

742803

**TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO CAMLARININ ISIL ANALİZİ VE  
MİKROYAPISAL İNCELEMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Ser. Müh. Filiz ALTIN**  
**(706011001)**

Y.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANASYON MERKEZİ

**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

Yüksek Lisans eğitim dönemim ve tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. M. Lütfi Öveçoğlu'na, deneysel çalışmalarımı gerçekleştirirken bana lazer malzeme sentez laboratuvarı olanaklarını sağlayan sayın Prof. Dr. Gönül Özen'e, desteğine ihtiyacım olduğunda kapısı her zaman açık olan Dr. Burak Özkal'a, lisans ve yüksek lisans yıllarını paylaştığım sevgili arkadaşım Volkan'a ve SEM çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Kim.Müh.Nurten Dinçer'e teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman destekleriyle arkamda olduklarını hissettiren sevgili aileme minnet borçluyum.

Mayıs 2003

Filiz ALTIN



## **İÇİNDEKİLER**

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>KISALTMALAR</b>                                     | <b>iv</b> |
| <b>TABLO LİSTESİ</b>                                   | <b>v</b>  |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                   | <b>vi</b> |
| <b>SEMBOL LİSTESİ</b>                                  | <b>ix</b> |
| <b>ÖZET</b>                                            | <b>x</b>  |
| <b>SUMMARY</b>                                         | <b>xi</b> |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                        | <b>1</b>  |
| <b>2. TEORİK BİLGİ</b>                                 | <b>8</b>  |
| 2.1. Isıl Analiz                                       | 8         |
| 2.1.1. DTA                                             | 9         |
| 2.1.2. Aktivasyon Enerjisi Hesabı                      | 10        |
| 2.2. X-Işınları                                        | 14        |
| 2.2.1. X-Işınlının Elde Edilmesi                       | 14        |
| 2.2.2. Bragg Kanunu                                    | 16        |
| 2.2.3. Difraktometre Yöntemi                           | 18        |
| 2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)                | 20        |
| 2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobunun Tarihçesi       | 21        |
| 2.3.2. Demet-Numune Etkileşimi                         | 23        |
| <b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>                          | <b>29</b> |
| 3.1. Cam Numunelerin Hazırlanması                      | 29        |
| 3.2. Diferansiyel Termal Analiz                        | 29        |
| 3.3. Kristallendirme ve X-Işınları Difraksiyonu        | 30        |
| 3.4. Mikroyapı Analizi ve Taramalı Elektron Mikroskobu | 31        |
| <b>4. DENEYSEL SONUÇLAR</b>                            | <b>32</b> |
| 4.1. Termal Analiz Sonuçları                           | 32        |
| 4.2. Mikroyapı Karakterizasyonu                        | 41        |
| <b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>                         | <b>54</b> |
| <b>KAYNAKLAR</b>                                       | <b>59</b> |
| <b>EKLER</b>                                           | <b>61</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                        | <b>63</b> |

## KISALTMALAR

|                        |                                             |
|------------------------|---------------------------------------------|
| <b>TeO<sub>2</sub></b> | : Tellür-dioksit                            |
| <b>GeO<sub>2</sub></b> | : Germanyum-dioksit                         |
| <b>ZnO</b>             | : Çinko oksit                               |
| <b>ICTA</b>            | : Uluslararası Termal Analiz Konfederasyonu |
| <b>TG</b>              | : Termogravimetri                           |
| <b>DTA</b>             | : Diferansiyel Termal Analiz                |
| <b>DSC</b>             | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri         |
| <b>XRD</b>             | : X-Işınları Difraksiyonu                   |
| <b>SEM</b>             | : Taramalı Elektron Mikroskobu              |
| <b>DTG</b>             | : Türevsel Termal Analiz                    |





## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                     | <u>Sayfa No</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>Tablo 1.1.</b> En yüksek ve en düşük cam oluşturma bölgesi sınırındaki $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ ve $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ camlarına ait yoğunluk ( $\rho$ ) ve kırılma indisi ( $n_d$ ) değerleri.....     | 3               |
| <b>Tablo 4.1.1.</b> Cam numunelerin $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızındaki cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları.....                                                                                 | 33              |
| <b>Tablo 4.1.2.</b> %80 $\text{TeO}_2$ -%10 $\text{GeO}_2$ -%10 $\text{ZnO}$ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları.....                          | 33              |
| <b>Tablo 4.1.3.</b> %85 $\text{TeO}_2$ -%5 $\text{GeO}_2$ -%10 $\text{ZnO}$ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları.....                           | 34              |
| <b>Tablo 4.1.4.</b> %90 $\text{TeO}_2$ -%5 $\text{GeO}_2$ -%5 $\text{ZnO}$ kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları.....                            | 35              |
| <b>Tablo 4.1.5.</b> Üç farklı kompozisyondaki cam numunelerin her bir kristallenme piki için hesaplanmış aktivasyon enerji değerleri....                                                                            | 36              |
| <b>Tablo 4.1.6.</b> Üç farklı kompozisyondaki $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ camları için Avrami parametresi ( $n$ ), $T_p$ ve $\Delta T$ değerleri ( $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızı için)..... | 41              |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

|                |                                                                                                                                                        |    |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.     | 4-koordinasyona sahip tellüryum iyonlu kristalin $\beta$ -TeO <sub>2</sub> (tellürit) ve $\alpha$ -TeO <sub>2</sub> (paratellürit) yapısal birimi..... | 4  |
| Şekil 1.2.     | Tellürit camının bağ açıları ve uzunlukları ile yapısal birimi.....                                                                                    | 5  |
| Şekil 1.3.     | %37,3 mol TeO <sub>2</sub> – %42 mol B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – %20,8 mol K <sub>2</sub> O camında damlacık-şekli karışmazlık bölgeleri.....      | 6  |
| Şekil 2.2.1.1. | (a)Filamanlı kapalı x-ışını tüpünün kesidi (şematik). (b) Filamanlı kapatılmış x-ışını tüpü.....                                                       | 15 |
| Şekil 2.2.2.1. | X-ışınlarının kristal düzlemlerinden difraksiyonu.....                                                                                                 | 16 |
| Şekil 2.2.3.1. | X-ışını difraktometresi (şematik).....                                                                                                                 | 19 |
| Şekil 2.3.1.1. | Optik mikroskop, geçirimli elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu.....                                                 | 23 |
| Şekil 2.3.2.1. | Etkileşim Hacmi.....                                                                                                                                   | 25 |
| Şekil 2.3.2.2. | Gerisacılan elektronların yüzey ayrıntılarından değişik yönde çıkışları.....                                                                           | 26 |
| Şekil 2.3.2.3. | Demet elektronları ile geri saçılmış elektronlardan ikincil elektron oluşumu.....                                                                      | 27 |
| Şekil 3.2.1.   | Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Cihazı.....                                                                                                           | 30 |
| Şekil 3.4.1.   | Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....                                                                                                                | 31 |
| Şekil 4.1.1.   | Üç farklı kompozisyondaki TeO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> -ZnO camlarının 10 °C/dak ısıtma hızında alınmış olan DTA eğrileri.....                   | 32 |
| Şekil 4.1.2.   | 80 TeO <sub>2</sub> + 10 GeO <sub>2</sub> + 10 ZnO camının 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.....                      | 34 |
| Şekil 4.1.3.   | 85 TeO <sub>2</sub> + 5 GeO <sub>2</sub> + 10 ZnO camının 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.....                       | 35 |
| Şekil 4.1.4.   | 90 TeO <sub>2</sub> + 5 GeO <sub>2</sub> + 5 ZnO camının 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.....                        | 36 |
| Şekil 4.1.5.   | %80 TeO <sub>2</sub> -%10 GeO <sub>2</sub> -%10 ZnO kompozisyonundaki camda 457 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..... | 37 |
| Şekil 4.1.6.   | %80 TeO <sub>2</sub> -%10 GeO <sub>2</sub> -%10 ZnO kompozisyonundaki camda 485 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..... | 37 |
| Şekil 4.1.7.   | %80 TeO <sub>2</sub> -%10 GeO <sub>2</sub> -%10 ZnO kompozisyonundaki camda 538 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..... | 38 |
| Şekil 4.1.8.   | %85 TeO <sub>2</sub> -%15 GeO <sub>2</sub> -%10 ZnO kompozisyonundaki camda 429 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi..... | 38 |

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.1.9.</b>  | %85 TeO <sub>2</sub> -%5 GeO <sub>2</sub> -%10 ZnO kompozisyonundaki camda 472 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....                                                                                                | 39 |
| <b>Şekil 4.1.10.</b> | . %85 TeO <sub>2</sub> -%5 GeO <sub>2</sub> -%10 ZnO kompozisyonundaki camda 550 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....                                                                                              | 39 |
| <b>Şekil 4.1.11.</b> | %90 TeO <sub>2</sub> -%5 GeO <sub>2</sub> -%5 ZnO kompozisyonundaki camda 414 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....                                                                                                 | 40 |
| <b>Şekil 4.1.12.</b> | %90 TeO <sub>2</sub> -%5 GeO <sub>2</sub> -%5 ZnO kompozisyonundaki camda 450 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....                                                                                                 | 40 |
| <b>Şekil 4.2.1.</b>  | (a) 10 °C/dak ısıtma hızında 470 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO <sub>2</sub> +(0.10)GeO <sub>2</sub> +(0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait, (b) aynı kompozisyondaki cama ait X-ışını difraksiyon paternleri.....  | 42 |
| <b>Şekil 4.2.2.</b>  | 10 °C/dak ısıtma hızında 495 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO <sub>2</sub> + (0.10)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni....                                           | 42 |
| <b>Şekil 4.2.3.</b>  | 10 °C/dak ısıtma hızında 548 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO <sub>2</sub> + (0.10)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni....                                           | 43 |
| <b>Şekil 4.2.4.</b>  | (a) 10 °C/dak ısıtma hızında 450 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait, (b) aynı kompozisyondaki cama ait X-ışını difraksiyon paternleri..... | 43 |
| <b>Şekil 4.2.5.</b>  | 10 °C/dak ısıtma hızında 480 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni....                                            | 44 |
| <b>Şekil 4.2.6.</b>  | 10 °C/dak ısıtma hızında 570 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni....                                            | 44 |
| <b>Şekil 4.2.7.</b>  | (a) 10 °C/dak ısıtma hızında 425 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.90)TeO <sub>2</sub> +(0.5)GeO <sub>2</sub> +(0.5)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait, (b)aynı kompozisyondaki cama ait X-ışını difraksiyon paternleri.....     | 45 |
| <b>Şekil 4.2.8.</b>  | 10 °C/dak ısıtma hızında 475 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.90)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.5)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni....                                             | 45 |
| <b>Şekil 4.2.9.</b>  | 10 °C/dak ısıtma hızında 470 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO <sub>2</sub> + (0.10)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait yüzey görüntüsü.....                                                      | 46 |
| <b>Şekil 4.2.10.</b> | 10 °C/dak ısıtma hızında 495 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO <sub>2</sub> + (0.10)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....                 | 47 |
| <b>Şekil 4.2.11.</b> | 10 °C/dak ısıtma hızında 548 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO <sub>2</sub> + (0.10)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....                                   | 48 |

|                      |                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.2.12.</b> | 10 °C/dak ısıtma hızında 450 °C’de kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları..... | 49 |
| <b>Şekil 4.2.13.</b> | 10 °C/dak ısıtma hızında 480 °C’de kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları..... | 50 |
| <b>Şekil 4.2.14.</b> | 10 °C/dak ısıtma hızında 570 °C’de kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait kesit görüntüsü.....                                      | 51 |
| <b>Şekil 4.2.15.</b> | 10 °C/dak ısıtma hızında 425 °C’de kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş (0.90)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.5)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....  | 52 |
| <b>Şekil 4.2.16.</b> | 10 °C/dak ısıtma hızında 475 °C’de kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş (0.90)TeO <sub>2</sub> + (0.5)GeO <sub>2</sub> + (0.5)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.....  | 53 |



## SEMBOL LİSTESİ

|                              |                                                                     |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <b>x</b>                     | : Kristallen hacim miktarı                                          |
| <b>t</b>                     | : Zaman                                                             |
| <b>n</b>                     | : Kristallenme mekanizmasına bağlı bir tamsayı (Avrami parametresi) |
| <b><math>\Delta T</math></b> | : Kristallenme pikinin yarı-şiddet değerindeki genişliği            |
| <b>T<sub>s</sub></b>         | : DTA analizi yapılan numune sıcaklığı                              |
| <b>T<sub>r</sub></b>         | : DTA analizinde referans olarak kullanılan malzemenin sıcaklığı    |
| <b>T<sub>p</sub></b>         | : Kristallenme pik sıcaklığı                                        |
| <b>T<sub>g</sub></b>         | : Cam geçiş sıcaklığı                                               |
| <b>Q</b>                     | : Isıtma hızı                                                       |
| <b>u</b>                     | : Kristal büyüme oranı                                              |
| <b>I<sub>v</sub></b>         | : Birim hacimdeki çekirdeklenme frekansı                            |

## TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO CAMLARININ ISIL ANALİZİ VE MİKROYAPISAL İNCELEMESİ

### ÖZET

Ağır elementlerin ve birçok alkali ve toprak alkali metalin oksitleri ile üretilen farklı tellürit cam sistemleri, optik cam oluşumları açısından ilgi çekicidirler. Bu tür camlar görünür ve yakın kızıl ötesi (5,5 µm.ye kadar) bölgelerde geçirgendir. Bu nedenle bu camlar optoelektronik cihazlar için en uygun malzemelerdir ve son yıllarda yapılan bir çok çalışmanın başlığını oluşturmuşlardır. Tellürit camlar silikat, borat ve florür camlara kıyasla düşük ergime sıcaklığına, düşük cam geçiş sıcaklığına, yüksek dielektrik sabitine, yüksek kırılma indisine ve ilginç lineer-olmayan optik özelliklere sahiptir. Atmosferik koşullara dirençlidirler ve özellikle lazer uygulamaları için büyük oranda nadir toprak iyonları ile katkılanabilirler.

Tellürit camlarının sahip olduğu bu özellikler, kristallenme gibi bazı yapısal değişikliklerden etkilenmektedir. 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, TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO üçlü sistemine ait cam numunelerin, ısı analiz, kristallenme fazların kristalizasyon kinetiği, ve bu fazların mikroyapı morfolojisi diferansiyel termal analiz (DTA), X-ışınları difraktometresi ve SEM teknikleri ile incelenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda, her bir cam kompozisyonu için DTA yöntemi ile cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları belirlenmiştir. Ayrıca bütün camlarda meydana gelen kristallenme mekanizması hacimsel kristallenme olarak tespit edilmiş, kinetik çalışmalar ile de kristallenme aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

## **THERMAL ANALYSIS AND MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO GLASSES**

### **SUMMARY**

Tellurite systems including heavy element oxides and alkaline and earth-alkaline metal oxides are interesting for optical glass formation. Glasses based on them can be easily obtained transparent in the visible and near-infrared regions (up to 5,5  $\mu\text{m}$ ). They are therefore promising materials for optoelectronic devices and have been the subject, during the last few years, of numerous studies. In comparison with silicate, borate and fluoride glasses, tellurite glasses have low melting temperature, low glass transition temperature, high dielectric constant and interesting non-linear optical properties. They are resistant to atmospheric moisture and capable of incorporating large concentrations of rare-earth ions into the matrix especially for laser applications.

These properties of tellurite glasses can be easily influenced by structural effects such as crystallization. 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 the present study, thermal properties, crystallization kinetic of crystallizing phases and microstructural morphology of glass samples of TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-ZnO ternary system were investigated using differential thermal analysis (DTA), X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques.

Using DTA measurements, glass transition and crystallization temperatures for each glass composition were determined. Furthermore the crystallization mechanism occurring in all glass samples was found to be bulk crystallization and the crystallization activation energies were also calculated by the kinetic studies.



## 1.GİRİŞ

Ağır elementlerin oksitlerini içeren tellürit cam sistemleri, optik cam sistemi oluşumları açısından ilginçtirler. Bu camlar neme karşı dayanıklıdır ve görünür bölge ile yakın-kızılötesi bölgede geçirgen olarak ( $5 \mu\text{m}$ .ye kadar) kolaylıkla elde edilebilirler. Bu tür camlar düşük ergime sıcaklığı ( $\leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), düşük cam geçiş sıcaklığı ( $\leq 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), yüksek dielektrik sabiti ve ilginç lineer-olmayan özelliklere sahiptirler. Bu nedenle tellürit camları optoelektronik cihazlar için gelecek vaad eden malzemelerdir ve son yıllarda bir çok çalışma konusunun başlığı olmuşlardır.[1]

Son yıllarda tellürit camları üzerine olan ilgi, birçok kullanışlı ve ilgi çekici özellikleri nedeniyle artmıştır. Bu özellikler kristallenme veya kristal fazın kararlılığı gibi yapısal faktörlerden etkilenmektedir. Tellürit camları düşük cam geçiş sıcaklığına sahiptirler, bu nedenle bu camların ısı dönüşümü bu sıcaklığın üstünde viskozitesinin çok hızlı düşmesi nedeniyle bir çok oksit camına oranla daha çabuk gerçekleşmektedir.[2]

Tellürit camları, özellikle lazer uygulamalarında nadir toprak iyonları için yüksek-dönüşüm sağlayan düşük fonon enerjisi özelliği açısından zirkonyum florür camlarının mükemmel ev sahipliği görevini ve oksit camlarının daha iyi kimyasal ve mekanik özelliklerinin bir kombinasyonunu sergiler.[3]

Bu camlar, yüksek kırınım indisi, düşük ergime sıcaklığı, yüksek dielektrik sabitleri ve iyi kızılötesi geçirgenlikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik açıdan ilgi odağı haline gelmiş ve son yıllarda üzerinde bir çok çalışmanın yapıldığı bir konu olmuşlardır.[4] Kimyasal dayanımları (özellikle suya dayanımı) silikat ve borat camlarına oranla daha yüksektir.[5]

$\text{TeO}_2$ 'i ana bileşen olarak içeren camlar, 2.1-2.3 aralığında değişen kırınım indisi gibi önemli optik özelliklere sahiptirler. Ayrıca,  $7 \mu\text{m}$ 'e kadar görünür ve kızılötesi bölgede iyi ışık iletimi gösterirler. Bu nedenle tellürit camları bilimsel cihazların tasarımında önemlidir.



TeO<sub>2</sub> eriyikleri, cam olarak katılaşamaz. Literatürde cam oluşumunun söz edildiği kısımlarda, genelde seramik krozelerden kaynaklanan kirlilik ile çok-bileşenli camlar meydana gelmektedir. Çok düşük miktarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cam oluşumunu etkilemeye yeterli olmaktadır.

1834 yılının başlarında Berzelius, TeO<sub>2</sub>'nin çeşitli metal oksitlerle, özellikle BaO ile cam oluşturabildiğini belirlemiştir. Daha sonra Lehnars, Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub> sistemlerinin bazı kısımlarında cam oluşumunu gözlemlemiştir. 1952den bu yana, Stanworth'un başlattığı çalışmalarla birlikte, bu camlar üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Özel tellürit camları geniş anlamda incelenmiştir. Özellikle Imaoka, TeO<sub>2</sub>'nin diğer metal oksitlerle olan çok sayıda sisteminin, cam oluşum bölgesinin nispeten tamamlanmış ve kesin hesabını vermiştir. Imaoka ve Yamazaki, 3-bileşenli tellürit cam sistemlerinin cam oluşum özelliklerini tarif etmiş, Vogel ise, 1974'te ikili tellürit sistemlerinin cam oluşum özelliklerini ve aynı zamanda bunların optik özelliklerini yayınlamıştır.

Klasik cam oluşturuca olan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> ve GeO<sub>2</sub>'li ikili eriyik kombinasyonları ve bununla birlikte geniş sayıda halojen ve sülfat içeren sistemler de tanımlanmıştır. Tablo 1.1' de TeO<sub>2</sub>-ZnO ve TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> ikili sistemlerine ait yoğunluk ve kırınım indisi değerleri verilmiştir.[6]

TeO<sub>2</sub>-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.[7] Ayrıca geçiş metali oksitleri içeren tellürit camları yarı-iletken malzeme özellikleri göstermektedir.[8] Yapısında ferroelektrik özelliğe sahip mikrokristalitler içeren TeO<sub>2</sub>-bazlı camlar da yeni optik kullanım alanlarına sahip malzemelerdir. NaNbO<sub>3</sub> kristalleri içeren tellürit camları bunlara bir örnektir. [4]

Tellürit camlarında ana cam yapıcı, normal koşullarda bir başka cam yapıcı yada modifiye edici oksit olmadan cam oluşturmaya tellür oksittir (TeO<sub>2</sub>). Son yıllarda ana cam yapıyı TeO<sub>2</sub> 'nin oluşturduğu yarı-iletken camlar üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu camın yapısında ilginç olan tellür atomlarının bağlanmada yer almayan elektron çiftlerine sahip olmasıdır. [9]

Tablo1.1. En yüksek ve en düşük cam oluşturma bölgesi sınırındaki  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  ve  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  camlarına ait yoğunluk ( $\rho$ ) ve kırılma indisi ( $n_d$ ) değerleri. [6]

| Sistem                      | İkinci Bileşen<br>(mol %) | Yoğunluk<br>( $\rho$ - g.cm <sup>-3</sup> ) | Kırılma indisi<br>( $n_d$ ) |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$   | 17.4 (ZnO)                | 5,544                                       | 2,1245                      |
|                             | 37.2                      | 5,466                                       | 2,0384                      |
| $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ | 10.2 ( $\text{GeO}_2$ )   | 5,437                                       | 2,1263                      |
|                             | 30,2                      | 5,057                                       | 2,0112                      |

Şartlı cam yapıcı (conditional glass former) olarak adlandırılan  $\text{TeO}_2$  tek başına ergitildiği zaman cam oluşturmaya da, uygun oranlarda ikinci bir oksit veya oksitlerle beraber ergitildiğinde çok çeşitli tellürit camları elde edilebilir. Bu oksitler; alkali, toprak-alkali veya 3,4 ve 5 değerlikli katyonların oksitleri olabilir. Her ne kadar yapısal kanıtları az da olsa, bu camların orijinal olarak tellüryum-oksijen oktahedralarının oluşturduğu ağ yapısından oluştuğu düşünülmektedir. [6]

Stanworth tarafından yapılan ilk çalışmadan bu yana, tellürit camlarının fiziksel ve yapısal özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Silikat ve borat camlarıyla karşılaştırıldığında, tellürit camlarının yapısı biraz daha olağandışı olduğu görülmüştür. Bu cam yapının ana birimi, ekvatorial pozisyonda yalın-çift elektronların bulunduğu  $\text{TeO}_4$  trigonal bipiramittir. Tellür iyonunun oksijen iyonuna göre koordinasyon sayısı cam biçimlendirici oksit malzemenin miktarına göre değişmektedir. Bu değişim yapı içinde  $\text{TeO}_3$  trigonal bi-piramitlerin oluşmasına neden olur. Bu da cam oluşumunu engellemektedir. Bu nedenle cam yapıyı  $\text{TeO}_2$ 'nin kristal yapılarından ( $\alpha\text{-TeO}_2$  veya  $\beta\text{-TeO}_2$ ) hangisinin daha uygun tanımlayabildiği hala araştırılmakta olan bir konudur.[5]

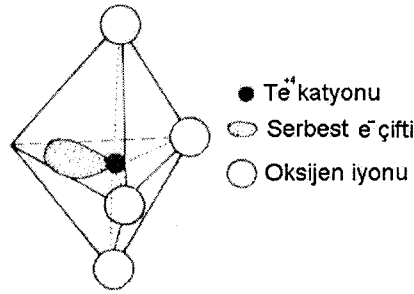
Yakın zamanda ortaya atılan modeller, bu camların yapısının, bozulmuş trigonal bi-piramit yapısından oluşan 3- veya 4-eksenli koordinasyona sahip polihedra zincirlerinden oluştuğunu savunmaktadır Tellür dioksit diğer oksitlerle reaksiyon

vermeye çok eğilimlidir. Bu nedenle silika veya alumina krozelerde üretilen camlar, krozeyi eriterek yapısına almış ve kirlenmiş camlardır. [10]

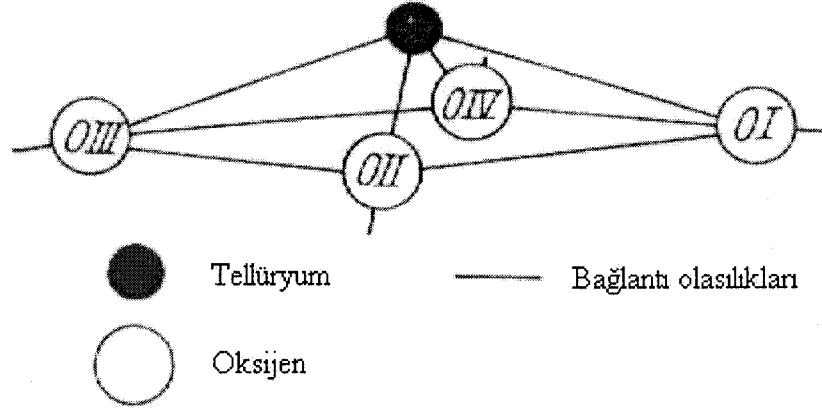
Oksijenin,  $\text{Te}^{+4}$  katyonu etrafındaki koordinasyonu için kristalin  $\text{TeO}_2$ 'nin her iki formu için de -ortorombik (veya  $\beta\text{-TeO}_2$  (tellürit)) ve tetragonal (veya  $\alpha\text{-TeO}_2$  (paratellürit))- iki ayrı istisna durum olduğu bilinmektedir.

a) Trigonal piramit formunda koordinasyon sayısı 3'dür. Te-O mesafesi yaklaşık 195 pm'dir ve Te-O-Te bağ açısı yaklaşık 95 derecedir. Serbest elektron çifti, tetrahedron boşluğunda durur ve oksijen tarafından doldurulamaz.

b) Oksijen tarafından doldurulamayan polihedron köşesinin serbest tellüryum elektron çifti tarafından doldurulduğu trigonal bi-piramit (Şekil 1.1) formunda koordinasyon sayısı 4'dür. Ortalama Te-O-Te mesafesi yaklaşık 200 pm'dir. "İdeal piramit" 'ten sapmalar genel olarak Te-O- Te bağ açısının  $180^\circ$ 'den  $30^\circ$  kadar sapmasından ve ideal  $120^\circ$  açısından ekvatorial düzlemde  $20^\circ$  sapmasından doğar. Tellürit camların yapısı üzerinde son görüşler,  $[\text{TeO}_4]$  polihedrasının yalnız köşelerde bağlandığı para-tellürit yapısından (Şekil 1.2) meydana gelmiştir. Bu teorik olarak camın 3 boyutlu ağının oluşumuna izin verir. Fakat aynı olay saf  $\text{TeO}_2$  eriyiğinin hızlı soğutulması ile meydana gelmez.  $\text{Te}^{4+}$  iyonunun alan kuvveti ( $Z/a$ ) yaklaşık 1,0'dır. Bu  $\text{TeO}_2$  'nin Dietzele göre Al gibi bir ara-oksit olarak sınıflandırılmasını önerir, bir başka anlamda kendi başına cam yapamadığını gösterir.



Şekil 1.1. 4-koordinasyona sahip tellüryum iyonlu kristalin  $\beta\text{-TeO}_2$  (tellürit) ve  $\alpha\text{-TeO}_2$  (paratellürit) yapısal birimi. [6]



Şekil 1.2. (Şekil 1.1deki yapı temel alınarak) Tellürit camının bağ açıları ve uzunlukları ile yapısal birimi.[6]

Bağ açısı : OII-Te-OIV 90.9

Uzunluklar: Te-OII 191 pm

OI-Te-OIII 162.6

Te-OIV 191 pm

OII-Te-OIII 98.7

Te-OIII 209 pm

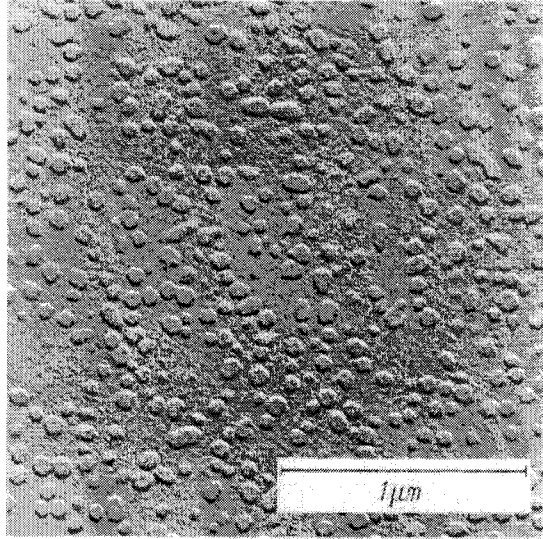
OIII-Te-OIV 86.7

Te-OI 209 pm

Ağ modifiye eden oksitlerle  $\text{TeO}_2$ 'nin bağlantı kombinasyonlarının oluşturduğu eriyiklerin güçlü cam yapma eğilimleri,  $\text{TeO}_4$  polihedrasının zincir yapılara bağlantısının sonucudur. Bu zincir yapılar, kristalin di- veya tri-tellüritlerin (denningite  $[(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn})\text{Te}_2\text{O}_5]$  veya  $[\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8]$ 'de olduğu gibi) zincir meydana getiren birimlerinin oluşumuna benzerdir.

Tellürit camlarının gevşek yapısı, halojenidler ve sülfatların geniş bir miktarının cam oluşumuna engel olmadan yapıya girebilme imkanını sağlar.

Tellürit camlarının karışmazlık yapısı  $\text{TeO}_2$ 'nin  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{GeO}_2$  ile kombinasyonlarında kesin olarak değişir. Böyle kombinasyonlar, borat ve germanat fazlarının tellürit cam fazlarına kıyasla çok farklı hacim talebinden dolayı, güçlü karışmazlık gösterirler. ( $\text{TeO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$  Şekil 1.3). Borat ve germanat fazlarında 3 boyutlu ağ yapı elemanları tellürit camlarında zincir inşa eden birimlerden belirgin şekilde daha yoğundur.



Şekil 1.3. %37,3 mol  $\text{TeO}_2$  – %42 mol  $\text{B}_2\text{O}_3$  – %20,8 mol  $\text{K}_2\text{O}$  camında damlacık-şekli karışmazlık bölgeleri. [6]

Güçlü karışmazlık,  $\text{TeO}_2$  ile  $\text{P}_2\text{O}_5$ 'in oluşturduğu eriyik kombinasyonlarında ve ayrıca ek oksitlerin ağ modifiye edici olduğu fosfo-tellürit camlarında görülmez. Fosfat ve tellürit camları, hacim talepleri nispeten benzer olması gereken birincil inşaat birimleri içerdiğinden, iyi karışabilirlik gerçekleşir. Ortaya çıkan camlar nispeten homojen yapıya sahiptirler.[6]

Günümüzde kullanılan cam bileşenlerin sayısı artarken, kompozisyon aralıkları ile kullanım alanları da camların ısı özellikleri hakkında mümkün olduğunca bilgi sahibi olma gerekliliğini getirmektedir. [8]

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.[11]

Cam-oluşturan malzemeler için yapılan kristallenme kinetiği çalışmaları genelde uygulanan deneysel prosedürlerin çok detaylı olmasından dolayı sınırlanmaktadır. Bunun yanında, DTA ve DSC gibi termoanalitik tekniklerin artan kullanımı ise basit metodlar ile yararlı bilgilere ulaşma imkanı sağlanmaktadır. [12]

Bu çalışmanın amacı,  $\text{TeO}_2$  –  $\text{GeO}_2$  -  $\text{ZnO}$  üçlü cam sisteminin ısı ve mikroyapısal özellikleri ile birlikte kristallenme kinetiğinin incelenmesidir.

Bu alışmada, Bölüm 1’de  $\text{TeO}_2$ -esaslı camların kristal yapısından,kullanım alanlarından ve cam oluşum özelliklerden bahsedildi. Bölüm 2’de ısı analiz ve mikroyapısal karakterizasyon yöntemleri ile kristallenme kinetiği üzerine bilgi verildi. Bölüm 3’de kullanılan malzemeler,özellikleri ve kullanılan yöntemler ile yapılan deneysel çalışmalar anlatıldı. Bölüm 4’de deneysel hesaplamalar ve sonuçlar verilerek bölüm 5’de deney sonuçları irdelendi.





## 2.TEORİK BİLGİ

### 2.1. Isıl Analiz

Isıl Analizin ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) ve Mackenzie [13,14] tarafından tanımlanan tarifi şöyledir : Kontrollü bir ısıtma programına tabi tutulan bir maddenin ve/veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir.

Bu tanıma göre, bir termal tekniğin termoanalitik olarak kabul edilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirmesi zorunluluğu vardır :

- a) Fiziksel bir özellik ölçülmelidir.
- b) Ölçüm, doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilmelidir ve
- c) Ölçüm , kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir.

Bu prensiplerden hareket ederek, incelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin, kontrollü bir ısıtma sırasında, kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklara dayanan çok çeşitli enstrümental analiz yöntemleri geliştirilmiştir. En yaygın olarak kullanılan teknikler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren DTA (Differential thermal analysis), TG (Thermogravimetry) ve DTG (Derivative thermal analysis)'dir. Bu yöntemler günümüzde ayrı ayrı veya aynı numunenin her üç ısıtma eğrisi ile fırın sıcaklığının değişimini aynı anda kaydedebilen karmaşık sistemler kullanılarak uygulanabilmektedir. Birçok durumda tek bir termal analiz tekniğinin uygulanması araştırma konusu olan madde ile ilgili yeterli bilgi vermez. Bu nedenle, hemen hemen tüm DTA verilerine TG verileri de eşlik etmektedir.

Termoanalitik yöntemler Le Chatelier'den beri minerolojide uygulanan standart yöntemlerden biri haline gelmiştir. Bir minerale veya diğer bir maddeye uygulanan termal işlemler (ısıtma veya soğutma) sırasında meydana gelen tepkimeler nedeniyle olan kütle ve enerji değişimleri saptanabilmekte ve net bir şekilde de

ölçülebilmektedir. Termal analiz teknikleri kullanılarak en yaygın şekilde incelenen maddeler inorganiktir, onları yüksek polimerler, metaller ve metal alaşımları ile organik maddeler izlemektedir.

### 2.1.1.DTA

Bu yöntem, termal açıdan inert davranan bir madde ile analizi yapılmak istenen numunenin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesi tekniklerini içermektedir.

Eğer aynı anda ısıtılan numune ile inert maddenin ısı kapasiteleri ile ısı iletim katsayıları arasındaki fark ihmal edilirse, ısıtıldıklarında eğer numunede hiç tepkime olmuyorsa, aynı sıcaklıkta olmaları gerekmektedir. DTA yöntemi pratikte, fırın sıcaklığı (veya daha doğrusu termal açıdan inert davranan maddenin sıcaklığı) (T) ile analiz edilmesi istenen numunenin sıcaklığı arasındaki farkın ( $\Delta T$ ) kaydedilmesi şeklinde uygulanmaktadır.

Numune ile inert maddenin sıcaklıkları arasındaki fark en doğru şekilde, biri numune diğeri ise inert madde içine daldırılmış bir diferansiyel ısı çifti yardımıyla kaydedilebilmektedir.

Eğer fırın, numune ve inert madde içindeki ısı akışı aynı ise, sıcaklık farkı sıfır olmakta ve kaydedici cihaz ana hattı (base-line) çizmektedir ( $\Delta T$ ). Eğer numune ısı alarak veya vererek bir faz değişikliğine uğruyor veya bir parçalanma tepkimesi gerçekleşiyorsa, numune içindeki sıcaklık dağılımı inert maddeninkinden farklı olmakta ve sıcaklık değişimleri ana hattan sapmalar halinde kaydedilmektedir. Bu sapmanın yönü numune ile inert madde arasındaki sıcaklık dağılım farkına bağlıdır ve termal prosesin yapısını göstermektedir. Endotermik prosesler eksi, ekzotermik prosesler ise artı sıcaklık farklarına neden olmaktadır.

Ekzotermik reaksiyonlar, organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluşumu ve amorf maddelerin kristallenmesi sebebiyledir. Endotermik reaksiyonlar ise su kayıpları, kristal yapının bozulması ve CO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> kayıpları sonucu oluşur. [15]

Sıcaklığın neden olduğu fiziksel ve kimyasal tepkime, sıcaklığın zamanın bir fonksiyonu olduğu eğerde [ $\Delta T = f(t)$ ] bir maksimum oluşmasına neden olur, bu



maksimumdan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında bilgi oluşturulur. Çizilen eğriye DTA eğrisi denir ; sıcaklık farkı ( $\Delta T$ ) ordinatta, zaman veya sıcaklık ise apsiste yer alır ve soldan sağa doğru artar.

Faz geçişlerinin incelenmesi, faz diyagramlarının oluşturulması, cam geçiş, ergime, ısı kapasitesi, buhar-basıncı, buharlaşma-ısısı, süblimasyon-ısısı, 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. [16]

### **2.1.2. Aktivasyon Enerjisi Hesabı**

Isıl analiz camlarda kristallenmenin anlaşılabilmesi için çok önemli ve kullanışlı bir tekniktir. Yalnız kalitatif analiz için değil kantitatif analiz için de kullanılır. [17] Aktivasyon enerjisi ve kristallenme mekanizması camların kristallenmesinde en önemli kinetik parametrelerdir.[7] Kristallenme mekanizması –ister kristallenme hacim çekirdeklenmesinden isterse yüzey çekirdeklenmesinden başlasın - aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için önemlidir.

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.[18]

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. [19]

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  $\alpha$  ısıtma hızı ile ısıtılır ve yayılan ısı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.[2] İzotermal-olmayan metod izotermale göre daha basit ve daha hızlıdır.[7]

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 ;

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

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.

Denklemin (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  $\dot{K} = dK/dt$  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 denklemini kullanmaktadır.

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

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

denklemini 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.[12]

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  $\Delta T$  ifadesi, kristallenme ekzotermünün 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. [20]

## 2.2.X-Işınları

X-ışınları 1895 yılında Almanya'da W.K.Roentgen tarafından bulunmuş ve o tarihte özellikleri tam olarak bilinemediğinden x-ışınları olarak adlandırılmıştır. X-ışınlarının özellikleri ve kristallerden difraksiyonu 1912 yılında anlaşılmıştır.

X-ışınları,dalga karakterli elektromanyetik radyasyondur. Yine dalga karakterli normal ışıktan farklı olarak çok daha kısa dalga boyuna sahiptirler. Görünür ışığın dalga boyu 6000 °A mertebesinde iken difraksiyonda kullanılan x-ışınlarının dalga boyu 0,5-2,5 °A kadardır. Elektromanyetik radyasyonun özellikleri klasik dalga teorisi ve kuantum teorisine göre açıklanabilir.

X-ışınları gibi bir elektromanyetik radyasyon bir enerji taşır.İşının dalga boyu kısaldıkça sahip olduğu enerji artar. X-ışınlarının diğer bazı karakteristik özellikleri şunlardır :

- Gözle görülmezler,
- Normal ışık gibi yansır , difrakte olur ve polarizasyona uğrarlar,
- İnsan vücudu,tahta ve metaller içerisine nüfuz edebilirler,
- Fotoğraf filmini karartırlar,
- Gazları ionize edebilirler,
- Bazı maddelerde fluoresans ve fosforesans ışımalara neden olurlar.

### 2.2.1.X-Işınlarının Elde Edilmesi

X-ışınları yeterli bir kinetik enerjiye sahip herhangi bir yüklü partikülün hızının ani olarak azaltılması sonucu oluşur. Yüklü partikül olarak genellikle elektronlar kullanılır. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan tüpler ;

- a) Bir elektron kaynağı
- b) Elektronları hızlandırıcı yüksek voltaj
- c) Bir hedef metal (anod)

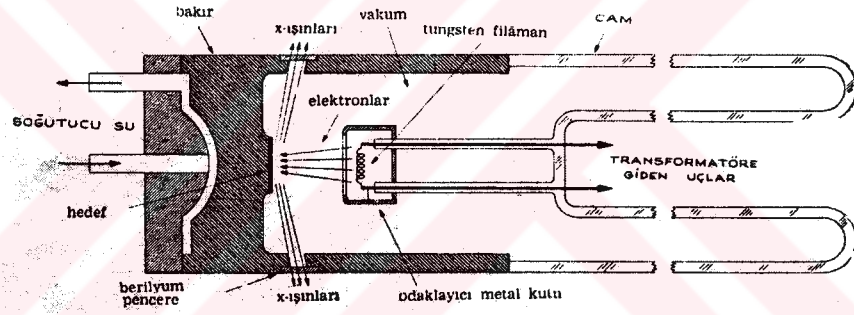
içerirler. Ayrıca, elektronların hedef metale çarpmaları sonucu kinetik enerjilerinin önemli bir kısmı ısıya dönüştüğünden çarpışma noktasında hedef metalin ergimesinin önlenmesi için su ile soğutulması gerekir.

X-ışınları tüplerinde iki elektrot vardır. Anod olarak kullanılan hedef metal genellikle toprak potansiyelinde tutulurken , katod 30000 – 50000 voltluk negatif yüksek voltajda tutulur. Elektron kaynağının türüne göre x-ışınları tüpleri iki türlü olabilir ;

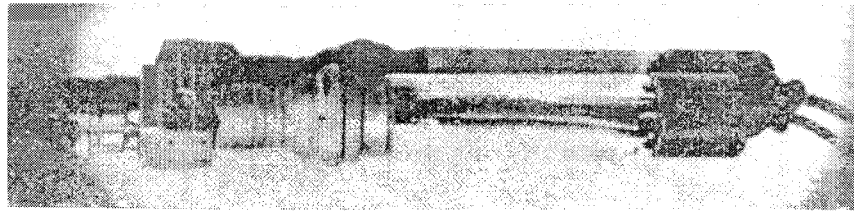
1.Filamanlı tüpler

2.Gazlı tüpler

Filamanlı tüpler,havası boşaltılmış ve bir ucundaki anodu (hedef metal) diğer ucundaki katottan izole edilmiş ampul şeklinde tüplerdir. Katod olarak tungsten filaman kullanılır. Filamanlı tüp yapısı Şekil 2.2.1.1'de gösterilmektedir. Düşük tüp akımı ile (15-25 ma) ısıtılan filamandaki elektronlar yüksek potansiyel farkı ile anoda (hedef metale) doğru çekilirler. Hedef metalle çarpışma noktasında oluşan x-ışınları tüm doğrultularda yayılır ve tüp pencerelerinden çıkarlar. Pencereler berilyum, alüminyum veya mikadan yapılırlar. Hedef metale çarpan elektronların enerjilerinin yaklaşık %99u ısıya, %1 gibi küçük bir kısmı ise x-ışınlarına dönüşür.



(a)



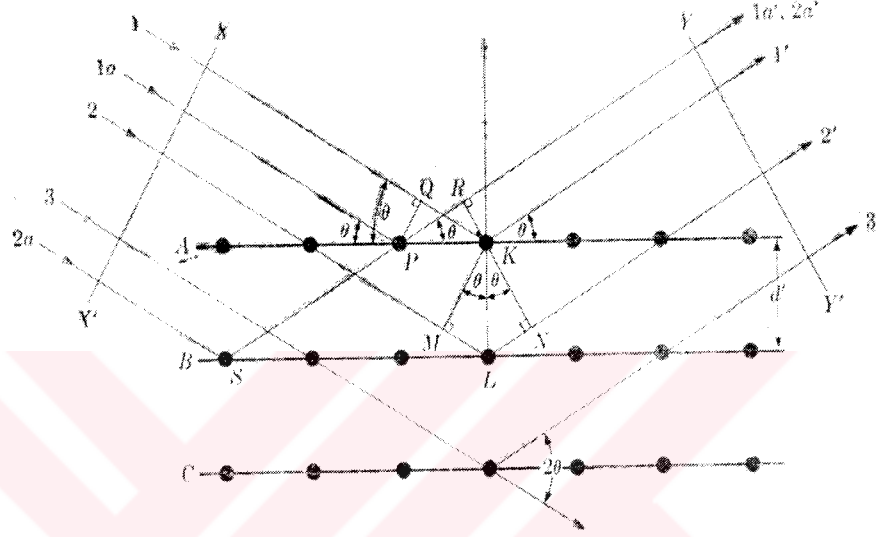
(b)

Şekil 2.2.1.1. (a) Filamanlı kapalı x-ışını tüpünün kesidi (şematik). (b) Filamanlı kapatılmış x-ışını tübü. [21]

Gazlı tüpler, günümüzde artık kullanılmayan türde tüplerdir. Vakum pompası ile havası boşaltılan tüpte mevcut az miktardaki azot ve oksijen iyonları uygulanan potansiyel farkı ile anod ve katoda doğru çekilirler. Katod olarak alüminyum kullanılır. Hedef metali oluşturan anoda çarpan iyonlar x-ışınlarını oluştururlar.

### 2.2.2.Bragg Kanunu

Şekil 2.2.2.1 ; atomları A,B,C,D,.... gibi şekil düzlemine dik, aralarındaki mesafe eşit ve  $d$  olan paralel düzlemler takımının üzerinde sıralanmış bir kristalin kesitini göstermektedir. Mükemmmel olarak paralel ve mükemmel olarak monokromatik ve dalgaboyu  $\lambda$  olan x-ışınlarının bu kristal üzerine Bragg açısı denilen ve gelen ışın ile göz önüne alınan kristal düzlemleri arasındaki açı olan  $\theta$  açısı ile düştüğü farzedilsin.



Şekil 2.2.2.1. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden difraksiyonu. [21]

Gelen x-ışınlarının kristal tarafından difraksiyona uğratılıp uğratılmayacağı belirli şartların sağlanması ile belirlenir. Difraksiyona uğramış bir demeti birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan meydana gelmiş bir demet olarak tarif edebiliriz. Şekil 2.2.2.1'de gelen demet içindeki 1 ve 1a ışınları birinci atomlar düzleminde sırasıyla K ve P atomlarına çarparlar ve bütün doğrultularda saçılırlar. Fakat yalnız 1' ve 1a' doğrultularında saçılan demetler aynı fazdadırlar ve birbirlerini kuvvetlendirebilirler, çünkü XX' ve YY' dalga cepheleri arasındaki yol farkı

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (2.2.2.1)$$

a eşittir. Her düzlemdeki atomların birbirine paralel doğrultuda saçtığı ışınlar aynı fazdadırlar ve difraksiyon demetine katkıda bulunurlar. Bu, her düzlem için ayrı ayrı doğrudur. Farklı düzlemlerdeki atomların saçtığı ışınların kuvvetlendirme şartını belirlemek için K ve L atomları tarafından saçılıma uğramış 1 ve 2 ışınlarını gözönüne alalım. 1K1' ve 2L2' ışınları için yol farkı



$$ML+LN = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (2.2.2.2)$$

dır. Bu aynı zamanda gözönüne alınan doğrultuda S ve P nin saçtığı üst üste bulunan ışınlar için de yol farkıdır çünkü bu doğrultu için S-L ve P-K atomlarının saçtıkları ışınlar için yol farkı yoktur. Eğer bu yol farkı dalgaboyunun bir n tam katına eşit ise yani

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2.2.3)$$

ise 1' ve 2' saçılmış ışınları tamamen aynı fazda olacaktır. Bu bağıntı ilk olarak W.L. Bragg tarafından formüle edilmiştir ve Bragg kanunu olarak bilinmektedir. Monokromatik x-ışınlarının difraksiyonu yalnız Bragg kanununu gerçekleştiren özel açılarda meydana gelir. Bu bağıntı difraksiyonun meydana gelebilmesi için gerekli şartı içermektedir. n ye yansımanın mertebesi denir, herhangi bir tam değeri alabilir ve komşu düzlemlerden saçılan ışınların yol farkının dalgaboyu sayısına eşittir. Bu nedenle,  $\lambda$  ve d'nin sabit değerleri için  $n = 1, 2, 3, \dots$  değerlerine tekabül eden  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  gibi muhtelif açılar için difraksiyon meydana gelebilir. Birinci dereceden yansımada ( $n=1$ ), Şekil 2.2.2.1'deki 1' ve 2' saçılmış ışınlarının yol farkı (ve faz farkı) bir dalgaboyudur. 1' ve 3' ışınlarının ki iki dalgaboyudur. 1' ve 4' ışınlarının ki üç dalgaboyudur ve bütün kristal için böylece devam eder. Bu nedenle bütün düzlemlerdeki bütün atomların saçtığı ışınlar aynı fazdadırlar ve birbirlerini kuvvetlendirerek (yapıcı girişim) gösterilen doğrultuda difraksiyon meydana getiren bir demet verirler. Uzayın diğer bütün doğrultularında saçılan demetler aynı fazda değildirler ve birbirlerini yok ederler (bozucu girişim). Difraksiyon demeti aynı doğrultuda saçılan ışınların hepsinin toplamına nazaran, meydana gelen kuvvetlendirme dolayısı ile oldukça şiddetli, fakat kristal atomlarının üzerlerine gelen enerjinin ancak küçük bir kesrini saçmaları dolayısı ile gelen demete nazaran son derece zayıftır.

Difraksiyon esas itibariyle çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır. Atomlar belirli bir latiste periyodik olarak yerleşmiş olduğundan bunlardan saçılan ışınlar arasında belirli faz bağıntıları vardır. Saçılma doğrultularının çoğunda bozucu girişim meydana gelir fakat çok az doğrultuda yapıcı girişim oluşur ve difraksiyon demetleri meydana gelir.[21]

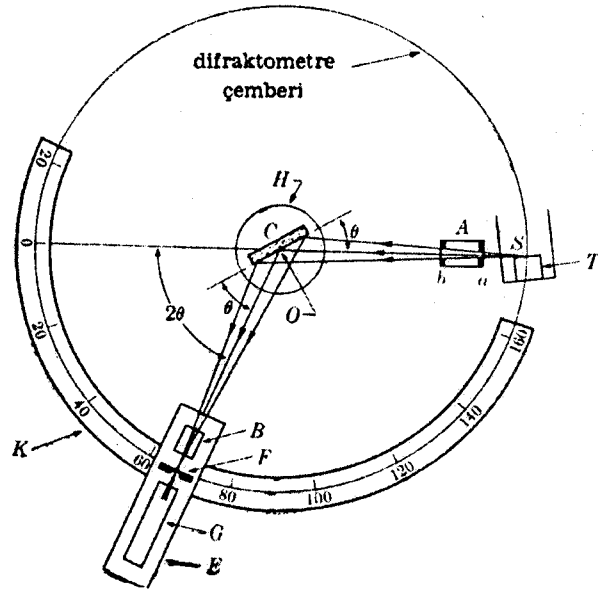


### 2.2.3.Difraktometre Yöntemi

1895 yılında W.C. Röntgen tarafından X-ışınlarının bulunmasının ardından , bu radyasyonun kullanımı ile 3 bilim-dalı geliştirildi. Bunlardan ilki ve en eskisi X-ışını radyografisi, ikincisi X-ışını spektrometresi ve üçüncüsü X-ışını kristallografisi idi. X-ışını difraktometresi, X-ışını kristallografisinin en önemli üyesidir. İlk X-ışını difraktometresi Le Galley tarafından 1935 yılında geliştirilmiştir. [22]

Difraktometre yönteminde monokromatik radyasyon kullanılır. Kamera tekniklerinden farklı olarak , difraksiyon verileri film üzerine değil kağıt üzerine kaydedilir. Toz, levha gibi polikristalin malzemeler incelenir.Kullanılan radyasyonun dalga boyu sabit olduğundan farklı düzlem takımlarından difraksiyon meydana gelebilmesi için numunenin difraktometre eksenini çevresinde döndürülmesi gerekir. Tarama olarak da adlandırılan bu döndürme işlemi yeterli sayıda difraksiyon verisi sağlayabilen  $\theta$  açısı aralığında yapılır. Kullanılan radyasyonun dalga boyu ve incelenen malzemenin özelliklerine bağlı olarak genellikle  $2\theta = 5^\circ - 15^\circ$  lik bir açıdan başlanarak  $70^\circ - 110^\circ$  ye kadar çıkarılır. Difraksiyon verilerinin kaydedildiği kağıdın yatay ekseninde  $2\theta$  değerleri , düşey ekseninde ise difraksiyon demetinin şiddeti kaydedilir. Difraksiyon çizgilerinin kağıt üzerinden okunan  $2\theta$  değerleri Bragg eşitliğinde yerine konularak d düzlemler arası mesafe hesaplanır. Böylece difraksiyon diyagramındaki her bir çizgi belirli bir ( hkl ) düzleminden olan yansımayı temsil eder.

X ışını difraktometresinin esas kısımları Şekil 2.2.3.1' de görülmektedir. T hedef maddeli x-ışını tübünün S odağından çıkan ışınlar difraktometre kamarasına girerler. Dairesel kesitli olan bu kamara Şekil 2.2.3.1'de difraktometre çemberi olarak gösterilmiştir. X-ışınları demeti H tutacağına yerleştirilen C numunesi üzerine düşer ve difrakte olur. Difraksiyon demetleri G sayıcısından geçtikten sonra yazıcıda kağıt üzerine kaydedilirler. A ve B, x-ışınlarını paralel demetler haline getiren kolimatörler, F ise siliti göstermektedir. K levhası üzerinde  $2\theta$  açıları derecelenmiştir.



Şekil 2.2.3.1. X-ışını difraktometresi (şematik). [22]

Difraktometre yönteminde difraksiyon demetlerinin şiddeti, demetlerin bir gaz içinde meydana getirdiği iyonizasyon veya bir katı içinde meydana getirdiği fluoresan ışığa ile ölçülür. Birinci yöntem, x-ışınlarının atomlardan elektron kopararak iyonlaşmaya neden olması prensibine dayanır. X-ışınları, içi bir gaz ile doldurulan biri pozitif diğeri negatif olarak yüklenmiş iki elektrot içeren bir kamaraya girdiğinde gaz moleküllerinden elektron kopararak iyonlaşmaya neden olur. Elektronlar anoda, pozitif iyonlar ise katoda doğru çekilirler. Bunun sonucunda katot ile anodu birleştiren bir dış devreden dalgalanmalar veya darbeler halinde akım geçer. Her bir akım darbesi x-ışını kuantumunun neden olduğu iyonizasyon sonucu oluşur. Uygun bir elektronik devre kullanılarak birim zamanda oluşan akım darbeleri sayılabilir. Bu sayı, gaz odasına giren difraksiyon demetinin şiddeti ile doğru orantılı olduğundan x-ışınlarının şiddetinin ifadesinde kullanılır. Şekil 2.2.3.1’de gösterilen G sayıcısı bu tür bir iyonizasyon sistemini temsil etmektedir. Difraksiyon demetinin şiddetini ölçen ikinci yöntemde sintilasyon sayıcısı kullanılır. Bu tür sayıcıda, difraksiyon demeti bir kristalde mavi renkli fluoresan ışımalarla neden olur. Bu ışımalar bir fototüpte akım darbelerine çevrilerek x-ışınları şiddeti ölçülür.

Difraktometrelerde kullanılan sayıcılarda akım darbeleri iki farklı şekilde ölçülebilir :

1. Sürekli sayma yönteminde, birbirini izleyen akım darbeleri devamlı bir akıma çevrilerek saniyedeki darbe sayısı (darbe/sn) olarak ölçülür. Böylece difraksiyon

demetinin şiddeti sürekli olarak okunarak otomatik kaydın yapıldığı kağıdın düşey ekseninde  $2\theta$ 'nın fonksiyonu olarak çizilir. Yatay ekseninde  $2\theta$  difraksiyon açısı kaydedilir.

2.Kademeli sayıcılarda darbe sayısı, sayımın yapıldığı zamana bölünerek ortalama birer sayım değeri bulunur, bu tür sayıcının kullanıldığı bir sistemde her bir  $2\theta$  değerinde belirli bir süre beklenerek sayım yapılır ve sonra izlenen  $2\theta$  konumuna geçilerek yeniden sayım yapılır ve bu işlem tüm  $2\theta$  tarama aralığı tamamlanıncaya kadar sürdürülür.

X-ışınları difraksiyon cihazı minerolojik analizlerde kullanılır ve burada ASTM tarafından standartlaştırılmış 62000 materyalin kartlarının kullanıldığı bilgisayarlı sistemden yararlanılır.

Her kristal farklı kırınımalar verir ve herbir bünye daima aynı şekli verir. Bunlar kartlarda mevcuttur. Bu maddeler karışımında ise her öge kendi şeklini diğerlerini etkilemeden oluşturur. Materyalin cinsine bağlı olarak, değişik dalga boylarına göre değişik katot tüpleri kullanılır (Fe,Kobalt,Cu gibi). Cu- $K_{\alpha}$  radyasyonu 1,54 °A dalga boyuna sahiptir. [23]

### **2.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Ayırım gücü olarak tanımlanan, iki noktayı birbirinden ayırdedebilme yeteneği, çeşitli optik sistemler için farklıdır. İnsan gözünün ayırım gücü, aralarında 2.5 cm mesafe olan iki noktayı 100 m. den ayrı ayrı görmeye yetecek kadardır. Dolayısı ile insan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarını mercekle değiştirerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan aygıtlar geliştirilmiştir. Elektron-optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope-SEM) bu amaca hizmet eden aygıtlardan biridir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği ve gerekse de görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği taramalı elektron mikroskobunu, araştırma ve incelemelerde geniş ölçüde kullanılan bir aygıt haline getirmiştir. Öte yandan mikroişlemci ve bilgisayarların mikroskop ile birlikte kullanılmaları kullanım kolaylıkları getirmiş ve yeni araştırma yöntemlerine olanak sağlamıştır. Diğer yöntemlerle çok uzun zaman alabilecek ayrıntılı veri toplama ve toplanan veri üzerinde yapılan istatistiki işlemler artık otomatik olarak ve çok daha

kısa zamanda tamamlanabilmektedir. Böylece incelenen numunelerin özellikleri daha kesin ve daha ayrıntılı olarak ortaya çıkmaktadır. İlk ticari modelinin piyasaya çıkmasından bu yana oldukça kısa süre geçmiş olmasına rağmen taramalı elektron mikroskobunun performansı başdöndürücü bir hızla ilerlemiştir. Bu aygıtların tasarımında kullanılan ana prensiplerde fazla bir değişiklik olmamış, buna karşılık kullanılan algılayıcıların ve elektronik devrelerin duyarlılığı artmış kritik ayarların birçoğu otomatik hale gelmiştir.

SEM'in diğer mikroskoplardan üstün olduğu en önemli özelliği odak derinliğidir. Özellikle topografik ayrıntıların görüntülemesinde bu özelliklerden yararlanır. Örneğin 1000 kat büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 1  $\mu\text{m}$  iken SEM'inki 30  $\mu\text{m}$ 'dir. Numune hazırlama işlemi de çok kolaydır. Numunelerde aranan başlıca koşullar vakumda bozulmamaları ve iletken olmalarıdır. Katı haldeki numuneler genelde vakuma dayanıklıdır. Metaller gibi iletken numuneler doğrudan incelenebilirler. Seramik gibi yalıtkan numuneler ise mikroskoba konmadan önce iletken bir tabakayla kaplanırlar. SEM'den alınan görüntüler gözle görünenin büyütülmüş hali olduğundan sonuçların değerlendirilmesi de oldukça kolaydır. SEM de görüntü analog elektrik sinyalleri ile oluşturulduğundan, bu sinyallerin ölçümü ve modifikasyonu elektronik devrelerle kolayca yapılabilir. Dolayısı ile görüntü üzerinde kantitatif ölçümler yapılabilir ve farklı tekniklerle elde edilen görüntüler karşılaştırılıp birleştirilebilir. Görüntü sinyallerinin sayısal hale çevirilmesiyle de görüntü üzerindeki ölçüm ve analizlerin bilgisayarlarla yapılabilmesi mümkündür.

SEM'in diğer mikroskoplara göre zayıf kaldığı bazı alanlar da vardır. TEM'de ayırım gücü 1  $\text{\AA}$ , büyütme ise 1.000.000 kat civarındayken aynı özellikler SEM'de 4 nm ve 300.000'dir. Vakum ortamda bazı biyolojik numunelerin incelenmesi de oldukça zordur.

### **2.3.1.Taramalı Elektron Mikroskobunun Tarihçesi**

Taramalı elektron mikroskobunun tasarımı üç ana teoriye dayanır.1924'te De Broglie elektron dalga boyu ile uyarma gerilimi arasındaki bağıntıyı göstermiştir. Huygens prensibi ve Rayleigh kriteri ile de ayırım gücünün dalga boyu, mercekle açıklığı ve odak uzaklığı ile değişimine açıklık getirilmiştir. Buna göre dalga boyu ve odak uzaklığı artarken ayırım gücü azalmakta, mercekle açıklığıyla artmaktadır. Elektron

mikroskoplarındaki yüksek ayırım gücü de hızlandırılmış elektronların daha kısa olan dalgaboyundan kaynaklanmaktadır.

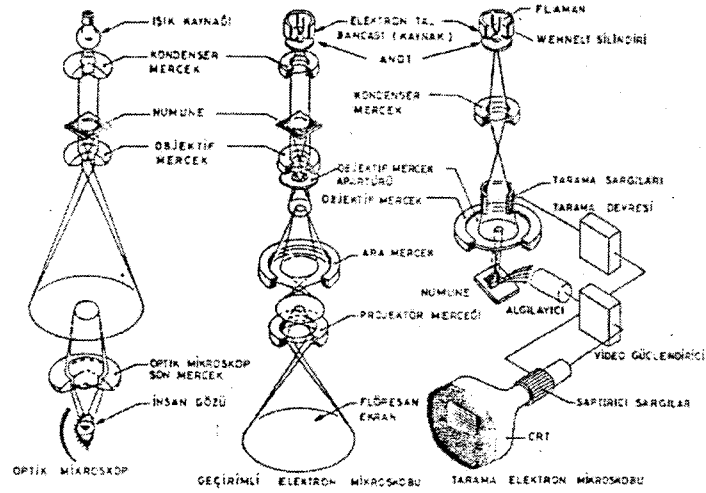
İlk kullanılan elektron mikroskopları geçirimli elektron mikroskopları olmuştur. 1932 yılında ortaya çıkışlarından 1950'lere kadar olan sürede fazla bir gelişme olmamıştır. Elektron mikroskoplarının yaygınlaşmaya başlaması, elektron mikropop analiz sistemlerinin uygulamaya geçmesinden sonradır. Elektron bombardımanı ile oluşturulan karakteristik x-ışınları yardımı ile kimyasal tanımlamanın mümkün olabileceğini Boseley 1913' te ileri sürmüştür. Casting ve Guinier 1949'da elektron mikro-prop adını verdiği aygıtla bu analizin ilk uygulamasını göstermişlerdir. Orijinal Castaing probu sabit bir elektron demeti olup, yalnız bir tek noktaya odaklanmaktaydı. Tarama kabiliyeti olan ilk prob Cosslett ve Duncomb tarafından 1956' da yapılmıştır. 1959 da mikro analiz tekniği ile birleştirilmiştir. Dolayısıyla elektron-optik ve mikroanaliz teknikleri birbirlerinin gelişimine yardım ederken, aynı aygıtta birlikte yer almaya başlamışlardır. İlk taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü ve büyütme oranları sınırlı olmalarına rağmen odak derinliğinin optik mikroskoptan çok üstün olması gibi nedenlerle giderek daha yaygın olarak kullanılır olmuşlardır.

İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965 de piyasaya çıkmış bundan sonra teknik gelişmeler hızla birbirini takip etmiştir. Günümüzdeki modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 35 keV uyarma gerilimindeki ikincil elektron görüntüsü için 4nm dir. Büyütme ise 5-300 000 x arasında değişim gösterir.

Taramalı elektron mikroskoplarında görüntü oluşumunun diğer mikroskoplarla benzerlik ve farklılıkları vardır. Şekil 2.3.1.1'de optik mikroskop, geçirimli elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu şematik olarak gösterilmiştir. Taramalı elektron mikroskobunun optik kolonunda; elektron demetinin 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 apertürler, numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri vardır. Optik kolon alttan numune odacığına açılır. Burada üç boyutta hareket edebilen numune kızıağı, demet numune tekileşimi sonucu oluşan değişik sinyallere duyarlı algılayıcılar bulunur. Mikroskobun elektronik donanımı ise flaman akımı, mercek akımı ve uyarma gerilimini kararlı tutarke,



algılayıcılardan gelen sinyalleri işleyerek numunenin değişik özelliklerini yansıtan görüntüler oluşturur.



Şekil 2.3.1.1. Optik mikroskop, geçirimli elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu. [24]

### 2.3.2. Demet Numune Etkileşimi

Taramalı elektron mikroskobunda numunenin uyarılması için elektron demeti kullanılır. Uyarma sonucu çıkan sinyallerin algılanması ile görüntü oluşturulur.

#### *Elektron Saçılması*

Demetle gelen elektronlar numunedeki atomların elektrostatik alanlarıyla etkileşebilir veya bu atomların yörüngelerindeki elektronlarla çarpışabilirler. Elektrostatik alanla olan etkileşim yön değiştirme şeklinde gerçekleşebilir. Bu durumda elektron hızında bir değişim olmadığından, elektron enerjisi aynı kalır. Bu tip elektronların bir kısmı numune yüzeyinden tekrar geri çıkabilirler. Enerjileri demetteki elektronlara yakın olan bu elektronlara geri saçılan elektronlar denir. Bazı elektronlar ise elektrostatik alanda yavaşlar ve kinetik enerjilerini x-ışını haline dönüştürebilirler. Değişik birçok enerjide yayılan bu x ışınları genel bir tabansayımı (Bremsstrahlung) oluştururlar.

Demet elektronları atom yörüngelerindeki elektronlarla da çarpışabilirler. Dış yörüngelerdeki elektronların çarpışma ile atomlardan sökülebilmeleri için az bir enerji yeterlidir. Çarpışma ile atomlarından ayrılan dış yörünge elektronlarına ikincil elektronlar (secondary electrons) denir. Enerjileri oldukça düşük olan bu

elektronlardan yüzeye yakın bölgelerde oluşabilenler numune yüzeyinden dışarı çıkabilirler. İç yörüngelerdeki elektronlarla demet elektronlarının çarpışması sonucunda bu yörüngelerdeki elektronlar yerlerinden sökülebilirler. Bu şekilde iç yörüngelerde meydana gelen boşluklar dış yörüngelerdeki elektronlardan biri tarafından doldurulduğunda ise, iki konum arasındaki enerji farkı x-ışını olarak yayımlanır. Yörüngeler arası enerji farkı sabit olduğundan ve yine yörüngeler arasında yüksek olasılıklı transferler de sınırlı olduğundan, yayımlanan x-ışınlarının büyük bir kısmı belli enerjidedirler. Bunlara karakteristik x-ışınları denir. X-ışını yayımlanması yerine dış yörüngelerden bir Auger elektron da çıkabilir. Düşük enerjili olan Auger elektronlarının da her elemente göre karakteristik enerjisi vardır. Metalik numunelerde elektron demeti serbest elektron bulutu ile de çarpışabilir. Demet elektronları ısıya dönüşerek numunenin ısınmasına neden olabilirler.

Numune atomlarının elektrostatik alanlarda yalnız yönünü değiştiren elektronların enerjileri aynı kalır. Hiçbir enerji transferinin yer almadığı bu tip çarpışmalara elastik çarpışma denir. Geri saçılan elektronlar elastik çarpışma sonucu oluşurlar. Öte yandan demet elektronları numune atomlarının elektrostatik alanları veya yörünge elektronları ile çarpıştıklarında enerjilerinin bir kısmını kaybedebilirler. Bu tip çarpışmalara elastik olmayan çarpışmalar denir. Elastik çarpışmalar elektron numuneden çıkıncaya kadar devam eder. Elastik olmayan çarpışmalar ise elektronun enerjisi bitinceye kadar devam eder. Elastik ve elastik olmayan çarpışmaların yer aldığı hacme etkileşim hacmi denir. Şekil 2.3.2.1’de tipik bir etkileşim hacmi gösterilmiştir. Etkileşim hacmi içindeki oluşumlar numuneden dışarı çıkıp algılanabildikleri zaman görüntü oluşumunda kullanılabilirler. Etkileşim hacmi içindeki elektronların dışarı kaçmalarını zorlaştıran nedenlerden birincisi numune içindeki hareketleri sırasında elastik olmayan çarpışmalarla enerjilerinin azalmasıdır. Yüzeye ulaşabilen elektronların dışarı çıkabilmeleri için en az yüzey enerjisini yenebilecek kadar hıza sahip olmaları gerekir. Aksi halde elektron numuneden çıkamaz. Bu tip elektronlar soğurulan elektron olarak toprağa akıtılırlar.





Demet numuneye dik olmasına rağmen, numune yüzeyindeki pürüzler nedeni ile yüzey ayrıntılarında demet-numune açısı değişebilir. Bu durumda gerisaçılan elektronların değişik yönlerdeki dağılımları da Şekil 2.3.2.2’de gösterildiği gibi farklı olacaktır. Numuneye göre konumu sabit olan algılayıcıya ulaşan gerisaçılmış elektronların miktarı da demet-yüzey açısına göre değişecektir. Geri saçılmış elektronların bu özelliğinden yararlanarak numune yüzeyinin topografik özellikleri incelenebilir. Buradaki kontrast mekanizması optik mikroskopta ışığın değişik yönlerde yansımaya benzemektedir.

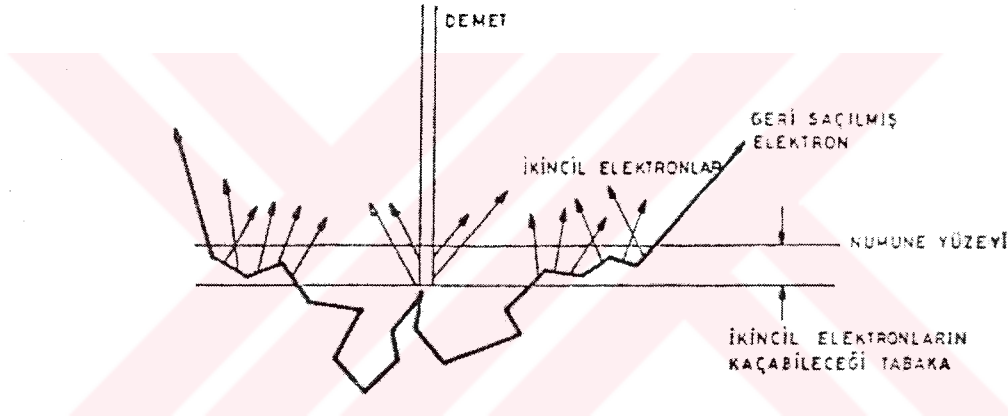


Şekil 2.3.2.2. Gerisaçılan elektronların yüzey ayrıntılarından değişik yönde çıkışları. [24]

#### *İkincil Elektronlar*

Demet elektronları atomların en dış yörüngesindeki elektronlara çarparak bunları yörüngelerinden çıkarabilir. Çekirdeklerine oldukça zayıf bir kuvvetle bağlı olan bu elektronları çekirdekten ayırmak için az miktarda enerji yeterlidir. Elastik olmayan çarpışmalar sonucu serbest hale geçen bu elektronlara ikincil elektronlar denir. Demet elektronları etkileşim hacminde hareket ederken enerjileri bitinceye kadar ikincil elektron oluşturabilirler. Etkileşim hacmi içinde hareket eden gerisaçılmış elektronlarda elastik olmayan çarpışmalarla ikincil elektron oluşturabilirler. İkincil elektronların numune dışına çıkarak algılanabilmeleri için yüzey enerjisini yenmeleri gerekir. Ancak yüzeye yakın bir tabaka içinde oluşan ikincil elektronlar yeterli enerjiye sahiptirler. Bu tabakanın kalınlığı metallerde 5 nm den azdır. Metal dışı malzemelerde ise kalınlık 50 nm ye kadar artabilir. Metallerdeki tabakanın ince oluşunun nedeni yavaş olan ikincil elektronların serbest elektron bulutu ile çarpışma olasılığının yüksek oluşudur. İkincil elektronlar demet elektronları veya gerisaçılan elektronlarca oluşturulabileceğinden bu iki kaynağın oluşturduğu ikincil elektron oranı mikroskopta görüntü kalitesini etkilediği için önemli olabilir. Demet elektronları ikincil elektronların kaçabileceği tabakadan geçerken fazla bir dağılmaya

uğramazlar. Demet elektronları Şekil 2.3.2.3’de görülen dar hacim içinde ikincil elektron oluşturabilirler. Buna karşılık gerisaçılan elektronlar bu tabakaya daha eğik bir açıda girdiklerinden bu tabaka içinde daha uzun bir yol alırlar. Buna bağlı olarak da ikincil elektron oluşturma şansı daha yüksektir. Genellikle hafif atom ağırlıklı numunelerde yüzeye dönebilen gerisaçılmış elektron sayısı az olduğundan bunların oluşturduğu ikincil elektron sayısı da azdır. Dolayısı ile hafif numunelerde ikincil elektronlar büyük oranda demet elektronlarınca oluşturulur. Ağır atomlu numunelerde ise yüzeye ulaşan gerisaçılmış elektron sayısı arttığından bunların oluşturacağı ikincil elektron sayısı da artar. Örneğin karbon numunede gerisaçılmış elektronların oluşturduğu ikincil elektronlar demetin oluşturduklarının yalnız %18’i kadarken, bakırda bu oran %90’ a altında ise birbuçuk katına çıkar.



Şekil 2.3.2.3. Demet elektronları ile geri saçılmış elektronlardan ikincil elektron oluşumu. [24]

Demet elektronlarının oluşturduğu ikincil elektronlar dar bir hacimden çıktıkları için yalnız bu hacmin özelliklerini yansıtır. Gerisaçılmış elektronlar ise daha geniş bir alandan yayılırlar ve bunların oluşturduğu ikincil elektronlar daha geniş bir hacmin özelliklerini yansıtır. Ancak gerisaçılmış elektronların en yoğun olarak çıktıkları yer demetin çevresidir ve demetten uzaklaştıkça yoğunluk hızla azalır. Bu nedenle gerisaçılmış elektronların oluşturduğu ikincil elektronlarda demete yakın bölgelerde daha yoğundurlar. Demetten uzaklaştıkça azalırlar.

### Görüntü

Taramalı elektron mikroskoplarının en önemli özelliği, elektron mikroskopları hakkında hiçbir bilgisi olmayanların bile mikroskopta oluşan basit ve bilinen numunelere ait görüntüleri kolayca anlayabilmesidir. Ancak bakılan numune çok

basit bile olsa görüntüden en fazla bilgiyi alabilmek için elde edileni doğru olarak değerlendirme becerisi, bunun için de görüntünün oluşumu hakkında bilgi gerekmektedir.

### *Tarama İşlemi*

Akımı ( $i$ ), çapı ( $d$ ) ve sapması ( $\alpha$ ) bilinen bir elektron demeti numune odasına girdiğinde numune yüzeyine tek bir noktada çarpar. Bu çarpma sonucunda ikincil, gerisaçılan ve soğurulmuş elektronlar ile karakteristik ve sürekli x-ışınları gibi kaydedilebilir sinyaller ortaya çıkar. Elde edilen sinyallerin uygun algılayıcılar tarafından toplanması ile bu tek noktanın topografisi, bileşimi gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir. Ancak bu özellikler numune yüzeyinin yaklaşık demet çapı kadar bir noktasının özellikleridir. Daha geniş bir alanın özelliklerine gereksinim duyulduğunda ise birçok noktadan sinyal toplanmalıdır. Bunun için de numune yada demetin hareket ettirilmesi gerekmektedir. Taramalı elektron mikroskopunda bu işlem elektron demetinin numune yüzeyinde hareket ettirilmesi ile sağlanır. Son objektif merceğe yerleştirilen iki set saptırma bobini elektron demetini X ve Y yönlerinde hareket ettirir. Geniş taramalarda demetin apertüre takılmasını önlemek için bir saptırma geometrisi tasarlanmıştır. Buna göre ilk bobinler demeti eksenden uzaklaştırırken ikinciler tekrar eksene çekerek demetin tüm tarama konumları için hep son apertür merkezinden geçmesini sağlarlar. Bobinler arasına giren elektron demeti bu saptırma geometrisi ile son apertürden de geçerek numune yüzeyinde ilgilenilen alanın her noktasına sıra ile yöneltir, yani alan nokta nokta taranır. Analog sistemlerde tarama işlemi, demet Y yönünde sabit bir hızla hareket ederken X yönünde daha büyük bir hızla ileri geri hareket ettirilerek gerçekleştirilir. Sayısal sistemlerde ise elektron demeti x-y matrisinin sayısal olarak adresleri bilinen köşelerine sırayla yöneltir. Sayısal sistemlerdeki bu adresleme sayesinde tarama matrisi üzerindeki herhangi bir noktaya tam olarak ulaşmak mümkündür. [24]

### 3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1.Cam Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{ZnO}$  camlarının mikroyapısal incelemesi ve termal özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, öncelikle üç farklı kompozisyonda  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  ve  $\text{ZnO}$  tozları karışımı hazırlandı :

- %90 mol  $\text{TeO}_2$  + %5 mol  $\text{GeO}_2$  + %5 mol  $\text{ZnO}$
- %85 mol  $\text{TeO}_2$  + %5 mol  $\text{GeO}_2$  + %10 mol  $\text{ZnO}$
- %80 mol  $\text{TeO}_2$  + %10 mol  $\text{GeO}_2$  + %10 mol  $\text{ZnO}$

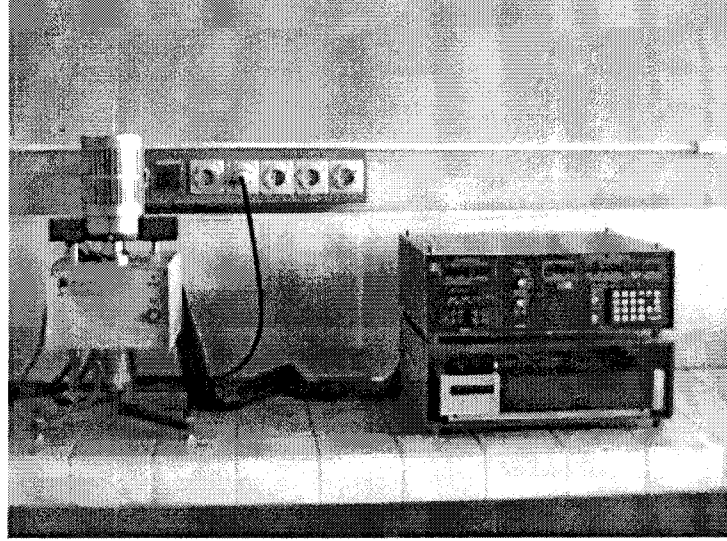
Başlangıç tozlarının miktarı, molekül ağırlıkları ve karışım yüzdelerine göre belirlendikten sonra Pt (platin) kroze içerisinde karıştırılarak Carbolite marka fırında 10 °C/dak ısıtma hızı ile 850 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra kroze, su dolu kap yardımı ile soğutulurak cam numuneler elde edildi.

Bu camların öncelikle diferansiyel termal analiz (DTA) ölçümleri yapıldı. Daha sonra, bu analizlerden alınan verilere göre camlara kristallendirme amaçlı ısıtma işlemi uygulandı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak mikroyapı incelemesi ve x-ışınları difraksiyonu (XRD) uygulanarak mineralojik analizleri yapıldı.

#### 3.2.Diferansiyel Termal Analiz

Cam numunelerin, kristalizasyon eğilimlerini, cam geçiş ve kristallenme sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) uygulanmıştır. Üç farklı kompozisyondaki  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{ZnO}$  camlarının DTA ölçümleri, PTC-10A sıcaklık kontrol ünitesi Rigaku marka Thermoflex model bir DTA cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2.1).





Şekil 3.2.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Cihazı

Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1500 °C ve çalışma hassasiyeti  $\pm 1$  °C'dir. Referans malzeme olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmaktadır. Sıcaklık ölçümlerinin yapıldığı ısı çiftleri 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 krozeye konularak cihazın fırın kısmına yerleştirilir. Yapılan çalışmada cam numunelerden 20 mg. alınarak en yüksek çalışma sıcaklığı 750 °C olacak şekilde 5, 10, 15 ve 20 °C/dk'lık ısıtma hızlarında 12 adet DTA analizi yapılmıştır.

### 3.3. Kristallendirme ve X-Işınları Difraksiyonu

Camlarda kristallenme sağlamak amacıyla uygulanan ısı işlemlerde, camların DTA eğrilerinden belirlenen kristallenme pikleri esas alınmıştır. Kristallendirme sıcaklığı olarak bu pikin bitiş noktasından 10-20 °C kadar yüksek bir sıcaklık seçilmiştir. Bu amaçla belirli miktardaki cam numune, Pt-krozeye yerleştirilerek Carbolite fırında istenilen sıcaklığa getirilmiş ve bu sıcaklıkta 10 dak. bekletilerek kristallenme sağlandıktan sonra kroze fırından çıkarılıp hava ortamında soğutulmuştur.

Faz analizleri, toz haline getirilmiş örneklerle Cu K<sub>α</sub> ( $\lambda=1,5406$  Å) ışın demeti kullanılarak, çalışma şartları 40 kV ve 40 mA olan x-ışınları difraktometresi ile uygulanmıştır. Yapılan analizlerde, dedektör 2θ adım boyutu 0,02° ve her adımda geçen süre 0,5 saniye olarak alınmıştır. 2θ = 10°-90° aralığındaki difraksiyon diyagramları üzerindeki piklere ait 2θ değerleri JCPDS (Joint Committee on Powder

Diffraction Standarts) kartları ile karşılaştırılarak fazlar belirlenmiştir. X-ışınları çalışmalarında Philips marka PW3710 model bir x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

### 3.4.Mikroyapı Analizi ve Taramalı Elektron Mikroskobu

Değişik sıcaklıklarda kristallenme amaçlı ısıtılma tabi tutulmuş numunelerde oluşan kristal yapılar ve şekilleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. SEM çalışmaları öncesinde, numuneler 1200'lük zımparada yüzeyleri düzgünleştirildikten, çuha üzerinde elmas tozu çözeltisi ile parlatıldıktan ve %5'lik HF çözeltisinde yaklaşık 1 dak. süreyle dağlandıktan sonra karbon ile kaplanmışlardır.

Mikroyapısal görüntü ve kalitatif faz analiz çalışmaları için EDS dedektörlü JEOL marka JSM-T330 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 3.4.1).



Şekil 3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

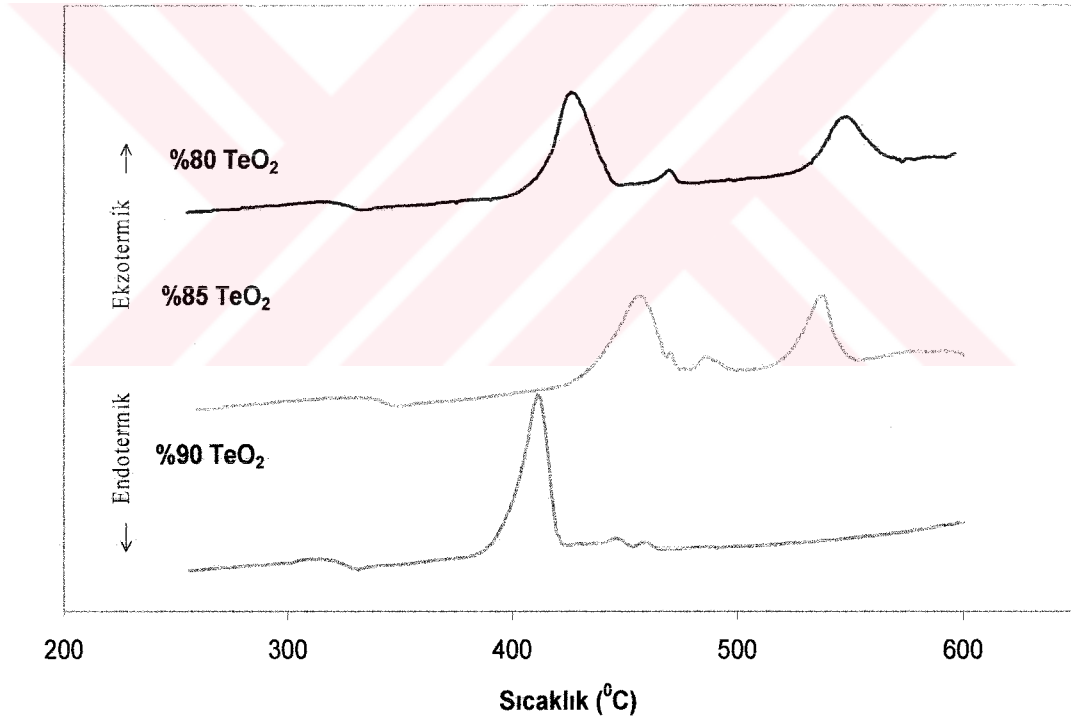
Kullanılan cihaz, 15 – 200.000 büyütme ve 0,5 – 30 kV hızlandırma voltajı aralıklarında çalışabilmekte, ikincil elektron ve geri saçılan elektron görüntüsü alınabilmektedir. Yapılan çalışmada mikroyapı görüntüleri ve EDS analizleri için 20 kV hızlandırma voltajı ve ikincil elektron görüntüsü kullanılmıştır.



#### 4.DENEYSEL SONUÇLAR

##### 4.1.Termal Analiz Sonuçları

Üç farklı kompozisyondaki  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  camlarına ait diferansiyel termal analiz (DTA) ölçümleri 5, 10, 15 ve 20  $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'lık ısıtma hızları için yapılmış ve DTA eğrileri elde edilmiştir. 80,85 ve 90 % mol  $\text{TeO}_2$  içeren camların 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında elde edilen DTA eğrileri, Şekil 4.1.1.'de ve bu numunelere ait cam geçiş ( $T_g$ ) ve kristallenme pik sıcaklıklarının ( $T_k$ ) bileşime bağlı değerleri Tablo 4.1.1.'de verilmektedir.



Şekil 4.1.1. Üç farklı kompozisyondaki  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  camlarının 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında alınmış olan DTA eğrileri

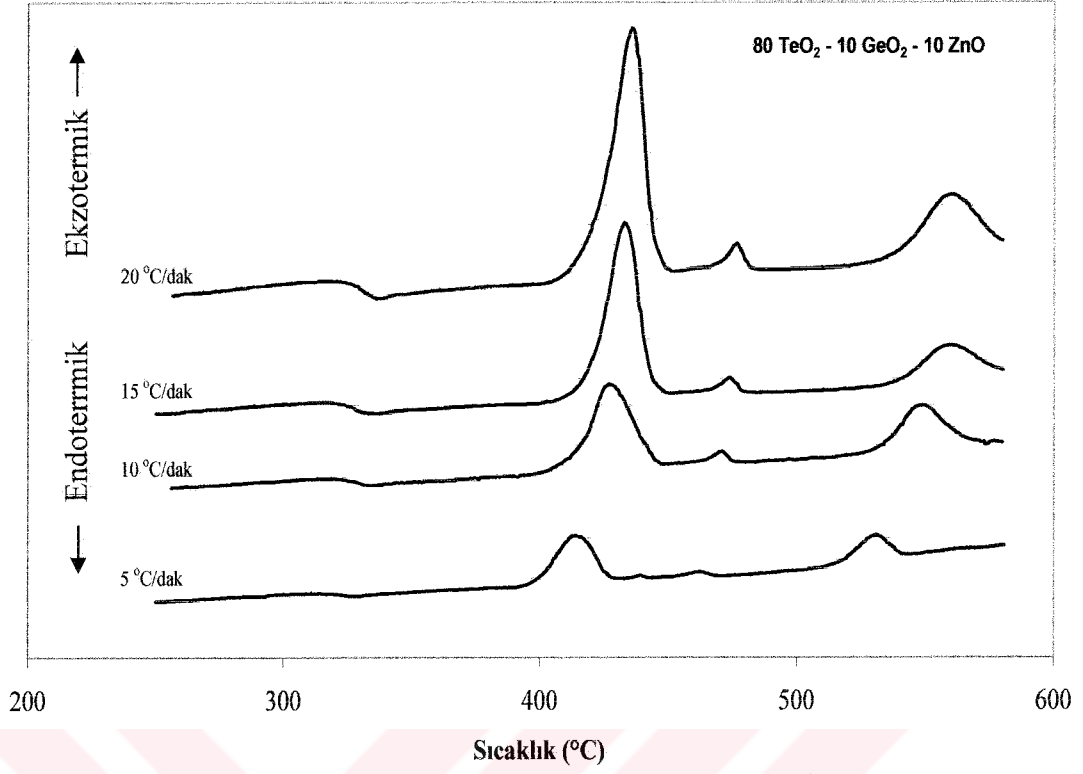
Tablo 4.1.1. Cam numunelerin 10 °C/dak ısıtma hızındaki cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları

| Cam Kompozisyonu<br>(mol %) |                  |     | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>p1</sub> (°C) | T <sub>p2</sub> (°C) | T <sub>p3</sub> (°C) |
|-----------------------------|------------------|-----|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| TeO <sub>2</sub>            | GeO <sub>2</sub> | ZnO |                     |                      |                      |                      |
| 90                          | 5                | 5   | 330                 | 414                  | 460                  | -                    |
| 85                          | 5                | 10  | 321                 | 429                  | 472                  | 550                  |
| 80                          | 10               | 10  | 341                 | 457                  | 485                  | 538                  |

Elde edilen DTA ölçüm sonuçları, %80 TeO<sub>2</sub>-%10 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO cam kompozisyonu için Tablo 4.1.2 ve Şekil 4.1.2de, %85 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO cam kompozisyonu için Tablo 4.1.3 ve Şekil 4.1.3de ve %90 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%5 ZnO cam kompozisyonu için Tablo 4.1.4 ve Şekil 4.1.4de verilmektedir.

Tablo 4.1.2. %80 TeO<sub>2</sub>-%10 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları

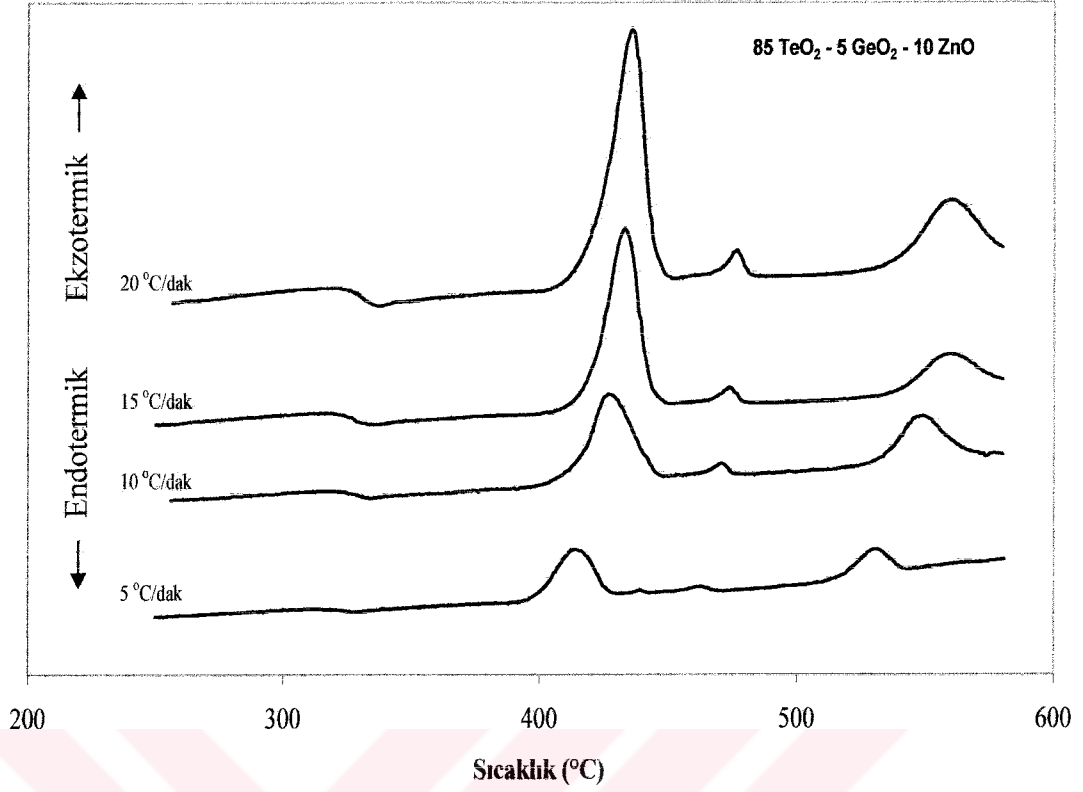
| DTA Hızı<br>(°C/dak) | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>p1</sub> (°C) | T <sub>p2</sub> (°C) | T <sub>p3</sub> (°C) |
|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5                    | 333                 | 445                  | 477                  | 511                  |
| 10                   | 334                 | 457                  | 485                  | 538                  |
| 15                   | 334                 | 464                  | 495                  | 543                  |
| 20                   | 336                 | 466                  | 500                  | 546                  |



Şekil 4.1.2. 80 TeO<sub>2</sub> + 10 GeO<sub>2</sub> + 10 ZnO camının 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.

Tablo 4.1.3. %85 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%10ZnO kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları

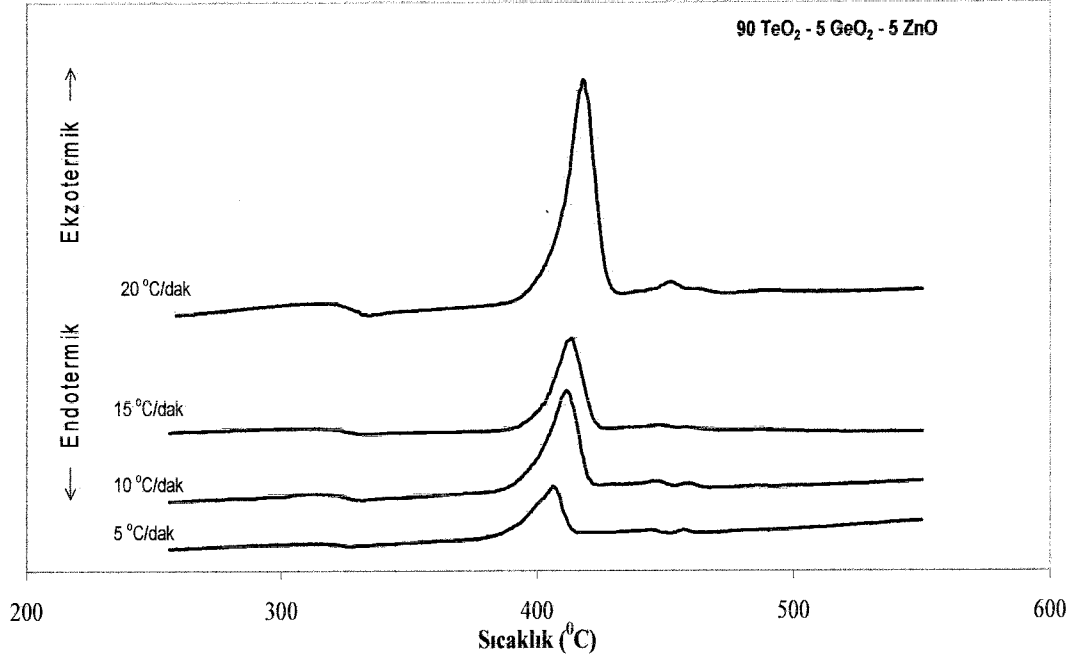
| DTA Hızı<br>(°C/dak) | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>p1</sub> (°C) | T <sub>p2</sub> (°C) | T <sub>p3</sub> (°C) |
|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5                    | 316                 | 416                  | 463                  | 532                  |
| 10                   | 321                 | 429                  | 472                  | 550                  |
| 15                   | 324                 | 434                  | 474                  | 558                  |
| 20                   | 325                 | 437                  | 481                  | 565                  |



Şekil 4.1.3. 85 TeO<sub>2</sub> + 5 GeO<sub>2</sub> + 10 ZnO camının 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.

Tablo 4.1.4. %90 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%5ZnO kompozisyonuna sahip cam numunenin ısıtma hızına bağlı olarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları

| DTA Hızı<br>(°C/dak) | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>p1</sub> (°C) | T <sub>p2</sub> (°C) |
|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 5                    | 325                 | 406                  | 443                  |
| 10                   | 330                 | 414                  | 450                  |
| 15                   | 330                 | 418                  | 451                  |
| 20                   | 333                 | 424                  | 454                  |



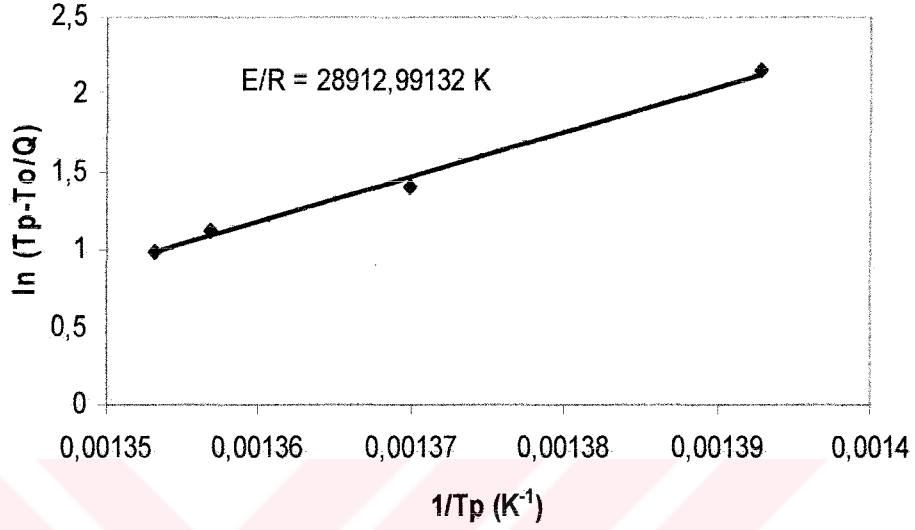
Şekil 4.1.4. 90 TeO<sub>2</sub> + 5 GeO<sub>2</sub> + 5 ZnO camının 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızı oranlarında alınmış DTA eğrileri.

Kristallenme aktivasyon enerjisi için bölüm 2.1.2de verilen denklem (2.1.2.10) (Augis-Bennett denklemi) kullanılarak her bir kristallenme piki için hesaplanan değerler Tablo 4.1.5de verilmiştir.

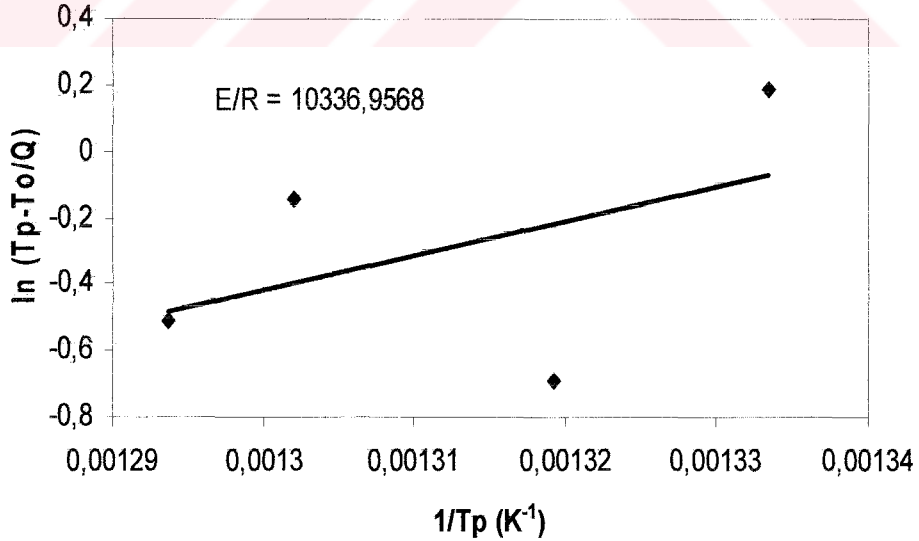
Tablo 4.1.5. Üç farklı kompozisyondaki cam numunelerin her bir kristallenme piki için hesaplanmış aktivasyon enerji değerleri

| Kompozisyon                                         | Sıra | T <sub>p</sub> (°C) | E (kJ/mol) |
|-----------------------------------------------------|------|---------------------|------------|
| %80 TeO <sub>2</sub> -%10 GeO <sub>2</sub> -%10 ZnO | 1    | 457                 | 240        |
|                                                     | 2    | 485                 | 86         |
|                                                     | 3    | 538                 | 137        |
| %85 TeO <sub>2</sub> -%5 GeO <sub>2</sub> -%10 ZnO  | 4    | 429                 | 199        |
|                                                     | 5    | 472                 | 180        |
|                                                     | 6    | 550                 | 166        |
| %90 TeO <sub>2</sub> -%5 GeO <sub>2</sub> -%5 ZnO   | 7    | 414                 | 251        |
|                                                     | 8    | 450                 | 97         |

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, Şekil 4.1.12de verilmiştir.

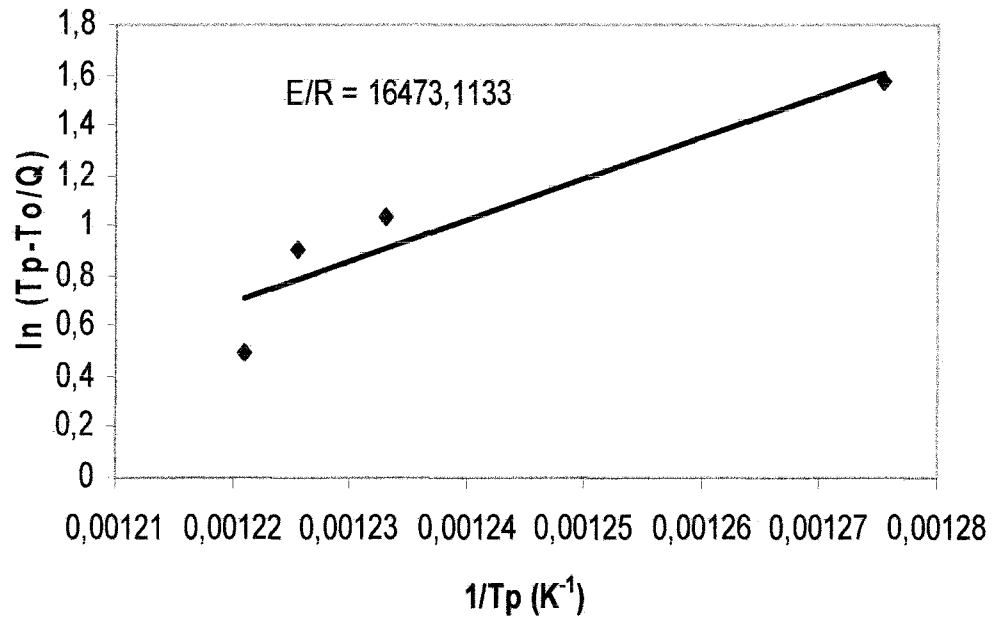


Şekil 4.1.5. %80 TeO<sub>2</sub>-%10 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO kompozisyonundaki camda 457 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

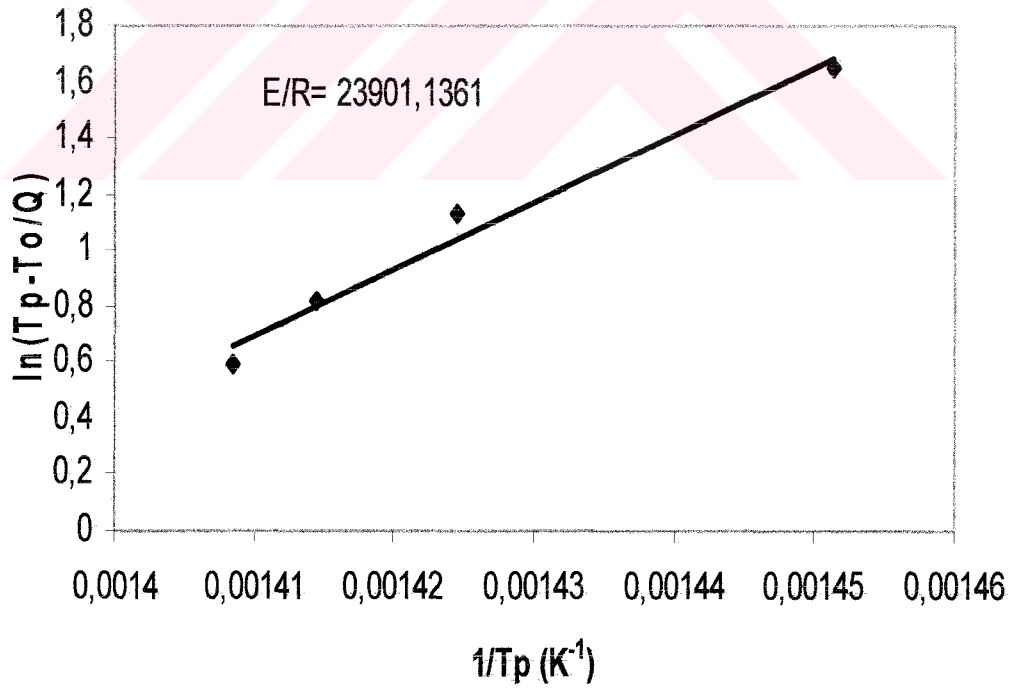


Şekil 4.1.6. %80 TeO<sub>2</sub>-%10 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO kompozisyonundaki camda 485 °C'de oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



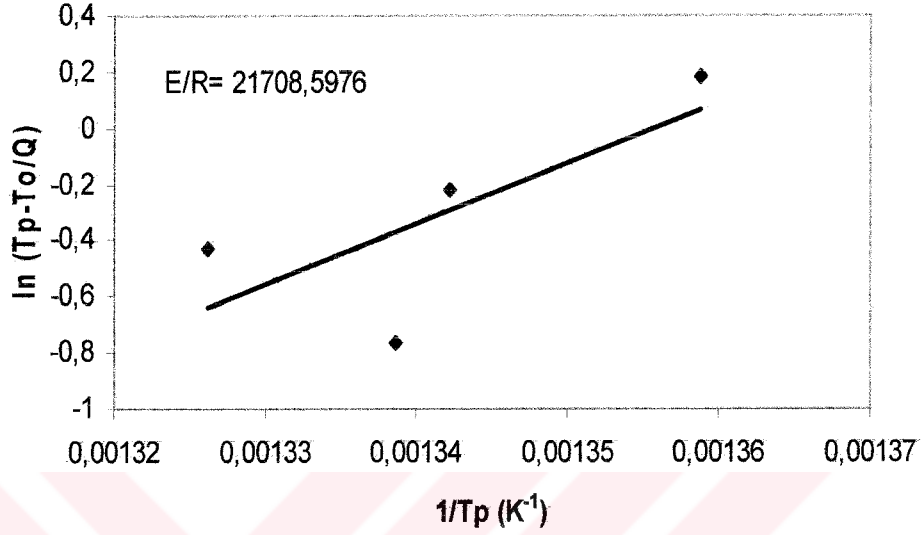


Şekil 4.1.7. %80 TeO<sub>2</sub>-%10 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO kompozisyonundaki camda 538 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

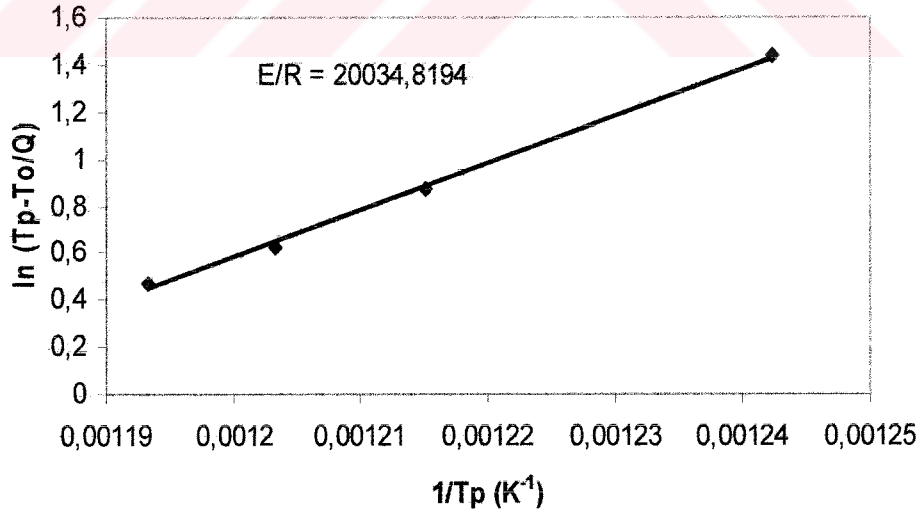


Şekil 4.1.8. %85 TeO<sub>2</sub>-%15 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO kompozisyonundaki camda 429 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.

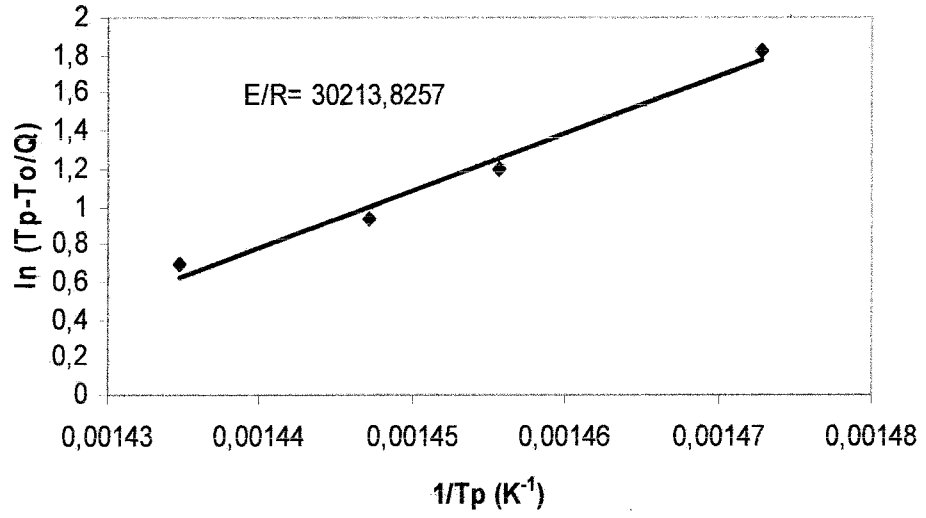
Tüm kompozisyonlar için grafiklerden elde edilen  $\ln ((T^p - T_0)/ Q) - 1/T^p$  grafiklerinden hesaplanan E/R oranından, R'nin 8,314 J/mol.°K lik değeri kullanılarak kristallenme aktivasyon enerjisi olan E hesaplanmıştır.



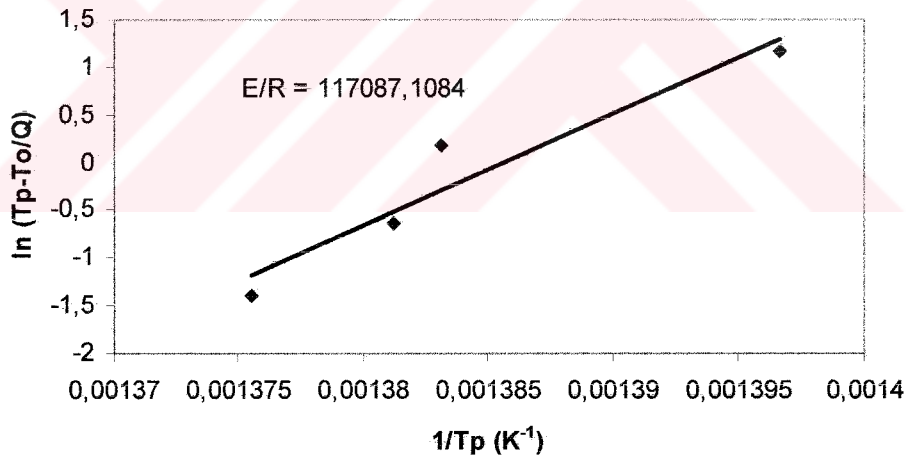
Şekil 4.1.9. %85 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO kompozisyonundaki camda 472 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 4.1.10. %85 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%10 ZnO kompozisyonundaki camda 550 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 4.1.11. %90 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%5 ZnO kompozisyonundaki camda 414 °Cde oluşan kristallenme için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.



Şekil 4.1.12. %90 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%5 ZnO kompozisyonundaki camda 450 °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  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  camları için Avrami parametresi (n),  $T_p$  ve  $\Delta T$  değerleri (10 °C/dak ısıtma hızı için).

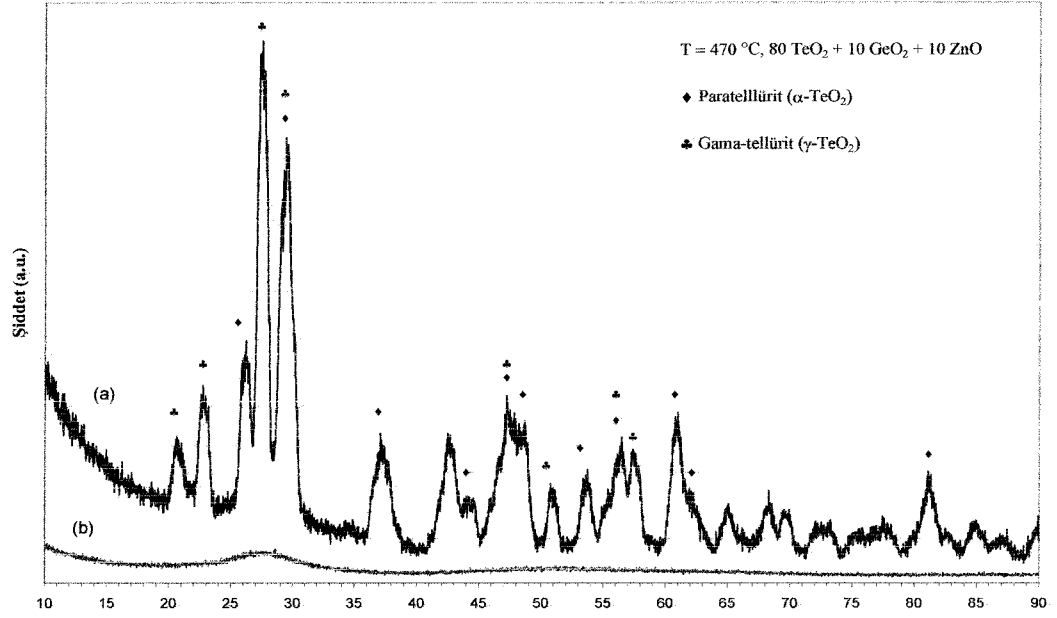
| Cam Kompozisyonu<br>(mol %) |                |              | $T_p$ (°C) | $\Delta T$ (°C) | n        |
|-----------------------------|----------------|--------------|------------|-----------------|----------|
| $\text{TeO}_2$              | $\text{GeO}_2$ | $\text{ZnO}$ |            |                 |          |
| 90                          | 5              | 5            | 414        | 13,5            | 2,89505  |
| 85                          | 5              | 10           | 429        | 17,5            | 2,941258 |
| 80                          | 10             | 10           | 457        | 15              | 3,076757 |

#### 4.2.Mikroyapı Karakterizasyonu

X-ışını difraksiyon çalışmaları ile belirli sıcaklıklarda kristallendirilmiş numunelerde oluşan kristallere ait yapılar belirlenmiştir. Ayrıca tüm camların homojenliği x-ışını difraksiyonu ile kontrol edilmiş ve camsı malzemelerin karakteristiği olan paternler elde edilmiştir.

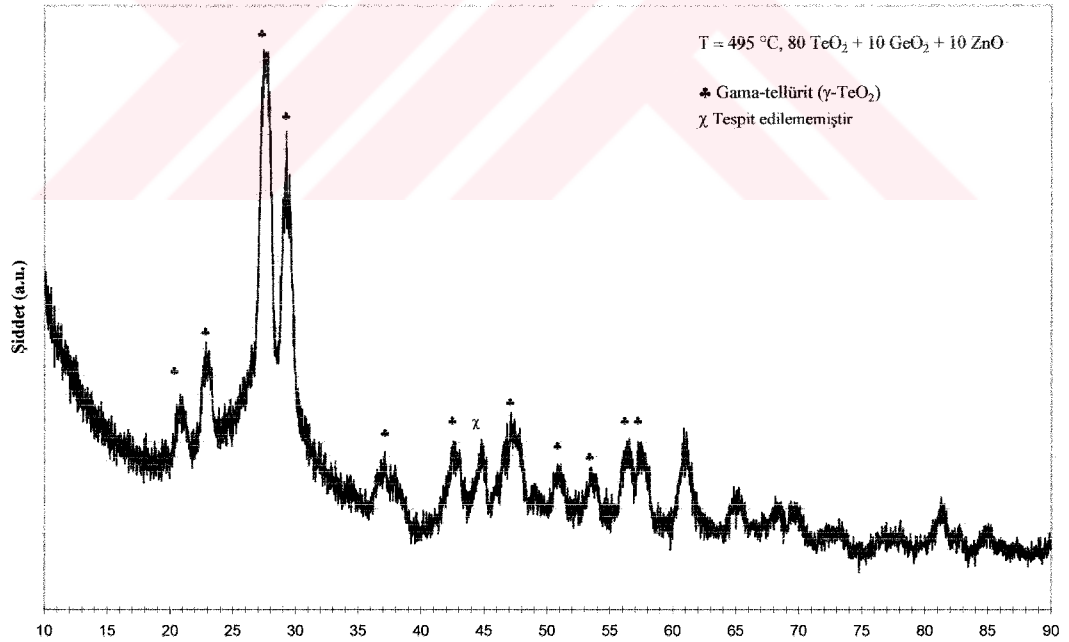
(0.80) $\text{TeO}_2$ +(0.10) $\text{GeO}_2$ +(0.10) $\text{ZnO}$  kompozisyonundaki cam numuneden, 470 °C, 495 °C ve 548 °C sıcaklıklarda kristallendirme ile elde edilmiş numunelere ait X-ışını paternleri sırasıyla Şekil 4.2.1(a), Şekil 4.2.2 ve Şekil 4.2.3de verilmektedir.Aynı kompozisyondaki cama ait X-ışını paterni Şekil 4.2.1(b)de görülmektedir.

XRD paternlerinde görülen piklerin  $2\theta$  değerleri belirlenmiş ve JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts) kartlarındaki  $\text{Te,Ge,Zn,O}$  elementlerinin oluşturabileceği tüm kristal fazlara ait  $2\theta$  değerleri ile karşılaştırılarak fazlar belirlenmiştir.



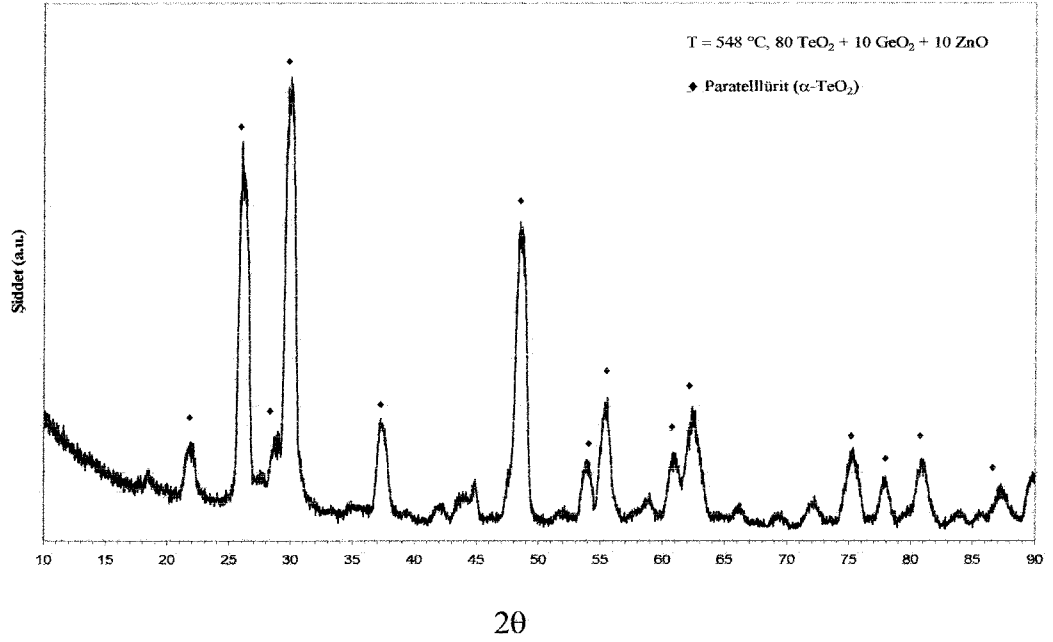
2θ

Şekil 4.2.1. (a) 10 °C/dak ısıtma hızında 470 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş  $(0.80)\text{TeO}_2 + (0.10)\text{GeO}_2 + (0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait, (b) aynı kompozisyonundaki cama ait X-ışını difraksiyon paternleri. (Paratellurit JCPDS No: 42-1365 ; Gamatellurit [25] (Eklerde verilmiştir.))



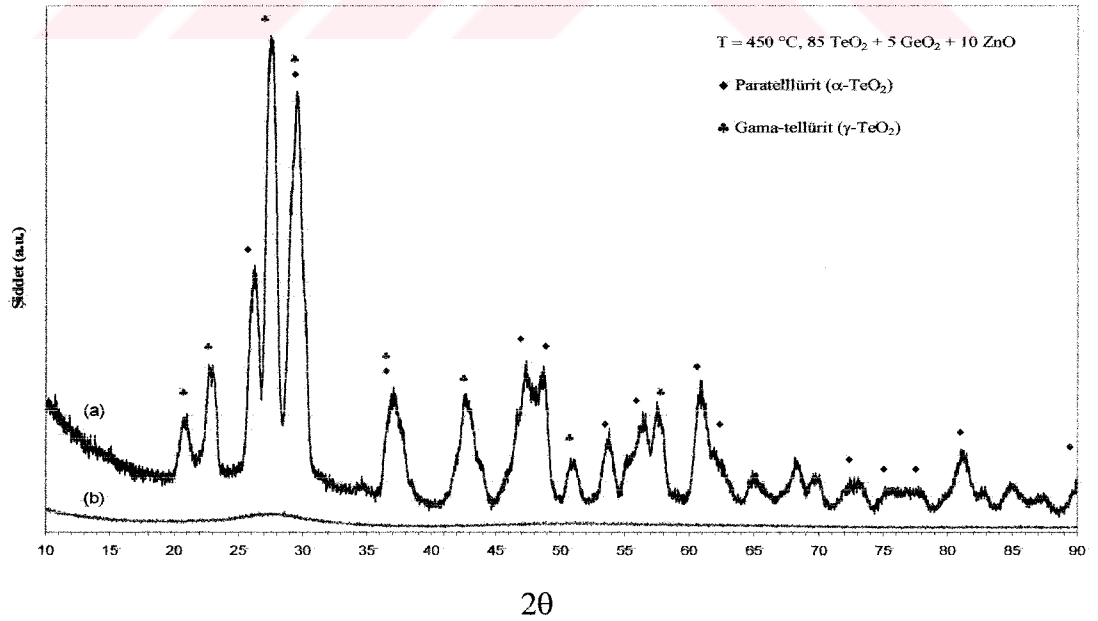
2θ

Şekil 4.2.2. 10 °C/dak ısıtma hızında 495 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş  $(0.80)\text{TeO}_2 + (0.10)\text{GeO}_2 + (0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni.

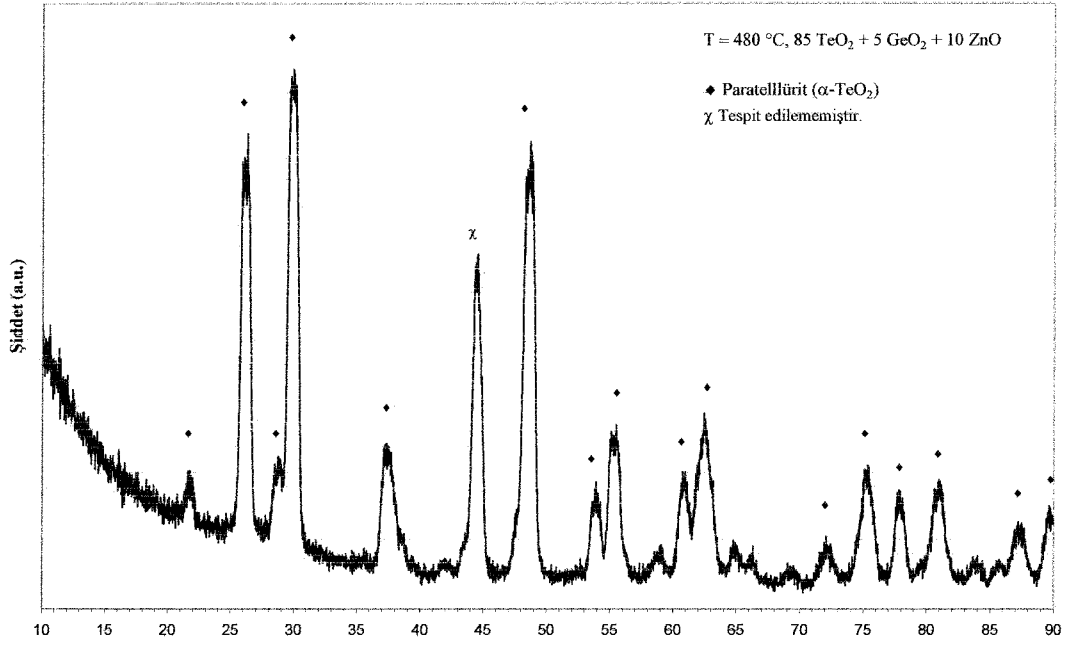


Şekil 4.2.3. 10 °C/dak ısıtma hızında 548 °C’de kristallendirme ısııl işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO<sub>2</sub>+(0.10)GeO<sub>2</sub>+(0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni.

(0.85)TeO<sub>2</sub>+(0.5)GeO<sub>2</sub>+(0.10)ZnO kompozisyonundaki cama ait XRD paterni Şekil 4.2.4(b)’de ve bu camın 450 °C, 480 °C ve 570 °C’de kristallendirilmesi ile elde edilen numunelere ait XRD paternleri de Şekil 4.2.4 (a), 4.2.5 ve 4.2.6’de verilmektedir.

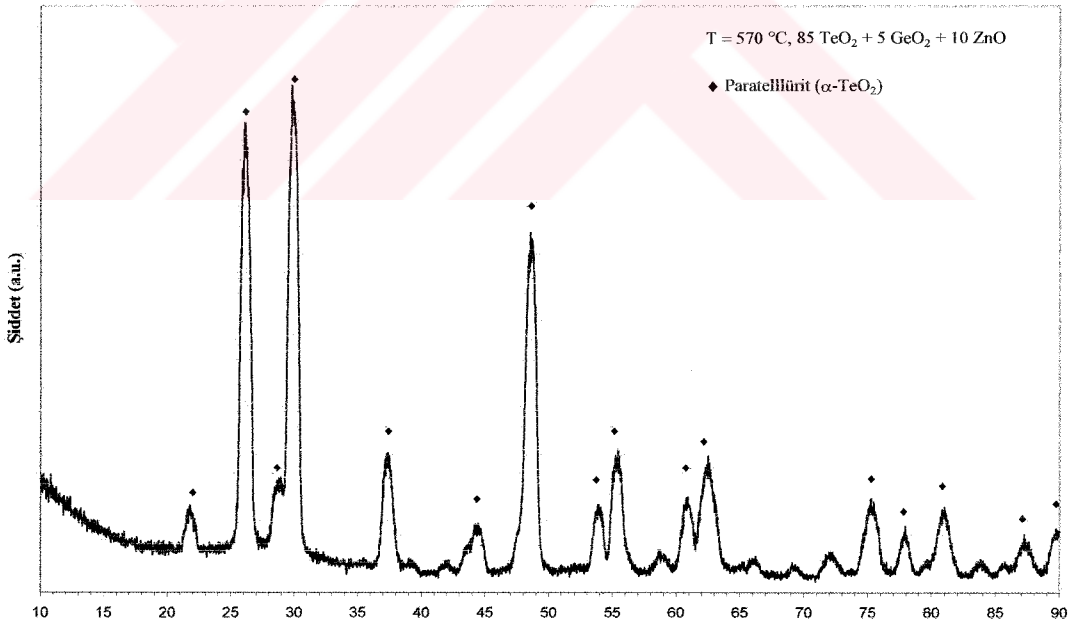


Şekil 4.2.4. (a) 10 °C/dak ısıtma hızında 450 °C’de kristallendirme ısııl işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO<sub>2</sub>+(0.5)GeO<sub>2</sub>+(0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait, (b) aynı kompozisyondaki cama ait X-ışını difraksiyon paternleri.



2θ

Şekil 4.2.5. 10 °C/dak ısıtma hızında 480 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO<sub>2</sub>+(0.5)GeO<sub>2</sub>+(0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni.

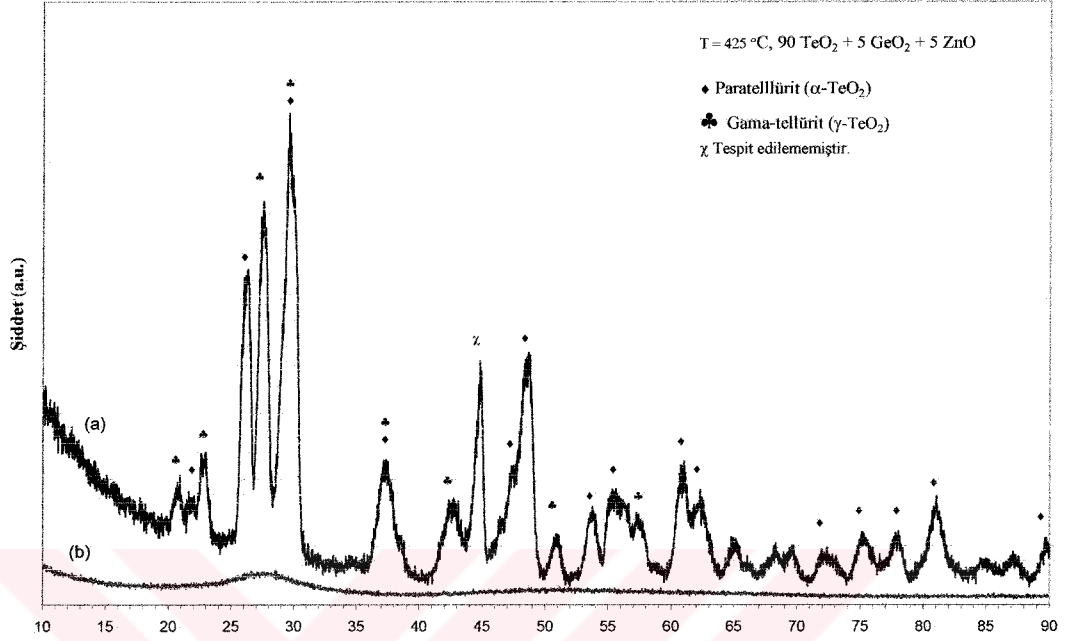


2θ

Şekil 4.2.6. 10 °C/dak ısıtma hızında 570 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş (0.85)TeO<sub>2</sub>+(0.5)GeO<sub>2</sub>+(0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni.

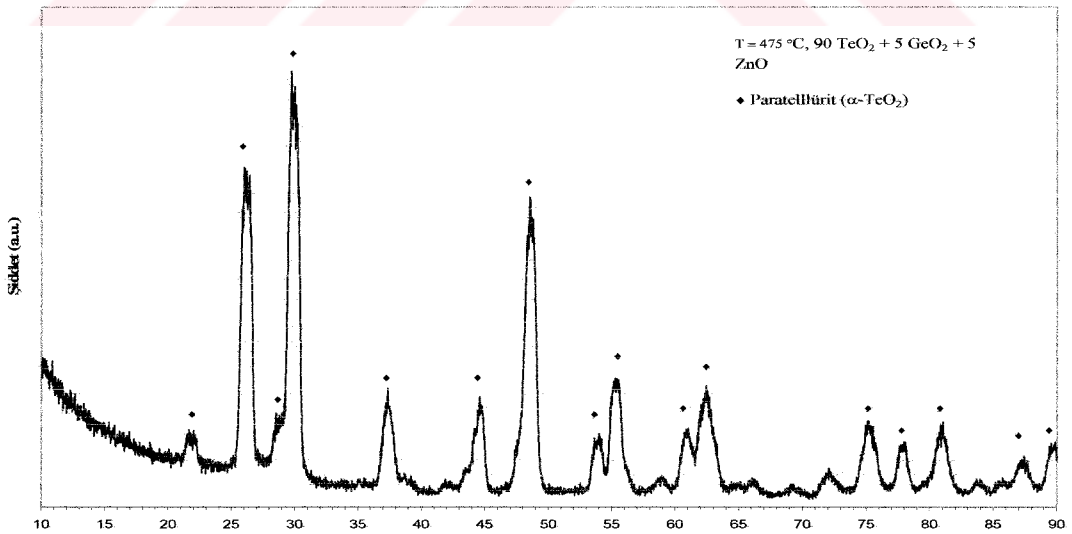


(0.90)TeO<sub>2</sub>+(0.5)GeO<sub>2</sub>+(0.5)ZnO camının 425 °C ve 475 °C'de kristallendirilmesi ile elde edilmiş olan numunelere ait XRD paternleri sırasıyla Şekil 4.2.7(a) ve Şekil 4.2.8'de, aynı kompozisyondaki cama ait patern ise 4.2.7(b)de görülmektedir.



2θ

Şekil 4.2.7. (a) 10 °C/dak ısıtma hızında 425 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.90)TeO<sub>2</sub>+(0.5)GeO<sub>2</sub>+(0.5)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait, (b) aynı kompozisyondaki cama ait X-ışını difraksiyon paternleri.

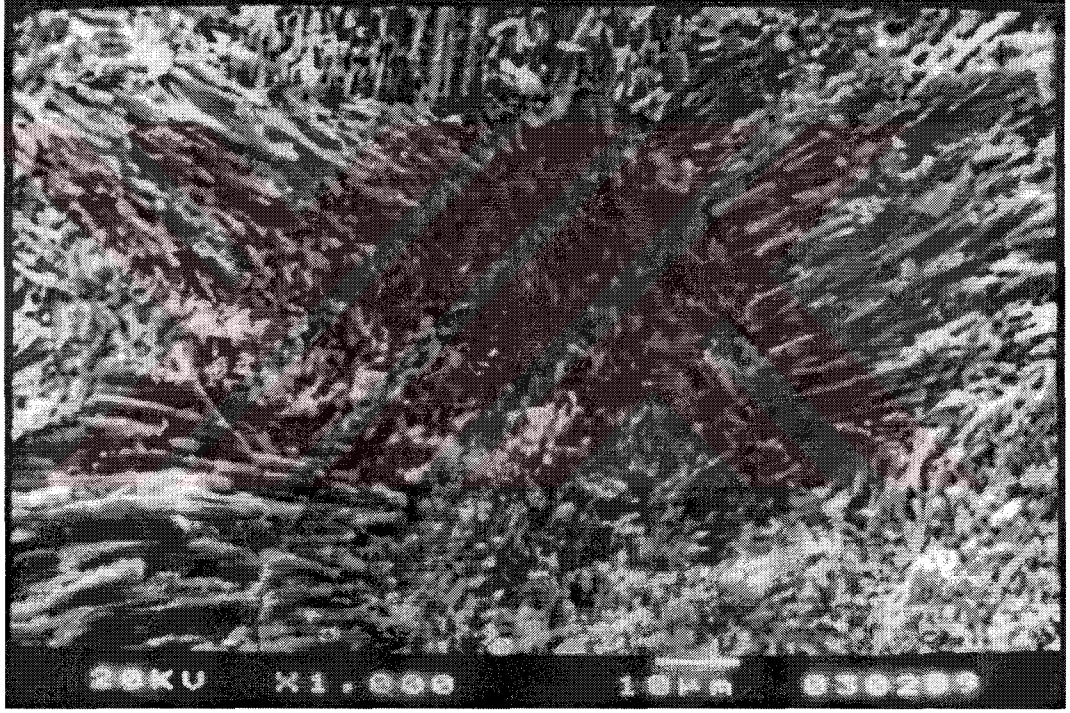


2θ

Şekil 4.2.8. 10 °C/dak ısıtma hızında 475 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.90)TeO<sub>2</sub>+(0.5)GeO<sub>2</sub>+(0.5)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait X-ışını difraksiyon paterni.

SEM çalışmaları, DTA eğrilerinden belirlenen kristallenme sıcaklıklarına göre kristallendirme ısııl işlemine tabi tutulmuş olan numunelerin mikroyapılarını ortaya çıkarmak ve kinetik çalışma sonucunda belirlenen hacim kristallenmesi mekanizmasını doğrulamak için yapılmıştır. Bu amaçla numunelerin hem yüzeyinden hem de kesitinden görüntüler alınmıştır.

10 °C/dak ısıtma hızında 470 °C’de kristallendirme ısııl işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO<sub>2</sub>+(0.10)GeO<sub>2</sub>+(0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait SEM fotoğrafları Şekil 4.2.9da, aynı kompozisyondaki numunenin 495 °C ve 548 °C’de kristallendirilmesi ile elde edilmiş numunelere ait SEM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.2.10 ve 4.2.11de verilmektedir.

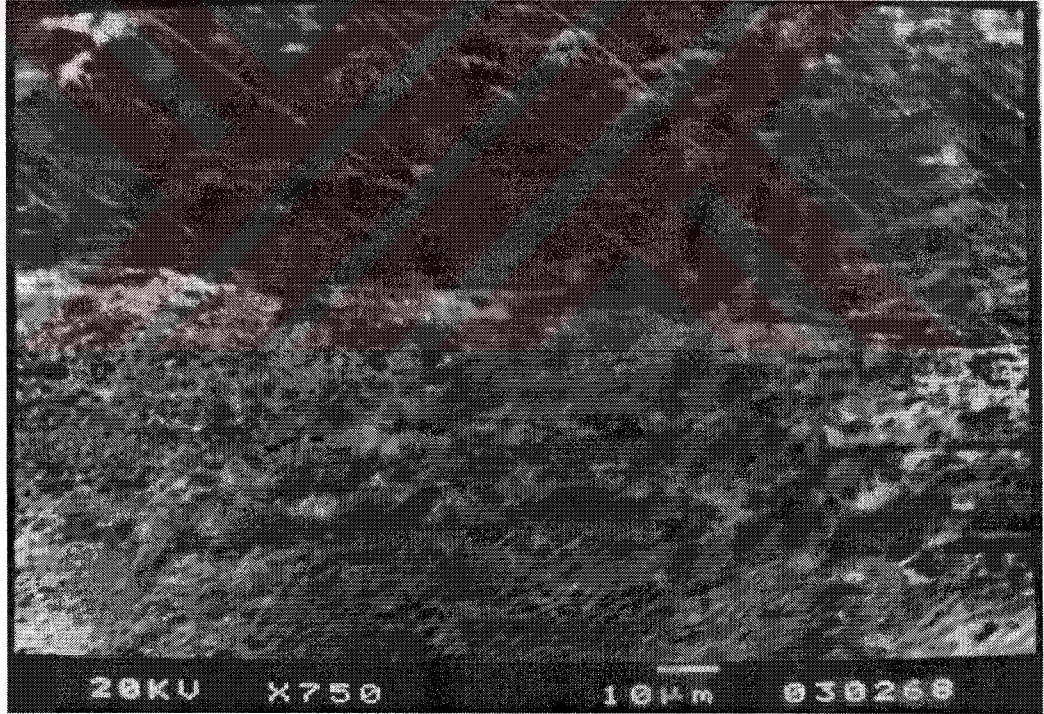


Şekil 4.2.9. 10 °C/dak ısıtma hızında 470 °C’de kristallendirme ısııl işlemine tabi tutulmuş (0.80)TeO<sub>2</sub>+(0.10)GeO<sub>2</sub>+(0.10)ZnO kompozisyonundaki numuneye ait yüzey görüntüsü.





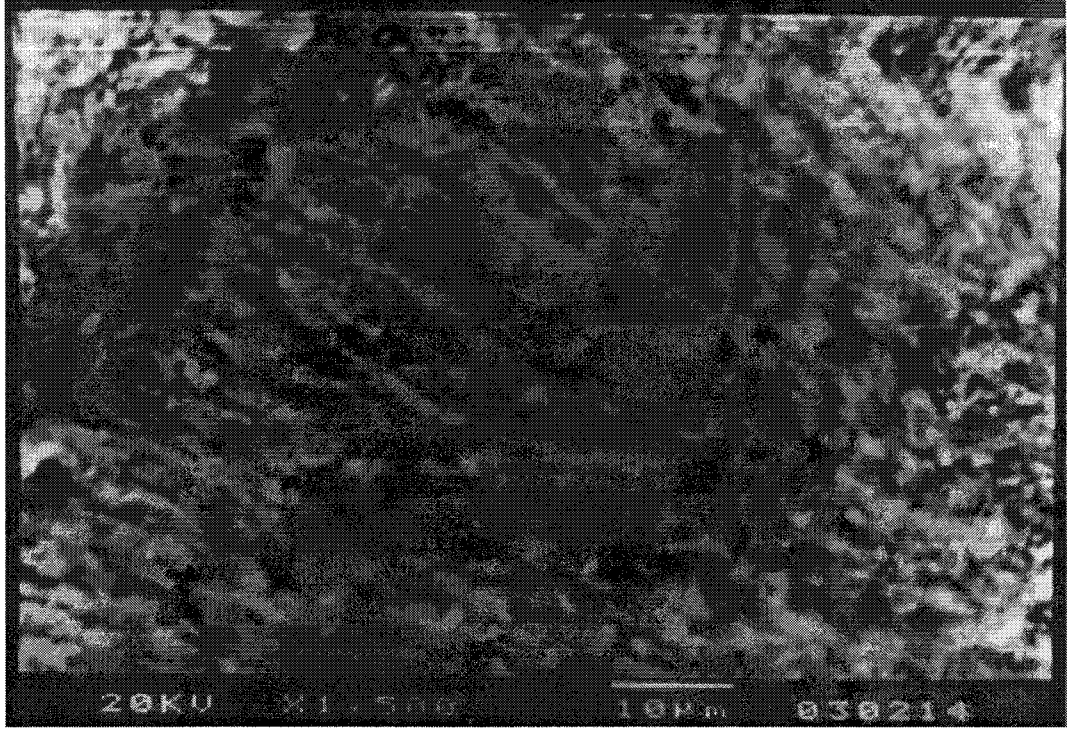
(a)



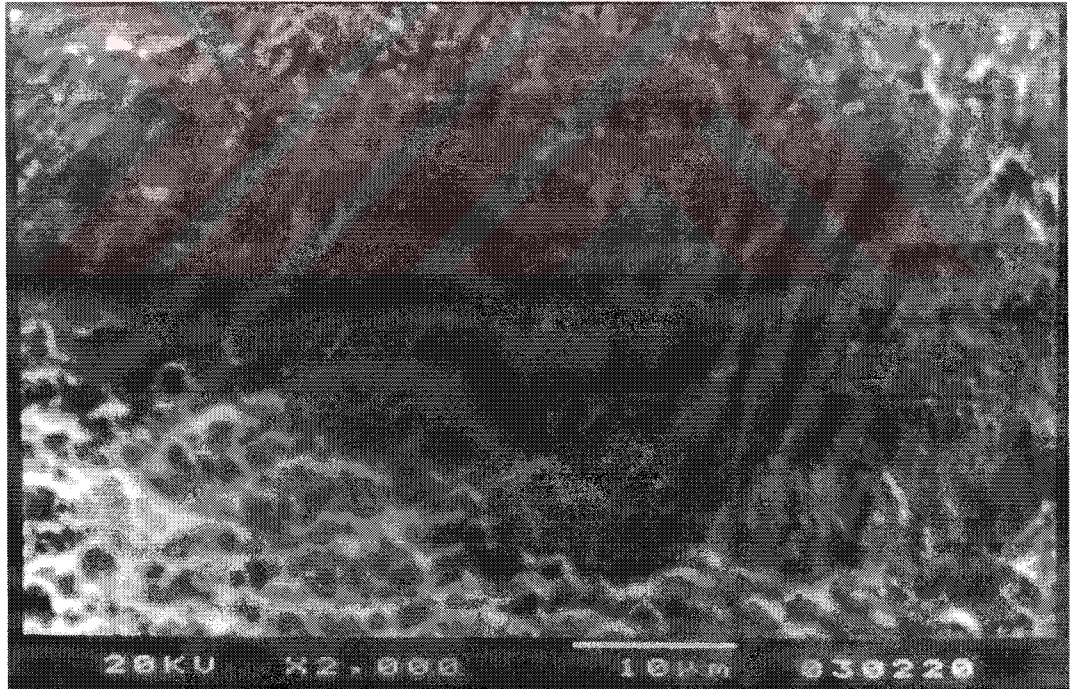
(b)

Şekil 4.2.10. 10 °C/dak ısıtma hızında 495 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş  $(0.80)\text{TeO}_2+(0.10)\text{GeO}_2+(0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.





(a)

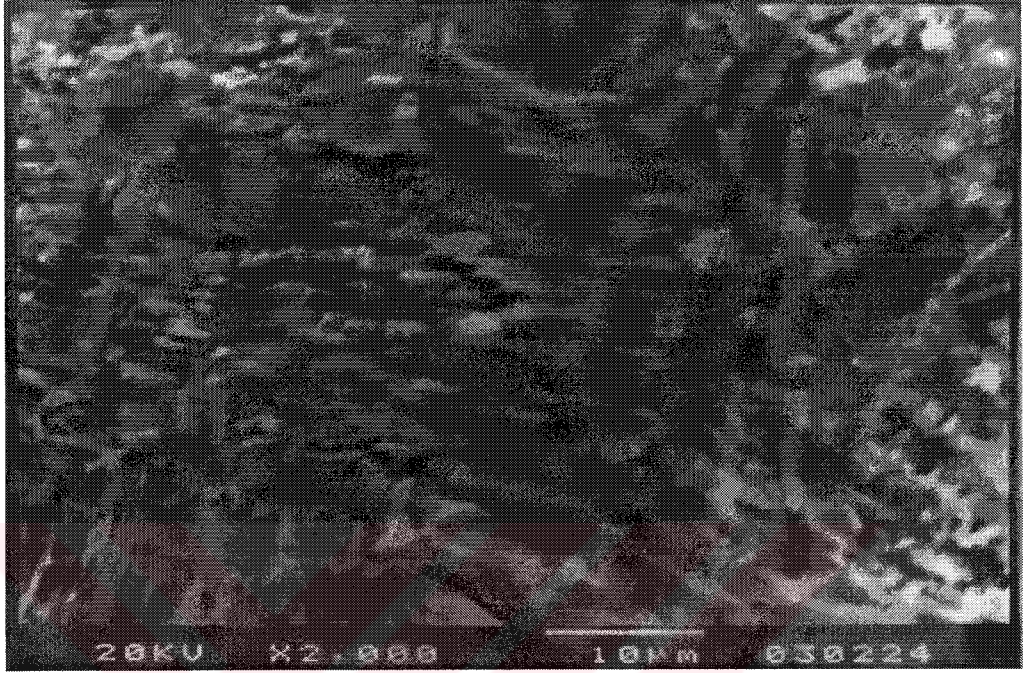


(b)

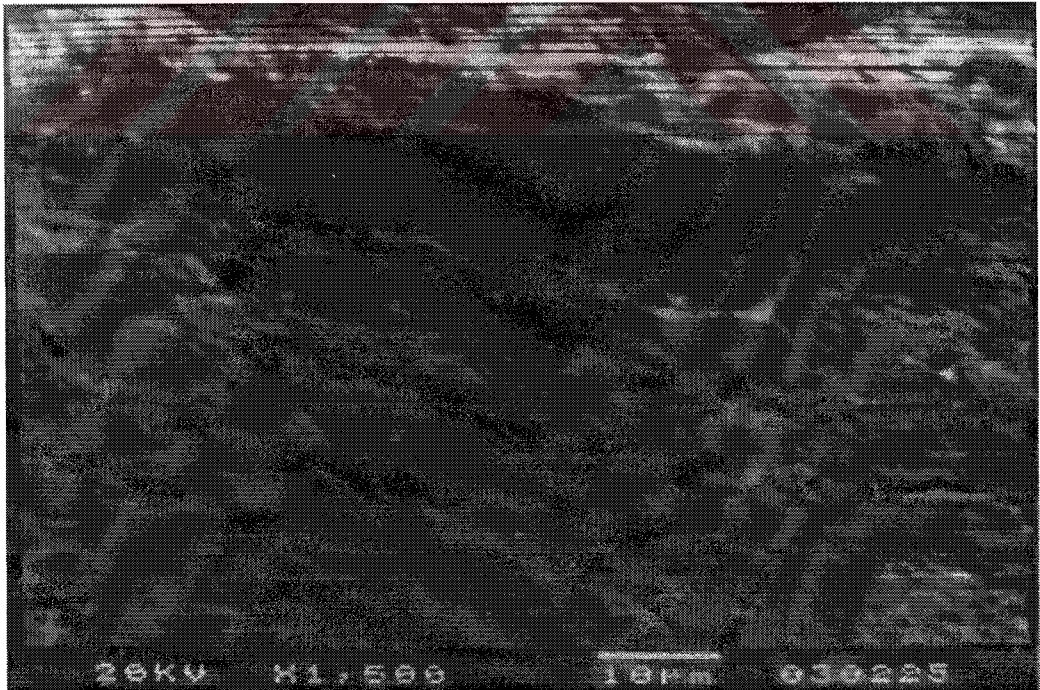
Şekil 4.2.11. 10 °C/dak ısıtma hızında 548 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş  $(0.80)\text{TeO}_2+(0.10)\text{GeO}_2+(0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.



Aynı şekilde, 450 °C, 480 °C ve 570 °C’de kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş  $(0.85)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.2.12, 4.2.13 ve 4.2.14de görülmektedir.



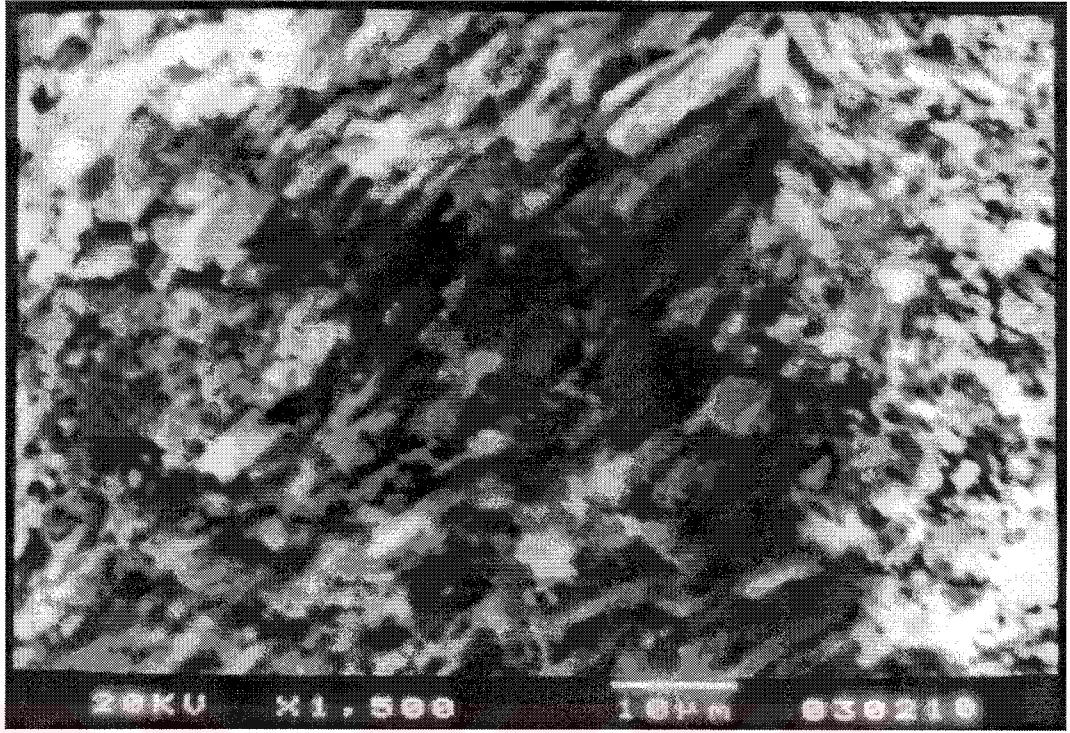
(a)



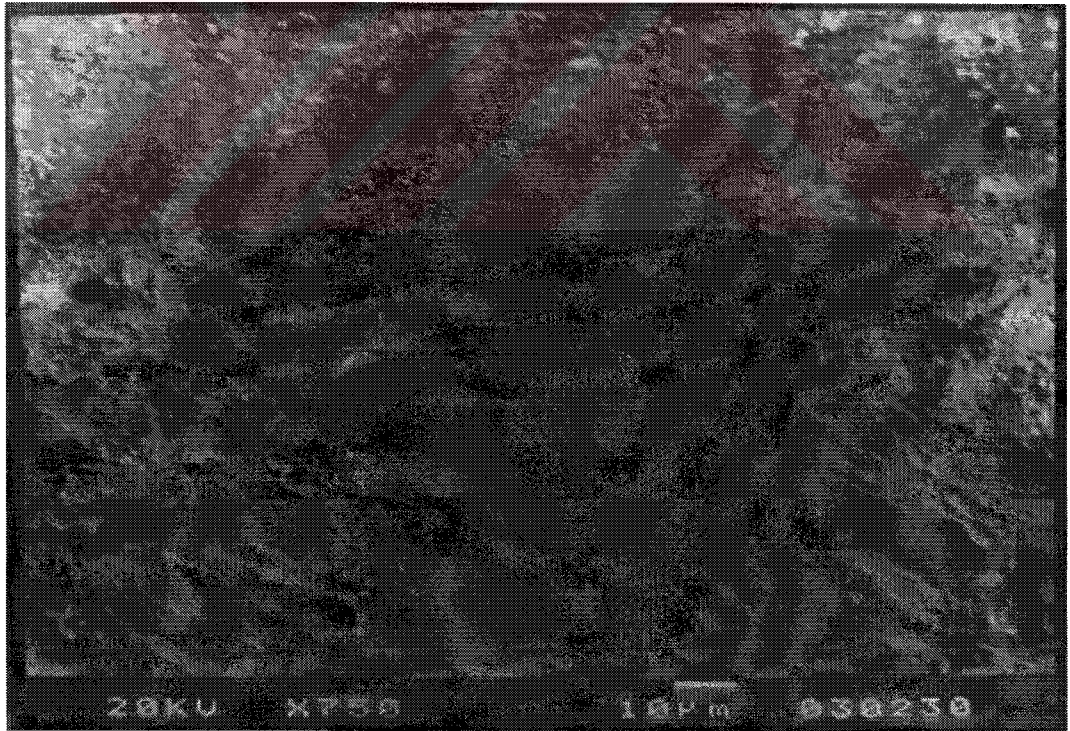
(b)

Şekil 4.2.12. 10 °C/dak ısıtma hızında 450 °C’de kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş  $(0.85)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.





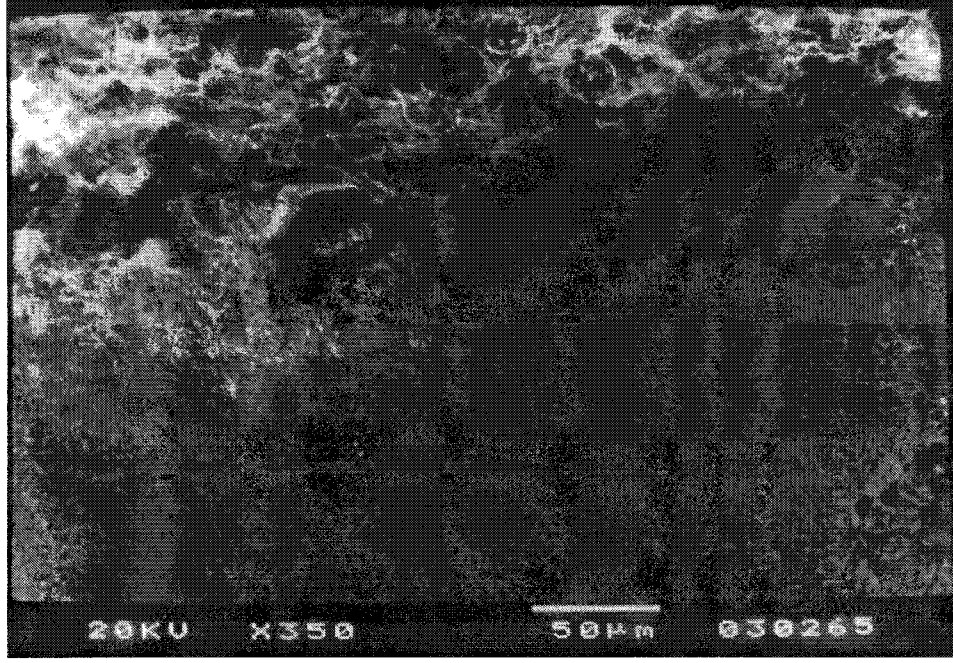
(a)



(b)

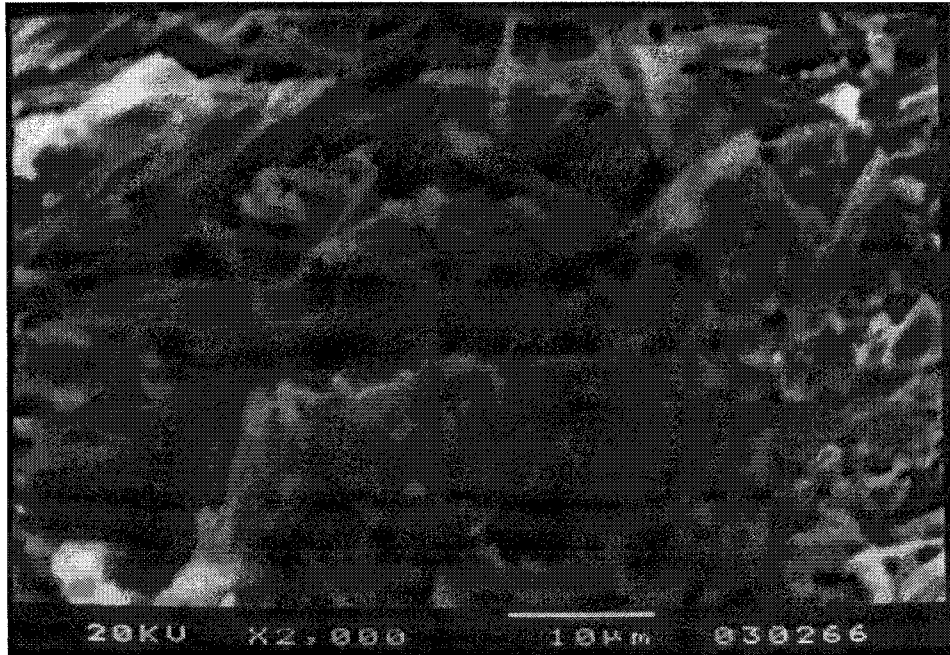
Şekil 4.2.13. 10 °C/dak ısıtma hızında 480 °C’de kristallendirme ısııl işlemine tabi tutulmuş  $(0.85)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.





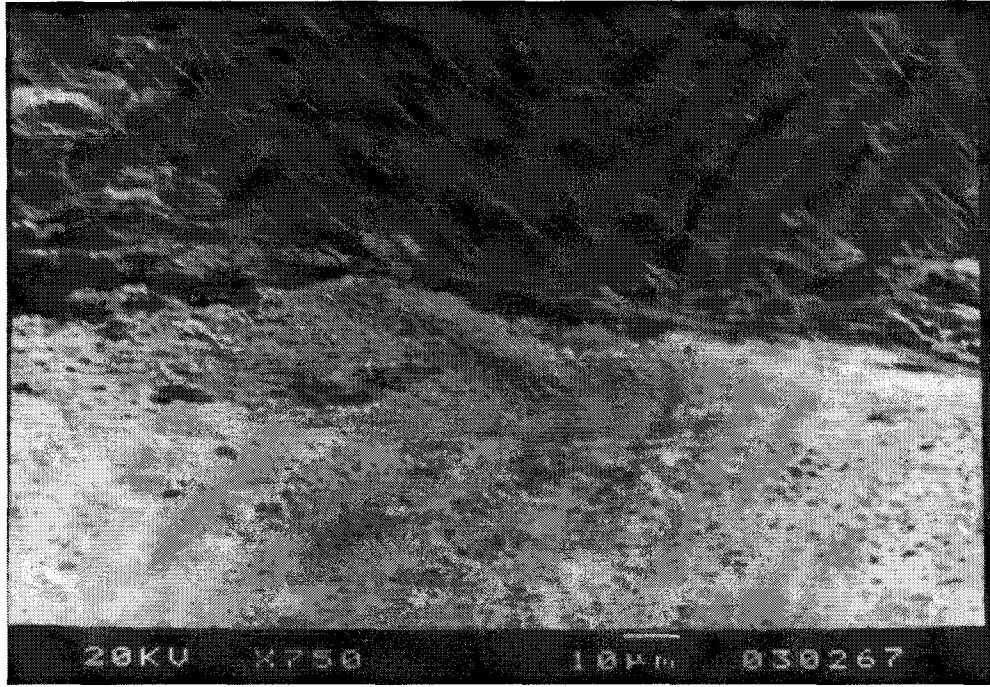
Şekil 4.2.14. 10 °C/dak ısıtma hızında 570 °C’de kristallendirme ısııl işlemine tabi tutulmuş  $(0.85)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait kesit görüntüsü.

$(0.90)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.5)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki camın DTA eğrisinden kristallendirme işlemi için belirlenen 425 °C ve 475 °C’de kristallendirilmesi ile elde edilmiş numunelere ait görüntüler ise sırasıyla Şekil 4.2.15 ve 4.2.16da verilmektedir.



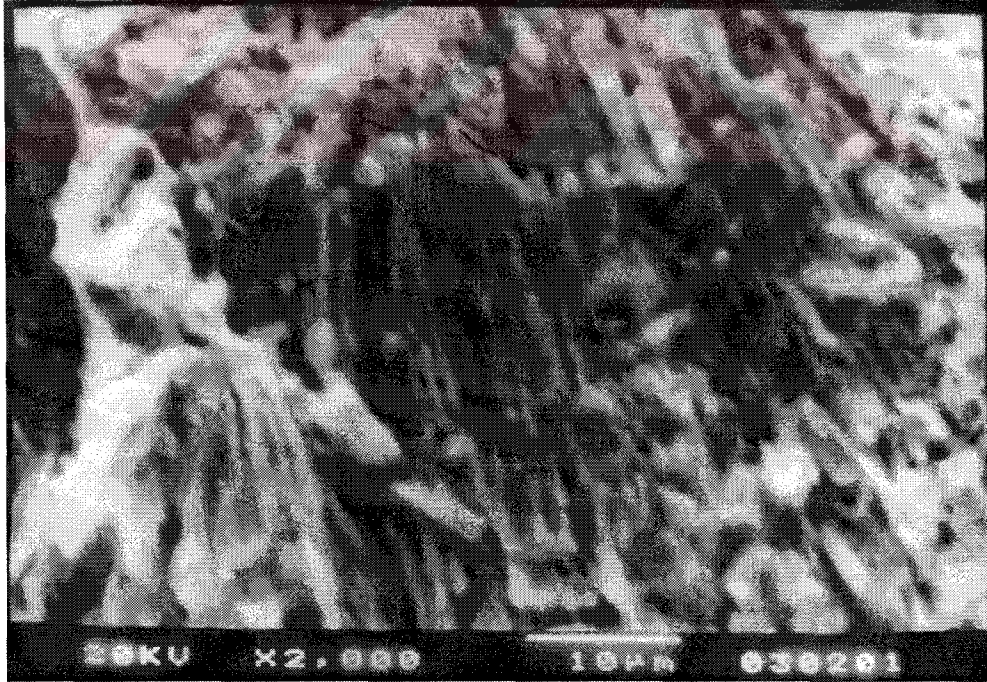
(a)





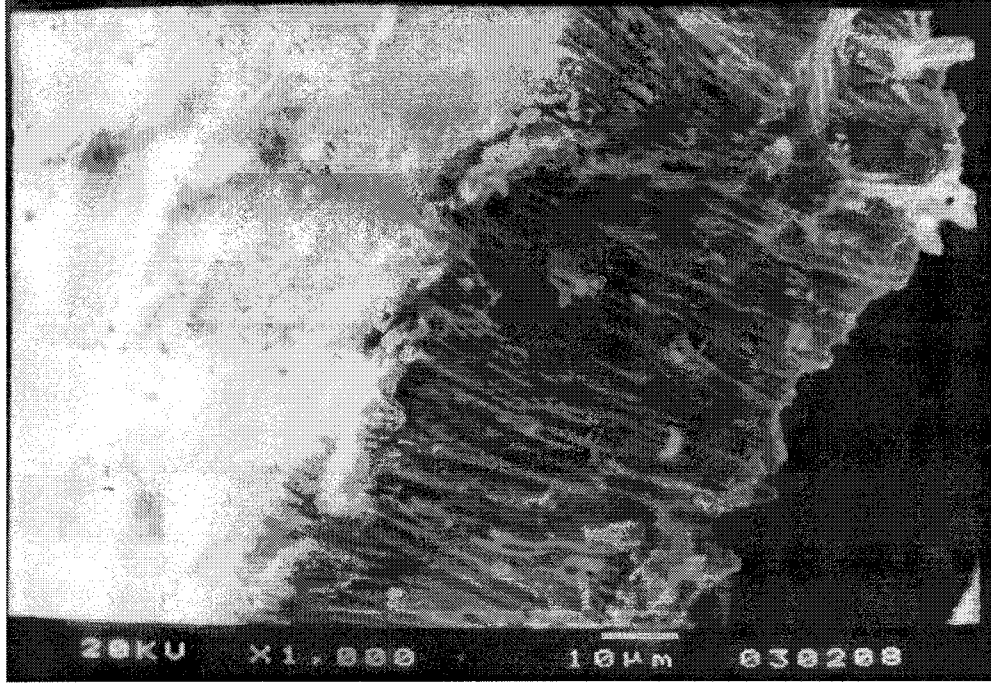
(b)

Şekil 4.2.15. 10 °C/dak ısıtma hızında 425 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş  $(0.90)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.5)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.



(a)





(b)

Şekil 4.2.16. 10 °C/dak ısıtma hızında 475 °C’de kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş  $(0.90)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.5)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait (a) yüzeyden ve (b) kesitten alınan SEM fotoğrafları.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tellürit camlar silikat, borat ve florür camlarına kıyasla düşük ergime sıcaklığına, düşük cam geçiş sıcaklığına, yüksek dielektrik sabitine, yüksek kırılma indisine ve ilginç lineer olmayan optik özelliklere sahiptir. Atmosferik koşullara dirençlidirler ve özellikle lazer uygulamaları için büyük oranda nadir toprak iyonları ile katkılanabilirler. Bu tür camlar görünür ve yakın kızıl ötesi (5,5  $\mu\text{m}$ .ye kadar) bölgelerde geçirgendir. Bu nedenle bu camlar optoelektronik cihazlar için en uygun malzemelerdir ve son yıllarda yapılan bir çok çalışmanın başlığını oluşturmuşlardır. Tellürit camlarının sahip olduğu bu özellikler, kristallenme gibi bazı yapısal değişikliklerden etkilenmektedir.

Ayrıca ferroelektrik özelliğe sahip mikrokristalitler içeren  $\text{TeO}_2$ -bazlı camların ve geçirgen cam seramikler de optik ve elektriksel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu nedenle  $\text{TeO}_2$ -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 çalışmada üç farklı kompozisyonda hazırlanan  $\text{TeO}_2$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{ZnO}$  camlarının cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği yardımıyla saptanmış ve . her bir cam numunesine ait kristallenme aktivasyon enerjileri ve kristallenme mekanizmaları, kristallenme pik sıcaklıklarının ısıtma hızına bağlı değişiminden yararlanılmak suretiyle tespit edilmiştir.

DTA eğrilerinden belirlenen sıcaklıklarda cam numuneler kristallendirilerek oluşan kristallere ait fazların analizleri x-ışınları difraksiyon tekniği (XRD) yardımıyla belirlenmiştir. Kristallendirilen numunelerin mikroyapısal incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. İncelenen üç farklı kompozisyondaki  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$  cam numuneleri için 10 °C/dak ısıtma hızındaki DTA eğrilerinde;

1.1. %80  $\text{TeO}_2$ -%10  $\text{GeO}_2$ -%10  $\text{ZnO}$  kompozisyonu için 341 °C’de cam geçişi ve 457 °C, 485 °C, ve 538° C sıcaklık değerlerinde toplam 3 ekzoterm,

1.2. %85  $\text{TeO}_2$ -%5  $\text{GeO}_2$ -%10  $\text{ZnO}$  kompozisyonu için 321 °C’de cam geçişi ve 429 °C, 472 °C ve 550 °C’de olmak üzere 3 ekzoterm,

1.3. . %90  $\text{TeO}_2$ -%5  $\text{GeO}_2$ -%5  $\text{ZnO}$  kompozisyonu için 330 °C’de cam geçişi ve ilki 414 °C, diğeri 460 °C’de olmak üzere iki ekzoterm bulunmaktadır.

Bu ekzotermiler camlarda meydana gelen kristallenme davranışını göstermektedir. %85  $\text{TeO}_2$ -%5  $\text{GeO}_2$ -%10  $\text{ZnO}$  ve %90  $\text{TeO}_2$ -%5  $\text{GeO}_2$ -%5  $\text{ZnO}$  camları karşılaştırıldığında  $\text{ZnO}$  miktarının artışıyla  $T_g$  sıcaklığında düşüş gözlenmektedir. Bu  $\text{ZnO}$  oksidinin modifiye edici karakterini ortaya koymaktadır. Ayrıca 80  $\text{TeO}_2$ -%10  $\text{GeO}_2$ -%10  $\text{ZnO}$  ve 85  $\text{TeO}_2$ -%5  $\text{GeO}_2$ -%10  $\text{ZnO}$  camları karşılaştırıldığında ise artan  $\text{GeO}_2$  miktarı ile cam geçiş sıcaklığı artmaktadır. Bu değişim,  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  cam sistemi üzerine yapılan çalışmadaki verilerle uyum göstermektedir.[26]

2. Tüm cam kompozisyonlarında cam geçiş sıcaklıkları, kristallenme pik sıcaklıkları ve pik boyları 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 ;

3.1. %80  $\text{TeO}_2$ -%10  $\text{GeO}_2$ -%10  $\text{ZnO}$  kompozisyonunda 457 °C’deki kristallenme için 240 kJ/mol, 485 °C için 86 kJ/mol, 538 °C için de 137 kJ/mol bulunmuştur

3.2. %85  $\text{TeO}_2$ -%5  $\text{GeO}_2$ -%10  $\text{ZnO}$  kompozisyonunda 429 °C’deki pik için 199 kJ/mol , 472 °C için 180 kJ/mol ve 550 °C için ise 166 kJ/mol bulunmuştur

**3.3. . %90 TeO<sub>2</sub>-%5 GeO<sub>2</sub>-%5 ZnO kompozisyonunda 414 °C için 251 kJ/mol, 460 °C için ise 97 kJ/mol bulunmuştur**

Bu değerler daha önceden tellürit camları üzerine yapılmış kristallenme kinetiği çalışmalarında bulunan değerlerle uyum göstermektedir. Hesaplanan E değeri çekirdeklenme+kristal büyümesi için geçerlidir, çünkü çalışma sırasında çekirdeklenme sağlamak için bir ön-ısıtıl işlem yapılmamıştır. [20]

**4. DTA eğrilerinden elde edilen pik sıcaklıklarına göre kristallenme işlemine tabi tutulan her bir cam numunenin x ışınları difraksiyon (XRD) analizleri yapılmış ve kristalizasyon süreci sonucunda oluşan fazlar tespit edilmiştir.**

**4.1. %90 TeO<sub>2</sub> %5 GeO<sub>2</sub> ve %5 ZnO kompozisyonundaki numunelerden; 425 °C’ de kristallenme işlemine tabi tutulmuş olan numunenin XRD analizi sonucunda oluşan fazların  $\alpha$ - TeO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ - TeO<sub>2</sub> olduğu tespit edilmiştir. Bu numune için yapılan SEM incelemesi sonrasında iğnemsî tellürit kristallerinin varlığı görülmüş ve kristal bölge üzerinden alınan EDS analizleri ile de bu bölgelerin, % 100 tellür dioksitten oluştuğu kanıtlanmıştır.Yapılan SEM incelemeleri sonucunda iğnemsî morfolojiye sahip olan TeO<sub>2</sub> kristallerinden  $\alpha$ - TeO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ - TeO<sub>2</sub> nin ayrı ayrı fazlar olarak belirlenmesi mümkün olmamakta, yapı iğnemsî kristallerin oluşturduğu kristal kümeleri şeklinde kendini göstermektedir.**

Aynı kompozisyona sahip ve 475°C’ de kristallendirilmiş olan numunenin XRD analizi sonucunda yapının tamamen TeO<sub>2</sub>’ in kararlı fazı olan  $\alpha$ - TeO<sub>2</sub>’ e (paratellürit) dönüşmüş olduğu tespit edilmiştir. İğne biçimindeki kristal morfolojisi de yine SEM fotoğrafları ile desteklenmiştir.

**4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan üç farklı kompozisyona sahip numunelerden ikincisi olan ve %85 TeO<sub>2</sub> %5 GeO<sub>2</sub> %10 ZnO içeren numuneye ait XRD analiz sonuçlarında; ilk kristallenme piki olan 450 °C’de yapıda  $\alpha$ - TeO<sub>2</sub> ve  $\gamma$ - TeO<sub>2</sub>’ nin birlikte oluştuğu saptanmıştır.**

Aynı kompozisyonlu, 480°C’ de kristallendirilmiş numunenin XRD paterninde ise kristal yapının tamamen paratellürit’e ( $\alpha$ - TeO<sub>2</sub> ) dönüştüğü ancak  $2\theta = 44,53$  değerine karşılık gelen ve şiddeti oldukça yüksek olan yeni bir pikin meydana geldiği



saptanmıştır. Oluşan pikin, ne JCPDS dosyaları ile ne de XRD cihaz dataları ile çakışmayışından ötürü henüz tespit edilemeyen bir başka fazdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira DTA eğrisinde 480°C'deki küçük pikin tam kararlılık göstermeyen iki ayrı fazı içerdiği ve tespit edilemeyen ikinci fazın  $\text{GeO}_2$ 'ce,  $\text{ZnO}$ 'ca yada her ikisinin birlikte oluşturduğu yeni bir fazca zengin olabileceği sanılmaktadır.

Aynı kompozisyonlu 3. numune DTA eğrisindeki son kristallenme pikini ifade eden 570°C'de kristallendirildiği ve XRD analizleri yapıldığında kristal yapının tamamen kararlı paratellürit yapısına dönüştüğü görülmektedir.

**4.3.** %80  $\text{TeO}_2$  %10  $\text{GeO}_2$  ve %10  $\text{ZnO}$  kompozisyonuna sahip ve 470°C' de kristallendirilmiş numunenin XRD analizi sonucunda yapıda  $\alpha$ -  $\text{TeO}_2$  ve  $\gamma$ -  $\text{TeO}_2$  fazlarının birlikte olduğu saptanmıştır.

DTA grafiğinde ikinci egzoterm olan 495°C' de kristallendirme işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, yapıda paratellürit kristal fazına ait ve şiddetleri sırasıyla 95 ( $2\theta = 26,186$ ) ve 47 ( $2\theta = 48,586$ ) olan piklerin bulunmadığı dikkate alınarak; bu sıcaklıkta oluşan fazın yalnızca  $\gamma$ -  $\text{TeO}_2$  yapısından meydana geldiği tespit edilmiştir. Numuneye ait XRD paterninin %85  $\text{TeO}_2$  %5  $\text{GeO}_2$  %10  $\text{ZnO}$  kompozisyonuna benzer şekilde  $2\theta = 44,95$  değerinde düşük şiddetli bir pik gösterdiği belirlenmiş ancak bu pikin de nasıl bir kristalin yapıdan kaynaklandığı henüz tespit edilememiştir.

548°C' de kristallendirme işlemine tabi tutulmuş numunenin XRD analiz sonuçları, bu bileşenin de - diğer iki bileşende de görüldüğü gibi - son egzotermide oluşan kristal fazın paratellürit olduğunu ortaya koymaktadır. Kristal üzeri bölgeden alınan EDS analizleri %100  $\text{TeO}_2$  fazının yapıdaki varlığını doğrulamaktadır.

5. SEM çalışmaları kristallendirilmiş numunelerin mikroyapısal olarak incelenmesi ve daha önceden belirlenmiş olan kristallenme mekanizmasının doğrulanması amacıyla yapılmıştır.

**5.1.** 10 °C/dak ısıtma hızında 470 °C'de kristallendirme ısıtma işlemine tabi tutulmuş (0.80) $\text{TeO}_2$ +(0.10) $\text{GeO}_2$ +(0.10) $\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait SEM fotoğrafı Şekil 4.2.9da görülmektedir. İğnemsiz kristaller yapıdaki varlığı XRD ile

tespit edilmiş olan  $\alpha$ -  $\text{TeO}_2$  ve  $\gamma$ -  $\text{TeO}_2$  fazlarını göstermektedir. Kristallerin üzerinden alınan EDS analizleri % 96,67 $\text{TeO}_2$  % 1,82 $\text{GeO}_2$  ve %1,51  $\text{ZnO}$  şeklindedir. Bulunan değerler ağırlıkça %87,367  $\text{TeO}_2$  % 7,15 $\text{GeO}_2$  ve %5,5  $\text{ZnO}$  içeren başlangıç cam kompozisyonundan oldukça farklıdır. Tamamiyle  $\text{TeO}_2$  olduğu bilinen bu kristallerde analiz sonucunda görülen az miktardaki  $\text{GeO}_2$  ve  $\text{ZnO}$ ' nun kristaller arasında kalmış olan camsı bölgeden geldiği sanılmaktadır.

Aynı kompozisyondaki numunenin 495 °C kristallendirilmesi ile elde edilmiş, yüzey ve kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 4.2.10(a) ve (b)'de verilmektedir. Numunenin camsı bölgesinden alınan EDS sonuçları, başlangıç cam kompozisyonu ile oldukça yakın değerler göstermektedir. Kristalin bölgeden alınan analizler sonucunda, iğnemsî yapıdaki bölgenin ise . %100  $\text{TeO}_2$  içeren faz olduğu bu analizler sonucunda doğrulanmıştır. Bu camın 548 °C'de kristallendirilmesi ile elde edilmiş numuneye ait yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 4.2.11(a) ve (b)'de verilmektedir..Yapıda görülen kristaller paratellürt kristalleridir.Zira bu bölgeden alınan EDS analiz sonuçları da kristalin fazın %100  $\text{TeO}_2$  içerdiğini kanıtlamaktadır.

**5.2.** Aynı şekilde, 450 °C, 480 °C ve 570 °C'de kristallendirme ısı işlemine tabi tutulmuş  $(0.85)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.10)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki numuneye ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.2.12, 4.2.13 ve 4.2.14de,

**5.3.**  $(0.90)\text{TeO}_2+(0.5)\text{GeO}_2+(0.5)\text{ZnO}$  kompozisyonundaki camın DTA eğrisinden kristallendirme işlemi için belirlenen 425 °C ve 475 °C'de kristallendirilmesi ile elde edilmiş numunelere ait görüntüler ise sırasıyla Şekil 4.2.15 ve 4.2.16da verilmektedir.

SEM fotoğraflarında görülen iğnemsî şekilli kristalin fazın içeriği EDS analizleri sonucunda tamamiyle  $\text{TeO}_2$  olarak tespit edilmiştir ve alınan tüm kesit görüntüleri ile de, Augis-Bennet eşitliği ile tespit edilen hacimsel kristalizasyonun varlığı doğrulanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] **Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J.C., Frit, B. and Chagraoui, A.,** 1999. New Investigations Within The  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  System : Phase Equilibrium Diagram and Glass Crystallization, *J. Mat. Sci.*, **34**, 4285-4292.
- [2] **El-Mallawany, R., Abousehly, A., El-Rahamani, A. and Yousef, E.,** 1997. Calorimetric Study on Tellurite Glasses, *Phys.Stat.Sol (a)*, **163**, 377-386.
- [3] **Shelby, J.E.,** 1997. Introduction to Glass Science and Technology, RSC Paperbacks, Cambridge.
- [4] **Araujo, E.B., Eiras, J.A. and Hernandez, A.C.,** 1999. Studies on Tellurite Glasses Using Differential Thermal Analysis, *J.Mat.Sci.Lett.*, **18**, 793-795.
- [5] **Tanaka, K.,** 1988. Structure and Ionic Conductivity of  $\text{LiCl-Li}_2\text{O-TeO}_2$  Glasses, *J.Non-Cryst.Sol.*, **103**, 250-56.
- [6] **Vogel, W.,** 1994. Glass Chemistry-2nd Edition, Springer Verlag, Germany.
- [7] **Shaltout, I.,** 2000. Crystallization kinetics and structure of  $(\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  Glasses, *J.Mat.Sci.*, **35**, 323-329
- [8] **El-Mallawany, R.,** 1995. Devitrification and vitrification of tellurite glasses, *J.Mat.Sci.:Mat.Elect.*, **6**, 1-3.
- [9] **El-Samanoudy, M.M.,** 1991. Optical and Infrared Spectra of Glasses in the  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  System, *Phys.Chem.Glasses*, **32[3]**, 115-120.
- [10] **El-Mallawany, R.,** 2002. Tellurite Glasses Handbook Physical Properties and Data, CRC Press, Florida.
- [11] **Ray, S.C.,** 1990. Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glasses by Differential Thermal Analysis, *J.Am.Ceram.Soc.*, **73[2]**, 439-442
- [12] **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.

- [13] **Mackenzie, R.**, 1979. *Thermochimica Acta*, **28**[1].
- [14] **Mackenzie, R.**, 1982. *Isr.J.Chem.*, **22**, , 203.
- [15] **Arcasoy, A.**, 1983. Seramik Teknolojisi,Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fak.,İstanbul.
- [16] **Wendlandt, W.Wm.**, 1974. Thermal methods of analysis, Wiley, New York.
- [17] **Matusita, K., Sakka, S.**, 1979. Study on Crystallization Kinetics in Glass By Differential Thermal Analysis, *Therm.Acta*, **33**, 351-354.
- [18] **Kissinger, H.E.**, 1956. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *J. R. Nat. Bur. Stand.(US)*, **57**, 217
- [19] **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.
- [20] **Likitvanichkul, S., Lacourse, W.C.**, 1998. Apatite,Wollastonite Glass-Ceramics, *J.Mat.Sci.*, **33**, 5901-5904.
- [21] **Cullity, B.D., çev. Sümer, A.**, 1966. X-Işınlarının Difraksiyonu, İTÜ, İstanbul.
- [22] **Jenkins, R., Snyder, R.L.**, 1996. Introduction to X-ray powder diffractometry, John Wiley & Sons , Inc., New York.
- [23] Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Karakterizasyon Laboratuvarı Föyü, 2002.
- [24] **Yorucu, H., Özkan, O.T., Özen, S., Mısırlı, Z., Onurlu S.**, 1986. Malzeme Biliminde Tarama Elektron Mikroskobu Uygulamasına Giriş, Tübitak Gebze Araştırma Merkezi, İstanbul.
- [25] **Blanchandin, S.**, 1999. New Investigations within the TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> System : Phase Equilibrium Diagram and Glass Crystallization, *J.Mat.Sci.*, **34**, 4285-4292.
- [26] **Kalem, V.**, 2003. (1-x) TeO<sub>2</sub> – x GeO<sub>2</sub> (x = 0.10, 0.20, 0.30) Camlarının Isıl Analizi Ve Mikroyapısal İncelemesi, İTÜ Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

**EKLER**

42-1365 JCPDS-ICDD Copyright 1994 QM=\*

TeO  
2

Tellurium Oxide Paratellurite, syn

Rad: CuK $\alpha$ 1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.  
Cutoff: 22.1 Int: Diffractometer I/Icor: 8.7  
Ref: Blanchard, F., Dept. of Geology, University of Florida, Gainesville,  
Florida, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1990)

Sys: Tetragonal S.G.: P41212 (92)  
a: 4.81011(8) b: c: 7.6122(4) A: C: 1.5825  
A: B: C: Z: 4 mp:  
Ref: Ibid.

Dx: 6.02 Dm: SS/FOM: F30=85(.010,35)

ea: nwB: \$NM>2.05 ey: Sign: 2V:  
Ref: Switzer, G., Swanson, H., Am. Mineral., 45 1272 (1960)

42-1365 JCPDS-ICDD Copyright 1994 QM=\*

Color: White

Peak height intensities. Sample from Aldrich Chemical Company. Side loaded.  
Optical data on specimen from Cananea, Sonora, Mexico. O<sub>2</sub>Te type. Rutile  
group, dirutile subgroup. Si used as internal standard. PSC: tP12. To  
replace 11-693 and validated by calculated pattern. Preparation reference:  
McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 1 40 (1986). Structure reference:  
Thomas, P., J. Phys. C: Solid State Phys., 21 4611 (1988). Mwt: 159.60.  
Volume[CD]: 176.12.

Strong lines: 2.98/X 3.40/X 1.87/5 1.66/2 2.41/2 3.10/1 1.70/1 1.49/1

42-1365 JCPDS-ICDD Copyright 1994 QM=\*

82 reflections in pattern. Page 1 of 3. Radiation= 1.54060

| $\hat{E}$ |      |       |         |      |              |
|-----------|------|-------|---------|------|--------------|
| 2-theta   | Int. | h k l | 2-theta | Int. | h k l        |
| $\hat{I}$ |      |       |         |      |              |
| 21.846    | 8    | 1 0 1 | 53.878  | 11   | 2 2 0        |
| 26.186    | 95   | 1 1 0 | 55.275  | 19   | 1 1 4, 2 2 1 |
| 28.739    | 14   | 1 1 1 | 55.993  | 3    | 2 1 3        |
| 29.934    | 100  | 1 0 2 | 58.820  | 1    | 3 0 1        |



|         |    |              |         |    |              |
|---------|----|--------------|---------|----|--------------|
| 35.370  | 1  | 1 1 2        | 59.472  | <1 | 2 2 2        |
| 37.359  | 15 | 2 0 0        | 60.843  | 6  | 3 1 0        |
| 39.263  | 1  | 2 0 1        | 62.143  | 10 | 2 0 4, 3 1 1 |
| 40.147  | <1 | 1 0 3        | 62.833  | 6  | 3 0 2        |
| 41.976  | 1  | 2 1 0        | 64.104  | 1  | 1 0 5        |
| 43.692  | 4  | 2 1 1        | 65.461  | <1 | 2 1 4        |
| 44.524  | 1  | 1 1 3, 2 0 2 | 66.101  | 2  | 2 2 3, 3 1 2 |
| 47.753  | 8  | 0 0 4        | 67.339  | <1 | 1 1 5        |
| 48.586  | 47 | 2 1 2        | 69.256  | 1  | 3 0 3        |
| 51.604  | <1 | 1 0 4        | 71.790  | 2  | 3 2 1        |
| 52.376  | <1 | 2 0 3        | 72.377  | 1  | 3 1 3        |
| 73.581  | 1  | 2 0 5        | 91.461  | 1  | 3 1 5, 4 2 0 |
| 74.823  | 5  | 2 2 4        | 92.654  | 1  | 4 2 1        |
| 75.448  | 6  | 3 2 2        | 93.235  | 1  | 4 1 3        |
| 76.622  | 1  | 2 1 5        | 96.169  | 1  | 3 3 3, 4 2 2 |
| 77.784  | 5  | 1 0 6        | 98.512  | 1  | 4 0 4        |
| 79.674  | 1  | 4 0 0        | 100.295 | 1  | 3 2 5        |
| 80.830  | 5  | 3 1 4, 4 0 1 | 101.462 | 1  | 3 0 6        |
| 81.425  | 1  | 3 2 3        | 102.100 | 1  | 2 0 7, 4 2 3 |
| 83.833  | 1  | 4 1 1        | 104.520 | 1  | 3 3 4        |
| 85.605  | 1  | 2 2 5, 3 3 0 | 105.065 | <1 | 2 1 7        |
| 86.766  | 1  | 3 3 1        | 106.408 | <1 | 4 3 0        |
| 87.361  | 2  | 4 1 2        | 107.623 | 1  | 5 0 1        |
| 88.481  | <1 | 3 0 5        | 108.084 | <1 | 0 0 8        |
| 89.626  | 4  | 2 1 6, 3 2 4 | 109.459 | <1 | 4 0 5, 5 1 0 |
| 90.276  | 1  | 4 0 3, 3 3 2 | 110.706 | 2  | 4 2 4, 5 1 1 |
| 111.370 | 2  | 5 0 2        | 138.066 | <1 | 5 3 0        |
| 112.594 | <1 | 4 1 5        | 139.851 | <1 | 4 2 6, 5 3 1 |
| 113.823 | 2  | 3 2 6        | 142.568 | <1 | 5 0 5        |
| 114.407 | 2  | 1 1 8, 2 2 7 | 145.470 | 1  | 3 1 8, 4 4 3 |
| 115.796 | <1 | 3 3 5        | 147.707 | <1 | 5 1 5, 6 0 0 |
| 117.817 | 1  | 5 0 3        | 149.813 | <1 | 2 0 9, 6 0 1 |
| 120.526 | 1  | 5 2 1        | 151.078 | <1 | 4 1 7        |
| 121.052 | 2  | 2 0 8, 5 1 3 |         |    |              |
| 122.537 | 1  | 4 2 5        |         |    |              |
| 124.731 | 1  | 5 2 2        |         |    |              |
| 127.543 | 1  | 4 1 6        |         |    |              |
| 129.895 | <1 | 4 4 0        |         |    |              |
| 131.421 | 1  | 5 1 4, 4 4 1 |         |    |              |
| 132.108 | 1  | 3 2 7, 5 2 3 |         |    |              |
| 136.127 | 1  | 2 2 8, 4 4 2 |         |    |              |

## **ÖZGEÇMİŞ**

1979 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk,orta ve lise öğrenimini Eskişehir’de tamamladı. 1997 yılında Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 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.

