İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TeO_2 – CdO SİSTEMİNDE FAZ DENGELERİNİN TESPİTİ ve SİSTEMİN TERMODİNAMİK – YAPISAL – MİKROYAPISAL İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Günkut KARADUMAN

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TeO_2 – CdO SİSTEMİNDE FAZ DENGELERİNİN TESPİTİ ve SİSTEMİN TERMODİNAMİK – YAPISAL – MİKROYAPISAL İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Günkut KARADUMAN
(506071405)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2010

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Süheyla AYDIN (İTÜ)
Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)
Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

HAZİRAN 2010

Aileme ve sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Bilimsel çalışmalarım sırasında tüm içtenliği ve sevgisiyle paylaştığı tecrübelerinden yararlandığım, desteğini, güvenini ve emeğini bir an bile esirgemeyen çok sevgili ve değerli hocam Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a,

Çalışmalarım boyunca deneyim ve tecrübelerini her fırsatta paylaşan, her türlü soruna bilimsel yaklaşımı ile bana yol gösteren ve bilime olan derin bağlılığı ile bana ilham veren değerli hocam ve saygı değer abim Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a,

İki senelik süre zarfında sadece bir projeyi veya bir ofisi değil hayatımın önemli bir kısmını paylaştığım, yardımlarını bir an olsa bile esirgemeyen birbirinden değerli ve keyifli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Ali Erçin ERSUNDU ve Yük. Met. Müh. Miray ÇELİKBİLEK'e,

Karakterizasyon çalışmalarında değerli yardımlarından dolayı Araş. Gör. Hasan GÖKÇE, Talat Tamer ALPAK ve Sevgin TÜRKELİ'ye

Çalışmalarım boyunca bana manevi desteği olan, karamsarlığa düştüğüm durumlarda her zaman bir umut olduğunu hatırlatan, yanımda olup ve bana inanan çok sevdiğim Merve KAYMAZ'a,

Bugün bulunduğum bu noktaya gelmemde emeği sonsuz olan, tüm sıkıntılarda hep bir arada olduğum ve olacağım benim için kalbimde daimi yerleri özel olan aileme,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince, 108M077 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a

Sonsuz teşekkürlerimle...

Mayıs 2010

Günkut KARADUMAN

(Fizik Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xxi**
SUMMARY ..... **xxiii**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
2. TELLÜR OKSİT ESASLI CAMLAR **5**
2.1 Tellür Oksit (TeO_2) ve Kadmiyum Oksit (CdO) 6
2.2 Tellür Esaslı Camların İncelenmesi 7
2.3 TeO_2 – CdO Sistemi 9
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **11**
3.1 Numunelerin Hazırlanması 11
3.2 Numunelerin Termal Karakterizasyonu 12
3.2.1 Termal analiz teknikleri 13
3.2.1.1 Termogravimetri (TG) 13
3.2.1.2 Diferansiyel termal analiz (DTA) 14
3.2.1.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 15
3.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu 17
3.3.1 X-ışını kırınım metodu (XRD) 17
3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 20
4. DENEYSEL SONUÇLAR **25**
4.1 TC05 ($0,95TeO_2$–$0,05CdO$) Numunesi 25
4.1.1 TC05 numunesinin termal analiz sonuçları 25
4.1.2 TC05 numunesinin faz analizi sonuçları 28
4.1.3 TC05 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 29
4.2 TC10 ($0,90TeO_2$–$0,10CdO$) Numunesi 30
4.2.1 TC10 numunesinin termal analiz sonuçları 31
4.2.2 TC10 numunesinin faz analizi sonuçları 33
4.2.3 TC10 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 35
4.3 TC15 ($0,85TeO_2$–$0,15CdO$) Numunesi 35
4.3.1 TC15 numunesinin termal analiz sonuçları 36
4.3.2 TC15 numunesinin faz analizi sonuçları 38
4.3.3 TC15 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 40
4.4 TC17,5 ($0,825TeO_2$–$0,175CdO$) Numunesi 41
4.4.1 TC17,5 numunesinin termal analiz sonuçları 42
4.4.2 TC17,5 numunesinin faz analizi sonuçları 43
4.4.3 TC17,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 45
4.5 TC20 ($0,80TeO_2$–$0,20CdO$) Numunesi 46
4.5.1 TC20 numunesinin termal analiz sonuçları 46

4.5.2 TC20 numunesinin faz analizi sonuçları 48
4.5.3 TC20 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 49
4.6 TC22,5 (0,775TeO_2–0,225CdO) Numunesi 51
4.6.1 TC22,5 numunesinin termal analiz sonuçları 51
4.6.2 TC22,5 numunesinin faz analizi sonuçları 53
4.6.3 TC22,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 54
4.7 TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesi 55
4.7.1 TC25 numunesinin termal analiz sonuçları 56
4.7.2 TC25 numunesinin faz analizi sonuçları 57
4.7.3 TC25 numunesinin mikroyapı analizi sonuçları 59
4.8 TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesi 59
4.8.1 TC30 numunesinin termal analiz sonuçları 60
4.8.2 TC30 numunesinin faz analizi sonuçları 61
4.8.3 TC30 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 63
4.9 TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesi 64
4.9.1 TC33 numunesinin termal analiz sonuçları 64
4.9.2 TC33 numunesinin faz analizi sonuçları 66
4.9.3 TC33 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 67
4.10 TC35 (0,65TeO_2–0,35CdO) Numunesi 68
4.10.1 TC35 numunesinin termal analiz sonuçları 69
4.10.2 TC35 numunesinin faz analizi sonuçları 70
4.10.3 TC35 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 72
4.11 TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesi 72
4.11.1 TC37,5 numunesinin termal analiz sonuçları 73
4.11.2 TC37,5 numunesinin faz analizi sonuçları 74
4.11.3 TC37,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 76
4.12 TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesi 77
4.12.1 TC40 numunesinin termal analiz sonuçları 77
4.12.2 TC40 numunesinin faz analizi sonuçları 79
4.12.3 TC40 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 80
4.13 TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesi 81
4.13.1 TC42,5 numunesinin termal analiz sonuçları 82
4.13.2 TC42,5 numunesinin faz analizi sonuçları 83
4.13.3 TC42,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 85
4.14 TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesi 86
4.14.1 TC43,5 numunesinin termal analiz sonuçları 86
4.14.2 TC43,5 numunesinin faz analizi sonuçları 88
4.14.3 TC43,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 89
4.15 TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesi 90
4.15.1 TC45 numunesinin termal analiz sonuçları 91
4.15.2 TC45 numunesinin faz analizi sonuçları 92
4.15.3 TC45 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 94
4.16 TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) Numunesi 95
4.16.1 TC46 numunesinin termal analiz sonuçları 96
4.16.2 TC46 numunesinin faz analizi sonuçları 97
4.16.3 TC46 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 99
4.17 TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesi 100
4.17.1 TC47,5 numunesinin termal analiz sonuçları 101
4.17.2 TC47,5 numunesinin faz analizi sonuçları 102
4.17.3 TC47,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 104

4.18 TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesi 105
4.18.1 TC48,5 numunesinin termal analiz sonuçları 105
4.18.2 TC48,5 numunesinin faz analizi sonuçları 107
4.18.3 TC48,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 108
4.19 TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesi 109
4.19.1 TC50 numunesinin termal analiz sonuçları 110
4.19.2 TC50 numunesinin faz analizi sonuçları 111
4.19.3 TC50 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları 113
5. SONUÇLAR ve İRDELEMELER 115
5.1 TeO_2-CdO Sistemi % 0 – 33,3 mol CdO Bölgesi 115
5.1.1 Termal karakterizasyon 115
5.1.2 Yapısal karakterizasyon 119
5.2 TeO_2-CdO Sistemi % 33,3 – 50 mol CdO Bölgesi 122
5.2.1 Termal karakterizasyon 122
5.2.2 Yapısal karakterizasyon 127
5.3 TeO_2 – CdO Sistemi Genel Değerlendirme 129
5.4 8CdO·9TeO_2 Ara Kimyasal Bileşiğinin İncelenmesi 132
5.5 TeO_2 – CdO Sisteminde Cam Oluşumu 134
5.5.1 % 0 – 33,3 mol CdO bölgesi 134
5.5.2 % 33,3 – 50 mol CdO bölgesi 137
6. GENEL SONUÇLAR 139
KAYNAKLAR 143
ÖZGEÇMİŞ 149

KISALTMALAR

DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetresi
DTA : Diferansiyel Termal Analizi
EDS : Enerji Dispersif X-Işınları Spektrometresi
XRD : X-Işınları Kırınımı
ICDD : International Center for Diffraction Data
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA : Termogravimetrik Analiz
TC05 : ($0,95TeO_2 – 0,05$ CdO)
TC10 : ($0,90TeO_2 – 0,10$ CdO)
TC15 : ($0,85TeO_2 – 0,15$ CdO)
TC17,5 : ($0,825TeO_2 – 0,175$ CdO)
TC20 : ($0,80TeO_2 – 0,20$ CdO)
TC22,5 : ($0,775TeO_2 – 0,225$ CdO)
TC25 : ($0,75TeO_2 – 0,25$ CdO)
TC30 : ($0,70TeO_2 – 0,30$ CdO)
TC33 : ($0,67TeO_2 – 0,33$ CdO)
TC35 : ($0,65TeO_2 – 0,35$ CdO)
TC37,5 : ($0,625TeO_2 – 0,375$ CdO)
TC40 : ($0,60TeO_2 – 0,40$ CdO)
TC42,5 : ($0,575TeO_2 – 0,425$ CdO)
TC43,5 : ($0,565TeO_2 – 0,435$ CdO)
TC45 : ($0,55TeO_2 – 0,45$ CdO)
TC46 : ($0,54TeO_2 – 0,46$ CdO)
TC47,5 : ($0,525TeO_2 – 0,475$ CdO)
TC48,5 : ($0,515TeO_2 – 0,485$ CdO)
TC50 : ($0,50TeO_2 – 0,50$ CdO)
T_g : Cam geçiş sıcaklığı
T_c : Ekzotermik onset sıcaklığı
T_p : Ekzotermik pik sıcaklığı
T_e : Endotermik onset sıcaklığı
T_m : Endotermik pik sıcaklığı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Tellür Oksitin (TeO_2) Genel Özellikleri [29,30] 7
Çizelge 2.2 : Kadmiyum Oksitin (CdO) Genel Özellikleri [29] 7
Çizelge 3.1 : Deneylerde Kullanılan Bileşimler için Gerekli Toz Miktarları 11
Çizelge 4.1 : TC05 ($0,95TeO_2$–$0,05CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 27
Çizelge 4.2 : TC10 ($0,90TeO_2$–$0,10CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 33
Çizelge 4.3 : TC15 ($0,85TeO_2$–$0,15CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 38
Çizelge 4.4 : TC17,5 ($0,825TeO_2$–$0,175CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 43
Çizelge 4.5 : TC20 ($0,80TeO_2$–$0,20CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 47
Çizelge 4.6 : TC22,5 ($0,775TeO_2$–$0,225CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 52
Çizelge 4.7 : TC25 ($0,75TeO_2$–$0,25CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 57
Çizelge 4.8 : TC30 ($0,70TeO_2$–$0,30CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 61
Çizelge 4.9 : TC33 ($0,67TeO_2$–$0,33CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 65
Çizelge 4.10 : TC35 ($0,65TeO_2$–$0,35CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 70
Çizelge 4.11 : TC37,5 ($0,625TeO_2$–$0,375CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 74
Çizelge 4.12 : TC40 ($0,60TeO_2$–$0,40CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 78
Çizelge 4.13 : TC42,5 ($0,575TeO_2$–$0,425CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 83
Çizelge 4.14 : TC43,5 ($0,565TeO_2$–$0,435CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 87
Çizelge 4.15 : TC45 ($0,55TeO_2$–$0,45CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 92
Çizelge 4.16 : TC46 ($0,54TeO_2$–$0,46CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 97
Çizelge 4.17 : TC47,5 ($0,525TeO_2$–$0,475CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 102
Çizelge 4.18 : TC48,5 ($0,515TeO_2$–$0,485CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 106
Çizelge 4.19 : TC50 ($0,50TeO_2$–$0,50CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları 111
Çizelge 5.1 : Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları 116
Çizelge 5.2 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları 118
Çizelge 5.3 : Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları 123
Çizelge 5.4 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları 126
Çizelge 5.5 : TeO_2-CdO Sistemi % 0 – 33 mol CdO Bölgesi 134

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Amorf Malzemelerde Sıcaklık – Entalpi Değişim Grafiği 5
Şekil 2.2 : TeO_2 – CdO Kısmi Faz Diyagramı 9
Şekil 3.1 : Numune Hazırlama Aşaması..... 12
Şekil 3.2 : Termoanalitik Cihazı Temel Çalışma Prensibi 13
Şekil 3.3 : Termogravimetri Cihazı 14
Şekil 3.4 : Diferansiyel Termal Analiz Cihazı..... 14
Şekil 3.5 : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı..... 15
Şekil 3.6 : Termal Analiz Termogramı..... 16
Şekil 3.7 : PerkinElmer^{TM} Diamond TG/DTA Cihazı..... 17
Şekil 3.8 : X-ışınlarının Atom Düzlemlerinden Yansıması..... 18
Şekil 3.9 : Bruker^{TM} AXSD8 Advanced XRD Cihazı 20
Şekil 3.10 : Numune Elektron Etkileşim Diyagramı 21
Şekil 3.11 : JEOL^{TM} JSM 5410 SEM Cihazı..... 22
Şekil 3.12 : JEOLTM JSM 7000F SEM Cihazı 22
Şekil 4.1 : Döküm Sonrası TC05 ($0,95TeO_2$ – 0,05CdO) Numunesinin a) Camsı ve b) Opak Bölgenin Fotoğrafı..... 25
Şekil 4.2 : Döküm Sonrası TC05 ($0,95TeO_2$–0,05CdO) Numunesinde Camsı Bölgenin DTA Sonucu..... 26
Şekil 4.3 : Döküm Sonrası TC05 ($0,95TeO_2$–0,05CdO) Numunesinde Opak Bölgenin DTA Sonucu 26
Şekil 4.4 : Isıl İşlem Uygulanmış TC05 ($0,95TeO_2$–0,05CdO) Numunesinin DTA Sonucu..... 27
Şekil 4.5 : Döküm Sonrası TC05 ($0,95TeO_2$–0,05CdO) Numunesinin Cam Bölgesinin XRD Sonucu 28
Şekil 4.6 : Isıl İşlem Uygulanmış TC05 ($0,95TeO_2$ – 0,05CdO) Numunesinin XRD Sonucu 29
Şekil 4.7 : Isıl İşlem Uygulanmış TC05 ($0,95TeO_2$–0,05CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x..... 30
Şekil 4.8 : Döküm Sonrası TC10 ($0,90TeO_2$–0,10CdO) Numunesinin a) Camsı ve b) Opak Bölgenin Fotoğrafı..... 30
Şekil 4.9 : Döküm Sonrası TC10 ($0,90TeO_2$–0,10CdO) Numunesi Camsı Bölgenin DTA Sonucu..... 31
Şekil 4.10 : Döküm Sonrası TC10 ($0,90TeO_2$–0,10CdO) Numunesi Opak Bölgenin DTA Sonucu..... 32
Şekil 4.11 : Isıl İşlem Uygulanmış TC10 ($0,90TeO_2$ – 0,10CdO) Numunesinin DTA Sonucu..... 32
Şekil 4.12 : Döküm Sonrası TC10 ($0,90TeO_2$–0,10CdO) Numunesinin XRD Sonucu 34
Şekil 4.13 : Isıl İşlem Uygulanmış TC10 ($0,90TeO_2$ – 0,10CdO) Numunesinin XRD Sonucu..... 34
Şekil 4.14 : Isıl İşlem Uygulanmış TC10 (0,90TeO2–0,10CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x..... 35

Şekil 4.15 : Döküm Sonrası TC15 ($0,85TeO_2$–0,15CdO)Numunesinin a) Camsı ve b) Opak Bölgelerinin Fotoğrafı 36
Şekil 4.16 : Döküm Sonrası TC15 ($0,85TeO_2$–0,15CdO)Numunesinde Camsı Bölgenin DTA Sonucu 36
Şekil 4.17 : Döküm Sonrası TC15 ($0,85TeO_2$–0,15CdO)Numunesinde Opak Bölgenin DTA Sonucu 37
Şekil 4.18 : Isıl İşlem Uygulanmış TC15 ($0,85TeO_2$–0,15CdO) Numunesinin DTA Sonucu 38
Şekil 4.19 : Döküm Sonrası TC15 ($0,85TeO_2$–0,15CdO) Numunesinin XRD Sonucu 39
Şekil 4.20 : Isıl İşlem Uygulanmış TC15 ($0,85TeO_2$–0,15CdO) Numunesinin XRD Sonucu 40
Şekil 4.21 : Isıl İşlem Uygulanmış TC15 ($0,85TeO_2$ – 0,15CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x, d) 5000x 41
Şekil 4.22 : Döküm Sonrası TC17,5 ($0,825TeO_2$–0,175CdO) Numunesinin Fotoğrafı 41
Şekil 4.23 : Döküm Sonrası TC17,5 ($0,825TeO_2$–0,175CdO) Numunesi DTA Sonucu 42
Şekil 4.24 : Isıl İşlem Uygulanmış TC17,5 ($0,825TeO_2$–0,175CdO) Numunesinin DTA Sonucu 43
Şekil 4.25 : Döküm Sonrası TC17,5 ($0,825TeO_2$–0,175CdO) Numunesinin XRD Sonucu 44
Şekil 4.26 : Isıl İşlem Uygulanmış TC17,5 ($0,825TeO_2$–0,175CdO) Numunesinin XRD Sonucu 44
Şekil 4.27 : Isıl İşlem Uygulanmış TC17,5 ($0,825TeO_2$–0,175CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 1000x, d) 5000x 45
Şekil 4.28 : Döküm Sonrası TC20 ($0,80TeO_2$–0,20CdO) Numunesinin Fotoğrafı 46
Şekil 4.29 : Döküm Sonrası TC20 ($0,80TeO_2$–0,20CdO) Numunesi DTA Sonucu 46
Şekil 4.30 : Isıl İşlem Uygulanmış TC20 ($0,80TeO_2$–0,20CdO) Numunesinin DTA Sonucu 47
Şekil 4.31 : Döküm Sonrası TC20 ($0,80TeO_2$–0,20CdO) Numunesinin XRD Sonucu 48
Şekil 4.32 : Isıl İşlem Uygulanmış TC20 ($0,80TeO_2$–0,20CdO) Numunesinin XRD Sonucu 49
Şekil 4.33 : Isıl İşlem Uygulanmış TC20 ($0,80TeO_2$–0,20CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 200x, c) 500x, d) 1000x, e) 1000x, f) 5000x 50
Şekil 4.34 : Döküm Sonrası TC22,5 ($0,775TeO_2$–0,225CdO) Numunesinin Fotoğrafı 51
Şekil 4.35 : Döküm Sonrası TC22,5 ($0,775TeO_2$–0,225CdO) Numunesi DTA Sonucu 51
Şekil 4.36 : Isıl İşlem Uygulanmış TC22,5 ($0,775TeO_2$–0,225CdO) Numunesinin DTA Sonucu 52
Şekil 4.37 : Döküm Sonrası TC22,5 ($0,775TeO_2$–0,225CdO) Numunesinin XRD Sonucu 53
Şekil 4.38 : Isıl İşlem Uygulanmış TC22,5 ($0,775TeO_2$–0,225CdO) Numunesinin XRD Sonucu 54
Şekil 4.39 : Isıl İşlem Uygulanmış TC22,5 ($0,775TeO_2$–0,225CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 200x ve c) 5000x 55

Şekil 4.40 : Döküm Sonrası TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesinin Fotoğrafı 55
Şekil 4.41 : Döküm Sonrası TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesi DTA Sonucu 56
Şekil 4.42 : Isıl İşlem Uygulanmış TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesinin DTA Sonucu 57
Şekil 4.43 : Döküm Sonrası TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesinin XRD Sonucu 58
Şekil 4.44 : Isıl İşlem Uygulanmış TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesinin XRD Sonucu 58
Şekil 4.45 : Isıl İşlem Uygulanmış TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 500x 59
Şekil 4.46 : Döküm Sonrası TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesinin Fotoğrafı 60
Şekil 4.47 : Döküm Sonrası TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesi DTA Sonucu 60
Şekil 4.48 : Isıl İşlem Uygulanmış TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesinin DTA Sonucu 61
Şekil 4.49 : Döküm Sonrası TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesinin XRD Sonucu 62
Şekil 4.50 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesinin XRD Sonucu 62
Şekil 4.51 : Isıl İşlem Uygulanmış TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 500x, c) 1000x 63
Şekil 4.52 : Döküm Sonrası TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesinin Fotoğrafı 64
Şekil 4.53 : Döküm Sonrası TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesi DTA Sonucu 64
Şekil 4.54 : Isıl İşlem Uygulanmış TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesinin DTA Sonucu 65
Şekil 4.55 : Döküm Sonrası TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesinin XRD Sonucu 66
Şekil 4.56 : Isıl İşlem Uygulanmış TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO)Numunesinin XRD Sonucu 67
Şekil 4.57 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 500x, c) 1000x 68
Şekil 4.58 : Döküm Sonrası TC35 (0,65TeO2–0,35CdO) Numunesinin Fotoğrafı 68
Şekil 4.59 : Döküm Sonrası TC35 (0,65TeO_2–0,35CdO) Numunesi DTA Sonucu 69
Şekil 4.60 : Isıl İşlem Uygulanmış TC35 (0,65TeO_2–0,35CdO) Numunesinin DTA Sonucu 70
Şekil 4.61 : Döküm Sonrası TC35 (0,65TeO_2–0,35CdO) Numunesinin XRD Sonucu 71
Şekil 4.62 : Isıl İşlem Uygulanmış TC35 (0,65TeO_2–0,35CdO) Numunesinin XRD Sonucu 71
Şekil 4.63 : Isıl İşlem Uygulanmış TC35 (0,65TeO_2–0,35CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 500x, c) 1000x, d) 5000x 72
Şekil 4.64 : Döküm Sonrası TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesinin Fotoğrafı 73

Şekil 4.65 : Döküm Sonrası TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesi DTA Sonucu 73
Şekil 4.66 : Isıl İşlem Uygulanmış TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesinin DTA Sonucu 74
Şekil 4.67 : Döküm Sonrası TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesinin XRD Sonucu 75
Şekil 4.68 : Isıl İşlem Uygulanmış TC37,5 (0,625TeO_2 –0,375CdO) Numunesinin XRD Sonucu 75
Şekil 4.69 : Isıl İşlem Uygulanmış TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 75x, b) 200x ve c) 1000x 76
Şekil 4.70 : Döküm Sonrası TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesinin Fotoğrafı 77
Şekil 4.71 : Döküm Sonrası TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesi DTA Sonucu 77
Şekil 4.72 : Isıl İşlem Uygulanmış TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesinin DTA Sonucu 78
Şekil 4.73 : Döküm Sonrası TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesinin XRD Sonucu 79
Şekil 4.74 : Isıl İşlem Uygulanmış TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesinin XRD Sonucu 80
Şekil 4.75 : Isıl İşlem Uygulanmış TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 500x, c) 1000x, d) 5000x 81
Şekil 4.76 : Döküm Sonrası TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesinin Fotoğrafı 81
Şekil 4.77 : Döküm Sonrası TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesi DTA Sonucu 82
Şekil 4.78 : Isıl İşlem Uygulanmış TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesinin DTA Sonucu 83
Şekil 4.79 : Döküm Sonrası TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesinin XRD Sonucu 84
Şekil 4.80 : Isıl İşlem Uygulanmış TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesinin XRD Sonucu 84
Şekil 4.81 : Isıl İşlem Uygulanmış TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x 85
Şekil 4.82 : Döküm Sonrası TC43,5 (0,565TeO2–0,435CdO) Numunesinin Fotoğrafı 86
Şekil 4.83 : Döküm Sonrası TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesi DTA Sonucu 86
Şekil 4.84 : Isıl İşlem Uygulanmış TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesinin DTA Sonucu 87
Şekil 4.85 : Döküm Sonrası TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesinin XRD Sonucu 88
Şekil 4.86 : Isıl İşlem Uygulanmış TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesinin XRD Sonucu 89
Şekil 4.87 : Isıl İşlem Uygulanmış TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x 90
Şekil 4.88 : Döküm Sonrası TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesinin Fotoğrafı 90
Şekil 4.89 : Döküm Sonrası TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesi DTA Sonucu 91

Şekil 4.90 : Isıl İşlem Uygulanmış TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesinin DTA Sonucu 92
Şekil 4.91 : Döküm Sonrası TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesinin XRD Sonucu 93
Şekil 4.92 : Isıl İşlem Uygulanmış TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesinin XRD Sonucu 94
Şekil 4.93 : Isıl İşlem Uygulanmış TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x 95
Şekil 4.94 : Döküm Sonrası TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) Numunesinin Fotoğrafı 95
Şekil 4.95 : Döküm Sonrası TC46 (0,54TeO2–0,46CdO) Numunesi DTA Sonucu 96
Şekil 4.96 : Isıl İşlem Uygulanmış TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) Numunesinin DTA Sonucu 97
Şekil 4.97 : Döküm Sonrası TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) Numunesinin XRD Sonucu 98
Şekil 4.98 : Isıl İşlem Uygulanmış TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) Numunesinin XRD Sonucu 99
Şekil 4.99 : Isıl İşlem Uygulanmış TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 200x, c) 1000x, d) 2500x 100
Şekil 4.100 : Döküm Sonrası TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesinin Fotoğrafı 100
Şekil 4.101 : Döküm Sonrası TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesi DTA Sonucu 101
Şekil 4.102 : Isıl İşlem Uygulanmış TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesinin DTA Sonucu 102
Şekil 4.103 : Döküm Sonrası TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesinin XRD Sonucu 103
Şekil 4.104 : Isıl İşlem Uygulanmış TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesinin XRD Sonucu 103
Şekil 4.105 : Isıl İşlem Uygulanmış TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x 104
Şekil 4.106 : Döküm Sonrası TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesinin Fotoğrafı 105
Şekil 4.107 : Döküm Sonrası TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesi DTA Sonucu 105
Şekil 4.108 : Isıl İşlem Uygulanmış TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesinin DTA Sonucu 106
Şekil 4.109 : Döküm Sonrası TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesinin XRD Sonucu 107
Şekil 4.110 : Isıl İşlem Uygulanmış TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesinin XRD Sonucu 108
Şekil 4.111 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x 109
Şekil 4.112 : Döküm Sonrası TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesinin Fotoğrafı 109
Şekil 4.113 : Döküm Sonrası TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesi DTA Sonucu 110
Şekil 4.114 : Isıl İşlem Uygulanmış TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesinin DTA Sonucu 111

Şekil 4.115 : Döküm Sonrası TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesinin XRD Sonucu 112
Şekil 4.116 : Isıl İşlem Uygulanmış TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesinin XRD Sonucu 112
Şekil 4.117 : Isıl İşlem Uygulanmış TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x 113
Şekil 5.1 : (1−*x*)TeO_2 – *x*CdO Formülü Gereğince Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonucu 116
Şekil 5.2 : (1−*x*)TeO_2 – *x*CdO Formülü Gereğince 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları 118
Şekil 5.3 : (1−*x*)TeO_2 – *x*CdO Formülü Gereğince Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları 120
Şekil 5.4 : (1−*x*)TeO_2 – *x*CdO Formülü Gereğince 550 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları 121
Şekil 5.5 : (1−*x*)TeO_2 – *x*CdO Formülü Gereğince Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonucu 123
Şekil 5.6 : (1−*x*)TeO_2 – *x*CdO Formülü Gereğince 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları 125
Şekil 5.7 : (1−*x*)TeO_2 – *x*CdO Formülü Gereğince Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları 127
Şekil 5.8 : (1−*x*)TeO_2 – *x*CdO Formülü Gereğince 550 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları 128
Şekil 5.9 : TeO_2–CdO Faz Diyagramı ve Isıl İşlemli Numunelerin Termal Analiz Sonuçları 130
Şekil 5.10 : 550 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış *x* = 0,33 – 0,475 – 0,50 Bileşimindeki Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları 130
Şekil 5.11 : Düzenlenmiş Yeni TeO_2 – CdO Faz Diyagramı 132
Şekil 5.12 : Döküm Sonrası ve Isıl İşlemli TC47,5 (0,525TeO_2 – 0,475CdO) Numunelerinin Karşılaştırmalı DTA Sonucu 133
Şekil 5.13 : Döküm Sonrası ve Isıl İşlemli TC47,5 (0,525TeO_2 – 0,475CdO) Numunelerinin Karşılaştırmalı XRD Sonucu 133
Şekil 5.14 : Döküm Sonrası TC10 (0,90TeO_2 – 0,10CdO) Numunesinin Isıl İşlem Sıcaklıkları 135
Şekil 5.15 : Döküm Sonrası ve Isıl İşlemli TC10 (0,90TeO_2 – 0,10CdO) Numunelerinin Karşılaştırmalı XRD Sonucu 136

TeO_2 – CdO SİSTEMİNDE FAZ DENGELERİNİN TESPİTİ ve SİSTEMİN TERMODİNAMİK – YAPISAL – MİKROYAPISAL İNCELENMESİ

ÖZET

Tellür oksit (TeO_2) esaslı camlar sahip oldukları düşük cam geçiş ve ergime sıcaklığı, yüksek kırıcılık indeksi, düşük saçılma değeri, iyi derecede kızılötesi geçirgenliği ve düşük fonon enerjisi gibi özellikleri ile silikat, borat ve fosfat esaslı camlar ile karşılaştırıldıklarında optik ve fotonik uygulamalar için daha elverişlidir. Bu camlar sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle lazerlerde, optik kuvvetlendiricilerde, sensörlerde ve optik veri depolama uygulamalarında kullanılmaktadır. TeO_2 normal soğutma koşullarında tek başına cam yapısı oluşturma kabiliyetine sahip olmamasına karşın ağ yapısını bozmak üzere eklenen alkali, halojenür, ağır veya geçiş metal oksitleri gibi ikincil bileşenler sayesinde cam yapmaktadır. Lazer uygulamalarında camlarda aranan en temel özellik yüksek optik yoğunluklarda açığa çıkan ısıya karşı termal dayanımdır. Bir geçiş metal oksidi olan CdO'nun ikinci bileşen olarak seçilmesinin nedeni bulunduğu sistemin termal kararlılığını oluşturduğu kovalent bağlar ile arttırmasıdır.

Bu çalışmada TeO_2 – CdO ikili sisteminin termal, yapısal ve mikroyapısal karakterizasyonu ile sistemde dengede olan fazların tespiti gerçekleştirilmiştir. Ayrıca TeO_2 – CdO ikili sisteminin cam yapma bileşim aralığı incelenmiş ve cam yapının kristalizasyon davranışı belirlenmiştir. Lazer ve optik uygulamalarda geniş kullanım alanı bulan tellürit esaslı sistemler içinden bu sistemin seçilmesinin temel nedeni literatürde bu sistem üzerine yapılan az sayıda çalışma bulunması ve yapılan çalışmalarda sistemde dengede olan fazlar üzerine çelişkiler bulunmasıdır.

Deneysel çalışmalarda, on dokuz farklı bileşimdeki numuneler; $(1-x)TeO_2 - xCdO$ formülü gereğince 0,05 – 0,50 mol yüzdesi aralığında hazırlanmıştır. Bu amaçla, yüksek saflıktaki tozlar, belirlenen bileşimlerde, homojen olarak agat havan içerisinde karıştırılmıştır. Kapaklı platin pota içerisine yerleştirilen karışımlar, 800 - 850 °C'deki fırında, 30 dakika boyunca bekletildikten sonra fırından çıkarılıp suda su verilerek hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Döküm sonrası elde edilen numunelerin termal ve yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir. Termal analiz sonuçlarına dayanarak ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanarak numunelerin termal dengeye ulaşmaları sağlanmıştır. Isıl işlem sonrası numuneler yeniden termal ve yapısal olarak karakterize edilmiş ve mikroyapıları incelenmiştir. Gerçekleştirilen DTA, XRD ve SEM çalışmaları sonucu termal olarak dengede olan fazlar tespit edilmiş, cam yapma bileşim aralığı belirlenmiştir. Literatürde bulunan sistemde faz dengeleri üzerine çelişkilere ışık tutulmuş ve elde edilen sonuçlar yardımıyla TeO_2 – CdO faz diyagramı %50 CdO bileşimine kadar olan bölge yeniden düzenlenmiştir.

Döküm sonrası elde edilen numunelerden $0,05 \leq x \leq 0,15$ bileşimlerinin, uygulanan soğutma koşullarında cam yaptığı tespit edilmiştir. Isıl işlemli numunelere uygulanan faz ve mikroyapı analizlerine göre; $0,05 \leq x \leq 0,33$ bileşimlerinde α-TeO_2 (paratellürit) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ fazlarının, $0,33 \leq x \leq 0,475$ bileşim aralığında

monoklinik $CdTe_2O_5$ ve $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazlarının ve $0{,}475 \leq x \leq 0{,}50$ bileşim aralığında ise $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ve monoklinik $CdTeO_3$ fazlarının dengede olduğu belirlenmiştir. Sistemdeki ilk ötektik reaksiyon (sıvı → α-TeO_2 (paratellürit) + monoklinik $CdTe_2O_5$) onset sıcaklık değeri 642 ±1 °C, ikinci ötektik reaksiyon (sıvı → monoklinik $CdTe_2O_5$ + $8CdO{\cdot}9TeO_2$) onset sıcaklık değeri 692 ±2 °C olarak tespit edilmiştir. $8CdO{\cdot}9TeO_2$ arabileşiğinin anormal ergiyen bir bileşik olup; 715 ±5 °C'de gözlemlenen peritektik reaksiyon sonucu sıvı ile $CdTeO_3$ fazına ayrıştığı saptanmıştır. $CdTeO_3$ fazına ait iki adet dönüşüm reaksiyonu yapılan termal analizlerde 688 ve 739 °C'de belirlenmiştir.

PHASE STUDIES and THERMODYNAMIC – STRUCTURAL – MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION of TeO_2 – CdO SYSTEM

SUMMARY

Tellurium oxide (TeO_2) based glasses are more convenient for optic and photonic applications than silicate, borate and phosphate glasses according to their low glass transition and melting temperature, high refractive index, low dispersion value, good infrared transmission and low phonon energy. TeO_2 glasses use in lasers, optical amplifications, sensors and optical data storage applications due to their desirable properties. TeO_2 is a conditional glass former it does not have ability to form glass under normal cooling conditions but addition of a secondary component increases the glass forming tendency. The main draw back of the tellurite glasses in laser application is thermal damage of the glass medium during high optical intensity applicaitons. In order to prevent this situation CdO was selected as a secondary component since the addition of CdO into glasses increases the thermal stability by introducing covalent bonds in the structure.

Equilibrium of the existing phases in the TeO_2 – CdO binary system were investigated by thermal, structural and microstructural characterization techniques. Also glass forming composition range studied and crystallization behavior of the glass determined. In the literature; there are few study for investigating the existing phases in the TeO_2-CdO system; which are not a systematical investigations and also there is a conflict on an existing phases near 50% mol CdO composition in the system; for these reasons this system was selected to study.

In the experimental studies, nineteen different sample composition prepared with the compositions of $(1\text{-}x)TeO_2 + xCdO$, where $x = 0.05 – 0.50$ in molar ratio. High purity powders were mixed homogeneously in a agate mortar with given compositions. Powder batches of 5g size were melted in platinum crucible with a closed lid at 800 – 850 °C, waited for 30 minutes and then molten samples removed from furnace, quench in a water bath. Thermal and structural characterization of the as-cast samples was carried out. According to the DTA results, as-cast samples were heat-treated above the exothermic peaks at 550 °C for 24 hours in order to obtain thermal equilibrium. Thermal (DTA), phase (XRD) and microstructural (SEM) investigations were carried out on heat-treated samples. Thermal equilibrium of the phases existed in the system was studied with investigation of glass forming region. Confliction on existed phases in the system enlightened with obtained data's from this study and TeO_2 – CdO binary phase diagram modified.

Glass formation was determined on as-cast samples with the composition of $0,05 \leq x \leq 0,15$, under applied cooling conditions. According to phase and microstructure investigations on heat-treated samples equilibrium of the phases found for α-TeO_2 and $CdTe_2O_5$ at $0,05 \leq x \leq 0,33$, $CdTe_2O_5$ and $8CdO{\cdot}9TeO_2$ at $0,33 \leq x \leq 0,475$ and $8CdO{\cdot}9TeO_2$ and $CdTeO_3$ at $0,475 \leq x \leq 0,50$ composition range in the TeO_2 – CdO binary system. The first and the second eutectic reaction onset temperature values were observed at 642 ±1 and 692 ±2 °C respectively. $8CdO{\cdot}9TeO_2$ intermediate

compound melts incongruently by separating into liquid and $CdTeO_3$ phase as a result of peritectic reaction occurred at 715 ±5 °C. Two phase transition reactions, which are related to $CdTeO_3$ phase, were observed at 688 and 739 °C respectively.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Samuel F. B. Mors tarafından 1838 yılında telgrafın icat edilmesi, elektrik sinyalleri yardımıyla iletişim çağını başlatmıştır. İzleyen yıllarda açık alanda radyo ve televizyon sinyalleri, uydu hatları gibi birçok yeni iletişim yolları keşfedilmiş ve kullanılmaya başlamıştır. Ancak gelişen teknolojiyle birlikte bir noktadan başka bir noktaya aktarılan bilgi kapasitesini arttırma ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Birim zamanda iletilen bilgi kapasitesi başka bir deyişle bant genişliğinin arttırılmasının yolu araştırılmıştır. 1960'lı yıllarda doğrusal ve güçlü bir ışık kaynağı olan lazerin keşfi ve teknolojide kaydedilen gelişmeler ışığında bilgi iletimi alanında optik iletişim çağı başlamıştır[1-4].

1880 yılında Alexander Graham Bell tarafından temelleri atılan optik haberleşme sistemlerinde bilgi elektromanyetik bir sinyal olan ışık aracılığıyla klavuzlayıcı bir ortam içerisinde bir noktadan başka bir noktaya iletilmektedir[1,3].

Optik iletişim sistemlerinin en önemli elemanı klavuzlayıcı ortam görevi gören optik fiberdir. Optik fiber içinde ışığın iletilmesi olayı toplam iç yansıma prensibine dayandığından, optik fiberlerde silika camlar gibi yüksek kırıcılık indisli malzemeler kullanılmaktadır[1].

Optik cam fiberlerin tercih edilmesinin en temel sebebi iletişim sistemlerinde kullanılan bakır kablolarla karşılaştırıldığında, uzun iletim mesafesi, bant genişliği, hafif ve küçük boyutları, düşük maliyeti ve düşük gürültü gibi üstün özelliklere sahip olmalarıdır[2].

Yapılan çalışmalar, optik fiberlerin çalıştığı en uygun dalgaboyunun ışığın soğrulması ve saçılması gibi durumlar nedeniyle gerçekleşen güç kayıplarının en az gerçekleştiği 1,3 ve 1,55 μm olduğunu göstermiştir[1,2].

Fiber içinde gerçekleşen soğrulma, saçılma ve ışıma gibi durumlar sinyal şiddetlerinde azalmaya sebep olduğunudan belli aralıklarla sinyallerin kuvvetlendirilmesi gerekmekte bu nedenle fiber optik hatlarda optik kuvvetlendirici olarak adlandırılan sinyal kuvvetlendiren cihazlar kullanılmaktadır[5].

Fiber içinde gerçekleşen soğrulma, saçılma ve ışıma gibi durumlar sinyal şiddetlerinde azalmaya sebep olduğunudan belli aralıklarla sinyallerin kuvvetlendirilmesi gerekmekte bu nedenle fiber optik hatlarda optik kuvvetlendirici olarak adlandırılan sinyal kuvvetlendiren cihazlar kullanılmaktadır[5].

Cam lazer malzemelerin geliştirilmesi sonucu fiber lazer kuvvetlendiricilerin üretilmesiyle optik sinyaller yükselticinin katkılandırılmış fiberi içinde yol alırken katkılandırılan aktif iyonlar (geçiş metal oksitleri veya nadir toprak elementleri) ile etkileşime girerek lazer ışıma prensibi sonucu eşzamanlı olarak kuvvetlendirilirler[6].

Optik iletişim sistemlerinde optik kazanç ortamı olarak erbiyum (Er^{3+}) katkılı silika esaslı cam malzemeler C ve L bandında (1,33 ve 1,5μm) düşük kayıplarından ötürü yükseltme uygulamalarında kullanılmaktadır[4,7,8].

Silika esaslı optik yükselticiler üzerine yapılan incelemeler sonucu çapraz geçişler ve çoklu fonon sönümlenmeleri gibi ışımasız geçişler sebebiyle ışımalı geçiş olasılıklarını düştüğü belirlenmiştir. Nadir toprak elementlerinin silika cam matris içinde çözünürlülüğünün iyi olmaması sebebiyle kümelenmeler olmakta bu durum kümelenen aktif iyonlar arasında çapraz sönümlenmelere neden olmaktadır. Ayrıca silika esaslı camların fonon enerjilerinin diğer oksit esaslı camlara göre daha yüksek olması sebebiyle çoklu fonon sönümlenmeleri de gerçekleşmektedir[9-12].

Tellür esaslı camlar, kızılötesi bölgede yüksek geçirgenlik, nadir toprak elementleri ile kümelenme olmadan yüksek oranlarda katkılandırılma ve yüksek kimyasal dayanım özelliklerine sahiptir. Ağır metal oksit içeren cam sistemlerinde ise cam kararlılık ve kırıcılık indislerinde artış söz konusudur. Buna ek olarak düşük fonon enerjisine sahip olmaları nadir toprak elementi ile katkılandırıldıklarında ışımalı geçiş olasılıklarını arttırmaktadır[4,7,8,12-14].

Ayrıca silikat, borat ve fosfat camları ile karşılaştırıldığında TeO_2 esaslı camlar sahip olduğu termal kararlılığı, kimyasal direnci, yüksek kırıcılık indisi, düşük fonon enerjisi ve kızılötesi bölgede geçirgenlik gibi üstün özelliklerden ötürü optik ve fotonik araştırma alanlarında avantajlı durumdadır [14-21].

Sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı birçok araştırmaya konu olan TeO_2 tek başına cam yapma kabiliyetine sahip olmadığından koşullu bir cam yapıcıdır. Bu

nedenle yapısına düzenli kristal yapısını bozacak ikinci bir bileşenin az miktarda katılması ile cam formu alabilmektedir[16-18,22].

Optik uygulamalar için telürit camların cam geçiş sıcaklığının (T_g) düşük olması yüksek optik şiddetlerde kısıtlayıcı bir durum teşkil ettiğinden geçiş metali oksitlerinin katkısı camların yumuşama sıcaklığını ve cam kararlılığını yükseltmektedir[4,8,12]. Bulunduğu sistemde kovalent bağlar oluşturması ve katılaşma süresini kısaltmasından ötürü bir geçiş metal oksidi olan CdO bu çalışmada ikinci bileşen olarak sisteme eklenmiştir[23].

TeO_2–CdO ikili sistemi üzerine literatürde sayılı birkaç çalışma mevcuttur. 1978 yılında Robertson ve diğ. tarafından gerçekleştirilen çalışmada sistemde bulunan ara bileşik fazları tek kristal olarak elde edilip, elektronik uygulamalar için bu kristallerin özellikleri incelenmiş ve TeO_2–CdO ikili faz diyagramı oluşturulmuştur[24].

Gospodinov ve diğ. TeO_2–CdO sisteminde bulunan $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ ara bileşiklerinin molar ısı kapasitelerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini incelemiştir[25].

Komatsu ve diğ. tarafından PbO–CdO–TeO_2 üçlü sisteminde cam oluşumunu incelemiş olup elde edilen cam numunelerin raman saçılma spektrumları ile optik özelliklerini karakterize etmişlerdir. Yapıtıkları çalışmada $90TeO_2$–10CdO bileşimindeki numunenin kısmi cam oluşumu gösterdiğini tespit etmişlerdir[23].

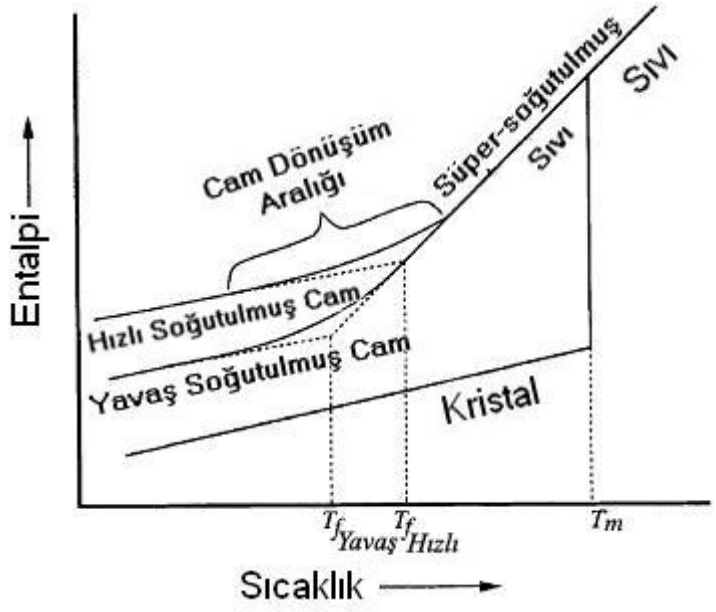
Zayas ve diğ. tarafından ise ZnO – CdO – TeO_2 üçlü sisteminde cam oluşum bölgeleri tespit edilirken sistemdeki ikili alt oksit fazları incelenmiş ve bu fazlara ait kristal yapılar X-ışını kırınım tekniği ve raman spektroskopisi ile incelenmiştir[26].

Bu tez çalışmasında, optik ve özellikle lazer uygulamalarda kullanım alanı bulan TeO_2 esaslı camlarda CdO katkısının ikili sistem üzerindeki termal ve yapısal etkilerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Çalışma kapsamında literatürde TeO_2–CdO ikili sistemi üzerine detaylı ve sistematik bir çalışma bulunmaması ve sistemde dengede olan fazlar ile ilgili çelişkilerin olması nedeniyle sistem termal, yapısal ve mikroyapısal olarak detaylı bir şekilde incelenerek, cam yapma aralığı belirlenecek ve dengedeki fazlar saptanarak mevcut faz diyagramı güncellenecektir.

2. TELLÜR OKSİT ESASLI CAMLAR

Camlar, çeşitli uygulama alanlarında değişik şekil ve boyutta üretilebilmeleri , yüksek homojen özellik göstermeleri ve eklenen değişik bileşenler yardımı ile özelliklerinin kontrol edilebilmesi nedeniyle tercih sebebi olmaktadır. Klasik cam üretim yöntemi ergitme ve hızlı soğutma tekniği olsada bu yöntem dışında buhar fazından biriktirme, sol-jel ve nötron ışıması gibi yöntemlerle de cam elde edilmektedir. Camlar amorf yapılı katı olmalarından ötürü uzun mesafeli düzenli yapıya sahip değildirler, simetrik düzenli yapıda olmamalarından ötürü camlarda düzgün X-ışını kırınım elde edilememekte ve belli bir sıcaklıkta viskoz sıvıdan katı cama geçme veya başka bir ifadeyle cam geçiş reaksiyonu sergilemektedirler[9,27].

Ergime sıcaklığı üzerinde sıvı durumda olan bir malzemeyi ergime sıcaklığı altına indirdiğimizde düzenli atom dizilimine veya düşük enerjili kararlı duruma geçmek üzere atomlar düzenlenecek ve kristal yapı oluşturacaktır. Ancak kristalizasyona izin vermeden hızlı olarak soğutulduğunda süper soğutulmuş sıvı elde edilir. Sistem yine dengeye gelmeye çalışacak ancak artan viskozite sebebiyle atomik hareketler kinetik olarak engellenecektir.



Şekil 2.1 : Amorf Malzemelerde Sıcaklık – Entalpi Değişim Grafiği [27].

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere kristallenmede gözlemlenen entalpideki ani düşüş süpersoğutulmuş sıvıda entalpide sadece sapma olarak gözlemlenir ve bu sapma düşen sıcaklıkla beraber viskozitenin artması sonucu 10^{14} dPa civarına donmuş sıvının ısı kapasitesi etkisiyle tekrar kararlı bir duruma geçer.. Sapmanın gerçekleştiği bu bölge cam dönüşüm bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Yüksek viskozite hiçbir yerel atomik düzenlenmeye imkan tanınmadığından yapı artık katı ve kırılgan özellikli cam formu almıştır[9,27]. Camlar uzun mesafeli düzenli yapı göstermemesi sebebiyle serbest enerjileri düzenli duruma göre daha yüksektir. Camların kristalizasyonu çekirdeklenme ve kristal büyüme mekanizması ile gerçekleşmekte olup iki durum arasındaki serbest enerji farkı kristalizasyon reaksiyonlarının itici gücüdür[9]. Bu nedenle termal analiz esnasında cam fazın kristalizasyonu ekzotermik bir reaksiyon olarak gözlemlenmektedir.

2.1 Tellür Oksit (TeO_2) ve Kadmiyum Oksit (CdO)

Tellür Oksit (TeO_2)

Tellür (Te) elementi, metaller ile ametaller arasında geçiş pozisyonunda bulunmasınından ötürü kazandığı kimyasal özellikler nedeniyle özel bir öneme sahiptir. Tellür oksit (TeO_2) Te elementinin kararlı oksit formu olup, sergilediği kararlılıktan ötürü gerek kristal gerekse cam formu ile birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir[28].

TeO_2'nin piezoelektrik ve fotoelastik özellikleri 1968'de Schweppe ve 1969'da Uchida ile Ohmachi tarafından incelenmiştir; TeO_2'nin düşük akustik kayba ve yüksek kırılma indisine sahip olduğunu 1976'da Podmaniczky ve 1972'de Warner tarafından saptamış ve lazer ışık modülatörleri için bu malzemenin uygun olabileceği kanısına varılmıştır[28].

1946 yılında Stehlik ve Balak gerçekleştirdikleri X-ışını analizi sonucunda TeO_2'nin kristal yapısının tetragonal yapıya sahip α-TeO_2 (paratellürit) olduğunu keşfetmiştir. 1967 yılında Beyer TeO_2'nin iki farklı formu olan tetragonal α-TeO_2 ve orthorombik β-TeO_2'yi detaylı olarak karşılaştırmıştır. 1968 yılında gerçekleştirilen kapsamlı X-ışını analizleri ile Lanqvist α-TeO_2'nin yapısı üzerine bilgileri detaylandırmıştır[28].

Yapılan çalışmalar sonucu TeO_2'nin renksiz tetragonal α-TeO_2 (paratellürit) ve sarı ortorombik β-TeO_2 (mineral tellürit) kristal yapılarında bulunduğu bilinmektedir.

Fakat daha sonra Blanchandin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada TeO_2'nin kararlı formları dışında, yarı kararlı olan δ-TeO_2 ve γ-TeO_2 formlarının da mevcut olduğu gerçekleştirilen X-ışınları analiz yöntemiyle tespit edilmiştir [17].

Tellür oksit easaslı camlar göstermiş oldukları benzersiz özellikler sebebiyle algılayıcılarda, lazerlerde, optik kuvvetlendiricilerde ve doğrusal olmayan optik cihazlar gibi yeni uygulama alanları konusunda değerlendirilmektedir[23,28].

Çizelge 2.1 : Tellür Oksitin (TeO_2) Genel Özellikleri [29,30]

Molekül Ağırlığı (g)	159,60
Kristal Yapısı	Tetragonal
Yoğunluk (g/cm^3)	5,75
Ergime Sıcaklığı (°C)	733
Suda Çözünürlük	Yok
Renk	Beyaz
Geçirgenlik Aralığı (µm)	0,33–5,00
Termal İletkenlik (mW/cmK)	30

Kadmiyum Oksit (CdO)

Kadmiyum oksit termal olarak kararlı çözünmeyen bir kadmiyum kaynağı olup cam, optik ve seramik uygulamalarında kullanılmaktadır[29,31]. Ayrıca CdO batarya elektrotlarında kullanılmakla beraber plastik ve nitril kauçuklarında ısıl dayanımı arttırmada yararlanılmaktadır. İki farklı formu bulunan CdO'in alfa formu renksiz amorf toz olup, beta formu kızıl kahve renginde kristalin yapıdadır.

Çizelge 2.2 : Kadmiyum Oksitin (CdO) Genel Özellikleri [29]

Molekül ağırlığı (g)	128,41
Yoğunluk (g/cm^3)	8,15
Ayrışma Sıcaklığı (°C)	900
Suda Çözünürlük	Yok
Renk	Kızıl Kahve

2.2 Tellür Esaslı Camların İncelenmesi

TeO_2 camları üzerine 150 yılı aşkın süredir çalışmalar sürdürülmektedir ancak yapılan ilk sistematik çalışma Stanworth tarafından 1952 yılında gerçekleştrilmiştir. 1952 yılında yapılan çalışma Te katyonunun elektronegativite değerini diğer cam yapan oksit katyonların (Si, B, P, Ge, As, ve Sb) değerleri ile karşılaştırmış ve cam oluşturma kabiliyetine sahip olduğunu göstermiştir[19,15].

TeO_2 tek başına cam yapma kabiliyetine sahip olmadığından koşullu bir cam yapıcıdır. Bu nedenle yapısına düzenli kristal yapısını bozacak ikinci bir bileşenin (ağır metal, alkali oksitleri veya halojenür gibi) az miktarda katılması ile bağlanmamış oksijen bölgeleri oluşturarak cam formu alabilmektedir[16,22,32,33].

TeO_2 esaslı camlar sahip olduğu yüksek kırıcılık indisi (n≈2), termal kararlılığı, kimyasal direnci, düşük fonon enerjisi (≈750cm^{-1}), geniş geçirgenlik aralığı (0,35–6μm) ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan hassaslığı gibi üstün özelliklerden ötürü silikat, borat ve fosfat camları ile karşılaştırıldığında optik ve fotonik araştırma alanlarında avantajlı durumdadır. Tellür oksit esaslı camlar, sahip oldukları bu üstün özelliklerden dolayı; lazerlerde, optik modülatörlerde, doğrusal olmayan optik cihazlarda, optik veri depolamada, sensörlerde, optik ekranlarda ve spektroskopik uygulamalara uygun malzemelerdir[14-21,34].

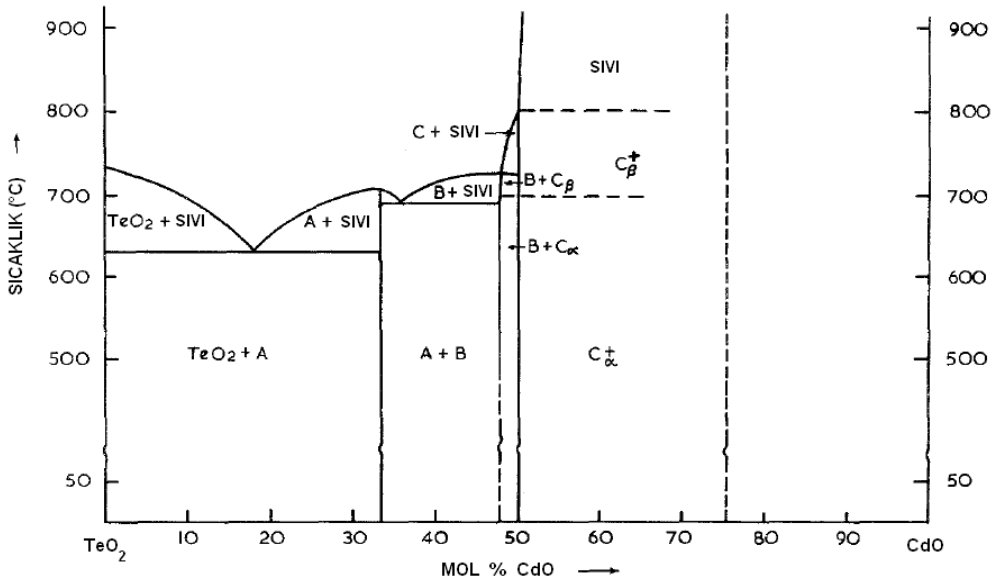
Tellürit camların fotonik ve optik uygulamalarda iki dezavantajı bulunmaktadır. TeO_2 esaslı cam sistemlerinin düşük fonon enerjisi yükseltgeme uygulamalarında yeterli verim elde edilememesine neden olurken düşük cam geçiş sıcaklığı (≈300°C) sebebiyle yüksek optik yoğunluklarda termal hasara uğramalarını mümkün kılmaktadır. Geçiş metal oksitlerini içeren tellürit esaslı camlar nisbeten yüksek fonon enerjisine ve yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip olmaları neticesinde optik alandaki uygulamalarda karşılaşılan bu olumsuzluklar giderilebilmektedir. Ayrıca ağır metal oksitler ilavesi sisteme farklı bileşenlerin katılmasına olanak sağlayarak fiziksel özelliklerinin modifiye edilmesini de mümkün kılmaktadır[4,14,35-37]. Geçiş metal oksitlerin TeO_2 esaslı cam sistemlerine sağladığı bu özelliklerden ötürü bu çalışmada ağ yapısını modifiye edici olarak CdO seçilmiştir.

Nadir toprak elementi olan Erbiyum (Er) ile katkılandırılmış silika esaslı fiberler yükselticiler optik haberleşme sistemlerinde Er^{3+} iyonunun 1,5μm dalgaboyundaki elektronik geçişi sebebiyle kullanılmaktadır. Ancak silika esaslı camlar üzerine yapılan çalışmaların sonucunda katkılandırılmış silika esaslı camların verimli olmadıkları anlaşılmıştır. Silika camların yüksek fonon enerjisine sahip olmaları nedeniyle çoklu fonon geçişleri gerçekleşmesi ve nadir toprak elementi çözünürlüğü iyi olmaması sebebiyle aktif iyonların kümelenmesi sonucu çapraz sönümlenmelerin gerçekleşmesi nedeniyle ışımalı geçiş olasılıkları düşmektedir. Tellürit esaslı camlar iyi mekanik kararlılık, kimyasal dayanıklılık, yüksek cam kararlığı ile geniş

geçirgenlik aralığı, düşük fonon enerjisi, yüksek kırıcılık indisi ve yüksek nadir toprak elementi çözünürlüğü özelliklerini bir arada toplamalarından ötürü optik ve fotonik uygulamalar için uygun konak malzemelerdir[4,7,9,10,11,13,14].

2.3 TeO_2 – CdO Sistemi

Literatürde, TeO_2–CdO ikili sisteminde faz dengeleri üzerine termal ve yapısal analizler içeren tek bir çalışma mevcuttur. 1978 yılında Robertson ve diğ. tarafından gerçekleştirilen çalışmada diferansiyel termal analiz (DTA) ve X-ışını kırınımı teknikleri yardımıyla oluşturulan TeO_2–CdO iki sisteminin kısmi faz diyagramı Şekil 2.2'de verilmiştir. Yapılan çalışmada daha önce sistemde bulunduğu bilinen kadmiyum di-tellürit ($CdTe_2O_5$) ve kadmiyum mono-tellürit ($CdTeO_3$) fazları tek kristal olarak elde edilerek elektriksel özellikleri incelenmiştir[24].



Şekil 2.2 : TeO_2 – CdO Kısmi Faz Diyagramı[24]

Yapılan incelemeler sonucunda sistemde iki ötektik noktası tespit edilmiş olup, bu noktalar %18 (630±3°C) ve %35,5 (690±3°C) mol CdO içeren bileşim noktalarına denk geldiği belirlenmiştir. Sistemde bulunan $CdTe_2O_5$ ara bileşiği %33,3 mol CdO içermekte olup 708±3°C'de ergidiği, $CdTeO_3$ ara bileşiği ise %50 mol CdO içermekte olup 700±3°C'de faz dönüşümüne uğradığı ve 795±3°C'de de ergidiği belirtilmiştir[24].

Gerçekleştirilen bu çalışmada dikkat çeken bölüm %47 mol CdO içeren bileşimde $8CdO{\cdot}9TeO_2$ olarak adlandırılan ara bileşik fazının tespit edilmiş olması ve daha

önce literatürde bu faz ile ilgili bilgi bulunmamasıdır[24]. TeO_2 ve CdO içeren üçlü sistemler üzerinde çalışan Zayas ve diğ. ile Komatsu ve diğ. yaptıkları çalışmalarda $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazının varlığından bahsetmemişlerdir[23,26]. Literatürde TeO_2 – CdO sisteminde cam oluşum bileşim aralığının mol yüzdesince %5 ile %10 CdO içeren bileşim aralığında olduğu belirtilmiştir. Üçlü sistemler üzerine yapılan çalışmalarda ise CdO içeren alt ikili sistemlerde TeO_2'ce zengin bölgede dar bir aralıkta cam oluşumu veya kısmi camlaşma gösterdiği belirtilmiştir[23,26,28]. Yapılan bu çalışmada elde edilecek olan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri literatüede TeO_2 – CdO sisteminde elde edilen ilk mikroyapı özelliğini taşıyacaktır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Numunelerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, başlangıç malzemesi olarak TeO_2 (%99,99 saflıkta, Alfa Aesar Company) ve CdO (%99,95 saflıkta, Alfa Aesar Company) tozları kullanılmıştır. On dokuz farklı bileşim; $(1-x)$ $TeO_2 - x$ CdO formülü gereğince x = 0,05 – 0,10 – 0,15 – 0,175 – 0,20 – 0,225 – 0,25 – 0,30 – 0,33 – 0,35 – 0,375 – 0,40 – 0,425 – 0,435 – 0,45 – 0,46 – 0,475 – 0,485 – 0,50 mol yüzdelerinde hazırlanmıştır.

Deneylerde kullanılan numuneler, TeO_2 (159,6 g/mol) ve CdO (128,4 g/mol) molar ağırlıkları esas alınarak hazırlanmıştır. Hazırlanan 5g'lık numunelere ait bileşimler, TeO_2 ve CdO için hesaplanmış olup; Çizelge 3.1'de farklı bileşimler için deneylerde kullanılan toz miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Deneylerde Kullanılan Bileşimler için Gerekli Toz Miktarları

Bileşimler	TeO_2 (g.)	CdO (g.)
TC05 - (0,95TeO_2 – 0,05 CdO)	4,7969	0,2031
TC10 - (0,90TeO_2 – 0,10 CdO)	4,5897	0,4103
TC15 - (0,85TeO_2 – 0,15 CdO)	4,3784	0,6216
TC17,5 - (0,825TeO_2 – 0,175 CdO)	4,2711	0,7289
TC20 - (0,80TeO_2 – 0,20 CdO)	4,1628	0,8372
TC22,5 - (0,85TeO_2 – 0,15 CdO)	4,0533	0,9467
TC25 - (0,75TeO_2 – 0,25 CdO)	3,9427	1,0573
TC30 - (0,70TeO_2 – 0,30 CdO)	3,7181	1,2819
TC33 - (0,67TeO_2 – 0,33 CdO)	3,5810	1,4190
TC35 - (0,65TeO_2 – 0,35 CdO)	3,4887	1,5113
TC37,5 - (0,625TeO_2 – 0,375 CdO)	3,3722	1,6278
TC40 - (0,60TeO_2 – 0,40 CdO)	3,2545	1,7455
TC42,5 - (0,575TeO_2 – 0,425 CdO)	3,1355	1,8645
TC43,5 - (0,565TeO_2 – 0,435 CdO)	3,0876	1,9124
TC45 - (0,55TeO_2 – 0,45 CdO)	3,0153	1,9847
TC46 - (0,54TeO_2 – 0,46 CdO)	2,9668	2,0332
TC47,5 - (0,525TeO_2 – 0,475 CdO)	2,8937	2,1063
TC48,5 - (0,515TeO_2 – 0,485 CdO)	2,8447	2,1553
TC50 - (0,50TeO_2 – 0,50 CdO)	2,7708	2,2292

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan numuneler, hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak, agat havan içerisinde homojen olarak

karıştırıldıktan sonra, kapaklı platin potaya yerleştirilmiştir. Platin pota içerisindeki karışım, 800 – 850 °C sıcaklıktaki Nabertherm marka fırında, 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra fırından alınan platin pota, su dolu bir kap içerisine daldırılarak, hızlı soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de deney düzeneği görülmektedir.

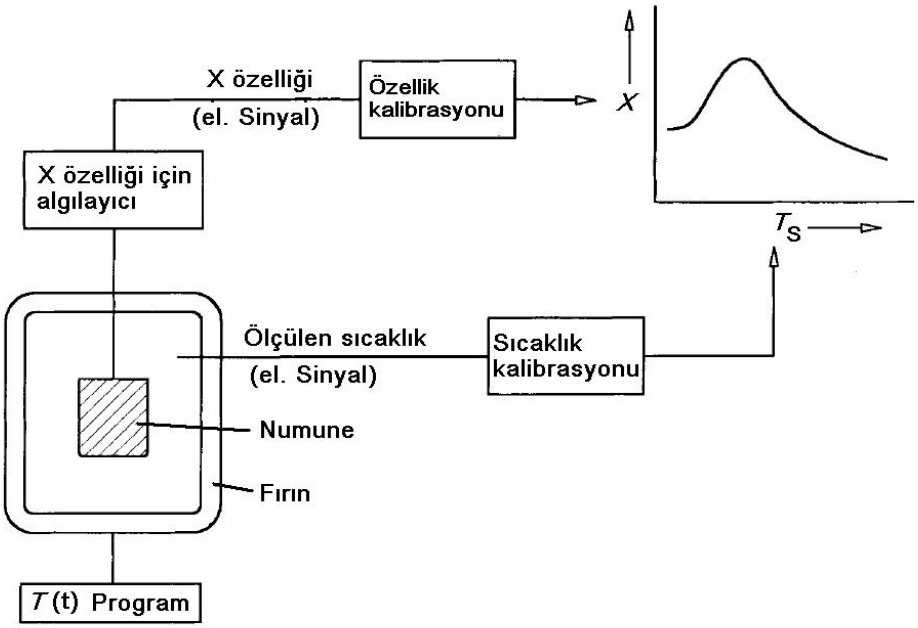


Şekil 3.1 : Numune Hazırlama Aşaması

Elde edilen numunelere termal karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla diferansiyel termal analiz tekniği uygulanmıştır. Daha sonra dengedeki fazların tespit edilebilmesi amacıyla DTA incelemesi sonucu ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak bir sıcaklıkta tüm numunelere 24 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Bu amaçla, platin pota içerisinde ısıl işlem sıcaklığındaki fırında 24 saat bekletilen numuneler fırın içerisinde kontrollü olarak soğumaya bırakılmıştır. Isıl işlem uygulanmış numuneler, daha sonra sırasıyla DTA, XRD ve SEM teknikleri kullanılarak termal, faz ve mikroyapısal analiz işlemleri uygulanmıştır.

3.2 Numunelerin Termal Karakterizasyonu

Termal analiz, özel ortam içerisinde program dahilde numune sıcaklığının değiştirilmesine bağlı olarak numunede meydana gelen fiziksel özellik değişiminin zamana veya sıcaklığa göre izlendiği bir dizi tekniğin genel tanımıdır[38]. Termal analiz cihazlarına bakıldığında genel olarak, fiziksel özelliklerdeki değişimi ölçen sensör, kontrollü fırın atmosferi, sıcaklık programlayıcısı ve elde edilen verileri kayıt eden bir üniteden oluşmaktadırlar[39].



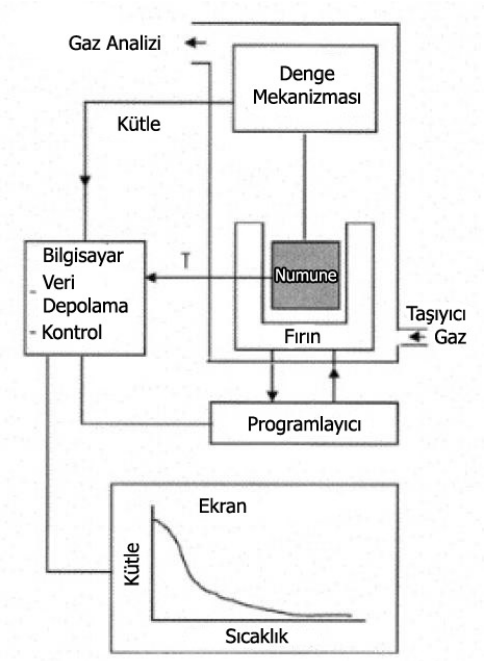
Şekil 3.2 : Termoanalitik Cihazı Temel Çalışma Prensibi[38]

Seramik, cam ve inorganik elektronik malzemelerin üretim ve kullanım sıcaklık aralığı çok geniş olduğundan bu malzemelerin kompozisyona bağlı olarak özellikleri, faz dengeleri ile reaksiyona girme durumlarının sıcaklık ve zamana bağlı olarak incelenmesi oldukça önem arz etmektedir. Ayrıca faz diyagramlarının belirlenmesinde ve faz dönüşümlerinin incelenmesinde termoanalitik metodlar oldukça önemli rol oynamaktadır[40].

3.2.1 Termal analiz teknikleri

3.2.1.1 Termogravimetri (TG)

Bir termal analiz tekniği olan Termogravimetri'de (TG) tarama durumunda sıcaklığa veya izotermal durumda zamana bağlı olarak numunede meydana gelen kütle değişimi incelenmektedir. TG tekniği ile değişen koşullarda malzemenin dekompozisyonu ve termal dengesi karakterize edilebilir ve numunede gerçekleşen fizikokimyasal süreçlerin kinetiği incelenebilir[41,42].

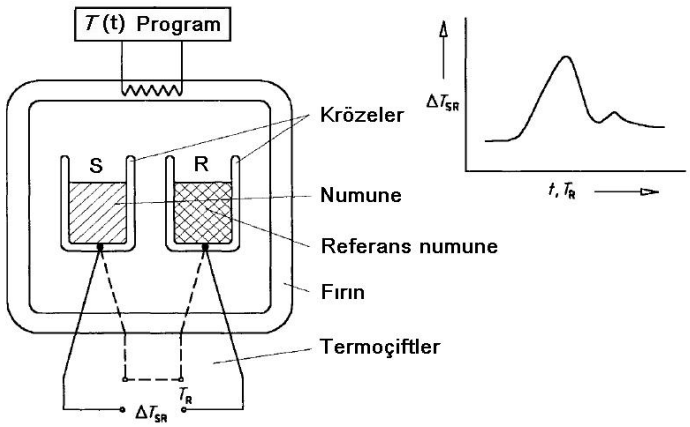


Şekil 3.3 : Termogravimetri Cihazı[43]

Şekil 3.3'de bir termogravimetri cihazının fırın, denge mekanizması, termoçift, sıcaklık kontrol birimi, zamana bağlı olarak sıcaklık-kütle değişimi kaydeden bir sistem ve gaz akış ünitesinden oluştuğu görülmektedir[43].

3.2.1.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği en basit ve en çok kullanılan bir termal analiz metodudur[43]. DTA cihazı (Şekil 3.4), fırın içerisinde konumları simetrik olacak şekilde yerleştirilmiş numune ile referans arasındaki sıcaklık değişiminin aynı ısıtma koşullarında kaydetmektedir[44].

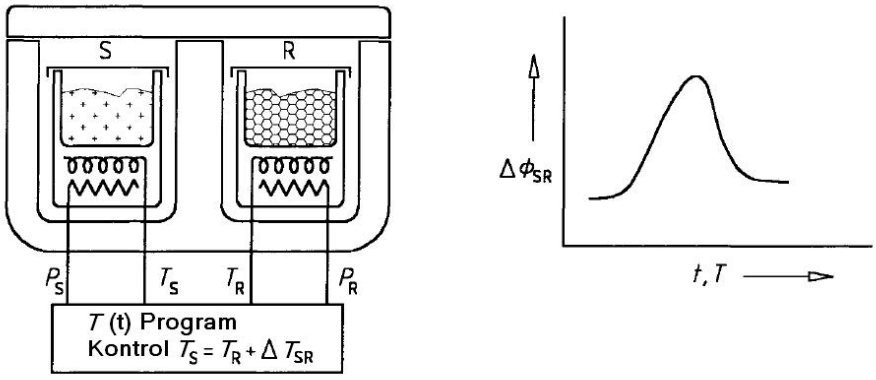


Şekil 3.4 : Diferansiyel Termal Analiz Cihazı[38]

Termal analizlerde kullanılacak olan referans malzemenin en temel özelliği inceleme yapılacak sıcaklık aralığında hiç bir şekilde reaksiyon meydan gelmemesi yani inert özellik göstermesidir[41]. Referans malzeme ve numune, fırın içinde belli bir ısıtma programına göre ısıtılmaya başladığında sıcaklıkları düzgün olarak artmaktadır. Bu sırada referans ve numunenin altlarındaki termoçiftler yardımıyla sıcaklıklarındaki değişimler ($\Delta T = T_{numune} - T_{referans}$) kaydedilmektedir. Numunede bir reaksiyon gerçekleştiğinde numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Bu durum DTA eğrilerinde ısı enerjisi soğrulmasında ($\Delta H > 0$) endotermik pik veya ısı enerjisi açığa çıkmasında ($\Delta H < 0$) ise ekzotermik pik olarak tespit edilir[39,41,42].

3.2.1.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

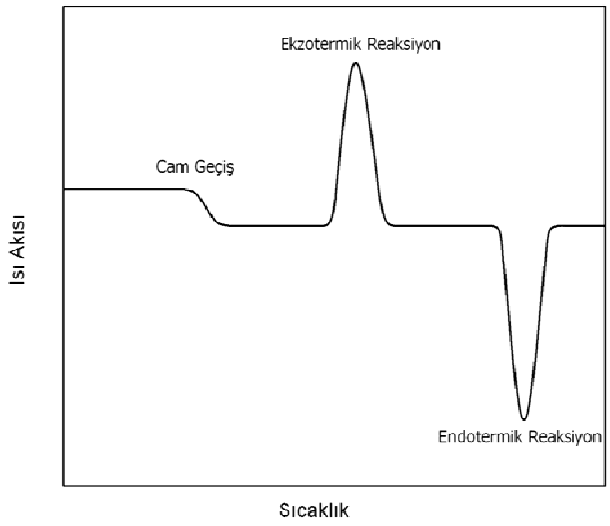
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), belirli bir ısıtma programı uygulanırken referans malzeme ile numunede meydana gelen ısı akısı değişiminin gözlemlendiği bir termal analiz tekniğidir. Bakıldığında DTA ve DSC cihazları benzerlik gösterselerde çalışma prensibi olarak farklıdır. DSC cihazında referans ve numune için iki ayrı bölme bulunmakta ve her bölmenin kendine ait ısıtma ve sıcaklık ölçüm elemanı bulunmaktadır.



Şekil 3.5 : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı[38]

Ölçüm metoduna göre Heat-Flux DSC ve Power-Compensation DSC olarak iki farklı DSC cihazı mevcuttur. Heat-flux DSC cihazında referans ve numune arasındaki sıcaklık farkı belirli kalibrasyonlar sonrası direkt olarak ısı akısındaki değişimden ölçülmektedir. Power-Compensation DSC cihazında ise bir ısıtma programı dahilinde ısıtılan referans malzeme ile numunenin sıcaklıklarını eşit tutmak amaçlanmaktadır. Eğer numune ile referans arasında sıcaklık farkı algılanırsa, sıcaklıklar eşitlene kadar enerji sağlanır ve bu birim zamanda verilen enerji zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir.

Katı–Katı ve Katı–Sıvı dönüşüm reaksiyonlarının sıcaklarının belirlenmesi veya amorf katıların kristalizasyon kinetiği çalışmaları gibi termodinamik ve kinetik incelemelerde termal analiz tekniklerinden DTA ve DSC'den yararlanılmaktadır.



Şekil 3.6 : Termal Analiz Termogramı

Şekil 3.6'daki örnek termal analiz termogramında görüldüğü üzere cam gibi amorf malzemelerin DTA/DSC analizinde, artan sıcaklıkla malzemede cam geçiş reaksiyonu (T_g), kristalizasyon, faz dönüşüm veya ergime durumuna karşılık gelen ekzotermik (T_p) ve endotermik (T_m) reaksiyon tepeleri saptanmaktadır[44,45]. Numunenin faz dönüşümleri sırasında soğurduğu ve yaydığı ısı gibi termodinamik sabitler DSC ve DTA cihazları ile tespit edilmekte ve dQ/dt'ye karşılık zaman (t) veya sıcaklık (T) olarak kaydedilmektedir.

Hazırlanan döküm sonrası ve ısıl işlemli numunelerin; cam geçiş, kristalizasyon ve ergime sıcaklıkları gibi termal davranışlarının saptanması amacıyla diferansiyel termal analiz tekniği (DTA) kullanılmıştır. Bu amaçla, Şekil 3.7'de görülen PerkinElmer^{TM} Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak; 25mg'lık numuneler, platin krozeler içerisinde, 10 K/dakika ısıtma hızı ile argon atmosferinde 850°C'ye kadar incelenmiştir.



Şekil 3.7 : PerkinElmer^{TM} Diamond TG/DTA Cihazı

Termal analiz işlemi sonucunda, cam geçiş (T_g), kristalizasyon onset (T_c), kristalizasyon pik (T_p), endotermik pik onset (T_e), endotermik pik (T_m) sıcaklıkları tespit edilmiştir.

3.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

Deneyler sonucu elde edilen numunelere, X-ışınları kırınımı (XRD) ve elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri uygulanarak; faz analizi ve mikroyapısal karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 X-ışını kırınım metodu (XRD)

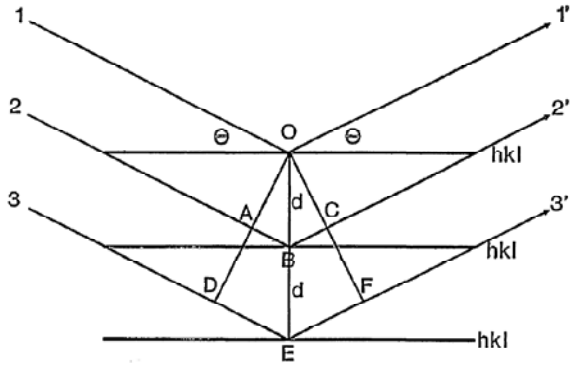
1895 yılında alman fizikçi W. C. Roentgen tarafından keşfedilen X-ışınları dalgaboyu (λ) birimi angstrom (Å) olup büyüklüğü 10^{-10} metre mertebesinde olan elektromanyetik radyasyondur[46-48].

X-ışını tüpü flamanında üretilen serbest elektronların uygulanan hızlandırma potansiyeli ile metal hedef malzemeye çarptırılması sonucu X-ışınları elde edilir. X-ışını elde etmek için uygulanan hızlandırma potansiyeli arttırıldığında hedef malzemeye ait kritik enerji seviyesinden sonra sürekli spektrumda belli dalgaboylarında dar, keskin ve yüksek şiddette piklere rastlanılmaktadır. Elde edilen

bu pikler belli dalgaboylarında gözlemlendiklerinden hedef malzemenin karakteristik spektrumu olarak nitelendirilir[46-48].

Kırınım iki veya daha fazla dalga arasındaki faz ilişkisi ile ilgili olup periyodik olarak sıralanmış olan nesnelerden ışınların uyumlu bir biçimde saçılmasının sonucunda bazı özel açılarda yapıcı girişim sonucu gözlemlenmektedir. Kristal yapılarda saçılmaya neden olan atomlar aralarındaki mesafe angstrom mertebesinde olduğundan bu sebeple girişim etkisinin gözlemlenebilmesi için gönderilen ışının elektromanyetik spektrumda X-ışını bölgesine denk gelen dalgaboyuna sahip olması gerekir. X-ışını kırınımını ilk kez Max von Laue tarafından 1912 yılında gerçekleştirilmiştir. William Henry Bragg ve oğlu William Lawrance Bragg kristal yapılarında gerçekleşen X-ışını kırınımı durumunu detaylı olarak incelemişlerdir. Şekil 3.8'de görüldüğü üzere kristal yapısında sıralanan farklı düzlemlere gelen ışınların hepsinin aynı fazda olduğu kabul edilmiştir. Her gelen ışın, düzlemlerde bulunan atomlar tarafından Snell yasası gereğince yansıdıklarında gelen ışınlardan 2 nolu ışın farklı bir düzlemden yansıdığından 1 nolu ışına göre daha fazla yol alacaktır. Bu durum iki sonuç çıkarmaktadır[46-48].

- Alınan fazla yol yansıyan ışınlar arasında faz farkına sebep olacaktır.
- Faz farkı olması sonucu ışınların yapıcı ve yıkıcı girişimlerinden ötürü yansıyan ışınlarda genlik farkı gerçekleşecektir.



Şekil 3.8 : X-ışınlarının Atom Düzlemlerinden Yansıması[47]

Şekil 3.8'de görüldüğü üzere farklı düzlemlerden yansıyan 1 ve 2 nolu ışınları ele alırsak 2 nolu ışın AB ve BC mesafelerini fazladan kat edicektir.

$$ABC=2d_{hkl}\sin\theta \qquad \textbf{(3.1)}$$

Alınan fazladan yol gelen ışının dalgaboyunun tam katlarında ise gerçekleşen kırınım sonucu maksimum genlikte ışın yansımaları belli açı değerlerinde gerçekleşecektir. Bu sonuca göre kırınım durumu gerçekleşmesi için nλ'nın değeri $2d_{hkl}$'den daha az olmalıdır. Kırınım durumu için en küçük n değeri 1 olduğundan Bragg yasası şu şekilde elde edilir:

$$\lambda=2d_{hkl}\sin\theta \qquad \textbf{(3.2)}$$

Denklemde λ incelenen numune üzerine gönderilen X-ışının dalgaboyu, d_{hkl} düzlemler arasındaki mesafe, θ numune düzlemi normali ile gelen ışın arasındaki açıyı temsil etmektedir. Kırınıma uğrayan ışın ile geçen ışın arasındaki açı her zaman 2θ'dır. Kristal yapılarında birden çok düzlem bulunması sebebiyle tüm bu düzlemlerden kırınıma uğrayan x-şınlarını kırınım açısı 2θ'ya karşılık algılayıcı tarafından ölçülen şiddet değerine karşılık kaydedilir[46,47].

X-ışını kristallografisi incelemelerinde toz kırınımı oldukça önemli bir teknik olup toz halindeki bileşiklerin kırınım paternleri yardımıyla tanımlanmasında kullanılmaktadır. Seramik, polimer ve metal malzemeler polikristalin halde olmasından ötürü yapılarında farklı yönlerde yönlenmiş birçok kristal bulunmaktadır. Bu sebeple toz halinde birçok küçük kristallit gelişi güzel yönlerde bulunucağından toz kırınım metodunda o malzemeye ait karakteristik 2θ açı değerlerinde x-ışınlarının kırınımı tespit edilecektir. Daha sonra numuneye ait toz kırınım paterni ICDD (The International Center for Diffraction Data) toz kırınım dosyaları ile karşılaştırılarak malzemeye ait yapı karakterize edilir[46-48].



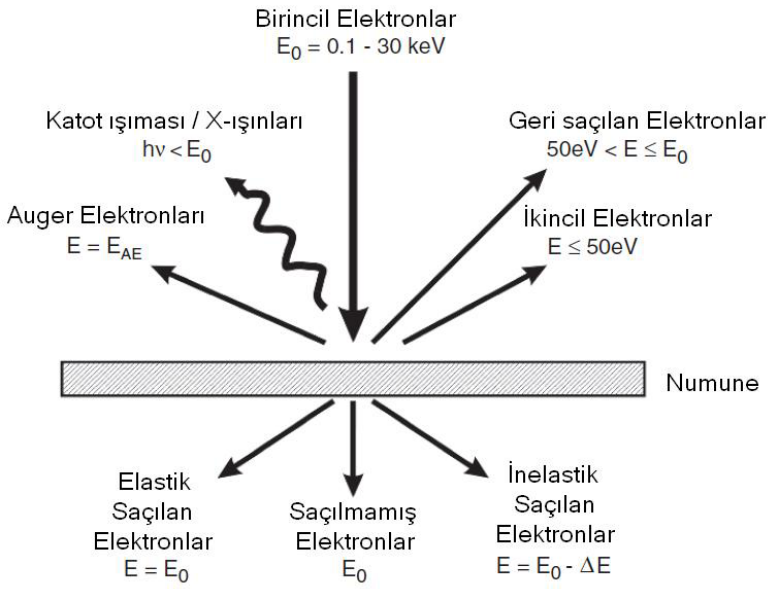
Şekil 3.9 : Bruker^{TM} AXSD8 Advanced XRD Cihazı

X ışınları kırınım (XRD) çalışmaları, Şekil 3.9'da görülen Bruker^{TM} AXSD8 Advanced XRD cihazı ile Cu Kα radyasyonu kullanılarak, 40kV ve 40mA ayarlarında, 2θ = 10° – 90° aralılığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucu elde edilen kristal fazlar; pik pozisyonları ve şiddetlerine göre, ICDD (International Center for Diffraction Data) toz kırınım dosyaları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Mikroskopi çıplak gözle incelenemeyecek derece küçük olan cisimlerin incelenmesinde yararlanılan bir tekniktir. Işık mikroskoplarında kullanılan ışığın dalga boyu nedeniyle mikroskopların objektif lenslerinde meydana gelen kırınım durumu birbirine yakın ve benzer olan nesneleri en küçük boyutta ayırt edebilme yeteniği olan uzamsal çözünürlük için en önemli kısıtlayıcı durumdur. Elektron gibi parçacıklarında dalga karakterine sahip olduğu Louise de Broglie tarafından keşfedilmiştir. Hızlandırılmış elektronların dalga özelliklerinden ötürü gönderildikleri kristalin yüzeydeki atomlarla etkileşim sonucu kırınıma uğradığı Davisson ve Germer tarafından gözlemlenmiştir. İlk geçirimli elektron kırınım paterni 1927 senesinde G. P. Thomson tarafından elde edilmiştir. Geçen elektronların kısa dalgaboyuna sahip olmaları ışık mikroskobuna göre uzamsal çözünürlüğü daha yüksek olan görüntüler elde edilmesini sağlar[49,50]. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) temelde elektronların elde edilmesi,

hızlandırılması ve elektron topluluğunun numune üzerine gönderilmesi açısından benzerlik gösteriyor olsada görüntülerin elde edilmesi birbirinden tamamen farklıdır TEM ile ince numunelerin iç yapısı hakkında bilgi verirken, SEM ile parça numunelerin yüzeyi ve yüzey yakın bölgeler incelenebilmektedir [49,50]. Hızlandırılmış elektronlar katı içine girdiğinde atom çekirdeği ile elektrostatik etkileşime girerek elastik saçılmaya uğrayabilceği gibi atomun elektronları ile etkileşime girerek inelastik olarak saçılmasıda mümkündür. Bu nedenle elektron mikroskoplarında elektron numune etkileşimi sonucu oluşan ikincil ve geri saçılan elektronları algılayan sistemler vardır [49,50].



Şekil 3.10 : Numune Elektron Etkileşim Diyagramı [51].

İkincil elektronlar

İnelastik etkileşim sonucu birincil elektronlar enerjilerinin belli kısmını etkileşime girdikleri atomun elektronuna aktarır. Eğer bu enerji atomun iletim veya değerlik elektronuna aktarılırsa zayıf bağlı olan bu elektron aktarılan enerjinin bir kısmı ile serbest kalırken geri kalan enerji ise kinetik enerji sağlayarak elektronun ikincil elektron olarak katıdan ayrılmasını sağlar. Bu ikincil elektronların enerjilerini 100 eV'dan az olmasından ötürü katı içinde kat edebilcekleri yol en fazla birkaç nm'dir. Taramalı elektron mikroskoplarında numune yüzeyi ile ilgili bilgiler yüzeyden birkaç nm derinliğinden gelen ikincil elektron'ın sinyallerinden elde edilmektedir [50].

Geri saçılan elektronlar

Geri saçılan elektronlar birincil elektronlar olup, malzeme tarafından enerjilerinde çok az miktarda azalma olarak 90°'den büyük açılarla saçılmaktadırlar. Geri saçılan ve ikincil elektronlar arasındaki en temel fark sahip oldukları kinetik enerji olup geri saçılan elektronların enerjileri 50 eV < $E_{BSE} \leq E_0$ aralığında değişmektedir. Taramalı elektron mikroskobunda geri saçılan birincil elektron sayısı elementin atom numarası ile doğru orantılıdır. Bu durum geri saçılan elektron görüntüsünde yüzeyde kimyasal kompozisyona bağlı olarak kontrast farkları olarak gözlemlenir böylelikle numunedeki farklı fazlar tespit edilebilir[50,51].

Hızlandırılmış elektronların enerjilerine bağlı olarak numune atomlarının yörünge elektronları ile etkileşimi sonucu sürekli veya karakteristik x-ışını salınımı gerçekleşir. Karakteristik X-ışınları numunenin lokal elemental kompozisyonu hakkında bilgi içermesinden ötürü EDX veya WDX spektrometresi bağlı taramalı elektron mikroskobu önemli bir mikroanaliz tekniğidir. X-ışını mikroanaliz yöntemi SEM ile beraber çokça kullanılmakla beraber numunenin belli bir bölgesinden kalitatif ve kantatif olarak element analizi gerçekleştirilmektedir[51].



Şekil 3.11 : JEOL™ JSM 5410 SEM Cihazı



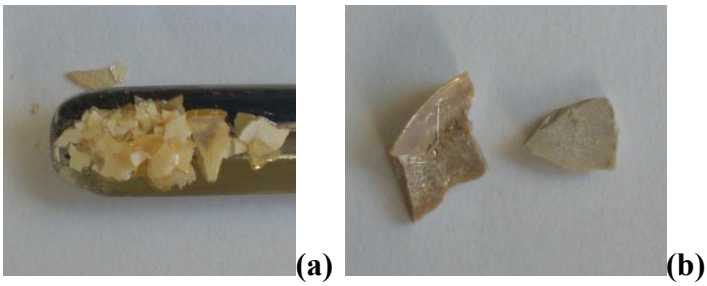
Şekil 3.12 : JEOL™ JSM 7000F SEM Cihazı

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) çalışmaları, Şekil 3.11'de görülen Noran 2100 Freedom enerji dağılım X– ışınları spektrometresi (EDS) bağlı olan JEOL™ JSM 5410 SEM cihazı ve Şekil 3.12'de görülen JEOL™ JSM 7000F SEM cihazı ile, 10 kV hızlandırma voltajında gerçekleştirilmiştir. Tüm ısıl işlemli numuneler, SEM analizi öncesi, yüzeyin iletken hale getirilmesi amacıyla altın/platin kaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 TC05 (0,95TeO_2–0,05CdO) Numunesi

0,95TeO_2 – 0,05CdO bileşimindeki TC05 numunesinin, döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafları Şekil 4.1'de görülmekte olup, numunede camsı ve opak özellik gösteren iki farklı bölge bulunduğu gözlemlenmiştir.



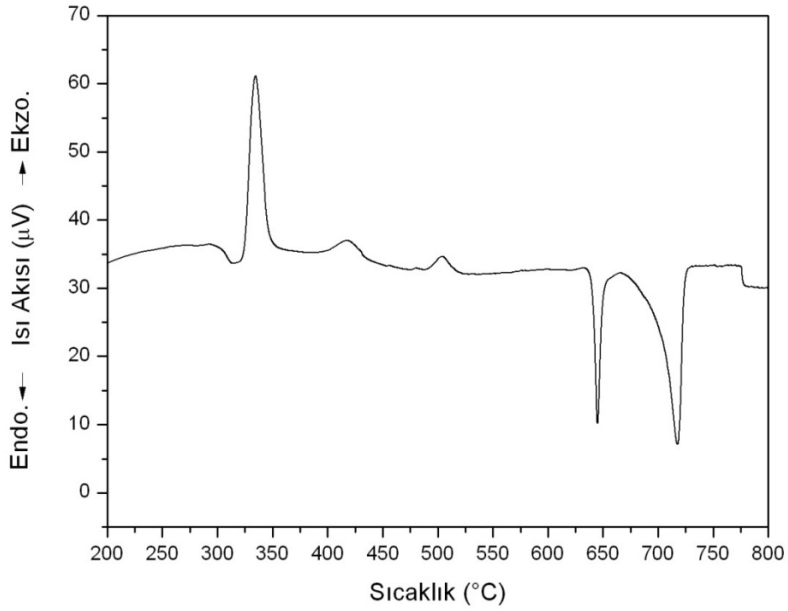
(a) **(b)**

Şekil 4.1 : Döküm Sonrası TC05 (0,95TeO_2 – 0,05CdO) Numunesinin a) Camsı ve b) Opak Bölgenin Fotoğrafı

4.1.1 TC05 numunesinin termal analiz sonuçları

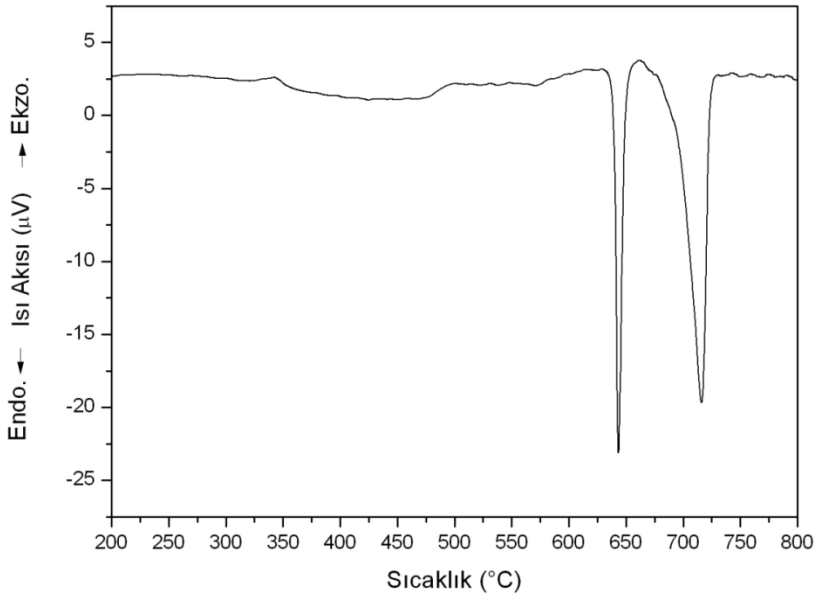
Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen TC05 numunesinin camsı bölgesinin termal karakterizasyonu için, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.2'de görülmekte olup; numunede üç ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Cam geçiş sıcaklığı 303 °C, ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri ise sırasıyla 325, 398 ve 492 °C'de saptanmıştır. Elde edilen ilk endotermik pik onset sıcaklık değeri 642 °C olarak saptanmış, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri ise belirlenememiştir (T_{m2}: 718°C).



Şekil 4.2 : Döküm Sonrası TC05 ($0{,}95TeO_2$–$0{,}05CdO$) Numunesinde Camsı Bölgenin DTA Sonucu

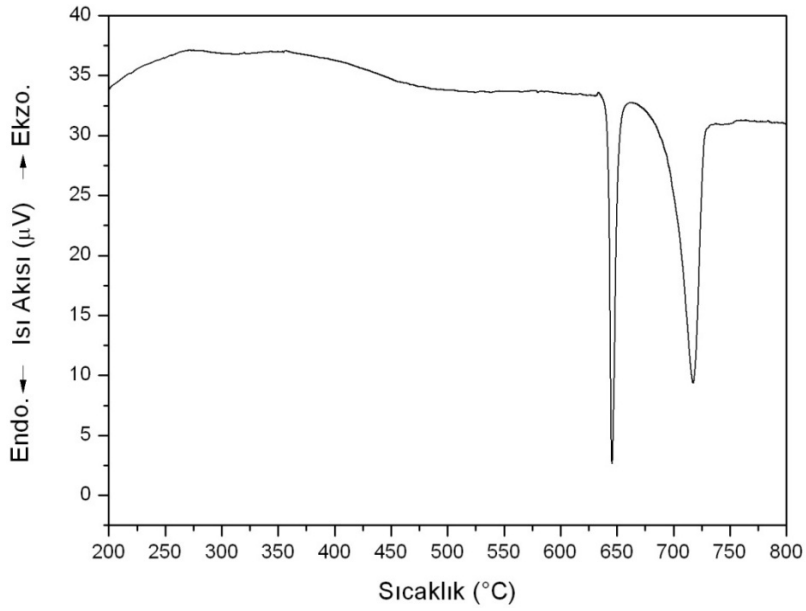
Döküm sonrası elde edilen TC05 numunesinin opak bölgesinin termal karakterizasyonu için, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.3'de görülmekte olup; numunede bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. Ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 325 °C'de saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 640 °C olarak gözlenmiş olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri ise belirlenememiştir (T_{m2}: 716°C).



Şekil 4.3 : Döküm Sonrası TC05 ($0{,}95TeO_2$–$0{,}05CdO$) Numunesinde Opak Bölgenin DTA Sonucu

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası elde edilen TC05 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz (DTA) sonucu Şekil 4.4'de verilmiştir. Numunede yalnızca iki endotermik reaksiyon saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 642 °C olarak gözlenmiş olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri ise belirlenememiştir (T_{m2}: 717°C).



Şekil 4.4 : Isıl İşlem Uygulanmış TC05 (0,95TeO_2 –0,05CdO) Numunesinin DTA Sonucu

Çizelge 4.1'de döküm ve ısıl işlem sonrası TC05 numunesine ait, termal analiz sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.1 : TC05 (0,95TeO_2–0,05CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC05 (°C)	T_g	T_{c1}/T_{p1}	T_{c2}/T_{p2}	T_{c3}/T_{p3}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}
Döküm Sonrası (Camsı)	303	325 / 335	398 / 418	492 / 504	642 / 645	- / 718
Döküm Sonrası (Opak)		322 / 342			640 / 644	- / 716
Isıl İşlem Sonrası					642 / 646	- / 717

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

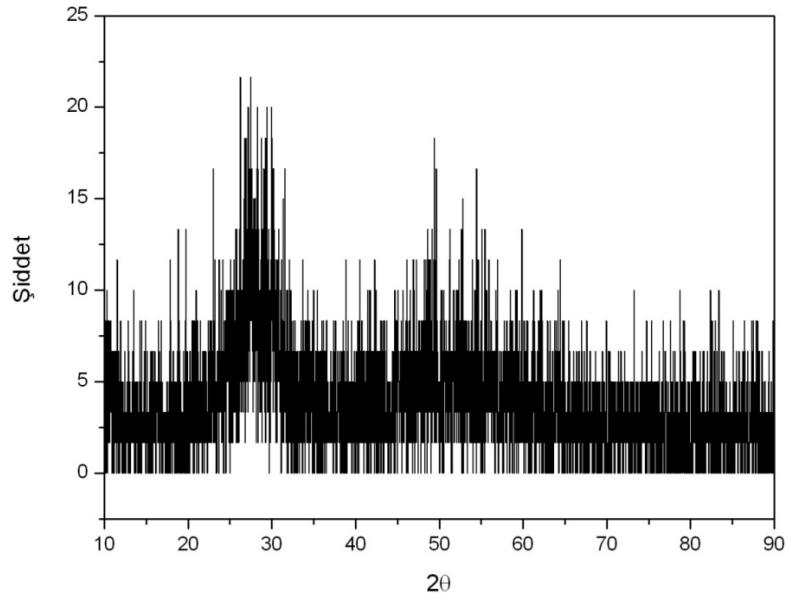
Döküm sonrası camsı ve opak bölgelerin endotermik reaksiyon onset ve pik sıcaklıkları arasında fark gözlemlenmemesi iki bölge arasında kompozisyon farkına bağlı bir fark bulunmadığını göstermektedir. Tespit edilen ilk endotermik pik ötektik ikinci pik ise likidüs reaksiyonuna aittir.

4.1.2 TC05 numunesinin faz analizi sonuçları

Elde edilen TC05 numunesinin döküm sonrasında ve termal analiz sonuçlarında gözlemlenen ekzotermik reaksiyonlar sonucu oluşan kristal fazların belirlenebilmesi amacıyla X-ışınları kırınım tekniği (XRD) kullanılmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC05 numunesinin cam bölgesine uygulanan X-ışınları analizi sonucu Şekil 4.5'de verilmiştir.

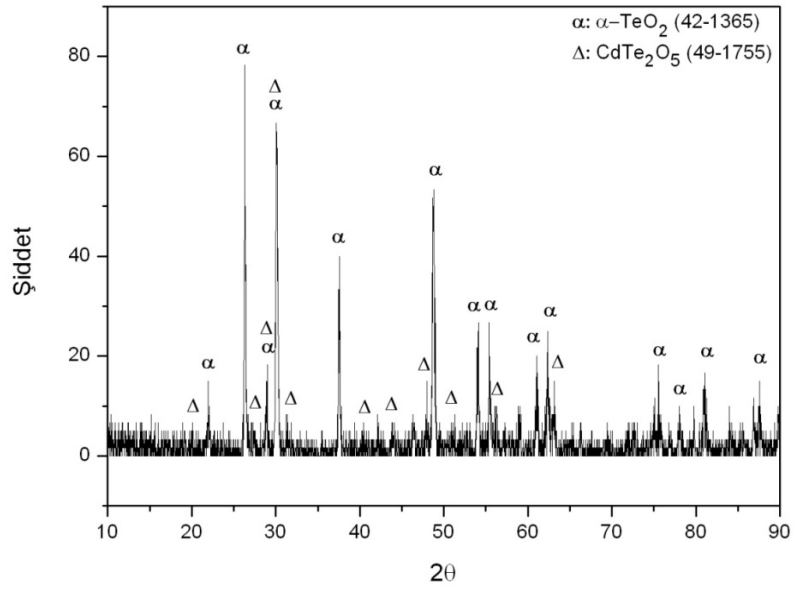


Şekil 4.5 : Döküm Sonrası TC05 ($0,95TeO_2$–$0,05CdO$) Numunesinin Cam Bölgesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası camsı TC05 numunesinin X-ışını analizi sonucunda genel yapının amorf olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC05 numunesi için elde edilen X-ışınları analizi sonucu Şekil 4.6'da verilmiştir.

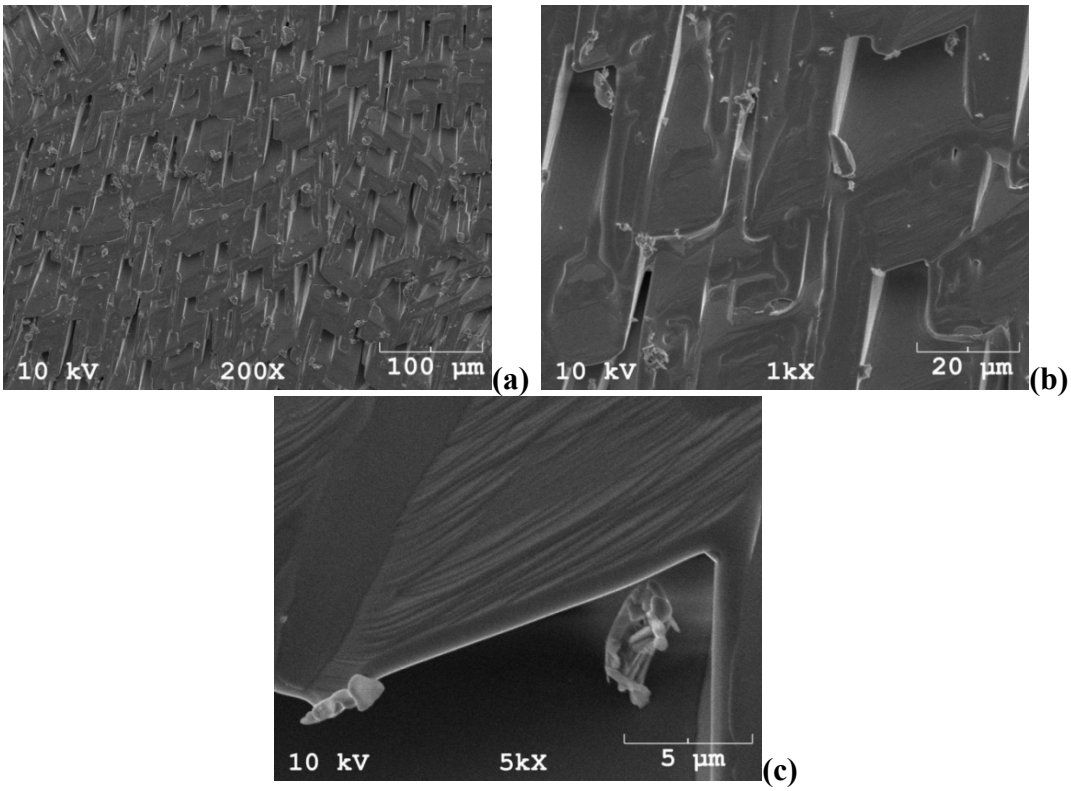


Şekil 4.6 : Isıl İşlem Uygulanmış TC05 ($0,95TeO_2$ – 0,05CdO) Numunesinin XRD Sonucu

24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaşmış olan TC05 numunesinin X-ışını analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve az miktardaki monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu durum genel yapıda hakim olan fazın α-TeO_2 kristal yapısı olduğunu göstermektedir.

4.1.3 TC05 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

Isıl işlem uygulanmış TC05 numunesinin mikroyapısal karakterizasyonu sonucu elde edilen taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir.

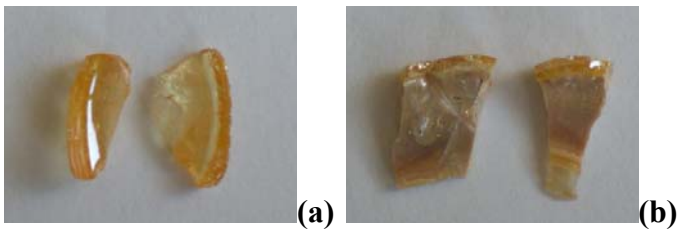


Şekil 4.7 : Isıl İşlem Uygulanmış TC05 ($0,95TeO_2$–$0,05CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x

Isıl işlem uygulanmış $0,95TeO_2$–$0,05CdO$ bileşimindeki numunenin genel yapısında belli bir oryantasyonda yönlenmiş 3 boyutlu kristallerin hakim olduğu belirlenmiştir. XRD analizlerine göre yapıda hakim faz α-TeO_2 olduğu tespit edilmesinden bu yapının α-TeO_2 fazına ait olduğu saptanmıştır.

4.2 TC10 ($0,90TeO_2$–$0,10CdO$) Numunesi

Döküm sonrası TC10 numunesinin, makro fotoğrafları Şekil 4.8'de görülmekte olup, numunede camsı ve opak özellik gösteren iki farklı bölge bulunduğu belirlenmiştir.

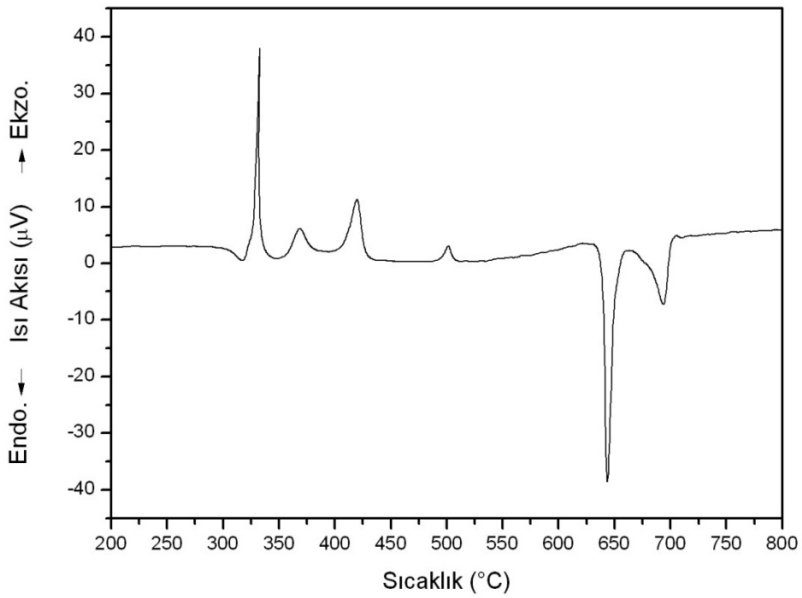


Şekil 4.8 : Döküm Sonrası TC10 ($0,90TeO_2$–$0,10CdO$) Numunesinin a) Camsı ve b) Opak Bölgenin Fotoğrafı

4.2.1 TC10 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

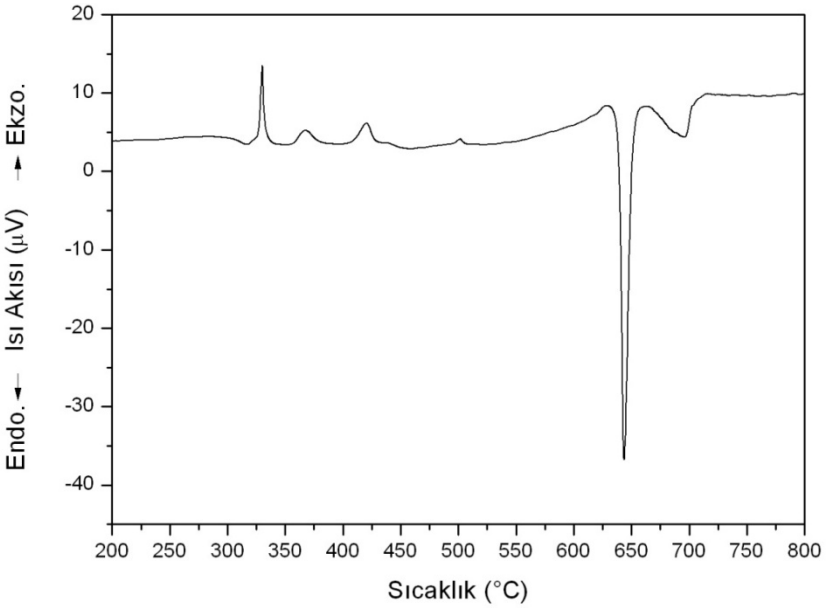
Döküm sonrası TC10 numunesinin camsı bölgesinin termal karakterizasyonu için, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonucu Şekil 4.9'da verilmektetir. Şekilde görüldüğü üzere numunede dört ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9 : Döküm Sonrası TC10 ($0{,}90TeO_2$–$0{,}10CdO$) Numunesi Camsı Bölgenin DTA Sonucu

DTA eğrilerinden cam geçiş sıcaklığı 303 °C olarak, ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri ise sırasıyla 327, 358, 410 ve 495 °C'de saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 639 °C olarak ölçülmüş olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri belirlenememiştir(T_{m2}: 694 °C).

Döküm sonrası elde edilen TC10 numunesinin opak bölgesinin DTA incelemesi sonucu Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere numunede dört ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon saptanmıştır.

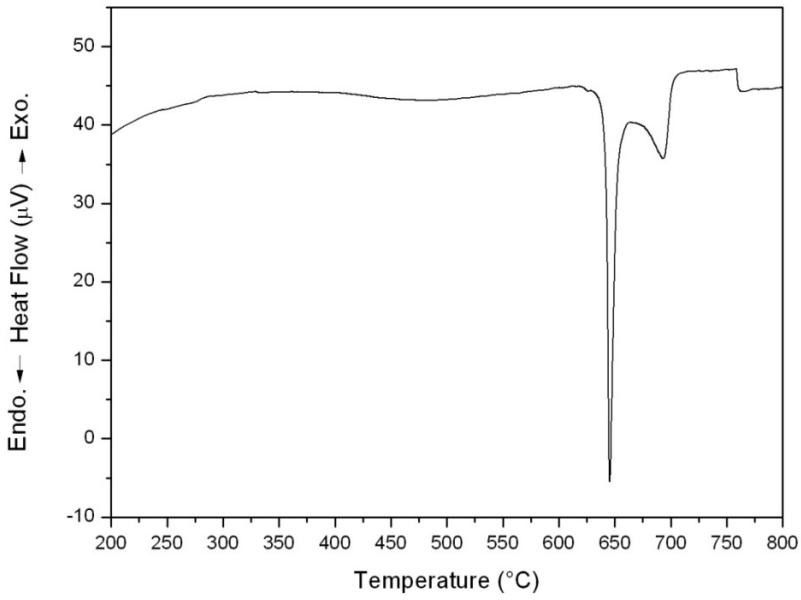


Şekil 4.10 : Döküm Sonrası TC10 (0,90TeO_2–0,10CdO) Numunesi Opak Bölgenin DTA Sonucu

Cam geçiş sıcaklığı 303 °C, ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri sırasıyla 327, 358, 410 ve 496 °C olarak tespit edilmiştir. İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 639 °C'de gözlemlenmiş olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri ise belirlenememiştir (T_{m2}: 695 °C).

Isıl İşlem Sonrası

TC10 numunesinin ısıl işlem sonrası 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonucu Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11 : Isıl İşlem Uygulanmış TC10 (0,90TeO_2 – 0,10CdO) Numunesinin DTA Sonucu

Numunede iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. ilk endotermik pik onset sıcaklık değeri 642 °C olarak belirlenmiş olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri ise saptanamamıştır (T_{m2}: 693 °C).

Döküm ve ısıl işlem sonrası TC10 numunesine ait, termal analiz sonuçları Çizelge 4.2'de listelenmiştir.

Çizelge 4.2 : TC10 (0,90TeO_2–0,10CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC10 (°C)	T_g	T_{c1}/T_{p1}	T_{c2}/T_{p2}	T_{c3}/T_{p3}	T_{c4}/T_{p4}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}
Döküm Sonrası (Camsı)	303	327 / 333	358 / 368	409 / 420	495 / 501	639 / 644	- / 694
Döküm Sonrası (Opak)	303	327 / 330	358 / 367	410 / 420	496 / 501	639 / 644	- / 695
Isıl İşlem Sonrası						642 / 646	- / 693

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

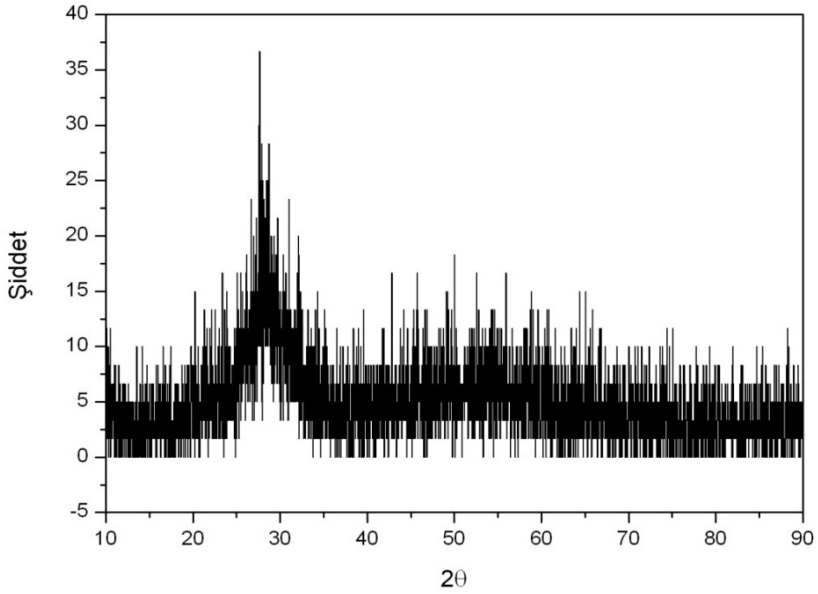
Döküm sonrası TC10 numunesinde camsı ve opak bölgelerin endotermik reaksiyon sıcaklıkları arasında fark gözlemlenmemesi iki bölge arasında kompozisyona bağlı bir fark olmadığını göstermektedir. Termal analizlerde gözlemlenen ilk şiddetli endotermik pik ötektik reaksiyona, ikinci pik ise likidüs reaksiyonuna aittir.

4.2.2 TC10 numunesinin faz analizi sonuçları

Döküm sonrası ve 550 °C'deki ısıl işlem sonucu TC10 numunesinin yapısında bulunan veya oluşan kristal yapıları karakterize etmek üzere numunelere XRD analizi uygulanmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC10 numunesine uygulanan X-ışını analizi sonucu Şekil 4.12'de verilmiştir.

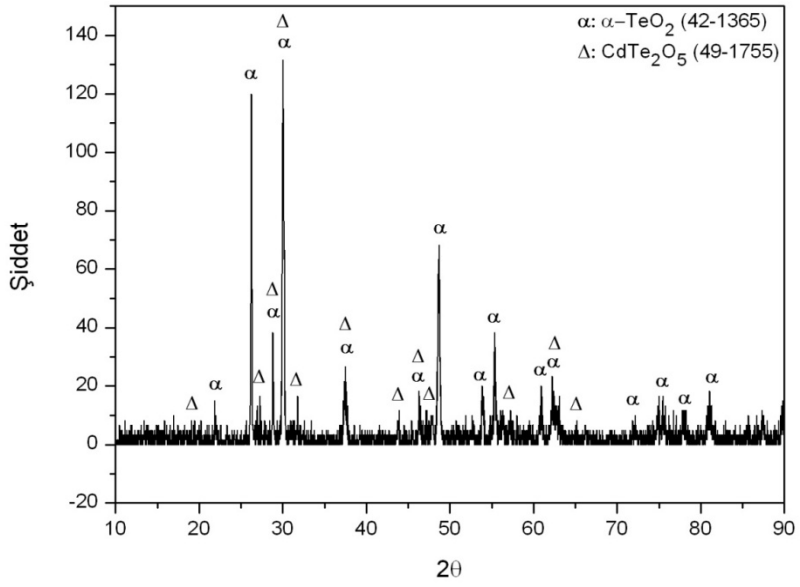


Şekil 4.12 : Döküm Sonrası TC10 (0,90TeO_2–0,10CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası camsı TC10 numunsinin XRD sonucunda genel yapının amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC10 numunesi için elde edilen X-ışınları analizi sonucu Şekil 4.13'de verilmiştir.



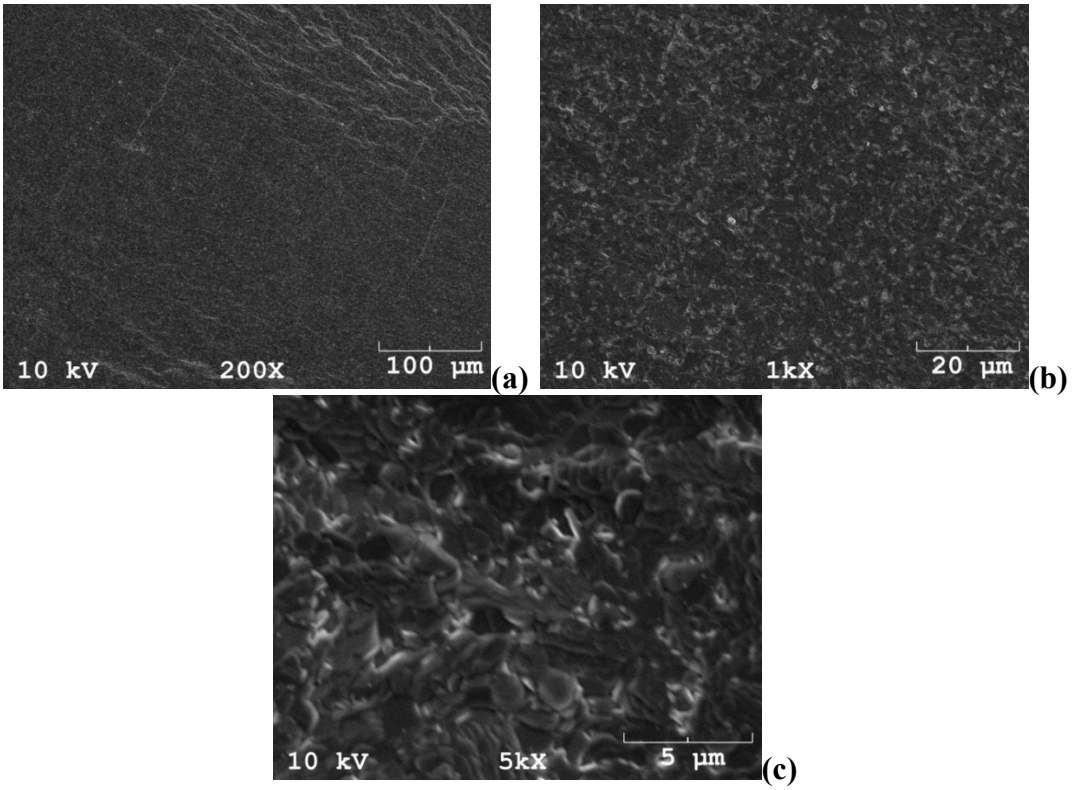
Şekil 4.13 : Isıl İşlem Uygulanmış TC10 (0,90TeO_2 – 0,10CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem sonucu termal dengeye ulaşmış olan TC10 numunesinin X-ışını analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Artan CdO mol yüzdesine

bağlı olarak $CdTe_2O_5$ kristal fazının şiddeti artmış olmasına karşın yapıda hakim olan faz α-TeO_2'dir.

4.2.3 TC10 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

Isıl işlem uygulanmış TC10 numunesine uygulanan taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.14'de verilmiştir.



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 4.14 : Isıl İşlem Uygulanmış TC10 ($0{,}90TeO_2$–$0{,}10CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x

TC10 numunesine uygulanan ısıl işlem sonucu % 5 mol CdO içeren TC05 numunesinde görülen 3 boyutlu simetrik yapının bozulduğu ve amorf yapıda düzensiz bir kristalizasyon gerçekleştiği gözlemlenmiştir. genel yapıda açık ve koyu renkli ufak kristallerin bulunduğu görülmüş olup bu durum numunede iki fazlı bir yapının bulunduğunu göstermektedir.

4.3 TC15 ($0{,}85TeO_2$–$0{,}15CdO$) Numunesi

TC15 numunesinin, döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafları Şekil 4.15'de görülmekte olup, numunede camsı ve opak özellik gösteren iki farklı bölge bulunduğu belirlenmiştir.


(a)

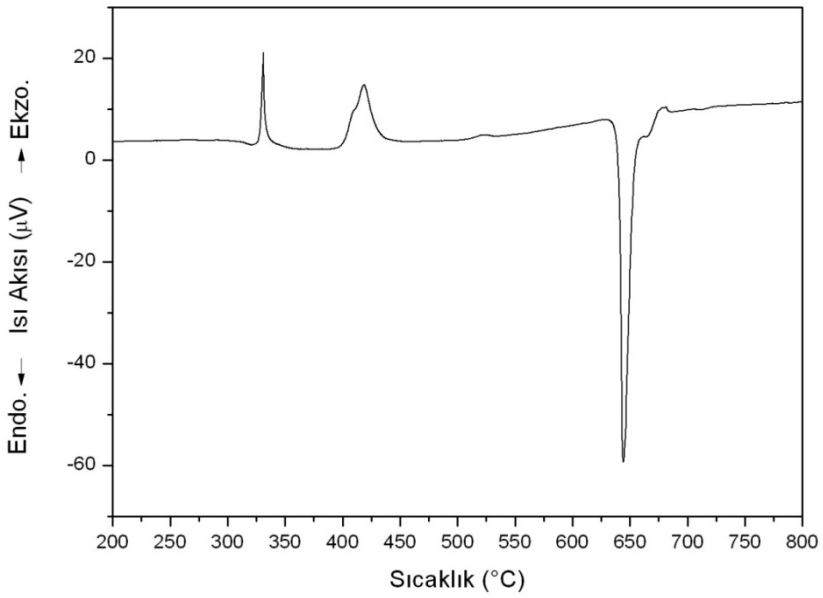
(b)

Şekil 4.15 : Döküm Sonrası TC15 (0,85TeO_2–0,15CdO) Numunesinin a) Camsı ve b) Opak Bölgelerinin Fotoğrafı

4.3.1 TC15 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

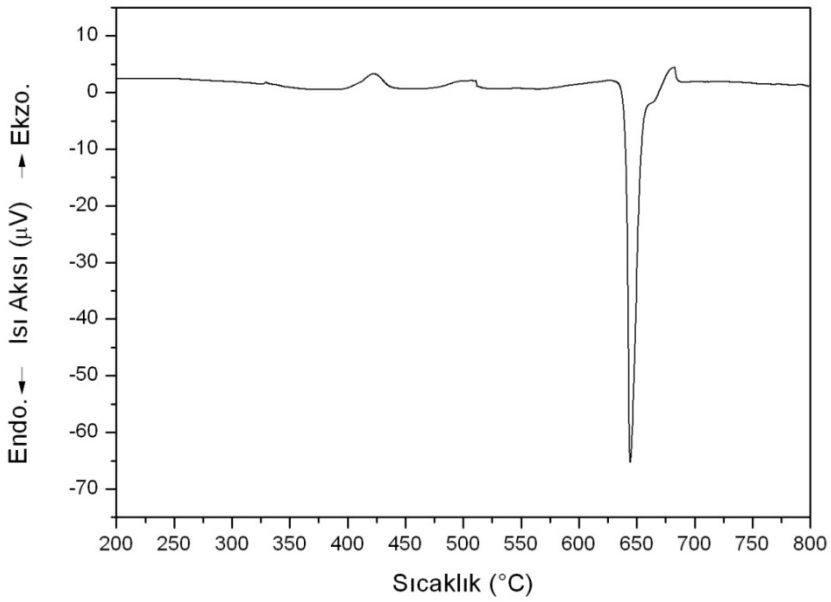
Döküm sonrası elde edilen TC15 numunesinde camsı bölgenin termal karakterizasyonu için, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.16'da görülmekte olup; numunede üç ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16 : Döküm Sonrası TC15 (0,85TeO_2–0,15CdO) Numunesinde Camsı Bölgenin DTA Sonucu

Cam geçiş sıcaklığı 309 °C, ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri sırasıyla 328, 404 ve 510 °C olarak saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 640 °C olarak gözlenmiş olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 666 °C) ise tespit edilememiştir.

TC15 numunesinde opak bölgesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonucu Şekil 4.17'de görülmekte olup; numunede üç ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiş ancak cam geçiş reaksiyonu tespit edilmemiştir.

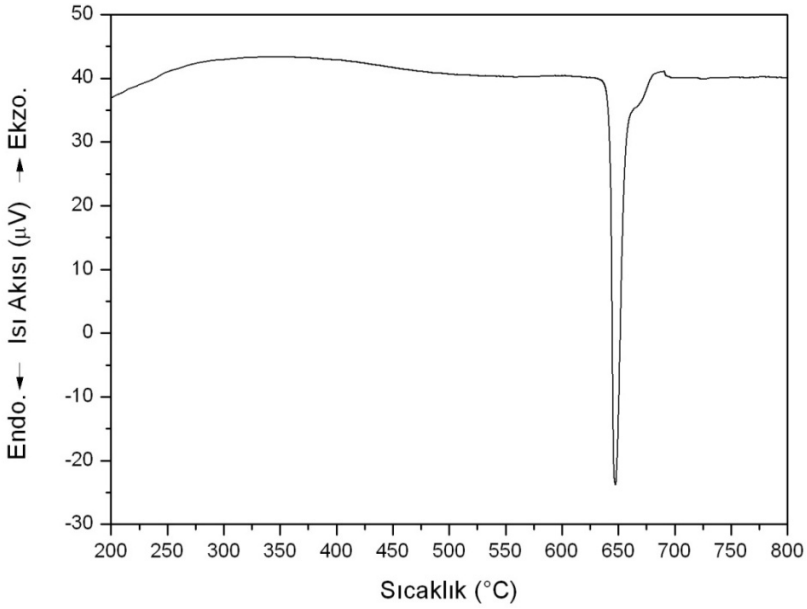


Şekil 4.17 : Döküm Sonrası TC15 ($0{,}85TeO_2$–$0{,}15CdO$) Numunesinde Opak Bölgenin DTA Sonucu

İlk iki ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri sırasıyla 328 ve 405 °C olarak saptanmış olup, üçüncü ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri (T_{p3}: 511 °C) tespit edilememiştir. İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 640 °C olarak gözlenmiş olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 665 °C) ise saptanamamıştır.

Isıl İşlem Sonrası

Tüm ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC15 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.18'de verilmiştir. Numunede sadece iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir.



Şekil 4.18 : Isıl İşlem Uygulanmış TC15 (0,85TeO_2 –0,15CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 643 °C olarak saptanmış olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 670 °C) ise belirlenememiştir.

TC15 numunesine ait döküm ve ısıl işlem sonrası termal analiz sonuçları Çizelge 4.3'de listelenmiştir.

Çizelge 4.3 : TC15 (0,85TeO_2–0,15CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC15 (°C)	T_g	T_{c1}/T_{p1}	T_{c3}/T_{p3}	T_{c3}/T_{p3}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}
Döküm Sonrası (Camsı)	309	328 / 331	404 / 419	510 / 522	640 / 644	- / 666
Döküm Sonrası (Opak)		328 / 329	405 / 423	- / 511	640 / 644	- / 665
Isıl İşlem Sonrası					643 / 647	- / 670

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

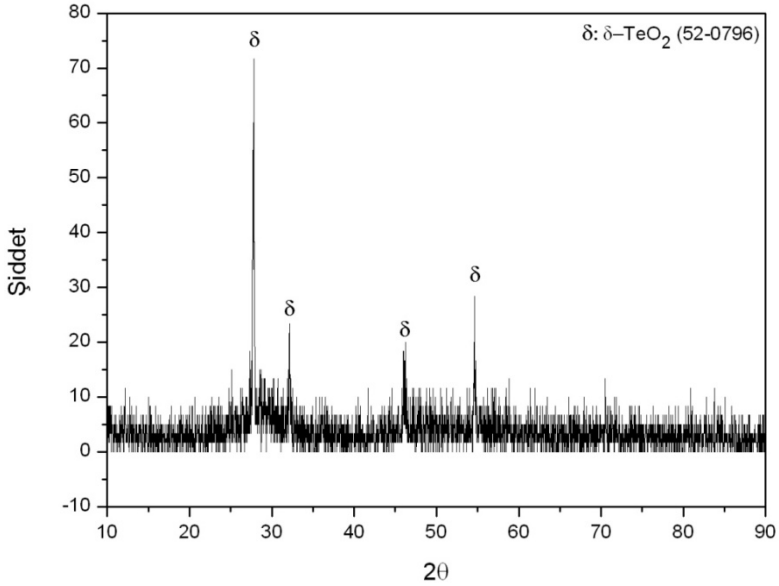
Döküm sonrası TC15 numunesinde camsı ve opak bölgelerin endotermik reaksiyon sıcaklıkları arasında fark gözlemlenmemesi iki bölge arasında kompozisyona bağlı bir fark olmadığını göstermektedir. Endotermik reaksiyonların gerçekleşme sıcaklıkları bileşimin ötektik bileşime yaklaşmasından ötürü birbirlerine çok yakın gerçekleşmiş olup ilk pik ötektik reaksiyona, ikinci pik ise likidüs reaksiyonuna aittir.

4.3.2 TC15 numunesinin faz analizi sonuçları

DTA termogramlarında gözlemlenen ekzotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen kristal fazların belirlenebilmesi amacıyla TC15 numunesine döküm ve ısıl işlem sonrası XRD analizi uygulanmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC15 numunesine uygulanan X-ışını analizi sonucu Şekil 4.19'da verilmiştir.

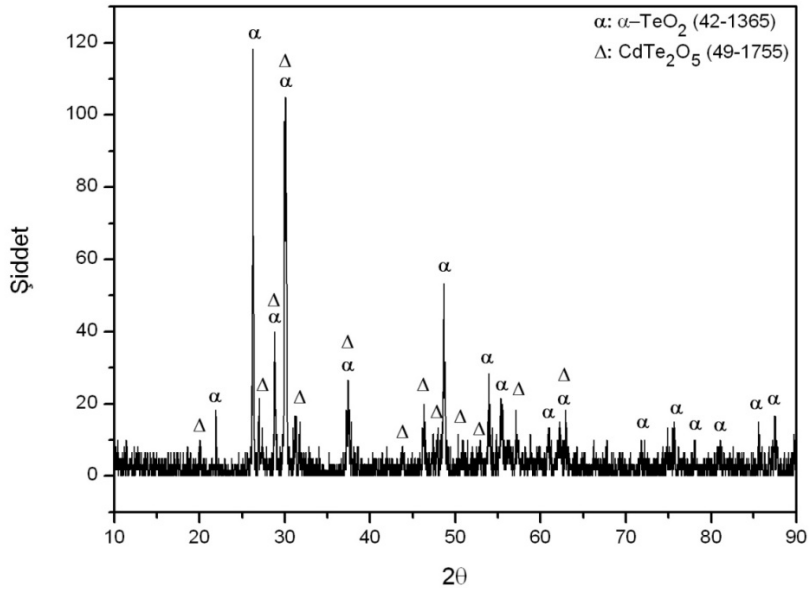


Şekil 4.19 : Döküm Sonrası TC15 (0,85TeO2–0,15CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası TC15 numunsinin yapısal karakterizasyonu sonucunda amorf yapıya ait arkaplan gürültüsü tespit edilmiş olmasına karşın yapıda kristal faza ait piklere rastlanmıştır. Tespit edilen piklerin az miktarda kübik δ-TeO_2 kristal fazına (52-0796) ait olduğu ve gürültünün numunedeki cam fazdan kaynaklandığı belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonucu termal dengeye ulaşmış TC15 numunesinin X-ışını analiz sonucu Şekil 4.20'de verilmiştir.

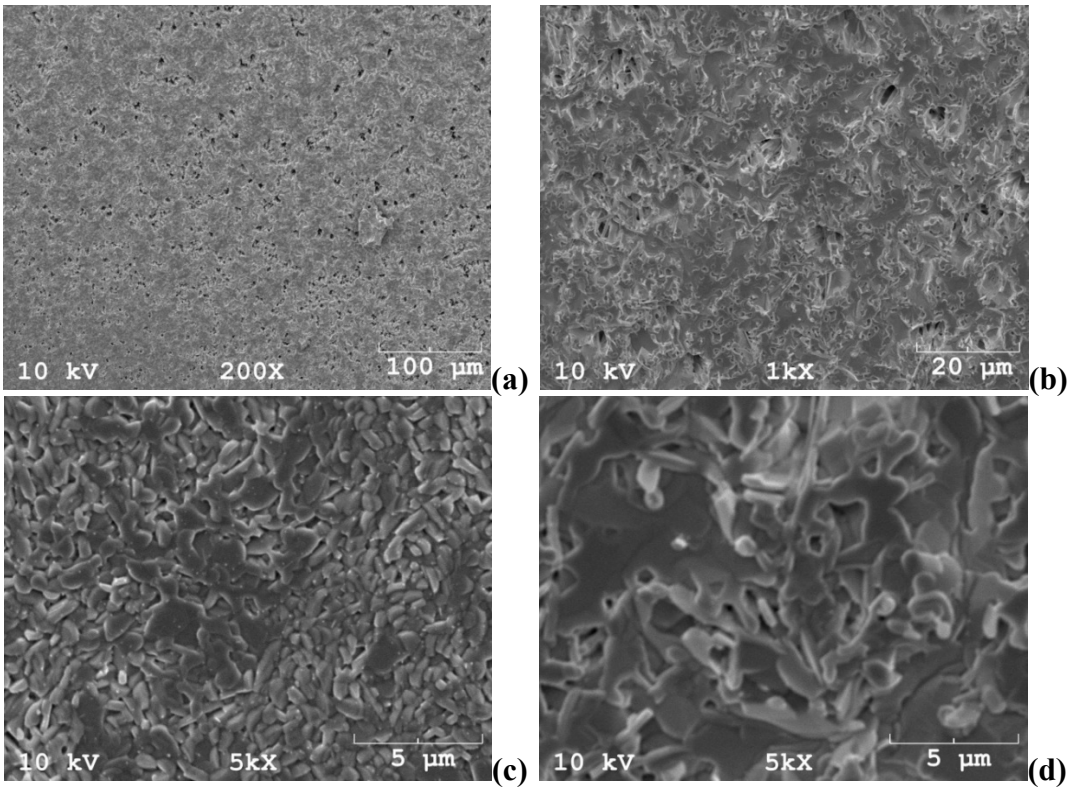


Şekil 4.20 : Isıl İşlem Uygulanmış TC15 ($0,85TeO_2$ –0,15CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Uygulanan ısıl işlem neticesinde termal dengeye ulaşmış olan TC15 numunesinin X-ışını analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Numunede gözlemlenen α-TeO_2 ve $CdTe_2O_5$ kristal fazlarına ait pik şiddetlerinin birbirine yakın değerlerde oldukları gözlemlenmiştir.

4.3.3 TC15 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC15 numunesi için elde edilen taramalı elektron mikroskobu sonucu Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21 : Isıl İşlem Uygulanmış TC15 (0,85TeO_2 – 0,15CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x, d) 5000x

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC15 numunesinde yapının % 10 mol CdO içeren TC10 numunesindekine benzer ufak gelişi güzel yönlenmiş açık ve koyu renkli kristallerden oluştuğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen SEM çalışması sonucu numunenin iki fazlı yapıda olduğu gözlemlenmekle birlikte iki faz birbirlerine yakın oranlarda dağıldığı saptanmıştır.

4.4 TC17,5 (0,825TeO_2–0,175CdO) Numunesi

% 17,5 mol CdO içeren TC17,5 numunesinin döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafı Şekil 4.22'de görülmekte olup, numune genel olarak opak özellik gösterdiği belirlenmiştir.

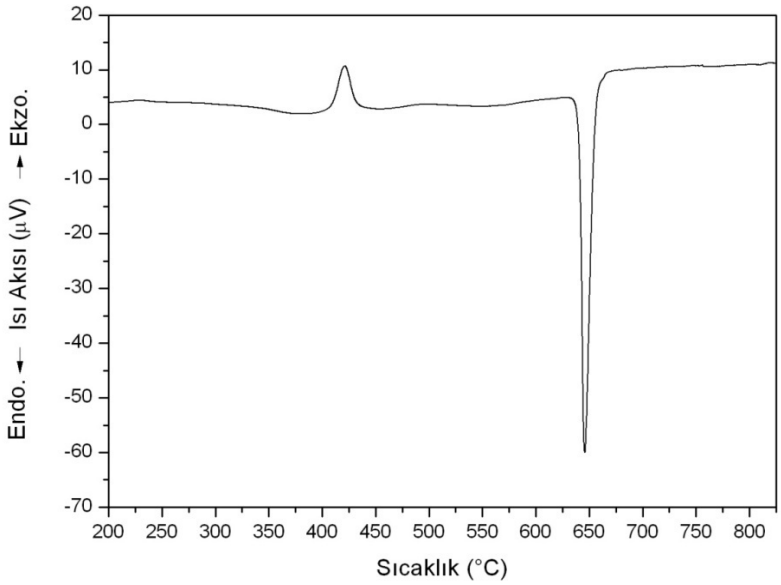


Şekil 4.22 : Döküm Sonrası TC17,5 (0,825TeO_2–0,175CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.4.1 TC17,5 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

TC17,5 numunesinin döküm sonrası termal karakterizasyonu için, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.23'de verilmiş olup; numunede iki ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

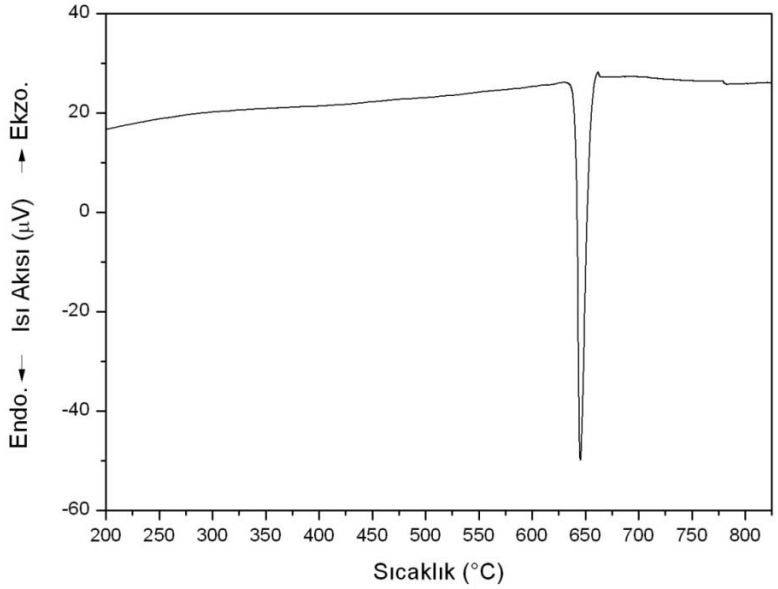


Şekil 4.23 : Döküm Sonrası TC17,5 ($0{,}825TeO_2$ –0,175CdO) Numunesi DTA Sonucu

Cam geçiş reaksiyonu gözlemlenmemiş olup; ilk ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 409 °C olarak belirlenmiştir. İkinci ekzotermik reaksiyon onset değeri (T_{p2}: 496 °C) saptanamamıştır. Endotermik pik onset sıcaklık değeri 641 °C olarak tespit edilmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC17,5 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.24'de görülmekte olup; numunede bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.24 : Isıl İşlem Uygulanmış TC17,5 (0,825TeO_2 –0,175CdO) Numunesinin DTA Sonucu

Termal analiz sonucu endotermik pik onset sıcaklık değeri 642 °C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4 döküm ve ısıl işlem sonrası TC17,5 numunesine ait, termal analiz sonuçları içermektedir.

Çizelge 4.4 : TC17,5 (0,825TeO_2–0,175CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC17,5 (°C)	T_{c1}/T_{p1}	T_{c2}/T_{p2}	T_{e1}/T_{m1}
Döküm Sonrası	409 / 421	- / 496	641 / 646
Isıl İşlem Sonrası			642 / 645

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

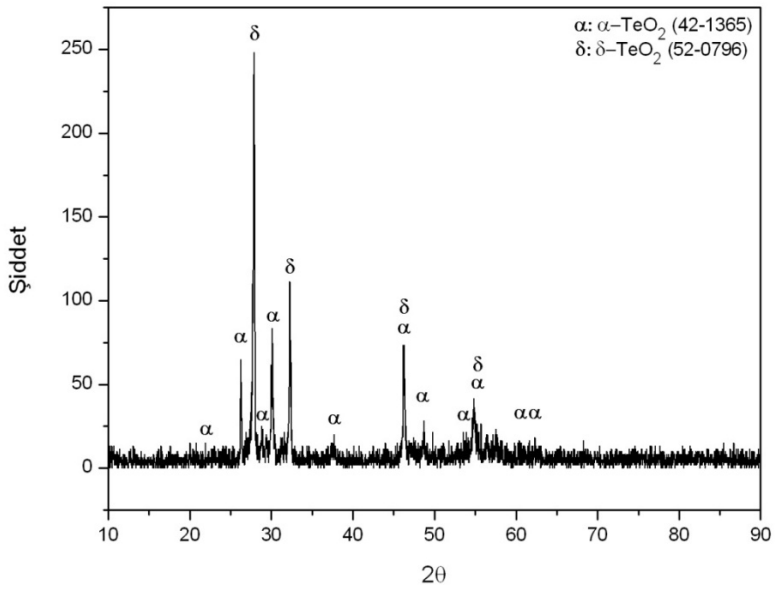
Numunede saptanan endotermik reaksiyon bileşiminin sistemdeki ilk ötektik bileşime (%18 mol CdO) yakın olması nedeniyle ötektik reaksiyona ait olduğu belirlenmiştir.

4.4.2 TC17,5 numunesinin faz analizi sonuçları

TC17,5 numunesinin döküm sonrası ve ekzotermik reaksiyonlar sonucu yapısında oluşan kristal fazların belirlenebilmesi amacıyla X-ışınları kırınımı tekniği kullanılmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC17,5 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.25'de verilmiştir.

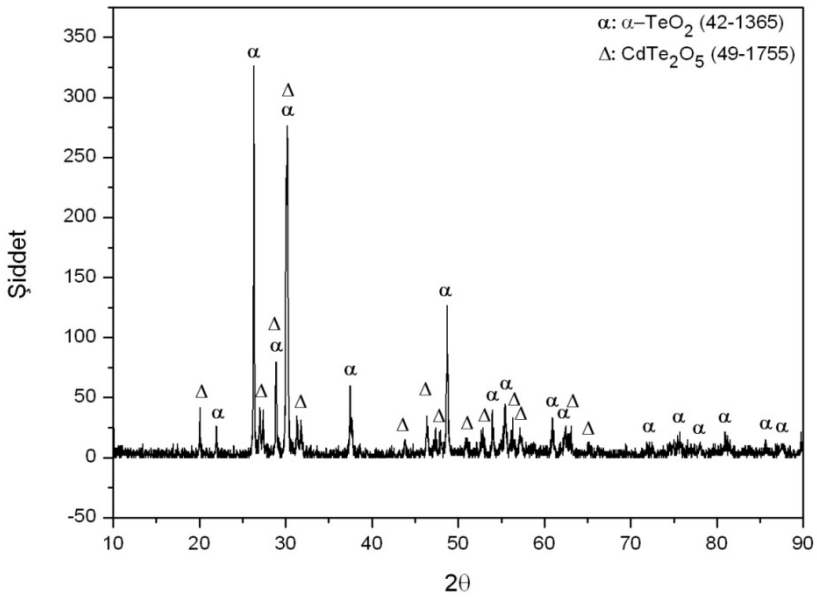


Şekil 4.25 : Döküm Sonrası TC17,5 (0,825TeO_2 –0,175CdO) Numunesinin XRD Sonucu

TC17,5 numunsinin döküm sonrası yapısının kübik δ-TeO_2 (52-0796) ve tetragonal α-TeO_2 (42-1365) kristal fazlarından oluştuğu belirlenmiş olup arka plandaki gürültünün ise numunedeki kalıntı amorf fazdan kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaşan TC17,5 numunesi için elde edilen X-ışını analizi sonucu Şekil 4.26'da verilmiştir.

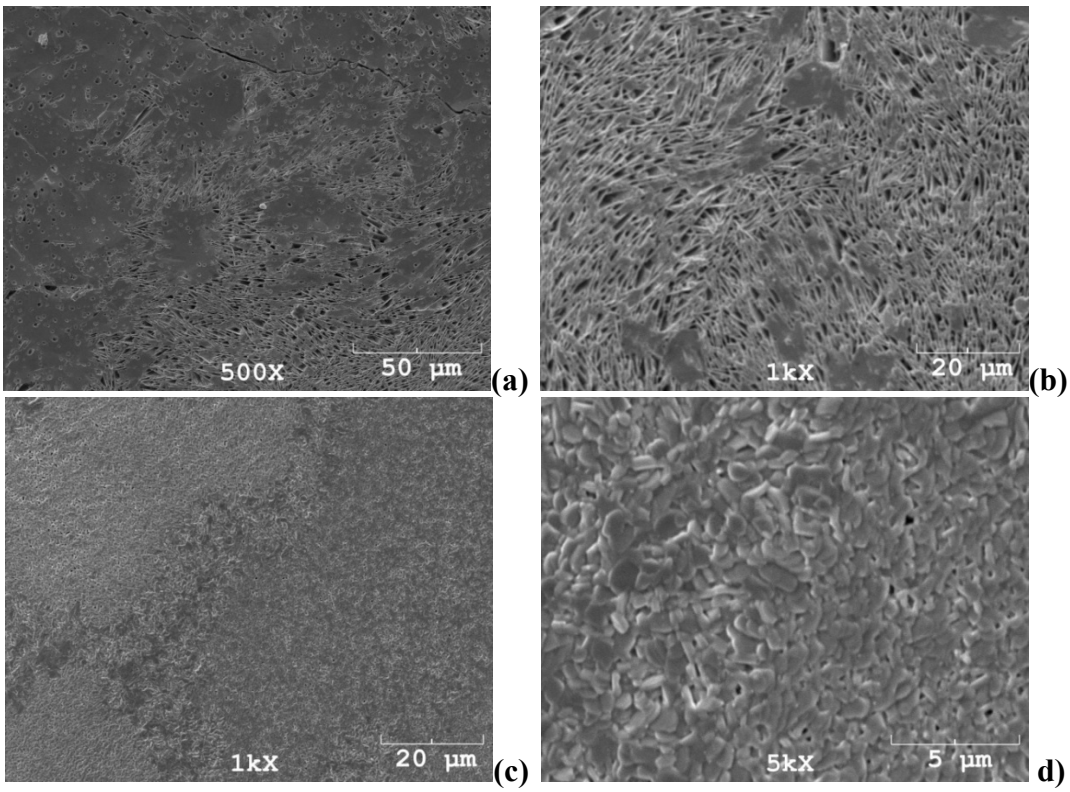


Şekil 4.26 : Isıl İşlem Uygulanmış TC17,5 (0,825TeO_2 –0,175CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlemli TC17,5 numunesinin XRD analizi sonucu elde edilen piklerin tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Döküm sonrası numunede gözlemlenen gürültü arka plan ve yarı kararlı kübik δ-TeO_2 fazının ısıl işlem sonrasında tespit edilmemiştir. Bu durum sonucunda yapıda α-TeO_2 ve $CdTe_2O_5$ fazlarının kararlı olarak dengede olduğu saptanmıştır.

4.4.3 TC17,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası TC17,5 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27 : Isıl İşlem Uygulanmış TC17,5 (0,825TeO_2–0,175CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 1000x, d) 5000x

Isıl işlem uygulanmış TC17,5 numunesinin SEM görüntüleri XRD sonuçları ile paralel olup, α-TeO_2 ve $CdTe_2O_5$ fazlarına ait olan iki farklı morfolojiye sahip bölge gözlemlenmiştir. Koyu bölgede iğnesel yapılar görülmekte iken açık renkli bölgede ufak gelişi güzel yönlenmiş kristallerin yapıda bulunduğu belirlenmiştir.

4.5 TC20 (0,80TeO_2–0,20CdO) Numunesi

TC20 numunesinin, döküm sonrasında kısmi camsı özellik gösterdiği Şekil 4.28'de verilmiş olan, makro fotoğraftan görülmektedir.

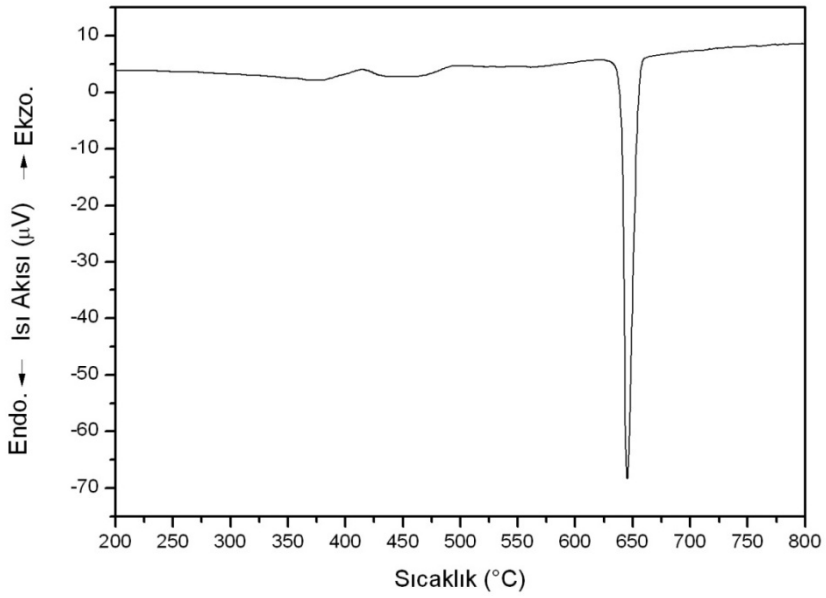


Şekil 4.28 : Döküm Sonrası TC20 (0,80TeO_2–0,20CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.5.1 TC20 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC20 numunesine 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen DTA incelemesi sonucu Şekil 4.29'da verilmiş olup,.numunede iki ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon tespit edilmiştir.

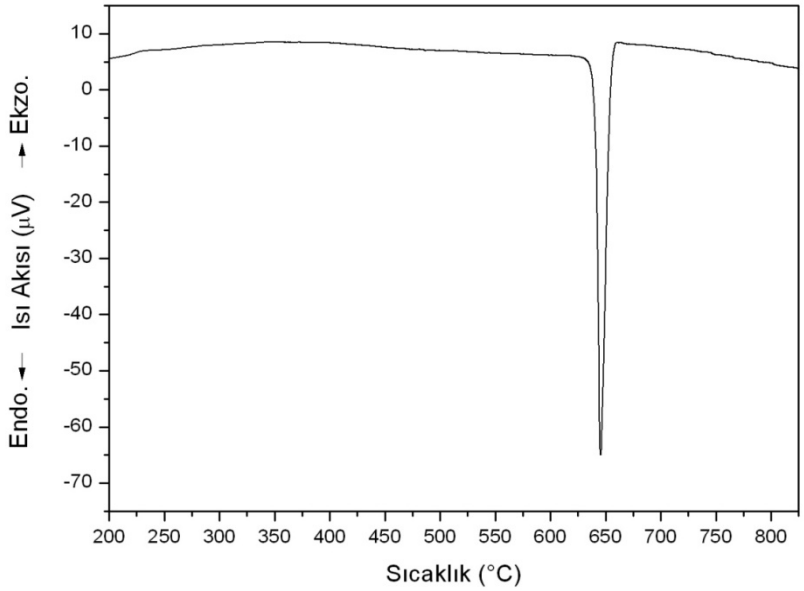


Şekil 4.29 : Döküm Sonrası TC20 (0,80TeO_2–0,20CdO) Numunesi DTA Sonucu

Numunede cam oluşumu gözlemlenmemiş olup; ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri sırasıyla 390 ve 472 °C, endotermik pik onset sıcaklık değeri ise 640 °C olarak tespit edilmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

24 saat boyunca 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış TC20 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen termal karakterizasyonu sonucu Şekil 4.30'da görülmekte olup; numunede bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.30 : Isıl İşlem Uygulanmış TC20 ($0{,}80TeO_2$ –$0{,}20CdO$) Numunesinin DTA Sonucu

Isıl işlemli numunede gözlemlenen endotermik pikin onset sıcaklık değeri 641 °C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5'de döküm ve ısıl işlem sonrası TC20 numunesine ait, termal analiz sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.5 : TC20 ($0{,}80TeO_2$–$0{,}20CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları

TC20 (°C)	T_{c1}/T_{p1}	T_{c2}/T_{p2}	T_{e1}/T_{m1}
Döküm Sonrası	390 / 415	472 / 496	640 / 645
Isıl İşlem Sonrası			641 / 645

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

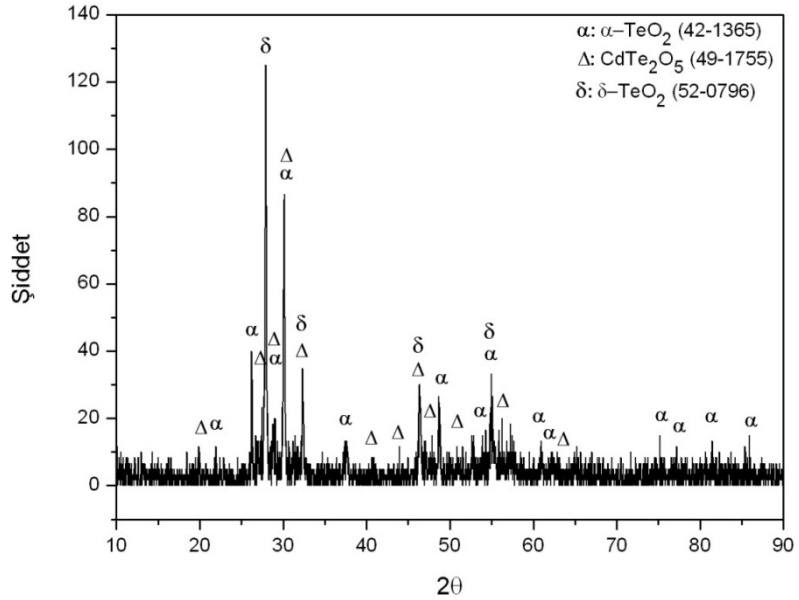
% 20 mol CdO bileşimindeki numunede tek bir endotermik reaksiyon görülmesinin nedeni TC17,5 numunesindeki duruma benzer olup, numune bileşiminin ötektik bileşime çok yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

4.5.2 TC20 numunesinin faz analizi sonuçları

TC20 numunesinin döküm sonrası ve ısıl işlem sonucu termal olarak dengeye ulaştığı durumda yapısında bulunan kristal fazları karakterize etmek üzere numunelere XRD analizi uygulanmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC20 numunesine uygulanan X-ışını kırınım analizi sonucu Şekil 4.31'de verilmiştir.

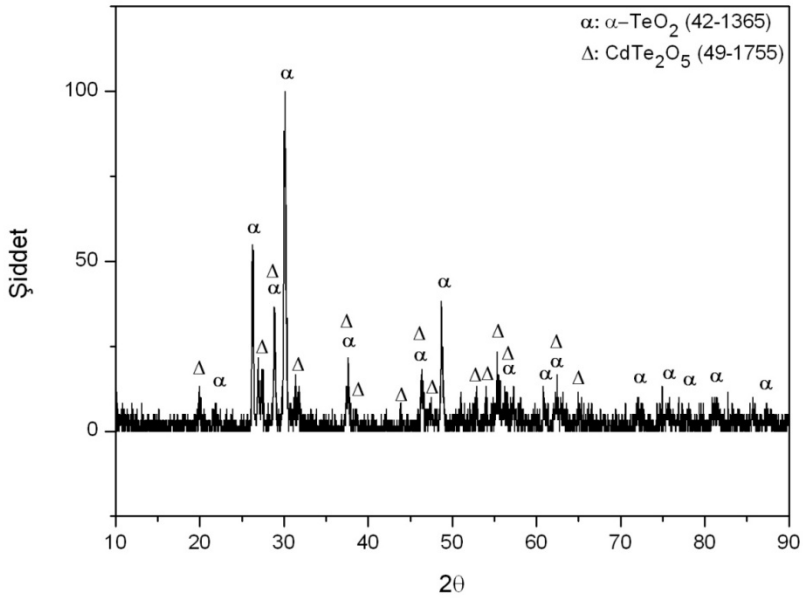


Şekil 4.31 : Döküm Sonrası TC20 (0,80TeO_2–0,20CdO) Numunesinin XRD Sonucu

TC20 numunesinin döküm sonrası XRD analizi sonucu kristal yapıya ait pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin kübik δ-TeO_2 (52-0796), tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC20 numunesine uygulanan X-ışını kırınım analizi sonucu Şekil 4.32'de verilmiştir.

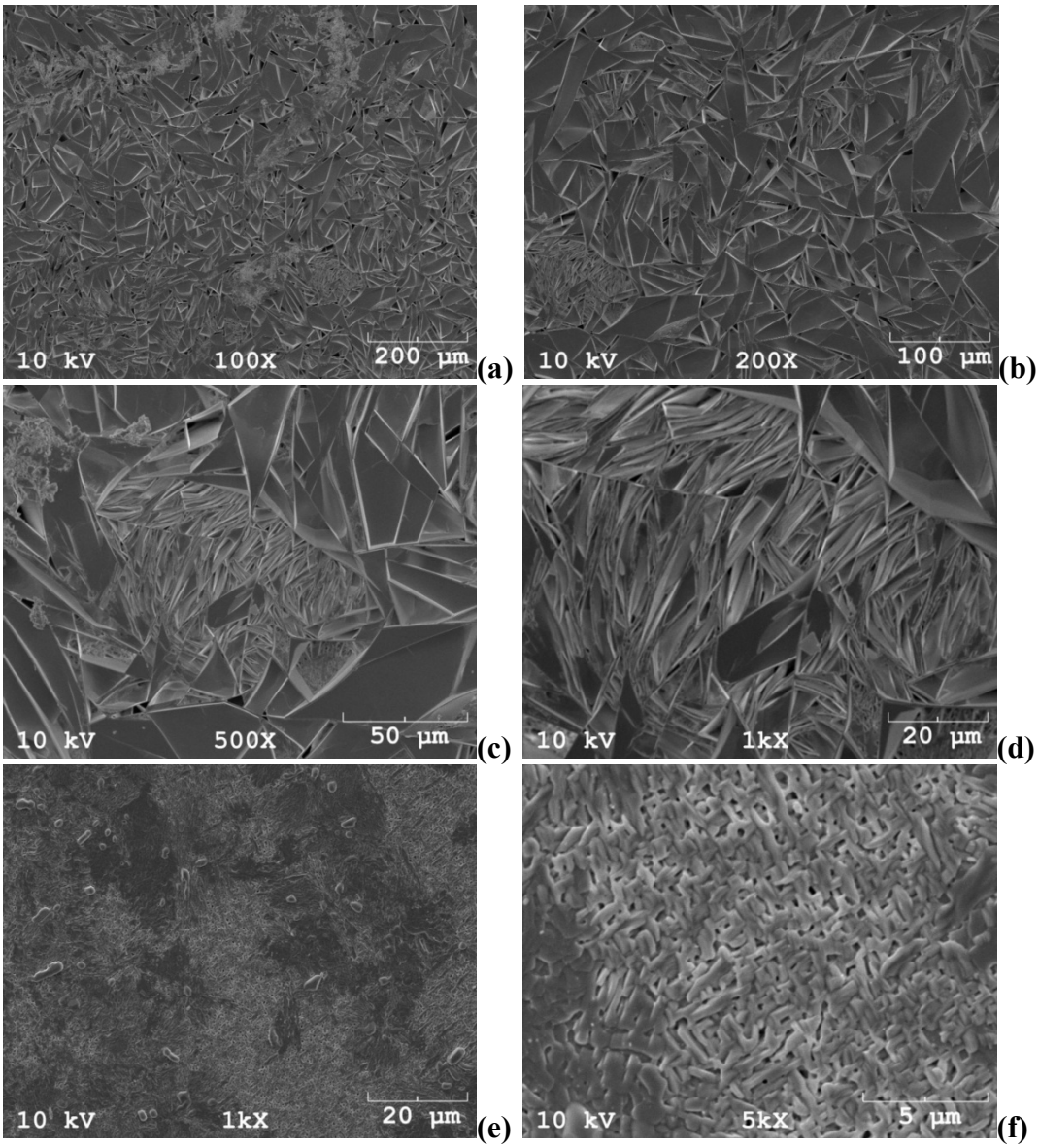


Şekil 4.32 : Isıl İşlem Uygulanmış TC20 ($0{,}80TeO_2$ –$0{,}20CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaşmış olan TC20 numunesinin XRD analizi sonucu yapıda gerçekleşen kristalizasyonların tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazlarına ait olduğu tespit edilmiş olup, döküm sonrası gözlemlenen δ-TeO_2 fazı bozunarak kaybolmuştur.

4.5.3 TC20 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

Isıl işlem uygulanmış TC20 numunesinin mikroyapısını incelemek üzere gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.33 : Isıl İşlem Uygulanmış TC20 ($0{,}80TeO_2$–$0{,}20CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 200x, c) 500x, d) 1000x, e) 1000x, f) 5000x

ısıl işlem uygulanmış TC20 numunesinde iki farklı morfolojiye sahip kristalizasyonun gerçekleştiği gözlemlenmiş olup, bu durum Şekil 4.32'deki XRD sonuçlarında tespit edilen α-TeO_2 ve $CdTe_2O_5$ kristallerinden oluşan iki fazlı yapıya ait olduğu belirlenmiştir. Artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak koyu tanelerin yapıda eş büyüklükteki köşeli kristallere dönüştüğü (Şekil 4.33a-d) gözlemlenmiş ve bunun yanı sıra küçük çubuksu kristallerin oluşturduğu ağsı yapıya da (Şekil 4.33e-f) rastlanılmıştır.

4.6 TC22,5 (0,775TeO_2–0,225CdO) Numunesi

0,775TeO_2–0,225CdO bileşimindeki numunesinin, döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafı Şekil 4.34'de verilmiş olup, numunenin kısmi camsı özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

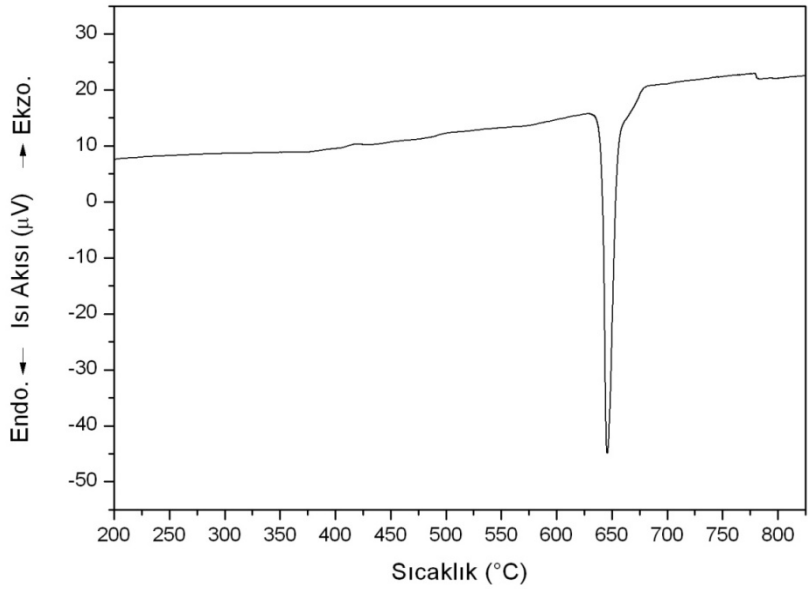


Şekil 4.34 : Döküm Sonrası TC22,5 (0,775TeO_2–0,225CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.6.1 TC22,5 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen TC22,5 numunesinin DTA analizi 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.35'de görüldüğü gibi numunede bir ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon saptanmıştır.



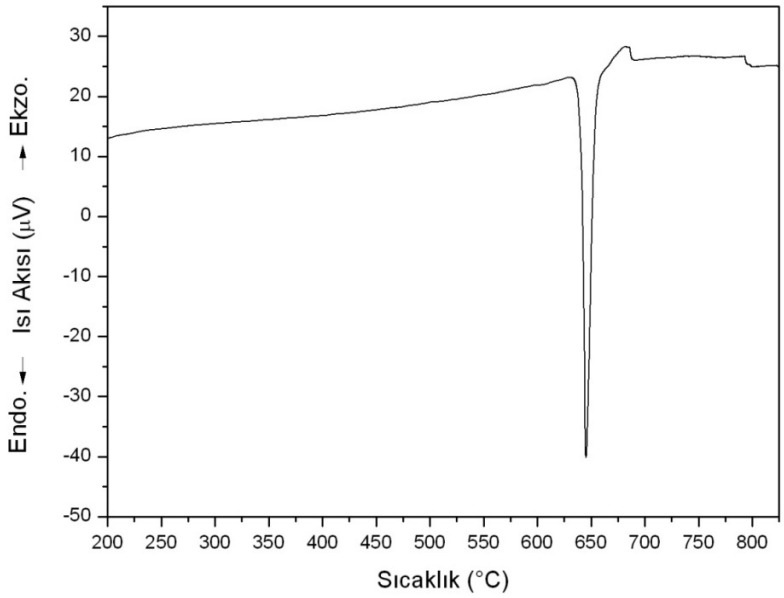
Şekil 4.35 : Döküm Sonrası TC22,5 (0,775TeO_2 –0,225CdO) Numunesi DTA Sonucu

Numunede cam geçiş reaksiyonu gözlemlenmemiş olup; ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri (T_{p2}: 418 °C) saptanamamıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık

değeri 641 °C olarak tespit edilirken, ikinci endotermik pik ilki ile çakıştığından pike ait sıcaklık değerleri (T_{m2}≈664 °C) kesin olarak belirlenememiştir

Isıl İşlem Sonrası

Ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak sıcaklık olan 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC22,5 numunesinin termal karakterizasyonu 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.36'da verilen DTA eğrisinde numunede iki endotermik reaksiyon olduğu görülmektedir.



Şekil 4.36 : Isıl İşlem Uygulanmış TC22,5 (0,775TeO_2 –0,225CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 641 °C olarak tespit edilmiş ancak ikinci endotermik pik ilk pik ile çakıştığından pik sıcaklık değerleri (T_{m2}≈665 °C) kesin olarak tespit edilememiştir.

TC22,5 numunesine ait döküm ve ısıl işlem sonrası, termal analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : TC22,5 (0,775TeO_2–0,225CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC22,5 (°C)	T_{c1}/T_{p1}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}
Döküm Sonrası	- / 418	640 / 646	- / 664
Isıl İşlem Sonrası		641 / 645	- / 665

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Termal olarak dengeye ulaşmış olan TC22,5 numunesinin ötektik ve likidüs reaksiyonlarının gerçekleştiği sıcaklıklar arasındaki fark çok az olmasından iki pik iç

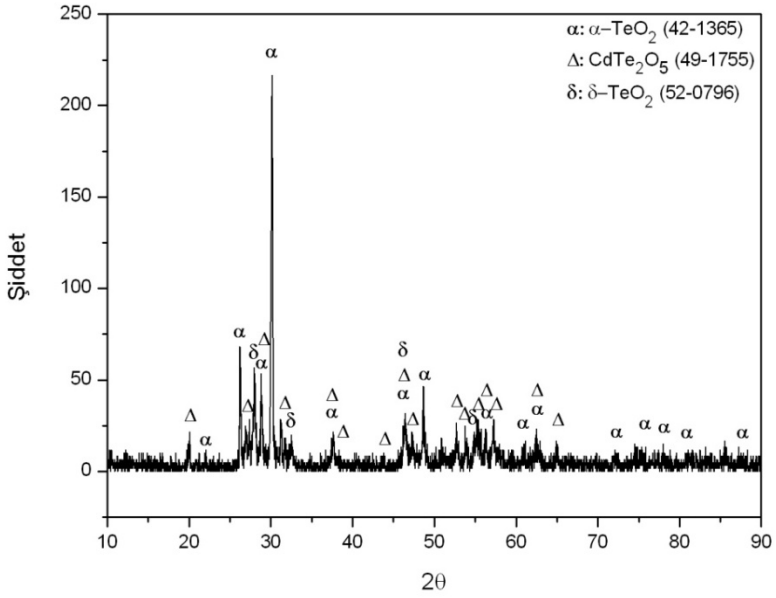
içe girmiştir. Kuvvetli pik ötektik reaksiyona ait iken pikin sağında görülen omuz likidüs reaksiyonuna aittir.

4.6.2 TC22,5 numunesinin faz analizi sonuçları

TC22,5 numunesinin döküm sonrası ve ekzotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen kristal yapıları karakterize etmek için X-ışınları kırınım tekniği kullanılmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC22,5 numunesine uygulanan X-ışını kırınım analizi sonucu Şekil 4.37'de verilmiştir.

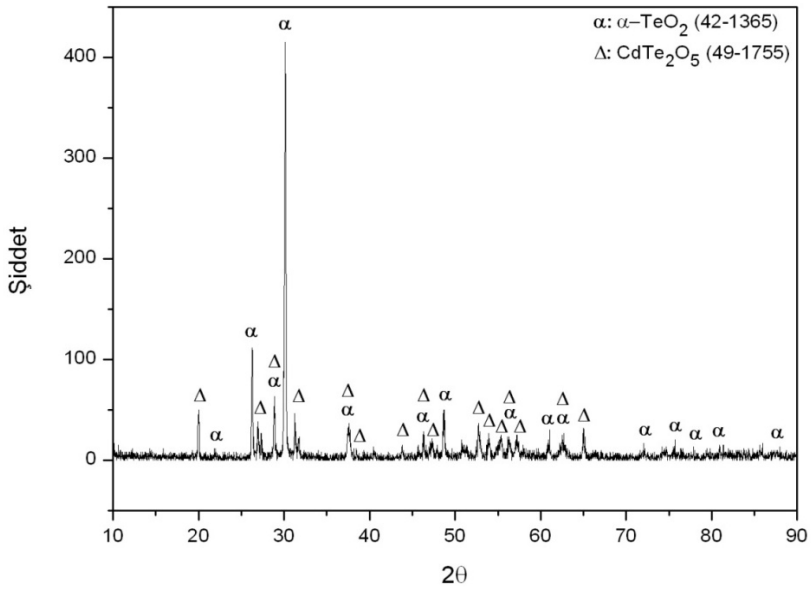


Şekil 4.37 : Döküm Sonrası TC22,5 ($0{,}775TeO_2$ $–0{,}225CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

TC22,5 numunsinin döküm sonrası XRD analizi sonucunda tespit edilen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ile az miktarda tetragonal α-TeO_2 (42-1365) ve kübik δ-TeO_2 kristal fazlarına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC22,5 numunesindeki termal dengede olan fazlar X-ışını kırınım tekniği ile karakterize edilmiştir.

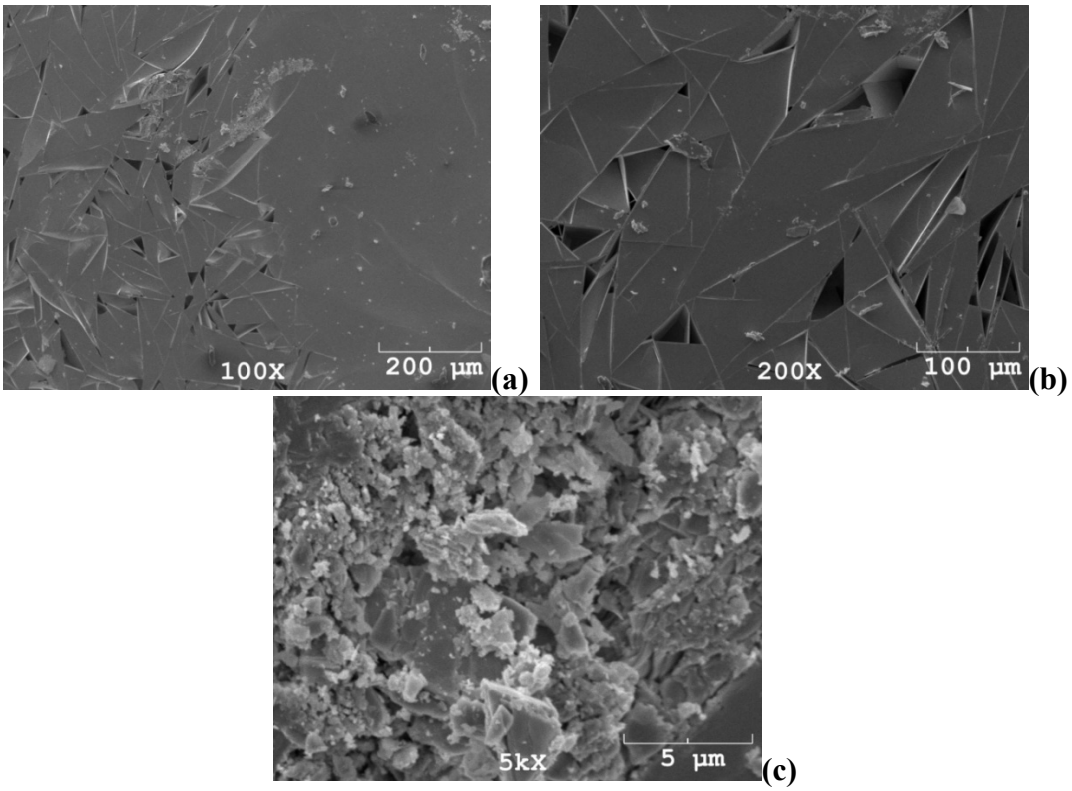


Şekil 4.38 : Isıl İşlem Uygulanmış TC22,5 (0,775TeO_2 –0,225CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem sonucu termal dengeye ulaşmış olan TC22,5 numunesinin X-ışını analizi sonucu Şekil 4.3'de görülmekte olup, gözlemlenen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve tetragonal α-TeO_2 (42-1365) kristal fazlarına ait olduğu belirlenmiştir. $CdTe_2O_5$ kristallerine ait pik şiddetinin α-TeO_2 kristallerininkinden yüksek olması sonucu yapıda hakim fazın $CdTe_2O_5$ olduğunu saptanmıştır.

4.6.3 TC22,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC22,5 numunesie uygulanan taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu elde edilen görüntüler Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39 : Isıl İşlem Uygulanmış TC22,5 (0,775TeO_2–0,225CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 200x ve c) 5000x

Şekil 4.39 a'da görüldüğü gibi ısıl işlem uygulanmış TC22,5 numunesinde iki farklı kristalizasyonun gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Yapıda eş büyüklükte köşeli kristallerin (Şekil 4.39 a ve b) yanı sıra düzensiz küçük kristal (Şekil 4.39 a ve c) yapılara da rastlanılmıştır. XRD sonuclarına (Şekil 3.38) göre numunede gözlemlenen iki farklı morfolojiye sahip kristal yapının $CdTe_2O_5$ ve α-TeO_2 kristal fazlarına ait olduğunu tespit edilmiştir.

4.7 TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesi

0,75TeO_2–0,25CdO bileşiminde hazırlanan numunenin, döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafları Şekil 4.40'da görülmekte olup, numunenin opak özellik gösterdiği belirlenmiştir.

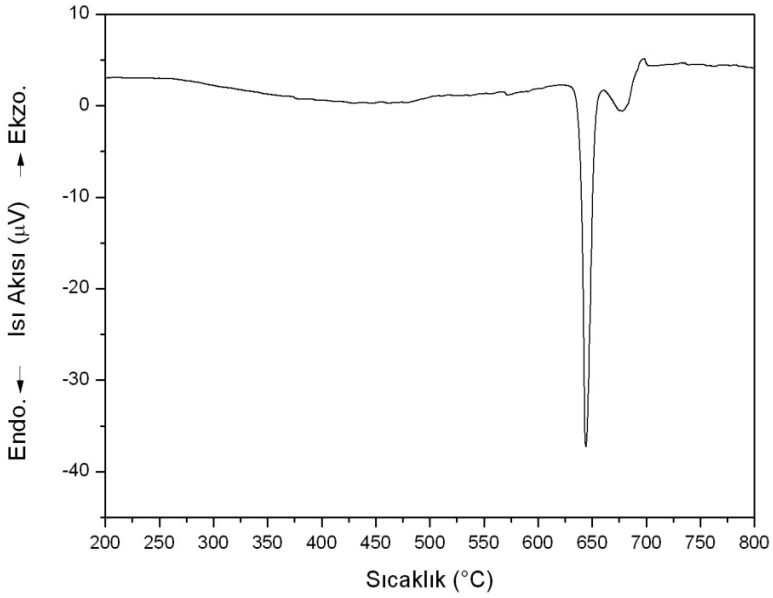


Şekil 4.40 : Döküm Sonrası TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.7.1 TC25 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

TC25 numunesinin döküm sonrası termal karakterizasyonu 10 K/dakika ısıtma hızı gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi numunede sadece iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

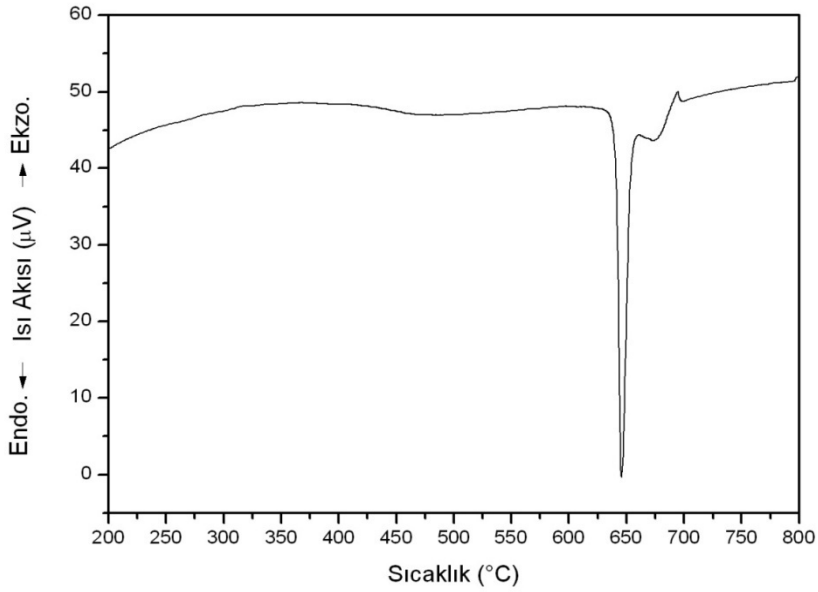


Şekil 4.41 : Döküm Sonrası TC25 ($0{,}75TeO_2$–$0{,}25CdO$) Numunesi DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 639 olarak tespit edilmiş olup, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 679 °C) saptanamamıştır.

Isıl İşlem Sonrası

Isıl işlem uygulanmış TC25 numunesine 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.42'de verilmiş olup; numunede iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.42 : Isıl İşlem Uygulanmış TC25 ($0,75TeO_2$ –$0,25CdO$) Numunesinin DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 641 °C olarak belirlenirken, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri tespit edilememiştir (T_{m2}: 674 °C).

Döküm ve ısıl işlem sonrası % 25 mol CdO içeren numuneye ait termal analiz sonuçları Çizelge 4.7'de görülmektedir.

Çizelge 4.7 : TC25 ($0,75TeO_2$–$0,25CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları

TC25 (°C)	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}
Döküm Sonrası	639 / 644	- / 679
Isıl İşlem Sonrası	641 / 646	- / 674

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

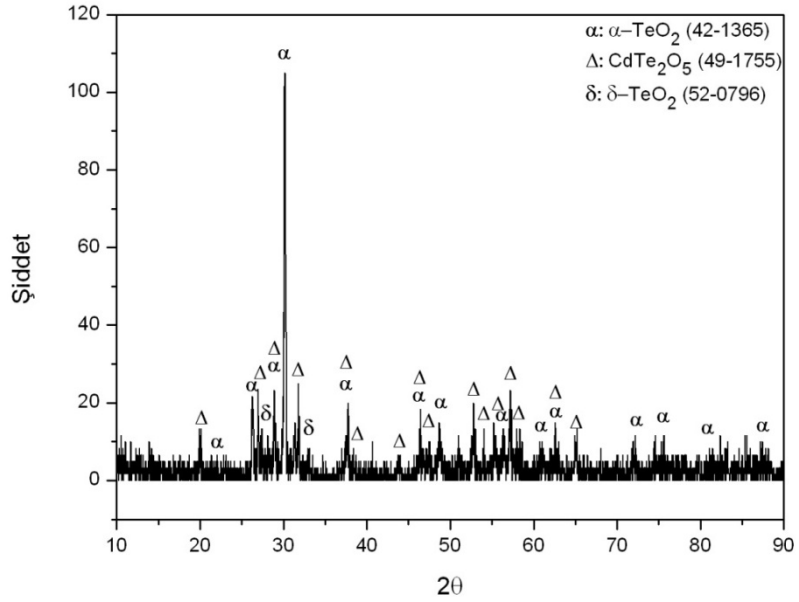
Normal soğutma koşullarında TC25 numunesinin cam formu almadığı döküm sonrası termal analiz ile belirlenmiştir. Numunede gözlemelenen endotermik pikler düşük sıcaklıktan itibaren sırasıyla ötektik ve likidüs reaksiyonlarına aittir.

4.7.2 TC25 numunesinin faz analizi sonuçları

Elde edilen döküm sonrası ve ısıl işlemli TC25 numunelerinin yapısında bulunan kristal fazları karakterize etmek üzere numuneler X-ışını kırınımı tekniği ile incelenmiştir.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC25 numunesine uygulanan X-ışını analizi sonucu Şekil 4.43'de verilmiştir.

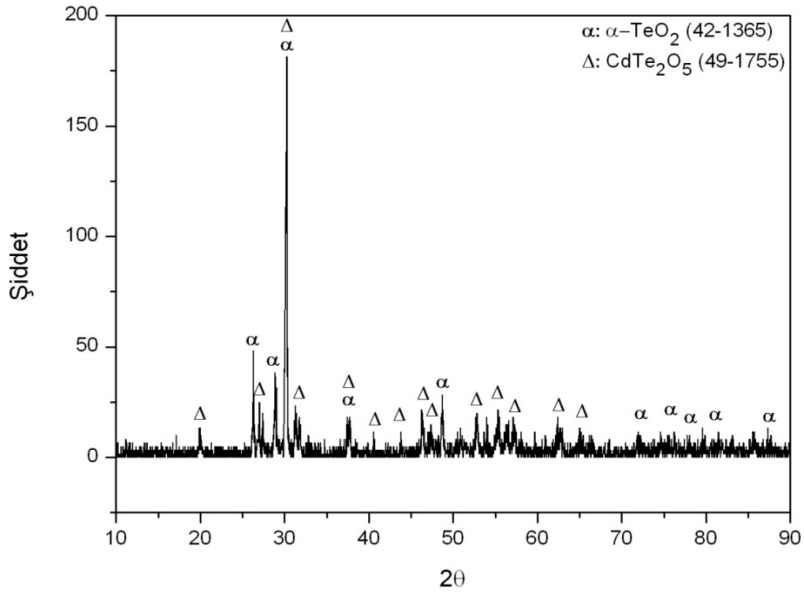


Şekil 4.43 : Döküm Sonrası TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası TC25 numunsinin XRD analizi sonucunda kristal yapılara ait pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve tetragonal α-TeO_2 (42-1365) kristal fazlarına ait olduğu ve arkaplanda görülen gürültünün ise numunedeki kalıntı amorf fazdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC25 numunesinden elde edilen X-ışını kırınım analizi sonucu Şekil 4.44'de görülmektedir.

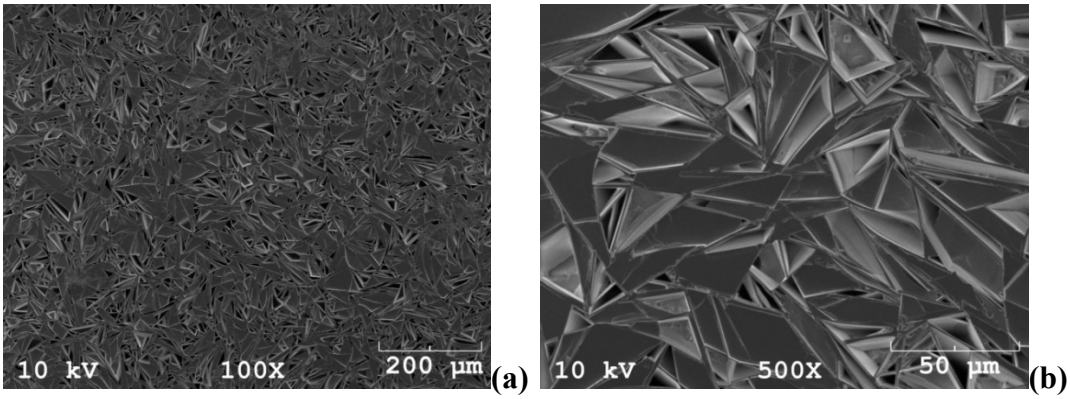


Şekil 4.44 : Isıl İşlem Uygulanmış TC25 (0,75TeO_2 –0,25CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem sonucu termal dengeye ulaşmış olan TC25 numunesinin XRD sonucu saptanan piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve tetragonal α-TeO_2 (42-1365) kristal fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak $CdTe_2O_5$ kristallerine ait piklerin şiddetinin arttığı ve α-TeO_2 piklerinin şiddetinin ise azaldığı görülmektedir. Bu durum yapıda CdTe2O5 ara bileşiğine kristallerin hakim olduğunu göstermektedir.

4.7.3 TC25 numunesinin mikroyapı analizi sonuçları

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC25 numunesinin mikroyapı karakterizasyonundan elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.45 : Isıl İşlem Uygulanmış TC25 (0,75TeO_2–0,25CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 500x

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanarak termal gengeye ulaşmış TC25 numunesinde yaklaşık eş büyülükteki köşeli kristallerin genel yapıyı oluşturduğu belirlenmiştir. Şekil 4.43'de görülen XRD sonuçlarına göre en şiddetli piklerin $CdTe_2O_5$ kristallerine ait olması, genel yapıda gözlemlenen bu köşeli koyu tanelerin $CdTe_2O_5$ kristal fazına ait olduğunu desteklemektedir.

4.8 TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesi

Döküm sonrası elde edilen TC30 numunesinin, makro fotoğrafı Şekil 4.46'de verilmiş olup, numunenin opak özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

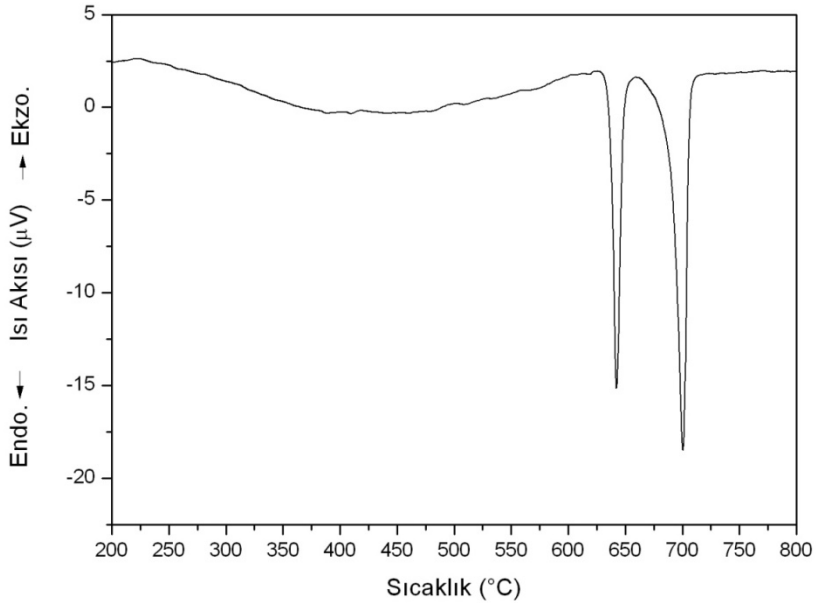


Şekil 4.46 : Döküm Sonrası TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.8.1 TC30 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

TC30 numunesinin döküm sonrası termal karakterizasyonu 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. DTA sonucu Şekil 4.47'de görülmekte olup; numunede iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

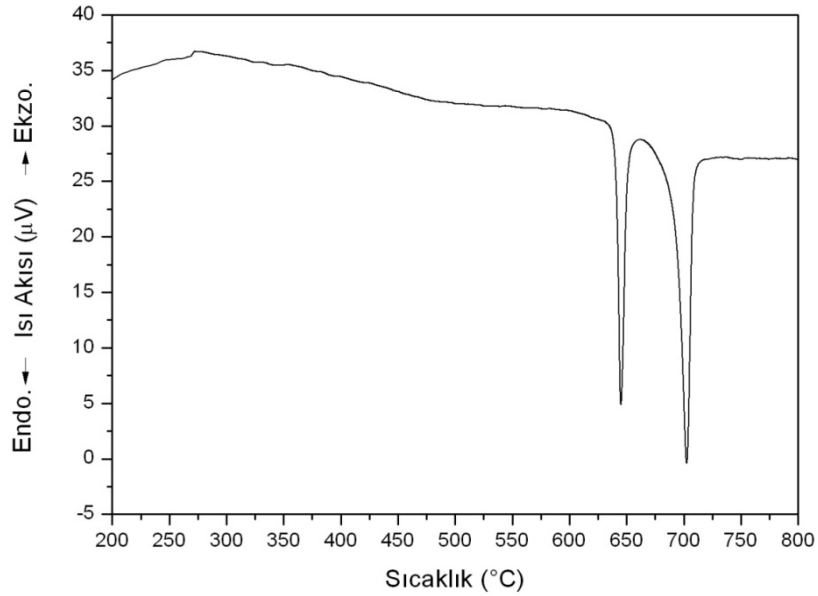


Şekil 4.47 : Döküm Sonrası TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesi DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 637 °C olarak tespit edilmiş, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 701 °C) belirlenememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Isıl işlem sonrası elde edilen TC30 numunesine 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonucu Şekil 4.48'de görülmekte olup; numunede iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.48 : Isıl İşlem Uygulanmış TC30 ($0{,}70TeO_2$ –0,30CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk Endotermik pik onset sıcaklık değeri 641 °C olarak saptanmış olup; ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 703 °C) tespit edilememiştir.

Çizelge 4.8'de döküm ve ısıl işlem sonrası TC30 ($0{,}70TeO_2$–0,30CdO) numunesine ait, termal analiz sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.8 : TC30 ($0{,}70TeO_2$–0,30CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC30 (°C)	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}
Döküm Sonrası	637 / 642	- / 701
Isıl İşlem Sonrası	641 / 645	- / 703

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

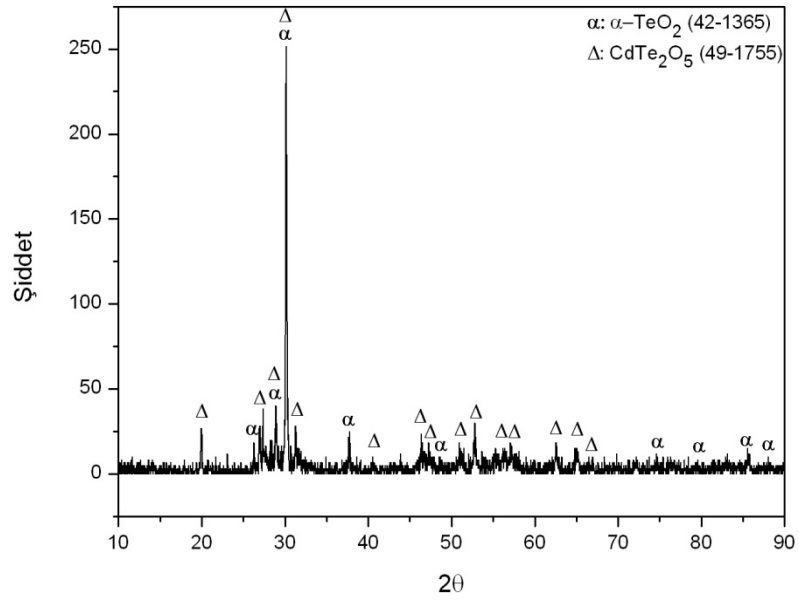
$0{,}70TeO_2$–0,30CdO bileşimindeki numunesinin normal soğutma koşullarında cam formu almadığı döküm sonrası termal analiz ile belirlenmiştir. Numunede tespit edilen endotermik ilk pikin ötektik, ikinci pikin ise likidüs reaksiyonuna aittir.

4.8.2 TC30 numunesinin faz analizi sonuçları

X-ışını kırınımı tekniği ile TC30 numunesinin döküm sonrasıda ve termal olarak dengeye ulaştığı durumda yapısında bulunan kristal yapılar karakterize edilmiştir.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC30 numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.49'da verilmiştir.

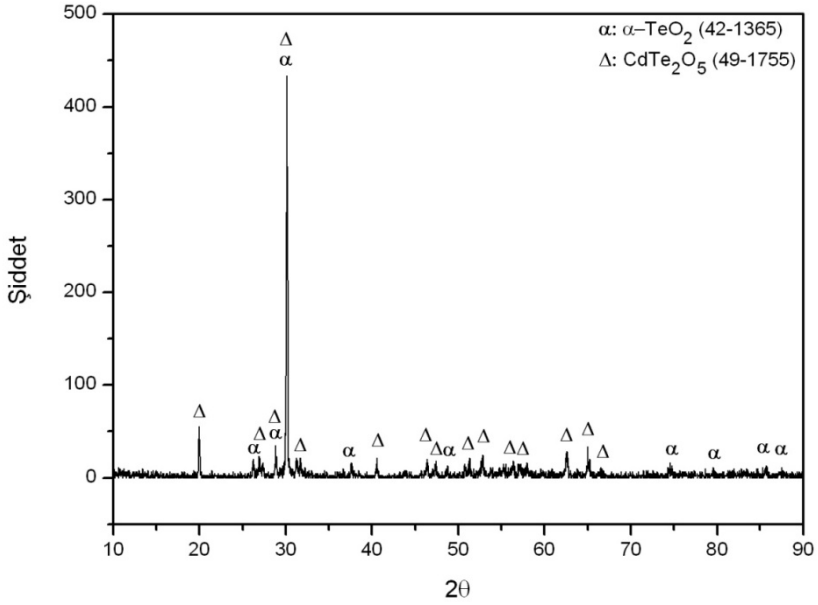


Şekil 4.49 : Döküm Sonrası TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Şekil 4.49'da görüldüğü gibi TC30 numunesinde tespit edilen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve tetragoanl α-TeO_2 (42-1365) kristal fazlarına ait olduğu belirlenmiştir. XRD analizi sonucunda yapıda hakim olan fazın $CdTe_2O_5$ olduğu ve % 30 bileşimindeki numunenin camlaşmadığı saptanmıştır.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC30 numunesine uygulanan yapısal karakterizasyon sonucu Şekil 4.50'de verilmiştir.

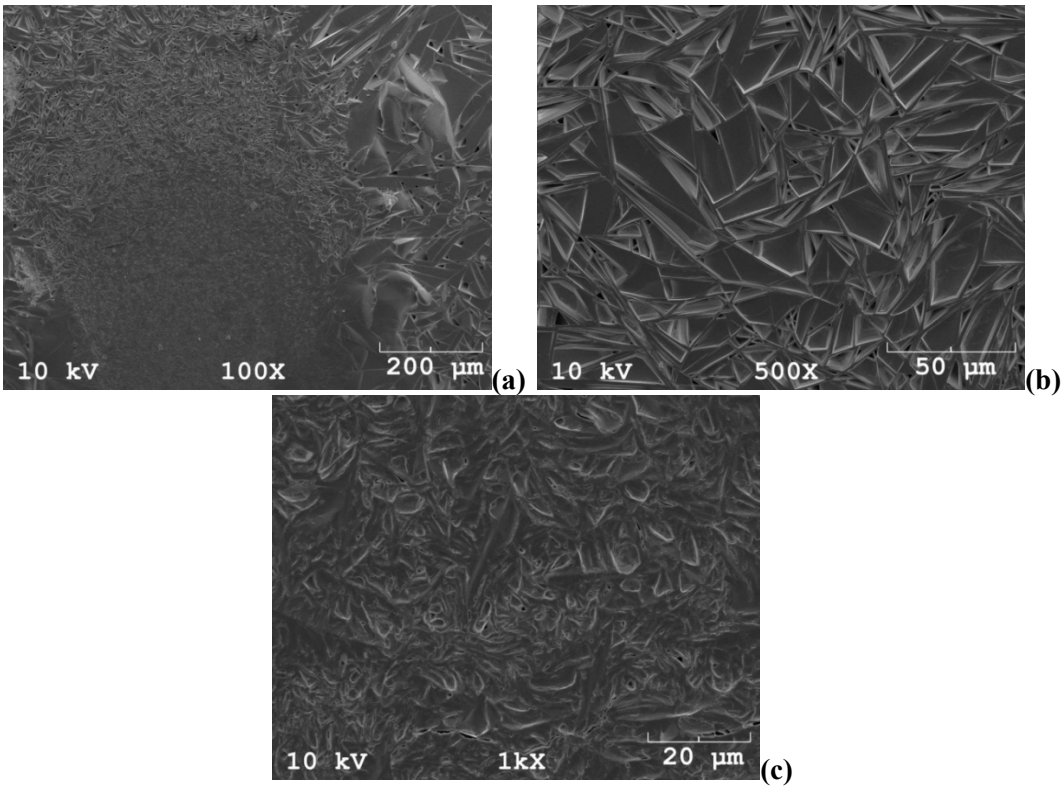


Şekil 4.50 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TC30 (0,70TeO_2 –0,30CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Uygulanan ısıl işlem sonucu termal dengeye ulaşmış olan TC30 numunesinin X-ışını kırınım analizi sonucu belirlenen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve tetragonal α-TeO_2 (42-1365) kristal fazlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Sistemde mol yüzdesince %33,3 bileşim noktasında bulunan CdTe2O5 ara bileşiğine yaklaşıldıkça $CdTe_2O_5$ fazına ait pik şiddeti artarken α-TeO_2'ye ait pik şiddetnin azaldığı saptanmıştır.

4.8.3 TC30 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

TC30 numunesinin termal dengedeki mikroyapısı incelemek üzere taramalı elektron mikroskobu analiz uygulanmış olup, elde edilen görüntüler Şekil 4.51'de verilmiştir..



Şekil 4.51 : Isıl İşlem Uygulanmış TC30 (0,70TeO_2–0,30CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 500x, c) 1000x

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC30 numunesinde TC25 ve TC22,5 numunelerinde görülen benzer köşeli kristallerin genel yapıyı oluşturduğu belirlenmiştir. XRD sonuçlarında en yüksek şiddette sahip olan piklerin $CdTe_2O_5$ kristal fazına ait olması sonucu SEM görüntülerinde tespit edilen koyu köşeli kristallerin $CdTe_2O_5$ kristallerine ait olduğu belirlenmiştir.

4.9 TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesi

Döküm sonrası elde edilen 0,67TeO_2–0,33CdO bileşimideki numunenin, makro fotoğrafı Şekil 4.52'de verilmiş olup, opak özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

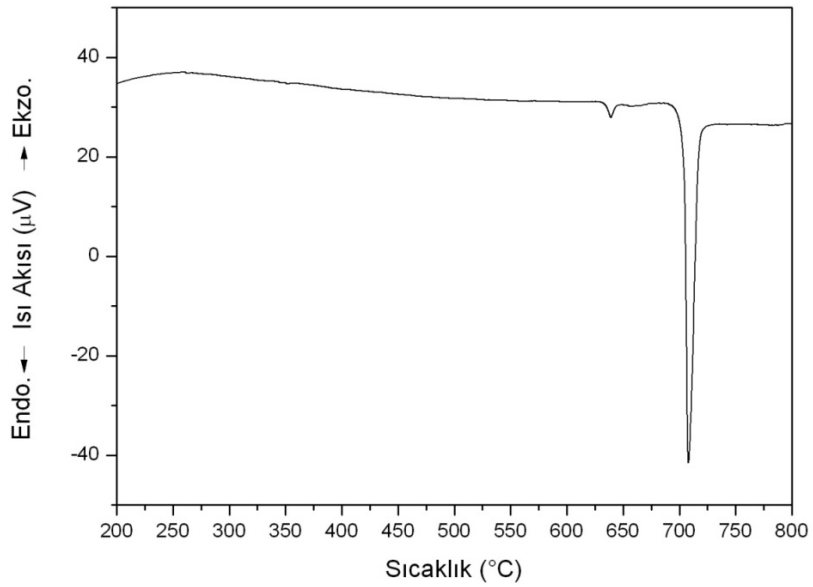


Şekil 4.52 : Döküm Sonrası TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.9.1 TC33 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

TC33 numunesinin döküm sonrası 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.53'de görülmekte olup; numunede iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir.

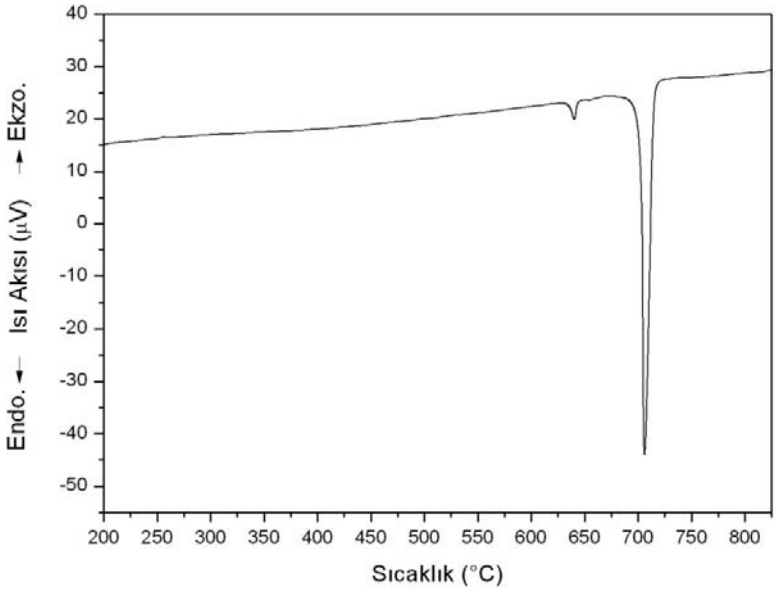


Şekil 4.53 : Döküm Sonrası TC33 (0,67TeO_2–0,33CdO) Numunesi DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 634 °C, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri ise 704 °C olarak saptanmıştır.

Isıl İşlem Sonrası

Termal dengeye ulaşması amacıyla TC33 numunesine uygulanan ısıl işlem sonrası, 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen termal karakterizasyon sonucu Şekil 4.54'de görülmekte olup; numunede iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.54 : Isıl İşlem Uygulanmış TC33 ($0{,}67TeO_2$ –$0{,}33CdO$) Numunesinin DTA Sonucu

İlk Endotermik pik onset sıcaklık değeri 634 °C (T_{m1}: 641 °C) olup; ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri 704 (T_{m2}: 706 °C) °C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.9'da döküm ve ısıl işlem sonrası TC33 numunesine ait, termal analiz sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.9 : TC33 ($0{,}67TeO_2$–$0{,}33CdO$) Numunesi için DTA Sonuçları

TC33 (°C)	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}
Döküm Sonrası	634 / 639	704 / 708
Isıl İşlem Sonrası	634 / 641	704 / 706

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

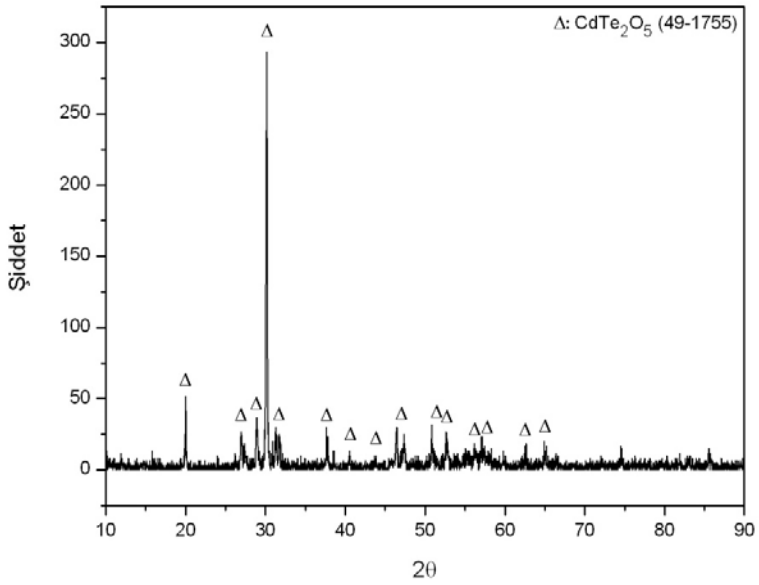
TC33 numunesinin $CdTe_2O_5$ ara bileşiğinin bileşim noktasına çok yakın olmasından tespit edilen iki endotermik pikten düşük şiddetli ilk pik ötektik reaksiyona diğer şiddetli pik ise $CdTe_2O_5$ fazına ait ergime reaksiyona ait olduğu tespit edilmiştir.

4.9.2 TC33 numunesinin faz analizi sonuçları

TC33 numunesinin döküm ve ısıl işlem sonrasında yapıda bulunan kristal yapıları karakterize etmek üzere numunelere XRD analizi uygulanmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC33 ($0{,}67TeO_2$–$0{,}33CdO$) numunesine uygulanan X-ışını kırınım analizi sonucu Şekil 4.55'de verilmiştir.

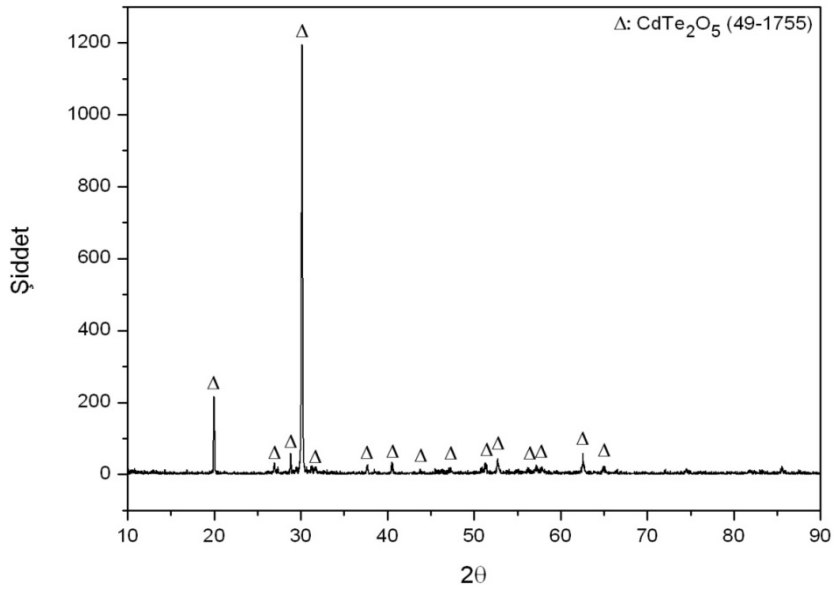


Şekil 4.55 : Döküm Sonrası TC33 ($0{,}67TeO_2$–$0{,}33CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası TC33 numunsinin yapısal karakterizasyon sonucunda saptanan piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC33 numunesi için elde edilen XRD analizi sonucu Şekil 4.56'da verilmiştir.

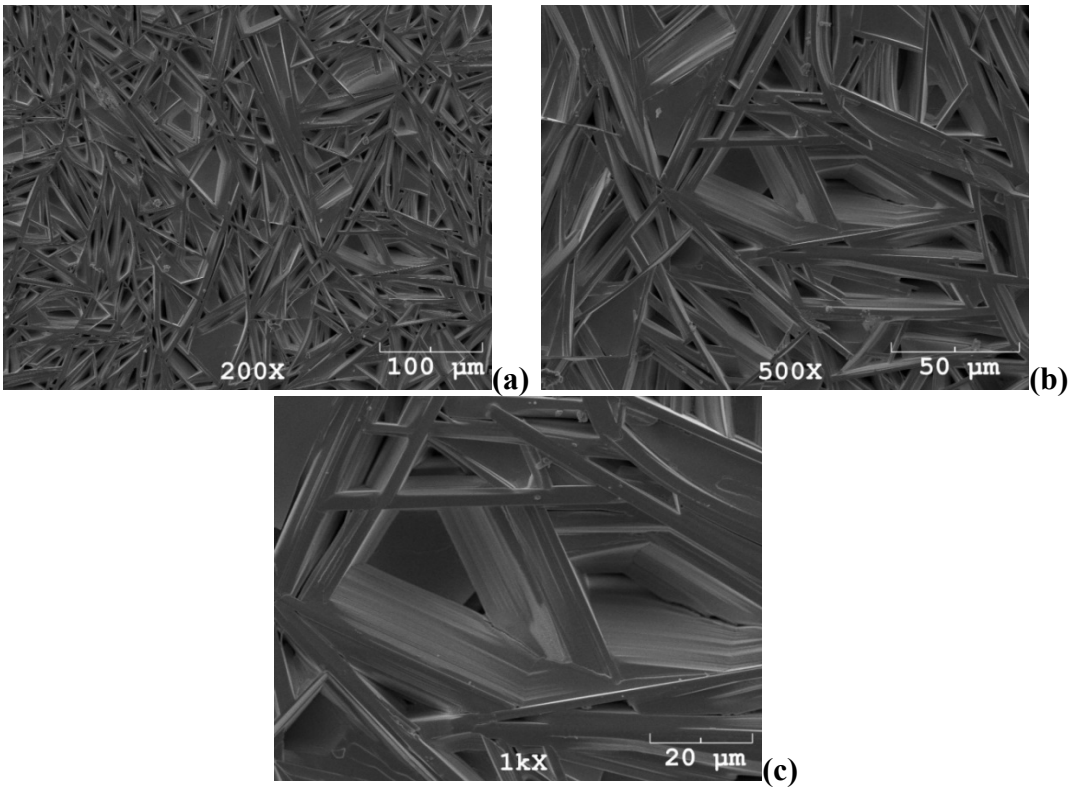


Şekil 4.56 : Isıl İşlem Uygulanmış TC33 ($0,67TeO_2$ –0,33CdO)Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem uygulanmış olan $0,67TeO_2$–0,33CdO bileşimindeki numunesinin X-ışını kırınım analizi sonucu gözlemlenen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu ve yapının tek faz içerdiği tespit edilmiştir.

4.9.3 TC33 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

TC33 numunesinin ısıl işlem sonrası mikroyapısını karakterize edilmiş olup, elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.57'de verilmiştir.



Şekil 4.57 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TC33 ($0,67TeO_2$–$0,33CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 500x, c) 1000x

Isıl işlem uygulanmış TC33 numunesinde genel yapının % 25 mol CdO içeren numunede gözlemlenen köşeli kristallerden oluşturduğu belirlenmiştir. X-ışınları analizi sonucuna dayanarak (Şekil 4.56) yapının tek fazdan oluşması nedeniyle elektron mikroskobu görüntülerinde tespit edilen köşeli yapıların $CdTe_2O_5$ bileşiğine ait olduğu belirlenmiştir.

4.10 TC35 ($0,65TeO_2$–$0,35CdO$) Numunesi

TC35 numunesinin, döküm sonrası opak özellik gösterdiği Şekil 4.58'de verilen makro fotoğrafta görülmektedir.

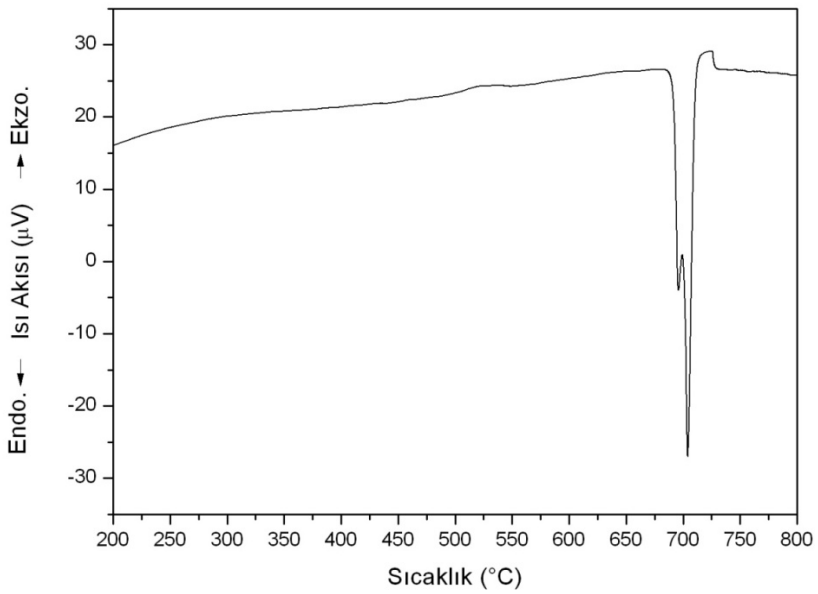


Şekil 4.58 : Döküm Sonrası TC35 ($0,65TeO_2$–$0,35CdO$) Numunesinin Fotoğrafı

4.10.1 TC35 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen $0{,}65TeO_2$–$0{,}35CdO$ bileşimindeki numunenin termal karakterizasyonu 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. DTA analiz sonucu Şekil 5.58'de görülmekte olup; numunede iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

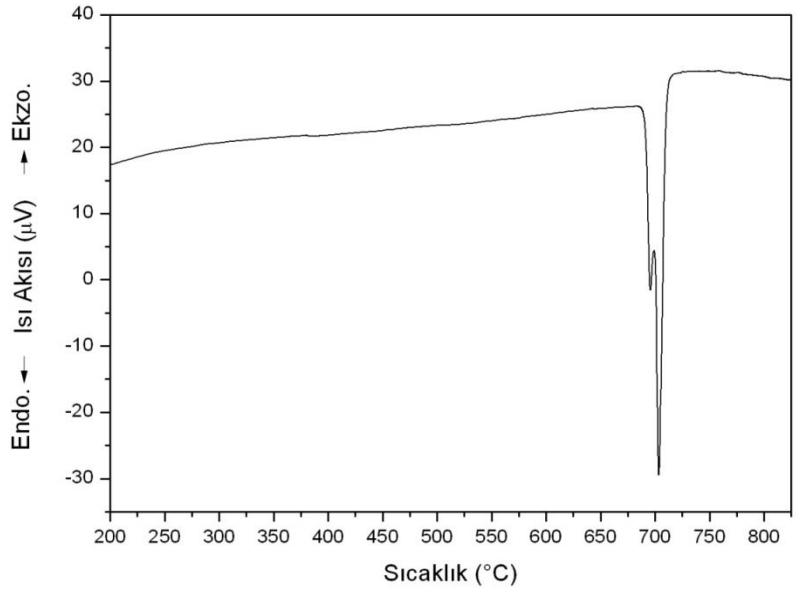


Şekil 4.59 : Döküm Sonrası TC35 ($0{,}65TeO_2$–$0{,}35CdO$) Numunesi DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 692 °C olarak belirlenirken, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değerleri (T_{m2}: 704 °C) tespit edilememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC35 ($0{,}65TeO_2$–$0{,}35CdO$) numunesinin DTA incelemesi 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.60'da görüldüğü gibi numunede iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.60 : Isıl İşlem Uygulanmış TC35 (0,65TeO_2 –0,35CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 692 °C olup; ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 704 °C) ise saptanamamıştır.

0,65TeO_2–0,35CdO bileşimindeki numuneye ait döküm ve ısıl işlem sonrası termal analiz sonuçları Çizelge 4.10'da görülmektedir.

Çizelge 4.10 : TC35 (0,65TeO_2–0,35CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC35 (°C)	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}
Döküm Sonrası	692 / 696	- / 704
Isıl İşlem Sonrası	692 / 696	- / 704

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

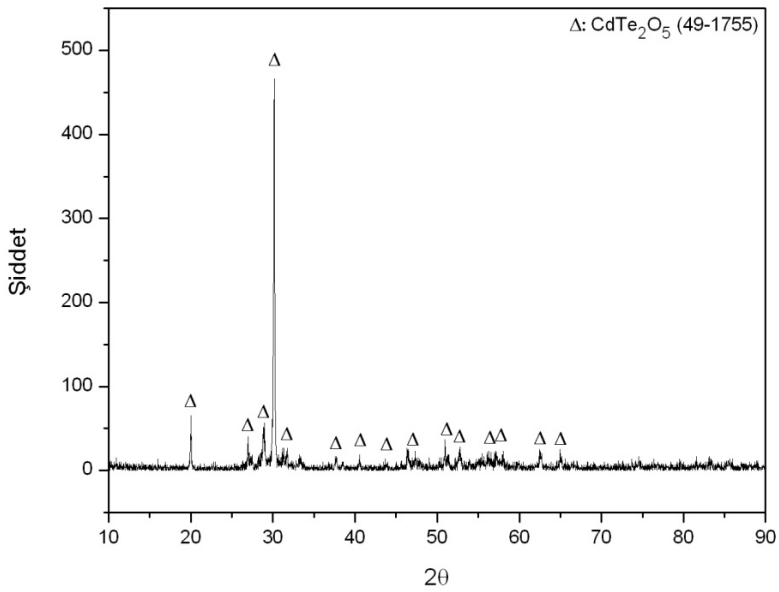
TC35 numunesi Şekil 2.2'deki faz diyagramına göre $CdTe_2O_5$ ara bileşiğinin sağında yer aldığından (x > 33,3) gözlemlenen düşük şiddetli ilk pik TeO_2 – CdO sisteminde bulunan ikinci ötektik reaksiyona, ikinci şiddetli pik ise likidüs reaksiyonuna aittir.

4.10.2 TC35 numunesinin faz analizi sonuçları

TC35 numunesi döküm ve ısıl işlem sonrasında yapısal olarak karakterize etmek üzere XRD analizi uygulanmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC35 numunesine uygulanan X-ışını kırınım analizi sonucu Şekil 4.61'de verilmiştir.

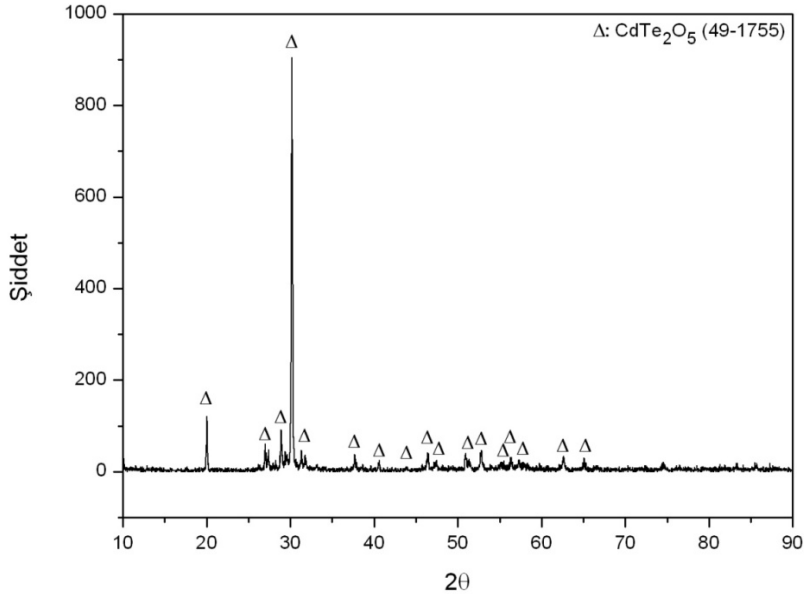


Şekil 4.61 : Döküm Sonrası TC35 (0,65TeO_2–0,35CdO) Numunesinin XRD Sonucu

TC35 numunsine döküm sonrasında uygulanan yapısal analiz sonucunda kristal yapılara ait pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Isıl işlem uygulanmış % 35 mol CdO içeren TC35 numunesine yapılan XRD analizi sonucu Şekil 4.62'de verilmiştir.

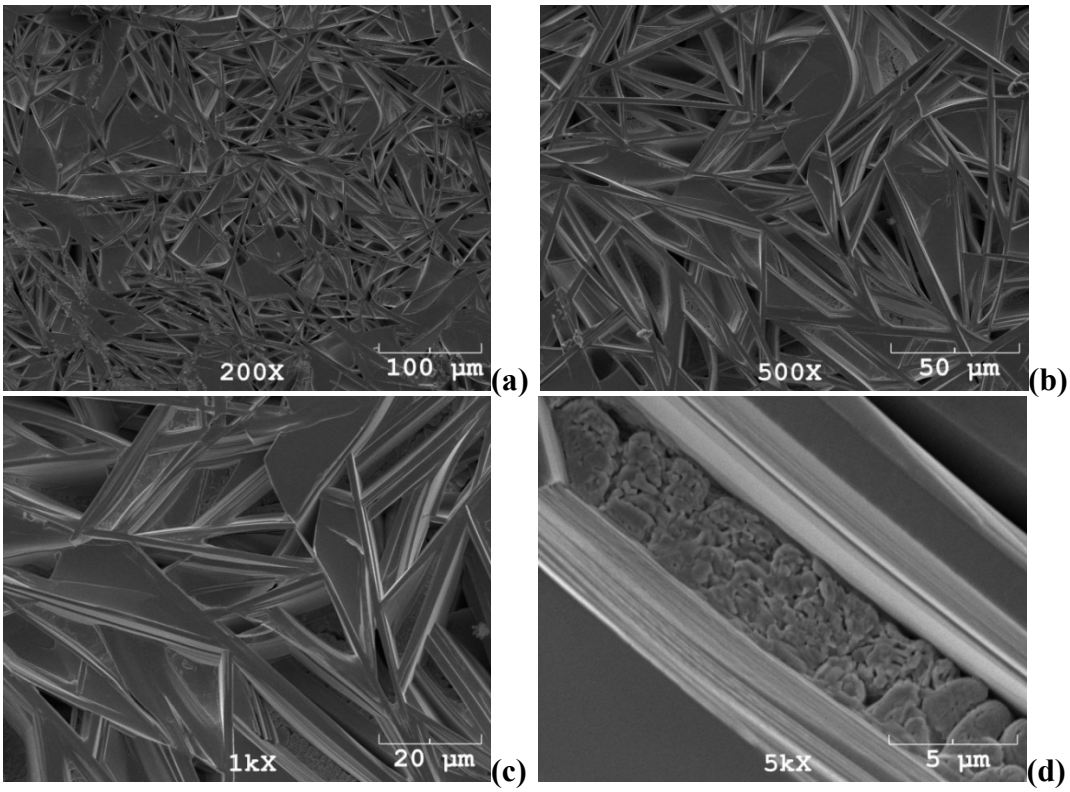


Şekil 4.62 : Isıl İşlem Uygulanmış TC35 (0,65TeO_2 –0,35CdO) Numunesinin XRD Sonucu

TC35 numunesinin ısıl işlem sonrası X-ışını kırınım analizi sonucu elde edilen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir. $CdTe_2O_5$ kristallerine ait pik şiddetlerinin döküm sonrası sonuçlara göre daha şiddetli olduğu gözlemlenmiştir.

4.10.3 TC35 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış $0{,}65TeO_2–0{,}35CdO$ bileşimindeki numuneye uygulanan taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.63'de verilmiştir.



Şekil 4.63 : Isıl İşlem Uygulanmış TC35 ($0{,}65TeO_2–0{,}35CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 500x, c) 1000x, d) 5000x

TC35 numunesinde de % 33 mol CdO içeren numunede görülen köşeli kristallerin genel yapıya hakim olduğu belirlenmiştir. Ayrıca köşeli kristallerin arasında az miktarda farklı morfolojiye sahip ikinci bir yapının kristallendiği gözlemlenmiştir. Tespit edilen ikinci fazın $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

4.11 TC37,5 ($0{,}625TeO_2–0{,}375CdO$) Numunesi

TC37,5 numunesinin, döküm sonrası cam oluşumu göstermediği ve opak özellikte olduğu Şekil 4.64'de görülmüştür.

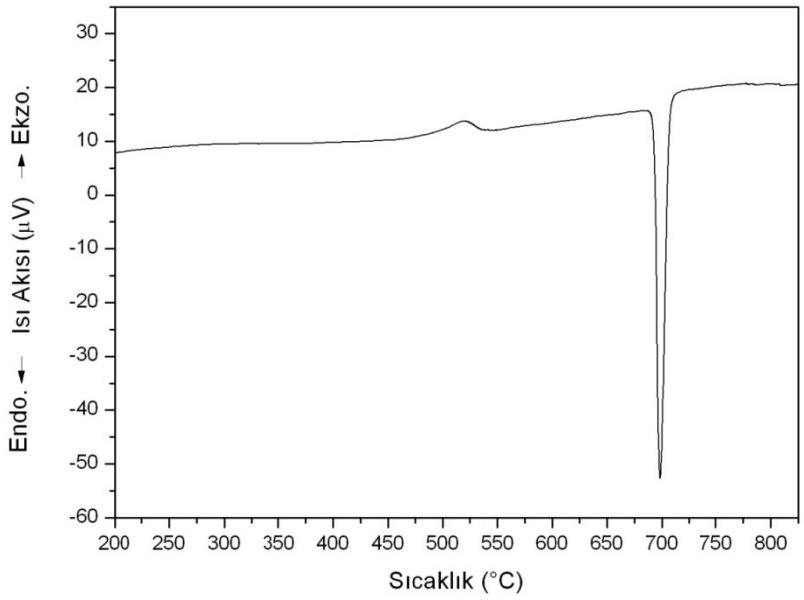


Şekil 4.64 : Döküm Sonrası TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.11.1 TC37,5 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen TC37,5 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen termal karakterizasyonunun sonucu Şekil 4.65'de görülmekte olup; numunede bir ekzotermik ve bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

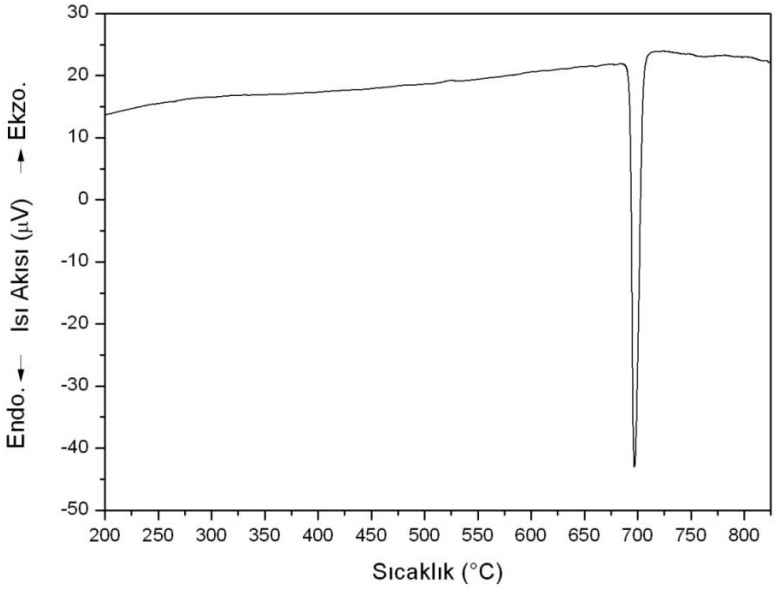


Şekil 4.65 : Döküm Sonrası TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesi DTA Sonucu

Ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 485 °C olarak endotermik pik onset sıcaklık değeri ise 694 °C olarak saptanmıştır.

Isıl İşlem Sonrası

Ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC37,5 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.66'da görülmekte olup; numunede bir endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.66 : Isıl İşlem Uygulanmış TC37,5 (0,625TeO_2 –0,375CdO) Numunesinin DTA Sonucu

Numunede endotermik pik onset sıcaklık değeri 693 °C olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.11'de % 37,5 mol CdO içeren numuneye ait, döküm ve ısıl işlem sonrası termal analiz sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.11 : TC37,5 (0,625TeO_2–0,375CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC37,5 (°C)	T_{c1}/T_{p1}	T_{e1}/T_{m1}
Döküm Sonrası	485 / 519	694 / 699
Isıl İşlem Sonrası		693 / 697

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

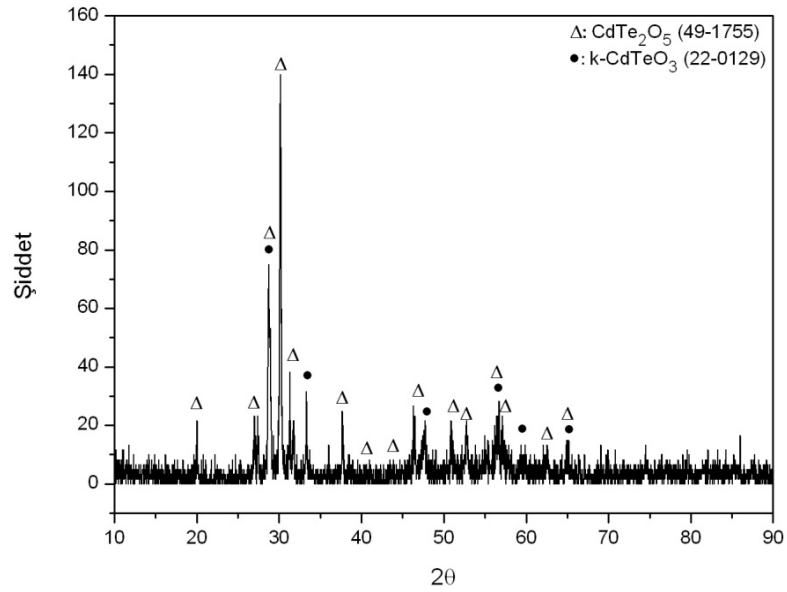
Numunede döküm sonrası termal analizde gözlemlenen ekzotermik reaksiyon 550 °C'de uygulanan ısıl işlem sonrası gözlemlenmemiştir. Numune bileşimi sistemdeki ikinci ötektik bileşim noktasına yakın olmasından tek endotermik reaksiyon tespit edilmiş olup, bu pik TeO_2 – CdO sistemindeki ikinci ötektik reaksiyona aittir.

4.11.2 TC37,5 numunesinin faz analizi sonuçları

TC37,5 numunesine döküm ve ısıl işlem sonrası yapısal karakterizasyon çalışmaları uygulanmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası 0,625TeO_2–0,375CdO bileşimindeki numuneye ait XRD sonucu Şekil 4.67'de verilmiştir.

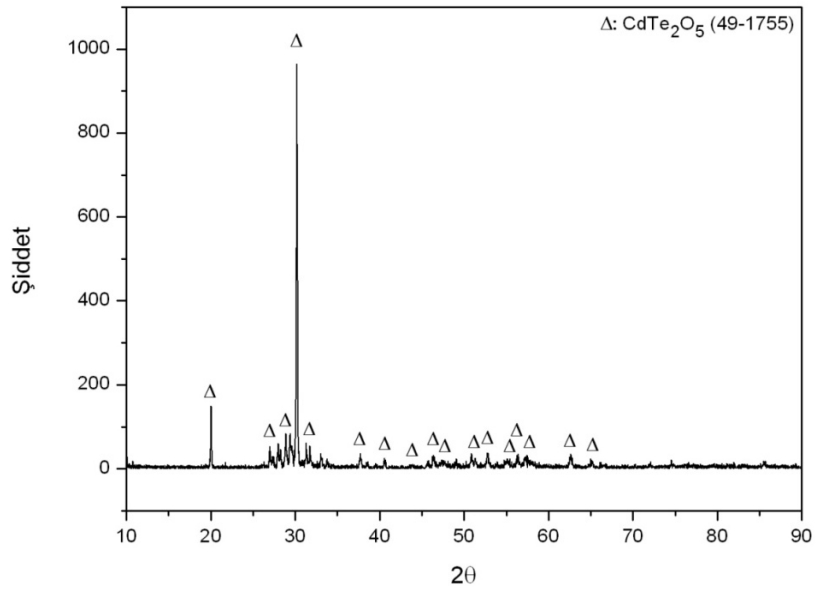


Şekil 4.67 : Döküm Sonrası TC37,5 ($0{,}625TeO_2$ –$0{,}375CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası TC37,5 numunesinde kristal yapıya ait pikler tespit edilmiş olup numunenin amorf yapıya sahip olmadığı saptanmıştır. Tespit edilen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Isıl işlem sonucu termal dengeye ulaşmış olan TC37,5 numunesine uygulanan X-ışını kırınım analizi sonucu Şekil 4.68'de verilmiştir.

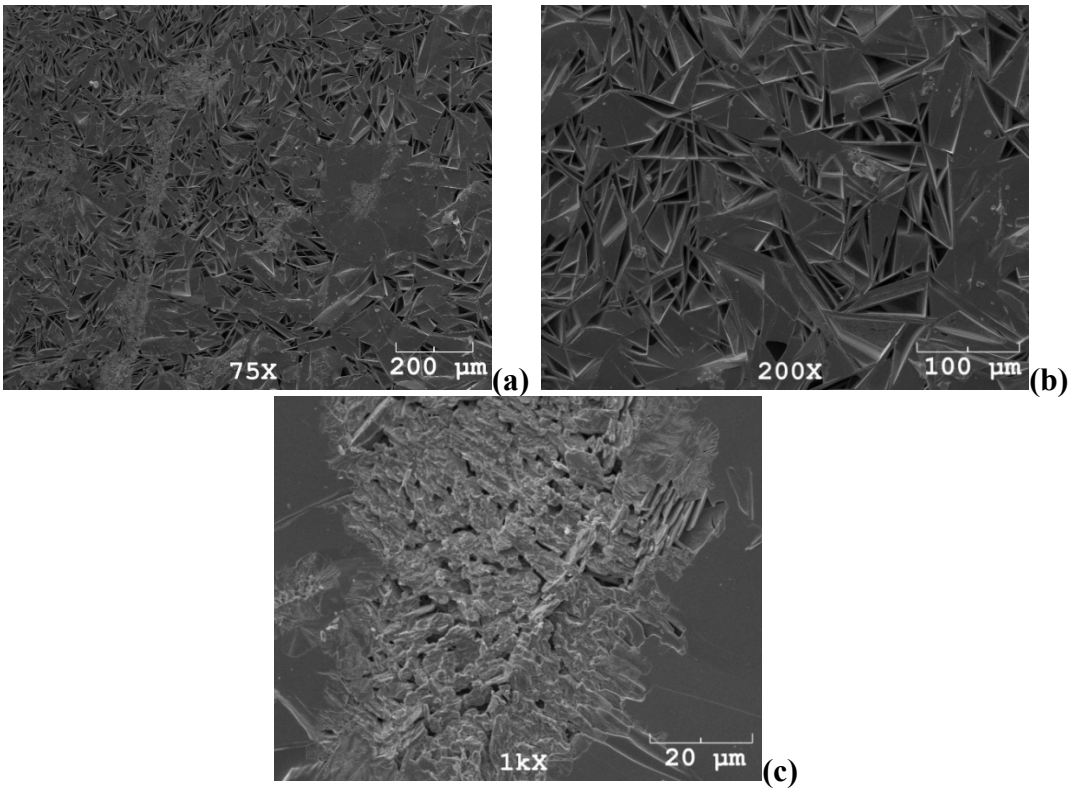


Şekil 4.68 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TC37,5 ($0{,}625TeO_2$ –$0{,}375CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaşmış olan TC37,5 numunesinin yapısal karakterizasyonu sonucu belirlenen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Isıl uygulanmış numunenin pik şiddetlerinin döküm sonrası ile karşılaştırıldığında arttığı ve ayrıca yapıda karakterize edilemeyen çok düşük şiddette piklerin bulunduğu tespit edilmiştir. Karakterize edilemeyen bu düşük şiddetli piklerin Robertson ve diğ. tarafından tespit belirlenen $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazına ait olduğu düşünülmektedir[24].

4.11.3 TC37,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

Isıl işlem uygulanmış TC37,5 numunesine uygulanan taramalı elektron mikroskobu analiz sonucunda elde edilen görüntüler Şekil 4.69'da verilmiştir.



Şekil 4.69 : Isıl İşlem Uygulanmış TC37,5 ($0{,}625TeO_2$–$0{,}375CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 75x, b) 200x ve c) 1000x

TC37,5 numunesinde köşeli kristallerin genel yapıya hakim olduğu ve az miktarda ikinci bir mikroyapının köşeli kristaller arasında oluştuğu saptanmıştır. TC37,5 numunesinin SEM görüntülerinde tespit edilen ikinci yapının ısıl işlemli numunesinin XRD sonuçlarında (Şekil 4.68) karakterize edilememiş olan $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

4.12 TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesi

800 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan 0,60TeO_2–0,40CdO bileşimindeki numunenin, döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafı Şekil 4.70'de görülmekte olup, numunenin opak özellik gösterdiği belirlenmiştir.

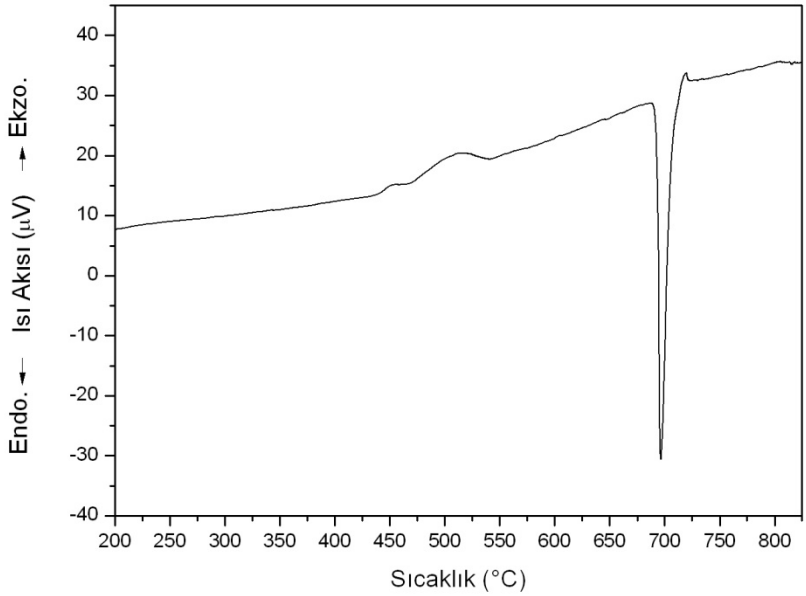


Şekil 4.70 : Döküm Sonrası TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.12.1 TC40 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC40 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal karakterizasyon sonucu Şekil 4.71'de verilmiştir. Numunede iki ekzotermik ve iki endotermik reaksiyon tespit edilmiştir.



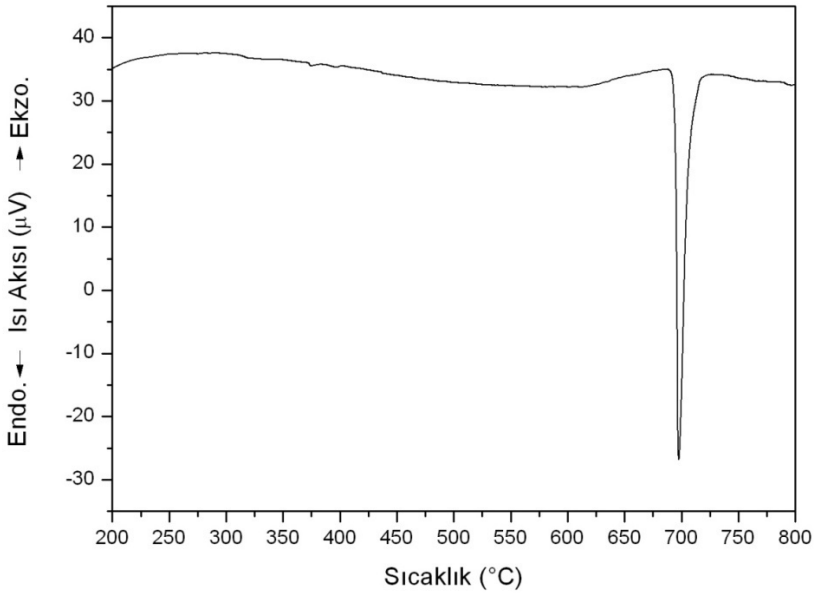
Şekil 4.71 : Döküm Sonrası TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesi DTA Sonucu

İlk ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 440 °C olarak saptanmış, ikinci ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri (T_{p2}: 510 °C) ise tespit edilememiştir. İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 694 °C olup; ikinci endotermik pik ilki ile

çok yakın olduğundan endotermik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 711 °C) saptanamamıştır.

Isıl İşlem Sonrası

TC40 numunesinin 550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal karakterizasyonu sonucu Şekil 4.72'de görülmekte olup; numunede iki endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.72 : Isıl İşlem Uygulanmış TC40 ($0,60TeO_2$ –0,40CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri ise 695 °C olarak saptanmış olup ikinci endotermik onset sıcaklık değeri (T_{m2}: 712 °C) iki reaksiyonun birbirine çok yakın sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle tespit edilememiştir.

Çizelge 4.12'de TC40 numunesine ait döküm ve ısıl işlem sonrası termal analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.12 : TC40 ($0,60TeO_2$–0,40CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC40 (°C)	T_{c1}/T_{p1}	T_{c2}/T_{p2}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e1}/T_{m1}
Döküm Sonrası	440 / 452	- / 510	694 / 697	- / 711
Isıl İşlem Sonrası			695 / 698	- / 712

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

$0,60TeO_2$–0,40CdO bileşimindeki numunenin Robertson ve diğ. hazırladıkları faz diyagramına göre ikinci ötektik bileşimi üstündeki bölgede bulunduğundan

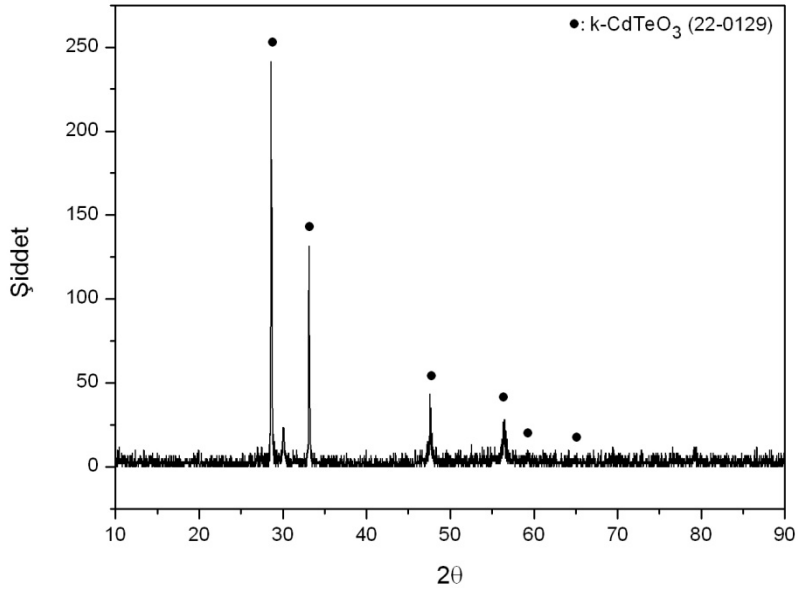
gerçekleştirilen termal analizlerde tespit edilen ilk güçlü endotermik pik ötektik reaksiyona ikinci zayıf pik ise likidüs reaksiyonuna aittir[24].

4.12.2 TC40 numunesinin faz analizi sonuçları

Döküm ve ısıl işlem sonrası TC40 numunesinin yapısında bulunan kristal fazların karakterizasyonu için X-ışını kırınım tekniği kullanılmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC40 numunesine uygulanan X-ışınları analizi sonucu Şekil 4.73'de verilmiştir.

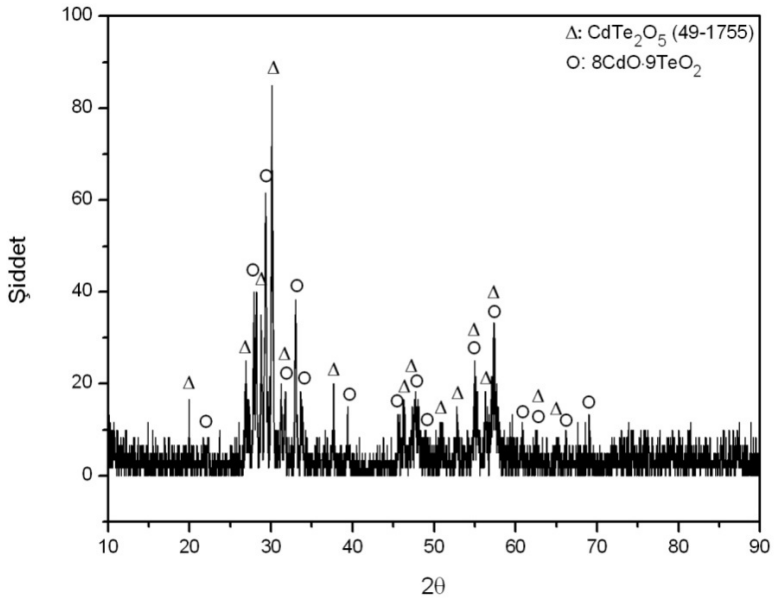


Şekil 4.73 : Döküm Sonrası TC40 ($0{,}60TeO_2$–$0{,}40CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası TC40 ($0{,}60TeO_2$–$0{,}40CdO$) numunsinin X-ışını analizi sonucunda kristal yapısına ait pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin kübik $CdTeO_3$ (22-0129) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Isıl işlem uygulanmış TC40 numunesinde termal dengede bulunan fazların karakterizasyon sonucu Şekil 4.74'de verilmiştir.

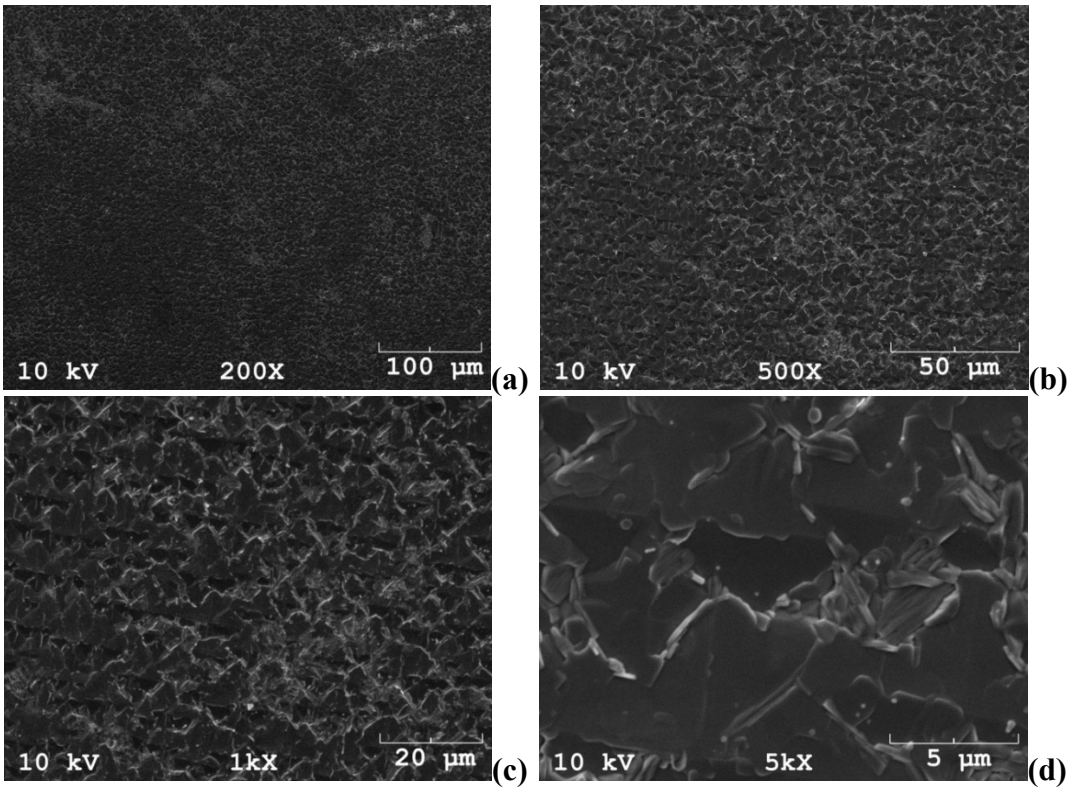


Şekil 4.74 : Isıl İşlem Uygulanmış TC40 ($0{,}60TeO_2$ –0,40CdO) Numunesinin XRD Sonucu

24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaşmış olan TC40 numunesinin X-ışını kırınım analizi sonucu saptanan piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu tespit edilmiş olup, ayrıca sistemde $CdTe_2O_5$ kristal fazı haricinde başka bir fazın daha bulunduğu X-ışını paterninde açıkta kalan piklerin bulunması sonucunda tespit edilmiştir. Şekil 2.2'de verilen faz diyagramına göre açıkta kalan pikler $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına aittir. Döküm sonrası yapıda hakim olan kübik $CdTeO_3$ fazının ekzotermik reaksiyon sonucu bozunduğu ve yapıda monoklinik $CdTe_2O_5$ fazı ile $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazlarının kristallendiği düşünülmektedir.

4.12.3 TC40 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

Isıl işlem uygulanmış $0{,}60TeO_2$–0,40CdO bileşimindeki numunenin SEM görüntüleri Şekil 4.75'de verilmiştir.



Şekil 4.75 : Isıl İşlem Uygulanmış TC40 (0,60TeO_2–0,40CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 500x, c) 1000x, d) 5000x

Isıl işlemli TC40 numunesinde pul benzeri tabaka şeklinde kristallerin genel yapıyı oluşturduğu belirlenmiştir. SEM görüntülerinde koyu büyük taneler ile bu tanelerin sınırlarında kristallenmiş küçük açık renkli kristallerinde bulunduğu gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarına (Şekil 4.74) göre koyu tanelerin monoklinik $CdTe_2O_5$, açık renkli ufak kristallerin ise $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait olduğu düşünülmektedir.

4.13 TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesi

% 42,5 mol CdO içeren numunenin, döküm sonrası camsı özellik gösterdiği Şekil 4.76'da verilen makro fotoğrafta gözlemlenmiştir.

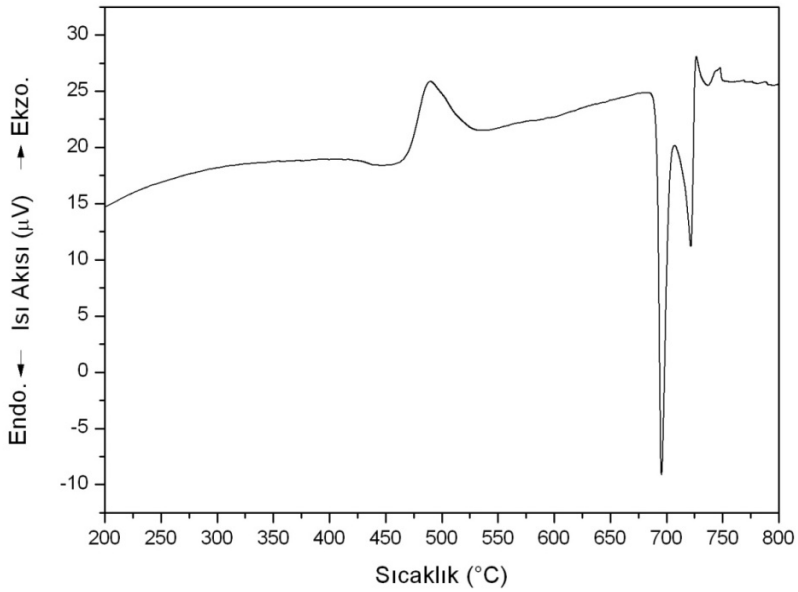


Şekil 4.76 : Döküm Sonrası TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.13.1 TC42,5 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC42,5 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile yapılan termal karakterizasyon sonucu Şekil 4.77'de görülmekte olup; numunede bir ekzotermik ve üç endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

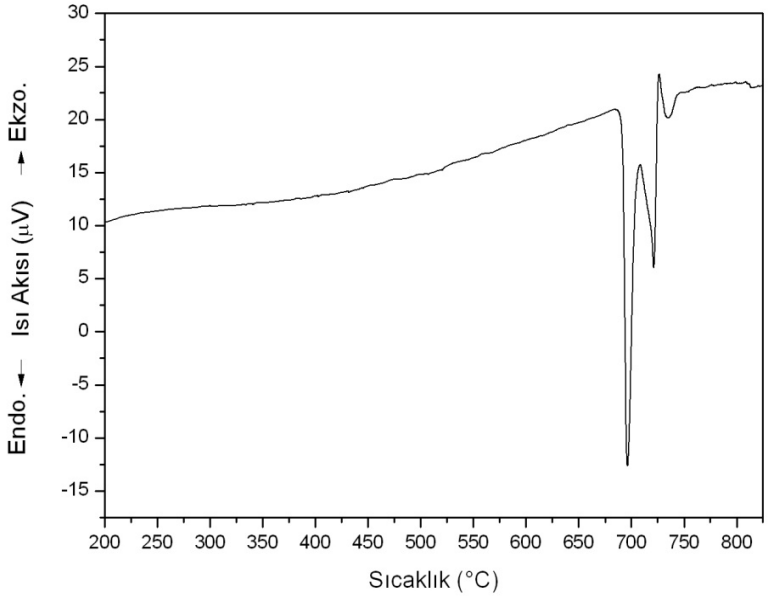


Şekil 4.77 : Döküm Sonrası TC42,5 (0,575TeO_2 –0,425CdO) Numunesi DTA Sonucu

Cam geçiş onset sıcaklığı 424 °C'de tespit edilmiş olup; ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 469 °C'de saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 692 °C olarak tespit edilmiş, ancak ikinci (T_{m2}: 722 °C) ve üçüncü (T_{m3}: 736 °C) endotermik reaksiyon onset sıcaklık değerleri belirlenememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası elde edilen TC42,5 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.78'de görülmekte olup; numunede üç endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.78 : Isıl İşlem Uygulanmış TC42,5 (0,575TeO_2 –0,425CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk Endotermik pik onset sıcaklık değeri ise 692 °C olarak saptanmış olup; ikinci (T_{m2}: 721 °C) ve üçüncü (T_{m3}: 735 °C) endotermik pik onset değerleri tespit edilememiştir.

TC42,5 numunesine ait döküm ve ısıl işlem sonrası, termal analiz sonuçları Çizelge 4.13'de listelenmiştir.

Çizelge 4.13 : TC42,5 (0,575TeO_2–0,425CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC42,5 (°C)	T_g	T_{c1}/T_{p1}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}	T_{e3}/T_{m3}
Döküm Sonrası	424	469 / 489	692 / 696	- / 722	- / 736
Isıl İşlem Sonrası			692 / 696	- / 721	- / 735

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

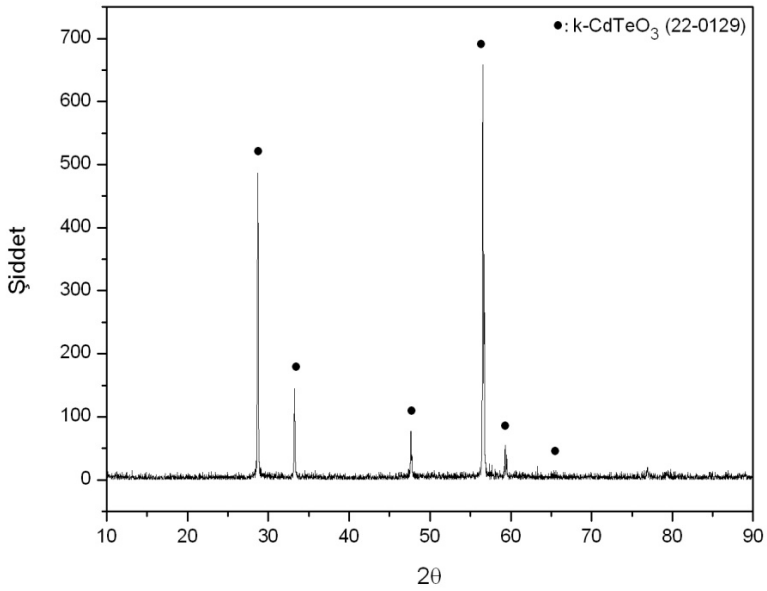
TC42,5 numunesinde saptanan ilk endotermik reaksiyon pikinin ötektik reaksiyona, ikinci pikin 8CdO·9TeO_2 fazının ergimesine ve üçüncü reaksiyonun ise likidüs'e ait olduğu düşünülmektedir.

4.13.2 TC42,5 numunesinin faz analizi sonuçları

Döküm ve ısıl işlem sonrası TC42,5 numunesinin yapısında bulunan kristal yapıları karakterize etmek üzere numunelere XRD analizi uygulanmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC42,5 numunesine uygulanan X-ışını kırınım analizi sonucu Şekil 4.79'da verilmiştir.

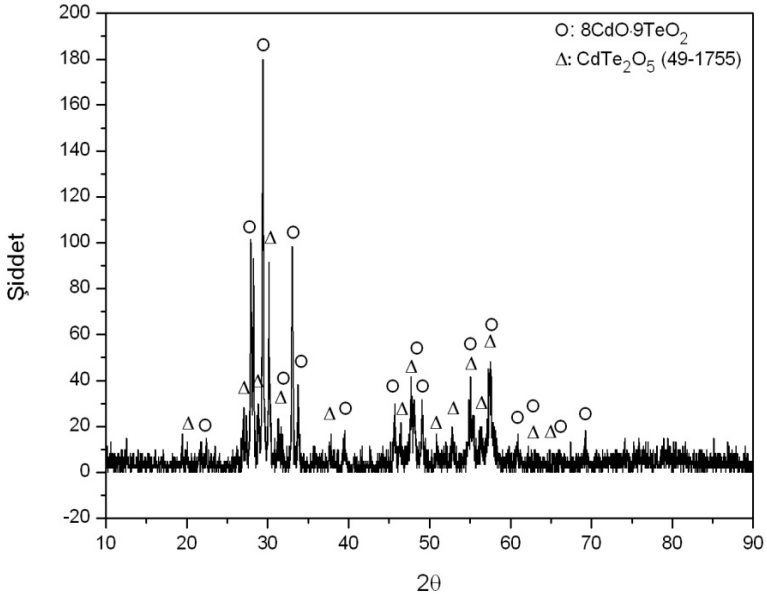


Şekil 4.79 : Döküm Sonrası TC42,5 (0,575TeO_2 –0,425CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası TC42,5 numunsinin amorf formda olmadığı belirlenmiştir. Tespit edilen piklerin kübik $CdTeO_3$ (22-0129) kristal fazına ait olduğu saptanmıştır.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC42,5 numunesine yapılan XRD analizi sonucu Şekil 4.80'de verilmiştir.



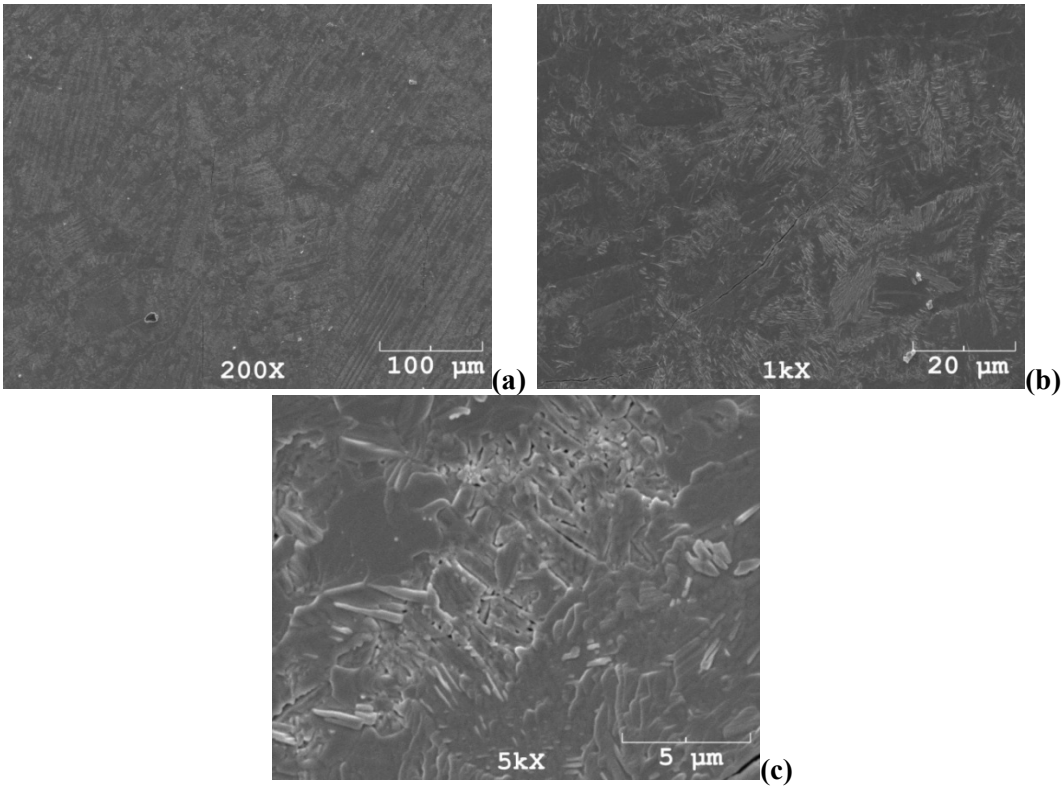
Şekil 4.80 : Isıl İşlem Uygulanmış TC42,5 (0,575TeO_2 –0,425CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaşmış olan TC42,5 numunesinin X-ışını analizi sonucu gözlemlenen piklerin monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait

olup sistemde $CdTe_2O_5$ kristal fazı haricinde başka bir faz daha bulunduğu X-ışını paterninde karakterize edilemeyen piklerin bulunması sonucunda belirlenmiştir. Tespit edilen pikler herhangi bir faz ile eşleşmediğinden bu piklerin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait olduğu düşünülmektedir.

4.13.3 TC42,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

TC42,5 ($0{,}575TeO_2$–$0{,}425CdO$) numunesinin ısıl işlem sonrası elde edilen taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.81'de verilmiştir.



Şekil 4.81 : Isıl İşlem Uygulanmış TC42,5 ($0{,}575TeO_2$–$0{,}425CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x

TC42,5 numunesinde iki farklı morfolojiye sahip yapı gözlemlenmiştir. Koyu bölgeler ve belli doğrultularda uzanan iğnesel yapıların genel yapıda bulunduğu tespit edilmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunenin XRD sonuçlarına göre (Şekil 4.80) $CdTe_2O_5$ kristal piklerinin şiddetinin yüksek olmasından genel yapıya hakim olan koyu bölgelerin monoklinik $CdTe_2O_5$ fazına, açık renkli iğnesel kristallerin ise $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait olduğu düşünülmektedir.

4.14 TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesi

800 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulan 0,565TeO_2–0,435CdO bileşimindeki numunenin, döküm sonrası elde edilen makro fotoğrafı Şekil 4.82'de görülmekte olup, numunenin camsı özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

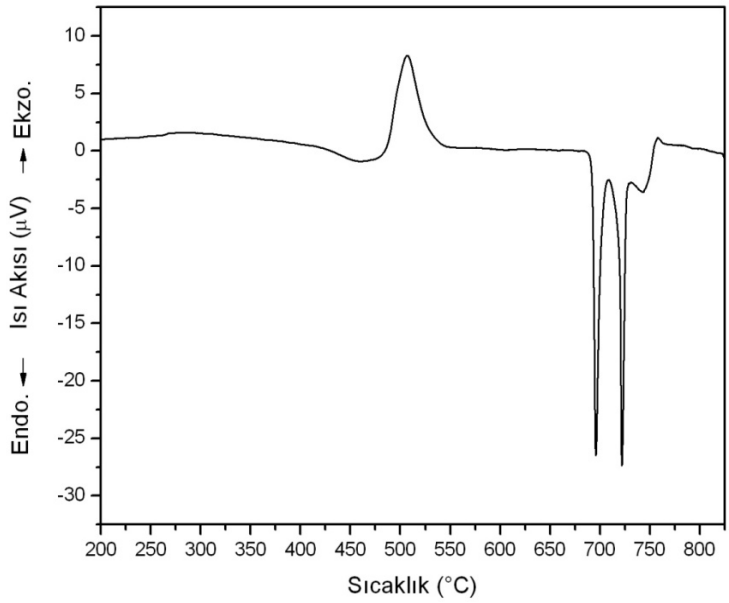


Şekil 4.82 : Döküm Sonrası TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.14.1 TC43,5 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen TC43,5 numunesinin termal karakterizasyon sonucu Şekil 4.83'de görülmekte olup; numunede bir ekzotermik ve üç endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



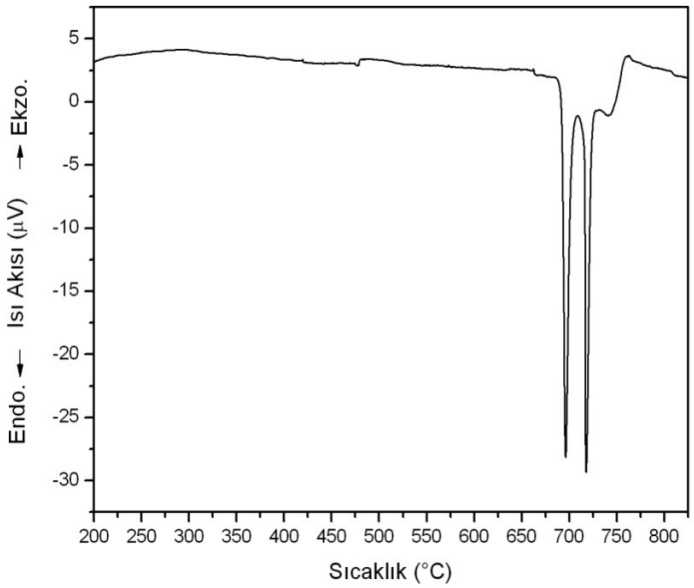
Şekil 4.83 : Döküm Sonrası TC43,5 (0,565TeO_2 –0,435CdO) Numunesi DTA Sonucu

Cam geçiş onset sıcaklığı 425 °C olarak, ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri ise 486 °C'de saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 692 °C, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri ise 720 °C'de tespit edilirken; üçüncü (T_{m3}: 742 °C) endotermik pik onset sıcaklık değerleri belirlenememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası elde edilen TC43,5 numunesinin termal 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.84'de görülmekte olup; numunede üç endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 692 °C olarak belirlenmiş olup, ikinci (T_{m2}: 718 °C) °C ve üçüncü (T_{m3}: 741 °C) endotermik pik onset değerleri tespit edilememiştir.



Şekil 4.84 : Isıl İşlem Uygulanmış TC43,5 (0,565TeO_2 –0,435CdO) Numunesinin DTA Sonucu

Çizelge 4.14'de döküm ve ısıl işlem sonrası TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) numunesine ait, termal analiz sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.14 : TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC43,5 (°C)	T_g	T_{c1}/T_{p1}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}	T_{e3}/T_{m3}
Döküm Sonrası	425	486 / 507	692 / 696	720 / 722	- / 742
Isıl İşlem Sonrası			692 / 696	- / 718	- / 741

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Döküm sonrası camsı görünümde olan TC43,5 numunesine gerçekleştirilen termal analiz sonucunda TC42,5 numunesinde gözlemlendiği gibi bir ekzotermik reaksiyon

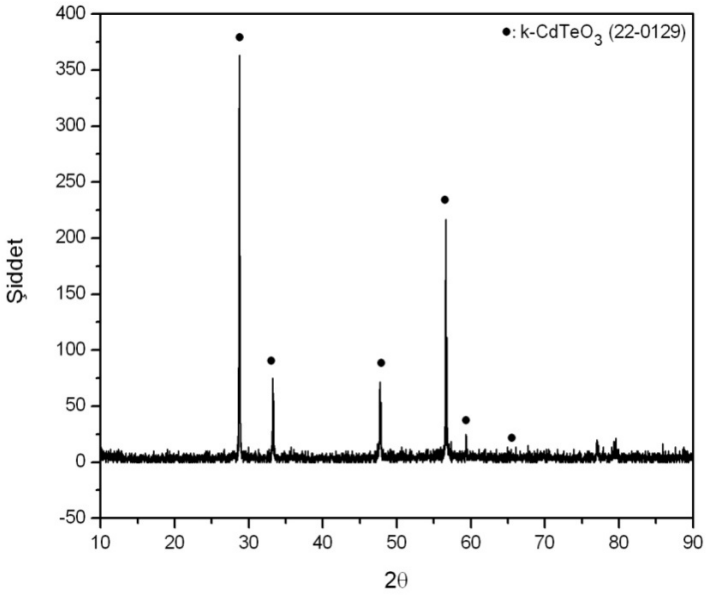
tespit edilmiştir. Isıl işlem uygulanmış numunenin termal analizinde ekzotermik pik gözlemlenmemesi ve numunenin camsı görünümde olmaması kristalizasyonun tamamlandığı göstermektedir. Tespit edilen ilk endotermik reaksiyon pikinin ötektik reaksiyona, ikinci pikin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının ergimesine ve üçüncü reaksiyonun ise likidüs'e ait olduğu düşünülmektedir.

4.14.2 TC43,5 numunesinin faz analizi sonuçları

X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak TC43,5 numunesinin hem döküm sonrasıda hem de termal olarak dengeye ulaştığı durumda yapısında bulunan kristal fazlar karakterize edilmiştir.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC43,5 ($0{,}565TeO_2$–$0{,}435CdO$) numunesine uygulanan XRD analizi sonucu Şekil 4.85'de verilmiştir.

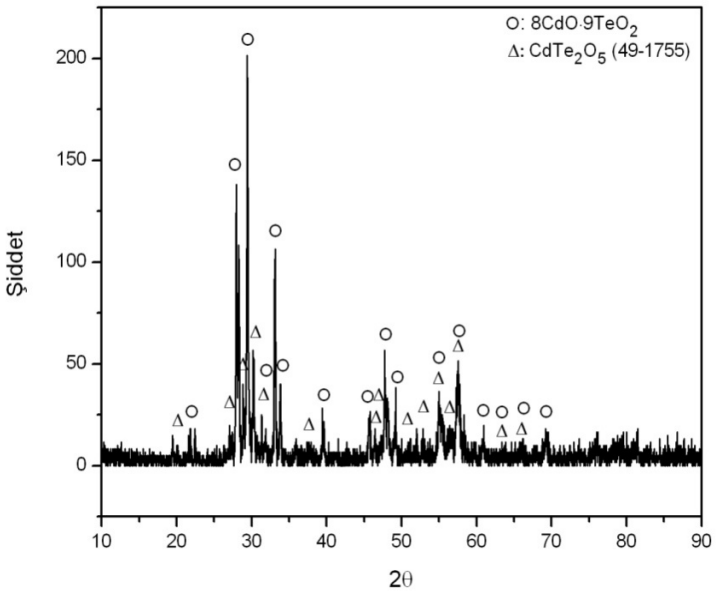


Şekil 4.85 : Döküm Sonrası TC43,5 ($0{,}565TeO_2$ –$0{,}435CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası TC43,5 numunsinin X-ışını kırınım analizi sonucunda numunenin makro fotoğrafında camsı görünümde olmasına karşın kristal yapısına ait pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin kübik $CdTeO_3$ (22-0129) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

Isıl işlem uygulanmış TC43,5 numunesine uygulanan yapısal karakterizasyon sonucu Şekil 4.86'da verilmiştir.

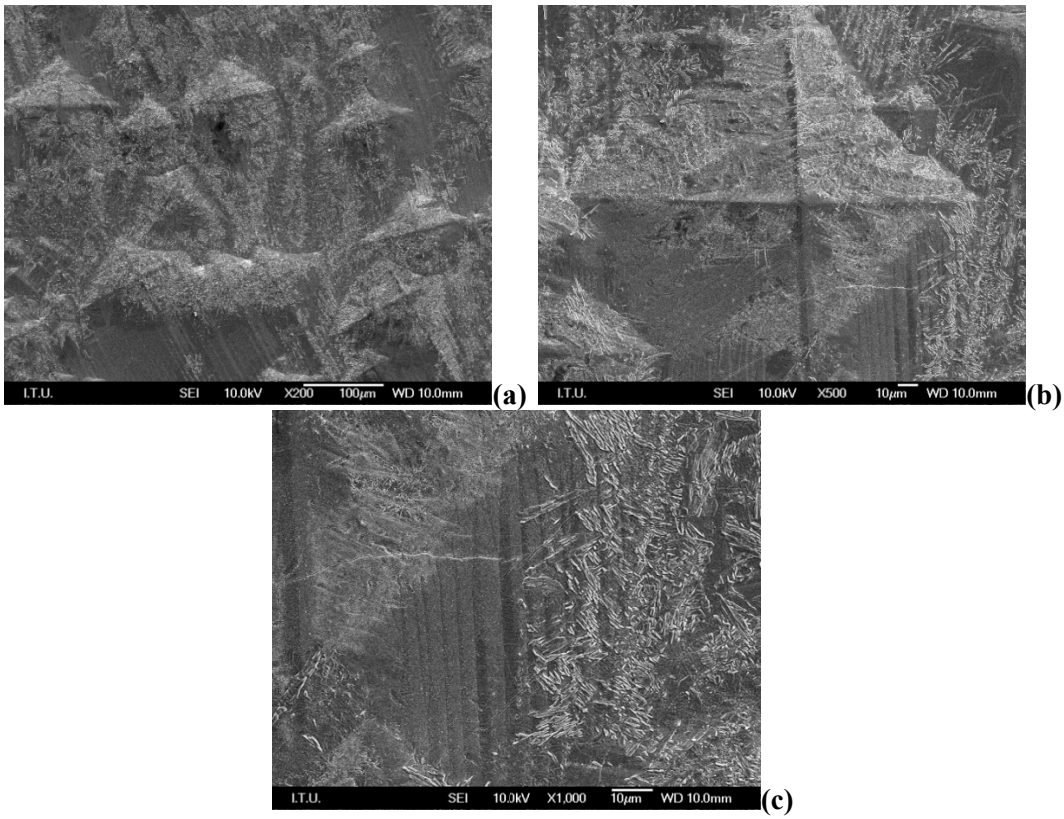


Şekil 4.86 : Isıl İşlem Uygulanmış TC43,5 ($0{,}565TeO_2$ –$0{,}435CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış TC43,5 numunesinin X-ışını kırınım analizi sonucu belirlenen piklerin $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu tespit edilmiş olup karakterize edilemeyen piklerin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait olduğu düşünülmektedir. Artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak $CdTe_2O_5$ fazına ait pik şiddetlerinin azaldığı ve $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait piklerinin şiddetlendiği görülmektedir.

4.14.3 TC43,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC43,5 ($0{,}565TeO_2$–$0{,}435CdO$) numunesi için elde edilen taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.87'de verilmiştir.



Şekil 4.87 : Isıl İşlem Uygulanmış TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC43,5 (0,565TeO_2–0,435CdO) numunesinde kare tabanlı piramit benzeri yapıların yüzeyde dağıldığı, genel yapının koyu renkte kristallerden oluşan arka plandan ve iğne benzeri ufak kristallerden oluştuğu tespit edilmiştir. Koyu renkli bölgedeki kristallerin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiği fazına açık renkli iğnesel kristallerin ise $CdTe_2O_5$ bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

4.15 TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesi

% 43,5 mol CdO içeren TC43,5 numunesinin, döküm sonrası camsı özellik gösterdiği Şekil 4.88'de görülmektedir.

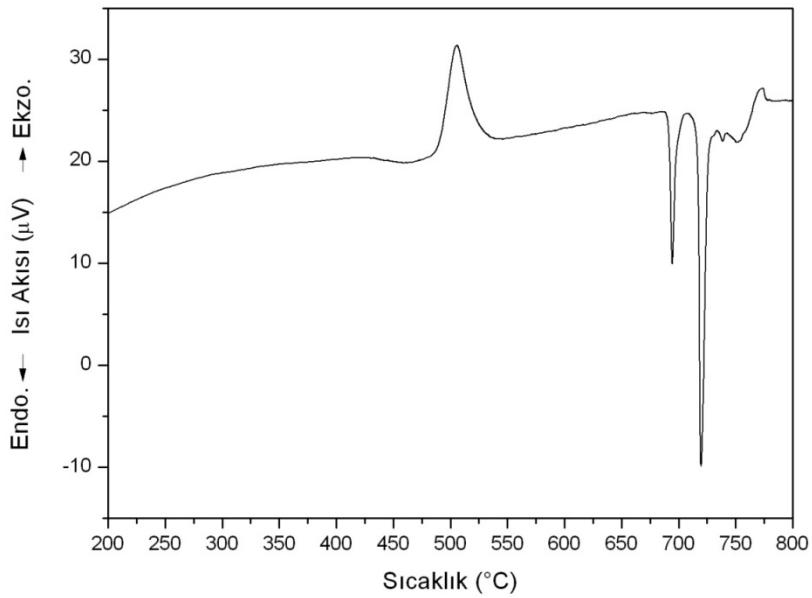


Şekil 4.88 : Döküm Sonrası TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.15.1 TC45 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen TC45 numunesine 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonucu Şekil 4.89'da görülmekte olup; numunede bir ekzotermik ve dört endotermik reaksiyon tespit edilmiştir.

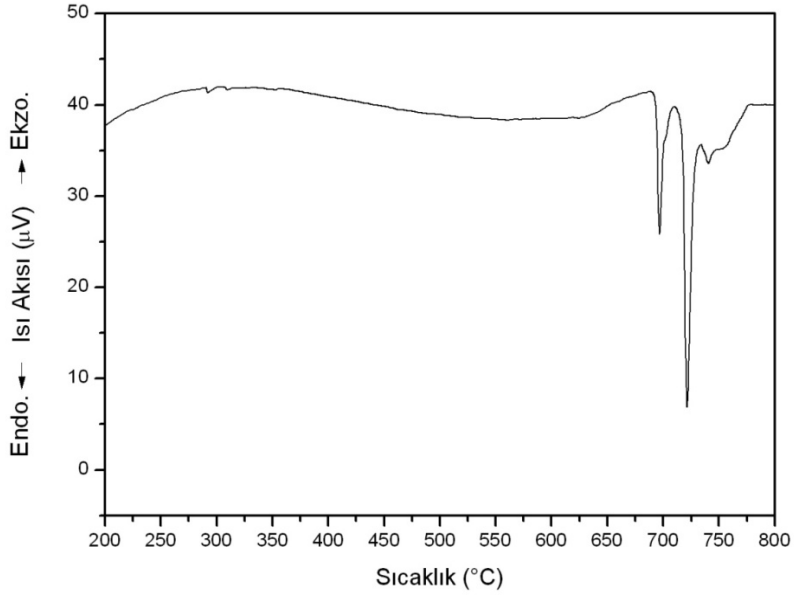


Şekil 4.89 : Döküm Sonrası TC45 ($0{,}55TeO_2$–$0{,}45CdO$) Numunesi DTA Sonucu

Cam geçiş onset sıcaklığı 424 °C olarak tespit edilmiş olup; ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 490 °C'de saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 692 °C olarak belirlenmiş olup; ikinci (T_{m2}: 720 °C) üçüncü (T_{m3}: 739 °C) ve dördüncü (T_{m4}: 751 °C) endotermik pik onset sıcaklık değerleri tespit edilememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

$0{,}55TeO_2$–$0{,}45CdO$ bileşimindeki numunenin ısıl işlem sonrası 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.90'da görülmekte olup; numunede dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.90 : Isıl İşlem Uygulanmış TC45 (0,55TeO_2 –0,45CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk Endotermik pik onset sıcaklık değeri 694 °C olarak saptanmış olup; ikinci (T_{m2}: 721 °C), üçüncü (T_{m3}: 741 °C) ve dördüncü (T_{m4}: 754 °C) endotermik pik onset değerleri belirlenememiştir.

Çizelge 4.15'de TC45 numunesine ait döküm ve ısıl işlem sonrası termal analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.15 : TC45 (0,55TeO_2–0,45CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC45 (°C)	T_g	T_{c1}/T_{p1}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}	T_{e3}/T_{m3}	T_{e4}/T_{m4}
Döküm Sonrası	424	490 / 506	692 / 695	- / 720	- / 739	- / 751
Isıl İşlem Sonrası			694 / 698	- / 721	- / 741	- / 754

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

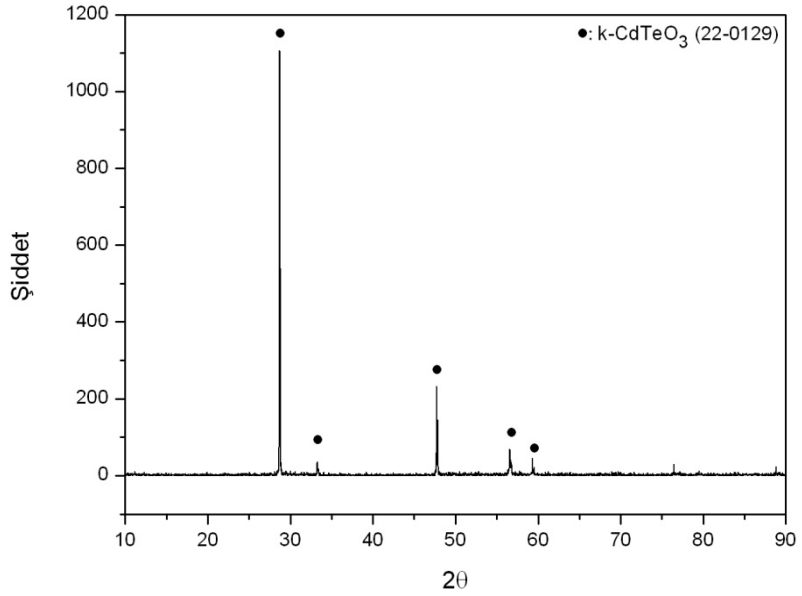
TC45 numunesinde tespit edilen ilk endotermik reaksiyon pikinin ötektik reaksiyona, ikinci ve en şiddetli olan pikin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının ergimesine, üçüncü reaksiyonun bir faz dönüşümüne ve sonuncu pikin ise likidüs reaksiyonuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.15.2 TC45 numunesinin faz analizi sonuçları

TC45 numunesinin döküm sonrası ve ısıl işlem sonucu meydana gelen kristal fazların belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınımı tekniği kullanılmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası $0{,}55TeO_2$–$0{,}45CdO$ bileşimindeki numuneye uygulanan X-ışını analizi sonucu Şekil 4.91'de verilmiştir.

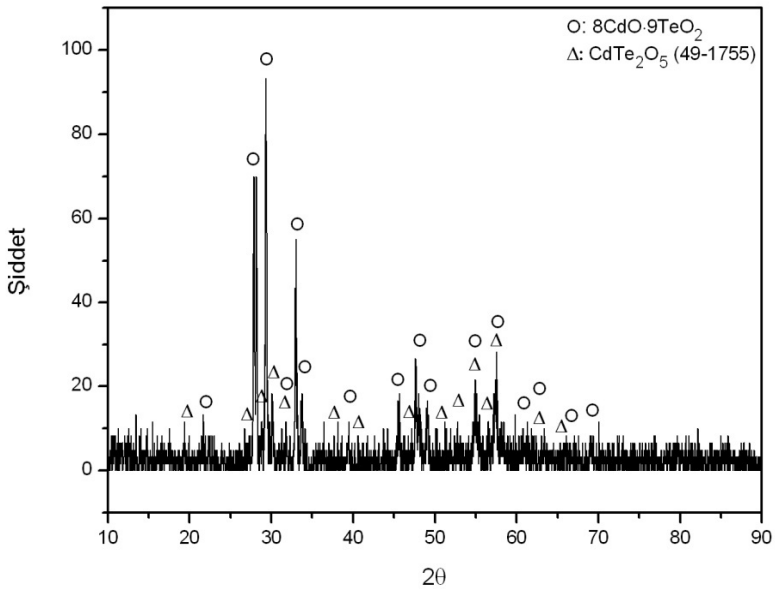


Şekil 4.91 : Döküm Sonrası TC45 ($0{,}55TeO_2$–$0{,}45CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası TC45 numunesinin XRD analizi sonucu yapının amorf formda olmadığı gözlemlenmiştir. Tespit edilen piklerin kübik $CdTeO_3$ (22-0129) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC45 numunesinin yapısal karakterizasyon sonucu Şekil 4.92'de verilmiştir.

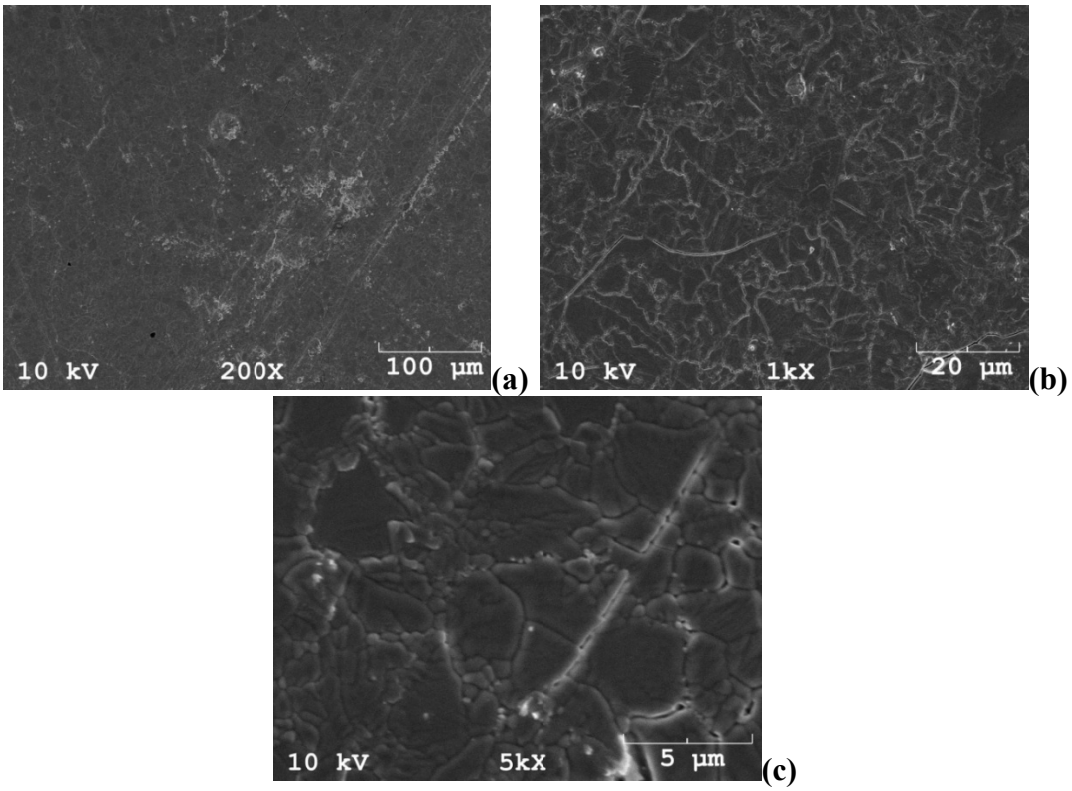


Şekil 4.92 : Isıl İşlem Uygulanmış TC45 ($0{,}55TeO_2$ –$0{,}45CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

Uygulanan ısıl işlem sonucu termal dengeye ulaşmış olan TC45 numunesinin X-ışını kırınım analizi sonucu saptanmış piklerin $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Ancak numunede $CdTe_2O_5$ kristal fazı haricinde bulunan ikinci fazın karakterize edilemediği ve şiddetinin arttığı Şekil 4.92'de gözlemlenmiştir. Şekil 2.2'de verilen faz diyagramına göre $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının bileşim noktasına yaklaşılmasıyla, ikinci fazın şiddetinin artması ve genel yapıya hakim faz olarak bulunmasından ötürü karakterize edilemeyen piklerin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

4.15.3 TC45 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

Isıl işlemli TC45 numunesine uygulanan taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.93'de verilmiştir.



Şekil 4.93 : Isıl İşlem Uygulanmış TC45 ($0{,}55TeO_2$–$0{,}45CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC45 numunesinde koyu renkli tanelerin genel yapıyı oluşturduğu ve bu taneler arasında ikinci fazın az miktarda kristallendiği gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarına (Şekil 4.92) göre yapıda hakim olan koyu tanelerin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına, tane sınırlarında kristallenen az miktardaki ikinci fazın ise monoklinik $CdTe_2O_5$ fazına ait olduğu düşünülmektedir.

4.16 TC46 ($0{,}54TeO_2$–$0{,}46CdO$) Numunesi

Döküm sonrası TC46 numunesinin Şekil 4.94'de verilen makro fotoğrafından numunenin camsı özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

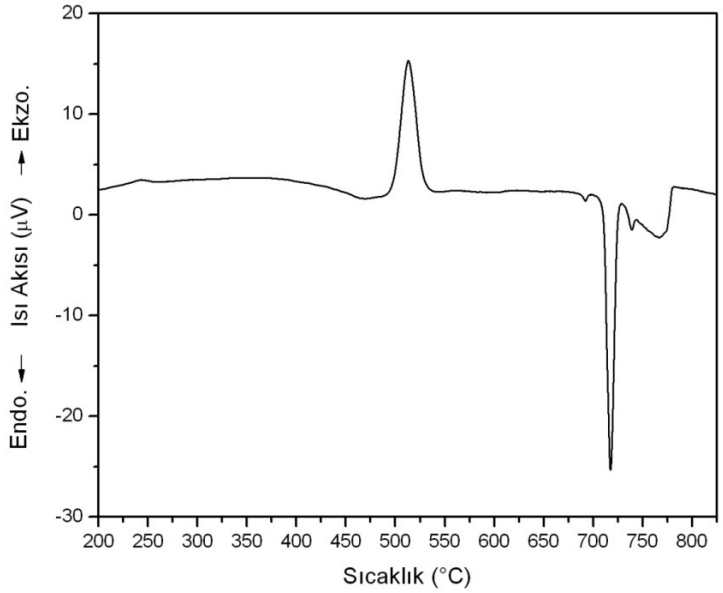


Şekil 4.94 : Döküm Sonrası TC46 ($0{,}54TeO_2$–$0{,}46CdO$) Numunesinin Fotoğrafı

4.16.1 TC46 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

TC46 numunesine döküm sonrası 10 K/dakika ısıtma uygulanan hızı ile uygulanan termal karakterizasyon sonucu Şekil 4.95'de görülmekte olup; numunede bir ekzotermik ve dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

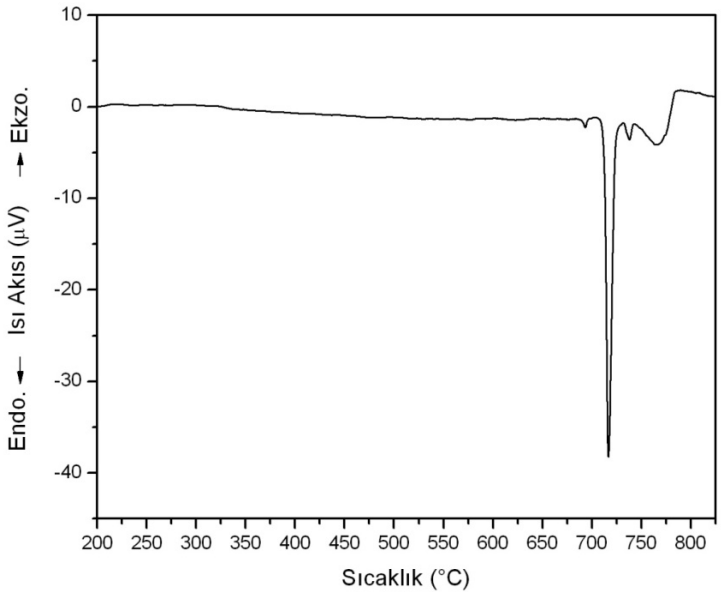


Şekil 4.95 : Döküm Sonrası TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) Numunesi DTA Sonucu

Cam geçiş onset sıcaklığı 427 °C olarak tespit edilmiş olup; ekzotermik reaksiyon onset sıcaklık değeri 499 °C'de saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 687 °C, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri ise 710 °C'de tespit edilirken; üçüncü (T_{m3}: 739 °C) ve dördüncü (T_{m4}: 767 °C) endotermik pik onset sıcaklık değerleri belirlenememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası elde edilen TC46 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.96'da görülmekte olup; numunede dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.96 : Isıl İşlem Uygulanmış TC46 (0,54TeO_2 –0,46CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değeri 690 °C olarak, ikinci endotermik pik onset sıcaklık değeri 712 °C olarak belirlenmiş olup; üçüncü (T_{m3}: 738 °C) ve dördüncü (T_{m4}: 765 °C) endotermik pik onset değerleri tespit edilememiştir.

Çizelge 4.16'da döküm ve ısıl işlem sonrası TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) numunesine ait, termal analiz sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.16 : TC46 (0,54TeO_2–0,46CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC46 (°C)	T_g	T_{c1}/T_{p1}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}	T_{e3}/T_{m3}	T_{e4}/T_{m4}
Döküm Sonrası	427	499 / 513	687 / 692	710 / 717	- / 739	- / 767
Isıl İşlem Sonrası			690 / 693	712 / 717	- / 738	- / 765

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

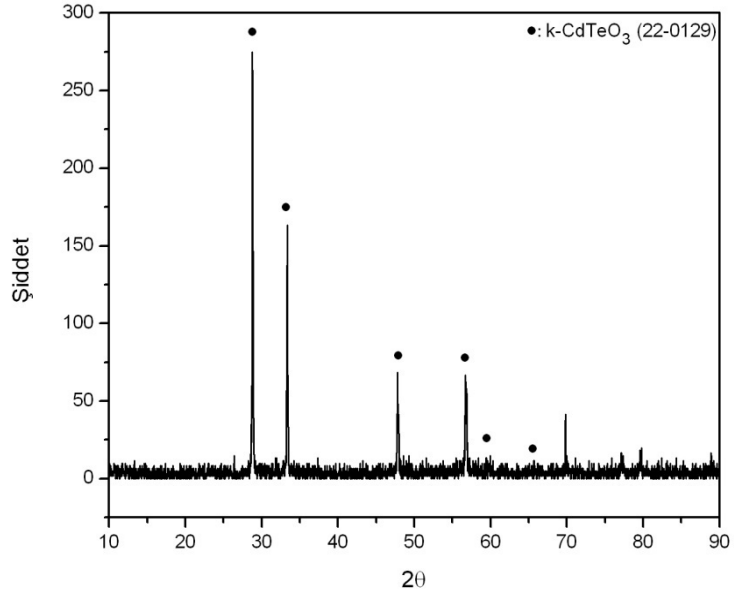
TC46 numunesinde gerçekleşen endotermik reaksiyonlardan ilkinin ötektik reaksiyona, ikinci ve en şiddetli gerçekleşen reaksiyonun 8CdO·9TeO_2 fazının ergimesine, üçüncü reaksiyonun bir faz dönüşümüne ve son gerçekleşen reaksiyonun ise likidüs reaksiyonuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.16.2 TC46 numunesinin faz analizi sonuçları

Döküm sonrası ve ısıl işlem sonucu TC46 numunesinin yapısını karakterize etmek üzere numunelere XRD analizi uygulanmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC46 numunesine uygulanan X-ışınları kırınım analizi sonucu Şekil 4.97'de verilmiştir.

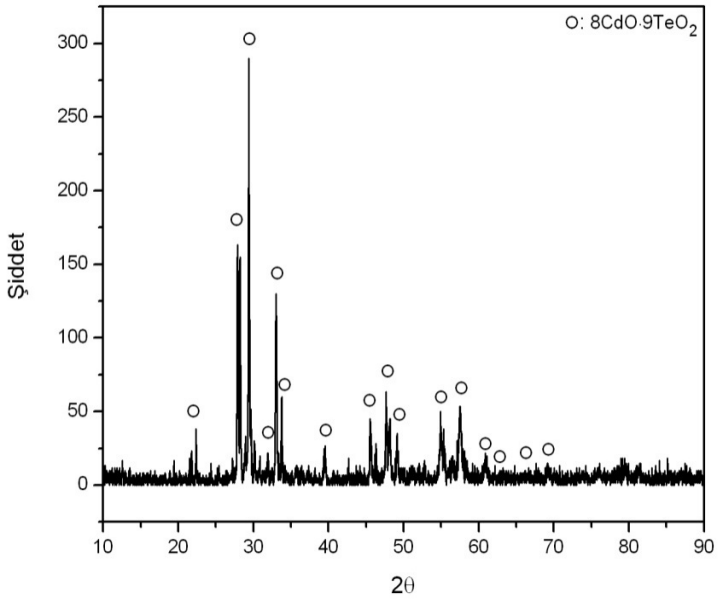


Şekil 4.97 : Döküm Sonrası TC46 ($0{,}54TeO_2$–$0{,}46CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası numunenin kristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Tespit edilen piklerin kübik $CdTeO_3$ (22-0129) kristal fazına ait olduğu saptanmıştır.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC46 numunesinden elde edilen X-ışını analizi sonucu Şekil 4.98'de verilmiştir.

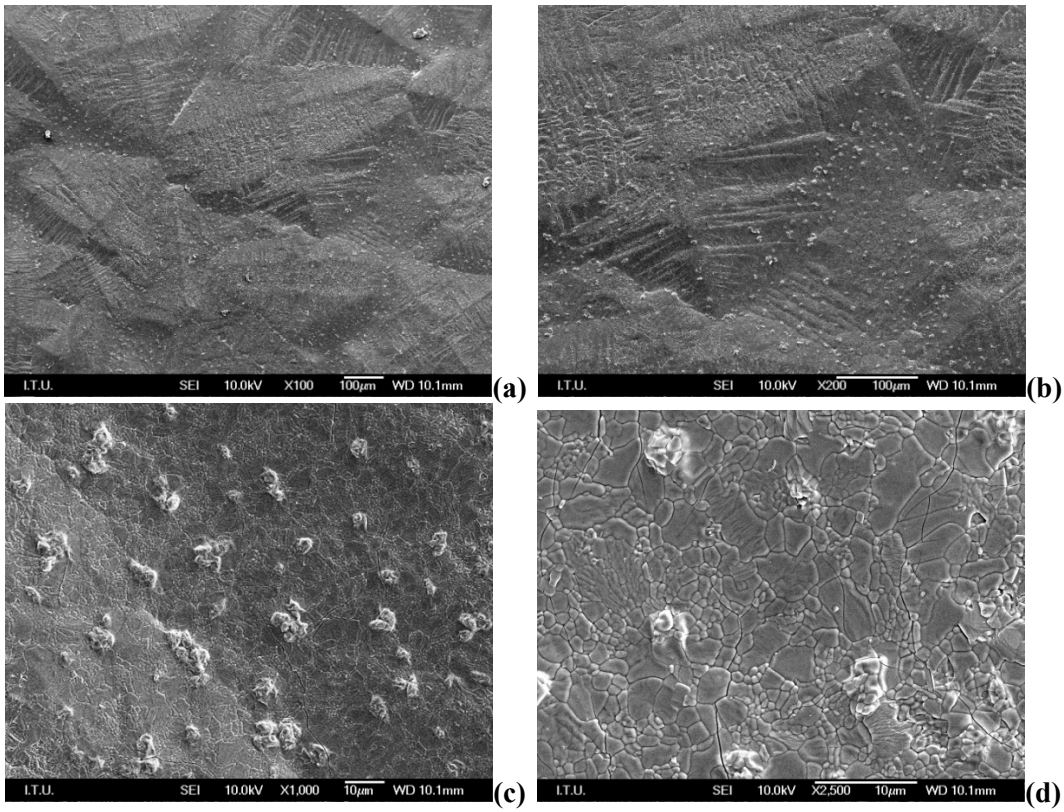


Şekil 4.98 : Isıl İşlem Uygulanmış TC46 ($0,54TeO_2$ –0,46CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem uygulanmış olan TC46 numunesinin XRD analizi sonucu görülen piklerin $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristal fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Ancak $CdTe_2O_5$ kristal fazı haricinde yapıda hakim olarak bulunan ikinci fazın karakterize edilemediği ve bu faza ait şiddetin TC42,5 numunesine göre arttığı X-ışını paterninde gözlemlenmiştir. Karakterize edilemeyen kristal fazının $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

4.16.3 TC46 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC46 ($0,54TeO_2$–0,46CdO) numunesi için elde edilen taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.99'da verilmiştir.



Şekil 4.99 : Isıl İşlem Uygulanmış TC46 ($0{,}54TeO_2$–$0{,}46CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 100x, b) 200x, c) 1000x, d) 2500x

Isıl işlem uygulanmış TC46 ($0{,}54TeO_2$–$0{,}46CdO$) numunesinde genel yapının koyu renkte tanelerden oluştuğu ve aralarda açık renkli kristallerin bulunduğu gözlemlenmiştir. Numuneye gerçekleştirilen geri saçılan elektron görüntülerinde numunede kompozisyona bağlı bir fark bulunmadığı tespit edilmiş olup, XRD sonuçlarına (Şekil 4.98) dayanarak koyu tanelerin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğinin kristallerine ait olduğu düşünülmektedir.

4.17 TC47,5 ($0{,}525TeO_2$–$0{,}475CdO$) Numunesi

TC47,5 numunesinin, Şekil 4.100'de verilen makro fotoğrafında döküm sonrası numunenin kısmi camsı özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

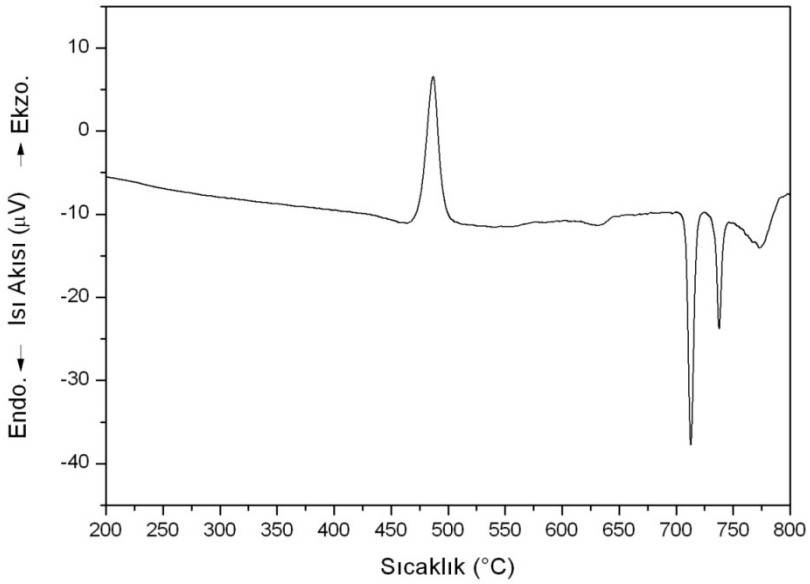


Şekil 4.100 : Döküm Sonrası TC47,5 ($0{,}525TeO_2$–$0{,}475CdO$) Numunesinin Fotoğrafı

4.17.1 TC47,5 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası 0,525TeO_2–0,475CdO bileşimindeki TC47,5 numunesinin termal karakterizasyonu 10 K/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiş olup; numunede bir ekzotermik ve dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



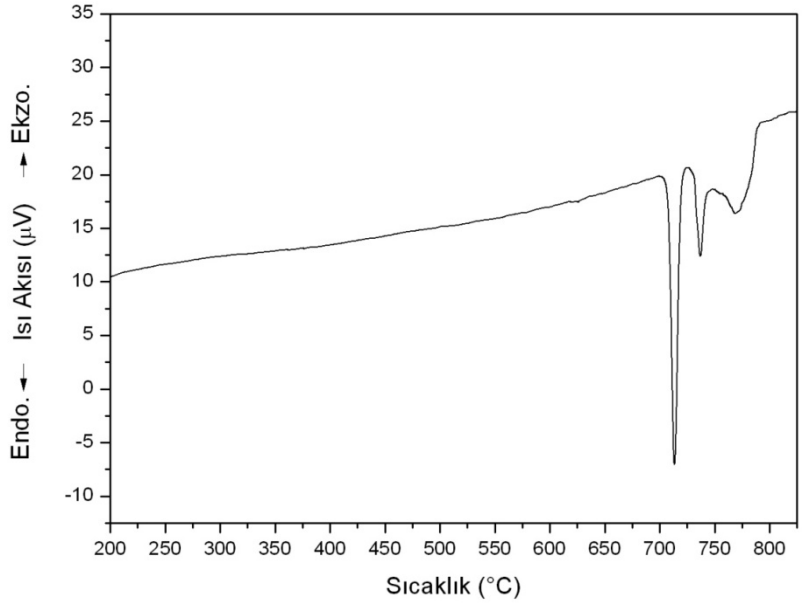
Şekil 4.101 : Döküm Sonrası TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesi DTA Sonucu

Ekzotermik pik onset sıcaklık değeri 475 °C olarak saptanmış olup, ilk endotermik pik onset sıcaklık değerleri (T_{m1}: 632 °C) belirlenememiştir. İkinci ve üçüncü endotermik pik onset sıcaklık değerleri sırasıyla 708 °C ve 734 °C olarak saptanmıştır. Dördüncü endotermik pik onset sıcaklık değeri (T_{m4}: 773 °C) ise tespit edilememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası elde edilen TC47,5 numunesinin termal karakterizasyonu 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanmış ve. numunede üç endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

İlk Endotermik pik onset sıcaklık değeri 708 °C olarak saptanmış olup; ikinci (T_{m2}: 737 °C) ve üçüncü (T_{m3}: 769 °C) endotermik pik onset değerleri belirlenememektedir.



Şekil 4.102 : Isıl İşlem Uygulanmış TC47,5 (0,525TeO_2 –0,475CdO) Numunesinin DTA Sonucu

Döküm ve ısıl işlem sonrası TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) numunesine ait, termal analiz sonuçları Çizelge 4.17'de listelenmiştir.

Çizelge 4.17 : TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC47,5 (°C)	T_{c1}/T_{p1}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}	T_{e3}/T_{m3}	T_{e4}/T_{m4}
Döküm Sonrası	475 / 487	- / 632	708 / 713	734 / 738	- / 773
Isıl İşlem Sonrası		708 / 714	- / 737	- / 769	

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

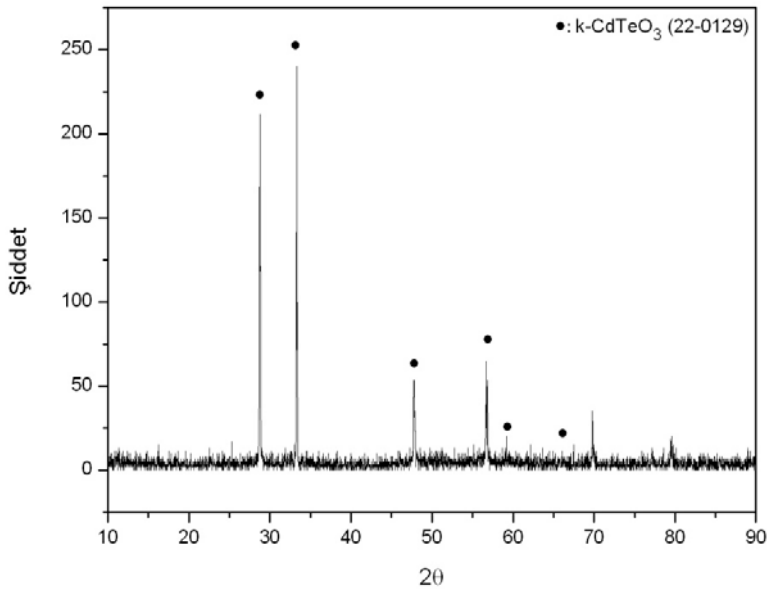
TC47,5 numunesinde tespit edilen endotermik reaksiyonlardan ilkinin 8CdO·9TeO_2 fazının ergime reaksiyonuna, ikinci reaksiyonun bir faz dönüşümüne ve son reaksiyonun ise likidüs reaksiyonuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.17.2 TC47,5 numunesinin faz analizi sonuçları

X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak TC47,5 numunesinin döküm sonrasıda ve termal olarak dengeye ulaştığı durumda yapısında bulunan kristal yapıları karakterize edilmiştir.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC47,5 numunesine uygulanan X-ışını analizi sonucu Şekil 4.103'de verilmiştir.

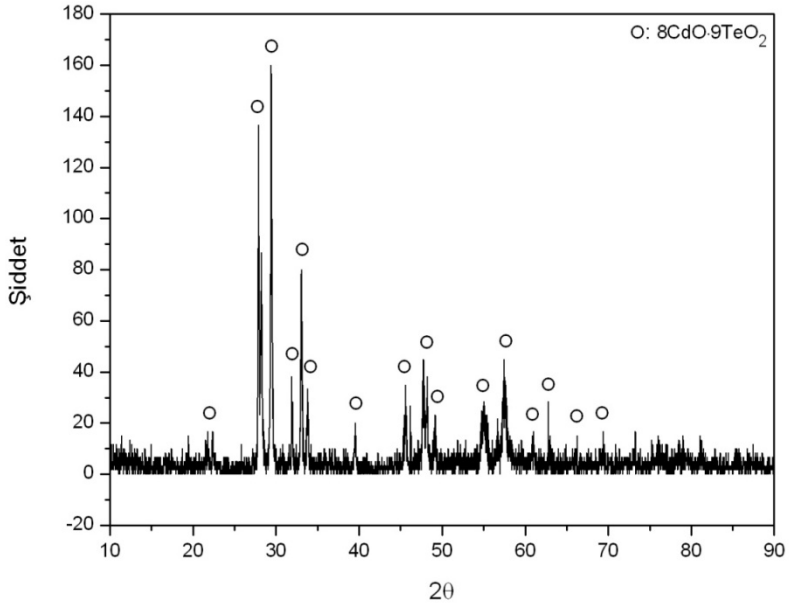


Şekil 4.103 : Döküm Sonrası TC47,5 (0,525TeO_2 –0,475CdO) Numunesinin XRD Sonucu

TC47,5 numunsinde döküm sonrası kristal yapısına ait pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin kübik-$CdTeO_3$ (22-0129) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC47,5 numunesinin XRD analizi sonucu Şekil 4.104'de verilmiştir.



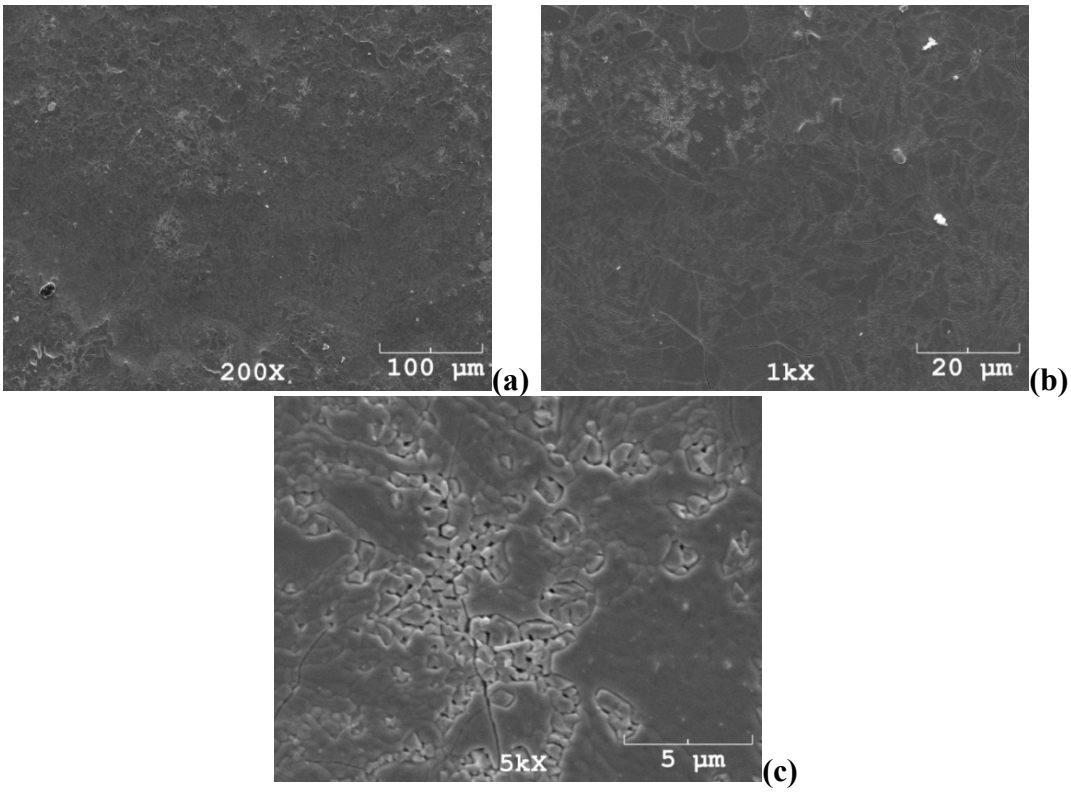
Şekil 4.104 : Isıl İşlem Uygulanmış TC47,5 (0,525TeO_2 –0,475CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem sonrası 0,525TeO_2–0,475CdO bileşimindeki numunenin X-ışını kırınım analizi sonucu tespit edilen piklere herhangi bir faz uygun gelmemiştir. Numune

bileşiminin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğinin bileşim noktasına çok yakın olmasından tespit edilen piklerin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait olması muhtemeldir. TC40 numunesinden itibaren döküm sonrası yapıda gözlemlenen kübik $CdTeO_3$ fazını ekzotemik reaksiyon sonucu bozunduğu ve aynı zamanda $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının ise yapıda kristallendiği düşünülmektedir.

4.17.3 TC47,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

TC47,5 numunesinin 550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası elde edilen taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.105'de verilmiştir.



Şekil 4.105 : Isıl İşlem Uygulanmış TC47,5 ($0{,}525TeO_2$–$0{,}475CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x

Numunede koyu bölgelerde tane yapısına benzer morfolojiye sahip oluşumun genel yapıyı oluşturduğu ve beyaz ufak kristallerin bazı bölgelerde yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. Numune bileşiminin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğinin (%47 mol CdO) bileşim noktasına çok yakın olmasından genel yapıya hakim olan koyu tanelerin $8CdO{\cdot}9TeO_2$, açık renkli küçük kristallerin ise $CdTeO_3$ ara bileşik fazına ait olduğu düşünülmektedir.

4.18 TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesi

TC48,5 numunesinin opak özellik gösterdiği Şekil 4.106'da verilen döküm sonrası makro fotoğrafta görülmektedir.

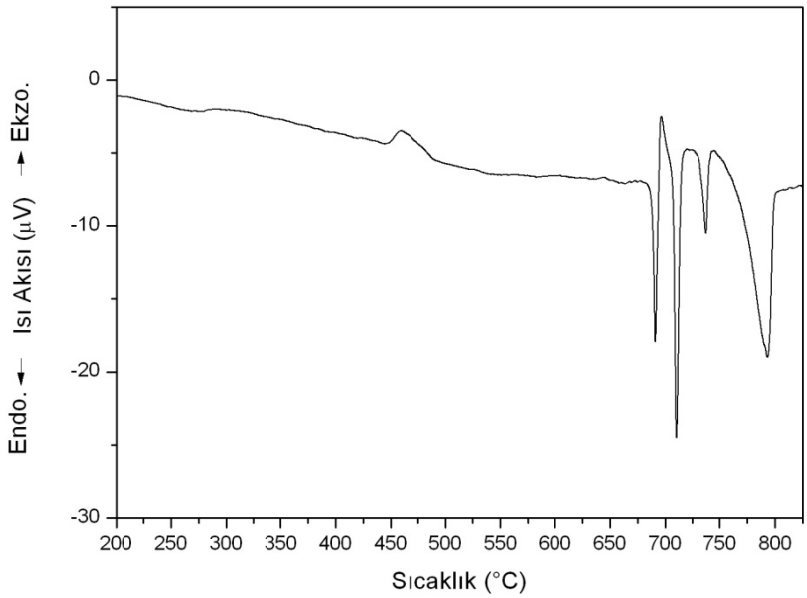


Şekil 4.106 : Döküm Sonrası TC48,5 (0,515TeO_2 –0,485CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.18.1 TC48,5 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC48,5 numunesinin termal karakterizasyonu 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanmış ve sonucu Şekil 4.107'de görülmektedir. Numunede bir ekzotermik ve dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

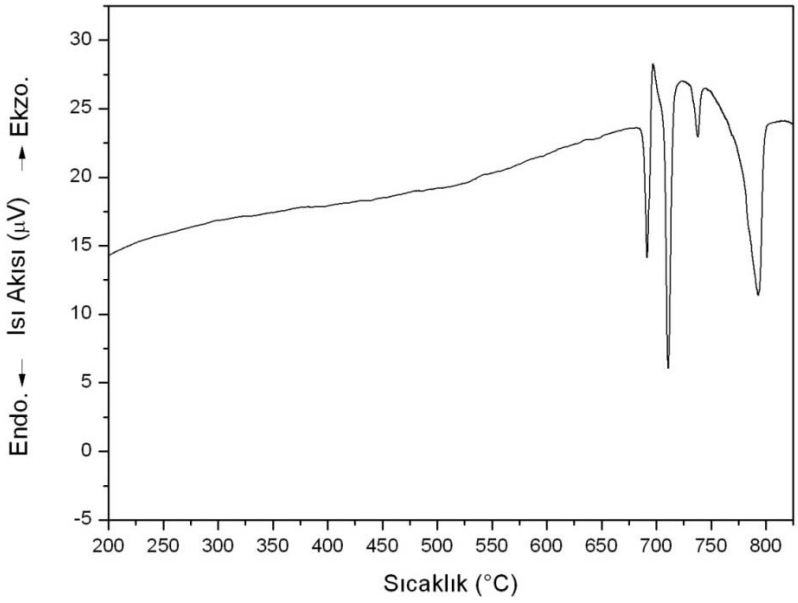


Şekil 4.107 : Döküm Sonrası TC48,5 (0,515TeO_2 –0,485CdO) Numunesi DTA Sonucu

Ekzotermik pik onset sıcaklık değeri 447 °C'de saptanmıştır. İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 688 °C olarak belirlenirken, ikinci (T_{m2}: 710 °C), üçüncü (T_{m3}: 738 °C) ve dördüncü (T_{m4}: 794 °C) endotermik pik onset sıcaklık değerleri tespit edilememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası TC48,5 numunesinin10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucu Şekil 4.108'de görülmekte olup; numunede dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.



Şekil 4.108 : Isıl İşlem Uygulanmış TC48,5 (0,515TeO_2 –0,485CdO) Numunesinin DTA Sonucu

İlk Endotermik pik onset sıcaklık değeri 688 °C olarak saptanmış olup; ikinci (T_{m2}: 711 °C), üçüncü (T_{m3}: 738 °C) ve dördüncü (T_{m4}: 793 °C) endotermik pik onset değerleri belirlenememiştir.

Döküm ve ısıl işlem sonrası TC48,5 numunesine ait, termal analiz sonuçları Çizelge 4.18'de listelenmiştir.

Çizelge 4.18 : TC48,5 (0,515TeO_2–0,485CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC48,5 (°C)	T_{c1}/T_{p1}	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}	T_{e3}/T_{m3}	T_{e4}/T_{m4}
Döküm Sonrası	447 / 459	688 / 691	- / 710	- / 738	- / 794
Isıl İşlem Sonrası		688 / 692	- / 711	- / 738	- / 793

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

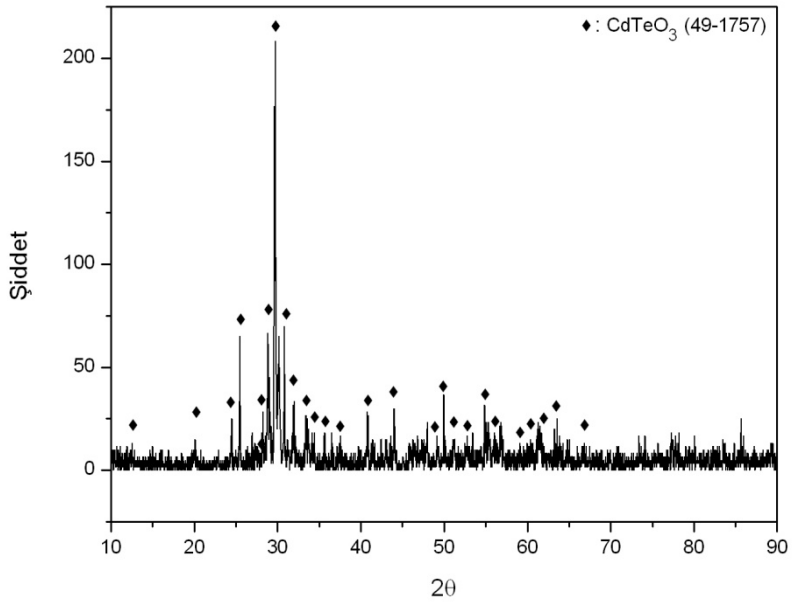
Numunede gözlemlenen endotermik piklerden ilk iki pik kuvvetli olup sırasıyla faz dönüşümü ve ergime reaksiyonlarına ait olduğu, üçüncü pikin başka bir faz dönüşümüne ve son pikin ise likidüs reaksiyonuna karşılık geldiği düşünülmektedir.

4.18.2 TC48,5 numunesinin faz analizi sonuçları

TC48,5 numunesinin döküm ve ısıl işlem sonrasında yapıda bulunan kristal yapıları karakterize etmek üzere X-ışınları kırınım tekniği kullanılmıştır.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası $0{,}515TeO_2$–$0{,}485CdO$ bileşimindeki TC48,5 numunesine uygulanan X-ışını analizi sonucu Şekil 4.109'da verilmiştir.

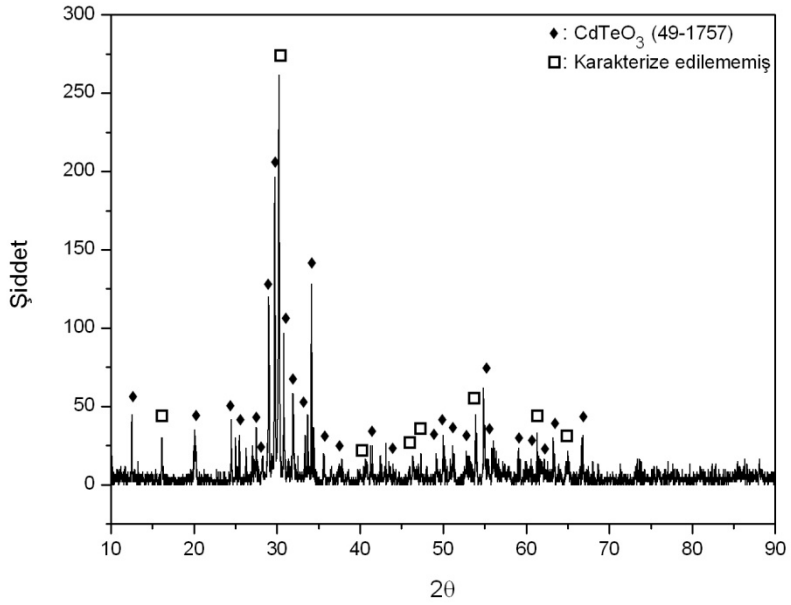


Şekil 4.109 : Döküm Sonrası TC48,5 ($0{,}515TeO_2$ –$0{,}485CdO$) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası numunenin amorf formda olmadığı tespit edilmiştir. Karakterize edilen piklerin monoklinik $CdTeO_3$ (49-1757) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC48,5 numunesi için elde edilen XRD analizi sonucu Şekil 4.110'da verilmiştir.

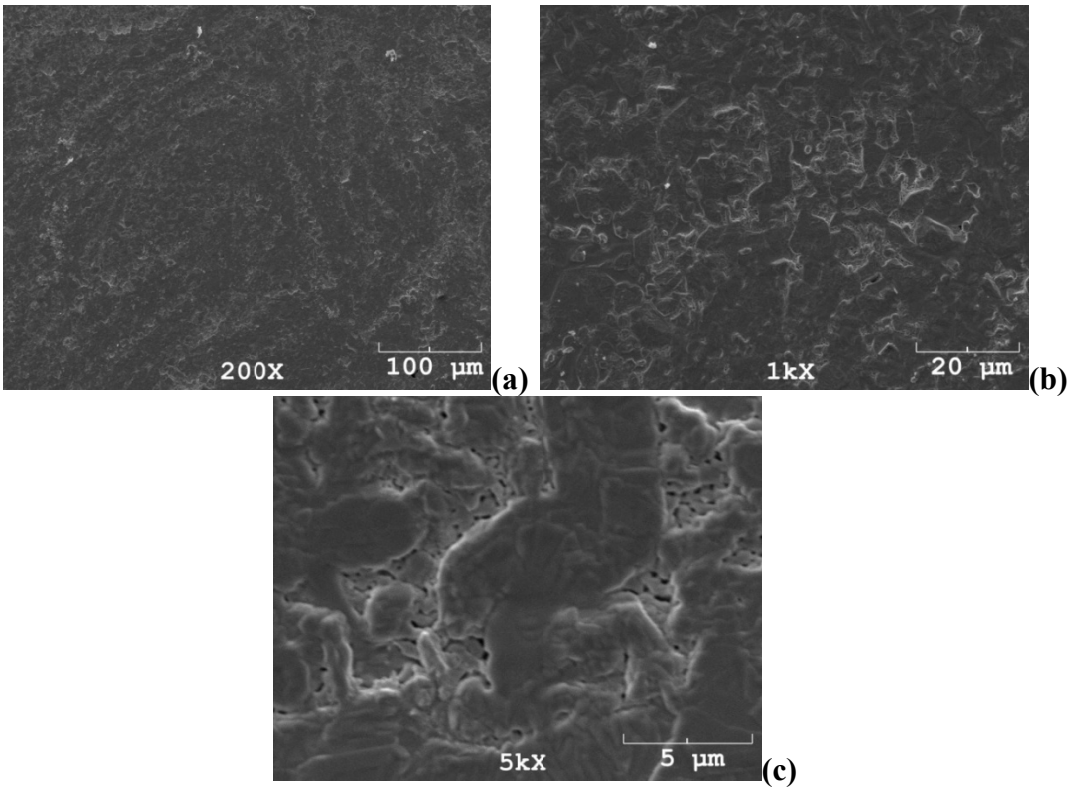


Şekil 4.110 : Isıl İşlem Uygulanmış TC48,5 (0,515 TeO_2 –0,485CdO) Numunesinin XRD Sonucu

24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaşmış olan TC48,5 numunesinin X-ışını analizi sonucu belirlenen piklerin monoklinik $CdTeO_3$ (49-1757) fazına ait pik pozisyonlarına denk geldiği ve TC47,5 (0,525TeO_2–0,475CdO) numunesinde tespit edilen 8CdO·9TeO_2 ara bileşiğine ait pik pozisyonları ile uyuşmadığı gözlemlenmiştir. Ancak numunenin XRD paterninde karakterize edilemeyen piklerin de bulunduğu belirlenmiş olup, boşta kalan piklerin $CdTeO_3$ ara bileşiğinin polimorfuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.18.3 TC48,5 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

Isıl işlem uygulanmış TC48,5 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.111'de verilmiştir.



Şekil 4.111 : 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış TC48,5 (0,515 TeO_2–0,485CdO) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x

TC48,5 numunesine uygulanan ısıl işlem sonrasında TC47,5 numunesinde gözlemlenen beyaz ufak kristal topluluklarının numunede genel yapıyı oluşturduğu ancak koyu bir tabakanın yüzeyde bu küçük kristallerin üstünü kapladığı gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen yapısal analizde yapıda en şiddetli pikler monoklinik $CdTeO_3$ kristallerine ait olduğundan gözlemlenen açık renkli ufak kristallerin $CdTeO_3$ ara bileşiğinin polimorfuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.19 TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesi

0,50 TeO_2–0,50CdO bileşimindeki numunenin 850 °C sıcaklıktaki fırında 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemine tabi tutulmuş olup, döküm sonrası numunenin opak özellik gösterdiği Şekil 4.112'de verilen makro fotoğrafta görülmekdir.

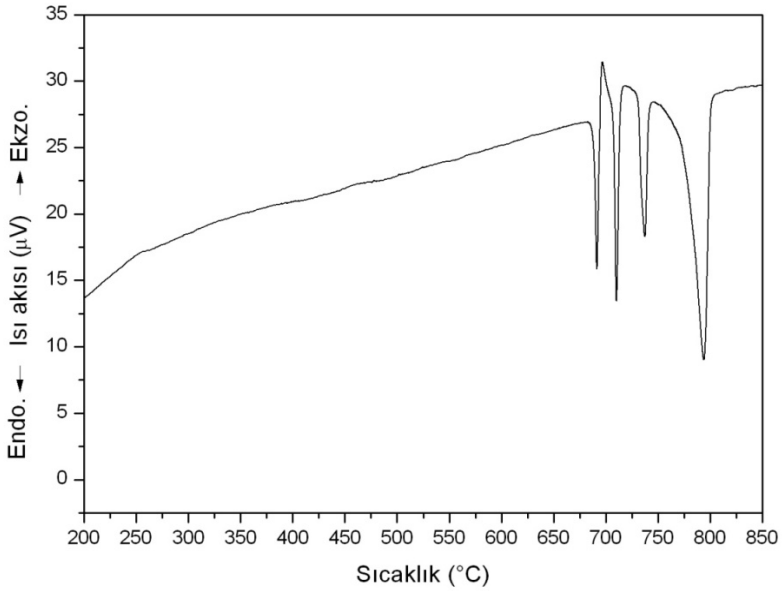


Şekil 4.112 : Döküm Sonrası TC50 (0,50 TeO_2–0,50CdO) Numunesinin Fotoğrafı

4.19.1 TC50 numunesinin termal analiz sonuçları

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen TC50 numunesinin 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan termal analiz sonucu Şekil 4.113'de görülmekte olup; numunede dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir.

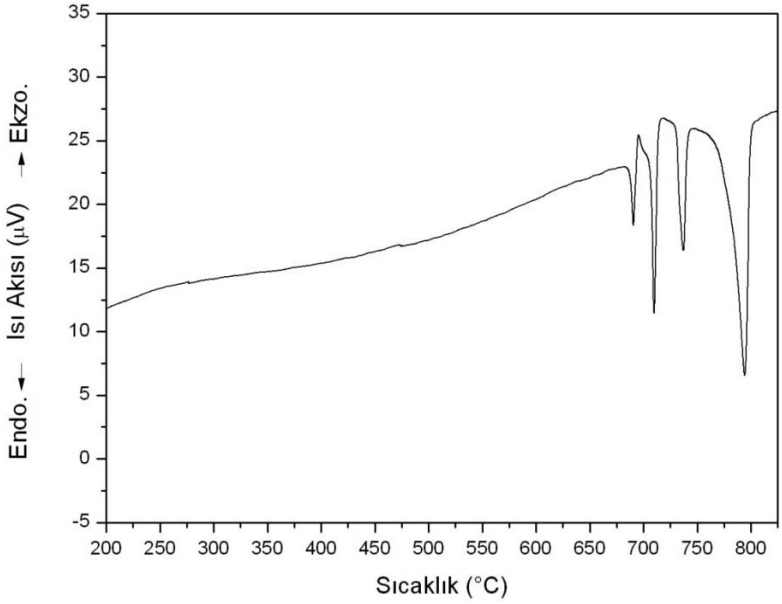


Şekil 4.113 : Döküm Sonrası TC50 (0,50 TeO_2–0,50CdO) Numunesi DTA Sonucu

İlk endotermik pik onset sıcaklık değerleri 688 °C olarak belirlenmiş olup, ikinci (T_{m2}: 710 °C), üçüncü (T_{m3}: 737 °C) ve dördüncü (T_{m4}: 794 °C) endotermik pik onset sıcaklık değerleri tespit edilememiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem sonrası TC50 numunesinin termal karakterizasyonu, 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanmış ve sonucu Şekil 4.114'de verilmiştir.



Şekil 4.114 : Isıl İşlem Uygulanmış TC50 (0,50 TeO_2 –0,50CdO) Numunesinin DTA Sonucu

Numunede dört endotermik reaksiyon gözlemlenmiştir. İlk Endotermik pik onset sıcaklık değeri 687 °C olarak saptanmış olup; ikinci (T_{m2}: 710 °C), üçüncü (T_{m3}: 737 °C) ve dördüncü (T_{m4}: 794 °C) endotermik pik onset değerleri belirlenememektedir.

Çizelge 4.19'da döküm ve ısıl işlem sonrası TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) numunesine ait, termal analiz sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.19 : TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) Numunesi için DTA Sonuçları

TC50 (°C)	T_{e1}/T_{m1}	T_{e2}/T_{m2}	T_{e3}/T_{m3}	T_{e4}/T_{m4}
Döküm Sonrası	688 / 691	- / 710	- / 737	- / 794
Isıl İşlem Sonrası	687 / 691	- / 710	- / 737	- / 794

- : sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

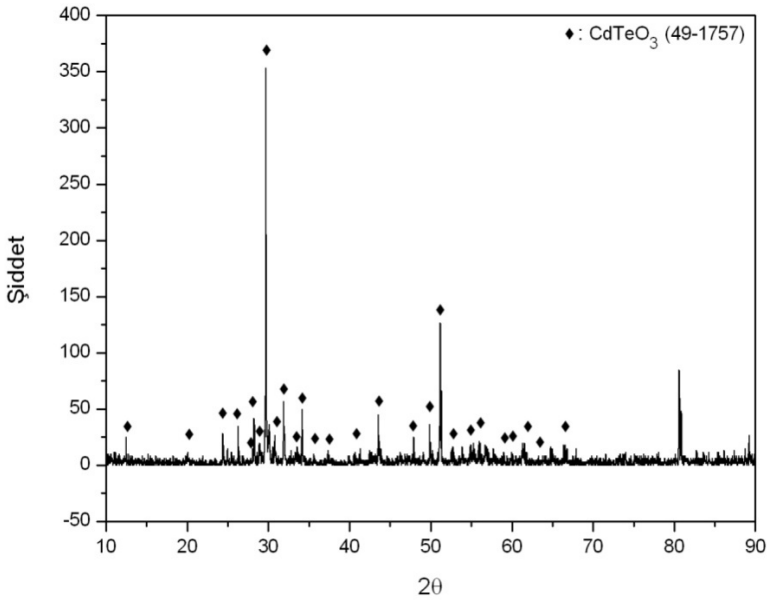
TC50 numunesinde tespit edilen ilk ve üçüncü endotermik piklerin $CdTeO_3$ fazına ait dönüşüm reaksiyonlarına, ikinci pikin $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının ergime reaksiyonuna ve son pikin ise likidüs reaksiyonuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.19.2 TC50 numunesinin faz analizi sonuçları

Döküm ve ısıl işlem sonrasında TC50 numunesinin yapısal karakterizasyonu X-ışını kırınımı tekniği ile gerçekleştirlmiştir.

Döküm Sonrası

Döküm sonrası TC50 (0,50TeO_2–0,50CdO) numunesine uygulanan X-ışını analizi sonucu Şekil 4.115'de verilmiştir.

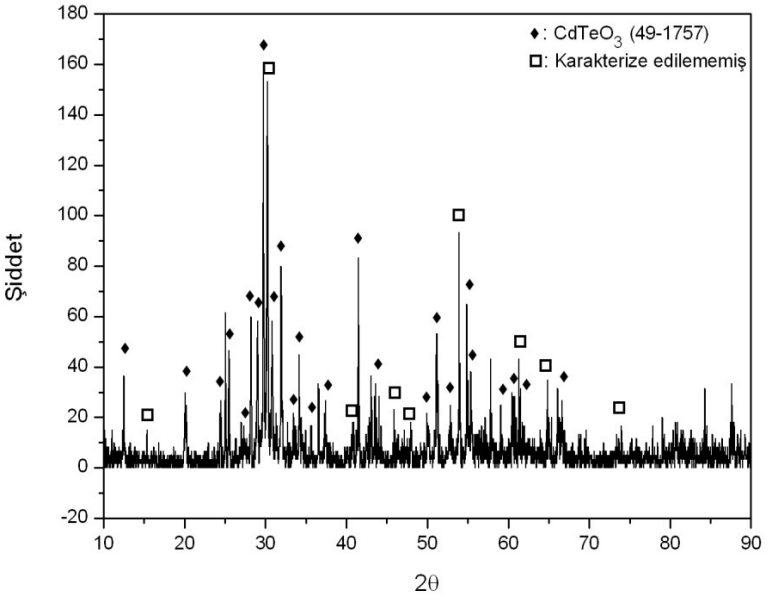


Şekil 4.115 : Döküm Sonrası TC50 ($0,50TeO_2$ –0,50CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Döküm sonrası numunenin XRD analizi sonucunda kristal yapısına ait pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen piklerin monoklinik-$CdTeO_3$ (49-1757) kristal fazına ait olduğu belirlenmiştir.

Isıl İşlem Sonrası

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC50 numunesine uygulanan X-ışını analizi sonucu Şekil 4.116'da verilmiştir.

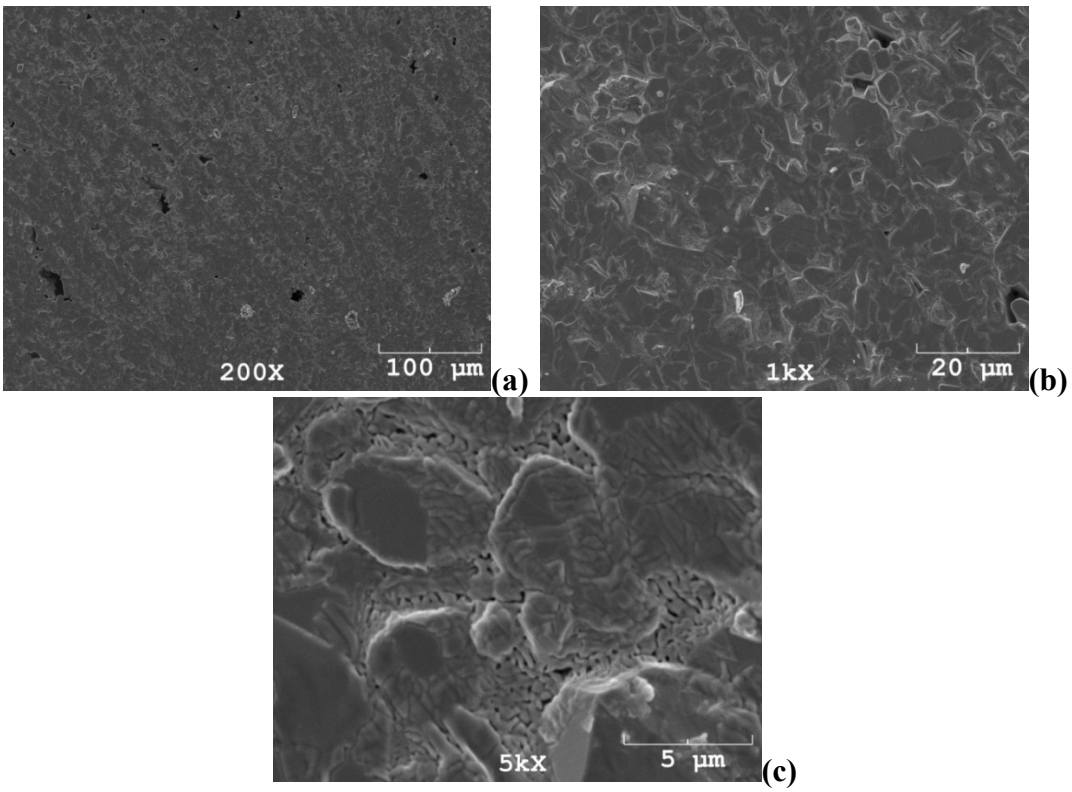


Şekil 4.116 : Isıl İşlem Uygulanmış TC50 ($0,50TeO_2$ –0,50CdO) Numunesinin XRD Sonucu

Isıl işlem uygulanmış olan numunesinin X-ışını kırınım analizi sonucu saptanan piklere monoklinik $CdTeO_3$ (49-1757) fazına ait pik pozisyonları ile uyuşmakla beraber boşta kalan piklerde mevcuttur. Döküm sonrası yapısal analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında ısıl işlem sonrası yapıda ikinci bir fazın kristallendiği gözlemlenmiştir. Karakterize edilemeyen bu piklerin sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen faz dönüşümü sonrasında oluşan $CdTeO_3$ fazının polimorfuna ait olduğu düşünülmektedir.

4.19.3 TC50 numunesinin mikroyapısal analiz sonuçları

550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanmış TC50 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu analiz sonucu Şekil 4.117'de verilmiştir.



Şekil 4.117 : Isıl İşlem Uygulanmış TC50 ($0,50TeO_2$–$0,50CdO$) Numunesinin SEM Görüntüleri a) 200x, b) 1000x, c) 5000x

TC50 numunesinde genel yapının TC48,5 numunesinde de gözlemlenen duruma benzer şekilde açık renkli ufak kristallerin oluşturduğu ağsı yapıdan meydan geldiği ve bölgesel olarak koyu bir tabaka ile yüzey kısmlarının kaplı oldukları gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarına dayanarak yapıda hakim olan fazın monoklinik $CdTeO_3$ fazı olmasından ötürü gözlemlenen beyaz kristallerin $CdTeO_3$ fazına ait olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR ve İRDELEMELER

Daha önce Robertson ve diğ. tarafından oluşturulmuş olan TeO_2 – CdO faz diyagramına (Şekil 2.2) göre mol yüzdesine bağlı olarak % 0 – 33,3 CdO içeren ve %33,3 – 50 CdO içeren iki bölge esas olarak alınarak ikili sistem incelenmiştir.

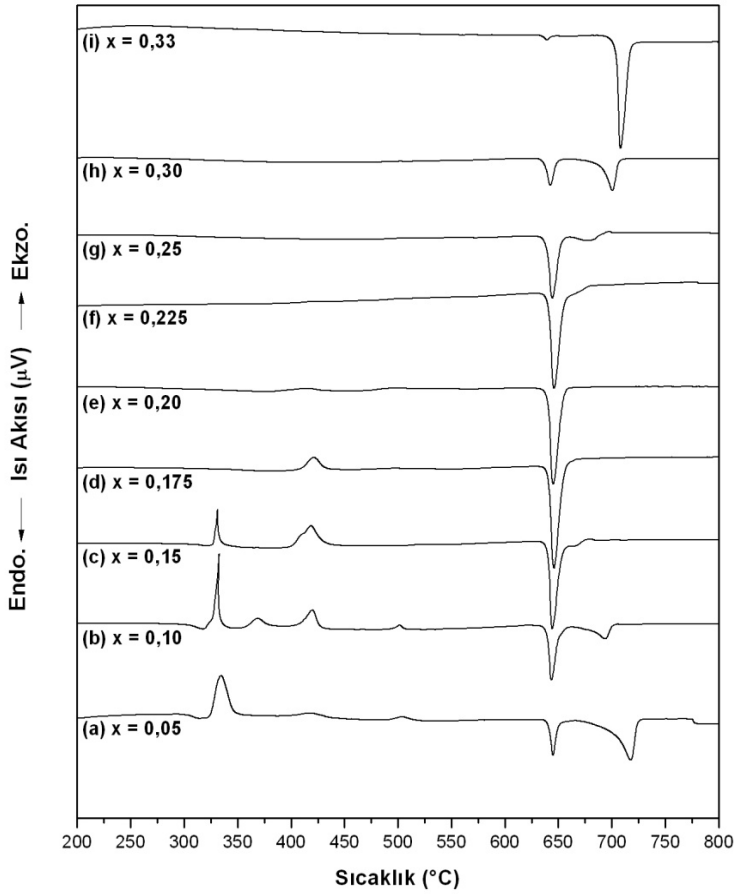
5.1 TeO_2-CdO Sistemi % 0 – 33,3 mol CdO Bölgesi

Mol yüzdesince % 0 – 33,3 CdO içeren bileşim aralığı bölgesinde 9 farklı bileşimdeki numune ile yapılmış deneysel çalışmaların sonuçları termal ve yapısal karakterizasyon başlıkları altında topluca verilmiştir.

5.1.1 Termal karakterizasyon

Döküm Sonrası

Döküm sonrası % 0 – 33,3 mol CdO bileşim bölgesindeki numunelerin DTA sonucu elde edilen veriler, Şekil 5.1'de ve Çizelge 5.1'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 5.1 : $(1-x)TeO_2 - xCdO$ Formülü Gereğince Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonucu

Çizelge 5.1 : Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Numune °C	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{c4} / T_{p4}	T_{e1} / T_{m1}	T_{e2} / T_{m2}
TC05	303	325 / 335	398 / 418	492 / 504		642 / 645	- / 718
TC10	303	327 / 330	358 / 368	410 / 420	495 / 501	639 / 644	- / 694
TC15	309	328 / 331	404 / 419	510 / 522		640 / 644	- / 666
TC17,5		409 / 421	- / 496			641 / 646	
TC20		390 / 415	472 / 496			640 / 645	
TC22,5		- / 418				640 / 646	- / 664
TC25						639 / 644	- / 679
TC30						637 / 642	- / 701
TC33						634 / 639	704 / 708

-: sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

İkili sistemde düşük CdO konsantrasyonuna sahip bölgede x = 0,05 ve 0,15 bileşimlerinde hızlı soğutma koşullarında kısmi cam oluşumu görülürken, x = 0,10 bileşiminde homojen olarak cam oluşumu tespit edilmiştir. Camsı görünümde olan numunelere uygulanan termal analizlerde cam geçiş reaksiyonu tespit edilmiştir. Artan CdO konsantrasyonuna bağlı olarak x = 0,20'den 0,33 bileşimine kadar

incelenen numunelerde homojen cam oluşumu görülmemiş ve cam geçiş reaksiyonu tespit edilmemiştir.

Cam oluşumu gerçekleşen x = 0,05 – 0,10 – 0,15 numunelerinin cam ve opak bölgelerine uygulanan termal analiz sonucunda numunelerde endotermik reksiyonlarının onset ve pik sıcaklık değerleri birbirlerine çok yakın değerlerde saptanmıştır.

Komatsu ve diğ. yaptıkları çalışmada TeO_2 sisteminde çok düşük konsantrasyonlarda CdO içeren bileşimlerde $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ gibi ara bileşik fazlarının çok kolay kristallenmesi nedeniyle cam oluşumu gözlememiş olduklarını belirtmişlerdir [23]. Bu çalışmada gerçekleştirilen deneyler sonucunda cam oluşumunun soğutma koşullarına bağlı olduğu gözlemlenmiştir.

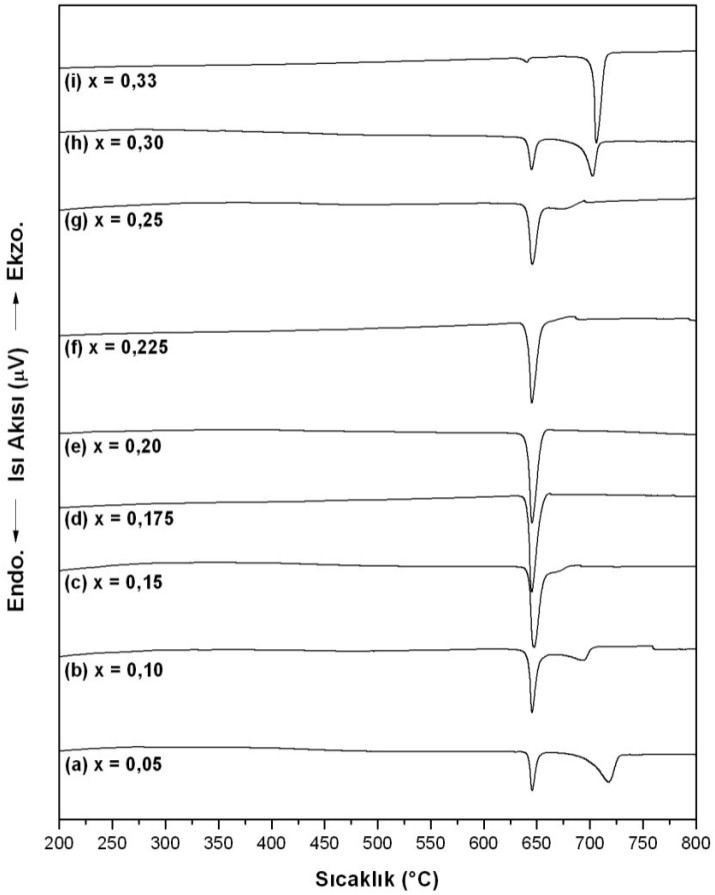
Farklı bileşimler için çeşitli ekzotermik reaksiyon pikleri elde edilmiş olup; x = 0,225 bileşiminde tek, x = 0,20 – 0,175 bileşimlerinde iki, x = 0,05 – 0,15 bileşimlerinde üç ve x = 0,10 bileşiminde ise dört ekzotermik reaksiyon piki gözlemlenmiştir. Opak görünümde olan x = 0,25 – 0,30 – 0,33 bileşimindeki numunelerde ekzotermik reaksiyon pikine rastlanılmamıştır.

x = 0,05'den 0,33'e kadar çalışılan bileşimlerin hepsinde bileşimden bağımsız olarak sabit sıcaklıkta gerçekleşen endotermik reaksiyon piki tespit edilmiştir. Bu bileşim aralığında tespit edilen endotermik pikin sistemde bulunan ilk ötektik reaksiyona (sıvı → α-TeO_2 (paratellürit) + $CdTe_2O_5$) ait olduğu belirlenmiş olup, onset sıcaklık değeri 640±2 °C, pik sıcaklık değeri ise 644±2 °C olarak saptanmıştır. Robertson ve diğ. yapmış oldukları çalışmada birinci ötektik reaksiyonun sıcaklığını 630 ±3 °C olarak tespit etmişlerdir[24].

Likidüs eğrisini temsil eden ikinci endotermik reaksiyonu x = 0,05 – 0,10 – 0,15 bileşimindeki numunelerde artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak şiddeti azalmakta ve ilk endotermik reaksiyona yaklaşmaktadır. Benzer durum x = 0,33 – 0,30 – 0,25 – 0,225 bileşimdeki numunelerde de gözlemlenmiştir. Azalan CdO mol yüzdesine bağlı olarak likidüs reaksiyonunu temsil eden ikinci endotermik pik şiddeti düşerken, sıcaklık değerleri ilk endotermik reaksiyonuna doğru kaymaktadır. x = 0,175 – 0,20 bileşimindeki numunelerde tek bir endotermik reaksiyon tespit edilmiş olup bu durum numune bileşimlerinin ötektik bileşime çok yakın olduğunu göstermektedir.

Isıl İşlem Sonrası

TeO_2 – CdO sistemde TeO_2 ile $CdTe_2O_5$ arabileşiği arası bölgede faz dengelerinin tespiti için, tüm numunelerde ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış numunelerin DTA eğrileri karşılaştırmalı olarak, Şekil 5.2'de ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2 : $(1-x)TeO_2 - xCdO$ Formülü Gereğince 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Çizelge 5.2 : Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Numune °C	T_{e1} / T_{m1}	T_{e2} / T_{m2}
TC05	642 / 646	- / 717
TC10	642 / 646	- / 693
TC15	643 / 647	- / 670
TC17,5	642 / 645	
TC20	641 / 645	
TC22,5	641 / 645	- / 665
TC25	641 / 646	- / 674
TC30	641 / 645	- / 703
TC33	634 / 641	704 / 706

-: sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

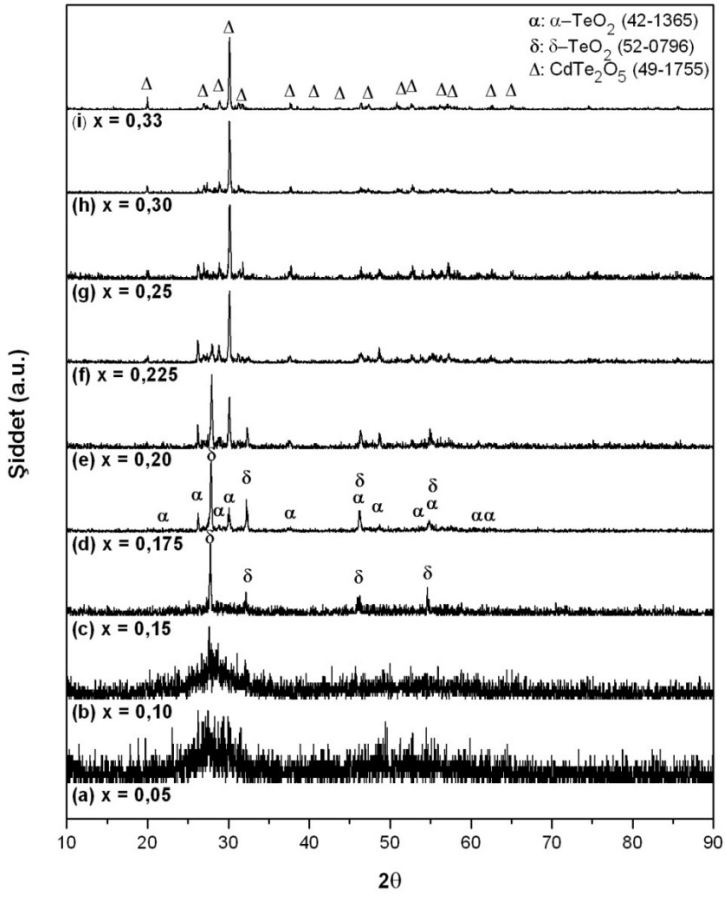
Ötektik reaksiyona (sıvı → α-TeO_2 (paratellürit) + $CdTe_2O_5$) ait olan ilk endotermik reaksiyon onset sıcaklığı 642 ±1 °C olarak, pik sıcaklık değeri ise 646 ±1 °C olarak saptanmış olup; elde edilen değerlerin, döküm sonrası numunelerde tespit edilen değerlerle benzer olduğu tespit edilmiştir.

Numunelerde gözlemlenen ve likidüs reaksiyonunu temsil eden ikinci endotermik reaksiyon pik sıcaklık değerleri döküm sonrası durumları ile benzer sonuçlar vermiştir.

5.1.2 Yapısal karakterizasyon

Döküm Sonrası

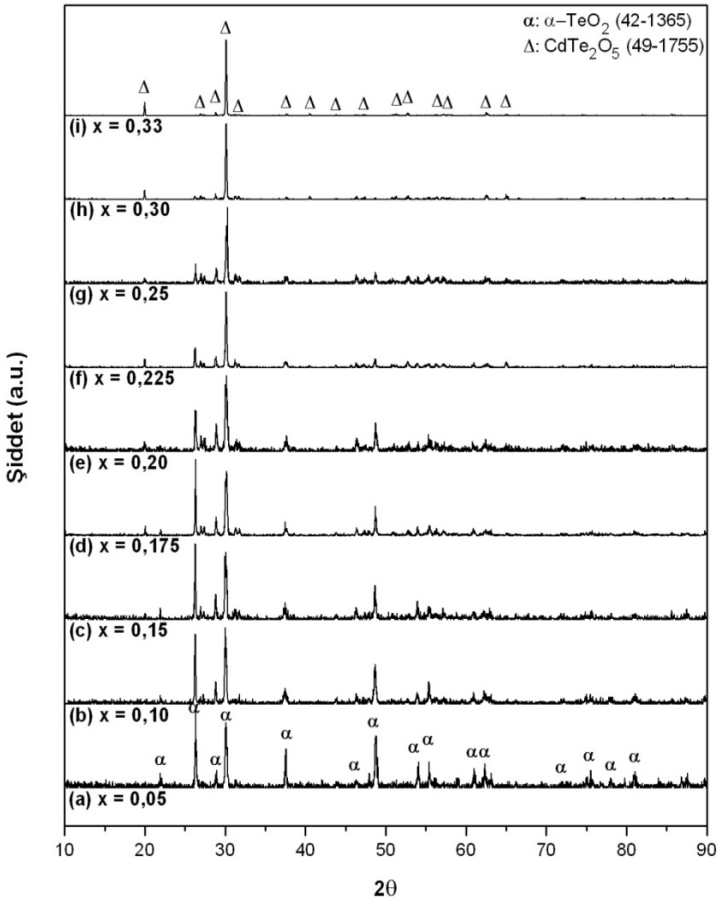
Döküm sonrası CdO mol yüzdesince % 0 – 33,3 bileşim aralığında hazırlanan numunelere uygulanan XRD analizi sonuçları Şekil 5.3'de verilmiş olup; x = 0,05 – 0,10 – 0,15 bileşimindeki numunelerde amorf yapıyı temsil eden gürültülü arkaplan tespit edilmiştir. x = 0,15 – 0,175 – 0,20 bileşimlerindeki numunelerde gerçekleşen kristalizasyonlar δ-TeO_2 (52-0796) ve α-TeO_2 (42-1365) kristallerine ait olduğu tespit edilmiştir. Artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak x = 0,225 – 0,25 – 0,30 – 0,33 bileşimindeki numunelerde baskın olan kristalizasyon $CdTe_2O_5$ (49-1755) bileşiğine/fazına ait olduğu saptanmış olup α-TeO_2 kristal fazına ait olan piklerin şiddeti düşmektedir. x = 0,33 numunesi $CdTe_2O_5$ ara bileşiğinin altında bileşime sahip olmasından ötürü çok az miktarda kalıntı fazlar içermekle birlikte tamamen $CdTe_2O_5$ yapısındadır. Pik pozisyonlarında bir katı eriyik oluşumunu gösteren kayma tespit edilmemiştir.



Şekil 5.3 : $(1-x)TeO_2 - xCdO$ Formülü Gereğince Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

Isıl İşlem Sonrası

Tüm ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak sıcaklık olan 550 °C'de uygulanan ısıl işlem sonucu elde edilen numunelerin X-ışını analiz sonuçları Şekil 5.4'de verilmiş olup; x = 0,05'den 0,33 bileşimine doğru artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak numunelerde α-TeO_2 (42-1365) kristallerine ait olan piklerin şiddeti azalırken monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) kristallerine ait piklerin şiddetinin artmakta olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.4 : $(1-x)TeO_2 - xCdO$ Formülü Gereğince 550 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

XRD sonuçlarında gözlemlenen sonuçlar ile SEM çalışmalarında elde edilen görüntüler arasında bağlantı olup olmadığı incelenmiştir. Gerçekleştirilen SEM incelemelerinde x = 0,05 bileşimindeki numunede tespit edilen belli oryantasyonda yönlenmiş üç boyutlu dörtgensel kristallerin (Şekil 4.7) α-TeO_2 kristal yapısına ait olduğu XRD verileri ile desteklenmiştir. Artan CdO molar yüzdesine bağlı olarak x = 0,10 bileşiminden itibaren yapının iki fazlı yapı gösterdiği ve x = 0,15 – 0,175 numunelerinde kristallerin boyutsal olarak küçüldüğü (Şekil 4.21 ve 4.27) gözlemlenmiştir. Şekil 5.4'de görüldüğü üzere x = 0,20 bileşimindeki numuneden başlayarak yapıda $CdTe_2O_5$ kristal fazına ait pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiş olup x = 0,33 bileşimindeki numunenin tek faz olarak $CdTe_2O_5$ kristallerinden oluştuğu saptanmıştır. Bu durum SEM görüntülerinde yapıda koyu renkli köşeli kristallerin görülmeye başlaması ve x = 0,33 bileşiminde yapının sadece bu köşeli kristalleden (Şekil 4.57) meydana gelmesi sonucu yapının $CdTe_2O_5$ kristal fazına ait olduğu XRD sonuçlarına dayanarak belirlenmiştir. Bu durum literatürde mol yüzdesince % 0 – 33,3 CdO içeren bileşim bölgesi içinde yapılan çalışmalarda elde

edilen sonuçlarla paralellik gösterdiği saptanmıştır [23,24,26]. Yapılan ısıl işlem sonucu beklendiği gibi piklerin şiddeti belirgin biçimde artmış, iyi bir kristalizasyon sağlanmış olup termal dengedeki fazlar tespit edilmiştir.

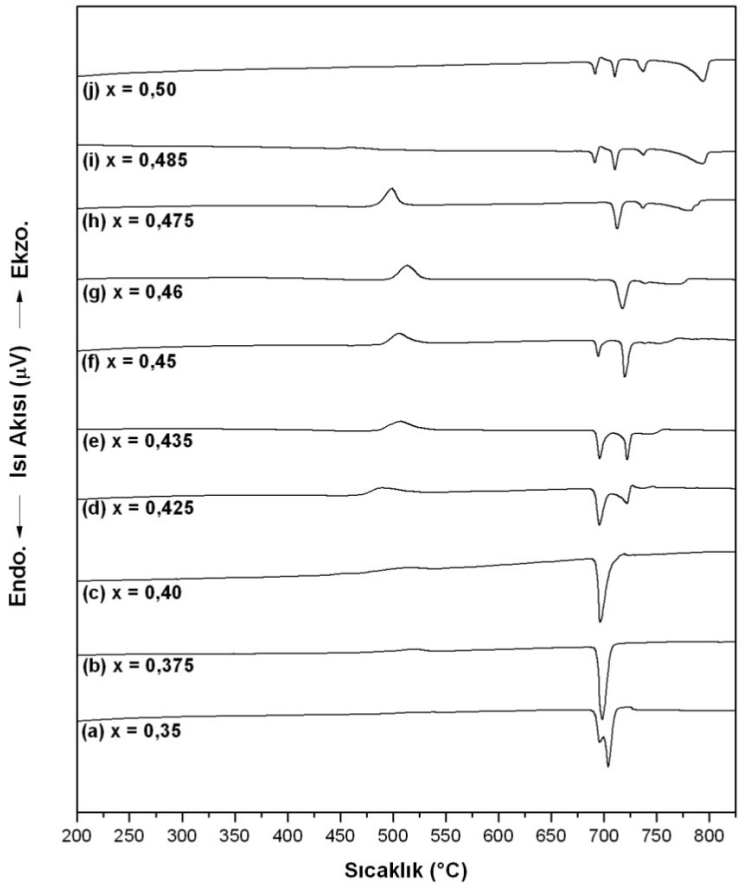
5.2 TeO_2-CdO Sistemi % 33,3 – 50 mol CdO Bölgesi

Literatürde TeO_2 – CdO ikili sisteminde %33,3 CdO içeren bileşim noktasında $CdTe_2O_5$ ve %50 bileşim noktasında ise $CdTeO_3$ arabileşiklerinin bulunduğu bilinmektedir[24]. Robertson ve diğ. yapmış oldukları çalışmada mol yüzdesince % 47 CdO içeren bileşim noktasında $8CdO{\cdot}9TeO_2$ olarak adlandırılan anormal ergiyen ara bileşik fazını tespit ettiklerinden bahsetmişlerdir[24]. Ancak daha sonra yapılan çalışmalarda bu ara bileşik fazına rastlanılmamıştır[23,26]. Şekil 2.2'de verilen faz diyagramına dayanarak kadmiyum di-tellürit ($CdTe_2O_5$) ile kadmiyum mono-tellürit ($CdTeO_3$) ara bileşikleri arasında kalan bölgede $(1-x)TeO_2 - xCdO$ formülü gereğince x = 0,35 – 0,375– 0,40 – 0,425 – 0,435 – 0,45 – 0,46 – 0,475 – 0,485 – 0,50 bileşimlerinde hazırlanan numuneler üzerine yapılan termal ve yapısal çalışmalar aşağıda incelenmiştir.

5.2.1 Termal karakterizasyon

Döküm Sonrası

Döküm sonrası elde edilen tüm numuneler diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği ile incelenmiştir. Uygulanan DTA sonucu elde edilen veriler, Şekil 5.5'de ve Çizelge 5.3'de karşılaştırmalı olarak görülmektedir.



Şekil 5.5 : $(1-x)TeO_2 - xCdO$ Formülü Gereğince Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonucu

Çizelge 5.3 : Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Numune °C	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{e1} / T_{m1}	T_{e2} / T_{m2}	T_{e3} / T_{m3}	T_{e4} / T_{m4}
TC35				692 / 696	- / 704		
TC37,5		485 / 519		694 / 699			
TC40		440 / 452	- / 510	694 / 697	- / 711		
TC42,5	424	469 / 489		692 / 696	- / 722	- / 736	
TC43,5	422	452 / 486		693 / 696	- / 722	- / 743	
TC45	424	490 / 506		692 / 695	- / 720	- / 739	- / 751
TC46	427	499 / 513		690 / 692	710 / 717	- / 739	- / 767
TC47,5		475 / 487		- / 632	708 / 713	734 / 738	- / 773
TC48,5		447 / 459		688 / 691	- / 710	- / 738	- / 794
TC50				688 / 691	- / 710	- / 737	- / 794

-: sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

$CdTe_2O_5$ bileşim noktasından başlayarak (1-x) $TeO_2 - x$ CdO formula gereğince x = 0,35 – 0,375 – 0,40 – 0,485 – 0,50 bileşimlerinde hazırlanan numuneler opak, x = 0,475 bileşimdeki numune ise kısmen camsı görünümde olup termal analiz sonucu bu numunelerde cam geçiş reaksiyonu gözlemlenmemiştir. Hazırlanan x = 0,425 – 0,435 – 0,45 – 0,46 bileşimlerindeki numunelerin hızlı soğutma sonucunda tamamen

cam görünümünde oldukları gözlemlenmiş olup gerçekleştirilen termal analiz sonucunda Şekil 5.5 ve Çizelge 5.3'de görüldüğü gibi numunelerde cam geçiş reaksiyonu tespit edilmiştir.

Farklı bileşimler için çeşitli ekzotermik reaksiyon pikleri elde edilmiş olup; x = 0,375 – 0,425 – 0,435 – 0,45 – 0,46 – 0,475 – 0,485 bileşimleri için tek ve geniş bir ekzotermik reaksiyon, x = 0,40 bileşimi için iki düşük şiddetli geniş ekzotermik reaksiyon piki gözlemlenmiştir. İncelenen x = 0,35 ve 0,50 bileşimlerinde ekzotermik reaksiyon pikine rastlanılmamıştır.

$0{,}333 < x < 0{,}475$ bileşim aralığında hazırlanan numunelerde sistemde bulunan ikinci ötektik reaksiyona (sıvı → $CdTe_2O_5$ + $8CdO{\cdot}9TeO_2$) ait endotermik pikin onset sıcaklık değeri 692 ±2 °C, pik sıcaklık değeri ise 697 ±2 °C olarak saptanmıştır. Robertson ve diğ. yapmış oldukları çalışmada $CdTe_2O_5$ ile $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazları arasındaki bölgede bulunan ikinci ötektik reaksiyonun sıcaklığı 690±3 °C olarak tespit etmişlerdir[24].

$0{,}333 < x < 0{,}375$ ve $0{,}375 < x < 0{,}50$ bileşim aralığında incelenen numunelerde tespit edilen son endotermik pikler likidüs reaksiyonuna karşılık gelmektedir. $0{,}33 < x < 0{,}475$ bileşimindeki numunelerde gözlemlenen likidüs reaksiyon piklerinin x = 0,375 bileşiminde ötektik reaksiyona ait ilk endotermik pik ile birleşerek ve tek bir endotermik pik olarak saptanmış olup; bu durum likidüs eğrisinin ötektik bileşime yaklaştığında gösterdiği davranışı sergilemektedir.

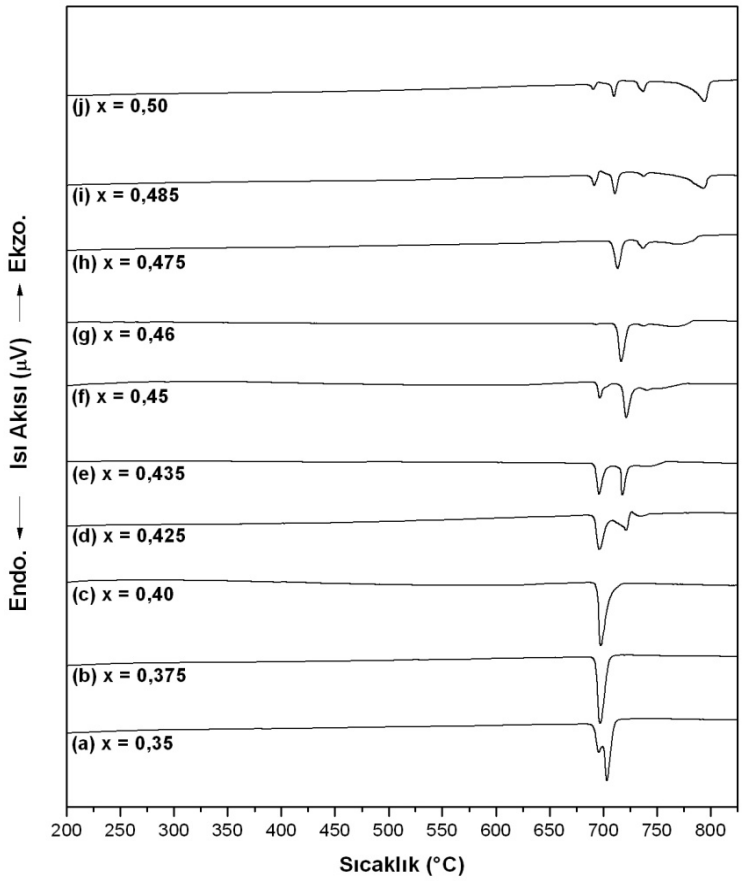
x = 0,435 – 0,45 – 0,46 – 0,475– 0,485 – 0,50 bileşimindeki numunelerde 715 ±5°C sıcaklık aralığında tespit edilen endotermik pikin sistemde bulunan $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait faz dönüşümüne veya sistemde anormal ergime gösteren $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının $CdTeO_3$ ile sıvı faza ayrıştığı peritektik reaksiyona ait olduğu düşünülmektedir.

$0{,}45 \leq x \leq 0{,}50$ bileşim aralığındaki numunelerde 739 ±2°C civarında gözlemlenen endotermik reaksiyonun ise $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının $CdTeO_3$ ile birlikte sıvı faza ayrıştığı peritektik reaksiyona veya sistemde %50 mol CdO bileşiminde bulunan $CdTeO_3$ arabileşiğine ait faz dönüşümü olduğu düşünülmektedir.

x = 0,485 ve 0,50 numunelerinde gözlemlenen ilk endotermik pikin Robertson ve diğ. yaptıkları çalışmada gözlemledikleri α-$CdTeO_3$ fazının β-$CdTeO_3$ fazına dönüşümüne ait olması olasıdır[24].

Isıl İşlem Sonrası

TeO_2 – CdO sistemde $CdTe_2O_5$ ile $CdTeO_3$ ara bileşikleri arasındaki bölgede faz dengelerinin tespiti için tüm numuneler uygulanan termal analiz sonucu belirlenen ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak sıcaklık olan, 550 °C'de, 24 saat süreyle uygulanan ısıl işlem sonrasında fırın içerisinde kontrollü olarak soğutulmuştur. Isıl işlem uygulanan numunelere 10 K/dakika ısıtma hızı ile uygulanan DTA incelemesi sonucunda elde edilen sonuçlar, karşılaştırmalı olarak, Şekil 5.6'da ve Çizelge 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.6 : $(1-x)TeO_2 - xCdO$ Formülü Gereğince 550 °C'de Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Çizelge 5.4 : Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı DTA Sonuçları

Numune °C	T_{e1} / T_{m1}	T_{e2} / T_{m2}	T_{e3} / T_{m3}	T_{e4} / T_{m4}
TC35	692 / 696	- / 704		
TC37,5	693 / 697			
TC40	695 / 698	- / 712		
TC42,5	692 / 696	- / 721	- / 735	
TC43,5	692 / 696	- / 718	- / 741	
TC45	694 / 698	- / 721	- / 741	- / 754
TC46	690 / 693	- / 717	- / 738	- / 765
TC47,5	708 / 714	- / 737	- / 769	
TC48,5	688 / 692	- /711	- / 738	- / 793
TC50	687 / 691	- / 710	- / 737	- / 794

-: sıcaklık değeri tespit edilememiştir.

Sistemde bulunan ikinci ötektik reaksiyona (sıvı → $CdTe_2O_5$ + $8CdO{\cdot}9TeO_2$) ait olan ilk endotermik reaksiyon onset sıcaklığı $0{,}33 < x < 0{,}475$ bileşim aralığında 692 ±2 °C olarak, pik sıcaklık değeri ise 696 ±2 °C olarak belirlenmiş olup literatürde saptanan değerlerle paralellik gösterdiği tespit edilmiştir.

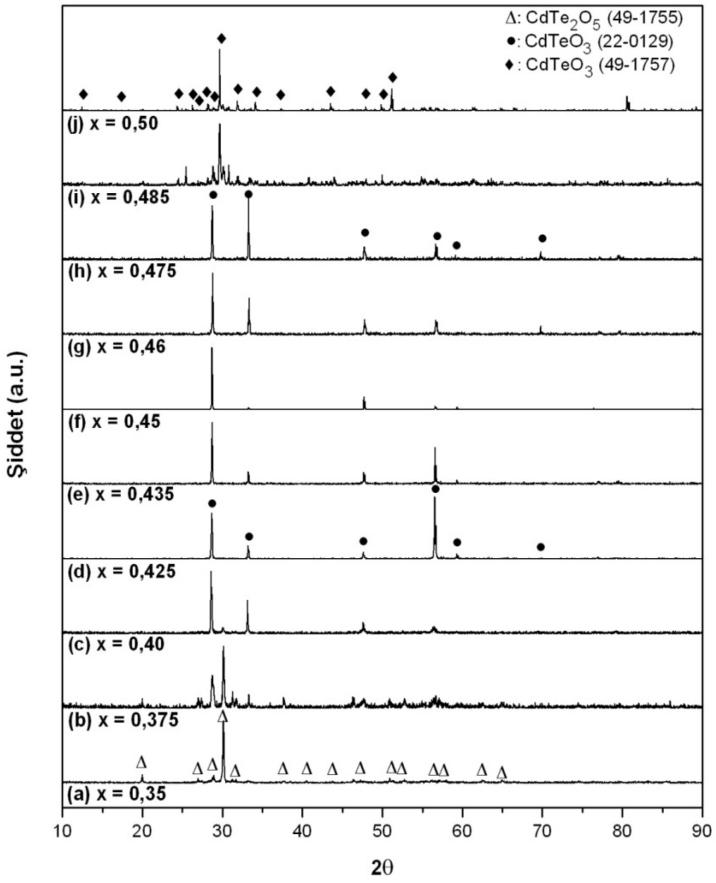
$0{,}33 < x < 0{,}50$ bileşim aralığında numunelerde gözlemlenen diğer reaksiyonlara ait endotermik piklerin sıcaklık değerleri döküm sonrası tespit edilen değerler ile paralellik gösterdiği belirlenmiştir.

Termal incelemelerinde $x = 0{,}425$ bileşimindeki numuneden itibaren 715 ±5 °C'de tespit edilen ve artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak şiddeti azalan endotermik pikin % 47 mol CdO içeren bileşim noktasında bulunan $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının anormal ergime gösterdiği peritektik reaksiyona ($8CdO{\cdot}9TeO_2$ → β-$CdTeO_3$ + Sıvı) ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca $x = 0{,}435$ numunesinden itibaren 739±2 °C civarında belirlenen ve artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak şiddeti artan endotermik pik ile $x = 0{,}485 – 0{,}50$ bileşimindeki numunelerde 691 °C'de saptanan endotermik pikin $CdTeO_3$ ara bileşik fazına ait faz dönüşüm reaksiyonlarına karşılık geldiği düşünülmektedir. Çalışılan sistemde $x = 0{,}40$ bileşiminden itibaren tespit edilen termal verilerin literatürde Robertson ve diğ. yaptıkları çalışmada elde ettikleri sonuçlardan farklı olduğu gözlemlenmiştir[24].

5.2.2 Yapısal karakterizasyon

Döküm Sonrası

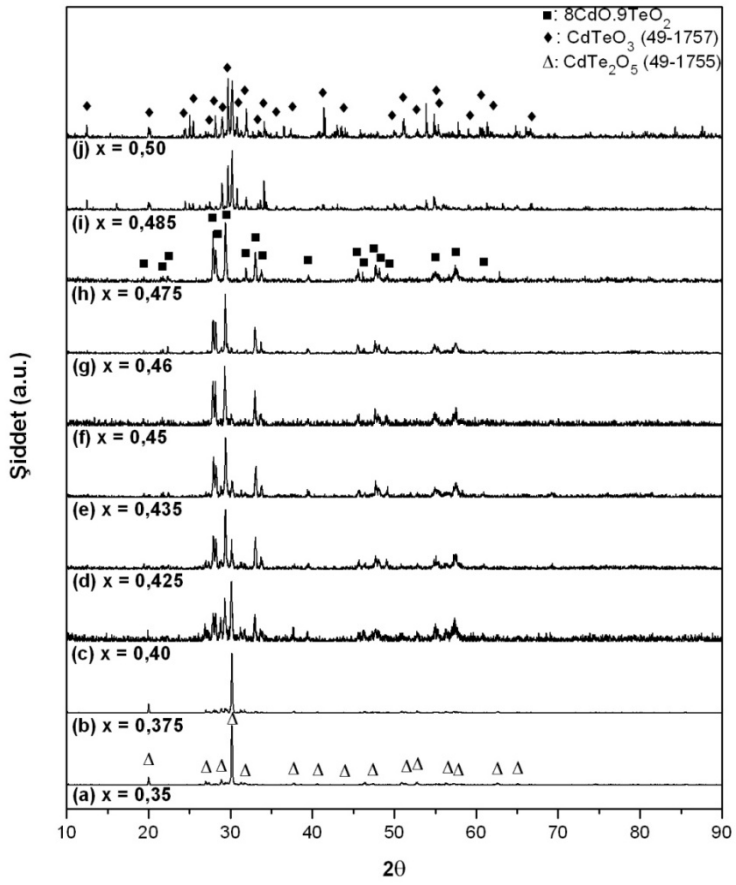
$(1-x)TeO_2 - xCdO$ formulü gereğince x = 0,33 – 0,50 bileşim aralığında hazırlanan numunelere döküm sonrası uygulanan XRD analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.7'de verilmiş olup; x = 0,33 – 0,35 bileşimideki numunelerinde monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1757) kristal yapısına ait pikler tespit edilmiştir. x = 0,375 bileşimindeki numunede gözlemlenen pikler ise monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve kübik $CdTeO_3$ (22-0129) kristal yapılarına ait olduğu belirlenmiştir. Artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak x = 0,40 – 0,425 – 0,435 – 0,45 – 0,46 – 0,475 bileşimindeki numunelerde tespit edilen X-ışını kırınım piklerinin kübik $CdTeO_3$ (22-0129) kristal fazına ait olduğu saptanmıştır. x = 0,485 – 0,50 bileşimlerinine uygulanan XRD analizi sonucu x = 0,475 bileşiminden farklı olarak döküm sonrası numunede kristallenen yapı monoklinik $CdTeO_3$ (49-1757) fazına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.7 : $(1-x)TeO_2 - xCdO$ Formülü Gereğince Döküm Sonrası Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

Isıl İşlem Sonrası

Tüm ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı ortak sıcaklık olan 550 °C'de uygulanan ısıl işlem sonucu elde edilen numunelerin X-ışını analiz sonuçları Şekil 5.8'te verilmiştir. $0{,}33 \leq x \leq 0{,}475$ bileşim aralığında artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak numunelerde monoklinik $CdTe_2O_5$ (42-1365) fazına ait olan piklerin şiddeti azalırken ICDD veri dosyalarında mevcut herhangi bir X-ışını kırınım verisi ile uyum göstermeyen ikinci bir fazın kristallerine ait pik şiddetlerinin artmakta olduğu saptanmıştır. Bu durum sonucu karakterize edilemeyen bu fazın Robertson ve diğ. tarafından yapılan çalışmada %47 CdO bileşiminde tespit edilen $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazına ait olduğu düşünülmektedir[24]. x = 0,485 – 0,50 bileşimlerindeki ısıl işlem uygulanmış numunelerde tespit edilen kristal yapı piklerinin monoklinik $CdTeO_3$ (49-1757) fazına ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu iki numunede ikinci bir fazın kristallerine ait karakterize edilemeyen pikler bulunduğu tespit edilmiş olup bu piklerin $CdTeO_3$ ara bileşiğinin bir polimorfuna ait olduğu düşünülmektedir.

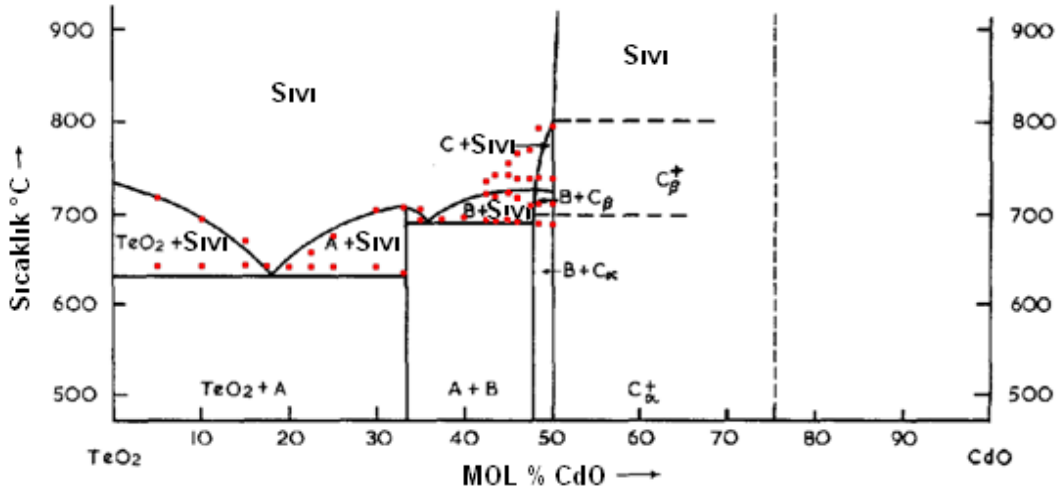


Şekil 5.8 : $(1-x)TeO_2 - xCdO$ Formülü Gereğince 550 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

XRD sonuçları ile SEM çalışmaları arasındaki bağlantı detaylı olarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen SEM incelemelerinde $x = 0,33$ bileşimindeki numunede tespit edilen $CdTe_2O_5$ ara bileşiğine ait köşeli kristallerin, $x = 0,35$ bileşimindeki numunede (Şekil 4.33) genel yapıya hakim olduğu XRD verileri ile desteklenmiştir. Şekil 5.8'de görüldüğü üzere $x = 0,35$ bileşiminden 0,475 bileşimine kadar ki bölgede $CdTe_2O_5$ kristal yapısına ait pik şiddetleri azalırken $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait pik şiddetlerinin arttığı saptanmıştır. Bu durum SEM görüntülerinde köşeli kristallerin (Şekil 4.63) azalması ve ufak tanelerin (Şekil 4.105) miktarının arttışı şeklinde tespit edilmiştir. $x = 0,485 – 0,50$ bileşimindeki numunelerin XRD incelemesi sonucu yapıda $CdTeO_3$ ara bileşiğine ait kristaller tespit edilmiş olup, bu fark SEM görüntülerinde ufak taneler azaldığı ve genel yapıda beyaz ağsı kristal yapının hakim olduğu SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Sistemde molce % 33,3 mol CdO içeren bileşim noktasında bulunan $CdTe_2O_5$ fazı ile % 47 mol CdO bileşim noktasında bulunan $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazlarının dengede olduğu döküm ve ısıl işlem sonrası $0,33 \leq x \leq 0,475$ bileşimlerine uygulanan termal ve yapısal karakterizasyon sonucunda gözlemlenmiştir. Mol yüzdesine göre % 47 CdO içeren bileşim üzerinde ise $CdTeO_3$ fazının genel yapıda hakim faz olduğu döküm ve ısıl işlem uygulanmış $x = 0,485 – 0,50$ bileşimindeki numunelere uygulanan termal ve yapısal karakterizasyon sonucu belirlenmiştir.

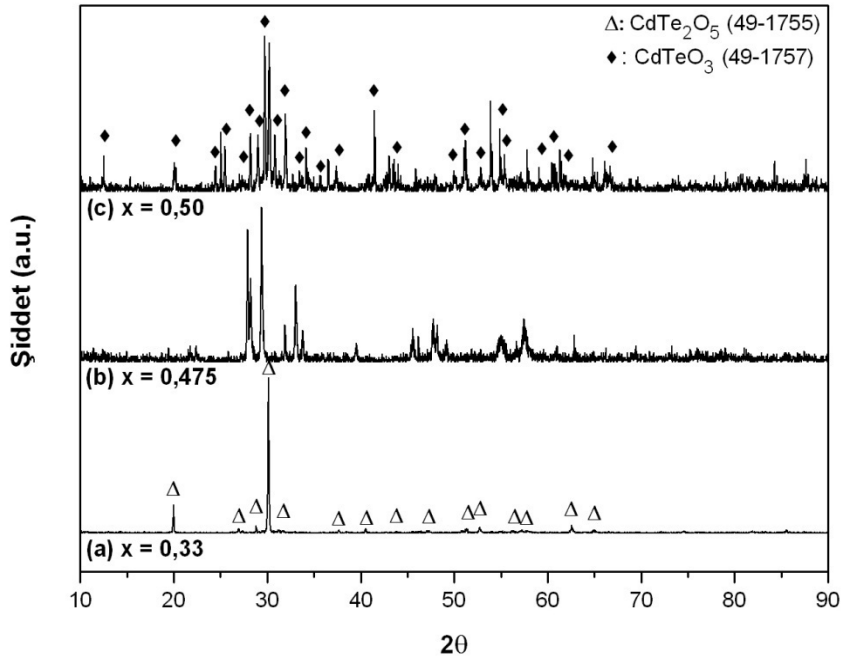
5.3 TeO_2 – CdO Sistemi Genel Değerlendirme

24 saat süreyle 550 °C'de ısıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaşmış numunelerde saptanan endotermik reaksiyon verileri literatürdeki mevcut TeO_2–CdO diyagramı üzerine yerleştirilerek Şekil 5.9'da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.9 : TeO_2–CdO Faz Diyagramı ve Isıl İşlemli Numunelerin Termal Analiz Sonuçları

Sistem üzerinde yapılan bu çalışmada % 0 ile %33,3 mol CdO bileşimi arasındaki bölgede elde edilen sonuçların ötektik reaksiyon sıcaklığı dışında literatürle uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir. Ancak % 33,3 mol CdO bileşimi üzerinde $0{,}40 \leq x \leq 0{,}50$ bileşim aralığındaki ısıl işlemli numunelerin termal analiz sonuçlarının literatürdeki verilerden farklı olduğu saptanmıştır. % 47 mol CdO bileşim noktası altında ve üzerinde hazırlanan numunelerde gözlemlenen termal davranış farklılığı benzer şekilde X-ışını analizinde ve mikroyapı çalışmalarında gözlemlenmiştir.

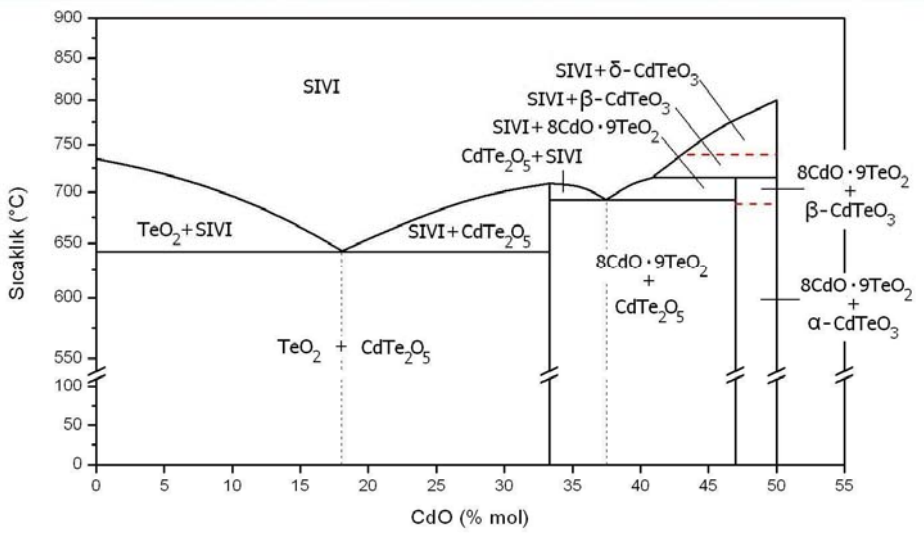


Şekil 5.10 : 550 °C'de 24 Saat Isıl İşlem Uygulanmış $x = 0{,}33 – 0{,}475 – 0{,}50$ Bileşimindeki Numunelerin Karşılaştırmalı XRD Sonuçları

Isıl işlem uygulanmış x = 0,33 – 0,475 – 0,50 numunelerinin X-ışını analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.10'da verilmiş olup x = 0,33 ve 0,50 bileşimindeki numunelerde sırasıyla monoklinik $CdTe_2O_5$ (49-1755) ve monoklinik $CdTeO_3$ (49-1757) ara bileşik fazlarının tek başına bulundukları gözlemlenmiştir. Fakat x = 0,475 bileşimindeki kristalizasyon pikleri mevcut hiçbir X-ışını kırınım verisi ile karakterize edilememiştir. Bu durum x = 0,475 numunesinde gözlemlenen fazın Robertson ve diğ. çalışmalarında tespit ettikleri $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazına ait olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir[24].

Sistemde % 50 mol CdO bileşim noktasında bulunan $CdTeO_3$ ara bileşiği ile ilgili olarak Zayas ve diğ. gerçekleştirdikleri çalışmada bu fazın kristal yapısını monoklinik olarak tespit ederken, Komatsu ve diğ çalışmalarında kübik formunu gözlemlemişlerdir. Robertson ve diğ. kendi çalışmalarında $CdTeO_3$ ara bileşik fazının monoklinik formda olduğunu ve 700°C üzerinde polimorfik dönüşüm gösterdiğini belirtmiş olup kübik fazdan bahsetmemiştir. Kramer ve diğ. ise $CdTeO_3$ ara bileşik fazı üzerine yaptıkları çalışmada kübik formununda bulunduğunu belirtmişler ve bu yapının 497 °C'de hekzagonal forma dönüştüğünü vurgulamıştırlar[23,24,26,52]. Literatürde $CdTeO_3$ ara bileşiğinin kristal yapısı ile ilgili farklılıkların bulunması ve termal incelemelerde % 50 mol CdO bileşimi yakınlarındaki numunelerde (x = 0,485 – 0,50) 688 °C ve 739°C civarında endotermik reaksiyonların tespit edilmesi sonucu $CdTeO_3$ ara bileşik fazının sıcaklığa bağlı üç polimorfu bulunduğu düşünülmektedir.

Elde edilen sonuçlar ışığında TeO_2 – CdO sisteminde %50 mol CdO bileşimine kadar çalışılan bölgenin faz diyagramında iyileştirme yapılması gerektiği belirlenmiştir. 24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunelerin endotermik reaksiyon verileri yardımıyla TeO_2 – CdO faz diyagramında yapılan düzenleme sonucu oluşturulan güncellenmiş diyagram Şekil 5.11'de verilmiştir.



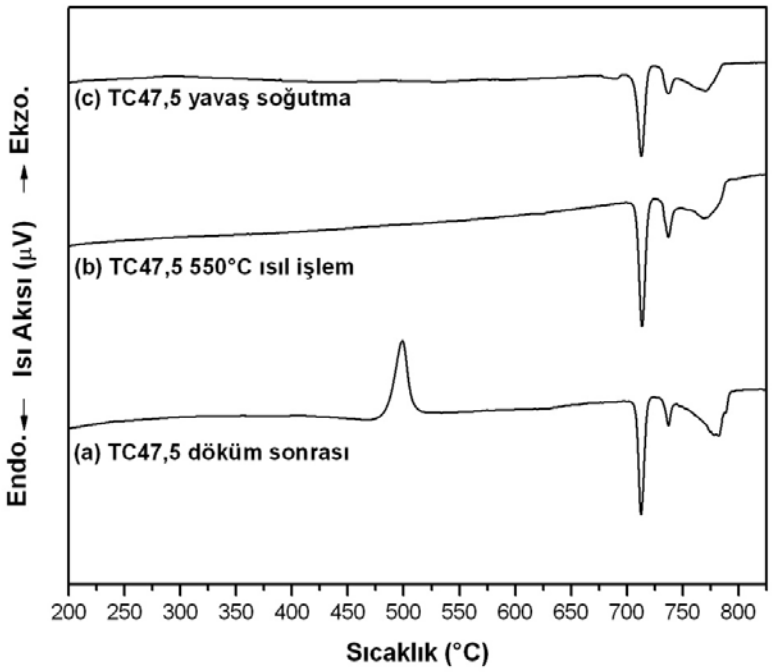
Şekil 5.11 : Güncellenmiş TeO_2 – CdO Faz Diyagramı

Düzenlenen bu diyagramda % 33,3, % 47 ve % 50 mol CdO içeren bileşim noktalarında üç ara bileşik bulunduğu, sistemde iki ötektik ve bir peritektik reaksiyonun gerçekleştiği elde edilen termal, yapısal ve mikroyapısal incelemeler sonucu saptanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara bağlı olarak literatürdeki $CdTeO_3$ fazının sıcaklığa bağlı üç polimorfunun bulunduğu ve $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğinin anormal ergime davranışı gösterdiği düşünülmektedir. Sistemdeki ötektik bileşimlerinin % 18 ve % 37 mol CdO bileşimi yakınlarında, peritektik bileşim noktasının ise % 41 mol CdO içeren bileşim civarında bulunduğu düşünülmektedir.

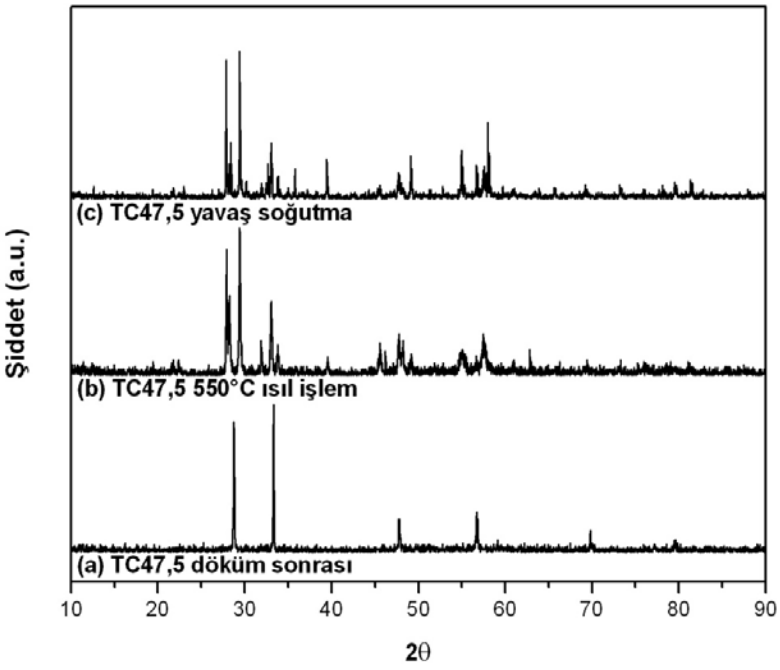
5.4 $8CdO{\cdot}9TeO_2$ Ara Kimyasal Bileşiğinin İncelenmesi

Literatürde TeO_2 – CdO sisteminde %33,3 mol içeren bileşimde kadmiyum di-tellürit ($CdTe_2O_5$) ve %50 mol içeren bileşimde kadmiyum mono-tellürit ($CdTeO_3$) fazlarının bulunduğu bilinmektedir. Ancak Robertson ve diğ. yapmış oldukları çalışmada sistemde $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ ara bileşikleri haricinde % 47 mol CdO bileşim noktasında $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara kimyasal bileşik tespit ettiklerini belirmiştirler[24]. XRD ve DTA çalışmalarında elde edilen sonuçlar doğrultusunda *x* = 0,475 bileşimindeki numunede gözlemlenen durum iki farklı yöntem ile detaylı olarak incelenmiştir. İlk yöntemde geleneksel ergitme (850 °C) ve su verme tekniği ile üretilen numune 550 °C'de 24 saat ısıl işlem uygulanarak termal dengeye ulaştırılmış ve oda sıcaklığına fırın içerisinde yavaş soğutulmuştur. İkinci yöntemde ise hazırlanan toz karışımı 850 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra endotemik reaksiyonların başladığı sıcaklığın altına (650 °C) 0,5 °C/dk soğutma hızı ile

kontrollü olarak kristallendirildikten sonra fırın atmosferinde yavaş soğutularak termal dengeye ulaşması sağlanmıştır. Üretilen her iki kristalin numune termal (Şekil 5.12) ve yapısal (Şekil 5.13) olarak karşılaştırılmak üzere DTA ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.12 : Döküm Sonrası ve Isıl İşlemli TC47,5 ($0{,}525TeO_2 - 0{,}475CdO$) Numunelerinin Karşılaştırmalı DTA Sonucu



Şekil 5.13 : Döküm Sonrası ve Isıl İşlemli TC47,5 ($0{,}525TeO_2 - 0{,}475CdO$) Numunelerinin Karşılaştırmalı XRD Sonucu

Her iki yöntemle elde edilen kristalin numunelerin termal analiz sonucu benzer davranış gösterdikleri saptanmıştır. Döküm sonrasında 24 saat 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunenin XRD sonucunda piklerde genişleme olduğu ancak kontrollü kristallendirilen numunede bu piklerin daha keskin bulunduğu gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen DTA ve XRD analizleri sonrasında her iki yöntemle üretilen kristallendirilmiş numunelerden elde edilen sonuçlar x = 0,475 bileşiminde gözlemlenen tek fazlı yapının oda sıcaklığında kararlı bir faz olduğunu kanıtlamaktadadır. Elde edilen sonuçlar bize TeO_2 – CdO sisteminde %47 mol CdO bileşiminde bir ara bileşik fazının bulunduğunu göstermektedir. Tespit edilen bu kristal fazın Robertson ve diğ. çalışmalarında bulduğu $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara kimyasal bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir[24].

5.5 TeO_2 – CdO Sisteminde Cam Oluşumu

TeO_2 – CdO ikili sisteminde homojen ve kısmi cam oluşumu gözlemlenen numuneler üzerine elde edilen sonuçlar % 0 – 33,3 ve % 33,3 – 50 mol CdO içeren bileşim bölgesi olarak iki bölümde değerlendirilmiştir.

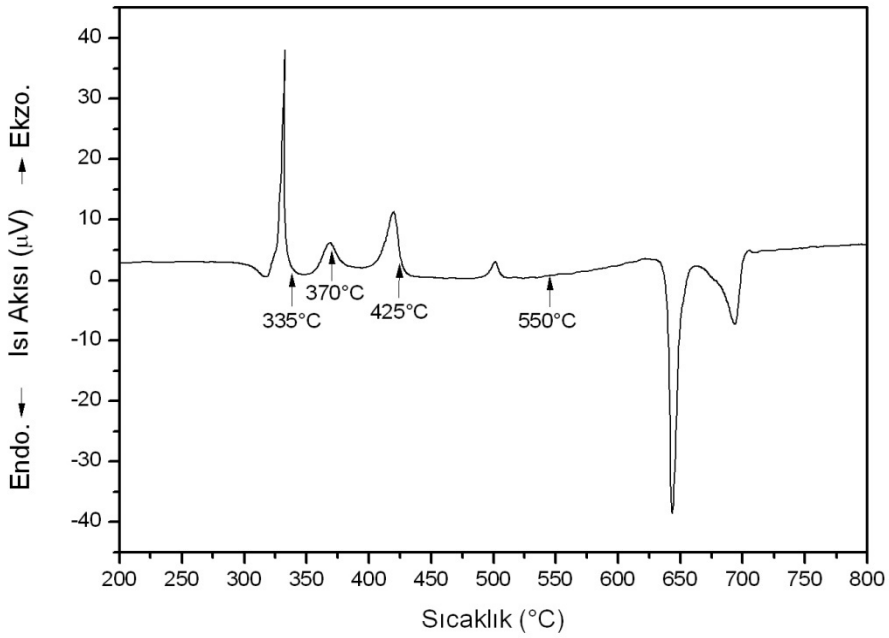
5.5.1 % 0 – 33,3 mol CdO bölgesi

İkili sistemde gerçekleştirilen bu çalışmada x = 0,05 ve 0,15 bileşimlerindeki numunelerde kısmi camlaşma gözlemlenirken en iyi cam oluşumu % 10 mol CdO içeren bileşimde gözlemlenmiştir. x = 0,05 – 0,10 – 0,15 bileşimlerindeki numunelerin cam bölgelerine uygulanan termal analiz sonuçları çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.5 : TeO_2-CdO Sistemi % 0 – 33 mol CdO Bölgesi

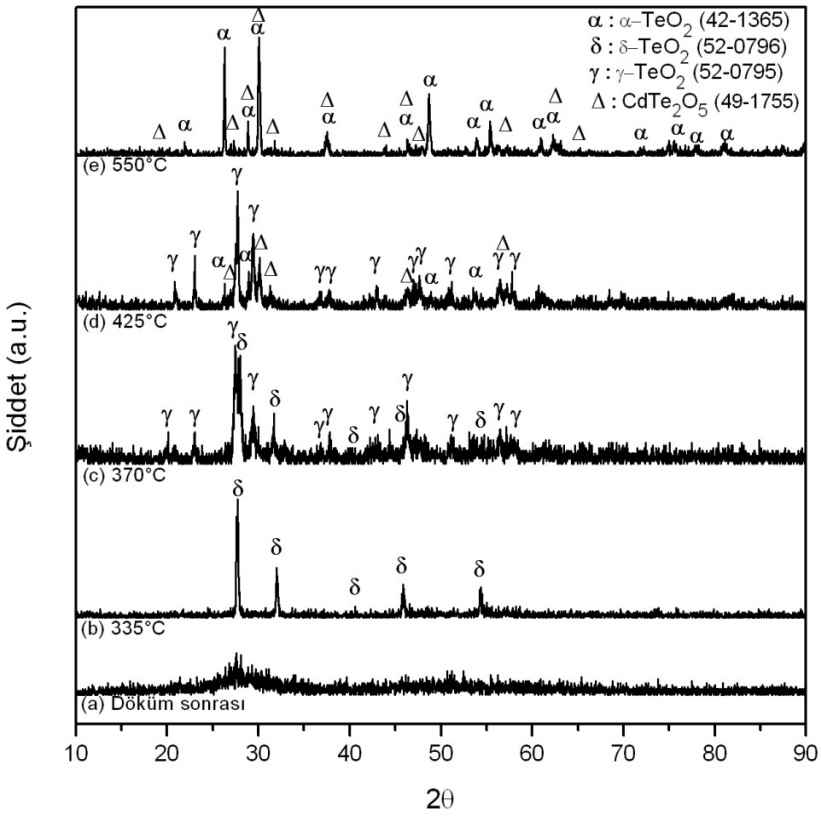
Numune °C	T_g	T_{c1} / T_{p1}	T_{c2} / T_{p2}	T_{c3} / T_{p3}	T_{c4} / T_{p4}
TC05	303	325 / 335	398 / 418	492 / 504	
TC10	303	327 / 330	358 / 368	410 / 420	495 / 501
TC15	309	328 / 331	404 / 419-	510 / 522	

Döküm sonrası yapılan DTA ve XRD çalışmaları sonucu sistemin cam yapma bölgesinin sınırı mol yüzdesince % 5 ile % 15 CdO bileşimleri olduğu tespit edilmiş olup, çalışma sonucu belirlenen cam oluşum aralığı literatürde belirtilenden daha geniş olduğu saptanmıştır[28]. TeO_2 esaslı CdO içeren camların termal ve yapısal davranışı bu bölgede en iyi cam yapma kabiliyeti gösteren x = 0,10 bileşimi üzerinden incelenmiştir.



Şekil 5.14 : Döküm Sonrası TC10 ($0{,}90TeO_2 - 0{,}10CdO$) Numunesinin Isıl İşlem Sıcaklıkları

Döküm sonrası x = 0,10 bileşimindeki numunenin termal analizlerde gözlemlenen dört ekzotermik reaksiyonu karakterize etmek üzere ekzotermik pik sıcaklıkları (T_p) üzerindeki sıcaklıklarda 24 saat ısıl işlem uygulanıp, fırın içerisinde soğutulmuştur. Isıl işlem uygulanmış numunelere gerçekleştirilen X-ışını analiz sonucları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 5.15 : Döküm Sonrası ve Isıl İşlemli TC10 ($0{,}90TeO_2 - 0{,}10CdO$) Numunelerinin Karşılaştırmalı XRD Sonucu

Numunede gerçekleşen ilk ekzotermik reaksiyon pik sıcaklığı üzerinde (335°C), ısıl işlem uygulanmış ve gerçekleşen kristalizasyonun Blanchandin ve diğ. tarafından tespit edilen TeO_2'nin yarı kararlı formu olan kübik δ-TeO_2 kristallerine ait olduğu tespit edilmiştir. İkinci ekzotermik reaksiyonu incelemek üzere 370 °C'de gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası X-ışını analizlerinde tespit edilen pikler TeO_2'nin diğer bir yarı kararlı formu olan ortorombik γ-TeO_2 ile kübik δ-TeO_2 kristal fazlarına ait olduğu belirlenmiştir. Üçüncü ekzotermik pik sıcaklığı üzerinde 425 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunenin faz analizi sonucu yapıda orthorombik γ-TeO_2, tetragonal α-TeO_2 ve monoklinik $CdTe_2O_5$ kristal fazlarının bulunduğu belirlenmiştir. Tüm ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı 550 °C'de ısıl işlem uygulanmış numunede α-TeO_2 ve $CdTe_2O_5$ kristallerinin yapıda bulunduğu belirlenmiştir.

TeO_2 – CdO sisteminde $0{,}05 \leq x \leq 0{,}15$ bileşim aralığında cam oluşumu gözlemlenmiş olup, cam numunelerde sıcaklığın artmasına bağlı olarak gerçekleşen ekzotermik reaksiyonların temsil ettiği yapısal değişimler incelenmiştir. İlk ekzotermik reaksiyon sonrası cam yapıdan kübik δ-TeO_2 kristal fazının

kristallendiğini artan sıcaklıkla ikinci ekzotermik reaksiyon sonucu kübik δ-TeO_2 kristal fazının yanı sıra orthorombik γ-TeO_2 kristal fazının yapıda kristallendiği gözlemlenmiştir. Üçüncü ekzotermik pik üzerinde yapılan ısıl işlem sonucu yapıda orthorombik γ-TeO_2 fazının hakim olduğu kübik δ-TeO_2 kristal fazının ise bozunarak az miktarda tetragonal α-TeO_2 ve monoklinik $CdTe_2O_5$ kristal fazlarının kristallendiği belirlenmiştir. Tüm ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı 550 °C'de gerçekleştrilen ısıl işlem ile orthorombik γ-TeO_2 fazının tetragonal α-TeO_2 kristal fazına dönüşüğü ve yapıda az miktarda monoklinik $CdTe_2O_5$ kristallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. TeO_2 – CdO sisteminde $0{,}05 \leq x \leq 0{,}15$ bileşim aralığında TeO_2'nin yarı kararlı formu olan δ-TeO_2 ve γ-TeO_2 kristalizasyonu literatürde ilk kez gözlemlenmiştir.

5.5.2 % 33,3 – 50 mol CdO bölgesi

TeO_2 – CdO sisteminde gerçekleştirilen döküm sonrası termal analizler sonucunda $0{,}425 \leq x \leq 0{,}46$ bileşimlerindeki numunelerde cam yapısına özgü olan cam geçiş (T_g) reaksiyonu gözlemlenmiş olup bu durum döküm sonrası elde edilen numunelerin camsı görünümleri ile paralellik sergilemektedir. Camsı özellik gösteren bu numunelere uygulanan yapısal kararkterizasyon sonucu amorf yapıya ait gürültülü arkaplan beklenirken kübik $CdTeO_3$ kristal yapısına ait pikler tespit edilmiştir. Tespit edilen kübik $CdTeO_3$ fazının eriyik numunenin fırından çıkarıldığı ısırada meydana gelen sıcaklık azalması sonucu faz diyagramında 739 °C üzerindeki sıcaklıkta Sıvı + $CdTeO_3$ fazının dengede olduğu bölgede kristallen katı faza ait olduğu düşünülmektedir. Döküm sonrası gerçekleştirilen termal analizler sonucu gözlemlenen ekzotermik pik üzerinde ısıl işlem uygulandığında numunelerde mevcut olan kübik $CdTeO_3$ kristal yapısının ısıl işlem sonucu bozunduğu ve karakterize edilemeyen bir kristal yapının yapıda oluştuğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar $0{,}425 \leq x \leq 0{,}46$ bileşim aralığında TeO_2 – CdO sisteminde kısmı cam oluşumunun olduğunu ve ısıl işlem uygulandığında ekzotermik pik üzerinde cam fazından Robertson ve diğ. tespit ettiği $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazının kristallendiği belirlenmiştir.

6. GENEL SONUÇLAR

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, TeO_2 – CdO ikili sistemini termal, yapısal ve mikroyapısal açıdan incelemek amacıyla; on dokuz farklı bileşim, $(1-x)TeO_2 - xCdO$ formülü gereğince x = 0,05 – 0,10 – 0,15 – 0,175 – 0,20 – 0,225 – 0,25 – 0,30 – 0,33 – 0,35 – 0,375 – 0,40 – 0,425 – 0,435 – 0,45 – 0,46 – 0,475 – 0,485 – 0,50 mol oranlarında çalışılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucu (DTA, XRD ve SEM) elde edilen sonuçlar birçok araştırmacının TeO_2 – CdO sisteminde oda sıcaklığında kararlı olarak bulunduğunu tespit ettikleri TeO_2, $CdTe_2O_5$ ve $CdTeO_3$ fazları arasında kalan TeO_2 – $CdTe_2O_5$ (x = 0,00 – 0,333) ve $CdTe_2O_5$ – $CdTeO_3$ (x = 0,333 – 0,50)bölgeleri içerisinde değerlendirilmiştir. Yapılan termal, yapısal ve mikroyapısal analizler sonucu aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1) $(1-x)TeO_2 - xCdO$ formülü gereğince $0,00 < x < 0,333$ bileşim aralığında elde edilen numunelere uygulanan termal analiz sonucunda sistemdeki ilk ötektik reaksiyon (sıvı → α-TeO_2 + $CdTe_2O_5$) 642±2 °C ‘de tespit edilmiştir.

2) Döküm sonrası $0,00 < x < 0,333$ bileşim aralığı bölgesinde x = 0,05 ve 0,15 bileşimindeki numunlerde kısmi cam oluşumu gözlemlenirken x = 0,10 bileşimdeki numune cam olarak elde edilmiştir.

3) $0,00 < x < 0,333$ bileşim aralığı bölgesinde hazırlanan numunelerde tespit edilen ikinci endotermik piklerin ötektik bileşime yaklaşıldıkça ötektik reaksiyon piki olan ilk endotermik pike yaklaştığı gözlemlenmiş olup bu sonuçlara dayanarak yapılan bu çalışmada ötektik bileşim noktasının $0,175 < x < 0,20$ bileşim aralığında olduğu belirlenmiştir.

4) Cam oluşumu bölgesinde gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlar sonucu oluşan yapısal değişimler x = 0,10 bileşimindeki numune üzerinden karakterize edilmiştir. Gözlemlenen dört reaksiyon sonucu 335 °C’de yapıda yarı kararlı δ-TeO_2 kristalizasyonunun gerçekleştiği, artan sıcaklıkla 370 °C’de δ-TeO_2’nin yanı sıra TeO_2’nin diğer bir yarı kararlı formu olan γ-TeO_2 kristalizasyonun TeO_2 – CdO sisteminde gerçekleştiği literatürde ilk kez gözlemlenmiştir. 425 °C’de

yapıdaki δ-TeO_2'nin bozunduğu ve az miktarda α-TeO_2 ve $CdTe_2O_5$ kristallerinin oluştuğu belirlenmiştir. tüm ekzotermik reaksiyonların tamamlandığı sıcaklıkta (550 °C) ise γ-TeO_2 kristallerinin bozunduğu ve yapıda baskın olarak α-TeO_2 ile beraber az miktarda $CdTe_2O_5$ kristallerinin bulunduğu gözlemlenmiştir.

5) $(1-x)TeO_2 - xCdO$ formülü gereğince $0{,}333 < x < 0{,}475$ bileşim aralığında elde edilen numunelere uygulanan termal analiz sonucunda sistemdeki ikinci ötektik reaksiyon (sıvı → $CdTe_2O_5 + 8CdO{\cdot}9TeO_2$) 692 ±2 °C'de tespit edilmiştir.

6) $0{,}425 \leq x \leq 0{,}46$ bileşimindeki numunelerin döküm sonrası termal analiz sonucu gözlemlenen cam geçiş (T_g) reaksiyonları ve yarı saydam görünümleri numunelerde cam oluşumunun gerçekleştiğini göstermekte iken yapılan X-ışını incelemeleri sonucunda yapıda kübik $CdTeO_3$ kristal fazının bulunduğu saptanmıştır. Kübik $CdTeO_3$ kristal yapısının numunelerin sıvı fazdan soğutulması sırasında $CdTeO_3$ ara bileşiğinin yüksek sıcaklık kararlı formunun yapıda korunması nedeniyle döküm sonrası X-ışını analizlerinde gözlemlendiği düşünülmektedir. 550°C'de gerçekleştirilen ısıl işlem sonrası numunelerde bulunan kübik formun bozunduğu ve mevcut X-ışını verileri ile karakterize edilemeyen bir başka faza dönüştüğü tespit edilmiştir.

7) Literatürde tespit edilmiş olan $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazı ile ilgili incelemeler için %47 mol CdO bileşim noktasına en yakın bileşim olan, $x = 0{,}475$ numunesi iki farklı yöntemle termal olarak kararlı durumda üretilmiştir. Her iki metodla elde edilen numunenin termal ve yapısal analiz sonuçları birbiriyle paralellik gösterdiği gözlemlenmiş olup; ısıl işlem sonucu numunelerin oda sıcaklığındaki kararlı yapıya ulaştığı belirlenmiştir. Isıl işlem uygulanmış $x = 0{,}475$ numunesinde tespit edilen ve mevcut X-ışını verileri ile karakterize edilemeyen kristal yapısının literatürde bahsedilen $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara kimyasal bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.

8) Isıl işlem uygulanmış $0{,}35 \leq x \leq 0{,}475$ numunelerinin XRD sonucunda artan CdO mol yüzdesine bağlı olarak yapıda $CdTe_2O_5$ ara bileşiğine ait piklerin şiddeti azalırken mevcut hiçbir X-ışını verisi ile eşlenmeyen ve $8CdO{\cdot}9TeO_2$ fazına ait olduğu düşünülen kristal yapıya ait pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiştir. $x = 0{,}475$ bileşimindeki numunenin literatürdeki $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazı bileşiminin çok yakınında bulunmasından ve yapısal analiz

sonucunda tespit edilen pikleri mevcut verilerle eşlenmemesinden elde edilen pik pozisyonlarının $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazının kristal yapısına ait olması ihtimalini kuvvetlendirmiştir.

9) Gerçekleştirilen bu çalışmada literatürdeki mevcut faz diyagramında %47 mol CdO bileşim noktasında dengede olan fazlar hakkındaki çelişkili duruma ışık tutulmuştur. $0{,}425 \leq x \leq 0{,}50$ bileşimdeki numunelerin termal analiz sonuçları literatürdeki verilerden farklılık gösterdiği belirlenmiş olup; bu numunelerde 715 ±5 °C'de gözlemlenen endotermik reaksiyonun $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşiğinin anormal ergime göstererek sıvı ile $CdTeO_3$ fazına ayrıştığı peritektik reaksiyona ait olduğu düşünülmektedir.

10) x = 0,485 ve 0,50 bileşimlerinde 688 °C olarak, $0{,}435 \leq x \leq 0{,}50$ bileşimindeki numunelerde 739 ±2 °C'de tespit edilen iki endotermik reaksiyonun $CdTeO_3$ ara bileşiğine ait sıcaklığa bağlı faz dönüşüm reaksiyonları olduğu düşünülmektedir. Bu duruma göre kadmiyum mono-tellürit fazının ($CdTeO_3$) oda sıcaklığından 688°C'ye kadar monoklinik, 688'den 739 °C'ye kadar olan sıcaklık aralığında hekzagonal ve 739°C üzerinde ise kübik forumunun kararlı olarak bulunduğu düşünülmektedir.

11) TeO_2 – CdO ikili sisteminde %50 mol CdO bileşimine kadar çalışılan bölgede ısıl işlemli numuneler üzerinde gerçekleştirilen termal, yapısal ve mikroyapısal incelemeler sonucu sistemdeki faz dengeleri incelenmiştir. İkili sistemde dengedeki fazların artan CdO mol yüzdesine göre α-TeO_2, $CdTe_2O_5$, $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ve $CdTeO_3$ fazları olduğu belirlenmiştir. Sistemde iki ötektik ve bir peritektik reaksiyon bulunduğu saptanmış olup $CdTeO_3$ fazının sıcaklığa bağlı üç polimorfu olduğu düşünülmektedir. Elde edilen veriler ışığında literatürdeki faz diyagramı geliştirilmiştir.

TeO_2 – CdO sisteminde gerçekleştirilen çalışma sonucu literatürdeki mevcut faz diyagramında iyileştirme yapılması, tespit edilen $8CdO{\cdot}9TeO_2$ ara bileşik fazının kapsamlı olarak incelenip X-ışını kırınım dosyasının oluşturulması, $CdTeO_3$ fazında sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen polimorfik dönüşümlerin detaylı incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **K. Thyagarajan A. G.,** 1998. Introduction to Fiber Optics, Cambridge University Press, Cambridge.

[2] **Kaiser G.,** 2003. Optical Communication Essentials, McGraw-Hill Professional, United States of America.

[3] **Quimby R.S.,** 2006.Photonic and Lasers An Introduction, Wiley-Interscience, United States of America.

[4] **Balda R., Fernández J., Fernández-Navarro J.M.,** 2009. Study of broadband near-infrared emission in Tm^{3+}-Er^{3+} codoped TeO_2-WO_3-PbO glasses, *Optics Express*, **17**, 8781-8788.

[5] **Bailey D., Wright E.,** 2003. Practical Fiber Optics**,** Elsevier, Great Britain

[6] **Hecht J**., 1999. The Laser Guidebook, McGraw-Hill, United States of America.

[7] **Caricato A.P., Fernández M., Ferrari M., Leggieri G., Martino M., Mattarelli M., Montagna M., Resta V., Zampedri L., Almeida R.M., Conçalves M.C., Fortes L., Santos L.F.,** 2003. Er^{3+}-doped tellurite waveguides deposited by excimer laser ablation, *Materials Science and Engineering B*, **105**, 65-69.

[8] **Brovelli S., Galli A., Lorenzi R., Meinardi F., Spinolo G., Tavazzi S., Sigaev V., Sukhov S., Pernice P., Aronne A., Fanelli E., Paleari A.,** 2007. Efficient 1.53 μm erbium light emission in heavily Er-doped titania-modified aluminium tellurite glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids,* **353**, 2150–2156.

[9] **Yamane, M., Asahara, Y.,** 2000. Glasses for photonics, Cambridge University Press, Cambridge.

[10] **Cenk S., Demirata B., Öveçoglu M.L., Özen G.,** 2001. Thermal properties and optical transition probabilities of Tm^{3+} doped TeO_2–WO_3 glass, *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, 2367–2372.

[11] **Özen, G., Aydınlı A., Cenk S., Sennaroğlu, A.,** 2003. Effect of composition on the spontaneous emission probabilities, stimulated emission cross-section and local environment of Tm^{3+} in TeO_2-WO_3, *Journal of Luminescence*, **101**, 293-306.

[12] **Lakshminarayana G., Jianrong Qiu, Brik M G., Kumar G A., and Kityk I V.**, 2008. Spectral analysis of Er^{3+}-,Er^{3+}/Yb^{3+} and Er3+/Tm^{3+}/Yb^{3+}-

doped TeO_2–ZnO–WO_3–TiO_2–Na_2O glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, doi:10.1088/0953-8984/20/37/375101

[13] **Ding Y., Jiang S., Hwang a Bor-Chyuan, Luo T., Peyghambarian N., Himei Y., Ito T., Miura Y.**, 2000. Spectral properties of erbium-doped lead halotellurite glasses for 1.5 lm broadband amplification, *Optical Materials*, **15**, 123-130.

[14] **Shen, S., Naftaly, M., Jha, A.**, 2002. Tungsten – tellurite – a host glass for broadband EDFA, *Journal of Optics Communications*, **205**, 101-105.

[15] **Stanworth J.,** 1952. Thallium germanate, tellurite, and antimonite glasses, *Journal of Society of Glass Technology*, **36**, 217-241.

[16] **Kosuge, T., Benino, Y., Dimitrov, V., Sato, R., Komatsu, T.,** 1998. Thermal Stability and Heat Capacity Changes at the Glass Transition in K_2O-WO_3-TeO_2 Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **242**, 154-164.

[17] **Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J.C., Frit, B., Chagraoui, A.,** 1999. New investigations within the TeO_2-WO_3 system: phase equilibrium diagram and glass crystallization, *Journal of Materials Science*, **34**, 4285-4292.

[18] **Lezal, D., Pedlikova, J., Kostka, P., Bludska, J., Poulain, M., Zavadil, J.,** 2001. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **284**, 288-295.

[19] **O'Donnell M.D., Miller C.A., Furniss D., Tikhomirov V.K., Seddon A.B.,** 2003. Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission, *Journal of Non-Crystalline Solid,* **331**, 48–57.

[20] **Intyushin, E.B., Novikov, V.A.,** 2008. Tungsten–tellurite glasses and thin films doped with rare-earth elements produced by radio frequency magnetron deposition, *Journal of Thin Solid Films*, **516**, 4194-4200.

[21] **Ruvalcaba-Cornejo, C., Flores-Acosta, M., Zayas, Ma. Elena), Lozada-Morales, R., Palomino-Merino, R., Espinosa, J. E., Portillo-Moreno, O., Martinez-Juarez, J., Zelaya-Angel, O., Tomas, S. A., Soto, A. B.,** 2008. Photoluminescence properties of the ZnO–CdO–TeO_2 system doped with the $Tb^{3+}$and Yb^{3+} ions, *Journal of Lumınescence*.

[22] **Neov, S., Kozhukharovt, V., Gerasimova, I., Krezhov, K., Sidzhimov, B.,** 1979. A model for structural recombination in tellurite glasses, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **12,** 2475-2485.

[23] **Komatsu T., Mohri H.,** 1999. Raman scattering spectra and optical properties of tellurite glasses and crystalline phases containing PbO and CdO, *Journal of Physics & Chemistry of Glasses.*

[24] **Robertson D. S., Shaw N., Young I. M.,** 1978. A study of crystals in the cadmium oxide- tellurium dioxide system, *Journal of Materials Science*, **13**, 1986-1990.

[25] **Gospodinov G., Atanasova L.**, 2005. Heat Capacities and Thermodynamic Functions of the Tellurates(IV) of Zinc and Cadmium, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **82**, 439-442.

[26] **Zayas M. E., Arizpe H., Castillo S., J., Medrano F., Diaz G. C., Rincon J.M., Romero M., Espinoza Beltran F. J.,** 2005. Glass Formation Area and Structure of Glassy Materials Obtained From the ZnO – CdO – TeO2 Ternary System, *Physics and Chemistry of Glasses*, **46**, 46-50.

[27] **Shelby J. E., Stryland E.W.V.,** 2005. Introduction to Glass Science and Technology,*The Royal Society of Chemistry*, United Kingdom.

[28] **El-Mallawany, R.A.H.,** 2002. Tellurite glasses handbook, CRC Press, Boca Raton.

[29] **Patnaik P.,** 2003. Handbook of Inorganic Materials, McGraw-Hill, United States of America.

[30] **Url-1** <*http://www.almazoptics.com/TeO2.htm*>, alındığı tarih 10 Ağustos 2008.

[31] **Url-2** < http://www.americanelements.com/cdox.html >, alındığı tarih 28 Şubat 2010.

[32] **Silva M.A.P., Messaddeq Y., Briois V., Poulain M., Villian F., Riberio S.J.L., 2002.** Synthesis and Structural Investigations on TeO_2 –PbF_2 – CdF_2 glasses and Transparent Glass-Ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **63**, 605-612.

[33] **Öz, B., Kabalcı, I., Öveçoğlu, M.L., Özen, G.,** 2007. Microstructural characterization and crystallization kinetics of $(1-x)TeO_2 - xK_2O$ (x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 3239-3251.

[34] **Shaltout, I., Tang, Y., Braunstein, R., Abu-Elazm, A.M.,** 1994. Structural studies of tungstate tellurite glasses by raman spectroscopy and differential scanning calorimetry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**, 141-150.

[35] **Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A., Speghini A., Bettinelli M.,** 2002. 980 nm excited upconversion in an Er-doped ZnO–TeO_2 glass, *Applied Physics Letters*, **80**, 1752-1754.

[36] **Zhao, S., Chen, B., Wen, L., Hu, L.,** 2005. Spectral properties and stability of Er^{3+}-doped TeO_2–WO_3 glass, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, **99**, 210-213.

[37] **Smirnova, N.N., Kandeev, K.V., Kut'in, A.M., Churbanov, M.F., Grishin, I.A., Markin, A.V., Bykova, T.A.,** 2007. Thermodynamic Properties of $(TeO_2)_n(WO)_{1-n}$ Glasses in the Range 0–650 K, *Journal of Inorganic Materials*, **43**, 1145-1152.

[38] **Brown M.E.,** 1998. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 1: Principles and Practice, Elsevier Science, Netherlands

[39] **T.Hatakeyama Hatakeyama T., Liu Z.,** 1999. Handbook of Thermal Analysis, Wiley, Chichester

[40] **Brown M.E., Gallagher P.K.,** 2003, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2: Applications to inorganic and miscellaneous materials, Elsevier Science, Netherlands

[41] **Hatakeyama, T., Quinn, F.X.,** 1994. Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science, Wiley, England and New York.

[42] **Wendlandt W.W.M.,** 1986. Thermal Analysis Third Edition, Wiley and Sons, Canada.

[43] **Brown M.E.,** 2001. Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

[44] **Speyer R.F.,** 1994. Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker, United States of America.

[45] **Malek J.,** 2000. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials, *Thermochimica Acta*, **355**, 239-253.

[46] **Cullity B.D.,** 1956. Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, United States of America.

[47] **Jenkins R., Snyder R.L.,** 1996. Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons, Canada

[48] **Pecharsky V.K., Zavalij P.Y.,** 2003. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Springer Science+Business Media, United States of America.

[49] **Goodhew P.J., Humphreys J., Beanland R.,** 2001. Electron Microscopy and Analysis, Taylor & Francis, London.

[50] **Egerton R.F.,** 2005. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer Science+Business Media, United States of America.

[51] **Hawkes P.W., Spence J.C.H.,** 2007. Science of Microscopy, Springer Science+Business Media, United States of America.

[52] **Kramer V, Brandt G.**, 1985. Structure Of Cadmium Tellurate(IV), CdTeO3, Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, **41**, 1152-1154.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: **Günkut KARADUMAN**

Doğum Yeri ve Tarihi: **Kadıköy – 04.01.1985**

Lisans Üniversite: Fizik Mühendisliği – İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Ersundu A.E.., Çelikbilek M., **Karaduman G.**, Solak N. and Aydın S., 2009: Experimental Phase Studies in the TeO_2 – WO_3 System. *The Minerals, Metals and Materials Society 138thAnnual Meeting and Exhibition*, February 15-19, 2009 San Francisco, USA.

- Çelikbilek M., **Karaduman G.**, Ersundu A.E., Solak N., Tatar D. and Aydın S., 2009: Microstructural and Thermal Characterization of the TeO_2 – WO_3 System. *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, June 21-25, 2009 Krakow, Poland.

- **Karaduman G.**, Çelikbilek M., Ersundu A.E., Solak N., Tatar D. and Aydın S., 2009: Experimental Phase Studies in the TeO_2 – CdO System. *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, June 21-25, 2009 Krakow, Poland.

- Ersundu A.E.., Çelikbilek M., **Karaduman G.**, Solak N. and Aydın S., 2009: Phase Studies in the TeO_2 – WO_3 System. *1st International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress*, October 12-14, 2009 Eskişehir, Turkey.