İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TeO_2 ESASLI BAZI LAZER CAMLARINDA Tm^{+3} İYONUNUN KONSANTRASYON SÖNÜMÜ İLE CAM MATRİSİN KRİSTALLENME KİNETİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Reha ÖZALP

Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER

Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

EKİM 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TeO_2 ESASLI BAZI LAZER CAMLARINDA Tm^{+3} İYONUNUN KONSANTRASYON SÖNÜMÜ İLE CAM MATRİSİN KRİSTALLENME KİNETİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Reha ÖZALP
(706011010)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Eylül 2006

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Gönül ÖZEN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU
Prof.Dr. Alphan SENNAROĞLU (Koç Ü.)

EKİM 2006

ÖNSÖZ

Bu tez konusunu öneren ve çalışmalarım süresince benden bilgisini ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Gönül ÖZEN'e ve deneysel çalışmalarımda laboratuarlarının olanaklarını kullandıran Prof. Dr. Alphan SENNAROĞLU ile Prof.Dr.M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

DTA ve SEM analizlerini gerçekleştirmede yardımlarını esirgemeyen Kim.Müh.Nurten DİNÇER ile XRD ölçümlerindeki yardımlarından ötürü de Met.Müh. Murat TELLİ'ye teşekkür ederim.

Mayıs 2006 M. Reha ÖZALP

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
SEMBOL LİSTESİ **ix**
ÖZET **x**
SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ **1**

2. TEORİK BİLGİLER **6**
2.1. Lazer Fiziğinin Temelleri 6
2.1.1. Elektromanyetik Işınımın Soğurulması ve Salınımı 6
2.1.2. Tesir Kesiti 8
2.1.3. Nüfus Tersinimi 9
2.1.3.1. Üç Seviyeli Sistemler 10
2.1.3.2. Dört Seviyeli Sistemler 10
2.1.4. Katı Hal Lazer Çeşitleri ve Cam Lazerler 12
2.1.4.1. Cam Lazerlerde Aktif İyonlar 13
2.1.4.2. Tulyum İyonu 14
2.1.5. Işımasız Geçişler 16
2.1.5.1. Çok Fononlu Durulma 16
2.1.5.2. İyonlara Enerji Transferiyle Durulma 17
2.2. Camlarda Kristallenme Kinetiğinin Termal Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi 21
2.2.1 Katılarda Dönüşüm Reaksiyonlarının İzotermal Formülasyonu 21
2.2.2 Termo-Analitik Kinetik Çalışmaların Deneysel Yönü 27
2.2.3. Dinamik Termal Analiz Yöntemlerinin Kullanımı 30
2.2.3.1. Ozawa Yöntemi: 32
2.2.3.2. Kissinger Yöntemi 33
2.2.3.3. Diferansiyel Yöntemler 34
2.1.3.4. Augis – Bennett Yöntemi 35
2.2.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) 36
2.3. X-Işınları Kırınımı ile Malzeme Karakterizasyonu 38
2.3.1. Toz Kırınımı Teknikleri 41
2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu 42
2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobunda Görüntüleme 43

2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobunun Yapısı 44
2.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobunda Kimyasal Analiz 46

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 48
3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler 48
3.2 Kullanılan Yöntem ve Deneysel Düzenekler 49
3.2.1 Optik Ölçümler 49
3.2.2 Isıl Analiz Ölçümleri 51
3.2.3 Mikroyapı Karakterizasyonu 52

4. DENEYSEL SONUÇLAR 53
4.1 Spektroskopik Ölçüm Sonuçları 53
4.1.1 Floresans Ölçümleri 53
4.1.2 Yaşam Süresi Ölçüm Sonuçları 59
4.2 TeO_2-ZnO Camlarının Kristallenme Kinetiği 65
4.2.1 Termal Analiz ve X-Işınları Kırınımı İncelemeleri 65
4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri 68
4.2.3 Kristallenme Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması 70

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR 75

KAYNAKLAR 78

EKLER 82

ÖZGEÇMİŞ 86

KISALTMALAR

TeO_2	: Tellür-dioksit
$CdCl_2$	: Kadmiyum (di)klorür
ZnO	: Çinko oksit
JMA	: Johnson – Mehl – Avrami
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TG	: Termogravimetri
XRD	: X-Işınları Kırınımı
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standarts (Toz Kırınım Standartları Birleşik Komitesi)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektrometre
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Avrami Parametresinden çıkarılan kristallenme mekanizmaları-1 ... 24
Tablo 2.2 Avrami Parametresinden çıkarılan kristallenme mekanizmaları-2 ... 25
Tablo 2.3 Çeşitli tellürit camlarında kristallenme aktivasyon enerjileri 32
Tablo 4.1 Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camlarının ışıma bantlarının orta yükseklikteki genişlikleri 56
Tablo 4.2 Ölçülmüş yaşam süreleri (τ_F) ile bunlardan hesaplanan değerler ... 64
Tablo 4.3 TeO_2- ZnO camlarının 10 °C/dak. ısıtma hızı kullanılarak çekilen DTA eğrilerindeki dönüşüm sıcaklıkları 66
Tablo 4.4 Te-Zn-O sisteminde var olan kristal fazları ve JCPDS kodları 66
Tablo 4.5 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının DTA piklerinin ısıtma hızı ile değişimi . 71
Tablo 4.6 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camının DTA piklerinin ısıtma hızı ile değişimi . 73
Tablo 4.7 İncelenen camlardaki kristallenme aktivasyon enerjileri 74

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	3 Seviyeli Lazer Şeması	10
Şekil 2.2	4 Seviyeli Lazer Şeması	11
Şekil 2.3	Tm^{+3} iyonunun enerji seviyeleri ve ışımalı geçişler	14
Şekil 2.4	Tm^{+3} iyonunun teze konu olan geçişleri	15
Şekil 2.5	DSC cihazı	27
Şekil 2.6	DSC Eğrisinden Alan Hesaplama	28
Şekil 2.7	0.8 TeO_2-0.2 ZnO camı (a) ve 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camının (b) 10 °C/dak.'lık ısıtma hızlarıyla elde edilmiş DTA eğrileri	30
Şekil 2.8	ln(-ln(1-r)) fonksiyonunun r ile değişimi	33
Şekil 2.9	Temel DTA sistemi	37
Şekil 2.10	X-ışınlarının atom düzlemlerinden kırınımı	39
Şekil 2.11	Bir x-ışını difraktometresinin şematik görünümü	42
Şekil 2.12	Taramalı elektron mikroskobu yapısı	45
Şekil 3.1	Floresans ölçümleri düzeneği	50
Şekil 3.2	$^3H_4$ seviyesinin yaşam süresini ölçme düzeneği	50
Şekil 4.1	%0,05 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu	53
Şekil 4.2	%0,1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu	54
Şekil 4.3	%0,25 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu	54
Şekil 4.4	%0,5 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu	55
Şekil 4.5	%1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu	55
Şekil 4.6	$^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ geçişinden kaynaklanan ışıma şiddetinin, $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişinden kaynaklanan ışıma şiddetine oranının konsantrasyonla değişimi	56
Şekil 4.7	%1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının soğurma spektrumu	57
Şekil 4.8	%1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının ışıma (a) – soğurma (b) spektrumu	57
Şekil 4.9	%0.5 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının ışıma (a) – soğurma (b) spektrumu	58
Şekil 4.10	%0.25 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının ışıma (a) – soğurma (b) spektrumu	58
Şekil 4.11	%0,05 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği	59
Şekil 4.12	%0,1 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği	60
Şekil 4.13	%0,25 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği	60

Şekil 4.14 %0,5 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği 61
Şekil 4.15 %1 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği 61
Şekil 4.16 %0,05 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği 62
Şekil 4.17 %0,05 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği 62
Şekil 4.18 %0,05 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği 63
Şekil 4.19 %0,05 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği 63
Şekil 4.20 %0,05 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği 64
Şekil 4.21 0.8 TeO_2-0.2 ZnO, 0.7 TeO_2-0.3 ZnO ve 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camlarının 10 °C/min ısıtma hızı ile kaydedilen DTA eğrileri 65
Şekil 4.22 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının (a) 435^{o}C'de, (b) 479^{o}C'de ve (c) 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camının 458^{o}C'de ısıl işlem yapılan numunelerinin x-ışınları grafikleri 67
Şekil 4.23 435^{o}C'de 10 dakika bekletildikten sonra su verilen 0.8 TeO_2- 0.2 ZnO camının yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı 68
Şekil 4.24 479^{o}C'de 10 dakika bekletildikten sonra su verilen 0.8 TeO_2- 0.2 ZnO camının yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı 69
Şekil 4.25 458^{o}C'de 10 dakika bekletildikten sonra su verilen 0.8 TeO_2- 0.2 ZnO camının yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı 70
Şekil 4.26 0.8 TeO_2-0.2 ZnO bileşimindeki camın 5, 10, 15 ve 20 ^{0}C/dakikalık ısıtma hızlarıyla elde edilmiş DTA eğrileri 71
Şekil 4.27 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının 1. DTA piki için çizdirilen Ozawa grafiği 72
Şekil 4.28 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının 2. DTA piki için çizdirilen Ozawa grafiği 72
Şekil 4.29 0.6 TeO_2-0.24ZnO bileşimindeki camın 5, 10, 15 ve 20 ^{0}C/dakikalık ısıtma hızlarıyla elde edilmiş DTA eğrileri 73
Şekil 4.30 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının DTA piki için çizdirilen Ozawa grafiği 74

SEMBOL LİSTESİ

ν : elektromanyetik dalga frekansı
h : Planck sabiti
ΔE : Enerji farkı
ρ(ν) : ν frekansındaki foton yoğunluğu
τ_{ab} : "a" enerji seviyesinden "b" seviyesine geçişin yaşam süresi
τ_F : Uyarılmış enerji seviyesinin gözlemlenen yaşam süresi
τ_R : Uyarılmış enerji seviyesinin ışıma yaşam süresi
A_{rad} : ışımalı geçiş olasılığı
W_{nr} : ışımasız geçiş olasılığı
W_{mp} : çok fononlu durulma olasılığı
η : Işıma kuantum verimi
$\sigma_{ab}(\nu_s)$: uyarılmış salınım tesir kesiti
r : kristallenme tepkimesinde dönüşmüş kısmın oranı
r_p : kristallenmenin DTA eğrisindeki tepe noktasına kadar dönüşmüş kısmının oranı
I_ν : birim hacimdeki çekirdeklenme frekansı
u : kristal tane büyüme hızı
m : kristal tanelerinin büyüme boyutu
n : Avrami parametresi
H : Entalpi
θ : X-ışınları kırınım açısı

TeO_2 ESASLI BAZI LAZER CAMLARINDA Tm^{+3} İYONUNUN KONSANTRASYON SÖNÜMÜ İLE CAM MATRİSİN KRİSTALLENME KİNETİĞİ

ÖZET

Bu tezde cam lazer olarak kullanılma potansiyeli olan çeşitli tellürit camlarında Tm iyonlarının konsantrasyon sönümü ve cam malzemede ısınmayla birlikte oluşan kristallenmenin bazı özellikleri deneysel yöntemlerle incelenmiştir.

Cam lazerlere ışıma merkezleri olarak katkılanan nadir toprak iyonlarından en fazla kullanım alanı bulanlar Nd ve Er olmuştur. Bununla beraber çeşitli amaçlara yönelik olarak değişik nadir toprak elementleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Tulyum (Tm) elementi özellikle fiber optik haberleşme sistemleri için bugünkü sistemlerde mevcut olmayan bazı avantajlara, dolayısıyla önemli bir potansiyele sahiptir.

Tm^{+3} iyonları ile katkılanan camlar 800nm civarındaki optik pompalama ile uyarıldıklarında 1450nm ve 1800nm civarında iki ışıma yapmaktadırlar. Bunlardan ilki fiber optik haberleşmede Er^{+3}'a alternatif olmayı vaat ederken, ikincisi de tıbbi ve spektroskopik uygulamalar için bir potansiyele sahiptir.

Bir konak malzeme içine katkılanan iyonların ışıma kuantum verimleri konak matrisle ve katkılanma oranlarıyla değişim gösterirler. Yüksek kuantum verimi sağlamanın yanı sıra, optik fiber üretimi için cam malzemenin iyi mekanik özelliklere, yüksek ısıl dayanım ve kimyasal dayanıklılığa sahip olması gerekmektedir. Üzerinde çalışılan pek çok alternatif arasında tellürit camları beklentileri karşılayan bir konumda bulunmaktadırlar. Cam yapıcı molekülü TeO_2 olan bu camlar, nadir toprak elementleriyle yüksek oranlarda katkılanabilmeleri ve orta kızılaltı bölgeye kadar uzanan optik geçirgenlikleri de eklendiğinde gelecekte fiber lazerler ve yükselticilerin önemli bir malzemesi olmaya adaydırlar.

Fiber lazer ya da yükseltici elde etmek için cam matris bileşiminin yanı sıra katkı oranlarının da optimize edilmesi gereklidir. (1-x) TeO_2-x $CdCl_2$ bileşimindeki çeşitli camlar daha önce ışıma verimleri yönüyle incelenmişlerdir. Bu tezde sözü geçen bu camlardan $0.75.TeO_2$-$0.25.CdCl_2$ bileşiminde olanı seçilip, Tm katkı oranı değiştirilerek, Tm^{+3} iyonlarının konsantrasyon sönümünün mekanizması ve ışıma kuantum verimine etkileri incelendi.

Lazer camlarında ısıl etkilerle meydana gelebilecek çekirdeklenme ve kristallenme olayları hakkında bilgi sahibi olmak hem camda çekirdeklenme ve kristallenmenin istenmediği pratik uygulamalar için, hem de yeni bir araştırma konusu olan lazer cam-seramikleri üretimine yol göstermesi açısından önemlidir.

Bu bağlamda, tezin ikinci kısmında, (1-x) TeO_2 – x ZnO (x = 0.10, 0.20, 0.30) camlarının ısıl özellikleri ve kristallenme kinetiği diferansiyel termal analiz (DTA), X-ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile incelenmiş, sonuçlar ortaya konmuştur.

CONCENTRATION QUENCHING of Tm^{+3} IONS AND CRYSTALLIZATION KINETICS IN SOME TeO_2 BASED LASER GLASSES

SUMMARY

Concentration quenching of Tm^{+3} ions and crystallization behaviour are investigated in some tellurite glasses, which have potential to be used as glass lasers, using experimental methods.

The most widely utilized rare earth ions in glass lasers have been neodymium and erbium up to date. However, research on rare earths continues to serve for different purposes. Among them, thulium (Tm) promises to be a constituent of fiber optic communication systems.

Glasses, doped with Tm^{+3} ions, emit fluorescence around 1450nm and 1800nm when pumped optically around 800nm. The first of these may replace erbium in fiber optic communication systems, while the second exhibits potential for medical and spectroscopic uses.

Quantum efficiency of radiation changes with the composition of the matrix and doping level of active ions in any solid state laser including glass lasers. In addition to providing high quantum efficiency, a glass host must have good mechanical properties and high thermal and chemical stability to be shaped into a fiber laser or amplifier. Tellurite glasses stand in a position which fulfils all these requirements. Adding to this their high optical transparency up to mid infrared region, and high solubility of rare earth ions in these glasses, tellurite glasses are candidates for host materials of future fiber lasers and optical amplifiers.

Beside the composition of the matrix, doping level of active ions in these glasses should also be optimized in order to achieve fiber lasers or amplifiers. Glasses with a composition of (1-x) TeO_2-x $CdCl_2$ have previously been studied with respect to their radiation quantum efficiencies. Among these glasses, the $0.75.TeO_2$-$0.25.CdCl_2$ glass has been chosen as the basis material of the study in this thesis. By varying the Tm doping level, the effect of concentration quenching has been studied in this glass.

Nucleation and crystallization induced by thermal effects are important fields of study for both the practical uses where they are unwanted in laser glasses and for guiding the studies on glass-ceramic lasers which are attracting attention.

Within this frame, thermal properties and crystallization behaviour of (1-x) TeO_2 – (x)ZnO (where x=0.2, 0.3 and 0.4 in molar ratio) glasses have been studied using differential thermal analyses, x-ray diffraction and scanning electron microscopy.

1. GİRİŞ

Bu tez kapsamında ilk olarak tulyum iyonu ile katkılanmış çeşitli TeO_2-$CdCl_2$ camlarının spektroskopik özellikleri üzerine bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu camların fiber lazerler olarak kullanılma potansiyeli bulunduğundan, lazer spektroskopisinin konusuna giren bazı yönleri incelenmiştir. Aşağıda tulyum iyonu ve tellürit camlarının fiber lazerleri üretimi açısından üstün özellikleri, alternatifleriyle karşılaştırmalı olarak özetlenerek, neden bu malzemenin seçildiği açıklanmaktadır.

Lazerlerin 1960 yılında ilk defa geliştirilmesinden bugüne pek çok değişik lazer çeşidi geliştirilmiştir. Yüksek lazer verimine sahip yeni malzemeler günümüz katıhal lazer araştırmalarının başlıca konusudur [1-3].

Lazer araştırmalarında önemli bir gelişme 1961 yılında Snitzer'in ilk Nd^{+3} katkılı cam lazeri göstermesiydi. Camlar, kristallerden farklı olarak uzun mesafeli bir diziliş düzenine sahip değildirler. Bundan ötürü, "Teori" kısmında değinileceği gibi kristal lazerlerden farklı özelliklere sahiptirler. Cam lazerler iki uygulama alanı bulmuştur:

1. Yüksek güç lazerleri
2. Fiber lazerler ve fiber yükselticiler [4].

Yüksek güç lazerlerinde Neodimiyum katkılı fosfat camları tek tercih haline gelmiştir [4]. 2. sınıfa giren cam lazerler ise genellikle nadir toprak elementleri ile katkılanan cam fiberler şeklinde üretilirler. Bu aktif fiberler, telekomünikasyon sistemlerinde gittikçe artan uygulama alanları bulmaktadırlar[5]. Değişik iletişim ortamlarının fiber lazerler ve yükselticilerle birbirlerine bağlanması umulmaktadır.

Fiber kuvvetlendiriciler uzun mesafeli fiber optik iletişimin başarıya ulaşmasında önemli paya sahiptirler [6]. Özellikle Erbiyum katkılı silika esaslı optik fiberler (kısaca EDFA) ticari bir meta halini almışlardır [6,7].

Fiber optik yükselticiler bir cam içerisine nadir toprak elementlerinin katkılanmasıyla üretilmektedirler. Günümüzde fiber optik yükselticilerde en çok kullanılan nadir

toprak elementi Erbiyumdur.[6,7] Erbiyumun 1550nm dalgaboyu civarındaki ışıması, silika fiberlerin yol açtığı kaybın bu dalgaboyu civarında düşük olması nedeniyle ilgi çekmiş ve ticari beklentileri gerçekleştiren erbiyum katkılı fiber optik yükselticiler üretilebilmiştir.[6] Bununla birlikte Erbiyum katkılı lazerlerin ucuz diyot lazerlerle pompalandığında ortaya çıkan bazı problemlerden ötürü pahalı bazı lazerlerle pompalanabiliyor olması hala yerine alternatifler aranmasını teşvik etmektedir.

Üzerinde çok araştırma yapılan bir başka nadir toprak elementi de Praseodimiyumdur. Pr^{+3} iyonları silika fiberlerin neden olduğu yayınımın son derece düşük (yaklaşık sıfır) olduğu 1300nm civarında ışıma yapmaktadırlar. [6,7] Ancak praseodimiyum katkılı fiber optik yükselticiler yüksek kayıplar nedeniyle henüz istenen verimlilikte üretilememiştir.

Bir başka nadir toprak elementi olup bu tezde kullanılan tulyum üzerindeki çalışmalar önceki iki elemente göre daha yenidir. Tulyum iyonları yaklaşık 800nm civarındaki bir ışımayla uyarıldıklarında, 1450nm civarında ve 1800-2000nm aralığında iki geniş ışıma bandı elde edilir. 1450nm'deki ışıma bandı günümüzde kullanılan erbiyum katkılı fiber optik kuvvetlendiricilerden daha geniş kazanç aralığına sahip fiber optik yükselticiler üretilmesine ve dolayısıyla iletişim hatlarının kapasitesini artırmaya adaydır. 1800nm'deki ışıma bandı ise biyo-medikal uygulama alanları bulabileceği gibi bazı orta-kızılötesi lazerlerin pompalanmasında da kullanılabilecektir [6].

Tulyumun çok önemli avantajı ise kuşkusuz yaklaşık 800nm'lik dalgaboyuna denk gelen uyarılma enerjisidir. Çünkü bu dalgaboyu günümüzde en yaygın olarak kullanılan AlGaAs esaslı diyot lazerlerinin ve Ti:safir lazerlerinin çıkış aralıkları içerisindedir. Bu da tulyum katkılı fiber optik kuvvetlendiricilerin ve genelde tulyum katkılı bütün lazerlerin son derece verimli bir şekilde uyarılmasını sağlamaktadır.

Fiber optik kuvvetlendiricilerin üretilmesinde kullanılan nadir toprak iyonlarının ışıma verimleri, içine katkılandıkları cam matrisine göre değişir. Dolayısıyla cam matris, fiber optik yükselticilerin diğer temel unsurudur. Ayrıca, bir camın ısıl ve mekanik özellikleri ile kimyasal dayanıklılığı, o camın fiber optik yükseltici matrisi olarak kullanılıp kullanılmayacağını belirler. Fiber yükseltici olarak kullanılacak uygun cam matrisleri araştırmaları devam etmektedir.

Günümüze kadar optik fiber kuvvetlendiricilerin yapımında en çok tercih edilen cam matrisleri silika esaslı camlar olmuşlardır. Bunun nedenleri kısaca şöyledir:

1. Morötesi bölgeye kadar uzanan yüksek optik geçirgenlik
2. Yüksek kimyasal dayanım
3. İyi mekanik özellikler
4. 10 yıllar boyunca olgunlaşmış üretim teknolojisi [4,7].

Bununla birlikte, zaman içinde silika esaslı camların nadir toprak elementleri için uygun konaklar olmadığı anlaşılmıştır. Bunun en başta gelen nedenleri nadir toprak elementlerinin silika camları içerisinde düşük çözünürlüğe sahip olmaları ve dolayısıyla cam matris içerisinde öbekler oluşturmalarıdır. Bu öbekleşme ışımanın "konsantrasyon sönümü" nedeniyle veriminin düşük olmasına yol açmaktadır. [4,9] Ayrıca silika camlarının yüksek fonon enerjisi ışımanın veriminin çok-fononlu durulma nedeniyle de düşük olmasına neden olmaktadır [10].

Silika camların belirtilen bu dezavantajları araştırmacıları yeni cam matrisleri üzerinde çalışmaya itmiştir. Fosfat camları özellikle yüksek güç lazerlerinde en önemli tercih haline gelmiş olmakla birlikte [4], kimyasal kararlılıklarının ve korozyon dayanımlarının düşük olması fiber olarak çekilip kullanılmalarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle bir yandan kimyasal dayanıklılığı yüksek fosfat camları geliştirilmeye çalışılırken, diğer yandan yeni cam matrisleri üzerindeki araştırmalar devam etmektedir. Bu cam matrisleri arasında germanat, tellürit ve borat camları gibi çeşitli oksit camları; berilyum florür, çeşitli ağır metal florürleri gibi florür camları; oksitli ve halojenli bileşiklerin birlikte kullanılmasıyla elde edilen oksi-halojenür camlar ve kalkojen camlar sayılabilir [11].

Tellürit camları oksit camları kategorisinde yer alırlar. Tellüryum dioksit (TeO_2) bazlı bu camlar fiber optik kuvvetlendirici ve fiber lazer malzemesi olarak büyük bir potansiyele sahiptirler. Tellürit camlarının bu potansiyeli aşağıdaki özelliklerinden ileri gelmektedir:

1. Düşük fonon enerjili olmaları sayesinde oksit camları arasında en düşük çok-fononlu durulma olayı tellürit camlarında gözlenir [12-14].

2. Daha düşük fonon enerjisine sahip fosfat, florür ve kalkojen camlarına göre kimyasal kararlılıkları, korozyon dayanımları ve mekanik özellikleri daha üstündür. [14] Fiber çekilebilmektedir.
3. Atmosferik şartlara karşı dirençlidirler [15].
4. Düşük ergime sıcaklıkları [14,15], üretim maliyetlerinin düşük olmasını sağlamaktadır.
5. Yüksek kırınım indisleri ışımalı geçiş olasılıklarının yüksek olmasını sağlamaktadır [16].
6. Optik geçirgenliklerinin yüksek olduğu bölge orta kızılötesi dalgaboylarına kadar uzanmaktadır [17].
7. Nadir toprak elementleri yüksek oranlarda katkılanabilirler. Tm^{3+}, Er^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+} gibi nadir toprak iyonlarıyla da katkılanarak, bir lazer malzemesi olabilmesi için gerekli özellikleri sağlamaktadırlar [18,19].

Yukarıda üstün özellikleri özetlenen tellürit camları üzerinde pek çok araştırmalar yapılmış olup CRC Yayınları 2002 yılında tellürit camları üzerine bir el kitabı yayımlamıştır. Bu kitapta, ikili ve üçlü tellürit camlarının optik özellikleri, yapı ve ısıl analizleri, kristallenme kinetikleri ve cam oluşum aralıkları gibi özellikleri üzerine birçok çalışmanın sonuçları derlenmiş olarak bulunabilir [20].

Tellürit camları içinde TeO_2-$CdCl_2$ matrisinin fiber malzemesi olarak kullanıldığının bir örneğine literatür araştırmasında rastlanmamıştır. Bu cam matrisi ilk defa 2001 yılında araştırılmış olup, lazer malzemesi olarak kullanılabilmesi için önem arz eden bazı spektroskopik özellikleri incelenmiştir [9]. Bu incelemede kullanılan yöntem Ek-A'da ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

Bu tezde ise sözü geçen çalışmada spektroskopik özellikleri incelenmiş olan bir TeO_2-$CdCl_2$ camı matrisi ele alınmış ve Tulyum katkı oranı değiştirilerek Tulyum iyonları arasındaki etkileşme ve bu etkileşmenin ışıma sönümüne ne derece yol açtığı incelenmiştir. Dolayısıyla bu tezin ilk kısmı sözü geçen çalışmaya bir ek olarak görülebilir.

Tezi oluşturan ikinci çalışmada ise çeşitli çinko – tellürit (TeO_2-ZnO) camlarında ZnO katkı oranının kristallenme kinetiği üzerindeki etkileri ortaya konmuştur.

Çinko-tellürit camlarının lazer malzemesi olarak kullanılma potansiyeli uzun zamandır araştırılmakta [14, 21, 22] olup, üzerinde başka araştırmalar da yapılmıştır. Mikroyapıları [14, 23, 24] ve optik özellikleri [14], titreşim spektrumları [23] gibi pek çok özellikleri incelenmiştir. Ancak şu ana kadar bu cam sistemi için kristallenme kinetiği çalışması yapılmamıştır.

Bu tez 5 bölümden oluşmaktadır. 1. Bölüm olan bu Giriş Bölümünden sonra, 2. Bölümde çalışmaların teorik arka planı verilmiştir. Daha sonra 3.Bölüm'de kullanılan malzemeler ve yöntemler ile yapılan deneysel çalışmalar anlatılmıştır. 4. Bölümde ise deneysel hesaplamalar ve sonuçlar verilmiş ve son bölüm olan 5. Bölümde bu sonuçlar irdelenmiş ve yorumlara yer verilmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Lazer Fiziğinin Temelleri

Lazer kelimesi "Işımanın Uyarılmış Salınması Yoluyla Işığın Kuvvetlendirilmesi" anlamına gelen (***L**ight **A**mplification by the **S**timulated **E**mission of **R**adiation*) bir kısaltmadır. Lazer ışınımının karakteristik özellikleri: Monokromatik, yüksek uyumlu ve yönlenmeli olmasıdır.

Lazer ışımasının kaynağı, atom, molekül ya da iyonların enerji seviyeleri arasındaki uyarılmış geçişlerdir. Aşağıdaki bölümde elektromanyetik dalga soğuran ya da salan madde geçişleri hakkında temel teorik bilgi verilecektir.

2.1.1. Elektromanyetik Işınımın Soğurulması ve Salınımı

Elektromanyetik ışınımın madde tarafından soğurulması ve salınımı elektromanyetik dalga-madde etkileşiminin önemli bir boyutunu oluşturur. ν frekansına sahip elektromanyetik dalga madde içinden geçerken bazı atom ya da moleküller bu ışınımı soğurarak, enerjik olarak uyarılmış bir seviyeye çıkabilirler. Bunun gerçekleşmesi için gelen ışınımın enerjisi maddenin kesikli enerji değerleri arasındaki farkı tam olarak karşılamalıdır. Çekirdek, atom ya da molekül olsun her elementer sistem belli bir sayıda kesikli enerji düzeylerine sahiptir. Soğurma olayının gerçekleşmesi için gelen fotonun sahip olması gereken enerji ya da frekans Bohr denklemi ile verilir:

$$h\nu = E_2 - E_1 \tag{2.1}$$

Burada E_2 ve E_1 sırasıyla maddenin sonuncu ve ilk enerji seviyelerini göstermektedir. E_1 denklemde temel seviye olabileceği gibi başka bir uyarılmış bir seviye de olabilir; E_2 ise uyarılmış ve daha yüksek enerjili bir seviyeye karşılık gelmektedir.

Bu şekilde "1" seviyesindeki atom sayısı olan N_1 azalır. Bu azalma hızı hem foton yoğunluğu "ρ(ν)" hem de N_1'in kendisiyle doğru orantılıdır.

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(\nu)N_1 \tag{2.2}$$

Burada B_{12} bir oran sabitidir ve $B_{12}\rho(\nu)$ çarpımı 1. seviyeden 2. seviyeye uyarım hızı olarak kabul edilebilir.

Bir atom foton soğurarak 2. seviyeye çıktıktan sonra, enerji salarak 1. seviyeye şu iki yoldan biriyle geri dönecektir:

1. Bir foton salarak; başka bir değişle ışıma yaparak.
2. Enerjiyi başka bir iyona ya da matrisin titreşim kuantalarına (fonon) dönüştürerek (çok fononlu durulma), ışınım yapmadan.

Üst seviyenin gözlemlenen yaşam süresi τ_F, ışımalı ve ışımasız geçiş olasılıkları olan A_{rad} ve W_{nr}'nin bir bileşimi olarak aşağıdaki şekilde verilir:

$$\frac{1}{\tau_F} = A_{rad} + W_{nr} = \frac{1}{\tau_R} + W_{nr} \tag{2.3}$$

Burada τ_F gözlenen yaşam süresidir. Işıma kuantum verimi η, aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\eta = A_{rad} / (A_{rad} + W_{nr}) \tag{2.4}$$

$$= \tau_F / \tau_R \tag{2.5}$$

(2.4) ifadesi ışımalı geçişlerin tüm geçişlere oranıdır ve aynı zamanda gözlenen yaşam süresinin teorik ışıma yaşam süresine oranına (2.5) eşittir.

Işımalı geçiş olasılığı ışımasız geçiş olasılığına yakın olabileceği gibi çok küçük ya da çok büyük olabilir. Kısaca η, 0 ile 1 arasında her değeri alabilir [7].

Uyarılmış seviyeden alt seviyelere ışımalı geçiş iki şekilde olabilir:

1. Üst seviyenin nüfusu kendisi ile doğru orantılı bir şekilde alt seviyeye boşalır. Buna "*Kendiliğinden Işıma"* denir.
2. Üst seviyenin nüfusu uygun frekansa sahip harici bir elektromanyetik dalganın uyarmasıyla boşalabilir. Buna *"Uyarılmış Işıma"* denir.

Kendiliğinden ve uyarılmış ışımaların hız eşitlikleri aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \tag{2.6}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2 \tag{2.7}$$

Bu eşitliklerde A_{21} ve B_{21} *"Einstein Katsayıları"* olarak da bilinen geçiş olasılıklarıdır. $\rho(\nu)$ daha önce de tanımlandığı gibi ν ile $\nu+d\nu$ frekans aralığındaki enerji yoğunluğu olup harici elektromanyetik dalga için kullanılmıştır.

Eşitlik 2.6'da kendiliğinden ışımada her hangi bir faz ilişkisi olmadığı görülür. Bu denklemin çözümü

$$N_2(t) = N_2(0)\exp(-t/\tau_{21}) \tag{2.8}$$

şeklinde olup $N_2(t)$ uyarılmış seviyenin her hangi bir andaki nüfusu, $N_2(0)$ t=0 anındaki nüfusu ve τ_{21} uyarılmış seviyenin ışıma yaşam süresi olup A katsayısının tersine eşittir:

$$\tau_{21} = 1 / A_{21}$$

Uyarılmış ışımada, salınan ışımanın fazı uyarıcı harici ışımanın fazı ile aynıdır, yani malzeme bir kuvetlendirici gibi davranıp, harici ışımayı uyarılmış ışıma ile kuvvetlendirmiştir. Bu olay lazerlerin çalışmasının ilk basamağıdır.

Harici ışımanın varlığında, soğurma, kendiliğinden ışıma ve uyarılmış ışımalar bir arada gerçekleşeceklerdir. Bu durumda harici ışıma açısından soğurma bir kayıp, kendiliğinden ışıma bir gürültü ve uyarılmış ışıma ise bir kazanç mekanizası oluşturur. [25]

2.1.2. Tesir Kesiti

Yukarıdaki formülasyon, ancak ν_{12} frekansı $(E_2-E_1)/h$'a eşit olan monokromatik bir ışınım ve sonsuz incelikteki enerji seviyeleri varlığında geçerli olabilir. Oysa ki gerçek bir sistemde her iki şart da mümkün değildir. İki seviye arasındaki geçiş, ν_0 merkez frekansı etrafında $\Delta\nu$ genişliğinde bir çizgi fonksiyonu ile ve harici ışınım da $d\nu$ bant genişliğine sahip ν_s merkezli bir frekansla karakterize edilebilirler. Bu ikincisi genellikle ilkine göre son derece dardır. O nedenle lazer malzemeleri genellikle çizgisel genişlemiş enerji seviyeleri ile monokromatik elektromanyetik dalganın etkileşmesiyle karakterize edilirler. Bu durumda "*tesir kesiti"* adı verilen ve

$\sigma_{21}(\nu_s)$ ile gösterilen bir parametre tanımlanır ve 2. seviyeden 1. seviyeye geçiş için kullanılan Einstein katsayısı aşağıdaki şekilde değiştirilir:

$$\sigma_{21}(\nu_s) = B_{21}\, h\, \nu_s\, g(\nu_s, \nu_0)\, /c \tag{2.9}$$

Burada geçen $g(\nu_s, \nu_0)$ çizgi fonksiyonu olarak adlandırılır. $g(\nu_s)\, d\nu$ iki enerji seviyesi arasındaki geçişin merkez frekansı ν_s ile $\nu_s + d\nu$ aralığında bir foton salma ya da soğurma olasılığı olarak tanımlanır ve aşağıdaki şekilde normalize edilir.

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu)\, d\nu = 1$$

2.1.3. Nüfus Tersinimi

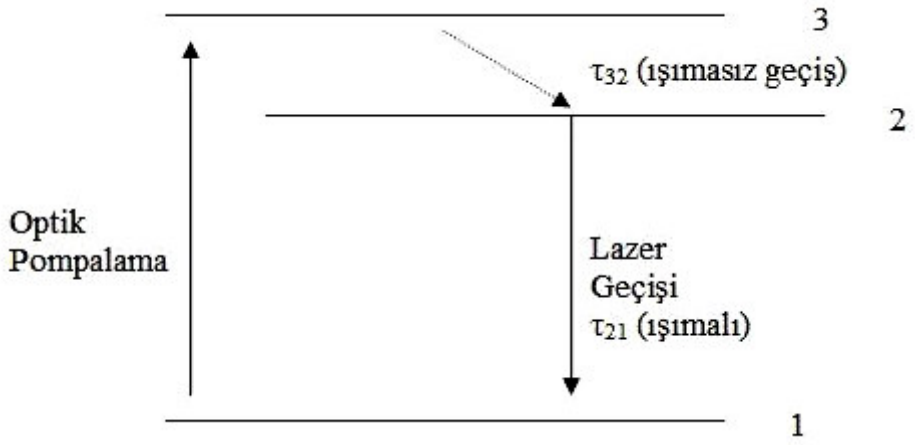
Harici ışımanın varlığı durumunda gerçekleşecek olan soğurma hızı eşitlik 2.2 ile verilirken, uyarılmış ışımanın hızı eşitlik 2.7 ile verilmişti. Bu denklemler arasında büyük benzerlikler vardır. Enerji seviyelerinde dejenerelik olmadığı varsayılırsa, Einstein katsayıları B_{12} ve B_{21}'in birbirine eşit olur [25] ve iki eşitlik arasındaki tek fark N_1 ve N_2 ile gösterilen 1. ve 2. enerji seviyesindeki parçacık (iyon, atom ya da molekül) sayısındadır. Şöyle ki harici ışınımın sönümüne yol açan soğurma 1. enerji seviyesinin nüfusu N_1 ile, ışınımın kuvvetlenmesini sağlayan uyarılmış ışıma ise üst enerji seviyesi N_2 ile doğru orantılıdır. Bu durumda ışınımın kuvvetlenmesi yani uyarılmış ışımanın soğurmadan fazla olması için $N_2 > N_1$ olmalıdır.

Bununla birlikte, Boltzmann Dağılımının bize söylediği şey ısıl denge durumunda yüksek enerji seviyelerinin nüfuslarının daha az olacağıdır. Şu halde bir nüfus tersinimi oluşturmadığımız, yani $N_2 > N_1$ şartını gerçekleştirmediğimiz sürece harici ışınım sönümlenecektir.

Bu nedenle üst enerji seviyelerinin nüfusunu alt seviyelere göre anlık da olsa fazla hale getirmek için değişik bir şeyler yapmak gerekir ki bu işleme "*nüfus tersinimi*" denir. Nüfus tersiniminin nasıl gerçekleştirildiğini açıklamak için lazer geçişlerinin sağlandığı enerji seviye sistemlerini incelemek yeterlidir. Çoğunlukla iki sistem vardır: Üç Seviyeli Sistemler ve Dört Seviyeli Sistemler. Yapılan ilk lazer olan yakut lazeri ilk kısma girerken yaygın kullanılan lazerlerden olan He-Ne lazeri ikinci kısma girmektedir. Lazer ışımasını sağlayan geçişlerde aslında pek çok enerji seviyesi rol oynayabilirse de bunların hepsi 3 ya da 4 seviyeli sistemlere indirgenebilirler.

2.1.3.1. Üç Seviyeli Sistemler

Şekil 2.1'de görülen tipik bir üç istemli lazerde, ilk anda bütün atomlar[1] temel seviye olan 1. seviyededirler. Bir uyarıcı ışınım, bu atomları en üst seviye olan 3. seviyeye çıkarır. Bu işleme "*optik pompalama*" denir. Atomların pek çoğu hızla ve ışımasız olarak 2. seviyeye inerler. 2. seviyeden temel seviyeye iniş ise foton ışımasıyla gerçekleşir. Bu son geçiş lazer ışımasını sağlar.



Şekil 2.1 : 3 Seviyeli Lazer Şeması

Geçişin bittiği seviye ısıl dengede en kalabalık seviye olan temel seviye olduğu için atomların yarısından fazlasının 2. seviyeye uyarılması gerekir ki kalıcı bir yükseltme etkisi elde edilebilsin. Ayrıca 2. seviyenin yaşam süresi 3. seviyeye göre çok uzun, yani $\tau_{21} >> \tau_{32}$ olmalıdır. Böylece temel seviyeden en yüksek seviye olan 3. seviyeye uyarılan atomlar hızla 2. seviyeye inecek ve orada uzun süre kalacaklardır. Böylece nüfus tersinimi elde edilip, malzeme ışığı yükseltecek duruma gelir. Atomların yarısından fazlasının uyarılması çok yüksek pompalama güçleri gerektirmektedir. Ancak yüksek eşik güçleri aşıldıktan sonra lazer ışıması başlamaktadır. Bu nedenle 3 seviyeli sistemler genellikle sürekli lazerler olarak değil atımlı lazerler olarak çalıştırılırlar.

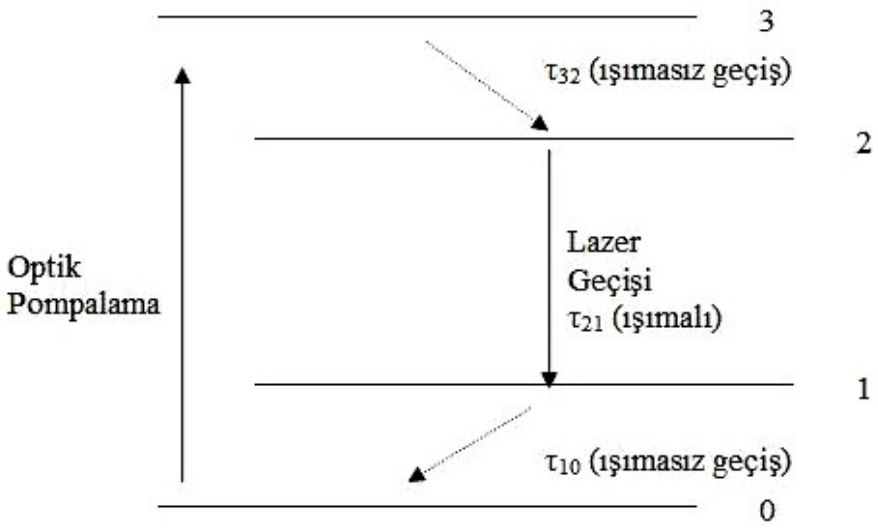
2.1.3.2. Dört Seviyeli Sistemler

3 seviyeli sistemlerde durak seviyesinin temel enerji seviyesi olmasının getirdiği dezavantajlar temel seviye yerine başka bir uyarılmış seviyenin kullanılması

[1] Lazerlerde salınımı gerçekleştiren aktif parçacıklar atom, iyon, molekül ve kompleksler olabilir. Pratik olması açısından metin boyunca sadece atom denecektir.

durumunda çözülebilir. Çünkü bu durumda durak seviyesi, nüfusu son derece az olan bir seviye haline gelecektir. Böylece 3 seviyeli sistemlerin dezavantajlarından kurtulmuş olunacaktır.

Şekil 2.2'de gösterildiği gibi dört seviyeli lazerlerde temel enerji seviyesi bazı kaynaklarda 0 numara ile numaralandırılır [25]. Isıl denge durumunda her zamanki gibi en dolu seviye bu seviyedir. Atomlar buradan 3 numara ile numaralandırılan, yaşam süresi son derece kısa olan bir seviyeye pompalanırlar. Buradaki atomlar kısa sürede yaşam süresi uzun olan 2 numaralı seviyeye inerler, ve bu seviyede nüfus artışı olur. 2 numaralı seviyenin nüfusu kısa sürede 1 numaralı seviyeninkini geçer. Böylece 2. ve 1. seviyeler arasında nüfus tersinimi gerçekleştirilmiş olur. Bunun için 1. seviyenin yaşam süresinin 2. seviyeye göre düşük olması da gereklidir. Lazer ışıması 2. seviyeden 1. seviyeye inişle gerçekleşir.



Şekil 2.2 : 4 Seviyeli Lazer Şeması

Özetlemek gerekirse 4 seviyeli lazerlerde aranan şart $\Delta N = N_2 - N_1 \approx N_2 > 0$ olmasıdır. Ayrıca en ideal durum 3→2 ve 1→0 geçişlerinin süresinin lazer geçişi olan 2 ve 1 seviyeleri arasındaki kendiliğinden ışıma yaşam süresinden çok kısa olması durumudur. Böylece 4 seviyeli bir sistemde pompalanan enerjinin büyük bir kısmı 2 ve 1 seviyeleri arasında nüfus tersinimi elde etmekte kullanılır. Eşik enerjileri düşük olduğu için sürekli lazer olarak kullanılabilirler.

2.1.4. Katı Hal Lazer Çeşitleri ve Cam Lazerler

He-Ne, argon, CO_2 gibi gazlardan da yaygın kullanılan lazer yapılmışsa da günümüzde en yaygın uygulama alanı bulmuş lazerler katı-hal lazerleri ile yarı-iletken lazerlerdir. Yarı-iletken lazerler ise malzeme olarak katı olmakla birlikte farklı bir mekanizmayla ışıma yaptıkları için ayrı bir çeşit olarak kabul edilmişlerdir. [6] Katı hal lazerleri katı bir matris içinde yer alan aktif iyonların elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin ışıma yaptığı lazerlerdir.

"CRC Handbook of Lasers" kitabında [26] ise katı-hal lazerleri çok daha geniş bir çerçevede ele alınmıştır. Bunlar:

1. Kristal Paramanyetik İyon Lazerleri
2. Cam Lazerler
3. Katı-hal Boya Lazerleri
4. Renk merkezi lazerleri
5. Polimer Lazerler
6. Katı-hal Excimer Lazerleri
7. Raman – Brillouin – Soliton Lazerleri'dir.

İlk cam lazer, Maimann'ın ilk lazeri göstermesinden kısa bir süre sonra 1961 yılında Elias Snitzer tarafından yapılmıştır [6]. Aktif iyonların cam içerisinde görecekleri lokal alan kristallerdekine göre daha geniş bir dağılım gösterecektir. Bu da camların kristallere göre daha geniş bir ışıma spektrumuna sahip olmalarını ve dolayısıyla da cam lazerlerin daha geniş bir dalgaboyu ayarlama avantajına sahip olmalarını sağlar.

Camlar, ayrıca üretimlerinin kolaylığı ve ucuzluğu ve aktif iyonlarla yüksek oranlarda katkılanabilmeleri ile önemli bir lazer malzemesi olarak düşünüldüyse de, verimlerinin çok düşük olması nedeniyle, kristal lazerlerin yanında uzun yıllar kullanılma alanı bulamamışlardır. Bunun iki istisnası yüksek güç lazerleri ve fiber-optik iletişimde yaşanan gelişimle beraber uygulama alanı bulan fiber lazerler ve fiber yükselticiler [4]. Araştırma amaçlı kullanılan bazı dalga kılavuzu lazerleri de camlardan elde edilen lazerler arasında sayılabilir.

Yüksek güç lazerlerinde Neodimiyum katkılı fosfat camları özellikle yüksek güç lazerlerinde tek tercih haline gelmiştir [4,7]. Fiber yükseltici ve lazerler ise genellikle nadir toprak elementleri ile katkılanan cam fiberler şeklinde üretilirler.

2.1.4.1. Cam Lazerlerde Aktif İyonlar

Lazer elde edilecek malzemenin, keskin floresans çizgilerine, güçlü soğurma bantlarına, lazer dalgaboyunda yüksek optik geçirgenliğe ve istenen ışımalı geçiş için yeterince yüksek bir kuantum verimine sahip olması beklenir. Düşük miktarda (molce %0,05-%5) aktif iyon içeren bazı katı malzemeler bu özelliklere sahiptir. Bu iyonlara "aktif" denmesi, ışığın ışımanın bu iyonlar tarafından gerçekleştirilmesidir. Gerçekten lazer geçişleri, bu iyonların tam dolmamış olan iç elektronik seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanır.

Aktif iyonlar arasında en çok kullanılanlar +3 değerlikli lantanit iyonlarıdır [7]. Lantanit iyonları bir kristal yapı içine katkılandığında, kristal yapı içindeki elektronik konfigürasyonları aşağıdaki şekilde verilir:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{\,p}$

burada p, 1 ile 13 ve dolayısıyla atom numaraları Z=58(Ce^{3+})'den Z=70(Yb^{3+})'e kadar değişmektedir.

Bu iyonların tümü kısmen dolu olan 4f kabuğunu içerirler. Optik aktiviteler, 4f seviyeleri arasındaki geçişlerden oluşmaktadır. Bu iyonların 4f seviyeleri arasındaki geçişlerin çokluğu ve dolayısıyla pek çok dalgaboyunda ışıma elde etmenin mümkün olması, bu iyonların tercih edilmesinin en önemli nedenidir.

Bir başka neden ise 4f elektronik seviyelerinin dış etkilerden önemli ölçüde yalıtılmış olmasıdır. Şöyle ki, nadir toprak elementlerinin 4f elektronları, bulundukları kabuktaki en düşük seviyelere yerleşirler ve dolu olan dıştaki $5p^6 6s^2$ kabuklarıyla dış etkilerden yalıtılmış olurlar. Dolayısıyla nadir toprak elementleri[2] bir kristal içine yerleştirildiğinde, enerji seviyeleri kristal alanından dolayı çok az pertürbasyona uğrar. Bu nedenledir ki hangi kristale katkılanırsa katkılansın, nadir toprak iyonlarının 4f enerji seviyeleri fazla değişmezler ve oldukça dar enerji bantına sahiptirler. Bununla beraber bu seviyeler arasındaki ışımalı ve ışımasız geçiş olasılıkları bulundukları çevreden etkilenirler. Lazerler için uygun konak malzemeleri üzerindeki araştırmalar bu nedenle devam etmektedir.

Kristal içindeki bir aktif iyon, elektrik yüklerinden (elektronlar ve iyon çekirdekleri) oluşan bir sistem olarak düşünülebilir. Bu sistemde elektronların dağılımının

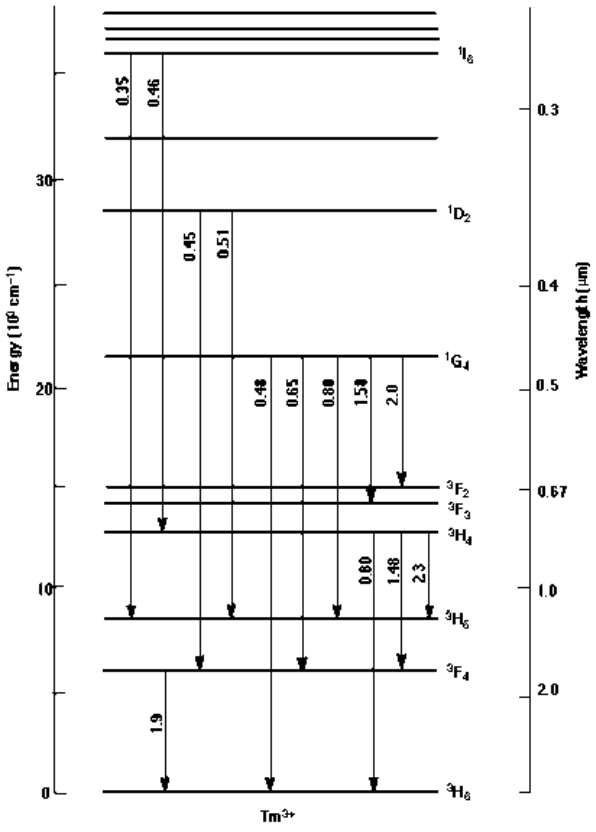
[2] Nadir toprak elementleri arasında yer alan ve benzer elektron şemalarına sahip olan aktinitler ise radyoaktif olduklarından tercih edilmezler.

çekirdeğe göre elastik şekil değiştirmesi elektrik dipol momentleri oluşmasına neden olur. Bir ışık dalgası da optik frekanslarda sinüzoidal olarak titreşen elektrik ve manyetik alanlar demektir. Bu nedenle optik alanın etkisi, klasik olarak alan-etkili elektrik dipol momentleri ile açıklanır.

Nadir toprak elementlerindeki geçişlerin çoğunlukla elektrik dipol karakterli olduğu bulunmuştur. Manyetik dipol ve elektrik kuadrapol geçişleri de teorik olarak izinli olmakla birlikte katkıları çok düşüktür [7].

2.1.4.2. Tulyum İyonu

Atom numarası 69 olan Tulyum'un, Tm^{3+} iyonu halinde 4f orbitalinde 13 elektron bulunur.

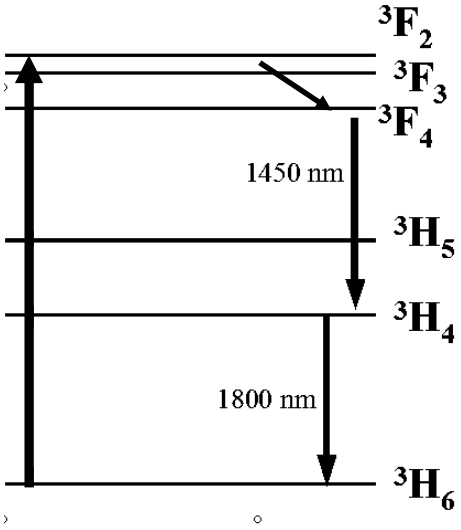


Şekil 2.3 : Tm^{+3} iyonunun enerji seviyeleri ve ışımalı geçişler

Şekil 2.3'te [26] Tm^{+3} iyonun bütün enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki ışımalı geçişler ışımaların dalgaboylarıyla beraber verilmiştir. Şekilde $^3H_4$ olarak gösterilen seviye bazı kaynaklarda $^3F_4$ olarak da geçmektedir. Buradaki notasyonu şöyle açıklayabiliriz: s, toplam spin açısal momentumu, L toplam açısal momentum

ve J de önceki iksinin vektörel toplamıyla bulunan toplam açısal momentum olmak üzere $^{2s+1}L_j$. Dolayısıyla farklı kaynaklardaki bu farklılık, adı geçen bu parametrelerden bazılarında belirsizlik olmasından kaynaklanıyor olabilir. Bu tezde tercih ettiğimiz notasyon şekildeki olmayıp $^3F_4$ ile $^3H_4$'ün yer değiştirmiş halidir.

Tm^{3+} iyonunun, günümüzde en yaygın ve ucuz diyot lazer türü olan AlGaAs-GaAs lazerlerinin 800nm civarındaki ışımasıyla pompalanması sonucunda 1450 ve 1800 nm merkezli iki ışıma bandı elde edilmektedir. Bu ışımaların mekanizması şöyledir: Tm^{+3} iyonu 800 nm civarındaki bir ışıma ile temel enerji seviyesi olan $^3H_6$ seviyesinden $^3F_2$ ve $^3F_3$ enerji seviyelerine uyarılır. Bu seviyelerdeki iyonlar hızlı bir şekilde $^3F_4$ seviyesine inerler. Işımalar, sırasıyla $^3F_4$ ve $^3H_4$ ile $^3H_4$ ve $^3H_6$ seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Olaylar Şekil 2.4'te grafik olarak özetlenmiştir.



Şekil 2.4 : Tm^{+3} iyonunun teze konu olan geçişleri

1450 nm'deki ışıma 4 seviyeli bir lazer konfigürasyonu olsa da bu geçişte bir problem vardır. O da $^3H_4$ seviyesinin yaşam süresinin $^3F_4$ seviyesinden daha uzun olmasıdır. Bu durum nüfus tersinimi elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla $^3H_4$ seviyesinin nüfusunu azaltacak harici mekanizmalara ihtiyaç bulunmaktadır. Bu sorunun çözümü için çeşitli yöntemler denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Tulyumun holyum ile birlikte katkılanması ve Tm^{+3} sisteminin diyot lazerin yanısıra Nd lazerlerinin 1064nm ışınımıyla da pompalanması bunların en önemlileridir. İlk durumda, $^3H_4$ seviyesindeki bir tulyum iyonu, enerjisini holyum iyonuna aktararak temel seviyeye dönmekte, ikinci durumda ise 1064nm ışınımı $^3H_4$ seviyesindeki

tulyum iyonlarını daha üstteki uyarılmış seviyelere uyararak, bu seviyeyi boşaltmaktadır [27].

$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişi ise 3 seviyeli bir lazer sistemi içinde yer alır ve nüfus tersinimi elde etmek için harici mekanizmalara ihtiyaç yoktur. Bu geçişi ile tulyum, katı hal lazerleri arasında kendine yer edinmiştir. 1992 basımlı *"The Laser Guidebook"* kitabında Hecht [6] Tm^{+3}:YAG ve Tm^{+3}:YSGG lazerlerinden bahsetmekte ve özellikle ilkinin gelecek vadeden ama henüz gelişiminin erken aşamalarında olan bir lazer olduğunu belirtmektedir.

2.1.5. Işımasız Geçişler

Bir foton soğurarak uyarılmış bir seviyeye çıkan bir iyon, temel seviyeye dönerken ışımalı olmayan geçişler de yapabilir. Nüfus tersinimi ΔN, floresans yaşam süresi τ_F ve temel seviyedeki atomların sayısı N_0 ile doğru orantılıdır: $\Delta N \sim N_0 \tau_F$.

Floresans yaşam süresinin, ışımalı geçiş olasılığı A_{rad} ve ışımasız geçiş olasılığı W_{nr} ile değişimi denklem 2.3 ile verilmişti. Işımanın kuantum verimi ışımasız geçişlerle azalacaktır. Dolayısıyla ışıma tesir kesitini korurken, ΔN'yi artırmak için ışımasız geçişler en aza indirilmelidir.

2.1.5.1. Çok Fononlu Durulma

Bu ışımasız geçişler daha alttaki her hangi seviyelere olabilir. Sözgelimi Tm^{+3} iyonları $^3F_4$ seviyesinden $^3H_4$ seviyesine ışımalı geçiş yapmanın yanısıra $^3H_5$ seviyesine ışımasız geçiş de yapabilirler. Sözü geçen bu ışımasız geçiş, *Çok Fononlu Durulma* adı verilen mekanizma ile gerçekleşir. Bu olay, uyarılmış seviyedeki iyonların fazla enerjilerini kristal titreşimlerini kuvvetlendirerek kaybetmeleridir ve iyonlar ile kristal titreşimlerinin kuantası olan fononların etkileşimi olarak incelenir. Tulyumun iki enerji seviyesi arasındaki fark ΔE, genellikle bir fonon enerjisinden büyük olacağı için olayda birden çok fononun yer alması gerekir.

Eğer çok fononlu durulma olasılığını W_{mp} ile gösterirsek, aşağıdaki iki eşitlik W_{mp}'nin bağlı olduğu parametreler hakkında bilgi verir: [7]

$$W_{mp}=W_0 \exp(-\alpha \Delta E) \qquad (2.10.a)$$

$$\alpha =(1/\hbar\omega_p)\{\ln[p/g(n+1)]-1\} \qquad (2.10.b)$$

Bu eşitliklerde geçen parametrelerin tanımı aşağıdaki gibidir:

W_0: Sıfır enerjiye ekstrapole edilmiş çok fononlu geçiş olasılığı

ω_p: En büyük fonon titreşim frekansı

p : ω_p frekansına sahip fonon nüfusu

g : elektron-fonon çiftleşim katsayısı

Yukarıdaki eşitlikler çok fononlu durulma hızının, enerji seviyeleri arasındaki ΔE ve fonon titreşim frekansının tersi ile üstel bir bağımlılığı olduğunu gösterir. Buradan çıkarılabilecek sonuç çok fononlu durulmanın az olması için fonon titreşim enerjisinin ΔE'ye göre düşük olması gerektiğidir. Gerçekten de $\Delta E > 5\hbar\omega_p$ olması durumunda çok fononlu durulmanın önemli bir rol oynamadığı gözlemlenmiştir [27].

Tellürit camlarının pek çoğunda en büyük fonon enerjisi 740-750cm^{-1} civarındadır. $^3F_4 \rightarrow {}^3H_5$ geçişinin ise 4335cm^{-1} lik bir enerji değişimi gerektirdiği tespit edilmiştir [27]. Aradaki oran yaklaşık 5.8'e eşit olduğu için $^3F_4$ seviyesinin nüfusunu kaybetmesinde çok fononlu durulma olayının etkisi ihmal edilebilir. $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişi ise yaklaşık 5500cm^{-1}'lik bir enerji değişimi gerektirdiğinden bu geçişte de çok fononlu durulma olayı ihmal edilmiştir.

2.1.5.2. İyonlara Enerji Transferiyle Durulma

Uyarılmış iyonlar enerjilerini, latis içindeki başka iyonlara vererek de temel seviyeye dönebilirler. Bu iyonlar uyarılmış ya da uyarılmamış türdeş iyonlar, başka katkı iyonları, safsızlıklardan kaynaklanan yabancı iyonlar ve özellikle cam yapısına giren OH^- iyonları olabilir.

Bu teze konu olan çalışmada camlar yüksek saflıktaki kimyasallardan hazırlandıkları ve tulyumdan başka bir iyon katkılanmadığı için yabancı iyon olması beklenmemektedir. O nedenle sadece türdeş iyonlar arasındaki enerji transferi açıklanacaktır.

Aynı türden iki iyondan birisi uyarılmış seviyedeyken enerjisini bir başka iyona vererek kaybedebilir. Bu olayın başında ikinci iyon temel seviyedeyse bu olaya *Çapraz Durulma* (Cross Relaxation) bir başka uyarılmış seviyedeyse *Üst-Dönüşüm* (Co-operative Up-Conversion) denir [7].

Gerçekten de bir matris içindeki nadir toprak iyonları ancak çok düşük konsantrasyonlarda birbirlerinden izole olmuş kabul edilebilirler. Konsantrasyon yükseldikçe bu türdeş iyonların birbirleri ile olan ortalama uzaklıkları düşeceğinden enerji transferi olasılığı artacaktır. Nitekim, çapraz durulma ve üst-dönüşüm olayları iyonun katkı oranı yükseldikçe arttığı için bu olaylara genel bir isimle *Konsantrasyon Sönümü* (Concentration Quenching) de denmektedir.

Eğer nadir toprak iyonları bir matris içinde iyi çözünmeyip öbekler oluşturuyorsa, konsantrasyon sönümü çok yüksek olup, ışıma kuantum veriminin kabul edilemez derecede küçük olmasına neden olabilir.

Üst-dönüşüm olayı için birinci iyonun kaybedeceği enerjinin ikinci iyonun iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit olması gerekmektedir. Er^{+3} katkılı lazer camlarında görülen konsantrasyon sönümünün temel sebebinin bu mekanizma olduğu düşünülmektedir [7].

Diğer mekanizma olan çapraz durulmada da enerji seviye çiftleri aralarındaki farkı birbirlerine eşit olması gerekmektedir. Çapraz durulma iki şekilde gerçekleşebilir. Birincisinde bir iyon enerjisini yakındaki bir başka iyona doğrudan aktarabilir. İkinci şekilde ise birinci iyon, enerjisini difüzyonla aktarır. Her iki mekanizmanın bir arada bulunduğu bir sistem ise bir hayli kompleks olduğundan böyle sistemler genellikle üç limit duruma uyup uymamalarına göre incelenirler. Bu üç limit durum şunlardır:

1. Doğrudan enerji transferi.
2. Hızlı difüzyon
3. Difüzyon kontrollü enerji transferi.

Bu üç limit durumda ışıma sönümlerinin nasıl gerçekleşeceği aşağıda açıklanmıştır.

Doğrudan Transfer

Uyarılmış *verici* iyonların *alıcı* iyonlara enerjilerini doğrudan aktardıkları durumdur. Çoğunlukla dipol ya da kuadrapol gibi çok kutuplu sistemlerdeki geçişlerle açıklanır. Enerji aktarımı olasılığı verici-alıcı iyonlar arasındaki uzaklığın tersinin belli bir kuvvetiyle orantılıdır. Dipol-dipol geçişlerinde bu olasılık eşitlik 2.11'le verilir [7].

$$P_{AB} = K \frac{1}{R_{AB}^{6}} \frac{\beta}{\tau_R} S_A \int f_A(\nu) g_B(\nu) \nu^{-4} d\nu \qquad (2.11)$$

Burada K bir sabit, R_{AB} verici (A) ve alıcı (B) iyonlar arasındaki uzaklık, ν ışıma bandının merkez frekansı, β ışıma bandının dallanma oranı (branching ratio), τ_R verici iyonun uyarılmış seviyedeki yaşam süresi, S_A soğurma bant kuvveti f_A ve g_B de sırasıyla ışıma ve soğurma bantlarının çizgi fonksiyonudur.

Doğrudan enerji transferinin konak malzemeye bağımlılığı ν frekansı ve çizgi fonksiyonları ile R_{AB}' nin farklı konak malzemelerde farklı olmasından ileri gelir. Dipol-kuadrapol ve kuadrapol-kuadrapol geçişlerinde R_{AB} 'nin üssü sırasıyla -8 ve -10 olmaktadır.

Hızlı Difüzyon

Eğer verici iyonlar arasında rezonansla enerji transferi mümkünse, uyarılma verici iyonlar arasında difüzyonla yayındıktan sonra bir alıcı iyon tarafından yutulabilir. Verici iyon konsantrasyonu yüksek olduğunda iyonlar arası uzaklık düşüktür ve böylesi bir difüzyon çok hızlı gerçekleşebilir. Öyle ki bu difüzyonun hızı iyonlar arasındaki enerji aktarımının hızı yanında ihmal edilebilir derecede küçük olabilir. Bu durumda enerji transfer hızını belirleyen faktör verici ve alıcı iyonlar arasındaki transferin hızıdır.

Hızlı difüzyonda t=0 anında uyarılan verici iyonların nüfusunun zamana göre değişimi

$$N(t) = \exp[-t/\tau R - \Pi(t)], \tag{2.12}$$

denklemiyle verilir. Bu denklemde τ_R verici iyonun uyarılmış seviyedeki yaşam süresi olup, enerji aktarımı bilgisini Π(t) fonksiyonu içermektedir.

Difüzyon Kontrollü Enerji Transferi

Enerji aktarımında difüzyon rol oynuyor ve hızı iyonlar arasındaki enerji aktarımının hızından çok küçükse, enerji aktarımının hızını difüzyonun hızı belirliyor demektir. Difüzyon ve enerji transferini bir arada modelleyerek, Yokota ve Tanimoto bu durumun genel çözümünü aşağıdaki gibi vermişlerdir: [28]

$$N(t) = \exp\left[-t/\tau_R - \frac{4}{3}\pi^{3/2} N_A C^{1/2} t^{1/2} \left(\frac{1+10.87x+15.50x^2}{1+8.743x}\right)^{3/4}\right] \tag{2.13}$$

Bu denklemde N(t), yarı-kararlı seviyedeki verici iyonların nüfusunun zamana bağlı fonksiyonudur. N_A alıcı iyonların konsantrasyonu, D enerji difüzyon katsayısı ve C etkileşme parametresidir. x ise

$$x = DC^{-1/3}t^{2/3}$$

ile verilir.

Fonon Yardımıyla Enerji Transferi

Verici iyonun iki enerji seviyesi arasındaki fark (yani kaybettiği enerji) alıcı iyonun sahip olabileceği her hangi iki seviyesi arasındaki farka eşit değilse, bu iki iyon arasında enerji transferi ancak enerjinin başka bir mekanizma ile korunmasıyla gerçekleşebilir. Bir katı-hal lazerinde bu mekanizma fononlar, yani örgü titreşimleriyle enerji alış-verişidir.

Fonon yardımıyla enerji transferi olasılığı W_{ET},

$$W_{ET}(T)=W(0)\ (1+n)^p \qquad (2.14)$$

iler verilir [29]. Bu denklemde *W(0)*, 0 Kelvin sıcaklığındaki transfer olasılığı, n fonon yoğunluğu ve p geçişte rol oynayan fononların sayısıdır.

W_{ET}'nin sıcaklığa bağımlılığı nedeniyle, fonon yardımıyla gerçekleşen enerji transferleri incelenirken değişik sıcaklıklarda ve özellikle 0 Kelvin'e yakın sıcaklıklarda da ölçümler yapılır.

$^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ ile $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişleri arasındaki enerji farkı nedeniyle Tm^{+3} iyonları arasındaki enerji transferinin fonon yardımıyla gerçekleştiği iddia edilmiştir. [30]

2.2. Camlarda Kristallenme Kinetiğinin Termal Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi

Camların kristallenme kinetiğini incelerken katı malzemelerdeki dönüşüm reaksiyonlarını incelemede kullanılan genel yöntemler kullanılır. Katılardaki bu dönüşüm tepkimeleri tıpkı sıvı fazdan katı fazın oluşması olayı gibi incelenir. Yani ikinci fazın, ana faz içinde çekirdeklenme ve tane büyümesi mekanizması ile oluştuğu kabul edilir. Tıpkı katılaşmada olduğu gibi önce ana faz içinde yeni fazın embriyolarının oluştuğu ve sonra bu embriyolardan kritik boyutu geçenlerin büyüyerek yeni fazın tanelerini oluşturdukları ve dönüşümün bu şekilde ilerlediği kabul edilmektedir.

Katılardaki dönüşüm reaksiyonlarının heterojen doğaları ve dönüşmüş kısmın oranını tespit etmedeki zorluklar nedeniyle, bu reaksiyonların kinetiğinin mükemmel bir incelemesi genellikle mümkün olmamaktadır. Bu dönüşümlerin kinetik incelemesinin analitik olarak yapılabilmesi için bazı ön kabuller yapılmış ve yaklaşıklıklar kullanılmıştır. İleride üzerinde ayrıntılı bilgi verilecek olan Johnson – Mehl – Avrami (JMA) denklemi bu incelemerin temel formülasyonudur.

Katı malzemelerdeki dönüşümlerin kinetiği genellikle iki şekilde incelenmektedir:

1. İzotermal şartlarda gerçekleştirilen dönüşüm reaksiyonuyla birlikte malzemenin dönüşen miktarının takibi ile.
2. Dinamik termal analiz yöntemleri ile. Termal analiz yöntemlerinden DSC (differential scanning calorimetry – diferansiyel taramalı kalorimetre) ve DTA (Differential thermal analysis – diferansiyel termal analiz) katılardaki dönüşüm kinetiğinin incelenmesinde kullanılan ikinci grup yöntemleri oluştururlar.

2.2.1 Katılarda Dönüşüm Reaksiyonlarının İzotermal Formülasyonu

Her kinetik incelemede olduğu gibi dönüşen miktarın belirlenmesi, katılardaki dönüşüm reaksiyonlarının kinetik incelenmesinde de en başta gelen iştir. Bu dönüşümlerde kütle değişimi olmadığı için, dönüşmüş kısmın oranı fiziksel özelliklerdeki değişimle belirlenir. Reaksiyon izotermal şartlarda gerçekleştirilirken elektriksel iletkenlik, mıknatıslık, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerdeki değişim

zamana göre kaydedilir. Örneğin: Fe-C alaşımlarında ostenit fazın dekompozisyonunda elektriksel dirençteki, ostenit fazın ferrite dönüşmesinde mıknatıslıktaki, α-kalayın β-kalaya dönüşmesinde elektriksel iletkenlikteki değişim takip edilir ve gözlenen değişimin oluşan fazın miktarı ile doğru orantılı olduğu kabul edilerek hesaplamalar yapılır [31].

İzotermal şartlarda elde edilen datanın kinetik incelenmesinde Johnson – Mehl – Avrami (JMA) denklemi kullanılır. Bu denklem, kristallerin kaç boyutta büyüdüğünü gösteren n değerini, aktivasyon enerjisini ve kristallenme reaksiyon hız katsayısını verir. JMA denklemi, katılardaki dönüşüm kinetiğinin formal teorisidir [32]. Bu teoriye göre, ilk katı içinde ikinci katının partikülleri, çekirdeklenme ve tane büyümesi sonucu oluşur ve bu süreç devam ederek dönüşüm tamamlanır. Çekirdeklenme tüm dönüşüm boyunca malzemenin tüm hacminde tamamen gelişigüzel konumlarda ve eşit hızla gerçekleşir. Yani çekirdeklenme homojendir; tercihli bölgelerde gerçekleşmez. Bu varsayım, dönüşmüş bölgede artık çekirdek oluşmayacağını ayrıca tane sınırlarında çekirdeklenme gibi heterojen çekirdeklenme mekanizmalarını hesaba katmamaktadır. Bazı camlarda görülen yüzey kristallenmesini de bu denklemle ifade etmek mümkün değildir.

Dönüşen kısmın (r) zamana bağımlılığının ortaya çıkarılabilmesi için, birim hacimdeki çekirdeklenme frekansı (I_v) ve tane büyüme hızı (u) tanımlanmıştır. Böylece

$$r = 1 - \exp\left(- g\, I_v \int_0^t u\,(t - \tau)^m \, d\tau \right) \qquad (2.15)$$

denklemi elde edilir. Bu denklemde g büyüyen kristallerin geometrisine bağlı bir faktör ve m kristallerin kaç boyutta büyüdüğüne bağlı bir parametredir. Arayüz kontrollü reaksiyonlarda ya da tane büyüme hızı u'nun zamandan bağımsız olduğu difüzyon kontrollü reaksiyonlarda 1, 2 ve 3 boyuttaki büyüme için m sırasıyla 1, 2 ve 3 değerini alır. u'nun $t^{-1/2}$ ile doğru orantılı değiştiği difüzyon kontrollü reaksiyonlarda ise m ½ , 1 ve $^3/_2$ değerlerini alır. Çekirdeklenme hızının zamandan bağımsız kabul edilmesi integralin alınmasını kolaylaştırır. Böylece integral

$$r = 1 - \exp(- g' I_v u^m t^n) \; ; \; n = m+1 \qquad (2.16)$$

ya da,

$$r = 1 - \exp\left[-(Kt)^n\right]; \qquad (2.17)$$

şeklinde çözülür. Burada $K^n = g\, I_v\, u^m$'dir.

Denklem 2.17, Johnson – Mehl Denklemi olarak bilinir ve aslında ampirik olarak bulunmuştur. Johnson ve Mehl ostenitten perlit fazının oluşumunun kinetiğini incelerken bu denklemi oluşturmuş ve n'yi 4 olarak bulmuşlardır [33].

Denklem 2.17'de $K' = K^n$ olarak tanımlanan K', efektif kristallenme tepkime hızı olarak kabul edilir ve sıcaklıkla Arrhenius bağıntısına uyan bir şekilde değiştiği kabul edilir. Yani;

$$K' = K_0' \exp(-E/RT); \qquad (2.18)$$

Burada E, efektif kristallenme aktivasyon enerjisidir.

Denklemler 2.16 – 2.18 neredeyse bütün kristallenme kinetiği çalışmalarının temelini oluşturmuşlardır. Denklem 2.18'in uygulanabilir olması için, çekirdeklenme ve kristallenme hız sabitleri Arrhenius denklemine uymalıdır; yani

$$I_v \approx {}_{v0} \exp(-E_N/RT); \quad E_N\text{:çekirdeklenme aktivasyon enerjisi} \qquad (2.19a)$$

$$u \approx u_0 \exp(-E_B/RT); \quad E_B\text{:tane büyüme aktivasyon enerjisi} \qquad (2.19b)$$

yaklaşıklıkları geçerli olmalıdır [32]. Bütün bu kabuller sonucu denklem 2.17'den aşağıdaki bağıntı iki defa logaritma alınarak türetilir:

$$\ln(-\ln(1-r)) = n \ln t + \ln K' \qquad (2.20)$$

Bu denklemden de görüldüğü gibi birden çok sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda, dönüşmüş kısım (r) bulunur ve ln(-ln(1-r)), zamanın logaritmasına göre çizdirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi Avrami parametresi n'yi verir, buradan da kristallerin kaç boyutta büyüdüğü hesaplanır. Bu işlemden sonra da dönüşüm aktivasyon enerjisi E ve hız sabiti K' bulunur.

Avrami parametresi n'ye zaman üssü (time exponent) de denmektedir [33]. Bu parametre, kristallerin kaç boyutta büyüdüğü ve çekirdeklenmenin olup olmadığı konusunda ip uçları verir. Sabit hızdaki çekirdeklenmenin tane büyümesi ile bir arada gerçekleşmesi halinde n=m+1'dir. Eğer taneler dönüşümün başlangıcında mevcut olup kristallenme boyunca yenileri oluşmadan bu taneler büyüyorsa,

n=m'dir. Bu eşitlik çekirdeklenmenin, dönüşümün başlangıcında çok hızlı bir şekilde tamamlanması durumunda da geçerlidir. Eski bir kaynakta [33] Avrami parametresinden kristallenme mekanizmasının nasıl belirleneceği şöyle verilmektedir:

Tablo 2.1: Avrami Parametresinden çıkarılan kristallenme mekanizmaları-1

Model	n
Sabit sayıda çekirdekten 3 boyutta difüzyon kontrollü büyüme	3/2
Sabit sayıda çekirdekten 3 boyutta arayüz kontrollü büyüme	3
Silindirlerin eksenleri boyunca tek boyutta difüzyon kontrollü büyümeleri	1
Sabit kalınlıktaki disklerin difüzyon kontrollü büyümeleri	2
Dislokasyonlar üzerinde büyüme	2/3
Sabit hızda çekirdeklenme ve 3 boyutta difüzyon kontrollü büyüme	5/2
Sabit sayıda ötektoid tanelerin büyümesi	3
Sabit hızda çekirdeklenme ve 3 boyutta arayüz kontrollü büyüme	4

Daha yeni bir kaynaktaki [34] bilgiler ise biraz daha farklı olup Tablo 2.2'de verilmiştir. Büyümenin arayüz kontrollü ya da difüzyon kontrollü olup olmaması üzerinde durulmamıştır. Matsushita ve Sakka'nın verdiği bu liste, ileriki yıllarda pek çok araştırmacıdan atıf almıştır. Bu tabloda ilkinden farklı olarak yüzey kristallenmesi durumunda bulunacak Avrami parametresi de verilmiştir. n = m = 1 olması durumunda bunun yüzey kristallenmesine işaret edeceği iddiası her hangi bir kaynağa atıf yapılmadan ileri sürülmüştür. İncelenen onlarca makalede, bu bilginin Matsushita ve Sakka'dan daha önce verilmediği görülmüştür. Buradaki mantık Matsushita ve Sakka tarafından bizzat açıklanmasa da bir başka yayında şöyle açıklanmıştır. Yüzeyde hızlı bir şekilde çekirdeklenme gerçekleşir; dolayısıyla n=m'dir. Daha sonra bu çekirdeklerin içe doğru tek yönde büyümeleri ile kristallenme ilerler. Kristaller tek yönde ilerlediği için de m=1'dir [35].

Bununla birlikte tanelerin içe doğru büyümeyip, yüzeyde ilerlediği durumlarda n = 2 çıkacağını belirten ve deneysel olarak gösteren çalışmalar da olmuştur [36,37].

Tablo 2.2: Avrami Parametresinden çıkarılan kristallenme mekanizmaları-2

Kristallenme Mekanizmaları Matsushita&Sakka	n	m
Sabit çekirdek sayılı külçe (bulk) kristallenmesi (çekirdek sayısı ısıtma hızından bağımsız,…v.b.)		
Üç boyutlu kristallenme	3	3
İki boyutlu kristallenme	2	2
Bir boyutlu kristallenme	1	1
Artan çekirdek sayılı külçe (bulk) kristallenmesi (çekirdek sayısı ısıtma hızıyla ters orantılı,…v.b.)		
Üç boyutlu kristallenme	4	3
İki boyutlu kristallenme	3	2
Bir boyutlu kristallenme	2	1
Yüzey kristallenmesi	1	1

Avrami parametresinin kristal büyüme boyutunu gerçekten doğru vermesi için dönüşüm kinetiğinin Denklem 2.17'ye uygun olması gerektiği unutulmamalıdır. Nitekim bu parametre bazen 5, 6 gibi değerler alabilmektedir ki [33,38,39] bu kristallerin 3'ten daha fazla boyutta büyüdüğü gibi fiziksel olarak mümkün olmayan bir anlama gelir.

2.2.1.1. JMA Denkleminin Camların Kristallenme Kinetiğinde Kullanımı

Sadece camların değil, tüm amorf katıların kristallenme kinetiği termal analiz yöntemleriyle incelenirken, kristallerin kaç boyutta büyüdüğünün bir göstergesi olan n parametresi, (çekirdeklenme ve tane büyümesinin bir bütün olarak kabul edilmesi sonucu ortaya çıkan) efektif kristallenme aktivasyon enerjisi ve kristallenme hız sabiti bulunmaya çalışılır.

Bu konuda ortaya atılmış bütün yöntemler Johnson – Mehl – Avrami (JMA) denklemini kullanırlar. JMA denklemi bazı ön kabuller ve yaklaşıklıklar sonunda türetildiği için her dönüşüm olayını karakterize etmeyebilir. JMA denkleminin ön kabulleri daha önce açıklanmıştı. Bunların camların kristallenmesi olayı ile bağdaşıklığı konusunda şunlar söylenmiştir:

“JMA formülasyonunda, dönüşüm, ikinci fazın çekirdeklenme ve tane büyümesinin bir arada gerçekleşmesi sonucunda oluşur ve çekirdeklenme hızı dönüşüm boyunca sabit kalır. Bu varsayım pek çok cam sistemi için doğru değildir. Çekirdeklenme genellikle cam geçiş sıcaklığının az üstünde başlar ve tane büyümesinin erken aşamalarında sona erer.

JMA denklemine görüren bir başka varsayım, çekirdeklenmenin tüm dönüşüm boyunca malzemenin tüm hacminde tamamen gelişigüzel gerçekleştiğidir. Yani çekirdeklenme homojendir; tercihli bölgelerde gerçekleşmez. Bu varsayım, dönüşmüş bölgede artık çekirdek oluşmayacağını ayrıca yüzeyde ve tane sınırlarında çekirdeklenme gibi heterojen çekirdeklenme mekanizmalarını hesaba katmamaktadır.

Termal analiz yöntemlerinin kullandığı denklemlerden biri de Arrhenius denklemidir. (Bkz. Denklem 2.2.5) Bu denklem kimyasal reaksiyonlar için geçerli olduğundan, amorf malzemelerin kristallenmesi gibi, kimyasal reaksiyon ile değil de difüzyon ya da ısı transferi ile kontrol edilen reaksiyonlar için kullanılması sakıncalıdır.” [32].

Tüm bunlarla birlikte JMA denkleminden türetilen pek çok formül camların kristallenme kinetiğinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Bulunan sonuçların, özellikle kristallerin kaç boyutta büyüdüğünü gösteren Avrami parametresinin gerçekle uyuştuğu pek çok kere gösterilmektedir.

Bu çalışmalarda elde edilen kristallenme aktivasyon enerjisi ise, camın kristalleşmesi için aşması gereken gerçek bir aktivasyon enerjisi olarak görülmez. Bu aktivasyon enerjileri daha çok camın kristallenmeye karşı direnci olarak yorumlanır ve aynı şartlarda incelenen değişik numuneler arasında bir mukayese yapmak için kullanılır. Örneğin, TeO_2-V_2O_5 camlarında V_2O_5’in kısmen Ag_2O ile değiştirildiğinde kristallenme aktivasyon enerjisi iki farklı yöntemle hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2.3’te verilmiştir. Sondaki iki sütunda görüldüğü gibi iki yöntemin verdiği aktivasyon enerjileri birbirine yakın da olsa aynı değildir. O nedenle farklı yöntemlerle elde edilmiş aktivasyon enerjileri birbiriyle kıyaslanmaz.

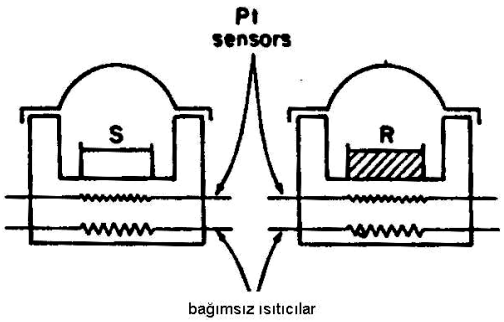
Tablo 2.3: Çeşitli tellürit camlarında kristallenme aktivasyon enerjileri [20].

% TeO_2 oranı	% V_2O_5 oranı	% Ag_2O oranı	E_C	E_C
50	30	20	174.6	164.47
50	27.5	22.5	190.86	181.5
50	25	25	200.69	192.0
50	22.5	27.5	225.1	215.6

Yine tablodan görüldüğü gibi Ag_2O'nun molar oranı artırıldıkça, her iki yöntem de aktivasyon enerjisinin arttığını göstermiştir. Buradan Ag_2O ilavesinin bu cam sisteminin kristallenmeye karşı direncini artırdığı sonucuna varılabilir.

2.2.2 Termo-Analitik Kinetik Çalışmaların Deneysel Yönü

DSC cihazı hem izotermal yöntemde hem de dinamik yöntemlerde kullanılan en temel cihazdır. DSC cihazında, aşağıdaki basit şekilde görüldüğü gibi bir fırın içerisinde iki kroze bulunur. Bu krozeleri ısıtan iki ayrı ısıtıcı ve sıcaklıklarını kontrol eden iki ayrı sıcaklık dedektörü vardır.



Şekil 2.5 : DSC cihazı

Bu krozelerin birine incelenecek numune, diğerine ise referans olarak kullanılacak bir malzeme konur. Referans malzeme, kullanılacak sıcaklık aralıklarında herhangi bir reaksiyona uğramayan ve ısı kapasitesi düzgün davranan her hangi bir malzeme olabilir. α-alumina en yaygın olarak kullanılan referans malzemedir; 1100^oC'ye kadar tarama yapma imkanı verir.

İzotermal çalışmalarda, DSC'nin sabit sıcaklık modu kullanılır. Bu modda, numune ve referans malzeme çok hızlı bir ön ısıtma ile istenen sıcaklığa çıkarılırlar ve bundan sonra sıcaklıkları hep sabit kalacak şekilde tutulurlar. Sabit sıcaklığa çıkarıldıktan sonra numunede bir reaksiyon gerçekleşeceği için elbette ki bir ısı girişi

ya da çıkışı olacaktır. Bu ısı değişimi (dH/dt), sıfıra ininceye kadar zamanın bir fonksiyonu olarak çizdirilir.

DSC hangi modda kullanılırsa kullanılsın numunede gerçekleşen egzotermik ve endotermik olaylar elde edilen eğride pikler oluşmasına neden olacaktır. Bu piklerin altında kalan alan, piklerin karşılık geldiği reaksiyonların entalpi değişimi ile doğru orantılıdır. Bu orantı

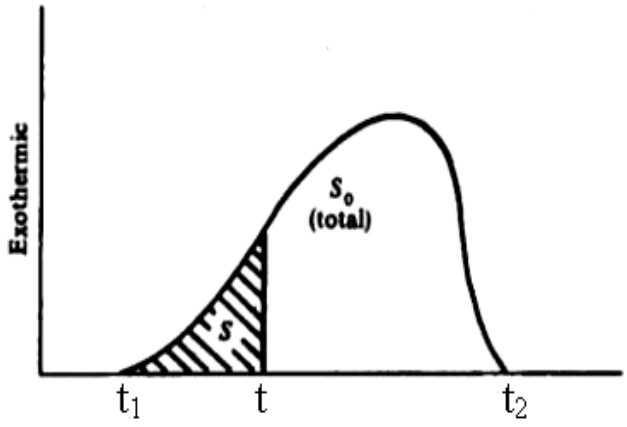
$$\text{Pik alanı} = +/- \; c \, \Delta H \, m \tag{2.21}$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada m numunenin kütlesi, c ise kalibrasyon sabitidir. Genellikle ergime entalpisi iyi bilinen saf naftalin, indiyum gümüş gibi malzemelerin DSC'de ergime analizi yapılarak c belirlenir.

Bu bağıntının en pratik kullanımı belki de reaksiyonun ilerleme derecesinin belirlenmesidir. DSC eğrisinden, dolayısıyla katı numunemizin ne kadarının dönüştüğü

$$r = \frac{S}{S_0} \tag{2.22}$$

bağıntısı ile bulunur.



Şekil 2.6 : DSC Eğrisinden Alan Hesaplama

Yukarıdaki şekilde S_0 DSC pikinin altında kalan tüm alan, S ise başlangıç sıcaklığından her hangi bir t anına kadar olan alandır. Bu oran, t anına kadarki entalpi değişiminin toplam entalpi değişimine oranına eşit olduğundan, incelenen reaksiyonun ne oranda tamamlandığını verir. Eğer DSC tarama modunda kullanılıyorsa, t zamanının yerini T sıcaklığı alacak, yani şekilde de görüldüğü gibi

bu oran bize dönüşümün, başladığı sıcaklık olan T_1 sıcaklığından her hangi bir T sıcaklığına kadar ne oranda gerçekleştiğini verir.

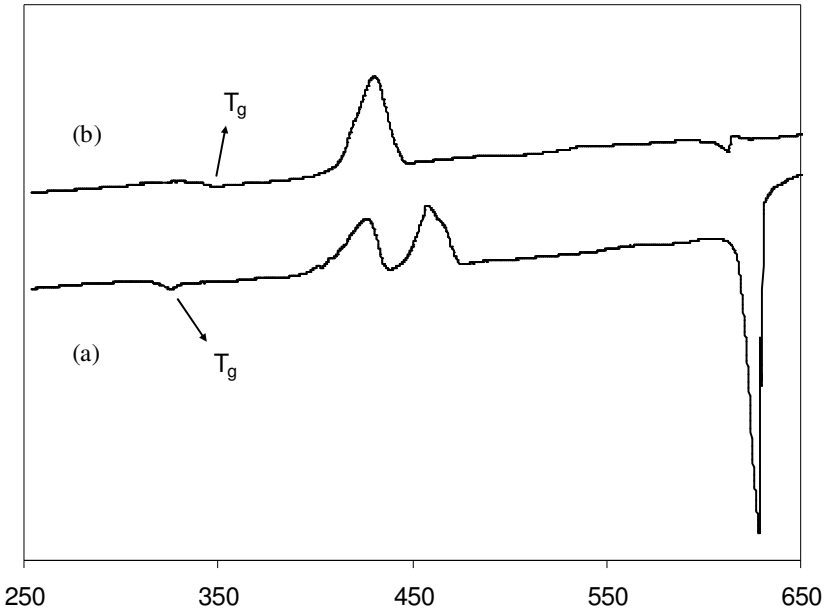
Oran yöntemi, özellikle camlar ve polimerler gibi amorf malzemelerin kristallenme kinetiğinin incelenmesinde büyük kolaylık sağlamaktadır. Çünkü amorf malzemelerin kristallenmesinde değişen fiziksel özellikleri (C_p, yoğunluk, ısıl genleşme ya da iletkenlik vb.) izlemek çok zordur. Dolayısıyla, kristallenmenin ne oranda gerçekleştiğini belirlemek, yani kinetik analizini yapmak da o kadar zordur. SEM görüntülerinden, XRD piklerinin genişlikleri ve kaymalarından ve nötron saçınım eğrilerinden hesaplama gibi yöntemler uygulanmaktaysa da, bu yöntemler, uygulamadaki zorluklar ve hata paylarının yüksekliği nedeniyle yaygın uygulama alanı bulamamışlardır.

DSC piklerinin alanları kullanılarak yapılan hesaplamalar ise son derece kolaydır. Burada şu ilginç noktayı da belirtelim: JMA denklemine göre her hangi bir DSC pikinde, pikin maksimum değerini aldığı zaman ya da sıcaklığa kadarki dönüşüm oranı her zaman için 0.63'tür. Bu bilgi, kinetiği incelenen dönüşümün JMA denklemiyle incelenip incelenemeyeceğini kontrol etmek için kullanılır [39].

İzotermal çalışmaların basitliğinin yanı sıra bazı dezavantajları da vardır:

1. İnceleme süreleri uzundur.
2. Ön ısıtma, numunenin morfoloji ve yapısını değiştirebildiği gibi çekirdeklenmeden tamamıyla kurtulmak genellikle mümkün olmaz. Çünkü pek çok cam sisteminde cam geçiş sıcaklığının 10-20^oC yukarısında çekirdeklenme başlar ve tane büyümesi çekirdeklenmeden çok sonra başlayabilir. Örneğin, Şekil 2.7'de yukarıdaki eğride T_g ile gösterilen cam geçiş sıcaklığı 337^oC'dedir ve kristallenme piki 414 – 449^oC'ler arasındadır. Kısacası tane büyümesi çekirdeklenmeden yaklaşık 60-70^oC sonra başlamıştır. Bu arada çekirdeklenmenin ihmal edilebilir bir seviyede kalması için çok hızlı ısıtma gerekecektir. Ancak bu denli hızlı ısıtma sonucunda numunede ısıl gradyanlar oluşacağı gibi cihaz çok hızlı ısındığı için istenilen sıcaklığın üstüne çıkabilir.
3. Grafikte alttaki eğride görüldüğü gibi, numunede birden çok dönüşüm gerçekleşiyor olabilir. Dinamik (taramalı) bir DSC çalışmasında numune sıcaklığı sürekli artırılarak böyle bir durum (aşağıdaki eğrilerdeki piklerden

olduğu gibi) kolayca anlaşılabilir ancak izotermal çalışmada bunlar fark edilemeyebilir.



Şekil 2.7: 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camı (a) ve 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camının (b) 10 °C/dak.'lık ısıtma hızlarıyla elde edilmiş DTA eğrileri. [40]

Bu nedenlerden ötürü dinamik termal analiz yöntemleri amorf katıların kristallenme kinetiğinin incelenmesinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Ve bu tezde TeO_2-ZnO camlarının kristallenme kinetiğinin incelenmesinde de dinamik termal analiz yöntemleri kullanılmıştır.

2.2.3. Dinamik Termal Analiz Yöntemlerinin Kullanımı

DSC cihazı sabit sıcaklık modunda değil de tarama modunda kullanılarak kristallenme kinetiği dinamik olarak da incelenebilir. Krozeler, ısıtıcı ve dedektörlerin sayesinde sıcaklıkları hep aynı olacak şekilde ısıtılır ve iki malzemeye verilen ısı farkı (dH/dT) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizdirilir. DSC'nin bu şekilde kullanımına tarama (scanning) modu denir.

Dinamik termal analizde DSC'nin yerine bir başka termal analiz yöntemi olan diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi de kullanılabilir. DTA cihazı, DSC cihazından biraz daha basit olup, referans malzeme ve numune aynı ısıtıcı tarafından ısıtılırlar. Dolayısıyla her ikisine de aynı ısı verilmiş olur. İkisi arasında oluşan

sıcaklık farkı referans malzemenin sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizdirilir. q = m C_p ΔT olduğu için, referans malzeme ile numune arasındaki sıcaklık farkı

$$T_r - T_n = \frac{q}{\mathrm{m_r} . \mathrm{C_{p,r}} + \mathrm{m_n} . \mathrm{C_{p,n}}} \tag{2.23}$$

olacaktır. (r ve n indisleri referans ve numuneye ait büyüklükleri göstermektedir.)[3] Kütleler değişmediği için ısı sığalarında bir değişiklik olmadığı müddetçe sıcaklık farkı doğrusal ilerleyecektir. Şekil.2.7'deki grafikte piklerin dışında kalan bölgelerde bu doğrusallık göze çarpmaktadır. Ancak numunede camsı geçiş gibi, ısı sığasının değişmesine neden olan bir olay, ya da kristallenme, ergime gibi egzotermik ya da endotermik bir olay meydana geldiğinde doğrusal ilerleyen sıcaklık farkında bu doğrusallıktan sapmalar ve pikler görülecektir.

DSC'nin tarama modunda elde edilen eğriler ve DTA eğrilerinden kristallenmenin ne oranda gerçekleştiğini alanların oranı yöntemiyle aynı izotermal yöntemde olduğu gibi belirleyebiliriz. Ayrıca referans malzeme hep sabit sıcaklıkta artırıldığından her hangi bir t anındaki sıcaklık

$$T = T_0 + \Phi t \text{ 'dir.} \tag{2.24}$$

Burada T_0 DTA analizine başladığımız ilk sıcaklık (genellikle oda sıcaklığı) ve Φ ısıtma hızıdır. Bu denklemden zaman, $t = T - T_0 / \Phi$ olarak çekilebilir.

DSC ve DTA ile katı malzemelerin dönüşüm kinetiğinin dinamik olarak bulunabilmesi için pek çok analitik yöntem ileri sürülmüştür. Bunun nedeni, dinamik termal analizde, izotermal yöntemde ve JMA denkleminde yapılan bütün ön kabuller geçerli olduğu gibi yeni ön kabuller de yapmak zorunda kalınmasıdır. Bu nedenle pek çok denklem ortaya çıkmıştır. Bu denklemlerin bir tanesi (Ozawa denklemi) hariç hepsi dönüşüm hız sabiti ile aktivasyon enerjisi arasında Arrhenius bağıntısı olduğunu kabul eder. Bundan sonraki kabulleri de hepsinde farklı olduğu için vardıkları sonuçlar (denklemler) farklı farklıdır.

H. Yinnon ve D. R. Uhlmann 1982 yılında, o zamana kadar yaklaşık 20 yıl içinde ortaya atılmış dinamik termal analiz yöntemlerinin bir kritiğini yapmıştır [32]. Takip eden bölümde sözü edilen makalede geçen denklemlerin en yaygın olarak

[3] İleride, bölüm 2.2.4.'te DTA hakkında ayrıntılı bilgi verilecektir.

kullanılanları olan Ozawa, Kissinger ve Augis-Bennet denklemleri, yaptıkları ön kabuller ve bu kabullerin getirdiği sınırlamalarla birlikte açıklanıp, genel olarak dinamik termal analizle amorf malzemelerin kristallenme kinetiğinin incelenmesinde dikkat edilmesi gereken noktalar üzerinde durulacaktır.

2.2.3.1. Ozawa Yöntemi:

Ozawa tarafından ileri sürülen yöntem DSC analizlerinden sadece Avrami Parametresi belirlemek için kullanılır. Ozawa'nın yaptığı aslında, denklem 2.19'daki t (zaman) yerine T- T_0/ Φ yazmaktan ibarettir. Bunun sonucunda

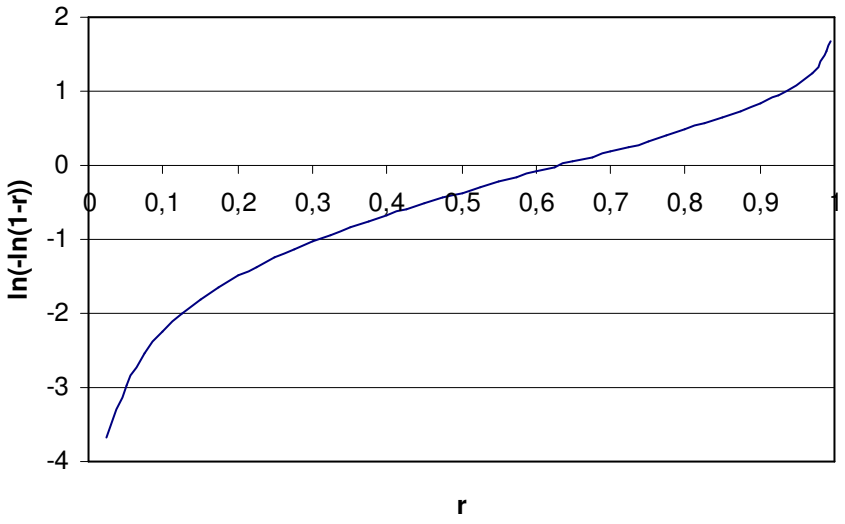
$$\left[\frac{d\ln\left(-\ln(1-r)\right)}{d\ln\Phi}\right]_T = -n \tag{2.25}$$

denklemi elde edilir.

Bu denklemi kullanabilmek için birden çok ısıtma hızında DSC/DTA analizleri yapılır. Hepsindeki kristallenme eğrisini kesen ortak bir sıcaklık belirlenir ve 2.21 eşitliği kullanılarak dönüşmüş kısmın oranı (r) belirlenir. ln(-ln(1-r))'nin Φ'ye göre değişimi çizdirilerek, lineer bir eğri (yani bir doğru) uydurulur. Bu doğrunun eğimi Avrami parametresi n'yi verir.

Bu denklemi kullanırken dikkat edilmesi gereken bir nokta $r < 0.1$ ve $r > 0.9$ olan bölgede hesaplama yapmaktan kaçınmaktır. Çünkü ln(-ln(1-r)) fonksiyonunun Şekil 2.8'de görüldüğü gibi bu bölgede r ile değişimi çok hızlıdır. Zaten 0 ile 1 arasında tanımlı olan bu fonksiyon her iki sınırda da sonsuza gitmektedir. Dolayısıyla ölçüm, hesaplama ve yuvarlamalardan gelen hataların bu bölgede sonuç üzerinde büyük etki olabilir.

Tamamen matematiksel olan bu sınırlama üzerine [33] bir de fiziksel bir sınırlama getirerek $r < 0.4$ olan bölgede çalışılmasını tavsiye edilmiştir. Çünkü JMA modelinde ihmal edilen dönüşmüş bulunan kısımda artık çekirdek oluşmayacağını hesaba katmamaktadır; ve bu kabul r'nin yüksek değerlerinde problemlere sebep olabilir.



Şekil 2.8 : ln(-ln(1-r)) fonksiyonunun r ile değişimi

Ozawa denkleminin sadece kristallerin kaç boyutta büyüdüğünü belirlemesi ve diğer önemli kinetik parametre olan aktivasyon enerjisini hesaplamakta kullanılamaması başka yöntemlere/denklemlere ihtiyaç doğurmaktadır.

2.2.3.2. Kissinger Yöntemi

Kissinger, katı → katı + gaz şeklinde formüle edilebilecek birinci dereceden kimyasal reaksiyonların kinetiğini DTA ile incelemiştir. Reaksiyon 1. dereceden olduğu için

$$\frac{dr}{dt} = k(1-r)\text{'}$$

dir ve reaksiyon hız sabiti k'nın sıcaklıkla Arrhenius bağıntısına göre değiştiği kabul edilmektedir. Bu noktadan sonra Kissinger şu varsayımda bulunmuştur: DTA eğrisindeki maksimum sıcaklık farkı, reaksiyon hızının maksimum olduğu ana denk gelir. Bu andaki sıcaklık farkı T_p ile gösterilirse

$\frac{d^2r}{dt^2}\Big|_{T=T_p} = 0$ olur. Kissinger buradan

$$\frac{d\left(\ln \Phi / T_p^{\,2}\right)}{d\left(1/T_p\right)} = -\frac{E}{R} \qquad (2.26)$$

denklemine varmıştır. Bu denklemde R, evrensel gaz sabitidir.

Bu denklemi kullanmak için değişik ısıtma hızlarında DTA/DSC eğrileri elde edilir. Her bir eğrideki kristallenme pikinin maksimum değeri aldığı sıcaklık T_p değerini verir. Daha önce de belirttiğimiz gibi ısıtma hızı yükseldikçe T_p değeri yüksek sıcaklıklara kayar. Eğer $\ln\Phi/ T_p^2$, $1/ T_p$'ye göre en iyi doğru uydurularak çizdirilirse, bu doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi E hesaplanır.

Kissinger denkleminin, 1. dereceden kimyasal reaksiyonların kinetik analizi için türetilmiş olduğu göz önüne alınınca bu denklemin amorf malzemelerin kristallenme kinetiğinin incelenmesinde kullanılmasının bilimsel temelinin zayıf olduğu görülecektir. Nitekim Bölüm 2.2.1'de kristallenme aktivasyon enerjisinin Avrami parametresine, yani kristallerin büyüme mekanizmasına bağlı olduğu gösterilmiştir.

2.2.3.3. Diferansiyel Yöntemler

Denklem 2.17'nin zamana göre türevini aldıktan sonra

$$dr/dt= (1-r)\, n\, K^n\, t^{n-1}\, (1+at);\quad a=\Phi E / RT \qquad (2.27)$$

denklemine ulaşılır. Bu denklem üzerinde bazı yaklaşıklıklar kabul ederek ilerleyen yöntemlere diferansiyel yöntemler denir. Yinnon ve Uhlmann'ın makalesinde geçen diferansiyel yöntemlerden bir tanesi (Augis-Bennett yöntemi) hariç hepsi bu noktadan sonra $E/RT << 1$ yaklaşımını yapar ve yukarıdaki denklemi

$$dr/dt= (1-r)\, n\, K^n\, t^{n-1} \qquad (2.28)$$

durumuna sadeleştirirler. Oysa ki camların kristallenme aşamalarının efektif bir aktivasyon enerjisi olarak görülen E, genellikle bir kaç yüz kJ/mol'lük değerler alır ki bu, kabul edilen yaklaşımın tam tersinin ($E / RT >> 1$) geçerli olması demektir. O nedenle makalede adı geçen Piloyan – Borchardt Yöntemi,

Coats – Redfern – Sestak Yöntemi,

Ozawa – Chen Yöntemi ve

Takhor Yönteminin kullanılması tamamen sağlıksız olup, elde edilen E değerleri kabul edilebilir olsa bile bu tamamen bir rastlantı sonucu olacaktır [32].

2.1.3.4. Augis – Bennett Yöntemi

Diferansiyel yöntemlerden biri olan Augis – Bennett yöntemini, diğer tüm yöntemlerden ayıran özelliği yukarıda adı geçen denklemlerin yaptığı E/RT << 1 yaklaşıklığını yapmamasıdır. Augis ve Bennett Denklem 2.17'deki Kt yerine, K'yi Arrhenius Denklemine uyan bir hız sabiti varsayarak

$$\mathrm{Kt} = \nu\ t \exp\left(\frac{-\Delta E}{R(T_0 + \alpha t)}\right)$$

ifadesini kullanmışlar ve dönüşüm hızının maksimum olduğu noktanın, DTA pikinin maksimumu olduğunu varsaymışlardır. Daha sonra ise

$$\frac{E(T_p - T_0)}{RT_p^{\,2}} >> 1 \qquad (2.29)$$

yaklaşıklığını yapıp

$$\ln K + \ln\left(T_p - T_0 \middle/ \Phi\right) = \frac{E}{RT_p} \qquad (2.30)$$

denklemine ulaşmışlardır.

Bu denklemde, R gaz sabiti, T^p kristallenme pik sıcaklığı ve T_0 başlangıç sıcaklığıdır.

Buna göre, kristallenmesi incelenecek amorf katının birden çok ısıtma hızında DSC/DTA taramaları yapılır. Elde edilen her bir eğri için piklerdeki değişimin maksimum olduğu T_p değerleri bulunur. $\ln(T_p\text{-}T_0 / \Phi)$ değerleri $(1/T_p)$ 'ye göre en iyi doğru uydurularak çizdirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden E hesaplanır [50].

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

$$n = \frac{2{,}5RT_p^{\,2}}{\Delta TE} \qquad (2.31)$$

Bu denklemde ΔT ifadesi, kristallenme egzoterminin orta yüksekliğindeki genişliğidir.

2.2.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Katıların kristallenme kinetiğinin incelenmesinde diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminin kullanılabileceği daha önce belirtilmişti. Gerçekten de birçok kimyasal ve fiziksel değişimin belirlenmesinde hızlı bir analitik cihaz olarak görülen DTA tekniği günümüzde yerbilimciler, seramik ve metalurjistler tarafından yoğun olarak kullanılmaktadır.

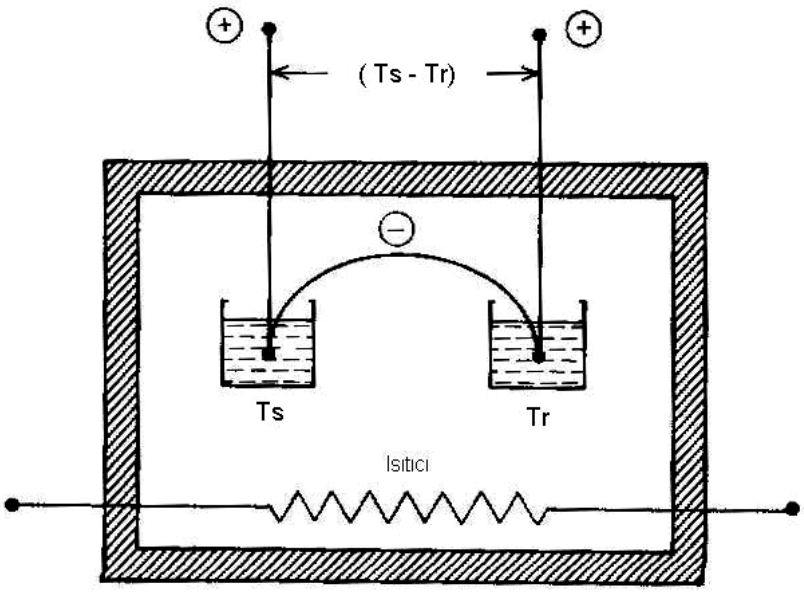
Faz geçişlerinin incelenmesi, faz diyagramlarının oluşturulması, cam geçiş, ergime, ısı kapasitesi, buhar-basıncı, buharlaşma-ısısı, süblimasyon-ısısı, Curie sıcaklığı ve ayrışma sıcaklıkları gibi malzeme karakteristiklerinin belirlenmesi DTA'nın başlıca kullanım alanlarından bazılarıdır. DTA, camlarda kristallenme kinetiğini incelemek ve kristallenme aktivasyon enerjisini belirlemek için de yaygın olarak kullanılmaktadır [41].

DTA ile analiz, test edilecek madde ile referans olarak kullanılan inert bir maddenin (kalsine edilmiş kaolen veya α-Al_2O_3) kapalı bir yerde birlikte ısıtılmaları sırasında, aralarındaki ısı farkının kaydedilmesi esasına dayanır. İki malzeme (numune ve referans malzeme) arasındaki bu sıcaklık farkı, numunenin, referans malzemenin ya da fırın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Bu kimyasal veya fiziksel değişimler sırasında oluşan sıcaklık değişimleri Şekil 2.9'da gösterildiği gibi iki ucu birer malzemenin içinde bulunduğu hücreye temas ettirilmiş ısılçiftle ölçülür. Isılçiftin verdiği değer hep iki maddenin sıcaklık farkı olduğu için bu yönteme "*Diferansiyel"* denilmiştir. Bu teknikte sıcaklığı belirleyen ısılçiftler birbirleriyle karşılaştırıldıklarından, uygun voltaj yükseltme cihazları ile Ts ve Tr arasındaki küçük sıcaklık değişimleri belirlenebilmekte ve küçük miktarlardaki (μg civarlarına kadar) numuneler için analiz yapılabilmektedir [41].

Numunede ısı alış-verişine neden olacak bir olay gerçekleşmediği müddetçe referans malzemeyle arasındaki sıcaklık farkı düz bir çizgi şeklinde ilerler. Ancak numunede faz dönüşümü, ergime, kristal yapı değişimi, kaynama, süblimasyon, buharlaşma, dehidratasyon tepkimeleri, çözüşme veya ayrışma tepkimeleri, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları, kristal kafes yapısının bozulması ve diğer kimyasal tepkimelerden her hangi biri gerçekleşmeye başlarsa, sıcaklık farkı düz bir çizgiden sapacak ve pikler oluşturacaktır.

Bu piklerin sapma yönü, test maddesi içerisinde oluşan ısıl reaksiyonun egzotermik veya endotermik olduğunu gösterir [42]. Genel olarak; faz dönüşümleri, dehidratasyon, redüksiyon ve bazı ayrışma tepkimeleri endotermik etkileri meydana getirirken kristallenme, oksidasyon ve diğer bazı ayrışma tepkimeleri ise egzotermik etkileri oluşturur.



Şekil 2.9: Temel DTA sistemi

DTA eğrilerindeki piklerin yeri, şekli ve sayısı tepkimelerin nitel incelemesinde kullanılırken pik altındaki alanlar, tepkime entalpisiyle ilgili olduklarından, nicel hesaplarda kullanılır.

Diferansiyel termal analiz yönteminde sonuçlar ölçüm şartlarından ve numunenin fiziksel özelliklerinden çok etkilenirler. Bu nedenle fırın atmosferi, numune-tutucunun malzemesi ve geometrisi, termoçift bağlantısının boyutları, termoçiftin numunedeki yeri ve cihazın hassaslık ayarı gibi cihaza bağlı özellikler ile toz numunenin tane büyüklüğü, miktarı ve krozeye konma biçimi gibi deneysel faktörler bütün numuneler için aynı olmalıdır.

DTA içindeki şartlar ile tepkimelerin gerçek ortamlarındaki şartlar genellikle farklıdır. DTA'daki hazne içine ince taneli bir toz olarak konulan malzemedeki ısı transferi ve difüzyon faktörleri, aynı malzemenin yığın halindekinden farklı olabilir. Bu farklılığın önemli sonuçları olup olmayacağı, değişik boylardaki tanelerle yapılan çalışmalarla ortaya çıkarılabilir.

Tepkime hakkında başka bilgiler de edinilmesi amacıyla, DTA tekniği genelde X-ışınları kırınımı, dilatometre, TG, elektriksel iletkenlik ve diğer tekniklerle bir arada kullanılır. Camların kristallenme kinetiği çalışmalarında da özellikle Avrami parametresinin hesaplanmasında hata payı genellikle yüksek olduğu için [43] kristallerin büyüme boyutları SEM/TEM vb. ile belirlenerek sağlama yapılmalıdır. Bu tezde de DTA çalışmaları, X ışınları kırınımı ve elektron mikroskobu incelemeleri ile desteklenmiştir.

2.3. X-Işınları Kırınımı ile Malzeme Karakterizasyonu

X-ışınları elektromanyetik dalgaların, yüksek enerji ve düşük dalgaboyuna sahip olan bir çeşididirler. Elektromanyetik dalga spektrumunda gama ışınları ile mor ötesi dalgalar arasında bulunurlar.

Kristal yapılı bir malzeme içindeki atomlardan saçılarak oluşturdukları kırınım paternleri, o kristalin yapısına ait bilgiler verdiğinden, katı malzemelerin karakterizasyonunda önemli bir yerleri vardır.

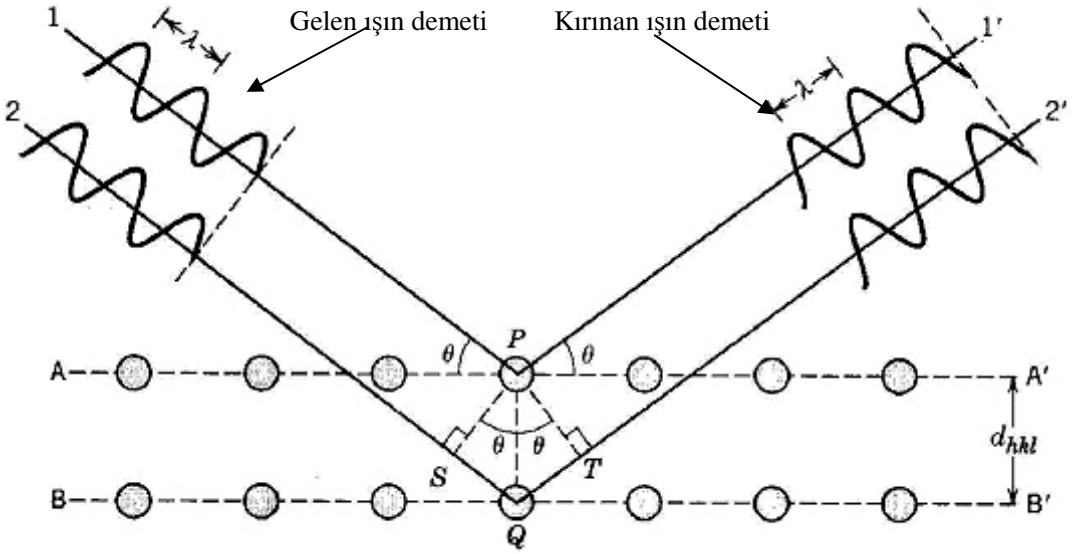
X ışınları katı bir malzemeye çarptığında bu ışınların bir kısmı yolları üzerinde bulunan atom çekirdekleri ve özellikle elektronlar tarafından her yönde saçılıma uğratılırlar. Bu saçılım sırasında bazı yönlerde ışınlar birbirini güçlendirir. Bunun nedeni x-ışınlarının, atomların oluşturduğu kristal düzlemlerinden yansıyarak yapıcı girişim oluşturabilmeleridir. Kuşkusuz bunun için dalgaboyu atom düzlemleri arasındaki mesafe ile aynı mertebede olan x-ışınları kullanılmalıdır.

Yüksek atom numaralı metal hedefler yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde karakteristik x-ışınları salarlar. Bu ışınlar, iç atomik yörüngedeki elektronların yer değiştirmesinden kaynaklanır. Şöyle ki hedef malzemenin bir atomunun iç yörüngesindeki bir elektronu, elektron demetindeki bir elektronun çarpmasıyla kopup uzaklaştığında, yeri daha üstteki bir elektron tarafından doldurulur. Bu ikinci geçiş sırasında atomun iki seviyesi arasındaki enerji farkı kadar enerjiye sahip olan bir elektromanyetik ışıma gerçekleşir. X-ışınları kırınım analizlerinde genellikle molibden (0.7 ^{0}A), bakır (1.54 ^{0}A), kobalt (1.8 ^{0}A) ve krom (2.3 ^{0}A) kullanılır. Özellikle bakır ve molibden bir hayli keskin ışıma piklerine sahip oldukları için çok tercih edilirler. Hedeften ve elektron demetinden saçılan diğer tüm

x-ışınları filtrelerle emilerek, dalgaboyu belirli bu ışınlar hedef malzeme üzerine düşürülür.

X-ışınlarının kristal yapısına özel kırınım paternleri oluşturmasını anlamak için x-ışınlarının atom düzlemlerinden yansıyarak oluşturdukları kırınım olayını incelemek gerekmektedir.

Monokromatik x-ışınları mükemmel bir kafes yapısına sahip olan bir kristale gönderildiğinde oluşan olay Şekil 2.10'daki gibi gösterilebilir:



Şekil 2.10 : X-ışınlarının atom düzlemlerinden kırınımı.[28]

Atomlar üzerine gelen x-ışınlarını her yönde saçarlar. Ancak bir x-ışını demetinin şekildeki A-A′ ve B-B′ gibi iki paralel atom düzleminden gösterildiği gibi yansıması için iki atom düzleminden yansıyan ışınların katettikleri yol arasındaki farkın, ışınların dalgaboyunun (λ) bir tam katı olması gerekmektedir. Şekilde gösterilen iki ışın arasındaki yol farkı SQ+QT'ye eşittir. Dolayısıyla kırınım şartı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$p\lambda = SQ + QT \tag{2.32}$$

λ, x-ışınlarının dalgaboyu ve p yansımanın derecesini ifade eden ve 1,2,3 gibi tam sayı değerleri alabilen bir katsayıdır. SQ ve QT mesafeleri birbirine eşittir ve bunların atom düzlemleri arasındaki mesafe (d_{hkl}) ile aralarındaki bağıntı kolayca çıkarılabilir.

$$n\lambda = d_{hkl} \operatorname{Sin}\Theta + d_{hkl} \operatorname{Sin}\Theta = 2\, d_{hkl} \operatorname{Sin}\Theta \qquad (2.33)$$

Bu denklemdeki h,k,l indisleri kristal düzlemlerini belirtmede kullanılan Miller indisleridir ve Θ açısı da x-ışınları ile kristal düzlemi arasındaki açıdır. Bu eşitlik kırınımın gerçekleşme koşulu olup, Bragg Kanunu olarak bilinir. Böylece x-ışınının dalga boyu ve geliş ya da yansıma açısı bilinirse, ki ileride açıklanacağı gibi bu gayet kolaydır, atomlar arası mesafeler hesaplanabilir. Buradan kristalin birim hücresinin boyutlarının hesaplanmasına geçilir. Şöyle ki, iki paralel ardışık düzlem arasındaki uzaklık, latis parametrelerinin yansıra Miller indislerinin (h,k,l) de bir fonksiyonudur. Örneğin latis sabiti a'ya eşit olan kübik simetrili kristal yapılar için:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad (2.34)$$

Bragg kanunu gerçek kristallerden x-ışını kırınımı için gereklidir ancak yeterli bir koşul değildir. Yalnızca atomları köşelerde yer alan birim hücreler için kırınımın ne zaman oluşacağını belirler. Diğer konumlardaki (örneğin birim hücre yüzeyinde ve içerisindeki) atomlar ayrı saçınım merkezleri görevi görerek belirli Bragg açılarından faz dışı saçınım yapabilirler. Sonuç olarak Bragg kanununa göre gerçekleşmesi gereken kırınımlar gerçekleşmeyebilir; yeni kırınım şartları ortaya çıkabilir. Örneğin cisim merkezli küp kristal yapısında kırınımın oluşması için h+k+l toplamı çift sayı olmalıdır. Yüzey merkezli küp yapısı için ise h, k ve l'nin tamamı tek veya çift olmalıdır. Ayrıca atomların birim hücredeki dizilimleri kırınım piklerinin bağıl şiddetlerini belirler. Sonuç olarak numune üzerine yollanan ve dalga boyu bilinen bir ışınım numune tarafından kırınıma uğratıldığında oluşan kırınım açıları ölçülebilir ve Bragg Kanunu'ndan yararlanılarak numunenin düzlemler arası d_{hkl} mesafeleri hesaplanabilir. Atomların birim hücrede nasıl yerleştikleri ve atomlar arası uzaklık ve açılar bulunabilir.

Buradan çıkan başka bir önemli sonuç ise her kristalin malzemenin kendine özel bir x-ışını kırınımı paterni olduğudur. Çünkü aynı kristal yapısına sahip farklı atomlar arasındaki uzaklıkların ve dolayısıyla d_{hkl} değerlerinin aynı olması mümkün değildir. d_{hkl} mesafeleri dizisi ile beraber kırınım piklerinin bağıl şiddetlerinin de karşılaştırılması, bir maddenin tanınmasında çok etkili bir yöntemdir. Böylece x-ışınları kırınım paterni kristal yapılı bir malzeme için bir çeşit parmak izi niteliğindedir ve böyle bir malzemeyi belirlemekte kullanılabilir.

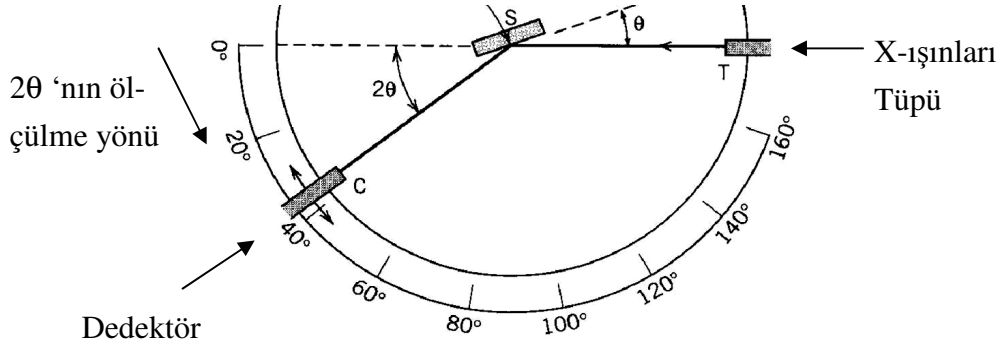
X-ışınları kırınımının bu ikinci amaçlı kullanımı için malzemeden elde edilen x-ışınları kırınım spektrumunun önceden kaydedilmiş kırınım spektrumlarıyla karşılaştırılması gerekir. Bu nedenle bir veri tabanına ihtiyaç vardır. JCPDS "Joint Committee on Powder Diffraction Standarts bu veri tabanlarının tüm dünyada en çok kullanılanıdır. 2004 yılı itibariyle 163,835 adet farklı kristal yapılı maddenin, minerallerin, alaşımların, bileşiklerin her birisi için x-ışını kırınım bilgileri bulunmaktadır. Bu tezde de adı geçen veri tabanının 1999 sürümlü "2.15" Versiyonundan [44] yararlanılmıştır. Bu veritabanında tarama bilgisayar ortamında, Philips firmasının "X'Pert Identity" yazılımı aracılığıyla da yapılabilmektedir.

2.3.1. Toz Kırınımı Teknikleri

Eğer monokromatik x-ışınları bir tek kristal üzerine sabit açıyla gelirse, bir ya da iki açıda kırınım gözlenir. Bütün kristal düzlemlerini ortaya çıkarmak için numuneyi döndürerek ışınların gelme açısını değiştirme yöntemi kullanılırsa da bu yöntem ışınların bir fotoğraf filmi üzerine kaydedildiği sistemler için uygundur. Film üzerinde ölçümler yaparak kırınım açılarının belirlenmesi ise zaman alıcı olduğu gibi ölçüm hatalarına da açıktır.

Dolayısıyla daha pratik ve hata ihtimali düşük bir ölçüm yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemin temeli toz numune kullanmadır. Tane boyutları 40-50μm olan bir kaç gramlık bir toz numunede kristal tanecikleri hemen hemen bütün yönlere eşite yakın bir dağılımla yönelmişlerdir. Toz numune döndürülürse, eşit dağılım kesin olarak gerçekleşir. Dolayısıyla her kristal düzlemi için çok sayıda tanecikte Bragg şartı sağlanır. Böyle bir numuneden saçılan x-ışınları numuneyle aynı eksen etrafında döndürülen bir dedektörle rahatça toplanabilir.

X-ışınları kırınımı cihazlarına 'X-ışınları difraktometresi' denir. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, bir toz difraktometrede numune etrafında dönecek şekilde, bir kol üzerinde hareketli bir dedektör bulunur. Numune yassı bir düzlem olup, dedektör ile aynı eksen (O noktası) etrafında (sayfa düzlemine dik olarak) döner. Numune, x ışını kaynağı ve dedektör tamamen eş düzlemlidir. Bu geometride dedektörün dönme hızı, numunenin dönme hızının iki katı olur. Bundan dolayı numune yüzeyi gelen ve kırınıma uğrayan demetlerle θ açısı yapıyorsa dedektör bu demet ile her zaman 2θ açısı yapar. 2θ, kırınım açısı olarak tanımlanır. Dedektör sabit açısal hızla ilerledikçe, kırınmış ışının şiddeti 2θ'nın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.



Şekil 2.11: Bir x-ışını difraktometresinin şematik görünümü. T : x-ışını kaynağı, S : numune, C : detektör ve O : numune ve dedektörün, çevresinde döndüğü eksen [45].

2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, nanometre boyutlarında çözünürlükle görüntü alınmasını sağlayan bir cihazdır. Bu cihazda incelenecek alana çapı çok küçük bir elektron demeti gönderilmektedir. Yüksek elektrik alanla ivmelendirilen elektronlar genellikle 10-30 keV enerjilere çıkarlar ve De Broglie dalgaboyları çok küçük olduğundan ışığa göre çok küçük noktalara odaklanırlar: 4nm çözünürlükle 300,000 büyütme. Alan emisyonlu elektron tabancaları çözünürlüğün 1nm'ye kadar ulaşmasını sağlamışsa da, bu değerler çok yüksek kontrast veren bazı standart numunelerde elde edilebilir. 150,000 katlık büyütmeler pratikte ulaşılabilen en yüksek büyütmelerdir [46].

Büyütmenin yanısıra taramalı elektron mikroskoplarında, aynı büyütmede optik mikroskoplara göre odak derinlikleri de çok yüksektir. Örneğin 1000 büyütmede optik mikroskobun odak derinliği 0.1 μm iken, elektron mikroskobununki 30 μm'dir. Dolayısıyla optik büyütmelerde topografik yapılar taramalı elektron mikroskobunda daha iyi gözlemlenir.

Taramalı elektron mikroskoplarında (SEM) elektromanyetik lensler kullanılır. Fakat lenslerin hiç biri görüntüleme sisteminin bir parçası değildir. Sadece elektron demetini numune üzerinde küçük bir alana odaklamak için kullanılırlar. SEM'deki büyütme ekranda görülen görüntünün numune üzerinde taranan alana oranıdır. Daha yüksek büyütmeye çıkmak, sadece daha küçük bir alanı taramak demektir; lenslerin odaklaması değiştirilmez. Elektron mikroskobunun, optik mikroskoptan önemli bir temel farkı da budur.

SEM'lerde elektron demeti, seçilen bir noktaya odaklanabilir ya da belirlenen bir alanı taraması sağlanabilir. Elektron demeti numune yüzeyine çarptığında oluşan sinyaller; ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları, karakteristik X-ışınları ve çeşitli enerji seviyelerine ait fotonlardan gelir. Görüntüleme açışından en önemli sinyaller ikincil ve geri saçılan elektronlardır. Numune yüzeyinin elektron demeti tarafından taranması sırasında yüzey topografyasındaki değişiklikler nedeniyle bu iki sinyalde de değişiklikler olur [47]. Diğer sinyaller ise numunenin bileşimi, yüzey topografisi ve benzer özellikleri hakkında da bilgi edinmeye olanak sağlarlar. Dolayısıyla SEM, sadece bir görüntüleme cihazı değildir.

Birincil elektronların ve daha sonra numuneden saçılan elektronların, enerjilerini havadaki moleküllerle çarpışma yolu ile çabuk kaybetmeleri nedeniyle elektron-optik kolonu ve cihazda numune konan kısmın basıncının 10^{-4} torr'dan daha düşük olması gereklidir. SEM incelemeleri genellikle ultra-yüksek vakumda yapılır.

Taramalı elektron mikroskobu, SEM, katı cisimlerin mikroyapı incelemesi ve analizi için en kullanışlı cihazlardan birisidir. SEM'de incelenecek numunelerde aranan koşullar vakumda bozulmamaları, vakumu bozmamaları ve iletken olmalarıdır. Yalıtkan numuneler, üzerlerine iletken bir ince film kaplanıp, topraklanmaları sağlanarak incelenirler.

2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobunda Görüntüleme

Gelen elektron demeti numune yüzeyine çarptığında numune atomlarının çekirdek ve elektronları ile oldukça karmaşık birçok etkileşim gerçekleşir. Bu etkileşimler sonucu elektronlardan başka parçacıkların da yayınlanabileceği daha önce belirtilmişti. Yayınlanan elektronlar temel olarak enerji kaybedip kaybetmemelerine göre ikiye ayrılabilir.

Elastik etkileşimde numuneye çarpan elektronların bir kısmının hareket doğrultusu numune atomlarının çekirdeği tarafından değiştirilir ve elektronlar tekrar numune yüzeyinden orjinal enerjilerine yakın bir enerji ile çıkarlar. Bu çeşit etkileşim sonucunda numune yüzeyinden çıkan elektronlara geri saçılan elektronlar ve bunlardan faydalanılarak elde edilen görüntüye de geri saçılan elektron görüntüsü (BEI) denir. Oluşan görüntü numune yüzeyinin üç boyutlu görüntüsü olup, kırılma yüzeyleri ile ince yapıların incelenmesinde kullanılır. Birincil elektron sayısı elementlerin atom numarasına bağlıdır. Atom numarası (Z) arttıkça birincil elektron

sayısı da yükselir. Bu sebeple birincil elektronlardan elde edilen görüntü atom numarası kontrastı verir ve numune yüzeyindeki değişik kompozisyonlu bölgeler hakkında bilgi edinilebilir [47].

İkinci bir etkileşim şekli, elastik olmayan etkileşim şeklidir. Bu çeşit etkileşimde numuneye çarpan elektronlar, numune atomlarının yörünge elektronları ile enerji alışverişinde bulunur. Numuneye çarpan elektronlar enerjilerinin bir kısmını yörünge elektronlarına verir. Eğer bu enerji transferi belirli bir enerji seviyesinde bulunan yörünge elektronunun iyonizasyon enerjisine eşit veya daha fazla ise elektron yörüngesinden kopar ve numune içinden yüzeye doğru yayınır. Bu tip elektronlara ikincil elektron denir.

İkincil elektronların enerjisi düşük olup (<50 eV), genellikle 2-5eV arasında yüksek bir dağılım gösterir. Bu elektronlar sintilatöre uygulanan pozitif potansiyel bir ile numune yüzeyinden toplanıp, görüntü elde edilmede kullanılır. Bu tip görüntüye ikincil elektron görüntüsü (SEI) denir. [47] SEM deki standart bir görüntünün büyük kısmı ikincil elektronlarca oluşturulur [48]. Bu tezde de, incelenen numunelerin ikincil elektron görüntüleri alınmıştır.

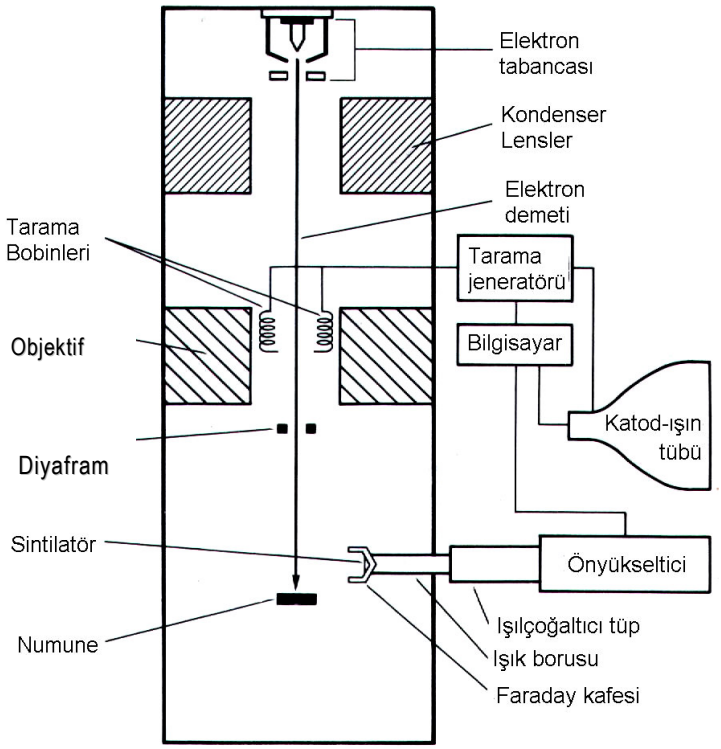
İkincil elektronlar, numune yüzeyinin ancak 5-50 °A derininden geldiği ve miktarları da numunenin yüzey topoğrafyasına bağlı olduğundan, elde edilen görüntü yüksek çözünürlüklü topoğrafik görüntü olur. Şöyle ki elektron demeti yüzeyde bir tepe üzerindeyken oldukça fazla sayıda ikincil elektronlar dedektöre yönlendirilebilir. Bu durum da dedektörde büyük bir voltaj doğurarak ekran yüzeyinde parlak bir kısım oluşturur. Elektron demeti numune üzerinde bir çukura yönelirse, saçılan elektronların çok azı dedektörce yakalanabilir ve ekran üzerinde siyah bir nokta oluşur. Bir SEM görüntüsü, numune topografisini ifade eden farklı şiddetli binlerce noktadan oluşur [48].

2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobunun Yapısı

Bir SEM sistemini, elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilim uygulanan anot plakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser ve objektif lensler, demet çapını sınırlamakta kullanılan diyaframlar ve demetin numune yüzeyini taramasını sağlayan tarama bobinleri oluşturur. Bu parçalara ek olarak elde edilen görüntüyü kaydetmek için fotoğraf makinesi veya bilgisayar bulunur. Kimyasal analiz için enerji dağılımlı veya

dalgaboyu dağılımlı x-ışınları dedektörleri de sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Böylece numunenin görüntüsünün yanında, bileşimle ilgili bilgiler de aynı zamanda elde edilebilmektedir [47].

Taramalı Elektron mikroskobuna ait bir şematik çizim Şekil 2.12'de verilmiştir. Mikroskop kolonunun en üstünde elektron kaynağı olan elektron tabancası bulunur. Elektron tabancalarının elektron üretme mekanizmaları değişmekle beraber, en çok kullanılanı ısıtılan bir filamandan termiyonik salınımla yapılanıdır [47,49].



Şekil 2.12: Taramalı elektron mikroskobu yapısı. [48]

Filaman'dan yaklaşık 6 mm uzaklıktaki anoda uygulanan ve 30 kV'a kadar değişen voltaj, elektronları kolondan aşağı doğru ivmelendirir. Kolondan aşağı doğru hareket eden elektronlar, bir demet şeklinde genellikle üç elektromanyetik lensten ve çeşitli diyaframlardan geçer. "Kondenser lens" denilen ilk iki mercek elektron akımının çapını küçültmeye yarar. Elektron demetinin çapı, cihazın çözme gücünü belirler. Demet çapı küçüldükçe cihazın çözme gücü de o kadar yükselir. Cihazın en yüksek çözme gücünde (~50 °A), demet çapı da yaklaşık 50 °A mertebesindedir. "Objektif lens" denilen üçüncü mercek de elektron akımının numune üzerine odaklanmasını sağlar. Bu mercekle odaklanan elektron demeti bir tarama jeneratörü ile numune üzerine taratılır [47].

Elektron demeti numuneye çarptıktan sonra numuneden saçılan elektronlar dedektör tarafından toplanarak voltaj sinyaline çevrilir. Güçlendirilen bu sinyal daha sonra katod ışın tüpü aracılığıyla floresan ekran üzerinde parlak ve karanlık noktalar oluşturur.

2.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobunda Kimyasal Analiz

10-30 kilovolt enerjiye sahip elektronlar numuneye çarptıklarında açığa çıkan parçacık ve kuantalar arasında x-ışınları da bulunduğu daha önce belirtilmişti. Bu x-ışınları atomların iç kabuklarındaki elektronların koparılıp, yerlerinin daha üstteki elektronlarca doldurulması ile salınır. Dolayısıyla numunede bulunan atomların karakteristiğidir ve numunelerin kompozisyonu hakkında bilgi elde etmemizi sağlarlar. Böylece kimyasal analiz malzeme üzerinde istenen çok küçük bir kısmında gerçekleştirilebilir; görüntüleme ile eşzamanlı yapılabilir.

Geleneksel olarak kullanılan kimyasal ve spektroskopik analiz yöntemleri bunu gerçekleştiremediklerinden dolayı katı malzemelerin karakterizasyonunda elektron mikroskobunda kimyasal analiz tekniği büyük önem kazanmıştır.

Numuneden salınan x-ışınları spektrumundan iki tür bilgi elde edilir:

1. Karakteristik x-ışınlarının dalga boyu veya enerjisi ölçülerek numunede nitel olarak hangi elementlerin bulunduğu saptanabilir.
2. Bir element tarafından birim zamanda saçılan x-ışınlarının miktarı saptanarak o elementten ne kadar mevcut olduğu nicel olarak bulunabilir.

X-ışınlarının SEM' de analiz edilebileceği hacim yaklaşık 1 μm^3'tür. Bu hacim üretilen x-ışınlarının enerjisine de bağlıdır. Analiz edilen numune miktarı ve elde edilen x-ışınları seviyesi temel olarak şunlara bağlıdır.

(a) Elektron demetinin enerjisine

(b) Çalışılan x-ışınının enerji ve dalga boyuna

(c) Atomik ağırlığa. Küçük atom numaralı atomlar belirgin derecede x-ışını üretmedikleri için bu yöntemle nicel analizleri yapılamaz. Bu da x-ışınlarıyla kimyasal analiz yönteminin en zayıf yanıdır.

Taramalı elektron mikroskopisinde bir noktanın analizinin yanısıra belirlenen bir alan ya da çizgi taranarak ortalama kimyasal analiz de yapılabilir. Böyle bir taramayla element haritası da çıkarılabilir.

Bu tezde de görüntülenen kristal taneciklerinden nokta analizleri yapılarak kimyasal kompozisyonları belirlenmiş ve bu bilgi x-ışınları kırınımı yönteminden gelen bilgilerle birleştirilip, kristallerin ne olduğu kesin bir biçimde belirlenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

Teze konu olan ilk çalışma kapsamında Tm_2O_3 katkı oranı farklı beş tellürit camı numunesi hazırlandı. Bunların her birinde matris kompozisyonu %75mol TeO_2 + %25mol $CdCl_2$ olup, içlerine %0.05, 0.1, 0.25, 0.5 ve 1 molar oranlarında Tm_2O_3 katkılanmıştır. Numuneler, Aldrich (TeO_2 ve $CdCl_2$, %99.99 saflıkta) ve Sigma (Tm_2O_3, 99.9% saflıkta) Kimyasal firmalarının toz ürünleri kullanılarak hazırlandı.

Her bir numune için, toplamı 4.5 gr. civarında olacak şekilde toz karışım hazırlandı ve iyice karıştırıldı. Karışım daha sonra bir platin (Pt) kroze içinde, Crystallox-üç bölgeli elektrikli Bridgman fırını içinde hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızıyla artırılarak 850°C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta ergimiş halde bulunan karışım 30 dakika tutulduktan sonra fırından çıkarılarak, oda sıcaklığındaki bir paslanmaz çelik kalıba bastırılarak cam numune oluşturuldu.

20x10x2mm boyutlarındaki cam numuneler genellikle tek parça elde edilemedi. Bu parçalar içinde uygun boya ve paralel yüzeylere sahip olanlar spektroskopik ölçümler için seçildi. Cam yüzeyinde soğuma sırasında oluşan engebeli yapı, bir cam tabla üzerinde kaba silisyum tozu kullanılarak giderildikten sonra yüzey, gerdirilmiş çuha üzerinde 1μm'luk elmas tozu kullanarak parlatıldı.

İkinci çalışma içinse, 3 farklı kompozisyonda cam numuneler üretildi. Bunların kompozisyonları aşağıdaki gibiydi:

%60 mol TeO_2 + %40 mol ZnO

%70 mol TeO_2 + %30 mol ZnO

%80 mol TeO_2 + %20 mol ZnO

Numuneler, Chempur Kimyasal Şirketi'nin yüksek saflıktaki (%99,995) TeO_2 ve ZnO tozlarından elde edildi. Tozlar moleküler ağırlıkları ve kompozisyon oranlarına göre karıştırılarak, her bir numune için toplamda yaklaşık 5 gr. karışım hazırlandı. Hazırlanan karışımlar bu sefer kapaklı bir platin (Pt) kroze içinde, ve Carbolite

markalı bir elektrikli fırın içinde, yine hava ortamında 10°C/dk ısıtma hızıyla artırılarak 800°C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta ergimiş halde bulunan karışımlar 60 dakika tutulduktan sonra fırından çıkarılarak, 150^{o}C'ye ısıtılmış bir paslanmaz çelik kalıba bastırıldı. Bu şekilde oluşturulan cam numuneler tek parça halinde kalıptan çıkarıldı.

3.2 Kullanılan Yöntem ve Deneysel Düzenekler

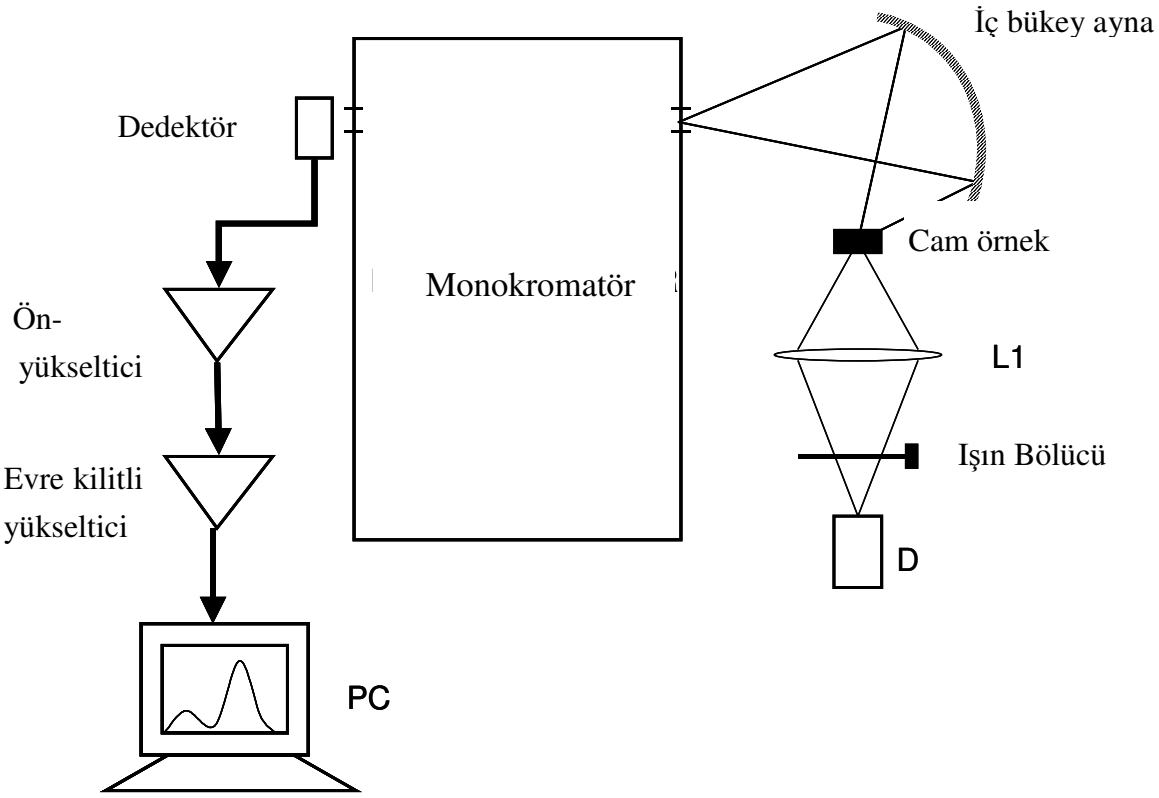
3.2.1 Optik Ölçümler

Hazırlanan cam numunelerin morötesi-görünür-yakın kızılaltı (UV/VIS/NIR) soğurma ve floresans spektrumları alındı. Bu çalışmalar Koç Üniversitesi Lazer Araştırma Laboratuarında gerçekleştirildi.

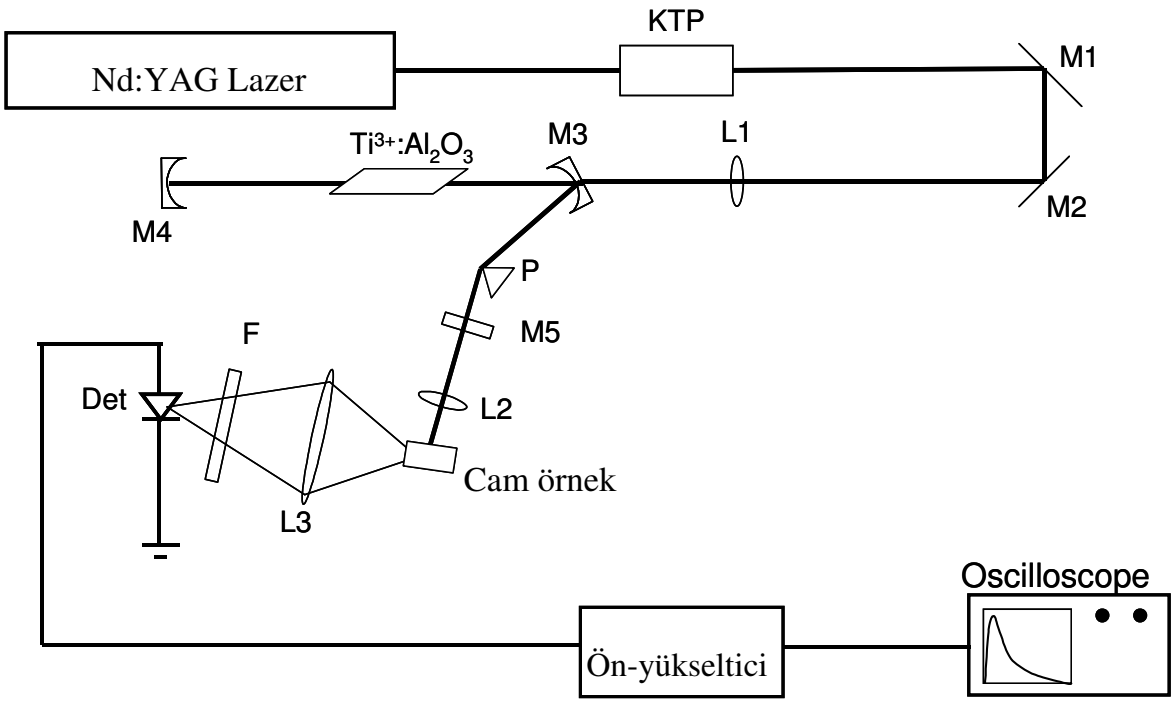
2±0.1 mm kalınlığındaki camların her birinin soğurma spektrumları, 300-2000 nm dalga boyu aralığında, Shimadzu marka UV-VIS-NIR 3101 PC model soğurma spektrofotometresi ile oda sıcaklığında alındı. Bu spektrofotometrenin dedektörü mor ötesi ve görünür bölgede R-928 foton çoğaltıcı, yakın kızılaltı bölgede algılayıcı kısmı PbS'den yapılmış olan dedektördür. Işık kaynağı olarak 50W halojen lamba ve döteryum lamba kullanılır. Dedektör ve ışık kaynağı ölçüm yapılan dalga aralığı içinde spektrofotometre tarafından otomatik olarak seçilmektedir.

Floresans olayını incelemek için, cam numuneler merkez dalgaboyu yaklaşık 800 nm olan bir diyot lazerle uyarıldı. Lazerin optik çıkış gücü 27mW'tı. Genel düzenek Şekil 3.2'de gösterilmiştir. D harfi ile gösterilen diyot lazerin ışığı bir ışın bölücüden geçirilip, odak uzaklığı 50mm olan bir mercekle (L1) cam numune üzerine düşürüldü. Buradaki ışın bölücü ışığı periyodik bir sinyal haline getirmekte ve faz kilitli yükseltici ile birlikte kullanılarak sinyalin gürültüye oranının yükseltilmesini sağlamaktadır.

Camdan saçılan floresans altın kaplı iç bükey bir ayna ile toplanarak, Czerny-Turner tipi bir monokromatörün (CVI marka, DK 480 model) girişine yönlendirilmektedir. Monokromatörün çıkışında PbS bir yarı-iletken dedektör bulunmaktadır. Bu dedektörün üzerine düşen ışımaya karşılık olarak verdiği sinyal bir ön-yükseltici ile yükseltildikten sonra LA-Stanford Research Markasının SR830 model faz kilitli yükselticisine girmektedir. Faz-kilitli yükselticinin verileri sayısallaştırılıp, bir bilgisayara aktarılmıştır.



Şekil 3.1: Floresans ölçümleri düzeneği



Şekil 3.2: $^3H_4$ seviyesinin yaşam süresini ölçüm düzeneği

$^3F_4$ ve $^3H_4$. seviyelerinin yaşam süresi ölçümlerinde iki farklı düzenek kullanıldı. Her iki düzenekte de cam numuneler Şekil 3.2'de Ti^{3+}:Al_2O_3 kısaltmasıyla gösterilen titanyum:safir lazeri kullanıldı. Şekilde de gösterildiği gibi bu lazer M3, M4 ve M5 aynaları arasında oluşturulmuştur. M5 aynası aynı zamanda lazerin çıkış aynasıdır ve 800 nm'deki geçirgenliği %10'dur. Ti:Safir lazeri, atma modunda ve 791nm dalgaboyunda çalıştırıldı.

Ti:safir lazerini uyarmak içinse, Q-anahtarlanmış bir Nd:YAG lazeri (Quantronix marka, 116 modeli) kullanıldı. Bu lazerin 1064nm'deki çıkışı frekans çiftleyici bir potasyum titanil fosfat kristali (KTP) ile 532nm'ye çevrildi ve Ti:Safir kristali üzerine odaklandı.

Ti:Safir lazeri ile ortalama 20mW gücünde ve 500 Hz'lik frekanslı atmalar üretildi. Her bir atmanın orta yükseklikteki zaman genişliği 70 ns idi. Şekilde L2 ile gösterilen 50 mm'lik odak uzaklığı olan bir yakınsak mercek, Ti:Safir lazerinin çıkışını cam numune üzerine odaklamak için kullanıldı.

1800nm'deki floresans sinyali odak uzaklığı 50mm olan bir mercekle toplanmıştır. Şekilde L3 ile gösterilen bu mercek, uyarıcı Ti:Safir lazerinin ışığına dik doğrultudaki floresansı toplayacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu mercekle toplanan sinyal yüksek hızlı bir InGaAs foto-diyot üzerine düşürülerek ölçülmüştür. Foto-diyot dedektörün sinyali bir akım ön-yükselticisinden geçirilip dijital bir osiloskopla (Tektronix marka, TDS350 model) kaydedilmiştir.

$^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ geçişinden kaynaklanan 1460 nm merkezli ışımanın yaşam süresini ölçmek için ise yukarıda anlatılan düzenek üzerinde iki küçük değişiklik yapılmıştır. Öncelikle bu ışımanın yaşa süresinin daha kısa olmasından faydalanarak, Ti:Safir lazerinin atma frekansı 1kHz'e yükseltilmiştir. İkinci değişiklik ise $^3F_4$ seviyesinden salınan yaklaşık 810nm'deki ışınımı filtreleyebilmek için monokromatör kullanılmasıdır. Monokromatörün çıkışı bir foton-çoğaltıcı tüple yükseltilmiş ve yine dijital osiloskopla kaydedilmiştir.

3.2.2 Isıl Analiz Ölçümleri

İki farklı kompozisyondaki her bir cam numune için 5,10,15 ve 20 °C/dak olmak üzere 4 farklı ısıtma hızında, oda sıcaklığı ile 750 °C arasında DTA taramaları yapıldı. Analizlerde 12±1 miligram kaba öğütülmüş cam tozları kullanıldı.

Kullanılan DTA cihazı Rigaku firmasının PTC-10A sıcaklık kontrol üniteli Termoflex Termal Analyzer modelidir. Sıcaklık ölçümlerinin yapıldığı ısılçiftler Pt-PtRh'dur ve analiz edilen numune ile referans maddenin konulduğu krozeler ısılçiftlerin üzerine oturmaktadır. Bu krozeler Pt-Rh alaşımından yapılmış olup 5,2 mm çapa ve 2,5 mm derinliğe sahiptir. Referans malzeme olarak α-Al_2O_3 tozu kullanılmıştır.

3.2.3 Mikroyapı Karakterizasyonu

Kristallendirilmiş cam numunelerin mikroyapıları incelenerek, oluşan kristallerin fiziksel yapıları ve kimyasal bileşimleri ortaya çıkarıldı. Mikroyapı karakterizasyonu X-ışınları kırımı ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı.

Kristallendirme işlemleri DTA grafiklerinden belirlenen uygun sıcaklıklara camların 10 °C/dak ile ısıtılması ve bu sıcaklıklarda bir süre bekletilmesi ile yapıldı. X-ışınları analizleri için tam kristallenme gerektiğinden numuneler 60 dakika boyunca kristallendirilirken, SEM incelemelerinde oluşan kristalleri cam fazla bir arada görüntüleyebilmek için numuneler sadece 10 dakika kristallendirildi. X-ışınları analizi için kristallendirilmiş numuneler agat havanda dövülüp toz haline getirilerek ayrıldı. SEM incelemeleri için ise numuneler HF solüsyonu (%5) içinde 1 dakika tutularak kimyasal dağlama yapıldı. Dağlanan numuneler saf su içinde ultrasonik olarak temizlendi ve iç kesitlerini de inceleyebilmek için ikiye ayırmak suretiyle kırıldılar. Daha sonra bu parçaların üzerlerine yüzeylerinde elektrik yükü birikmesini önlemek amacıyla grafit kaplama yapıldı. Kaplanan parçalar ile tutucu arasında da gümüş pasta ile elektrik kontağı tamamlandı.

Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri EDS dedektörlü JEOL marka JSM-T330 model taramalı elektron mikroskobunda yapıldı. Hızlandırma potansiyeli olarak 20kV kullanıldı.

X-ışınları analizlerinde ise Philips marka PW3710 model bir x-ışınları difraktometresi kullanıldı. Kullanılan x-ışınları dalgaboyu (CuK_α) 1,5406 A dir. Uygulanan gerilim 40 kV ve akım 40 mA'dir. Yapılan analizlerde, dedektörün 2θ adım boyutu 0,02° ve her adımdaki sinyal toplama süresi 0,5 saniye olarak alındı. 2θ taramaları 10° ile 90° arasında yapıldı.

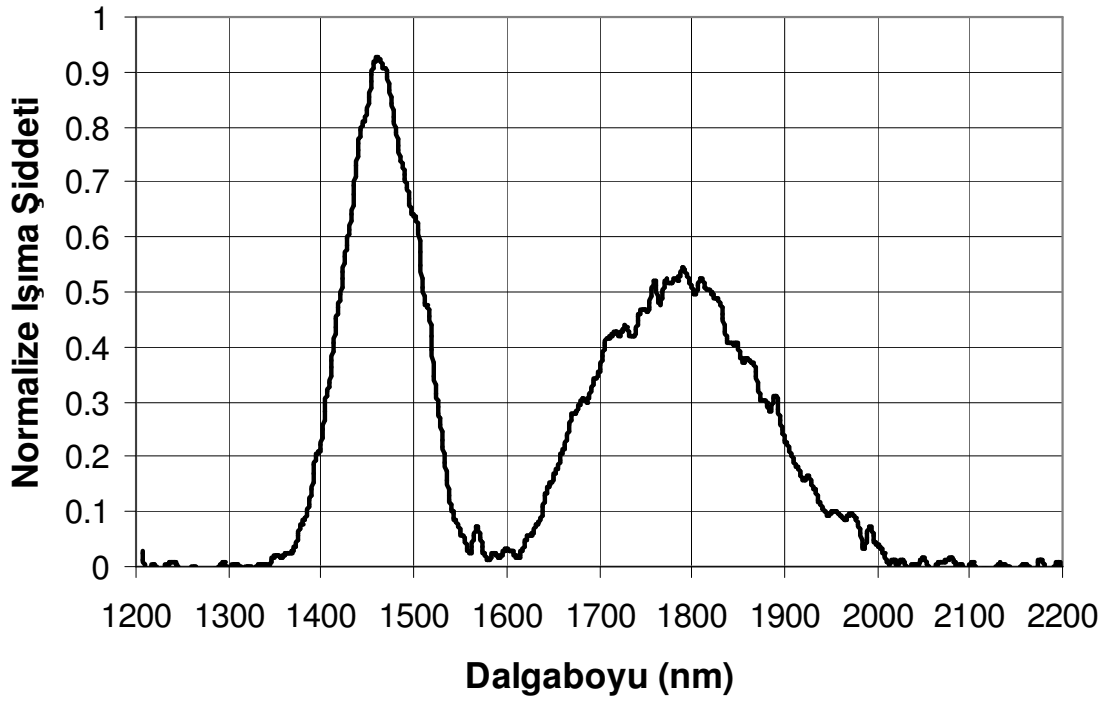
4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Spektroskopik Ölçüm Sonuçları

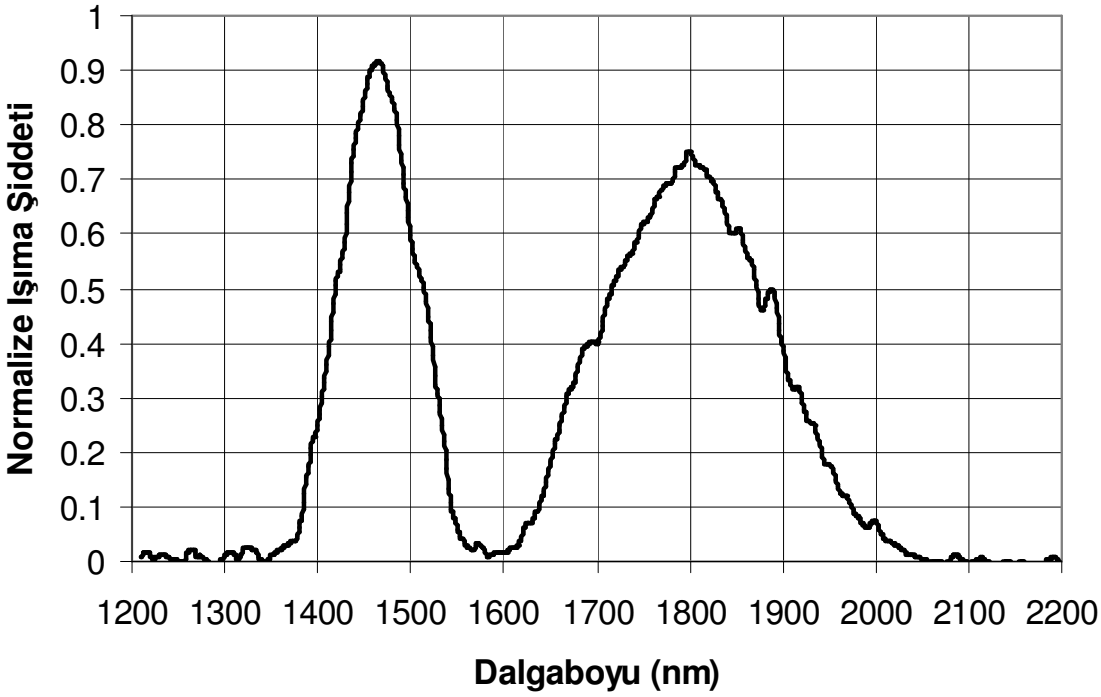
3. Bölümde hakkında ayrıntılı bilgi verilen optik ölçümlerin sonuçları [51] iki başlık altında toplanabilir:

4.1.1 Floresans Ölçümleri

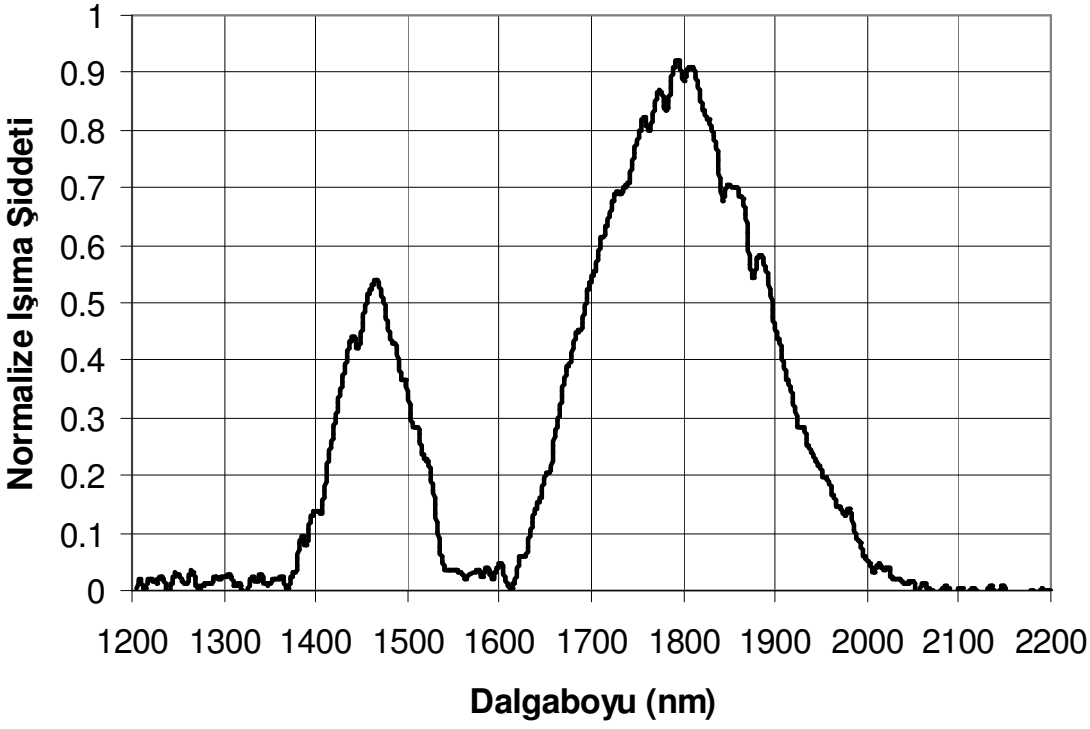
3. Bölümde hakkında ayrıntılı bilgi verilen floresans ölçümleri sonucunda Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camlarında iki geniş bantlı ışıma gözlemlenmiştir. Bunların merkez dalgaboyları 1461±1 nm ve 1801±1nm'dedir. Elde edilen floresans spektrumları Şekil 4.1-5 arasında verilen grafiklerde gösterilmiştir:



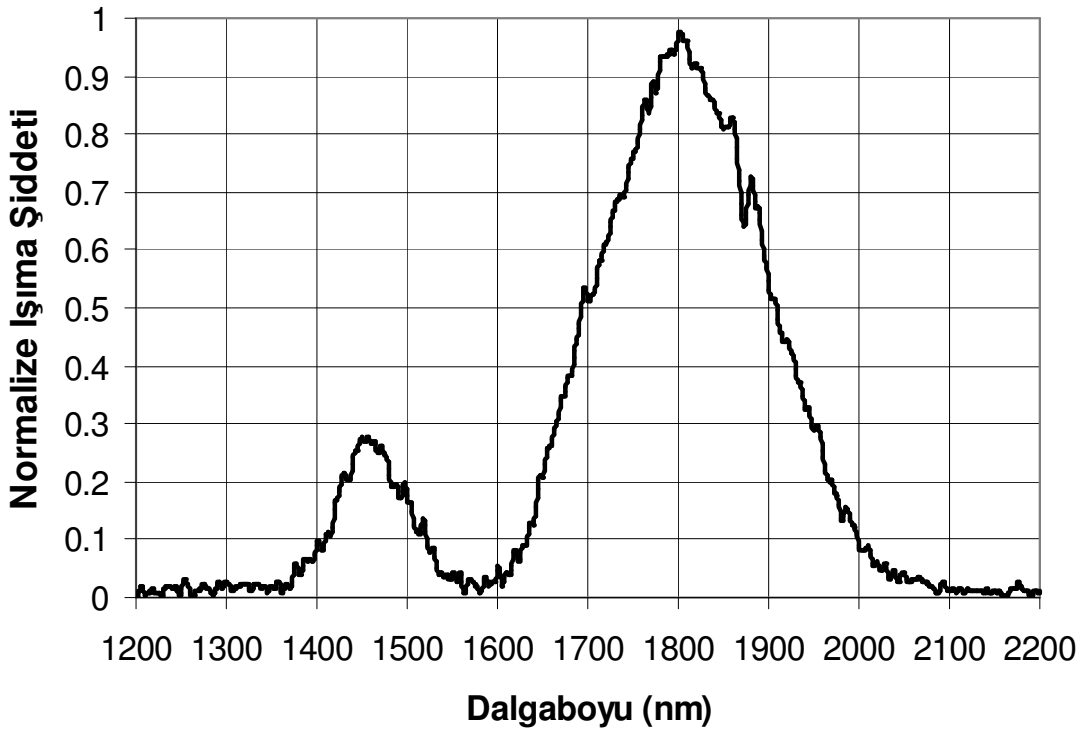
Şekil 4.1: %0,05 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu



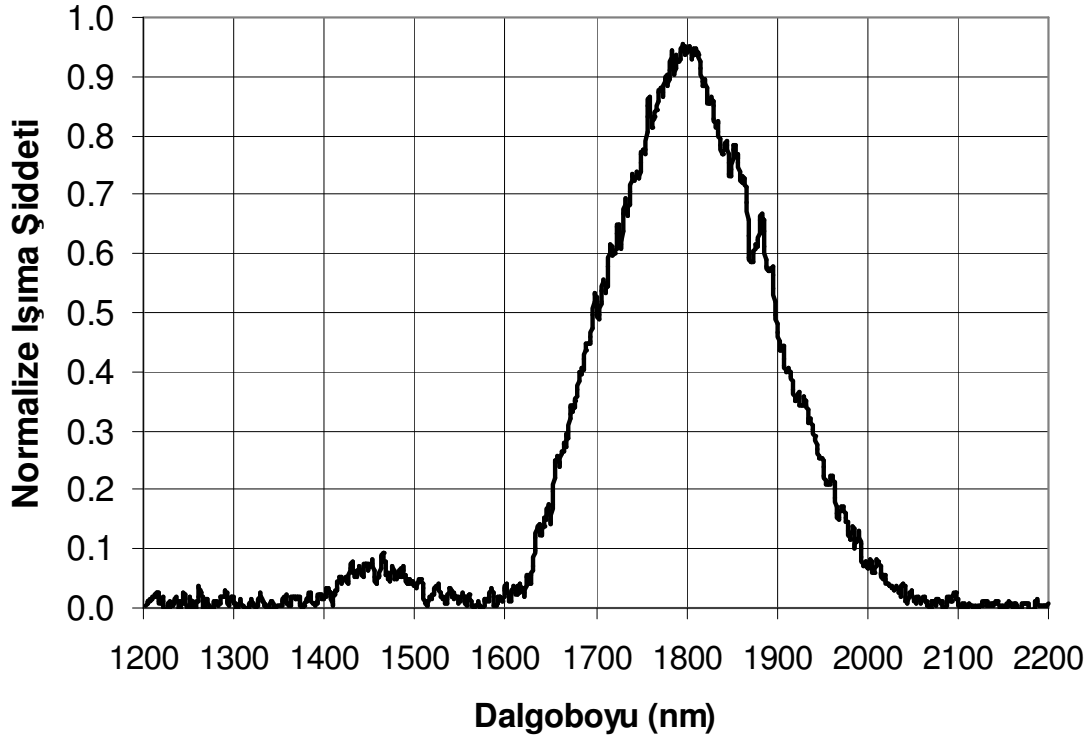
Şekil 4.2: %0,1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu



Şekil 4.3: %0,25 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu



Şekil 4.4: %0,5 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu



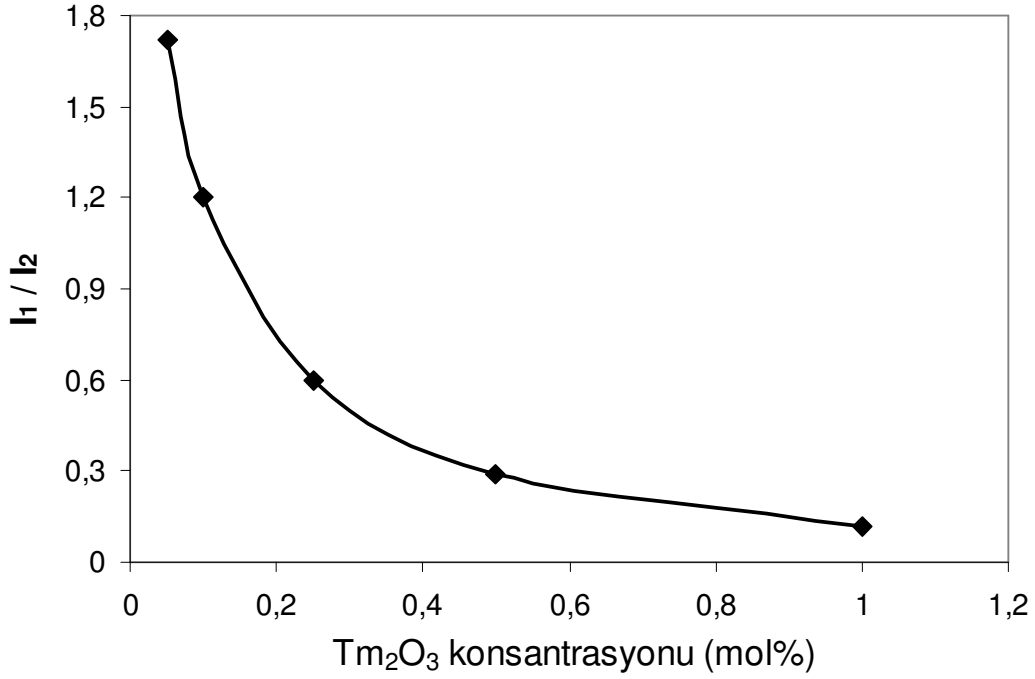
Şekil 4.5: %1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının floresans spektrumu

Bu spektrumlardaki ışıma bantlarının orta yükseklikteki genişlik (FWHM: Full Width at Half Maximum) değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camlarının ışıma bantlarının orta yükseklikteki genişlikleri

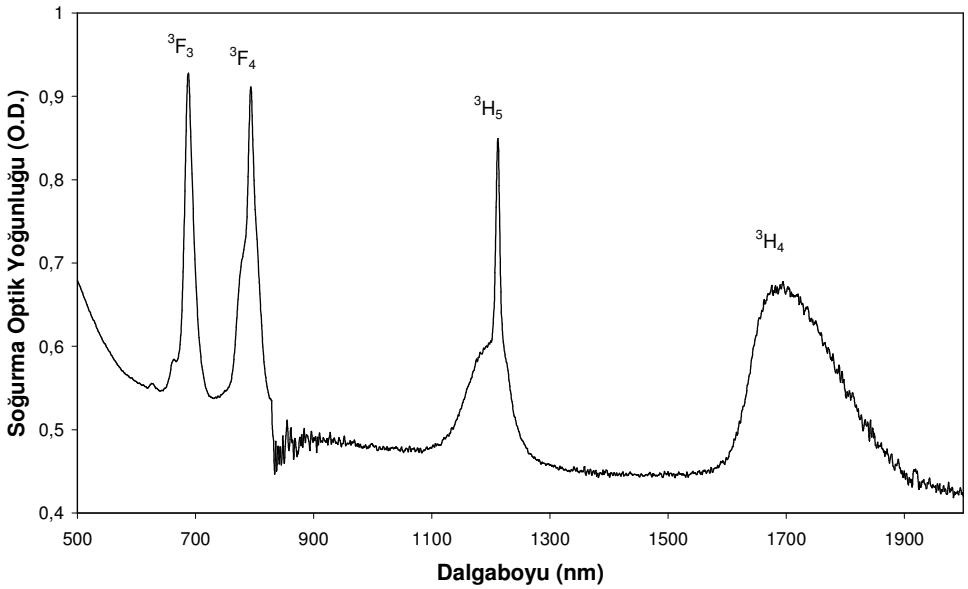
Tm_2O_3 molar %	1460nm FWHM (nm)	1800nm FWHM (nm)
0,05	97	210
0,1	100	209
0,25	92	209
0,5	90	214
1	97	216

Elde edilen floresans spektrumlarından çıkan bir başka sonuç da $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ geçişinden kaynaklanan 1460nm merkezli ışımanın şiddetinin, $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişinden kaynaklanan ve 1800nm'de maksimuma ulaşan ışımanın şiddetine oranının Tm^{+3} konsantrasyonuna bağımlı olduğudur. Gerçekten de Tm_2O_3 konsantrasyonu arttıkça bu oranın düştüğü gözlenmiştir. Bu olay Şekil 4.1.6'da gösterilmiştir.



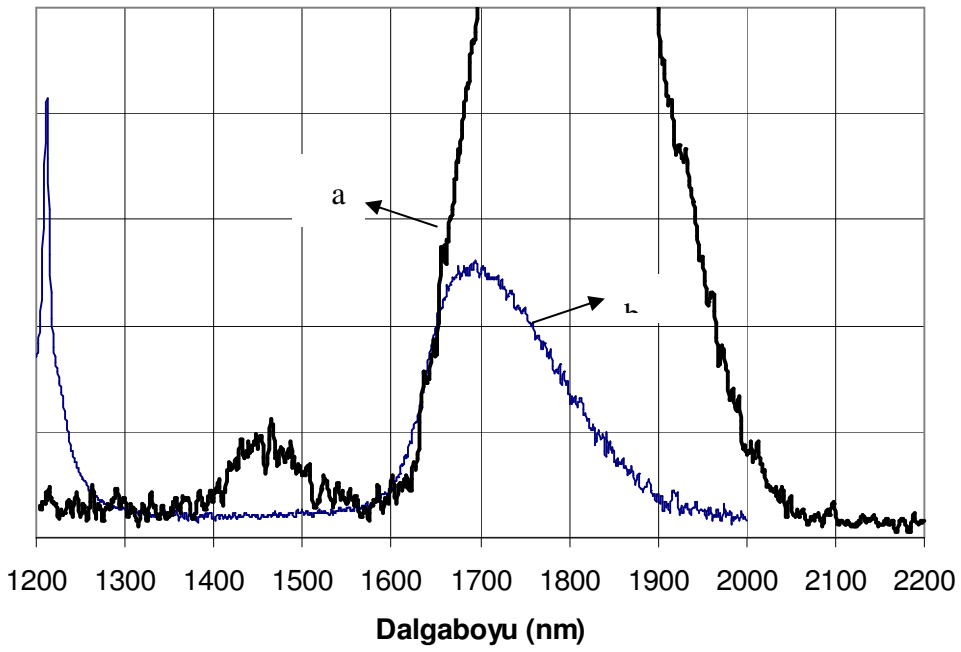
Şekil 4.6: $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ geçişinden kaynaklanan ışıma şiddetinin (I_1), $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişinden kaynaklanan ışıma şiddetine (I_2) oranının konsantrasyonla değişimi.

Şekil 4.7'de, % 1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının 500-2000 nm aralığındaki soğurma spektrumu verilmiştir. Her bir pikin varlığı temel seviyeden o pik üzerinde yazan seviyeye foton soğurma yoluyla geçiş olduğunu göstermektedir.



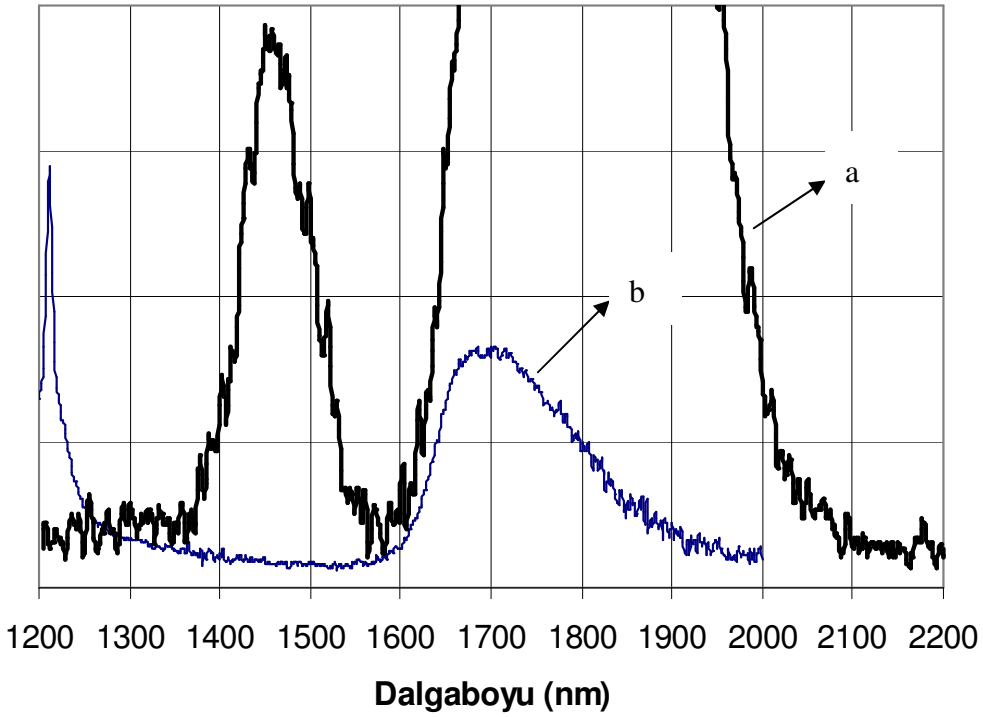
Şekil 4.7: %1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının soğurma spektrumu

Bu spektrumun 1200-2200nm aralığı, aynı cama ait ışıma spektrumunun üzerine bindirildiğinde elde edilen grafik Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu grafik Tm^{+3} iyonundaki çapraz durulma mekanizmaları hakkında ip uçları vermektedir.

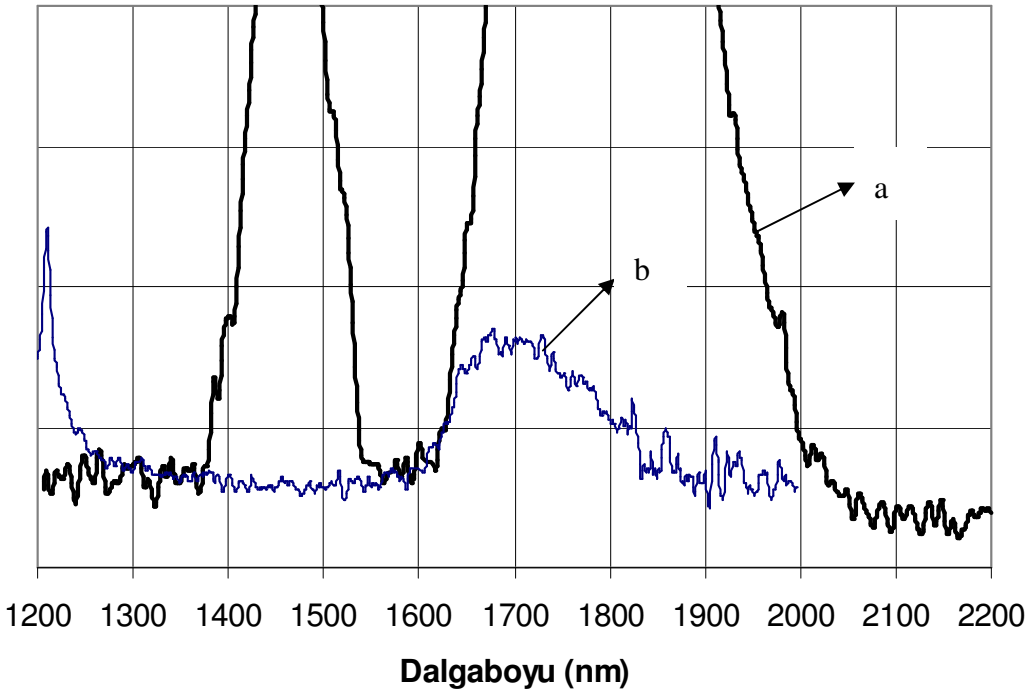


Şekil 4.8: %1 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının ışıma (a) – soğurma (b) spektrumu

Şekil 4.9 ve 4.10'da da % 0,5 ve % 0,25 mol Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camlarının ışıma spektrumları üzerinde aynı dalgaboyu aralığındaki soğurma spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.9: % 0.5 Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının ışıma (a) – soğurma (b) spektrumu



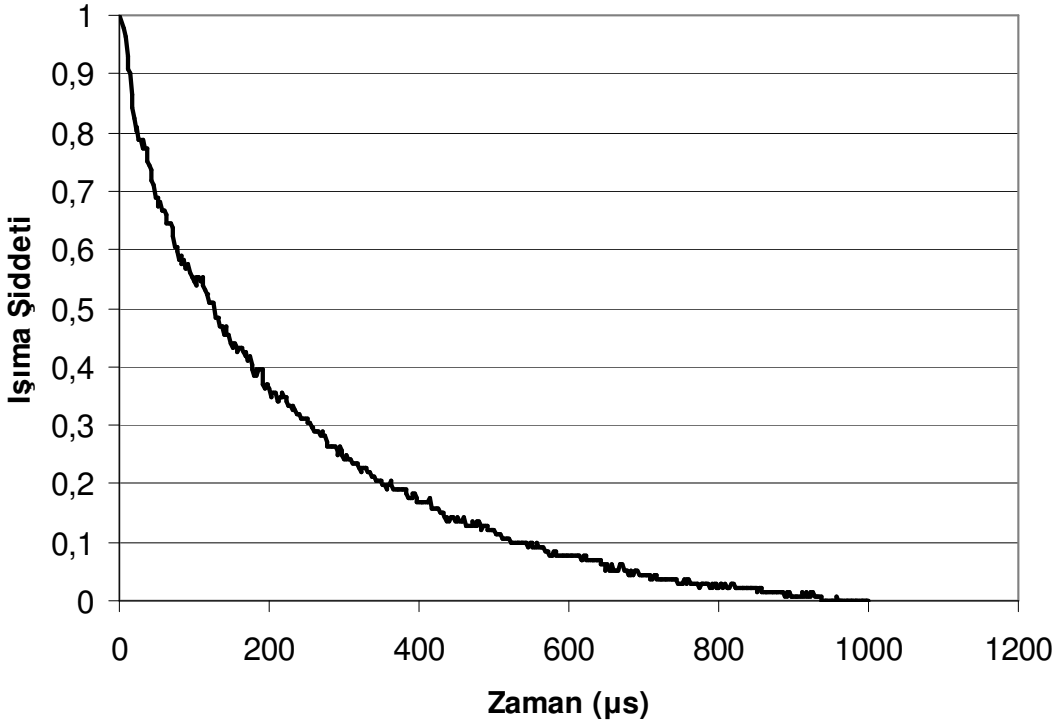
Şekil 4.10: % 0.25 Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camının ışıma (a) – soğurma (b) spektrumu

Daha önce belirtildiği gibi, bu camlardaki ışımalar sırasıyla $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ ile $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Bu ışımaların malzeme içinde yutulup yutulmadığı, yani başka geçişleri uyarıp uyarmadığı hakkında bu grafikler ipuçları vermektedirler. Özellikle $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ geçişinden kaynaklanan ışıma bandının yüksek dalgaboyu limitinde $^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ soğurmasını tetiklemeyeceği görülmektedir. Böylece Tm^{+3} iyonları arasındaki olası bir enerji aktarımının ancak fononlar yardımıyla gerçekleşebileceği görülmüştür.

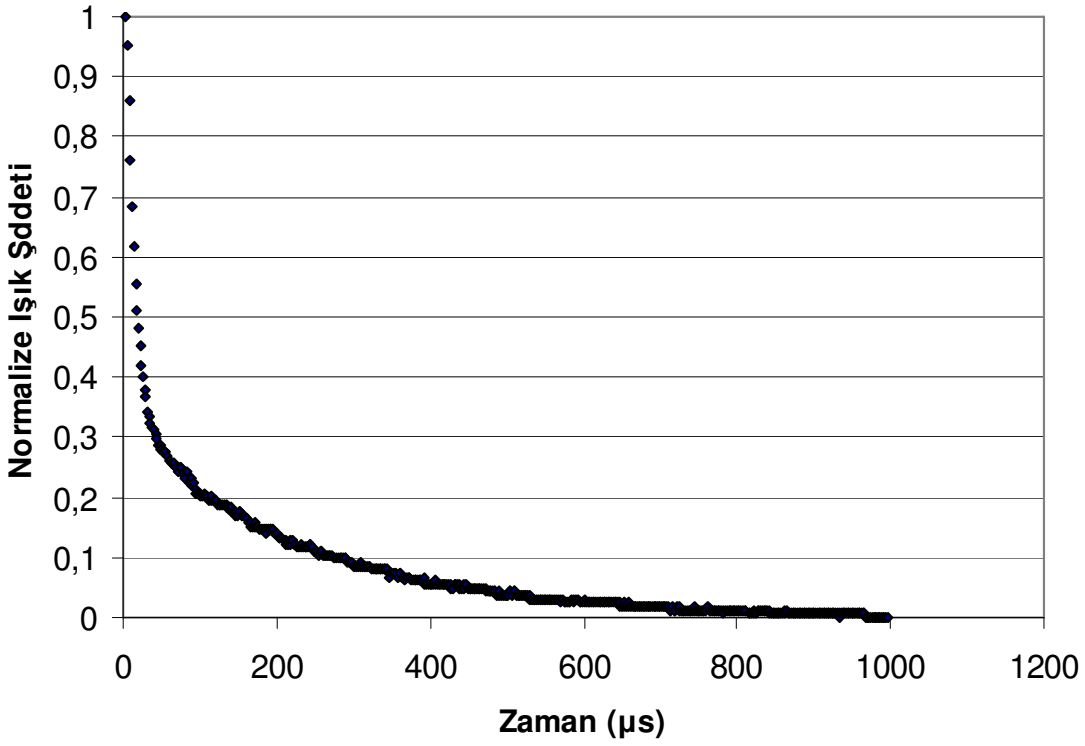
4.1.2 Yaşam Süresi Ölçüm Sonuçları

Yaşam süresi ölçümleri Bölüm 3.2.1 (sayfa 51)'de açıklandığı şekilde yapılıp, sonuçlar kaydedilmiştir. Ti:Safir lazerinin 70ns'lik atmalarıyla uyarılan cam numunelerinden toplanan floresans sinyallerinin, iki atma arasındaki bölümleri birer grafikte çizdirilmiştir. Aşağıda önce 1460 nm ve sonra 1800 nm'deki ışımaların zamana göre değişimi verilmiştir.

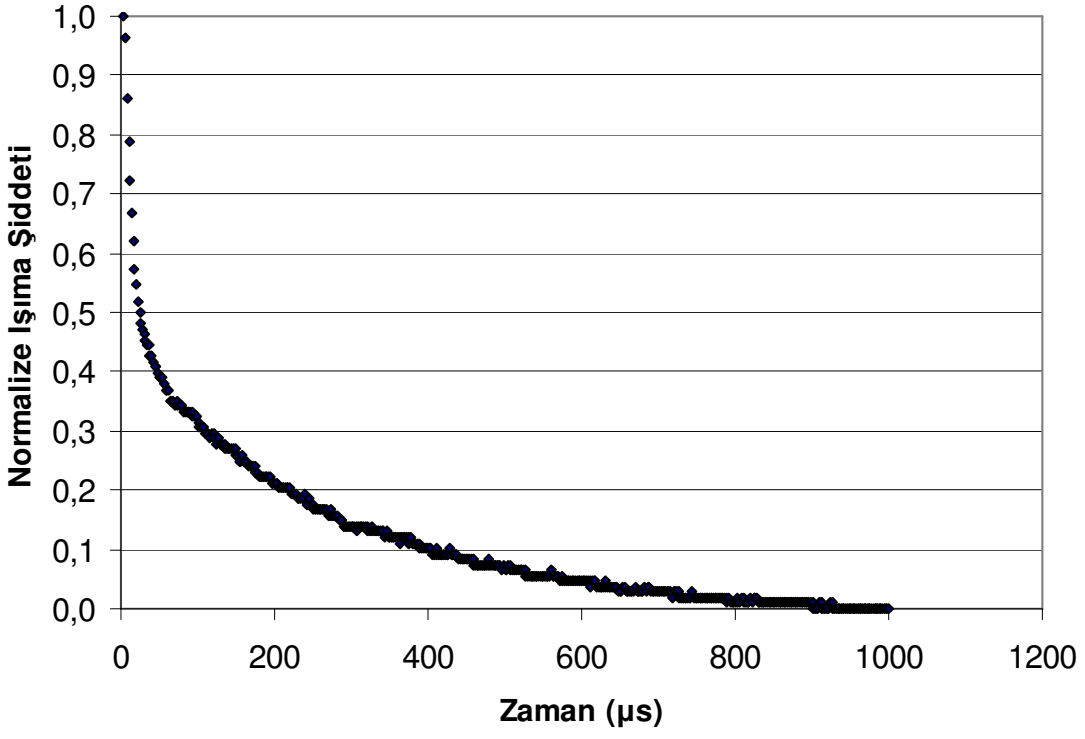
Her bir grafikte, ışıma şiddetleri maksimum değere bölünerek normalize edilmiştir. Cam numunelerin büyüklüğü ve şekli bire bir aynı olmadığı için optik düzenekle toplanan sinyallerin, yani hangi numuneden ne kadar floresans sinyali yayıldığının karşılaştırılmasını yapmak mümkün olmamıştır.



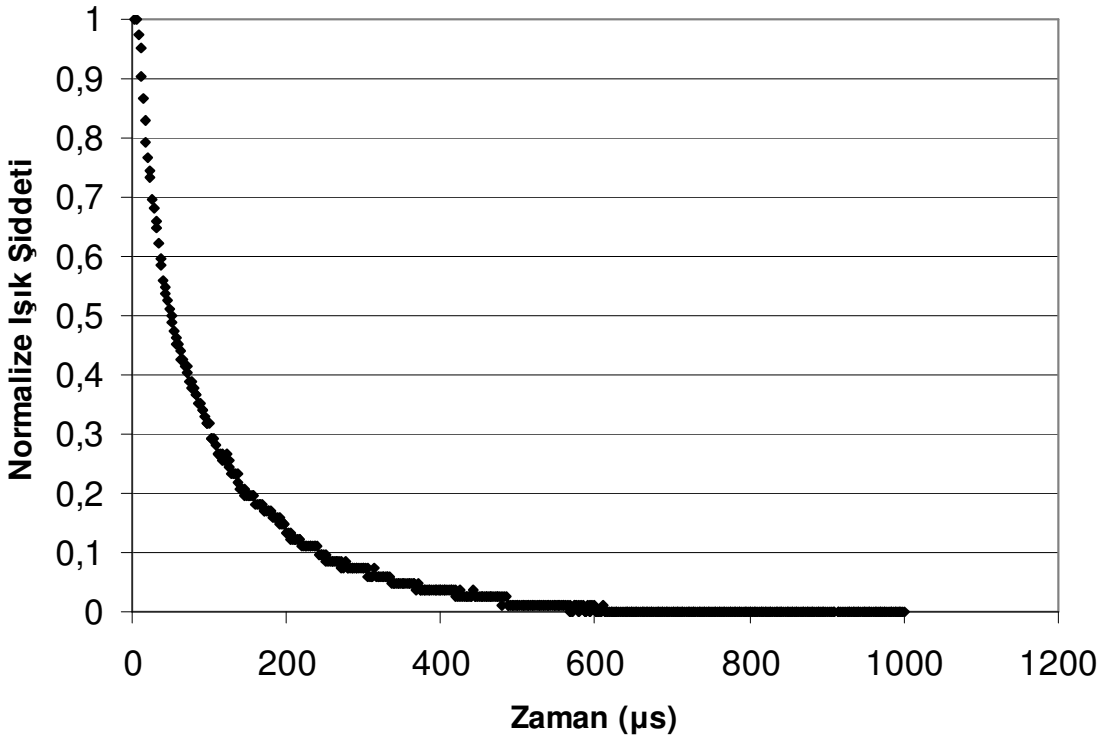
Şekil 4.11: %0,05 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği



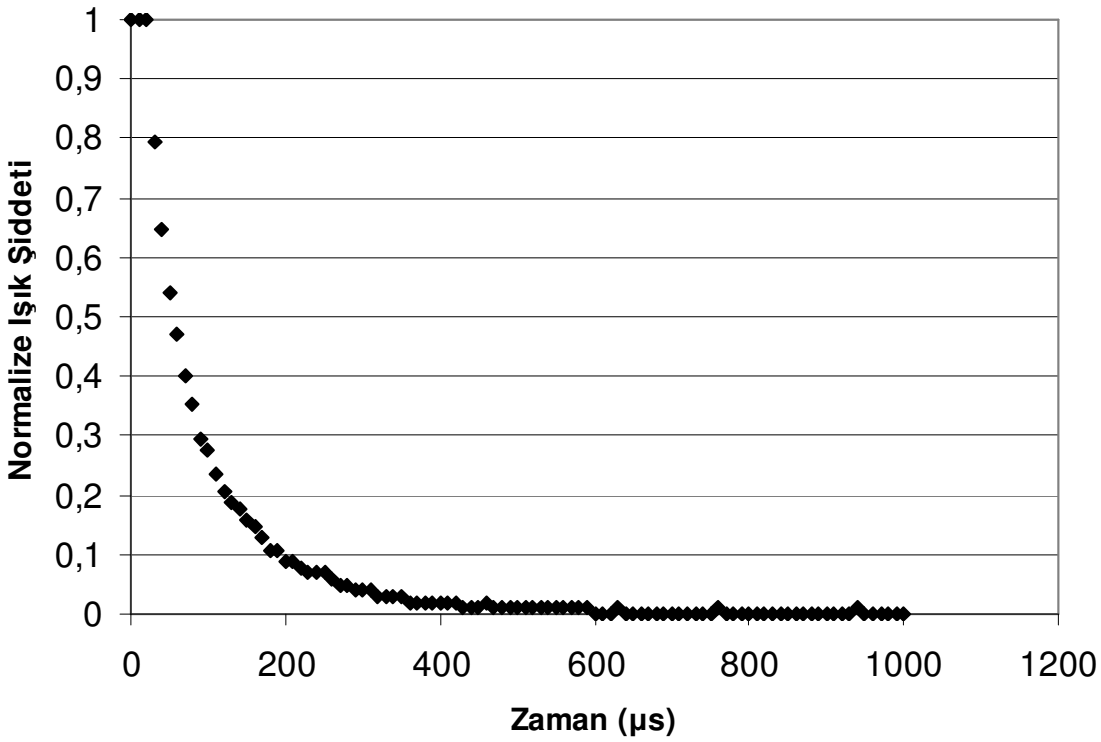
Şekil 4.12: %0,1 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği



Şekil 4.13: %0,25 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği

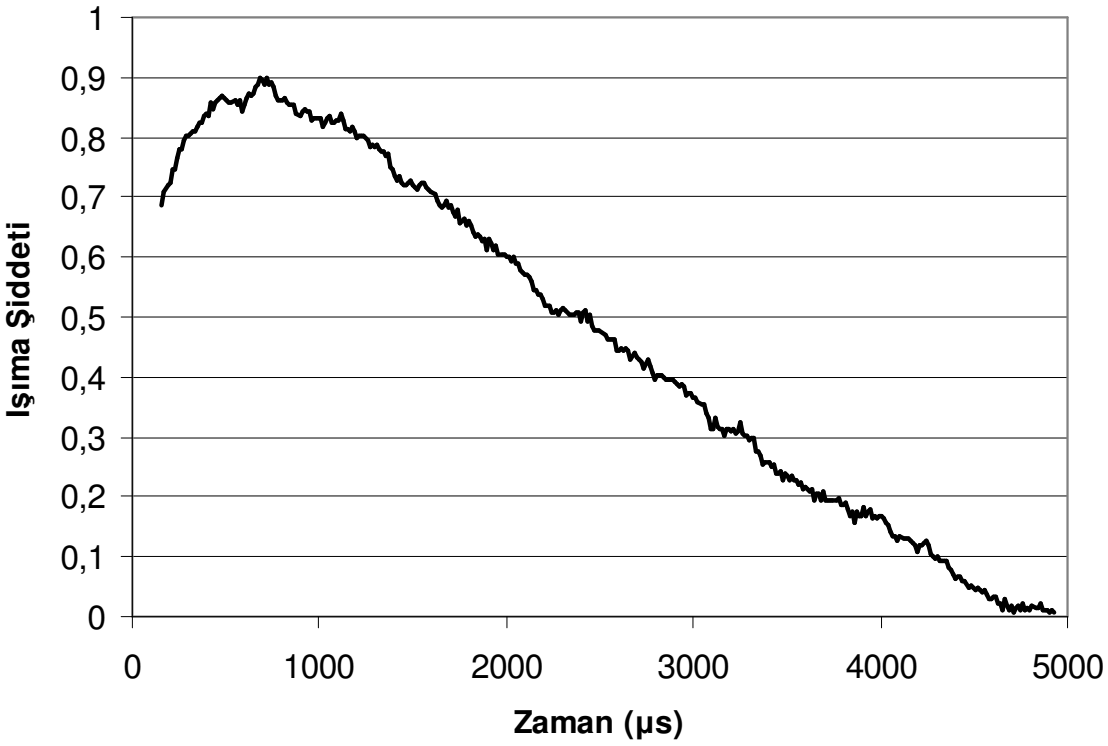


Şekil 4.14: %0,5 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği

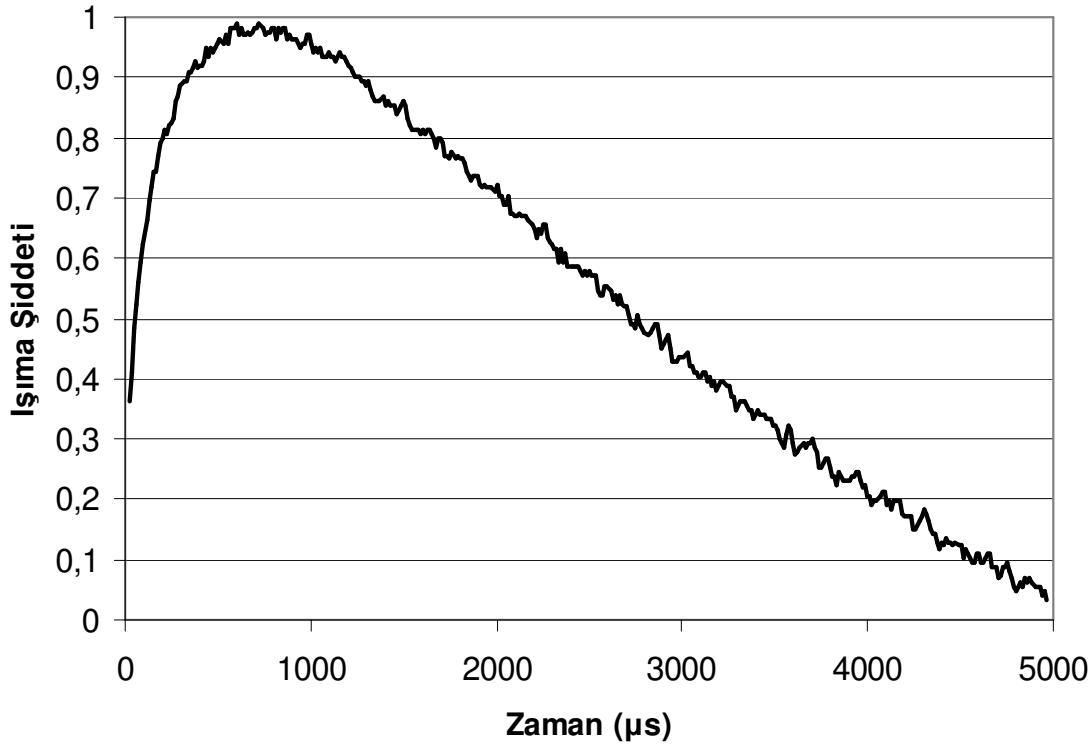


Şekil 4.15: %1 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1460nm ışınımının sönüm grafiği

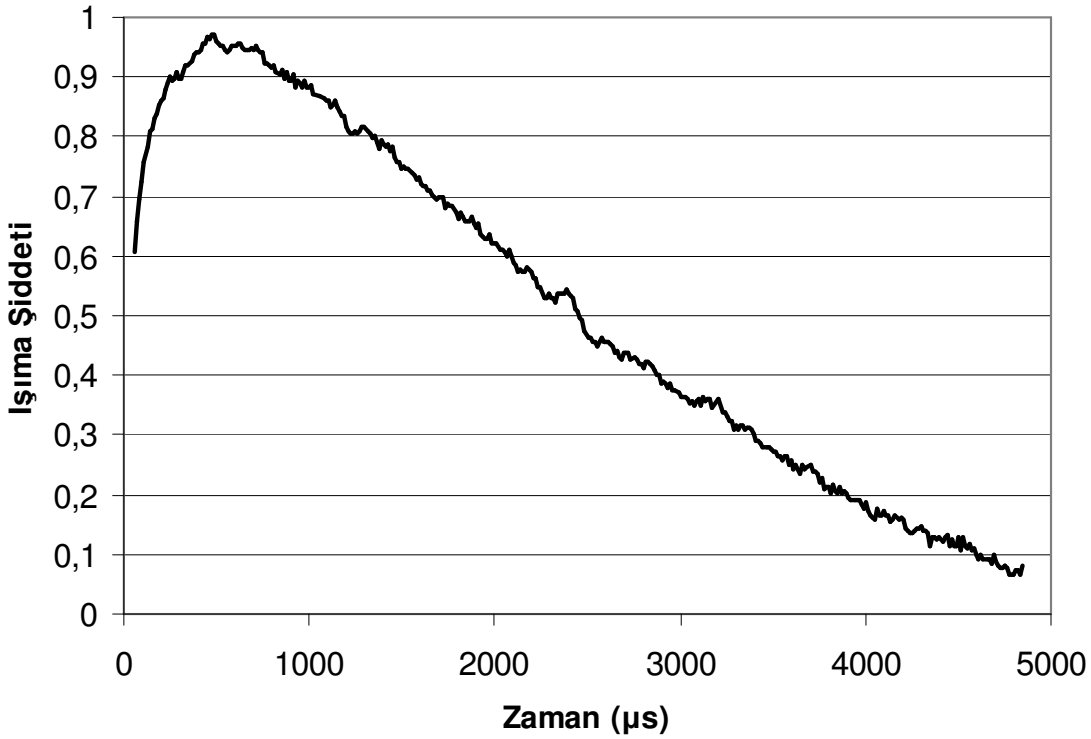
1800 nm'deki sinyalin zamana göre değişimleri de Şekil 4.1.16-20'da verilmiştir.



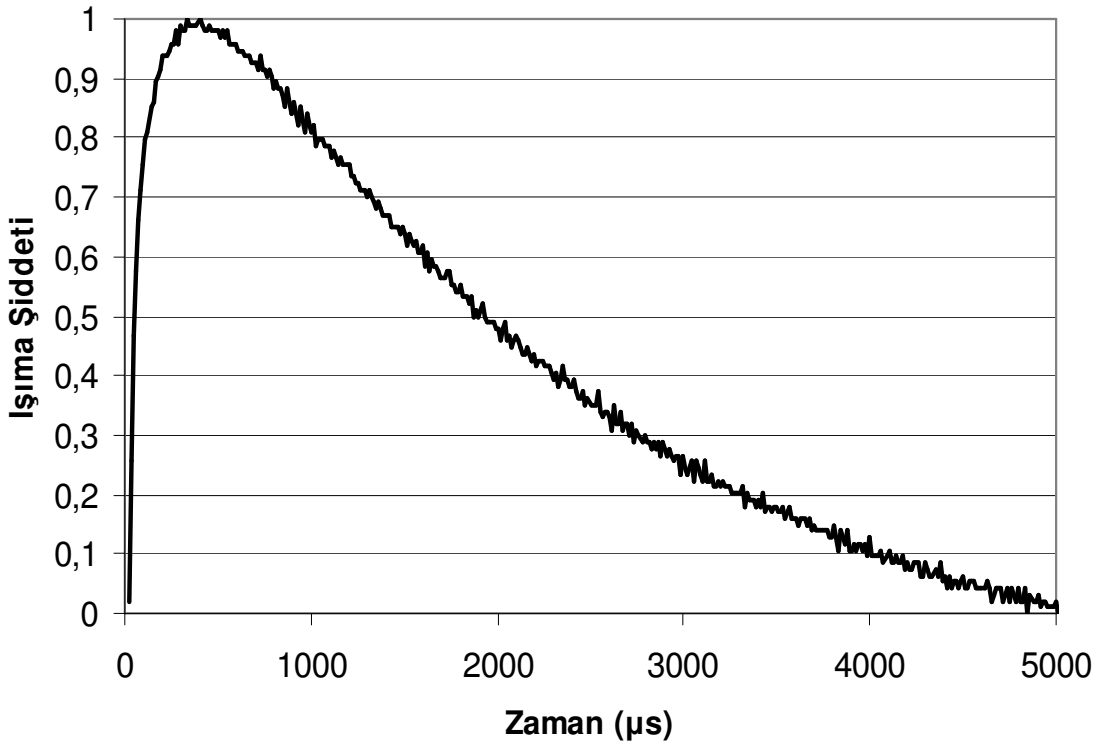
Şekil 4.16: %0,05 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği



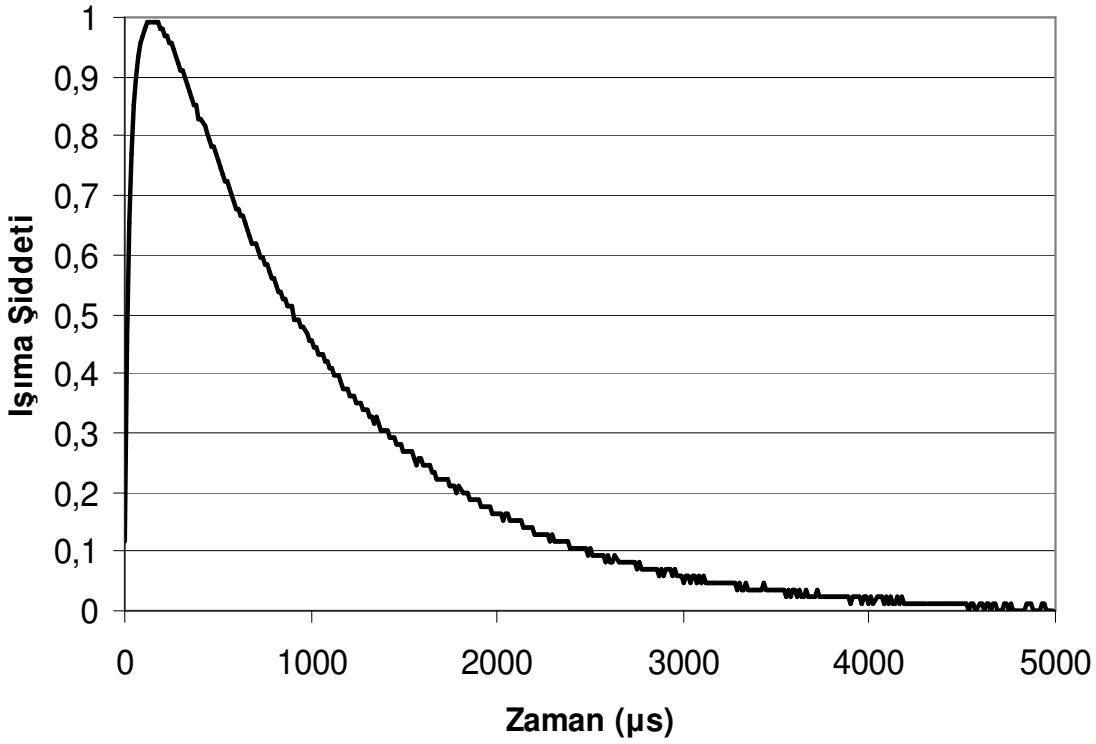
Şekil 4.17: %0,1 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği



Şekil 4.18: %0,25 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği



Şekil 4.19: %0,5 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği



Şekil 4.20: % 1 mol Tm_2O_3 katkılı camda 1800nm ışınımının sönüm grafiği

Şekil 4.10 ile 4.20 arasındaki grafiklerde verilen ışımaların zamana göre değişiminden yaşam sürelerinin ($1/\tau_F$) hesaplanması için grafiklerin kuyruk kısımları kullanılmıştır. Eğrinin logaritmasına uydurulan en iyi çizginin eğimi bulunmuş ve Denklem 2.8 uyarınca (eğim = $1/\tau_F$) gözlenen yaşam süreleri hesaplanmıştır.

Tm^{+3} iyonunun üzerinde çalışılan geçişlerinin, bu matrise sahip camdaki ışımalı parametreleri önceki bir çalışmada hesaplanmıştır [9]. Ek A'da açıklanan yöntemle teorik ışıma yaşam süreleri (τ_R) 832 ve 2540 µs olarak bulunmuştur. Bu veriyi kullanarak, ışımasız geçiş ihtimali W_{NR} ile ışıma kuantum verimi (η) denklem 2.3 ve 2.5 kullanılarak hesaplanmış ve bulunan değerler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Ölçülmüş yaşam süreleri (τ_F) ile bunlardan hesaplanan değerler.

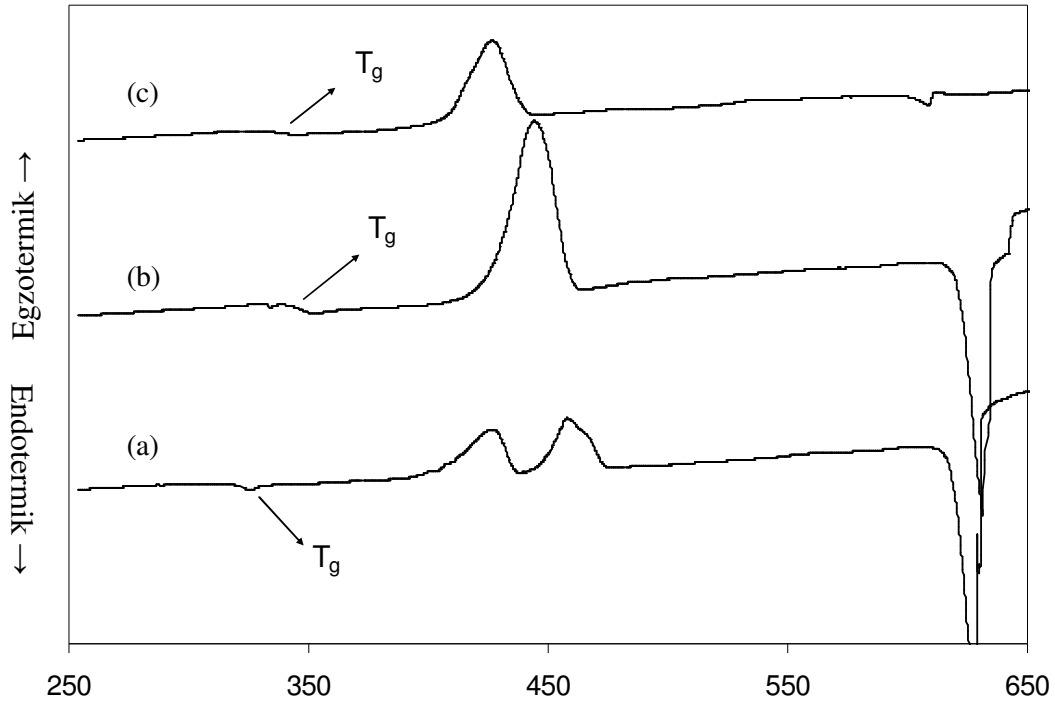
Tm^{3+} konsantrasyonu (% mol)	**τ_F (µs) $^3F_4$**	**τ_F (µs) $^3H_4$**	**W_{nr} 10^{-3}(μs^{-1}) $^3F_4$**	**W_{nr} 10^{-3}(μs^{-1}) $^3H_4$**	**η $^3F_4$**	**η $^3H_4$**
0.05	285	1670	2.2	0.21	0.37	0.66
0.1	262	1420	2.5	0.31	0.34	0.56
0.25	234	1280	3.0	0.39	0.31	0.50
0.5	145	1040	5.6	0.57	0.19	0.41
1.0	86	405	10.2	2.1	0.11	0.16

4.2 TeO_2-ZnO Camlarının Kristallenme Kinetiği

Giriş Bölümünde, bu tezde birbirinden bağımsız iki çalışma olduğu belirtilmişti. Tezdeki ikinci çalışma olan (1-x)TeO_2+x ZnO cam sisteminin kristallenme kinetiği üzerine yapılan araştırmaların sonuçları bu bölümde verilmektedir.

4.2.1 Termal Analiz ve X-Işınları Kırınımı İncelemeleri

TeO_2-ZnO cam sisteminde ZnO oranı artırıldığında camın ısıl özelliklerinde gerçekleşen değişikliklerin gözlemlenebilmesi için mol oranınca %20, 30 ve 40 ZnO içeren camların 10 °C/dakikalık ısıtma hızı ile DTA grafikleri kaydedilmiştir.



Şekil 4.21: (a) 0.8 TeO_2-0.2 ZnO, (b) 0.7 TeO_2-0.3 ZnO ve (c) 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camlarının 10 °C/dak. ısıtma hızı ile kaydedilen DTA eğrileri.

Şekil 4.21'de cam geçiş sıcaklıkları (Tg ile gösterilmiştir), kristallenme[4] tepeleri ve ergime çukurları rahatça görülmektedir. Yine dikkati çeken önemli bir nokta 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camında iki ayrık tepe, dolayısıyla kristallenme gerçekleştiği halde, 0.7 TeO_2-0.3 ZnO ve 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camlarında sadece bir tane benzeri tepe görülmesidir. Bu üç farklı kompozisyondaki camda, cam geçiş sıcaklıkları ile, kristallenme tepelerinin maksimum noktaları Tablo 4.3'te verilmiştir.

[4] Buradaki egzotermik tepelerin, birer kristallenme olayına karşılık geldiği bulunmuştur. Bu gerçek izleyen sayfalarda gösterilecektir.

Tablo 4.3: TeO_2- ZnO camlarının 10 °C/dak. ısıtma hızı kullanılarak çekilen DTA eğrilerindeki dönüşüm sıcaklıkları

Cam Bileşimi	Cam Geçiş Sıcaklığı (^{0}C)	Birinci Tepe (^{0}C)	İkinci Tepe (^{0}C)
0.8 TeO_2-0.2 ZnO	323	428	458
0.7 TeO_2-0.3 ZnO	335	446	_
0.6 TeO_2-0.4 ZnO	337	432	_

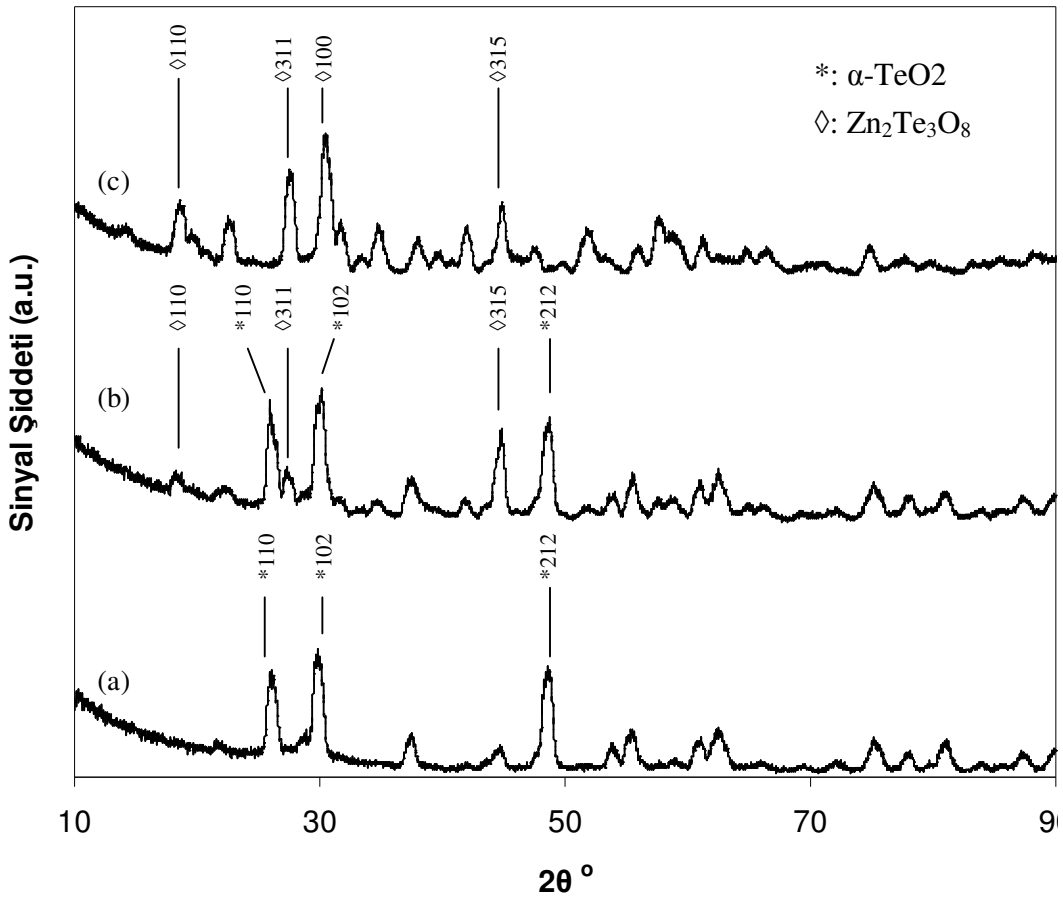
DTA eğrilerinde görülen piklerin nelere karşılık geldiğinden emin olmak için ilk ve son cam seçilerek, Bölüm.3'te anlatıldığı şekilde ısıtılan bu camların x-ışınları analizleri ve taramalı elektron mikroskobu incelemeleri yapıldı.

X-ışınları analizi için 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camından alınan iki toz numune biri 435^{o}C'de diğeri 479^{o}C'de olmak üzere 45'er dakika boyunca bekletildi. DTA analizleri ile uyum içinde olmasını sağlamak için, camlar bu sıcaklıklara 10^{0}C/dakikalık hızla ısıtıldı. 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camından alınan bir numune ise 458^{0}C'de 45 dakika boyunca bekletildi. Bu şekilde ısıl işlem uygulanan cam numunelerde saydamlık kaybı ile beraber renk değişiklikleri gözlemlendi.

Agat havanda dövülerek toz haline getirilen numunelerin x-ışınları grafikleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Bu grafiklerden amorf cam matrisinde kristallenme olduğu anlaşılmaktadır. Görülen tepelerin, hangi kristallerin hangi düzlemlerine karşılık geldiğini bulmak için Te, Zn ve O üçlü sisteminde var olan kristaller, JCPDS kartlarının indeksi ve "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases" kitabından [52] taranmıştır. Elementer Zn ve Te dışında tespit edilen kristaller ve JCPDS sistemindeki kod numaraları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Te-Zn-O sisteminde var olan kristal fazları ve JCDPS kart kodları

ZnO	21-1468	α-TeO_2	42-1365
ZnO	36-1451	Te_4O_9	27-1448
ZnO_2	13-0311	Te_2O_5	43-1047
TeO_2	09-10433	ZnTe	19-1482
TeO_2	41-0945	$ZnTeO_3$	44-0240
TeO_2	11-0693	$Zn_2Te_3O_8$	44-0241



Şekil 4.22: 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının (a) 435°C'de, (b) 479°C'de ve (c) 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camının 458°C'de ısıl işlem yapılan numunelerinin x-ışınları grafikleri. α-TeO_2 kristalinin kuvvetli pikleri '*' işareti ile, $Zn_2Te_3O_8$ kristallerininkiler ise '◊' işareti ile gösterilmiştir.

Bu kristallerden hangilerinin oluştuğunu anlamak için, kristallerin JCPDS kartlarında verilen 2θ değerleri ve kırınım piklerinin bağıl şiddetlerinin, grafiklere uygunluğu göz kararı yanı sıra, bilgisayar yardımı ile de yapılmıştır. Belirlenen kristaller sadece iki adet olmuştur. Bunlar α-TeO_2 ve $Zn_2Te_3O_8$'dir. Şekil 4.22'de kuvvetli pikleri normal parantez içinde belirtilen α-TeO_2, 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camında oluşan ilk kristaldir. Aynı cam 479°C'de bekletildiğinde α-TeO_2 kristalleri kaybolmamış, fakat $Zn_2Te_3O_8$ kristaline ait pikler ortaya çıkmıştır. Bu kristale ait kuvvetli pikler şekilde köşeli parantez içinde gösterilmiştir. Bu bulgular aynı cam matrisinin kristallenmesini eş zamanlı ısıtma ve x-ışınları analizi ile inceleyen Nukui ve arkadaşlarının bulgularına [53,54] birebir uygundur. Bununla beraber, Nukui ve arkadaşları bu cam matrisinde 410-470 °C arasında $ZnTeO_3$ kristaline ait sinyaller gözlediklerinden, bu fazın geçici bir süre varlığından bahsetmişlerdir. Bu çalışmada ise x-ışınları grafiğinde $ZnTeO_3$ kristalinin pikleri görülmemiştir.

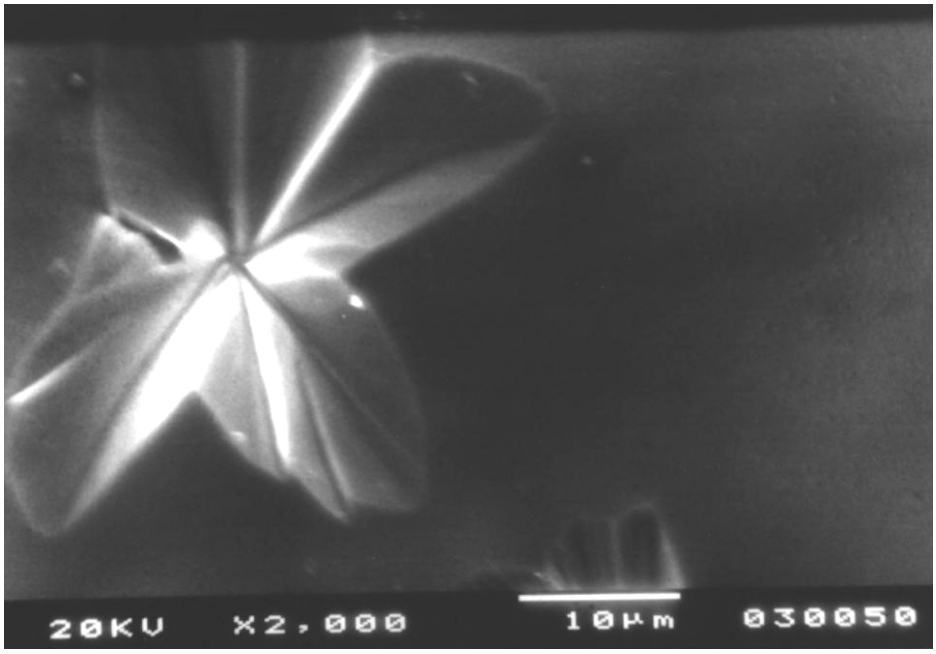
458^{o}C'de 45 dakika boyunca bekletilen 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camının x-ışınları grafiğinin hangi kristale ait olduğu da aynı şekilde belirlenmiş ve bu kristal fazının $Zn_2Te_3O_8$ olduğu bulunmuştur.

4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

X-ışınları ile bulunan kristal fazlarının büyüme mekanizmasını anlamak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden faydalanılmıştır. Elektron odaklanması sonucunda yüzeyden saçılan x-ışınlarının enerji dağılımı spektrumları (EDS) kaydedilerek kimyasal analiz de yapılmıştır. Böylece x-ışınları kırınım grafiklerinden tespit edilen kristal fazlarının doğruluğu da sınanmıştır.

Bu incelemeler için 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camından alınan numuneler 435^{0}C'de 10 ve 45 dakika ve 479^{0}C'de 10 dakika kristallendirildi. Bu numuneler, iç kesitlerinin de görüntülenebilmesi için ortadan ikiye kırıldı ve sonrasında elektron mikroskobu için gereken yüzey hazırlama işlemleri yapıldı.

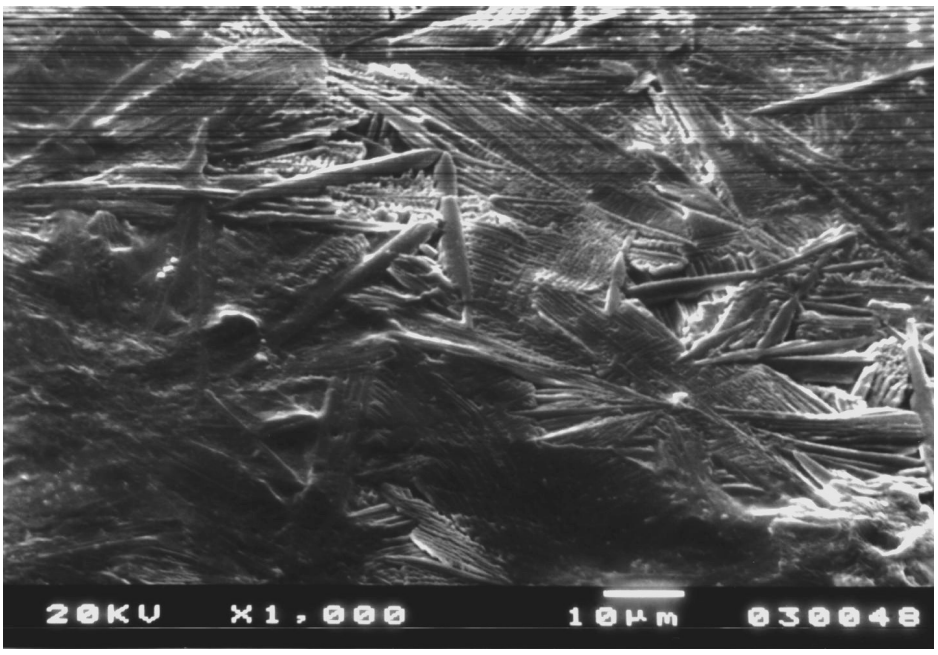
435^{o}C'de 10 dakika boyunca tutulan cam numunenin yüzeyinde ve kesitinde kristal tanecikleri görülmemiştir. 45 dakika boyunca bekletilen camın yüzeyinde ise çok az sayıda olmakla beraber Şekil 4.23'te görülen kristallerden gözlemlenmiştir. Her iki camın gözle görünür saydamlığında bir değişme olmamıştır.



Şekil 4.23: 435^{o}C'de 45 dakika bekletildikten sonra su verilen 0.8 TeO_2- 0.2 ZnO camının yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı.

Bu kristal üzerinden alınan noktasal EDS analizleri kristalin molce %21.77 Zn, %18.32 Te ve % 59.41 O'dan oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Bu molar oranların karşılığı ise $ZnTeO_3$ kristalidir. Böylece Nukui ve arkadaşlarının [53] tespit ettiği ancak bu çalışmada x-ışınları kırınım grafiğinde görülmeyen fazın varlığı kesinleşmiştir.

479^oC'de 10 dakika boyunca bekletilen 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camların kesit ve yüzeylerinin tamamen kristallerle kaplı olduğu gözlemlenmiştir. Çok benzer bir yapı, Öveçoğlu ve arkadaşlarının [55] TeO_2-WO_3 camları üzerinde yaptıkları bir çalışmada da gözlenmiştir.

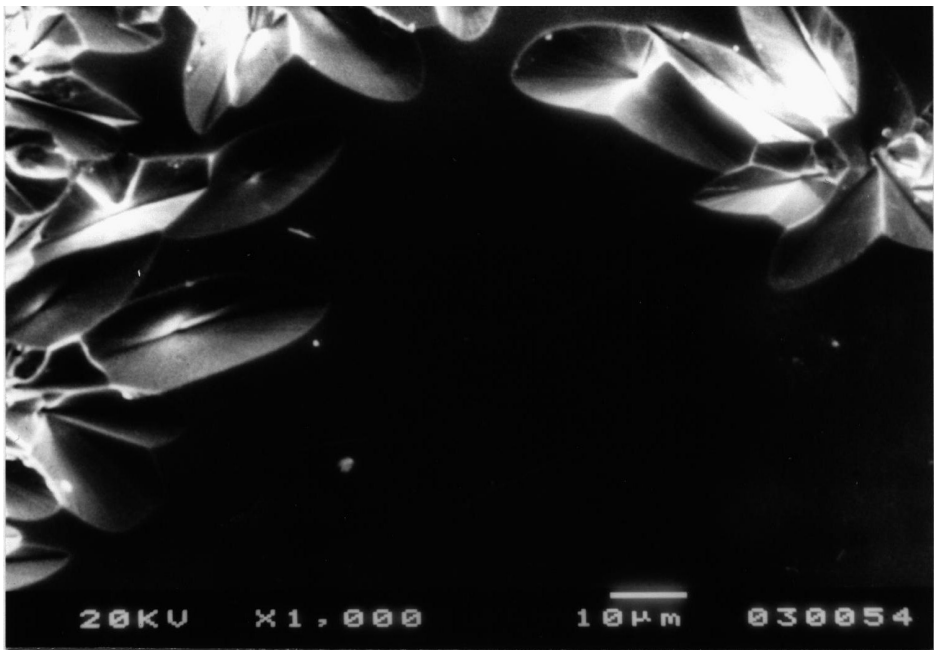


Şekil 4.24: 479^oC'de 10 dakika bekletildikten sonra su verilen 0.8 TeO_2- 0.2 ZnO camının yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı.

Şekil 4.24'te bir örneği verilen bu görüntülerde çubuk şeklinde görülen yapıların üzerinden alınan EDS analizlerinde molce %0.82 Zn, % 32.78 Te ve %66.39 O bulunmuştur. Bileşik olarak bu oranlar %1.27 ZnO ve %98.73 TeO_2'ye karşılık gelmektedir ki bu durum x-ışınları kırınımıyla tespit edilen α-TeO_2 fazının varlığını doğrulamaktadır. $Zn_2Te_3O_8$ kristaline ait belirgin bir tanecik ise görülememiştir.

0.6 TeO_2-0.4 ZnO camında alınan numune ise 458^oC'de 10 boyunca tutulduktan sonra önceki numuneler gibi SEM+EDS analizleri için hazırlandı. SEM'de cam numunenin kesitinde kristal taneleri görülmezken, yüzeyinde Şekil 4.25'te görülen kristaller gözlemlenmiştir. Bu kristal taneleri üzerinden alınan noktasal EDS

analizlerinde %13.72 Zn, % 24.19 Te ve %62.09 O bulunmuştur ki küçük yuvarlamalarla bu mol oranları $Zn_2Te_3O_8$ kristaline aittir.



Şekil 4.25: 458°C'de 10 dakika bekletildikten sonra su verilen 0.8 TeO_2- 0.2 ZnO camının yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı.

Böylece 0.8 TeO_2-0.2 ZnO ve 0.6 TeO_2-0.4 ZnO bileşimindeki camların DTA grafiklerinde görülen egzoterm tepelerinin birer kristallenme olayına karşılık geldiği belirlenip kristallenen fazların neler olduğu bulunmuştur. Ayrıca, 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camındaki ilk kristallenme ile 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camındaki kristallenmenin yüzey kristallenmesi, 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camındaki ikinci kristallenmenin ise kitle kristallenmesi olduğu ortaya çıkarılmıştır.

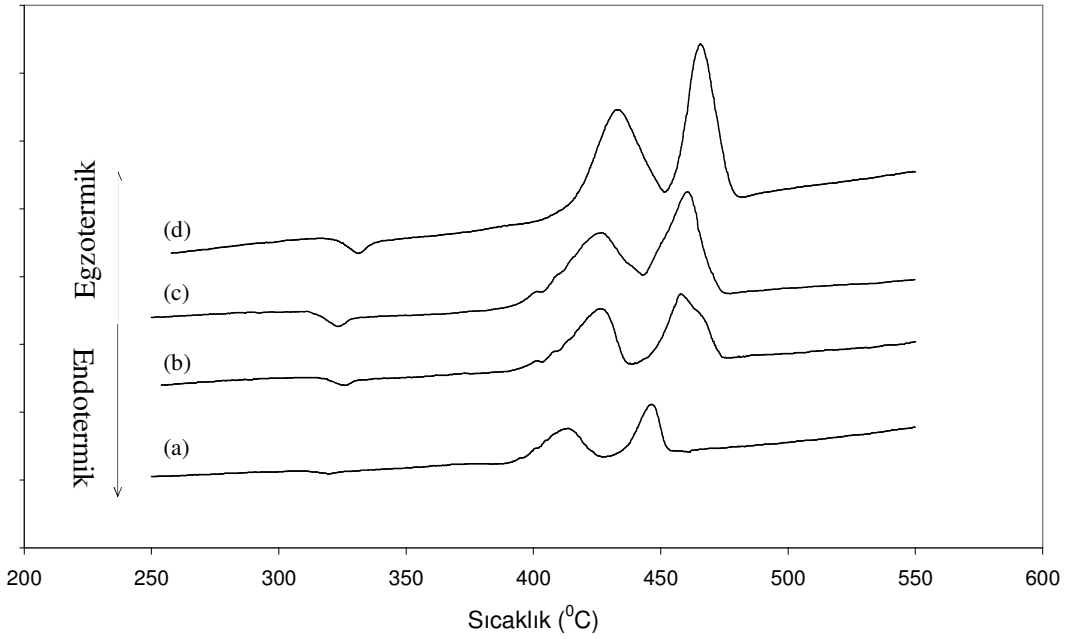
4.2.3 Kristallenme Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Sadece camların değil, genel olarak tüm amorf malzemelerin kristallenme kinetiğinin en önemli parametresi olan aktivasyon enerjisi, malzemenin kristallenmeye karşı direncinin bir ölçüsü olarak görülür.

Matsushita ve Sakka [56], kristallenme aktivasyon enerjisini bulmak için camın büyüme mekanizmasını bilmek ve hesaba katmak gerektiğini; aksi halde anlamlı bir değere ulaşmanın mümkün olamayacağını ispatlamışlardır. Avrami parametresinin Ozawa Yöntemi ile bulunabileceği Bölüm 2.2.3'te belirtilmişti. Ozawa Yöntemini kullanabilmek için 0.8 TeO_2-0.2 ZnO ve 0.6 TeO_2-0.4 ZnO bileşimindeki camların

değişik ısıtma hızları ile DTA grafikleri çizdirilmiştir. Isıtma hızları 5, 10, 15 ve 20^{o}C/dak. olarak seçilmiştir.

0.8 TeO_2-0.2 ZnO bileşimindeki camdan elde edilen DTA eğrileri Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26: 0.8 TeO_2-0.2 ZnO bileşimindeki camın (aşağıdan yukarıya) 5, 10, 15 ve 20 ^{0}C/dakikalık ısıtma hızlarıyla elde edilmiş DTA eğrileri.

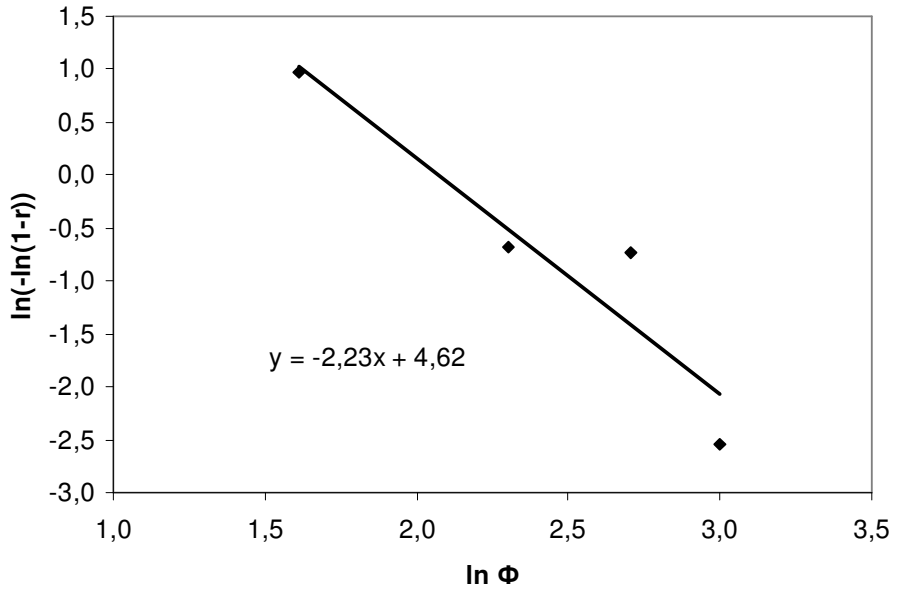
Bu camın kristallenme piklerinin başlangıç ve tepe noktalarının ısıtma hızı ile değişimi ile reaksiyonun tepe noktasına kadar gerçekleşen kısımları r_p, sayfa 28'de açıklandığı şekilde hesaplanmış ve Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının DTA pik sıcaklıklarının ısıtma hızı ile değişimi

Isıtma Hızı (^{o}C/dak.)	**1. Pik**			**2. Pik**		
	Başlangıç	**Tepe Noktası**	**r_p**	**Başlangıç**	**Tepe Noktası**	**r_p**
5	389	413.5	0.65	428	446.5	0.636
10	388	426	0.69	440.5	457.5	0.41
15	393	425	0.61	443	461	0.63
20	404	432.5	0.52	452	465.5	0.50

Birinci pik için 419.7^{o}C'ye kadar kristallenmenin gerçekleşme oranları (r) 0.1, 0.38, 0.4 ve 0.93'tür.

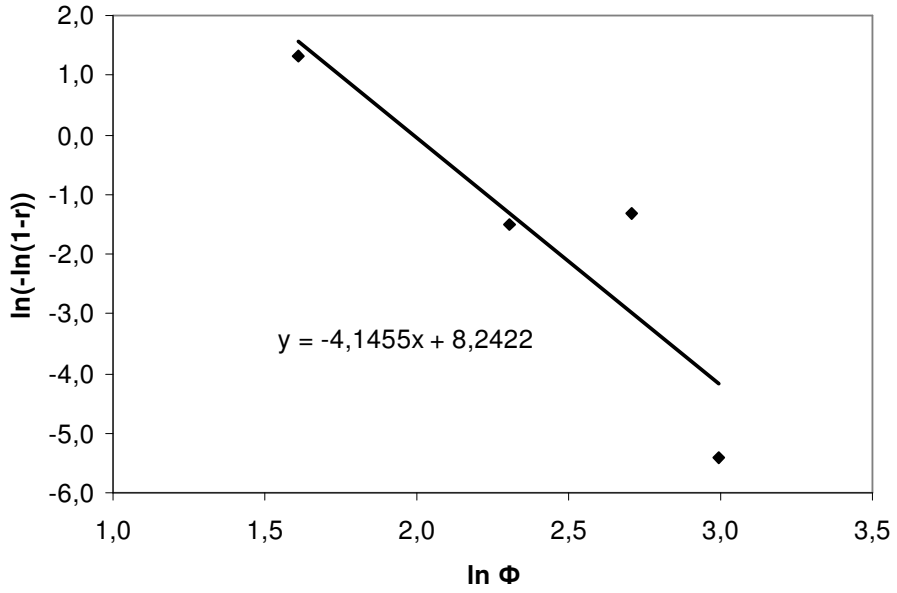
Ozawa Yöntemi uyarınca ln(ln(1-r)), ısıtma hızının logaritmasına göre çizdirilip en iyi doğru uydurulmuştur. Sonuçlar Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27: 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının 1. DTA piki için çizdirilen Ozawa grafiği

Ozawa grafiğinde eğim Avrami parametresini verdiği için, bu şekilden n=2 olarak bulunmuştur. Bu değer elektron mikroskobunda görülen iki boyutlu yüzey kristallenmesine uygundur.

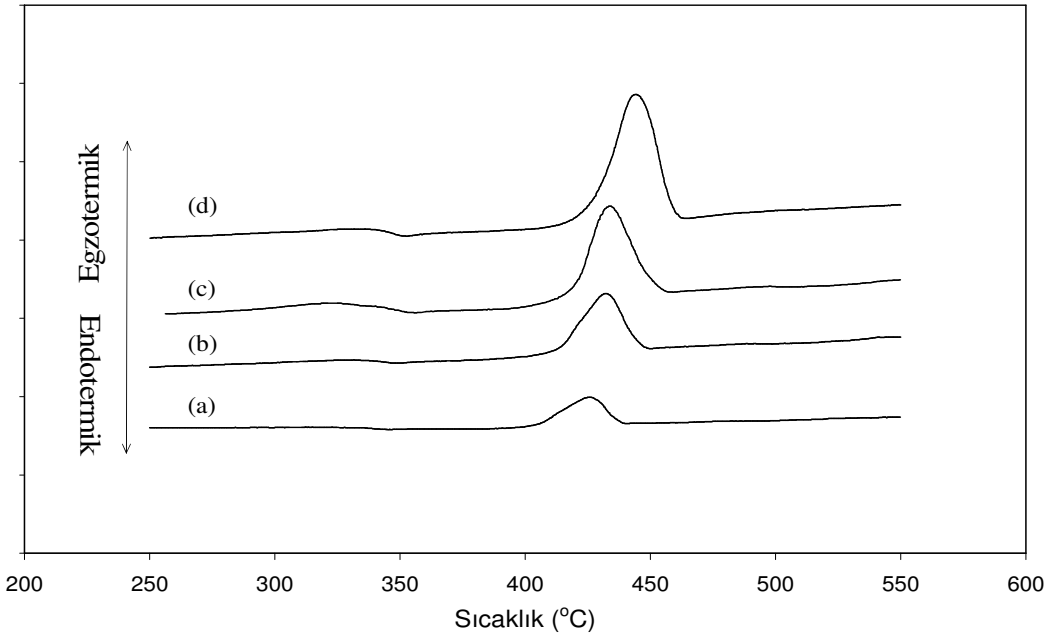
0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının ikinci piki içinse 4 pikin ortak sıcaklık bölgesi son derece dar olduğu için ancak 453.6 ^oC'de 0.05, 0.23, 0.20 ve 0.98 kristallenme oranları elde edilebilmiştir. Ozawa grafiği Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.28: 0.8 TeO_2-0.2 ZnO camının 2. DTA piki için çizdirilen Ozawa grafiği

Ozawa grafiğine uydurulan en iyi doğrunun eğiminden Avrami parametresi 4 olarak bulunmuştur. Tablo 2.2 uyarınca, bu değer sabit hızda çekirdeklenme ve 3 boyutlu tane büyümesinin bir arada gerçekleştiği kristallenme mekanizmasına işaret eder.

0.6 TeO_2-0.4 ZnO bileşimindeki camdan elde edilen DTA eğrileri Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29: 0.6 TeO_2-0.4 ZnO bileşimindeki camın (aşağıdan yukarıya) 5, 10, 15 ve 20 ^{0}C/dakikalık ısıtma hızlarıyla elde edilmiş DTA eğrileri.

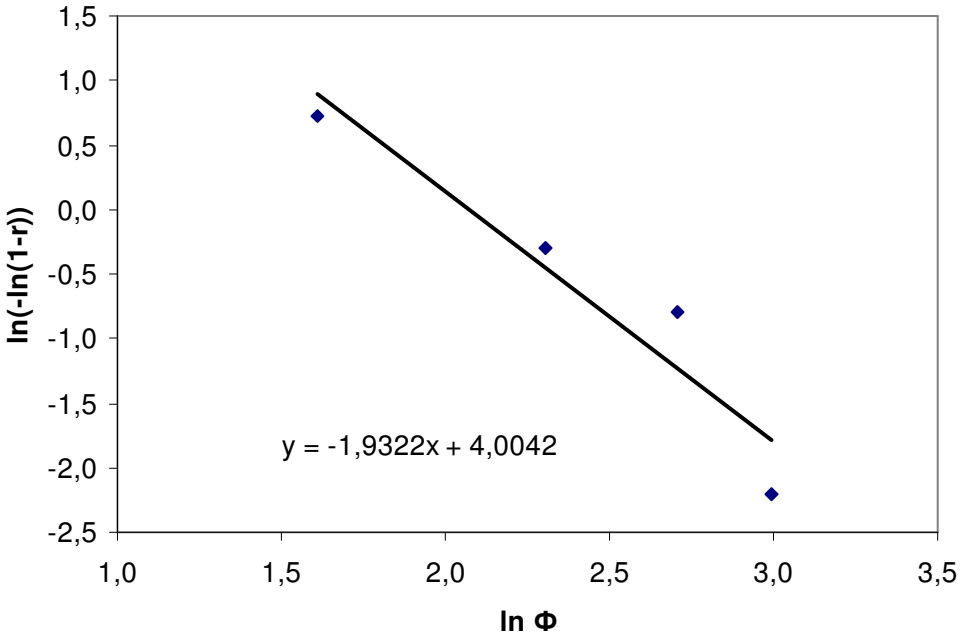
Bu camın kristallenme tepe noktasının ısıtma hızı ile değişimi Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camının DTA piklerinin ısıtma hızı ile değişimi

Isıtma Hızı (^{0}C/dak.)	Başlangıç Noktası (^{0}C)	Tepe Noktası (^{0}C)	r_p
5	397	425	0.60
10	401	432	0.56
15	402	434	0.48
20	408	444	0.53

Ozawa grafiğini çizebilmek için 4 DTA eğrisinin 430.9 ^{o}C derecedeki kesişimi alındığında, kristallenmenin bu sıcaklığa kadar gerçekleşen oranları 0.1, 0.36, 0.53 ve 0.87 olarak bulunmuştur.

ln(ln(1-r))'nin ısıtma hızının logaritmasına göre çizdirilmesi ve bu verilere en iyi doğru uydurulması sonucu elde edilen grafik, Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30: 0.6 TeO_2-0.4 ZnO camının DTA piki için çizdirilen Ozawa grafiği

Doğrunun eğiminden 2 olarak bulunan Avrami parametresi sabit hızla çekirdeklenme ile tek boyutta tane büyümesinin eş zamanlı olarak gerçekleştiği kristallenme mekanizmasına ya da 2 boyutlu yüzey kristallenmesine işaret eder. Bu camda gerçekleşenin ikincisi olduğu SEM incelemelerinde gösterilmişti.

En son aşamada kristallenme aktivasyon enerjileri E_c, 2. Bölümde, Augis-Bennett yönteminde geçen denklem 2.2.17'den faydalanarak bulunmuştur. Bu denkleme, Ozawa grafiklerinden bulunan n değerleri girilerek hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7: İncelenen camlardaki kristallenme aktivasyon enerjileri

	0.8 TeO_2-0.2 ZnO 1. Kristallenme	**0.8 TeO_2-0.2 ZnO 2. Kristallenme**	**0.6 TeO_2-0.4 ZnO**
E_c (kJ/mol)	257.4	278.1	264.5

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Tm^{+3} iyonları ile katkılanan camlar 800nm civarındaki optik pompalama ile uyarıldıklarında 1450nm ve 1800nm civarında iki ışıma yapmaktadırlar. Bunlardan ilki fiber optik haberleşmede Er^{+3}'a alternatif olmayı vadederken, ikincisi de tıbbi ve spektroskopik uygulamalar için bir potansiyele sahiptir.

Bir konak malzeme içine katkılanan iyonların ışıma kuantum verimleri konak matrisle ve katkılanma oranlarıyla değişim gösterirler. Yüksek kuantum verimi sağlamanın yanı sıra, optik fiber üretimi için cam malzemenin iyi mekanik özelliklere, yüksek ısıl iletkenlik ve kararlılık ile kimyasal dayanıklılığa sahip olması gerekmektedir. Üzerinde çalışılan pek çok alternatif arasında tellürit camları beklentileri karşılayan bir konumda bulunmaktadırlar.

Fiber lazer ya da yükseltici elde etmek için cam matris bileşiminin optimize edilmesi gereklidir. (1-x) TeO_2-x $CdCl_2$ bileşimindeki çeşitli camlar daha önce ışıma verimleri yönüyle incelenmişlerdir. [9] Bu tezin ilk bölümünde sözü geçen camlardan 0.75.TeO_2-0.25.$CdCl_2$ bileşiminde olanı seçilip, bu cam matris içinde Tm^{+3} iyonlarının konsantrasyon sönümleri incelendi.

Bu amaçla Tm_2O_3 katkı oranı farklı beş %75mol TeO_2 + %25mol $CdCl_2$ camı numunesi hazırlandı. Tm_2O_3 katkı oranları molar yüzde olarak %0.05, 0.1, 0.25, 0.5 ve 1 idi. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Floresans ölçümleri sonucunda Tm_2O_3 katkılı TeO_2-$CdCl_2$ camlarının, günümüzün en yaygın ve ucuz diyot lazerleri olan AlGaAs temelli diyot lazerleriyle 800nm civarında pompalandığında iki geniş bantlı ışıma yaptıkları gözlemlenmiştir. Bunların merkez dalgaboyları 1461±1 nm ve 1801±1nm'dedir ve sırasıyla $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ ve $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişinden kaynaklanmaktadırlar.

1.a. Bu ışıma bantlarının merkez dalgaboyları Tm_2O_3 katkı oranıyla değişmemiştir.

1.b. Bu ışıma bantlarının orta yükseklikteki genişlik (FWHM: Full Width at Half Maximum) değerleri hesaplanmış, ve ilki için 96±4nm, ikincisi içinse 212±4nm

olarak bulunmuştur. Bu genişliklerin farklı Tm_2O_3 katkısı içeren camlardaki dağılımı deneysel hata payları içinde kaldığından, belirgin bir değişiklik saptanamamıştır.

1.c. Bu ışımaların zamana göre sönümleri incelenerek, yaşam süreleri bulunmuş ve kuantum verimleri hesaplanmıştır.

2. Elde edilen floresans spektrumlarından çıkan bir başka sonuç da $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ geçişinden kaynaklanan 1460nm merkezli ışımanın şiddetinin, $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ geçişinden kaynaklanan ve 1800nm'de maksimuma ulaşan ışımanın şiddetine oranının Tm^{+3} konsantrasyonuna bağımlı olduğudur. Tm_2O_3 konsantrasyonu %0.05'ten %1'e çıkarken, bu oran 1.75'den 0.16'ye oldukça keskin bir düşüş göstermiştir. Böylece Tm^{+3} iyonları arasında karşılıklı bir enerji aktarımı olduğu kesinleşmiştir.

3. Daha önce belirtildiği gibi, bu camlardaki ışımalar sırasıyla $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ ile $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Bu ışımaların malzeme içinde yutulup yutulmadığını anlamak için ve özellikle $^3F_4 \rightarrow {}^3H_4$ geçişinden kaynaklanan ışıma bandının yüksek dalgaboyu limitinde $^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ soğurmasını tetikleme olasılığı söz konusu olduğundan, ışıma ve soğurma spektrumları üst üste konarak incelenmiş ve aralarında bir kesişim olmadığı gözlenmiştir. Böylece Tm^{+3} iyonları arasındaki olası bir enerji aktarımının ancak fononlar yardımıyla gerçekleşebileceği görülmüştür.

Tezin ikinci kısmında bazı TeO_2-ZnO camlarının kristallenme özelikleri incelendi. Bu çalışma kapsamında üç farklı kompozisyonda hazırlanan TeO_2-ZnO cam numunelerinin DTA tekniği kullanılarak cam geçiş ve kristallenme pik sıcaklıkları belirlenmiştir.

Daha sonra bu cam numuneler, DTA eğrilerinden belirlenen sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş ve x-ışınları kırınımı, elektron mikroskobu ve bu mikroskop içine yerleştirilmiş enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi kullanılarak kristallenmelerin varlığı kesinleştirilmiş, kristallenen fazlar ve büyüme mekanizmaları belirlenmiştir.

En son aşamada da bütün bu bilgiler bir araya getirilerek, kristallenme aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Tezdeki bu ikinci çalışmanın sonuçları şunlardır:

1. Çalışılan üç farklı kompozisyondaki TeO_2-ZnO cam numuneleri için 10 °C/dak ısıtma hızındaki DTA eğrilerinde;

1.a. %80 TeO_2-%20 ZnO bileşimli camda 323 °C'de cam geçişi ve ilki 428 °C, diğeri 458°C'de tepe noktasına ulaşan iki ekzoterm görülmüştür.

1.b. %70 TeO_2-%30 ZnO bileşimli camda 335 °C'de cam geçişi ve 446°C'de tepe noktasına ulaşan bir egzoterm görülmüştür.

1.c. %60 TeO_2-%40 ZnO bileşimli camda 337 °C'de cam geçişi ve 432°C'de tepe noktasına ulaşan bir egzoterm görülmüştür.

2. Elde edilen DTA eğrileri şekilsel olarak Nukui ve arkadaşlarının [52,53] ortak bileşimdeki camlar için gösterdikleri eğrilere uymaktadır.

3. X-ışınları kırınımı ve SEM incelemelerinde %80 TeO_2-%20 ZnO camındaki egzotermlerden ilkinin α-TeO_2 ve $ZnTeO_3$ fazlarının kristallenmesine, ikincisinin ise $Zn_2Te_3O_8$ fazının kristallenmesine karşılık geldiği bulunmuştur. Yine aynı incelemelerde %60 TeO_2-%40 ZnO camındaki egzotermin $Zn_2Te_3O_8$ fazının kristallenmesine karşılık geldiği bulunmuştur.

4. Kristallenme kinetiğinin incelenebilmesi için %80 TeO_2-%20 ZnO ve %60 TeO_2-%40 ZnO camı numunelerinin 5, 15 ve 20°C/dakikalık ısıtma hızları ile de DTA taramaları yapılmıştır. Artan ısıtma hızı ile, tüm cam kompozisyonlarında cam geçiş sıcaklıkları ve kristallenme pik sıcaklıkları yüksek sıcaklıklara ötelenmekte ve pik alanları artış göstermektedir.

5. Daha sonra bu DTA grafiklerinden yararlanarak Ozawa Yöntemi'ne göre kristalenme kinetiğinin önemli bir parametresi olan Avrami parametreleri hesaplanmıştır. Avrami parametrelerinden belirlenen kristallenme mekanizmalarının SEM görüntülerindekilere uygun olduğu görülmüştür.

6. Bulunan Avrami parametreleri Augis-Bennett yönteminde geçen formülde yerlerine konarak kristallenme aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Murugavel, S. and Asokan, S.,** 1999. Composition dependence of electrical properties of Al-Te glasses, *J. Non-Cryst.Solids*, **249**, 145-149.

[2] **Wang, J.S., Vogel, E.M., Snitzer, E., J.L. Jackel, V.L. Da Silva, Y. and Silberberg, J.,** 1994. 1.47, 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm^{3+} and Tm^{3+}-Ho^{3+}-codoped tellurite glasses, *J. Non-Cryst.Solids*, **178**, 109-113.

[3] **Tanabe, S., Hanada, T., Watanabe, M., Hayashi, T. and Soga, N.,** 1995. Optical properties of Dy^{3+} doped low-phonon-energy glasses for 1.3 μm optical amplifier, *J.Am.Ceram.Soc*., **78**(11), 2917-22.

[4] **Weber, M.J.,** 1990. Science and technology of laser glass, *J. Non-Cryst. Solids*, **123,** 208-220.

[5] **Özsoy, S.,** 2001. Fiber Optik. Birsen Yayınevi, İstanbul.

[6] **Hecht, J.,** 1992. The Laser Guidebook. TAB Books, Paolo Alto.

[7] **Yamane, M. ve Asahara Y.,** 2001. Glasses for Photonics, Cambridge University Press, Cambridge.

[8] **Kreifelt E**., 1996. *Opt. Phot. News*, **11**.

[9] **Özalp, M.R., Özen, G, Sennaroğlu, A. and Kurt, A.**, 2002. *Optics Communications,* 217, 281–289

[10] **Layne C.B. et. al.**., 1977. *Physical Review B*, **16**, 10.

[11] **Weber, M.J.**, 2002. CRC Handbook of Optical Materials, CRC Press, Boca Raton.

[12] **Wang, J.S., Vogel, E.M. and Snitzer, E.,** 1994. Determination of thermal diffusion constant, *Opt. Mater*., **3**, 187.

[13] **Sahar, M.R., Jehbu, A.K. and Karim, M.M.,** 1997. TeO_2-ZnO-$ZnCl_2$ glasses for IR transmission, *J. Non-Cryst.Solids.*, **213&214**, 164-167.

[14] **Sidebottom D.L., Hruschka M. A. and Potter B.G.B.,** 1997. *J. Non-cryst. Solids* **222**, 282.

[15] **Özen, G., Denis, J-P., Genotella, M. and Pelle, F. J.,** 1995. Tm-Yb-Tm energy transfers and effect of temperature on the fluorescence intensities in oxyfluoride tellurite compounds, *Phys.: Condens. Matter*., **7,** 4325

[16] **Weber M.J., Myers J.D. and Bluckburn D.H.,** 1981. *J. App. Phys*. **52** (4) 2944.

[17] **Burger H., Vogel W. and Kozhukharov V.**, 1985. *Infrared Phys*. **25**, 395.

[18] **Rodriguez, V.D., Lavin, V., Rodriguez–Mendoza and U.R., Martin, I.R.,** 1999. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped single crystals, *Opt. Mater*., **13**, 1.

[19] **Shimizugawa, Y. and Hirao, K.,** 1996. A study of optical absorption in tellurite glasses, *J. Mater.Res.,* **11**, (10) 2651-2655.

[20] **El-Mallany, R.,** 2002. CRC Handbook of Tellurite Glasses: Physical Properties and Data, CRC Press, Boca Raton.

[21] **Rolli, R. et. al.,** 2001. *Spectrochimica Acta Part-A*, **57,** 2009- 2017

[22] **Vetrone, F., et. al.,** 2002. *Applied Phys. Lett.*, **80** (10) 1752-1754

[23] **Mazzuca, M et. al.**, 1995. Raman Scattering in Tellurium Oxide Glasses, *J. Molecular Structure,* **349,** 413-416

[24] **Khattak, G.D. and Salim, M.A.,** 2002. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **123,** 47-55

[25] **Saleh, B.E.A. and Teich, M.C.,** 1991. Fundamentals of Photonics, Wiley Press, New York.

[26] **Weber, M.J.**, 2000. CRC Handbook of Lasers, CRC Press, Boca Raton.

[27] **Taylor, E., Li, Na. vd.,** 2002. Spectroscopy of Tm^{+3} doped Tellurite Glasses for 1470nm Fiber Amplifier, *Journal of Applied Physics*, **92**, 112-117

[28] **Yokota, M. and Tanimoto, O.,** 1967. *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 779

[29] **Miyakawa, T. and Dexter, D. L.**, 1970. *Phys. Rev. B*, 1 2961

[30] **Han, Y. S., Song, J. H. and Heoa, J.,** 2003. *Journal of Applied Physics*, **94**, 2817-2820

[31] **Wilson, E.A.,** 1994. Worked Examples in the Kinetics and Thermodynamics of Phase Transformations, The Chameleon Press, London

[32] **Yinnon, H. and Uhlmann, D.R.,** 1983. Applications of Thermoanalytical Techniques to the Study of Crystallization Kinetics in Glass-Forming Liquids,, *J. Non-Cryst.Solids*, **54**, 253-275.

[33] **Burke, J.,** 1965. The Kinetics of Phase Transformations in Metals, Pergamon Press, Oxford.

[34] **Matsushita, K., Sakka, S. and Matsui, Y.,** 1975. Determination of the Activation Energy for Crystal Growth by DTA, *J. Mater. Sci*., **10,** 961-966.

[35] **Weinberg, M. C., Birnie D. P. and Shneidman V. A.,** 1997. Crystallization kinetics and the JMAK equation, *J. Non-Cryst. Solids*, **219**, 89-99

[36] **Zanotto, E.D.,** 1991. Surface Nucleation in a Diopside Glass, *J. Non-Cryst. Solids*, **130**, 217.

[37] **Zanotto, E.D.,** 1996. The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization, *Thermochimica Acta*, **280-281,** 73

[38] **Brophy, J.H., Rose, R.M. and Wulff, J.,** 1964. The Structure and Properties of Materials, **II,** John Wiley & Sons, New York.

[39] **Mahadevan et al.,** 1986. Calorimetric Measurements on As-Sb-Se Glases, *J.Non-cryst. Solids*, **88**,.11-34

[40] **Öveçoğlu, L., Özalp, M.R., Özen, G. vd.,** 2004. Crystallization Behaviour of Some TeO_2-ZnO Glasses, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1907.

[41] **Wendlandt, W.W.,** 1974. Thermal Methods of Analysis, Wiley Press, New York.

[42] **Özkan, O.T., Kınıkoğlu, S. and Taşar, M.S.,** 1979. Seramik ve Hammaddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları, TÜBİTAK, Marmara Bil. Ve End. Arş. Ün. Proje No : 03-1601-7801.

[43] **Dodd, J. W. and Tonge, K. H.,** 1987. Thermal Methods, John Wiley & Sons, London.

[44] **JCPDS** 1999. International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA

[45] **William D.C, Jr.,** 1991. Materials science and engineering : an introduction, Wiley, New York.

[46] **Chandler, G.W. and Seraphin, S.,** 2000. Methods in Materials Research, John Wiley & Sons, New York.

[47] **Goldstein, J.,** 1986. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, Hardbound.

[48] **Stanley, L.F.,** 1993. Scanning and Transmission Electron Microscopy An Introduction, Oxford University Press, New York.

[49] **Thornton, P.R.,** 1968. Scanning Electron Microscopy, Chapman and Hall Ltd.

[50] **Augis, J. A. and Bennett, J. E.,** 1978. *Journal of Thermal Analysis,* **13,** 283.

[51] **Sennaroğlu, A., Kurt, A. ve Özen, G.,** 2005. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, **16,** 2471.

[52] **Villars, P. and Calver, L.D.,** 1991. Pearson's Handbook of Crystallographic Data For Intermetallic Phases**,** ASTM International, Newburry.

[53] **Nukui, A., Miyata, M. and Taniguchi, T.,** 2001. *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295, 255.

[54] **Nukui, A., Miyata, M. and Taniguchi, T.,** 2002. *Materials Transactions,* 43, 355.

[55] **Öveçoğlu, M.L., Özen, G. ve Cenk, S.,** 2006. *Journal Of The European Ceramic Society,* **26,** 1149.

[56] **Matsushita, K. and Sakka, S.,** 1980. *J. Non-Cryst. Solids*, **38-39**, 741.

[57] **Van Vleck, J.H.,** 1937. *J. Chem. Phys.*, **41**, 67

[58] **Machewirth, D. P.,** 1996. Characterization of Novel Rare Earth Doped Laser Glasses, *PhD Thesis,* The State University of New Jersey, New Jersey.

[59] **Broer, L.F., Gorter, C.,J. and Hoogschagen, J.,** 1945. *J. Physica,* **11**, 231.

[60] **Judd, B.R.,** 1962. *Phys. Rev.,* **127**, 750.

[61] **Ofelt, G.S.,** 1962. *J. Chem. Phys.*, **37**, 511.

[62] **Krupke, W.,** 1974. *IEEE Quantum Electronics,* **10**, 450.

[63] **Carnell, W.T., Fields, P.R. and Rajnak, K.,** 1968. *J. Chem. Phys.* **49**, 4424.

EKLER

EK A. Judd-Ofelt Teorisi

+3 değerlikli lantanit elementlerinin ışıma yapabildikleri 20. yüzyılın başından beri bilinmekle beraber, bu ışımaların doğası bilinmemekteydi. Bu konuya ışık tutan ilk çalışma Van Vlek tarafından 1937 yılında yayınlandı [57]. Van Vleck, nadir toprak elementlerindeki ışımaların aynı $4f^n$ kabuğundaki enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklandığını ortaya koydu. Bu geçişler elektrik dipol, manyetik dipol ve elektrik kuadrapol geçişlerinden kaynaklanmaktaydı [58].

Daha sonra Broer ve arkadaşları elektrik kuadrapol ve manyetik dipol geçişlerinin, elektrik dipol geçişlerine oranının düşük olduğunu gösterdi [59]. Ayrıca, söz konusu konak malzeme belirgin bir simetriye sahip olmayan bir cam olduğunda, manyetik dipol ve elektrik kuadrapol geçişlerinin payı daha da düşük oluyordu.

Böylece dikkatleri üzerine çeken dipol geçişlerinin şiddeti kuantum mekaniğinde "geçiş dipol momenti"nin modülünün karesine eşittir. 1 seviyesinden 2 seviyesine gerçeklesen dipol geçisin geçis dipol momenti, μ_{21}

$$\mu_{21}=\langle 2\|\mu\|1\rangle \qquad \text{A.1}$$

eşitliği ile verilir. Burada μ elektrik dipol moment operatörüdür. Geçiş dipol momenti sıfır ise geçiş yasaklıdır.

$4f^n$- $4f^n$ geçişlerinde geçiş dipol momenti sıfırdır. Bununla beraber bir simetri merkezi olmayan kristal yapılarla camlarda, 5d ve/veya 5g dalga fonksiyonları 4f dalga fonksiyonları ile bir derece karışırlar ve sıfırdan farklı dipol momentleri verirler. Fakat bu durum aynı zamanda ışımaların analizinde grup teorisinin de kullanılmasını gerektirir.

Judd [60] ve Ofelt [61], birbirlerinden bağımsız olarak kendilerinden önceki bulguları, tedirgeme teorisini ve grup teorisini bir arada kullanarak nadir toprak elementlerindeki soğurma ve ışıma olasılıklarının tahmin edilebileceğini

göstermişlerdir. 1974 yılında Krupke [62] Judd-Ofelt yaklaşımıyla 4 adet ticari Nd cam lazeri için ışıma tesir kesitlerini, ışıma yasam sürelerini ve dallanma oranlarını hesaplayarak, yöntemin cam lazerler için uygunluğunu göstermiştir. Bu güne kadar da Judd-Ofelt teorisi, nadir toprak elementlerinin ışımalı geçişlerinin analizinde en çok kullanılan yöntem olmuştur [58].

Judd ve Ofelt geçiş olasılıklarının iki defa indirgenmiş bir kare matrisin üç elemanı $U^{(t)}$ ile soğurma spektrumundan elde edilecek 3 adet şiddet parametresini Ω_t(t=2,4,6) kullanarak öngörülebileceğini gösterdiler. Teoriye göre bir |SLJ> seviyesinden |SL'J'> seviyesine geçişin çizgi kuvveti, S^{ed} aşağıdaki gibi verilir:

$$S^{ed}\left(SLJ, SL'J'\right) = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \left\langle SLJ \left\| U^{(t)} \right\| SL'J' \right\rangle \right|^2 \qquad \text{A.2}$$

Çizgi kuvveti, elektrik dipol geçişlerinde elektrik dipol momentinin karesine eşittir. Bunun yanı sıra diğer geçişler için de tanımlıdır ve genel olarak geçiş momentinin karesine eşittir.

Çizgi kuvveti, bir |SLJ> seviyesinden |SL'J'> seviyesine geçişin titreşici kuvveti ile doğru orantılıdır ve aşağıdaki gibi verilir:

$$f\left(J, J'\right) = \rho \frac{8\pi^3 e^2}{3hc} \frac{\left(n^2+2\right)^2}{9n} \frac{\overline{\lambda}}{(2J+1)} S^{ed}$$

Judd-Ofelt teorisini kullandığımızda Denklem A.3'ü elde ederiz:

$$f_{teo}\left(J, J'\right) = \frac{8\pi^3 e^2}{3hc} \frac{\left(n^2+2\right)^2}{9n} \frac{\overline{\lambda}}{(2J+1)} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left(\left\langle SLJ \left| U^{(t)} \right| S'L'J' \right\rangle \right)^2 \qquad \text{A.3}$$

Bu denklemde ρ iyon konsantrasyonu, n kırınım indisi, e elektron yükü, h Planck Sabiti, c ışık hızı, $\overline{\lambda}$ soğurma bandı için ortalama dalga boyu ve Ω_t Judd-Ofelt şiddet parametrelerini göstermektedir. Denklemin sağ tarafındaki bilinmeyenler sadece şiddet parametreleri ile $U^{(t)}$ indirgenmiş matris elemanlarıdır.

Sol tarafı bulmak içinse, ölçülmüş soğurma spektrumları, yani deneysel yöntem kullanılır. Deneysel olarak bulunacak titreşici kuvveti ise

$$f_{deneysel} = \int_{bant} k(\lambda) d\lambda \qquad \text{A.4}$$

denklemi ile verilir. Burada k, soğurma katsayısını göstermekte olup,

$$k = \frac{2.303\log_{10}(\frac{I}{I_o})}{l}$$; (I_0 giren, I çıkan ışık şiddeti; l örneğin kesit kalınlığı)

eşitliği kullanılarak soğurma bandındaki her ölçüm noktası için hesaplanır. A.4 denklemindeki integral soğurma bandının bütünü üzerinde alınacaktır.

Böylelikle, soğurma spektrumundaki her ölçüm noktasında önce soğurma katsayısı bulunur ve nümerik olarak integrali alınarak, Denklem A.3'ün sol tarafı hesaplanır. Buradan da o bantın karşılık geldiği geçişin çizgi kuvveti bulunmuş olur.

Çizgi kuvveti bulunduktan sonra kendiliğinden ışıma olasılığı A(J,J') da kolaylıkla hesaplanabilir. Kendiliğinden ışıma olasılığı Denklem A.5 ile verilir.

$$A(J,J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3(2J+1)h} \frac{n(n^2+2)^2}{9\bar{\lambda}^3} S^{ed} \qquad \text{A.5}$$

J seviyesinden olası bütün J' seviyelerine geçişler için aynı işlem tekrarlandığında J seviyesinin ışıma yaşam süresi τ_R bulunur:

$$\frac{1}{\tau_R(j)} = \sum_{j'} A(j,j')$$

Bu noktadan sonra uyarılmış ışıma tesir kesitleri $\sigma_{se}(\lambda_p)$, kendiliğinden ışıma olasılığı ile bant genişliği $\Delta\lambda_{eff}$ arasındaki bağıntıdan elde edilir:

$$\sigma_{se}(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A^{ed}$$

Çizgi kuvvetinden denklem A.2 kullanılarak, şiddet parametreleri ile kare matrisin elemanlarını bulmak için bu işlemin bunlardan birinin bilinmesi gerekmektedir. Bu noktada indirgenmis matrisin elemanlarının konak malzemeye bağımlılıklarının zayıf olması işleri kolaylaştırmaktadır. Her hangi bir konak malzeme için hesaplanan $U^{(t)}$ değerleri, başka konak malzemeler için de kullanılabilir. Carnell ve arkadaşları [63] lantanitlerin temel seviyeden geçişleri için bu değerleri hesaplamışlardır. Bu değerler kullanıldığında bilinmeyenlerin Ω_2, Ω_4 ve Ω_6 olduğu bir denklem elde edilir. Bu

işlem 3 geçiş (soğurma) bantı için tekrarlandığında, 3 bilinmeyenli 3 doğrusal denklem elde edilir ve şiddet parametreleri hesaplanabilir.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul'da doğdu. Kadıköy Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra 1993 yılında Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü'ne girdi. 1997 yılında tamamladığı üniversite eğitiminden sonra çeşitli özel sektör kuruluşlarında çalıştı. 2001 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği yüksek lisans programına kaydoldu ve aynı kurumda araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2005'te bu görevinden istifa ederek, halen çalışmakta olduğu TÜBİTAK-Ulusal Elektronik ve Kriptoloji Araştırma Enstitüsü'nde Optoelektronik Laboratuvarı'nda işe başladı.

Yayınları:

Altın, F., Kalem, V., Özen, G., vd., 2004. Optical properties and crystallization kinetics of TeO_2-GeO_2-ZnO glasses, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1875-1878

Öveçoğlu, M.L., Özalp, M.R., Özen, G., vd., 2004. Crystallization behaviour of some TeO_2-ZnO glasses, *Key Engineering Materials*, **264-268,** 1891-1894

Özalp M.R., Özen G, Altın F, vd., 2004. Effect of modifier content on the crystallization and the optical gaps of a TeO_2-ZnO glass, *Key Engineering Materials*, **264-268** , 1907-1910

Kalem, V., Özen. G,. Altın, F., vd., 2004. Kinetic study and optical investigations of some TeO_2-GeO_2 glasses, *Key Engineering Materials*, **264-268,** 1919-1922

Özalp, M. R., Özen, G., Sennaroğlu, A. ve Kurt, A. 2003. *Optics Communications*, **217** 281-289.

Özalp, M.R., 2002. TeO_2-$CdCl_2$:Tm^{+3} Camlarının Kızılötesi Işıma Verimlerinin Kompozisyon Bağımlılığı, *4. Ulusal Elektrooptik Toplantısı,* Kocaeli, Türkiye, Aralık 8.