İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ TeO_2 - Nb_2O_5 CAMLARININ TERMAL OPTİK VE MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tansel ENGİN
506051418

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Eylül 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Eylül 2008

Tez Danışmanı : Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Z. Engin ERKMEN (M.Ü.)
Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL (İ.T.Ü.)

EYLÜL 2008

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübeleriyle yardımcı olan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda ve uygulamalarımda her türlü yardım ve desteği sağlayan İ.T.Ü Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi, Sayın Prof. Dr. Gönül ÖZEN'e, yardımlarından dolayı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Görevlisi Hasan GÖKÇE, Demet TATAR ve A.Umut Söyler'e, çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Gökçe ARAS'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tüm çalışmalarım esnasında hiçbir zaman bana yardımlarını esirgemeyen ailem ve arkadaşlarıma teşekkür ve minnettarlıklarımı sunarım.

Eylül 2008 **Tansel ENGİN**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR iv

TABLO LİSTESİ v

ŞEKİL LİSTESİ vı

SEMBOL LİSTESİ vıı

ÖZET ıx

SUMMARY x

1. GİRİŞ 1

2. TEORİK BİLGİLER 3

2.1. Tellürit Camlar ve Kullanım Alanları 3
2.2. Termal Analiz 6
2.2.2.1. Aktivasyon Enerjisi Hesabı 8
2.3. Mikroyapısal Karakterizasyon 11
2.3.1. X-ışınları 11
2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu 15
2.3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobunun Özellikleri 16
2.3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobunda İnceleme 16

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 23

3.1. Numunelerin Hazırlanması ve Malzeme Sentezi 23
3.2. Termal Analizler 25
3.3. Kristallendirme ve X-Işınları Difraksiyonu 26
3.4. Mikroyapı Analizleri, Optik Mikroskop ve Taramalı Elektron Mikroskobu 27

4. DENEYSEL SONUÇLAR 29

4.1 Termal Analiz Sonuçları 29
4.2 Mikroyapı Analizleri 36

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 61

KAYNAKLAR 66

ÖZGEÇMİŞ 69

KISALTMALAR

DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Kırınımı
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

TABLO LİSTESİ

SayfaNo

Tablo 4.1 Şekil 4.1'de sunulan DTA eğrilerine göre dört farklı kompozisyondaki TeO_2-Nb_2O_5 camlarına ait 10 °C/dak ısıtma hızlarında elde edilmiş cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları…… 31

Tablo 4.2 Şekil 4.2 'de sunulan DTA eğrilerine göre, $0{,}90TeO_2$-$0{,}10Nb_2O_5$ camına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları…….. 32

Tablo 4.3 Şekil 4.3'de sunulan DTA eğrilerine göre, $0{,}85TeO_2$-$0{,}15Nb_2O_5$ camına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları…… 34

Tablo 4.4 Dört farklı cam bilelimi için hesaplanan K_{gl} (Hurby Parametresi) 35

Tablo 4.5 $0{,}90TeO_2$-$0{,}10Nb_2O_5$ numunesine ait Şekil 4.17 kristallenme görünümünün a noktasından alınan EDS sonuçları……. 53

Tablo 4.6 $0{,}90TeO_2$-$0{,}10Nb_2O_5$ numunesine ait Şekil 4.17 kristallenme görünümünün b noktasından alınan EDS sonuçları……. 53

Tablo 4.7 $0{,}85TeO_2$-$0{,}15Nb_2O_5$ numunesine ait Şekil 4.18 kristallenme görünümünün a noktasından alınan EDS sonuçları……. 56

Tablo 4.8 $0{,}85TeO_2$-$0{,}15Nb_2O_5$ numunesine ait Şekil 4.18 kristallenme görünümünün b noktasından alınan EDS sonuçları …… 56

Tablo 4.9 $0{,}80TeO_2$-$0{,}20Nb_2O_5$ numunesine ait Şekil 4.19 kristallenme görünümünün a noktasından alınan EDS sonuçları …… 59

Tablo 4.10 $0{,}80TeO_2$-$0{,}20Nb_2O_5$ numunesine ait Şekil 4.19 kristallenme görünümünün b noktasından alınan EDS sonuçları …… 60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	**:** Tellür Dioksitin Kristal Yapısı…….....	4
Şekil 2.2	**:** (a) Bir atoma ait değişik enerji seviyeleri (Φ_K, $\Phi_{L,}$ Φ_M) ve bu atoma dışarıdan gönderilen E enerjisine sahip bir foton. (b) E-Φ_K enerjisine sahip fotoelektron. (c) Φ_K- Φ_L eşit $E_{X\text{-}ray}$ enerjisine sahip X-ışını yayınımı……	13
Şekil 2.3	**:** X-ışını tüpünün şematik gösterimi…….	13
Şekil 2.4	**:** Taramalı elektron mükroskobu (şematik)……..	18
Şekil 2.5	**:** Taramalı elektron mikroskobunun üç boyutlu görünümü…….	19
Şekil 3.1	**:** TeO_2-Nb_2O5-Na_2O üçlü faz diyagramı…….	23
Şekil 3.2	**:** Cam sentezinde kullanılan Carbolite fırın ……	24
Şekil 3.3	**:** DTA ölçümlerinde kullanılan SDT Q600 termal analiz cihazı.....	25
Şekil 3.4	**:**Bruker^{TM} Diffrac D8 Advanced Discover model X-ışınları difraktometre cihazı……..	26
Şekil 3.5	**:** Mikroyapı incelemelerinde kullanılan Optik Mikroskop …….	27
Şekil 3.6	**:**SEM cihazının görünümü……...	28
Şekil 4.1	**:** Dört farklı kompozisyondaki TeO_2-Nb_2O_5 camlarına ait 10 ˚C/dak ısıtma hızlarında elde edilmiş DTA eğrileri……...	30
Şekil 4.2	**:** 0,90TeO_2-0,10Nb_2O_5 camına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrileri……. ……..	32
Şekil 4.3	**:** 0,85TeO_2-0,15Nb_2O_5 camına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrileri……	33
Şekil 4.4	**:** Sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni…….....	37
Şekil 4.5	**:** Sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış %10Nb_2O_5-%90 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni…….....	37
Şekil 4.6	**:** Sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış %15Nb_2O_5-%85 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni……..	38
Şekil 4.7	**:** Sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış %20Nb_2O_5-%80 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni……...	38
Şekil 4.8	**:** 10 ˚C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş, %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni……...	40
Şekil 4.9	**:** 10 ˚C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş, %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni…….....	41

Şekil 4.10 10 ˚C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş, %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni……..... 42
Şekil 4.11 : 10 ˚C/dak ısıtma hızında kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş, %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni……..... 43
Şekil 4.12 : 550 ˚C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 numunesinin (a) 10x, (b) 20x büyütme sonucu oluşmuş optik mikroskoptaki görünümü…… 44
Şekil 4.13 : 550 ˚C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesinin (a) 10x, (b) 20x büyütme sonucu oluşmuş optik mikroskoptaki görünümü…… 45
Şekil 4.14 : 550 ˚C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesinin (a) 10x, (b) 20x büyütme sonucu oluşmuş optik mikroskoptaki görünümü…… 46
Şekil 4.15 : 580 ˚C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesinin (a) 10x, (b) 20x büyütme sonucu oluşmuş optik mikroskoptaki görünümü…… 48
Şekil 4.16 : 550 ˚C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 numunesinin yüzeyinden(a) 350 (b) 1000 ,(c)kesitten 2000 büyütme sonrası alınan SEM görüntüleri……..... 50
Şekil 4.17 :550 ˚C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesinin yüzeyinden(a) 350, (b) ve (c) 1000 büyütme, (d) 2000 büyütmede kesitten alınan SEM görünümü…… 52
Şekil 4.18 : 550 ˚C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesinin yüzeyinden(a) 350 ve (b) 1000 büyütme sonrası, (c) 2000 büyütme sonrası kesitten alınan SEM görünümü…… 55
Şekil 4.19 : 580 ˚C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesinin yüzeyinden(a) 350 ve (b) 1000 büyütme sonrası, (c) 2000 büyütme sonrası kesitten alınan SEM görünümü…… 59

SEMBOL LİSTESİ

TeO_2	**:** Tellür-dioksit
Nb_2O_5	**:** Niyobyum-dioksit
t	**:** Zaman
n	**:** Kristalleneme mekanizmasına bağlı bir tamsayı(Avrami parametresi)
ΔT	**:** Kristallenme pikinin yarı şiddet değerindeki genişliği
T_g	**:** Cam geçiş sıcaklığı
T_p	**:** Kristallenme pik sıcaklığı
Q	**:** Isıtma hızı
λ	**:** Dalga boyu
E	**:** Aktivasyon enerjisi
N,m,k	**:** Kristalizasyon mekanizmasına bağlı nümerik katsayılar
c_p	**:** Numune ve numune taşıyıcının ısıl kapasitesi

ÇEŞİTLİ TeO_2 - Nb_2O_5 CAMLARININ TERMAL OPTİK VE MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Tellürit camlar düşük ergime sıcaklığı, yüksek dielektrik sabiti, yüksek kırılma indisi, ve iyi kızılötesi geçirgenlik gibi ilgi çekici fiziksel özelliklere sahiptirler.

TeO_2 kristali, günümüzde optik fiberlerin temel maddesi olan SiO_2 gibi tek başına cam yapısı göstermemektedir. Fakat, TeO_2 malzemesine Nb_2O_5, WO_3 ve ZnO gibi modifiye ediciler ilave edilirse, TeO_2 esaslı cam malzemeler elde etmek mümkündür. TeO_2 esaslı camların en düşük fonon enerjisine ve yüksek kırılma indisine sahip olması nedeniyle, lazer ışıması veren nadir-toprak iyonlarının ışımalı geçiş özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, cam fazında katılaşan TeO_2 esaslı optik malzemelerin fiziksel özelliklerinin, modifiye edici elementlerin miktarına bağımlılığı detaylı olarak araştırılmalıdır. Bu nedenle Nb_2O_5, WO_3 ve ZnO gibi modifiye ediciler ile birlikte sentez edildiğinde görünür ve yakın kızılaltı bölgede geçirgenliği yüksek malzemeler elde etmek mümkündür.

Tellürit esaslı camlar bu özellikleri nedeniyle opto-elektronik alanlarda, lazer teknolojisinde, fiber optik yükseltici ve fiber lazer uygulamaları ile teknolojik ve bilimsel önemi nedeniyle önemli araştırma konularındandır.

Tellürit camların sahip olduğu bu özellikler kristallenme gibi bazı yapısal özelliklerin sonucudur ve buna bağlıdır.Tellürit camların özellikle kristallenme ve çekirdeklenme gibi mikroyapısal özellikleri hakında bilgi sahibi olmak, bu camların muhtemel kullanım alanlarındaki kararlılıklarını belirlemede önemli olacaktır.

Bu çalışmada, farklı kompozisyonlardaki TeO_2 - Nb_2O_5 cam sisteminin termal özellikleri, kristalizasyon kinetiği ve oluşan fazların mikroyapısal özellik ve morfolojisi diferansiyel termal analiz (DTA), X-ışınları difraktometresi,optik ve taramali elektron mikroskobu teknikleriyle incelenmiştir.

Çalışmalarda kullanılan diferansiyel termal analiz tekniğinde dört farklı kompozisyondaki numuneler için cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları belirlenmiştir.X-ışınları difraksiyon yöntemiyle numunelerde oluşan kristal fazlar belirlenmiş,bileşiklerin mikroyapı ve morfolojileride yüzeyden alınan optik mikroskop ve SEM görüntülerinde gözlenmiştir.

THERMAL, OPTICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF TeO_2 – Nb_2O_5 GLASSES

SUMMARY

Tellurite glasses have useful physical properties such as low melting temperature, high dielectric constent, high refractive index and good infrared tranmissivity. Because of these properties of the tellurite glasses are important in opto-electronic and laser technology such as fiber optic amplifier and fiber laser.

Currently, TeO_2 crystals does not have the ability to form glass easily like SiO_2 , which has been used in the fiber optic amplifier. But, addition of modifier elements like Nb_2O_5, WO_3 and ZnO, it shows TeO_2 based bulk glass properties. Because of low phonon energy and high refractive index of the tellurite glasses, they are affected the spontaneous emission probabilities of the rare earth ions. Therefore, properties of the TeO_2 based optical materials which is in the crytalline phases, include the detail research about the dependence amount of the modifier elements. After modifying the tellurite based glasses with the Nb_2O_5, WO_3 and ZnO glass modifier, it is easy to synthesization of large trasparency glass materials in the visible and near infrared region.

These properties of tellurite glasses are the results of structural properties such as crystallization. Having knowledge about the microstructural properties especially crystalliztion and nucleation phenomena in tellurite glasses, is important to determine the stability at pratical applications of these glasses.

In this study thermal properties, crystallization kinetics of crystallizing phases and microstructural morphology of TeO_2 - Nb_2O_5 glass system at different compositions were investigated using differantial thermal analysis (DTA), X-Rays diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy techniques.

Glass transition and crystallization temperatures were investigated using differential thermal analysis techniques for four different composition samples. Microstructural morphologies of different compositions were observed from SEM and XRD techniques.

1.GİRİŞ

Normal koşullarda kristal olan, tellüryum dioksit (TeO_2), tellür elementinin en kararlı oksidini oluşturmaktadır. Tellür dioksidin ergime sıcaklığı 733 °C'dir [1]. Tellüryum dioksit malzemesi silika gibi, kendi başına cam özelliği göstermemekle birlikte, örgü içinde cam biçimlendiricisi olarak davranmaktadır. Bu nedenle WO_3, LiCl, K_2O, ZnO, V_2O_5 ve Nb_2O_5 gibi cam yapıcı modifiye ediciler ile birlikte, ikili yada üçlü bileşikler halinde sentez edildiğinde TeO_2 ile cam yapı elde etmek mümkündür [1].

Tellürdioksit (TeO_2) esaslı camlar mekanik olarak sert, optik olarak izotropik, kimyasal olarak ise kararlıdır ve iyi ısıl ve optik özelliklere sahiptirler [2]. Ayrıca, Tm^{3+}, Er^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+} gibi nadir toprak iyonlarıyla katkılanarak, lazer malzemesi olabilecek özellikler sağlanmaktadır [3].

Stanworth tarafından ilk defa yapılan bilimsel çalışmalardan bu yana, tellürit camlarının yapısal ve fiziksel özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Silikat ve borat camlarıyla karşılaştırıldığında tellürit camların yapısında farklılıklar görülmüştür [4].Bilim dünyasının popüler araştırma konularından biri tellürit camların optik özellikleri, yapı ve ısıl analizleri, kristallenme kinetikleri üzerinde birçok çalışma yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir.

Tellürit esaslı katı malzemeler, kısa dalgaboylu lazerlerde, lazer malzemesi olarak fiber optik yükselticilerinde ve doğrusal olmayan optik camlarda kullanılan fotonik malzemelerdir.Günümüzde kullanılan cam bileşenleri sayısı artarken, kompozisyon aralıkları ve kullanım alanlarında camların ısıl özellikleri hakkında mümkün olduğunca bilgi sahibi olma gerekliliğini getirmiştir[5].

TeO_2-Nb_2O_5 camında tespit edilen temel yapı birimleri, tetragonal kristal yapısına sahip α-TeO_2(paratellürit), Nb_2O_5 oranın artmasıyla birlikte ortaya çıkan triklinik yapıya sahip $Nb_2Te_4O_{13}$ kristalleri ve yine Nb_2O_5 oranının artmasıyla ortaya çıkan trigonal bipiramitlerden oluşan $NbTe_4$ yapılarıdır [6,7].

Çalışmada $(1-x)TeO_2$-$(x)Nb_2O_5$ x=(0,5 , 0,10 , 0,15 ve 0,20) ikili cam sistemi için kompozisyon değişiminin ısıl ve mikroyapısal özellikleri üzerine etkisi

araştırılmıştır. Araştırmalarda özellikleri belirlenmek üzere dört farklı kompozisyonda numune sentezlenmiştir. Sentezlenen farklı kompozisyonlardaki numunelerin termal özelliklerinin belirlenmesinde diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi kullanılmış, cam kompozisyonlarının cam geçiş sıcaklıkları , kristalizasyon ve ergime sıcaklıkları belirlenmiş, kristallendirilmiş farklı kompozisyonlardaki numunelerdeki kristal fazlar X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile araştırılmış, kristallerin yapıları da optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gözlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada Bölüm 1'de TeO_2 esaslı cam malzemelerin fiziksel özellikleri ve kullanım alanları ile ilgili temel bilgiler, Bölüm 2'de tellürit camların teknolojik uygulamaları ve özellikleri ve termal analiz ve mikroyapısal analiz teknikleriyle ilgili teorik bilgiler, Bölüm 3'de yapılan deneysel çalışmalar ile ilgili kullanılan yöntem ve malzemeler, yapılan deneysel çalışmalar ile ilgili bilgiler, Bölüm 4'de deneysel hesaplamalar ve bunların sonuçlarından bahsedilip, Bölüm 5'de deney sonuçları irdelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

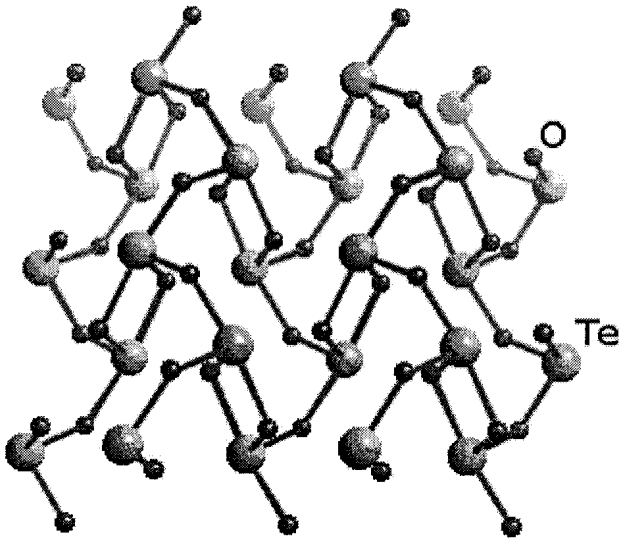
2.1 Tellürit Camlar ve Kullanım Alanları

Tellür dioksit (TeO_2), tellür elementinin en kararlı oksididir ve erime noktası 733 °C'dir [1]. Temel kimya açısından tellürün metaller ve ametaller arasında geçiş durumunda olması özel bir önem taşımaktadır. Tellür oksidin kararlılığı, araştırmacıları etkileyen önemli özelliklerinden biri olmuştur.

Pauling skalasında sırasıyla 2,0 , 1,8 ve 1,7 elektronegativite değerlerine sahip olan bor, silisyum, fosfor ve germenyum elementlerinin oluşturduğu oksitler çok iyi cam yapabilmektedir.Tellürit elementinin elektronegativite değeri fosfor ile aynıdır. Bu nedenle tellürit camlarda üretilebilir. Ancak tellür oksit şartlı cam yapıcıdır, başka bir deyişle diğer bir oksitle birlikte cam oluşturabilmektedir [4].

1946 yılının başlarında Stehlik ve Balak, X-ışınları şiddetlerinden yaralanarak tetrogonal tellür dioksidin (α-TeO_2) kristal yapısını ortaya koymuşlardır. 1961'de Leciejewich nötron difraksiyon analizi ile elde edilen 13 yansımaya dayalı analizler yapmıştır. Bayer'in 1967'deki araştırmalarıyla α-TeO_2'nin yapısı detaylı olarak ortaya çıkarılmıştır. α-TeO_2 kristalleri nitrik asit içinde metalik tellürün çözünmesi ile hazırlanmıştır ve bu karışımdan α-TeO_2'nin renksiz ve tetragonal bipiramit şeklinde kristallendiği görülmüştür. α-TeO_2'nin kafes boyutları Guinier toz metodu ile ve standart olarak KCl'nin kullanımıyla belirlenmiştir. α-TeO_2'nin yapısı, TeO_4 altbirimlerinden oluşan ve her oksijenin iki birim hücre tarafından paylaşıldığı üç boyutlu bir ağ yapısı olarak belirlenmiştir [8]. TeO_2'nin üç boyutlu ağ yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Literatürde bulunan bazı çalışmalarda α-TeO_2'nin latis parametreleri a=0,481 nm, c=0,761 nm olarak verilmiştir [7].

Bu çalışmada araştırılan TeO_2-Nb_2O_5 camlarında tespit edilen kristal türlerinden $Nb_2Te_4O_{13}$'ün, literatürde bulunan bazı çalışmalarda tespit edilen kristal yapısı triklinik olmakla birlikte kafes parametreleri a=7,535 Å, b=12,646 Å, c=12,702 Å, α=116,05, β=90,15, γ=90,03, Z=4 olarak verilmiştir [6].



Şekil 2.1 : Tellür dioksitin kristal yapısı [9]

Tellürit camların ana birimi, ekvatoral pozisyonda yalın çift elektronların bulunduğu TeO_4 trigonal bipramittir. Tellür iyonunun oksijen iyonuna göre koordinasyon sayısı cam biçimlendirici oksit malzemenin miktarına göre değişmektedir. Bu değişim yapı içinde TeO_3 trigonal bi-piramitlerin oluşmasına neden olur. Bu da cam oluşumunu engellemektedir [10].

Yakın zamanda ortaya atılan modeller, tellürit camların yapısının, bozulmuş trigonal bi-piramit yapısından oluşan 3 veya 4 eksenli koordinasyona sahip polihedra zincirlerinden oluştuğunu savunmaktadır. Tellür dioksit diğer oksitlerle reaksiyon vermeye oldukça eğilimlidir. Bu nedenle silika veya alumina krozelerde oluşan camlar, krozeyi eriterek yapısına almış ve kirlenmiş camlardır [8].

TeO_2-esaslı camlarda, TeO_2 örgü içinde cam biçimlendirici olarak davranmaktadır. Ancak TeO_2 tek başına cam yapısı oluşturmaz. Bu nedenle, CuO, V_2O_5, Nb_2O_5, ZnO, WO_3 ve LiCl gibi cam yapıyı biçimlendiriciler ile birlikte ikili yada üçlü bileşikler halinde sentez edildiğinde TeO_2' nin cam yapı oluşturması mümkün olabilmektedir [1].

1834 yılının başlarında Berzelius, TeO_2'nin çeşitli metal oksitlerle cam oluşturabildiğini belirtmiştir. 1952'den bu yana, Stanworth'un başlattığı çalışmalar ile birlikte, bu camlar üzerine birçok çalışma yapılmıştır [4]. Özel tellürit camları geniş anlamda incelenmiştir. Özellikle Imaoka, TeO_2'nin diğer metal oksitlerle olan çok sayıda sisteminin, cam oluşum bölgesinin nispeten tamamlanmış ve kesin hesabını vermiştir. Imaoka ve Yamazaki, 3 bileşenli tellürit cam sistemlerinin cam oluşum özelliklerini tarif etmiş, Vogel ise 1974'de ikili tellürit sistemlerinin cam oluşum özelliklerini ve aynı zamanda bunların optik özelliklerini yayınlamıştır.

Tellürit camlar, düşük ergime sıcaklığı, düşük cam geçiş sıcaklığı, yüksek dielektrik sabiti, yüksek kırılma indisi, üçüncü derece doğrusal olmayan hassasiyetlik ve iyi kızılötesi geçirgenlik gibi bazı fiziksel özelliklerinden dolayı silikat ve borat camlara kıyasla pek çok avantajlara sahiptir ve birçok teknolojik uygulamaya uygunluk göstermektedir. TeO_2 esaslı camlar, aynı oranda ve aynı tip modifiye ediciye sahip silikat, borat ve fosfat camlarına göre birkaç kat daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Tellürit camların kızıötesi geçirgenliği ilgi çekicidir. 0,35 μm'den 6 μm kızılaltı bölgesine kadar yüksek optik geçirgenlik bölgesine sahiptir. Çoğu tellürit camların dielektrik sabiti değerleri 25-30 arasında değişmektedir. Bu değerler diğer oksit camlar için elde edilen değerlerin yaklaşık iki katı civarındadır. Tellürit camlar diğer oksit camlara kıyasla yüksek kırılma indisi ve düşük ergime sıcaklıklarına sahiptir [8].

Düşük fonon enerjili TeO_2 esaslı camların ışımasız geçiş oranları da oldukça düşüktür. Bu özellik, optik çalışmalar için büyük önem taşımaktadır. Düşük fonon enerjili camlar, özellikle kızılötesi ve kızılötesi-görünür üst dönüşüm lazerleri için uygun malzemelerdir [3,11].

Tellürit camlarının kırılma indisleri $1,8<n<2,3$ aralığında değişim göstermektedir. İşte bu özellikleri sayesinde tellürit esaslı katı malzemeler, kısa dalgaboylu lazerler de, lazer malzemesi olarak fiber optik yükselticilerinde ve doğrusal olmayan optik camlarda kullanılan fotonik malzemelerdir [8].

Lazer camları tıbbi, görüntüleme ve ölçme alanlarında günümüzde başarı ile uygulanmaktadır. Özellikle tıbbi uygulamalar ile ilgili birçok araştırma yapılmaktadır. Tıbbi alanlarda kullanılan bazı lazer örnekleri şu şekilde sıralanabilir, ilk aşamalarda saplanabilen kanserli dokuların gerekli kimyasallar uygulanıp daha

sonrada dokuya lazer ışınlarının gönderilmesi ve ortaya çıkan zararlı oksit bileşenler sayesinde kanserli dokuyu diğer sağlıklı dokulara zarar vermeden yok edilmesinde, diş operasyonlarında lazer ışınları kullanılarak kansız operasyonların sağlanabilmesi, göz bozukluklarının giderilmesi ve yeni bir teknoloji olan lazer spektroskopisi kullanılarak organların görüntülenmesi örnek olarak verilebilir [4].

Günümüzde haberleşme amaçlı olarak kullanılan optik fiberler özellikle cam olan dielektrik malzemelerden yapılmaktadır. Haberleşme amaçlı optik fiberler, malzemenin sahip olması gereken temel özellikler bulunmaktadır. Bunlar, kullanılan spektral bölgede mükemmel şeffaflık (geçirgenlik), kimyasal etkilere karşı direnç, iyi mekanik özellikler düşük fiyat ve endüstriyel işlemlere uygunluluktur.

Tellürit camların sahip olduğu bu özellikler kristallenme gibi bazı yapısal özelliklerin sonucudur ve buna bağlıdır. Tellürit camların özellikle kristallenme ve çekirdeklenme gibi mikroyapısal özellikleri hakında bilgi sahibi olmak, bu camların muhtemel kullanım alanlarındaki kararlılıklarını belirlemede önemli olacaktır.

Cam oluşturan malzemeler için yapılan kristallenme kinetiği çalışmaları genelde uygulanan deneysel prosedürlerin çok detaylı olmasından dolayı sınırlanmaktadır. Bunun Yanında DTA ve DSC gibi termoanalitik tekniklerin termal kullanımı ise basit metotlar ile yararlı bilgilere ulaşmayı sağlayabilmektedir [12].

2.2 Termal Analiz

Termal analiz sistemin fiziksel herhangi bir parametresinin sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlendiği tekniklerdir. Termal analiz teknikleri arasında, sıcaklık ve sıcaklık ve ısının sırasıyla ölçülmesinde kullanılan en basit teknik termometre, en temel teknikte kalorimetredir.

Termal analizin ICTA (ınternational Confeeration for Thermal Analysis) ve Mackenzie tarafından tanımlanan tarifi şu şekildedir [13,14]: Kontrollü bir ısıtma programına tabi tutulan maddenin ve/veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir.

Bu tanım ışığında termal tekniğin termoanalitik olarak kabul edilmesi için aşağıdaki şartların yerine getirilmesi zorunluluğu vardır:

a)Fiziksel bir özellik ölçülmelidir, b) Ölçüm, doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmelidir, c) Ölçüm kontrollü bir sıcaklık programıyla gerçekleştirilmelidir [15].

Bir madde fiziksel halinde bir değişime uğrar veya kimyasal reaksiyona girerse, ısı ya absorbe olur ya da salınır. Bu genellikle ekzotermik veya endotermik değişimlere karşılık gelir. Karakter olarak absorbsiyon genelde ekzotermik iken endotermik fiziksel değişiklikler füzyon işlemi içerir. Aynı zamanda kristal geçişleri de ekzotermik veya endotermik olabilir.. Termal etkilerin kimyasal değişikliklerden kaynaklanabileceği unutulmamalıdır.

Bu prensiplerden hareket ederek, incelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin, kontrollü bir ısıtma sırasında, kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklara dayanan çok çeşitli enstrümental analiz yöntemleri geliştirilmiştir. En yaygın olarak kullanılan teknikler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren DTA (differential thermal analysis), TG (thermogravimetry) ve DTG (Derivative thermal analysis) dir. Bu yöntemler günümüzde ayrı ayrı ve aynı numunenin her üç ısıl eğrisi ile fırın sıcaklığının değişimini aynı anda kaydedebilen karmaşık sistemler kullanarak uygulanabilmektedir [15].

Termal analiz teknikleri kullanılarak en yaygın şekilde incelenen maddeler inorganiktir, onları yüksek polimerler, metaller metal alaşımları ile organik maddeler izlemektedir. DTA eğrileri hem nitel hem nicel analizler için uygundur. Piklerin hangi sıcaklıklarda gözlendiği şekli, örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Ayrıca eğrinin şekli tepkimenin kinetiğinin belirlenmesine yardımcı olur.

DTA' nın kullanımı TG'den daha yaygındır, çünkü sadece kütle değişimini içeren tepkimelerle sınırlı değildir. Isının soğrulduğu veya yayıldığı her olaya uygulanabilir.

Diferansiyel termal ölçümler silikatlar, ferritler, oksitler seramikler ve camlar gibi inorganik maddelerin termal davranışlarının incelenmesinde kullanılmaktadır. Yöntemin en iyi uygulama alanlarında birisi ise faz diyagramlarının oluşturulması ve faz geçişlerinin incelenmesidir. Ayrıca organik bileşiklerin erime, kaynama ve ayrışma noktalarının kolay ve kesin olarak saptanmasını sağlar.

2.2.1. Aktivasyon Enerjisi Hesabı

Isıl analiz camlarda kristallenmenin anlaşılabilmesi için çok önemli ve kullanışlı bir tekniktir, yalnız kalitatif analiz için değil kantitatif analiz için de kullanılır [16]. Aktivasyon enerjisi ve kristallenme mekanizması camların kristallenmesinde en önemli kinetik parametrelerdir [17]. Kristallenme mekanizması ister kristallenme hacim çekirdeklerinin isterse yüzey çekirdeklenmesinden başlasın aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için önemlidir.

Diferansiyel termal analiz ölçümü sırasında bir reaksiyon meydana gelirse numunenin ısı içeriğindeki ve termal özelliklerindeki değişim bir sapma ya da bir pik olarak belirtilir. Eğer reaksiyon sıcaklıkla değişen bir hızda meydana geliyorsa, yani bir aktivasyon enerjisine sahipse, oluşan pikin yeri, diğer deney koşulları sabitlendiğinde, ısıtma hızı ile değişir. Pik sıcaklığında meydana gelen bu değişim, 1. dereceden reaksiyonların aktivasyon enerjilerini belirlemekte kullanılabilir [18].

Cam kristallenmesi DTA ile incelenirken birinci dereceden reaksiyon gibi kabul edilir. Genelde camlarda kristal çekirdeklenme oranı, cam geçiş sıcaklığının biraz üstündeki bir sıcaklıkta en yüksek değerine ulaşır ve artan sıcaklıkla birlikte hızlıca düşer. Bunun yanında kristal büyüme oranı ise çekirdeklenmeye oranla daha yüksek sıcaklıklarda en yüksek değerine ulaşır. Bir başka deyişle, sabit bir ısıtma hızında cam ısıtılırken, düşük sıcaklıkta oluşan kristal çekirdekleri daha yüksek sıcaklıklarda sayıca artmadan boyutsal olarak büyüme gösterirler [19].

Kinetik çalışmalarda, izotermal ve izotermal olmayan olmak üzere 2 temel yöntem kullanılabilir. İzotermal yöntem kullanılarak, numune cam geçiş sıcaklığı (T_g) sıcaklığının hemen üzerine hızlıca ısıtılır ve bu sıcaklıkta tutulurken meydana gelen kristallenme sürecinde sabit sıcaklıkta yayılan ısı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. İzotermal olmayan yöntemde ise, numune sabit bir α ısıtma hızı ile ısıtılır ve yayılan ısı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [20]. İzotermal olmayan metod izotermale göre daha basit ve daha hızlıdır.

DTA sonuçlarının yorumlanması, Johnson-Mehl ve Avrami tarafından geliştirilen dönüşüm kinetiğinin temel teorisi ile sağlanır. Teori en basit şekliyle, kristallenen hacim miktarının (x), zamanla (t) değişimini, birim hacimdeki çekirdeklenme frekansı (I_v) ve kristal büyüme oranı (u) cinsinden ifade eder [21].

$$x = 1 - \exp\left[-g \int_0^t I_v \left(\int_r^t u dt \right)^m dt \right] \qquad \textbf{(2.2.1.1)}$$

Denklemde g büyüyen kristalin şekline bağlı bir geometri faktörüdür, m ise kristal boyutları ve büyüme-mekanizmasına bağlı bir tam sayı ya da buçuklu bir sayıdır. u değerinin zamandan bağımsız olduğu durumda, arayüz-kontrollü büyüme ya da yayınma-kontrollü büyüme için m; bir, iki, ve üç boyutlu büyüme durumlarında sırasıyla 1, 2 veya 3 değerlerini alır [21].

Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının zamandan bağımsız olduğu izotermal kristallenme koşulları için, denklem (2.2.1.1) için integrasyon yapılarak

$$x = 1 - \exp(-g' I_v u^m t^n) \qquad \textbf{(2.2.1.2)}$$

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

Denklem (2.2.1.2), Johnson-Mehl-Avrami bağıntısının özel koşulu olarak alınabilir [21].

$$x = 1 - \exp\left| -(Kt)^n \right| \qquad \textbf{(2.2.1.3)}$$

Burada K, genelde Arrhenius sıcaklık farkı ile ilişkilendirilen efektif reaksiyon hızı olarak tanımlanmaktadır [21].

$$K = K_o \exp(-E / RT) \qquad \textbf{(2.2.1.4)}$$

E tüm kristallenme prosesini tanımlayan efektif aktivasyon enerjisidir. Denklem (2.2.1.3)ü diferansiyel alarak

$$x = (1-x) n K^n t^{n-1} \left(1 + \frac{t}{K} K \right) \qquad \textbf{(2.2.1.5)}$$

ifadesi haline getirilebilir. Burada x = dx/dt ve K = dK/dt'dir. DTA ölçümlerinde

$$T = T_0 + \Delta t \qquad \textbf{(2.2.1.6)}$$

T_0 başlangıç sıcaklığını ve Q ısıtma hızını tanımlamaktadır. (2.2.1.4) ve (2.2.1.6) denklemlerinden K değerinin zamana bağlı türevi elde edilir;

$$K = \frac{dK}{dT}\frac{dT}{dt} = Q\frac{d}{dT}\left[K_0 \exp\left(-E\frac{R}{T}\right)\right] = \frac{QEK_0}{RT^2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad \textbf{(2.2.1.7)}$$

Böylece denklem:

$$x = (1-x)nK^n t^{n-1}(1+at) \qquad \textbf{(2.2.1.8)}$$

haline gelir. Bu denklemde a = QE/RT^2'yi ifade eder. Eğer denklem (2.2.1.6)'daki T_0 değeri T değerinden çok çok küçük ise, a=QE/RT. E/RT<<1 olduğu durumlarda denklem (2.2.1.8)

$$x = (1-x)nK^n t^{n-1} \qquad \textbf{(2.2.1.9)}$$

olur. Denklem (2.2.1.9), K kinetik parametresinin sıcaklıktan bağımsız olduğunu belirtir ve E/RT<1 koşulunu gerektirir. Ancak çoğu kristallenme reaksiyonu için E/RT>1'dir (genelde E/RT≥25). Bu durumda *at* terimi ihmal edilemez [21].

Bugüne kadar DTA ve DSC metotları kullanılarak cam malzemeden kristallenme için aktivasyon enerjisi hesaplamalarında,Piloyan-Borchardt, Coats-Redfern-Sestak, Ozawa-Chen ,Takhor, Kissinger,Augis-Bennett olmak üzere 6 farklı yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu metodların hepsi, Augis-Bennett hariç 2.2.1.9 denklemini kullanmaktadır.

Augis ve Bennett, denklem (2.2.1.8)'i temel alarak bir yöntem geliştirilmişler ve sonuç olarak :

$$\ln K_0 - E/RT^p + \ln\left(\frac{T_p - T_0}{Q}\right) = 0 \qquad \textbf{(2.2.1.10)}$$

Denklemini elde etmişlerdir. Bu denklemde:

R : gaz sabiti, T^p : kristallenme pik sıcaklığı, T_0 : başlangıç sıcaklığı, Q : ısıtma hızıdır.

Bu denklem göz önüne alınarak $\ln(T^p - T_0)/ Q$ ya karşılık $1/T^p$ grafiği çizildiğinde

eğimi E/R'ye eşit olan düz bir doğru elde edilir. Böylece kristallanmeye ait E değeri elde edilebilir [21].

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

$$n = \frac{2,5RT_p^{\ 2}}{\Delta TE} \qquad \textbf{(2.2.1.11)}$$

Bu denklemde ΔT ifadesi, kristallenme ekzoterminin orta yüksekliğindeki genişliğidir. Avrami parametrisi, kristal büyümesinin şeklini ve yönlenmesini belirlemek için kullanılır, n=1 durumunda tek yönlü büyüme, n=2 durumunda yüzeysel büyüme (her iki değerde de yüzey kristallenmesi gerçekleşir) ve n=3 durumunda ise hacim kristallenmesi meydana gelir [21].

2.3. Mikroyapısal Karakterizasyon

2.3.1. X-Işınları

X-Işınları 1885 yılında Alman bilim adamı Roentgen tarafından keşfedilmiş ve o zamanki koşullarda ne oldukları tam olarak anlaşılmadığı için bu isim öngörülmüştür [15].

X Işınları, bir x ışınları üretecinde yüklü taneciklerin (elektronların), hedef metale çok hızlı bir şekilde çarpması sonucu meydana gelir. Çarpma sırasında hızla yavaşlayan elektronlar sürekli spektrumu, hedef metal atomlarının uyarılması ise karakteristik piklerin görülmesine neden olur.

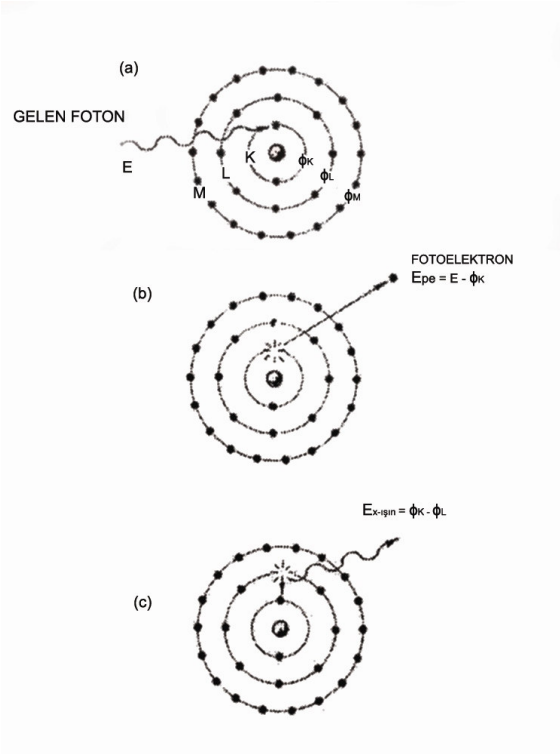
X- Işınları , dalga karakterli elektromanyetik radyasyondur.Yine dalga karakterli normal ışıktan farklı olarak çok daha kısa dalga boyuna sahiptirler. Görünen ışığın dalga boyu 6000 Å iken difraksiyonda kullanılan X-ışınlarının dalga boyu 0,5-2,5 Å kadardır. Elektromanyetik radyasyonun özellikleri klasik dalga teorisi ve kuantum teorisine göre açıklanabilir [15].

X-Işınları gibi bir elektromanyetik radyasyon bir enerji taşır. Işının dalga boyu kısaldıkça sahip olduğu enerji artar.X-Işınlarını bazı karakteristik özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

a)Gözle görülmezler, b) normal ışık gibi yansır, c) difrakte olur ve polarizasyona uğrarlar, d) insan vücudu, tahta ve metaller içine nüfuz edebilirler.

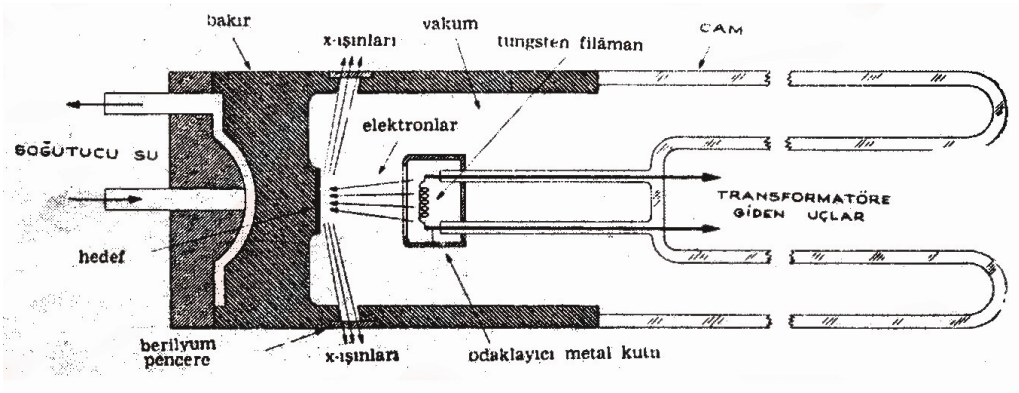
X-ışınlarının oluşumu, bir hedef malzemenin yapısını oluşturan atomların elektronları ile bu hedefe yüksek voltaj ile gönderilen elektronların etkileşiminin sonucudur. Gönderilen elektronların enerjisinin (E), hedef malzemedeki elektronları atom çekirdeğine bağlayan enerjiden (Φ_C) yüksek olması gerekir. Bu iki elektronun çarpışması sonucunda atoma bağlı elektron kendi orjinal atomik pozisyonundan ayrılıp serbest kalabilir ve bu durumda atomu iyonize bir seviyeye gelmiş olur [22].

Serbest kalan elektron (fotoelektron olarak da isimlendirilir) atomdan E-Φ_e kinetik enerjisi ile ayrılır. Şekil 2.2(a)'da değişik enerji seviyeleri (Φ_K, $\Phi_{L,}$ Φ_M) ile bu atoma dışarıdan gönderilen E enerjisine sahip bir foton gösterilmektedir. Şekil 2.2(b)'de serbest kalmış olan ve E-Φ_K enerjisine sahip fotoelektron gösterilmektedir. Bu süreç sonucunda atomda Φ_K enerjili bir boşluk oluşur. Bu boşluğun doldurulması için mümkün olan süreçlerden birisi daha dıştaki orbitallerden bir elektronun bu seviyeye geçmesidir. Böyle bir geçiş olayı Şekil 2.2(c)'de, L seviyesindeki elektronun K seviyesindeki boşluğa geçmesi ile gösterilmiştir. Bu elektron transferi ve atomun iyonize enerjisindeki düşüş sonucunda Φ_K- Φ_L ye eşit $E_{X\text{-}ray}$ enerjisine sahip bir X-ışını fotonu oluşturacaktır. Bu foton Kα fotonu olarak isimlendirilir. Eğer bu geçiş M seviyesinden K seviyesine olursa bu durumda K_β fotonu oluşur.



Şekil 2.2 : (a) Bir atoma ait değişik enerji seviyeleri (Φ_K, $\Phi_{L,}$ Φ_M) ve bu atoma dışarıdan gönderilen E enerjisine sahip bir foton. (b) E-Φ_K enerjisine sahip fotoelektron (c) Φ_K- Φ_L eşit $E_{X\text{-}ray}$ enerjisine sahip X-ışını yayınımı [23]

X-ışınlarının üretilmesi için kullanılan geleneksel yöntemde, 1913 yılında Coolidge tarafından bulunan vakumlanmış bir tüp kullanmaktadır. Vakumlanmış tüpün fonksiyonu şematik olarak Şekil 2.3 'de verilmektedir.



Şekil 2.3 : Bir X-ışını tüpünün şematik gösterimi [23]

Bu tüp, 5-15 V aralığında AC voltaj ile ısıtılan bir tunsten filaman içermektedir. Anot, su ile soğutulan saf bir elementten elde edilmiş bir hedeftir. Elektronlar vakum altında 5000 ile 80000 volt aralığındaki potansiyel kullanılarak hızlandırılır. Hızlandırılmış elektronlar hedefe ulaştığında, hedef malzeme elektronları tarafından yavaşlama ya da yön değiştirme ile sonuçlanan engelleme ile karşılaşırlar. Elektronun yavaşlaması ve belli değerde enerjisini koruması için mümkün olduğu değerde enerjisini kaybetmelidir ve bu durumda radyasyon oluşur. Bu tür bir X-ışını tübünde fotonun sahip olabileceği maksimum enerji, hızlandırılmış elektronun hedef malzemenin elektronlarıyla tek bir çarpışmasıyla mümkün olur. Elektronun kinetik enerjisi, elektron yükü (e) ve hızlandırma voltajı (V)' nin ürünüdür [24].

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

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad \textbf{(2.3.1)}$$

$$E = h\nu \qquad \textbf{(2.3.2)}$$

Denklemdeki c değeri ışık hızını, h değeri de Planck sabitini ifade etmektedir. Elektromanyetik spektrumda X-ışını bölgesi 0.1 ile 100 Å (1 Å = 10^{-10} m) arasında yer alır. Enerji açısından ise 0,1 ile 100 keV değerleri arasında enerjiye sahip olabilir. Yukarıdaki denklemler kullanılarak X-ışınının enerjisi;

$$E = \frac{hc}{\lambda} \qquad \textbf{(2.3.3)}$$

olarak yazılabilir. h ve *c* için değerler yerine konulduğunda;

$$E(keV) = \frac{12,398}{\lambda(A)} \qquad \textbf{(2.3.4)}$$

Örnek olarak Cu Kα'nın sahip olduğu enerji değeri 8.05 keV için dalga boyu 1.541 A° olarak bulunur [25].

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

X-ışınları difraksiyonu 20. yüzyılda oldukça önemli köşe taşlarından biri haline gelmiştir. X-ışınlarının gelişimi, bütünüyle katı hal biliminin ve günümüzde bilinen kimyasal bağlanma kavramlarının gelişimine yardımcı olmuştur ve yeni malzemelerin gelişimindeki önemini hala korumaktadır [26].

2.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu

Gelişen genel bilim ve teknoloji ile birlikte mikrometre ve daha küçük seviyelerdeki boyutların da incelenmesi önem kazanmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu bu boyutlarda bölgesel olarak yapılacak inceleme ve çözümlemelere olanak sağlayan cihazlardan biridir. Bu cihazda incelenecek alana çapı çok küçültülmüş bir elektron demeti gönderilmektedir. Bu demet seçilen bir noktaya odaklanabilir 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 fotonlardır. Bu sinyaller numunenin bileşimi, yüzey topografisi, kristallografisi ve benzer özellikleri hakkında bilgi edinmeye olanak sağlarlar. Diğer mikroskobik sistemlere göre avantajları şunlardır: Odak derinliği yüksektir, örneğin 1000 büyütmede optik mikroskobun odak derinliği 0,1 μm iken elektron mikroskobununki 30 μm'dir. Numune hazırlama oldukça kolaydır ve optik mikroskoptan farklı olarak pürüzlü numuneler incelenebilirken TEM'den farklı olarak da büyük ve kalın numuneler incelenebilir. Numunelerde aranılan koşullar vakumda bozulmamaları ve iletken olmalarıdır. SEM'de elde edilen görüntü gözle görülenin büyütülmüş hali olduğundan görüntü yorumlaması TEM'e

göre çok daha kolaydır. Dezavantajları ise şunlardır: TEM'in ayırma gücü 1.000.000 büyütmelerde 1 Å iken bu değer SEM'de 300.000 büyütmelerde 4nm'dir [27].

Taramalı elektron mikroskobunda en önemli sinyaller ikincil ve geri saçılan elektronlardır. Numune yüzeyinin elektron demeti tarafından taranması sırasında yüzey topografisindeki değişiklikler nedeniyle bu iki sinyalde de değişiklikler olacaktır. Bu da yüksek ayırım güçlü görüntü elde edilmesini sağlar [27].

2.3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobunun Özellikleri

Katı cisimlerin mikroyapı incelemesi ve analizi için en kullanışlı cihazlardan birisi taramalı elektron mikroskobudur. Bunun en önemli nedenlerinden biri oldukça yüksek ayırım gücüne sahip olmasıdır. Ayırım gücünün değeri ticari cihazlarda 5nm (50 Å) iken araştırma için geliştirilen cihazlarda bu değer 2,5 nm (25 Å) kadar olabilmektedir. Taramalı elektron mikroskobunun diğer bir önemli özelliği ise numune görüntüsünün 3 boyutlu olarak elde edilebilmesidir. Bu da numune hakkında daha fazla bilgi edinilmesini sağlar. Küçük büyütmelerde de yeterince iyi ayırım güçlü fotoğraflar elde edilmesi sistemin bu özelliğini göstermektedir [27].

SEM'in sistemi, elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlamakta kullanılan açıklıklar, numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri oluşturur. Bu parçalara ilave olarak optik kolonun alt kısmında numune haznesi ve elde edilen sonuçları kaydetmek için fotoğraf makinası veya bilgisayar bulunmaktadır [28].

Teknik gelişmelerle birlikte taramalı elektron mikroskoplarda da enerji dağılımlı X-ışınları dedektörleri sıkça kullanılmaya başlanmaktadır. Böylece numune hakkında topografik ve kristallografik bilgilerin yanında, aynı alandan bileşimle ilgili bilgiler de süratli bir biçimde elde edilebilmektedir [15].

2.3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobunda İnceleme

Taramalı elektron mikroskobu incelemesi, malzemenin elektron demeti ile olan çok çeşitli etkileşimleri değerlendirilerek yapılır. Malzeme ile elektron demetinin etkileşimi, genel olarak, elastik ve inelastik olmak üzere ikiye ayrılır. Bu

etkileşimlerin tümü, malzemenin şekli, bileşimi, kristal yapısı ve buna benzer özellikleri hakkında bilgi edinilmesinde kullanılır [24].

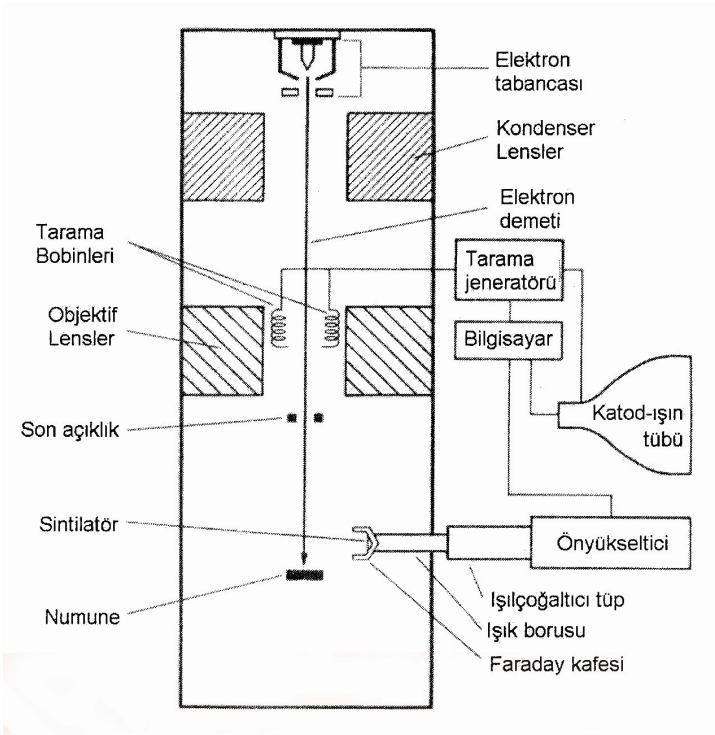
Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, uyarma gerilimi altındaki bir filamandan yayılan elektronların numune yüzeyine çarpması ile ortaya çıkan ışınların değişik algılayıcılar tarafından kaydedilmesi ile elde edilir. Numune yüzeyinin özelliklerini yansıta bu görüntü bir ekran üzerinde izlenir [27].

Elektron tabancasından saçılan kondense edilmiş ve anottan çıkan elektron demeti küçük yönlendirici bobinlerle kolonun optik ekseni doğrultusunda yönlendirilir. Demetin çapı çift veya üç kondensör mercek sistemi ile 2-10 nm boyutuna kadar küçültülür. İlk kondensör mercek (C1), spot size (demet büyüklüğü) olarak adlandırılır ve tabancanın çapraz görüntüsünü küçülterek ince elektron demeti elde edilmesini sağlar. İkinci bir mercek mevcut olabilir ve genellikle C1'e bağlıdır ve bağımsız olarak kontrol edilemez. Son kondensör mercek (C2) fokus olarak adlandırılır ve objektif mercek olarak bilinir. Elektron demetinin çapını iyice küçültür ancak asıl fonksiyonu demetin son çaprazının numune yüzey düzlemine denk getirmektir. Elektron demetinin numuneye çarptığı andaki çapı, mikroskobun ayırma gücünü kontol eden ana faktördür. C2'nin ayarlanması numunenin yerine bağlıdır. Demet yarıçapında küçük ayarlamalar numune aşağı yukarı hareket ettirilerek ayarlanabilir. Bu da C2'nin fokusu sağlayabilmesi için değiştirilmesi gereğini ortaya koyar. Çalışma mesafesi ne kadar küçük ise spot o kadar küçük olur ve ayırma gücü de potansiyel olarak iyileştirilebilir. SEM'de önemli olaylardan bir tanesi elektron demetinin numune yüzeyini taraması gereğidir. Bu şekilde numunenin yüzeyine çok iyi fokus edilmiş elektron demeti tarama yaparken, her tarama noktasından bir bilgi elde edilir. Elde edilen bu bilgi elektrik sinyaline dönüştürülür, güçlendirilir ve görüntünün izlenebileceği CRT'ye aktarılır. Görüntüdeki büyütme, CRT'deki görüntünün büyüklüğünün numunede tarama yapılan alanın büyüklüğüne oranıdır [28].

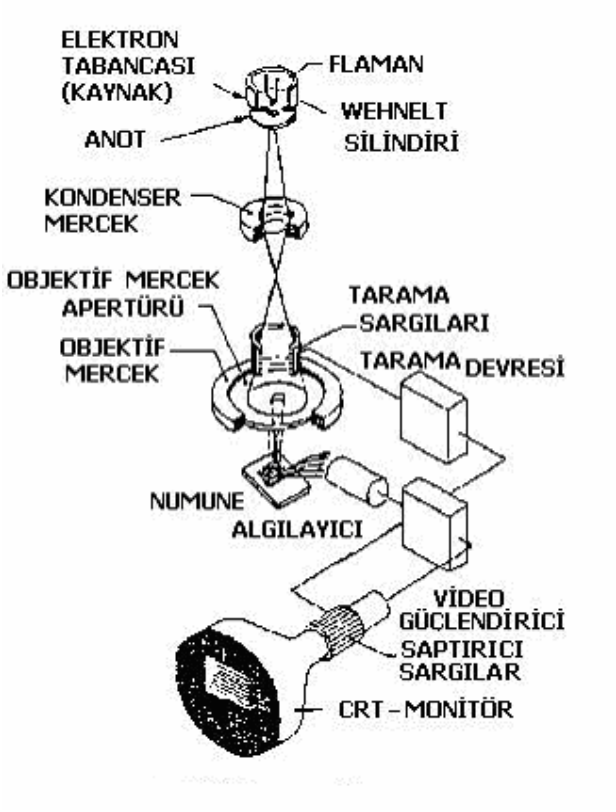
Taramalı Elektron mikroskobuna ait bir şematik çizim Şekil 2.4'de üç boyutlu görünümü ise Şekil 2.5'de verilmiştir. Elektron tabancası anotun içinden geçen ve kondensör lensler tarafından toplandıktan sonra objektif lenslerce oldukça net bir nokta olarak numune üzerinde odaklandırılan elektron demetini üretir. Objektif lenslerin içerisinde tarama bobinleri denen küçük tel sargılar bulunmaktadır. Bobinler tarama jeneratörü tarafından üretilen değişken voltaj ile enerji kazanırlar ve

ızgara denen patern içerisinde elektron demetini ileri ve geri yansıtan bir manyetik alan oluştururlar. Bu ızgara tv alıcısındakine oldukça benzer yapıdadır [19].

Tarama jeneratörünün değişken voltajı katod ışın tübü (CRT) etrafındaki birçok yansıtma bobinine de uygulanır. Bobindeki manyetik alan ışığın CRT üzerinde ileri ve geri hareket etmesine sebep olur. Elektron demetinin numune üzerinde oluşan sapma paterni CRT üzerinde ışığın oluşturduğu sapma paterni ile aynıdır [28].



Şekil 2.4 : Taramalı elektron mikroskobu (şematik) [29]



Şekil 2.5 : Taramalı elektron mikroskobunun üç boyutlu görünümü [29]

Elektron demeti numuneye çarptıktan sonra numuneden ikincil elektronların üretimi ile sonuçlanan birçok karmaşık etkileşim gerçekleşir. Bu elektronlar dedektör tarafından toplanarak voltaja çevrilir ve genişletilirler. Genişletilen bu voltaj daha sonra CRT ızgaralarına uygulanır ve yüzeydeki ışığın şiddetini değiştirir. Demet yüzeyde bir izdüşüm üzerindeyken oldukça fazla sayıda ikincil elektronlar tespit edilir. Bu durum da dedektörde büyük voltaj doğurarak CRT'nin yüzeyinde parlak bir kısım oluşturur. Daha sonra elektron demeti numune üzerinde bir çukura yönelirse elektronların çok azı saptanabilir ve dedektörde çok küçük bir voltaj üretilir bu durumda CRT'nin üzerinde siyah bir nokta oluşur. Bir SEM görüntüsü, CRT üzerinde, numune topografisini ifade eden farklı şiddetli binlerce nokta içerir [29].

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

Etkileşimler elastik ya da anelastik olabilir. Elastik etkileşimler gelen elektronlarla numunenin atomlarına ait çekirdekler arasında oluşur ve gelen elektronların geniş açı ile sapmalarıyla karakterize edilirler. Gelen elektronlar oldukça az enerji kaybına uğrarlar. Anelastik etkileşimler gelen elektronlarla numunenin orbital kabuklarındaki atomlarına ait elektronları arasında gerçekleşir. Gelen elektron çok küçük açı ile sapma gösterir. Böylece gelen elektronlar enerjilerinin büyük kısmını kaybederler [29].

İkincil elektron görüntüsü, numune yüzeyinden saçılan ikincil elektronların sintilatör-PMT tarafından algılanması ile elde edilir. Oluşan görüntü numune yüzeyinin üç boyutlu görüntüsü olup kırılma yüzeyleri ile miktoyapıların incelenmesinde kullanılır [16].

Gelen elektronlar ile numunenin zayıf bağlı iletkenlik bandı elektronları arasında oluşan etkileşim sonucunda ikincil elektronlar oluşur. İkincil elektronların ortalama enerjileri 3-5 eV kadardır. Düşük enerjilerinden dolayı Faraday kafesindeki 300 V gibi bir yük ile kolaylıkla uyarılabilirler ve numune tarafından yayılan tüm ikincil elektronlar, ilk yönleri dedektörden uzak olsa dahi tespit edilebilirler. SEM'deki standart bir görüntünün büyük kısmı ikincil elektronlarca oluşturulur. İkincil elektronlar numune-elektron etkileşiminde iç bölgelerden elde edilirler. Enerjileri düşük olduğundan ötürü numune tarafından kolaylıkla absorblanırlar. Yalnızca numunenin yüzeyinde üretilen ikincil elektronlar kaçabilirler. Tüm ikincil elektronların yalnızca %1'i kaçar ve görüntü oluşumuna katkı sağlarlar [29].

Geri saçılan elektron görüntüsü, numune yüzeyine bir demet halinde çarpan elektronların bir kısmı yüzeydeki atomların ağırlıklarına bağlı olarak geriye saçılır. Geriye saçılan bu elektronların bir algılayıcı tarafından kaydedilmesi ile geri saçılan elektron görüntüsü elde edilir. Bu görüntülerden numune yüzeyindeki değişik kompozisyonlu bölgeler ve yüzeyin topografisi hakkında bilgi edinilebilir [27].

Birçok kilovolt enerjiye sahip elektronlar numuneye çarptıklarında numunede bulunan atomlara has karakteristik X-ışınları üretilir. Numunelerin kompozisyonu hakkında bilgi elde etmemizi sağlarlar ve 1950'lerde farkedilmiştir. Gelişen bu teknik mikroanaliz olarak adlandırılmıştır. Bunun anlamı şudur; kimyasal analiz çok küçük miktarlarda malzeme üzerinde veya geniş bir numunenin çok küçük bir kısmında gerçekleştirilebilir. Geleneksel olarak kullanılan kimyasal ve spektrografik

metodlar bunu gerçekleştiremedikleri için katı malzemelerin karakterizasyonunda elektron mikroskobunda kimyasal analiz tekniği önem kazanmıştır. Ayrıca, elektron mikroskoplarındaki görüntüler eğer numune hakkında ön bilgi mevcut değil ise neyi ifade ettiği söylenemez ve kimyasal analiz tekniğine ihtiyaç vardır. Bu da elektron mikroskoplarının optik mikroskoplara göre üstün kılan özelliklerinin başında gelir. Prensipte, X-ışınları spektrumundan iki tür bilgi elde ederiz: (*i*) Karakteristik X-ışınlarının dalga boyunu veya enerjisini ölçerek numunede kalitatif olarak hangi elementlerin bulunduğu saptanabilir ve (*ii*) Saniyede bir element tarafından saçılan X-ışınlarının miktarı saptanarak da bir elementten ne kadar mevcut olduğu kantitatif olarak saptanabilir. Fakat numuneler ve cihazlar için gerekli parametreler nedeniyle kantitatif analiz yapmak zordur.

X-ışınlarının SEM'de analiz edilebileceği hacim $\neq 1\mu m^3$'tür. Bu hacim üretilen X-ışınlarının enerjisine de bağlıdır.

Analiz edilen numune miktarı ve elde edilen X-ışınları miktarı kritik olarak şunlara bağlıdır:

(a)Elektron demetinin enerjisinde, (b) Çalışılan X-ışınının enerji ve dalga boyuna, (c) Numunedeki yerel atomik ağırlığa.

Taramalı elektron mikroskobunda kullanılan kimyasal analiz yöntemleri:

1. Nokta Analizi: Elektron demeti analiz edilmek istenen bir noktada durdurulur ve noktanın analizi yapılır. Yalnız unutmamak gerekir ki elde ettiğimiz bilgi minimun 1 μm^3'lük bir hacimden gelmektedir.
2. Geniş Bir Alandan Analiz: Buradan istenen alan tarama ile elde edilir ve analizler bu alandaki elementlerin averajıdır.
3. Kompozisyon Değişimini Saptamak: Bunun değişik yolları vardır. Geri yansıyan elektronlar kullanılarak elde edilen görüntüde spot analizi yapılabilir. Belirli bir çizgi üzerinde istenen bir elementin değişimi izlenebilir.
4. X-ışınları Haritalaması: Elementlerin dağılımını göstermek için en kullanışlı yöntemlerden biridir. Çizgi analizin iki boyuta taşınması ile elde edilir [19].

Taramalı elektron mikroskobuna numune hazırlanmasında, incelenecek numunenin her şeyden önce iletken ve temiz olması gerekmektedir. Seramik ve plastik gibi iletken olmayan numuneler ancak yüzeyleri karbon, altın, gümüş gibi iletken malzemelerle kaplanarak iletken duruma getirildikten sonra elektron mikroskobunda

incelenebilir. Temizliği ve iletkenliği dışında oda sıcaklığında 10^{-6} Pa'da kararlı bir biçimde bulunabilen ve radyoaktif olmayan her türlü numune taramalı elektron mikroskobunda ek bir düzenek gerektirmeden incelenebilir.

Taramalı elektron mikroskobunda görüntünün kaydı, elde edilen görüntüler kullanılmak üzere kaydedilmelidir. Mikroskopların tiplerine göre siyah beyaz film üzerine kaydedilen görüntülere film numarası, uyarma gerilimi, büyütme, birim uzunluk işareti, birim uzunluk değeri ve numunenin bulunduğu yükseklik gibi bilgiler de eklenebilmektedir [27].

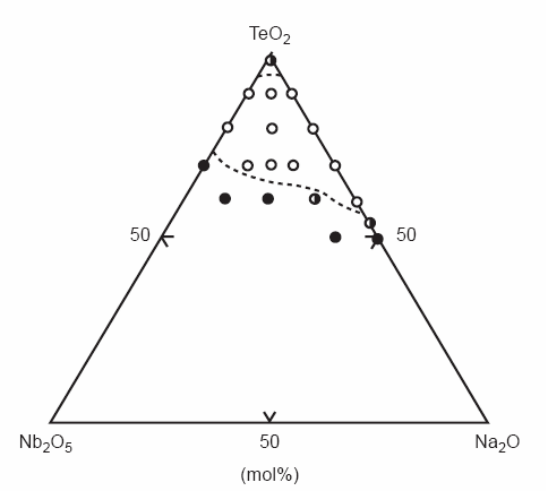
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Numunelerin Hazırlanması ve Malzeme Sentezi

Bu çalışmada kullanılan Nb_2O_5 ve TeO_2 tozları dört farklı kompozisyonda harmanlanmıştır. Hazırlanan dört farklı kompozisyonun bileşimleri şu şekildedir;

a) %95 mol TeO_2 + %5 mol Nb_2O_5
b) %90 mol TeO_2 + %10 mol Nb_2O_5
c) %85 mol TeO_2 + %15 mol Nb_2O_5
d) %80 mol TeO_2 + %20 mol Nb_2O_5

Numune bileşimleri saptanırken Şekil 3.1'de gösterilen daha önceki bir çalışmada elde edilen Nb_2O_5-TeO_2 faz diyagramı sistemleri incelenmiştir. Diyagramdaki noktalar farklı kompozisyonları simgelemekte, içi boş olan noktalar cam oluşabilecek bileşimleri göstermektedir [30]. Literatürde TeO_2-Nb_2O_5 sistemine ait termodinamik denge durumlarını gösteren bir diyagram bulunamamıştır. Çalışmada bu sisteme ait veriler elde edilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 3.1 : TeO_2-Nb_2O_5-Na_2O üçlü faz diyagramı [30]

Toz miktarları molar yüzdelere ve molekül ağırlıklarına göre hesaplanıp hassas terazi ile tartılmış ve gerekli miktarlardaki toz agat havanda homojen karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır.

Hazırlanan toz karışımlarının sentezinde İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü, Lazer Malzeme Sentez ve Optik laboratuarında bulunan ve Şekil 3.2'de gösterilen Carbolite™ marka fırın kullanılmıştır.Farklı kompozisyonlardaki numuneler sentezlenmek için Carbolite™ marka fırına konularak 10 °C/ dak ısıtma hızı ile 850 °C' ye kadar ısıtılmıştır. Bu işlem sırasında yaklaşık 600 °C derecede krozenin üstü olası bileşim değişikliklerinin engellenmesi amacıyla platin kapakla örtülmüştür.



Şekil 3.2 : Cam sentezinde kullanılan Carbolite™ fırın (İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü, Lazer Malzeme Sentez ve Optik Laboratuvarı)

850 °C' ye ulaşan ortam sıcaklığında karışımlar 60 dakika boyunca bekletilmiş ve bu sürenin sonunda fırından alınarak su dolu bir kap yardımıyla ani soğutmaya maruz bırakılarak cam oluşması sağlanmıştır.

Elde edilen cam kompozisyonlarının tümünün rafinasyonunun sağlamak ve cam numune içerisindeki olası hava kabarcıklarından kurtulmak amacıyla tekrar öğütülüp toz haline getirilmiş ve aynı yol ardı ardına iki kez takip edilerek cam numuneler

hazır hale getirilmiştir. Böylece tüm kompozisyonlardaki cam numuneler üçer kez dökülmüş ve rafine edilmişlerdir.

Hazırlanan cam numunelerin kristallendirme işlemlerinin yapılabilmesi için öncelikle DTA analizleri sonucunda tavlanma sıcaklıklarının belirlenmesi beklenmiştir. DTA verileri sonrasında cam numunelere kristallendirme amaçlı tavlama ısıl işlemi uygulanmıştır.

3.2 Termal Analizler

Yapılan çalışmalarda dört farklı kompozisyonda sentezlenen TeO_2-Nb_2O_5 camlarının termal analizlerinin kristalizasyon eğrilerini, cam geçiş ve kristallenme sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla diferansiyel termal analiz yöntemi kullanılmıştır.

DTA analizlerinde Şekil 3.3'de gösterilen ve İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Partikül Malzeme Laboratuvarı'nda bulunan SDT Q600 termal analiz cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : DTA ölçümlerinde kullanılan SDT Q600 termal analiz cihazı (İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Partikül Malzeme Laboratuvarı)

Analizlerin yapıldığı SDT Q600 termal analiz cihazının ısıl çiftleri platinyum, numune krozeleri alumina (Al_2O_3)' dır. Analiz için farklı kompozisyonlardaki cam numuneler toz haline getirilerek alumina krozelere yerleştirilmiştir.

DTA ölçümleri farklı kompozisyonlarda 5, 10, 15 ve 20°C/dak ısıtma hızları kullanılarak 900 °C sıcaklığa kadar çıkılmıştır. DTA ölçümleri sonucunda cam geçiş sıcakları (T_g) ve kristallenme pik sıcaklıkları (T_p) tespit edilmiştir.

3.3 Kristallendirme ve X-Işınları Difraksiyonu

X-ışınları difraksiyonu yöntemindeki amaç numunelerde oluşan kristal fazları ve yapıları saptayabilmektir. Öncelikle herhangi bir ısıl işlem ve kristallendirme işlemine maruz bırakılmayan cam numunelerine X-ışınları difraktometresi uygulanmış ve herhangi bir kristallenme olup olmadığı saptanmaya çalışılmıştır. Kristallenme analizlerinde öncelikli olarak farklı kompozisyonlardaki camlarının DTA eğrileri incelenerek bu eğrilerdeki kristallenme sıcaklıkları saptanmıştır. Kristallendirme işlemi yapılırken farklı kompozisyonlardaki cam numuneler platin krozelere yerleştirilip tespit edilen sıcaklıkların 15-20 °C üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılmış, 10 dakika bekletilmiş ve havada soğumaya bırakılmışlardır.

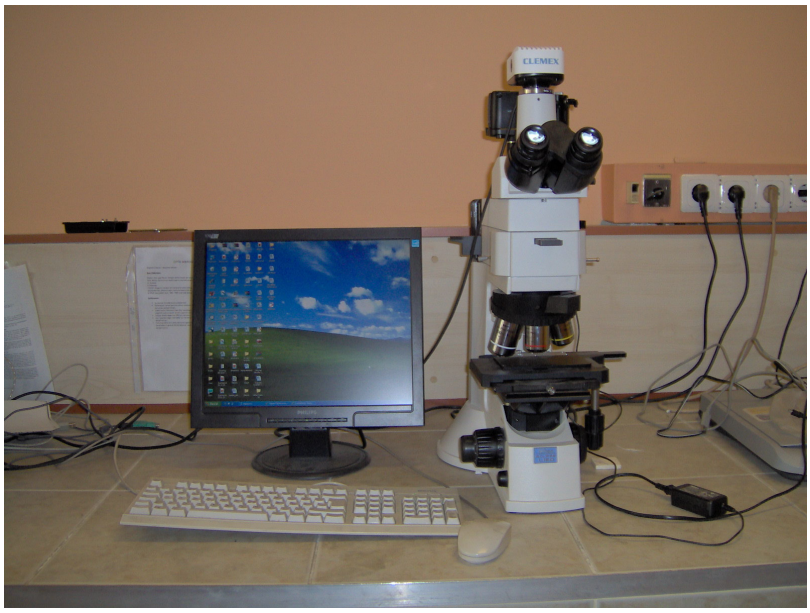
Isıl işlem uygulanan bu dört farklı kompozisyondaki numuneler daha sonra toz haline getirilmiş faz analizlerinin yapılması için çalışma şartları 40 kV ve 40 mA olan X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. X-ışınları çalışmalarında Şekil 3.4 görülen Bruker™ DiffracD8 Advanced Discover model X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.



Şekil 3.4 : Bruker™ Diffrac D8 Advanced Discover model X-ışınları difraktometre cihazı (İTÜ Metalurji ve Malzeme mühendisliği Partiküler Malzeme Laboratuvarı)

3.4 Mikroyapı Analizleri, Optik Mikroskop ve Taramalı Elektron Mikroskobu

Optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile malzemede bulunan mikrometre ve daha küçük boyutlardaki yapıların incelenmesine olanak sağlanır. Optik mikroskop incelemeleri taramalı elektron mikroskobundan önce ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin mikro ve makroyapıları hakkında bilgi verir ve numunenin taramalı elektron mikroskobu analizi için uygun olup olmadığını saptamada yardımcı olur. Şekil 3.5'de mikroyapı analizlerinde kullanılan, İTÜ Metalurji ve Malzeme mühendisliği Partikül Malzeme Laboratuarında bulunan optik mikroskop görülmektedir.



Şekil 3.5 : Mikroyapı incelemelerinde kullanılan Optik Mikroskop (İTÜ Metalurji ve Malzeme mühendisliği Partikül Malzeme Laboratuarı)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmalarındaki amaç kristallenmiş yani ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerden oluşan kristal yapıları ve şekilleri gözleyebilmektir. Analiz öncesinde daha net görüntüler alabilmek için tavlanmış numunelerin yüzeyleri parlatılmış ve %5'lik HF çözeltisinde dağlanmıştır. Kristallenmiş cam numunelerindeki kristallerin görünümü SEM'de tespit edilirken görüntülerden alınan EDS sonuçlarıyla kristal yapılarda bulunan elementler yüzdeleriyle tespit edilmiştir.

Çalışmada taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, 25 kV ile çalışan EDS enerji ayrıcı bağlantılı JOEL Model JSM-T330 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.
Kullanılan cihaz 15-200000 büyütme ve 0,5-30 kV hızlandırma voltajı aralıklarında çalışabilmektedir. Şekil 3.6'da teknik özellikleri yukarıda verilen SEM cihazı görülmektedir. Numune üzerinde yapılan EDS çalışmaları yine bu cihaz aracılığıyla yapılmıştır.



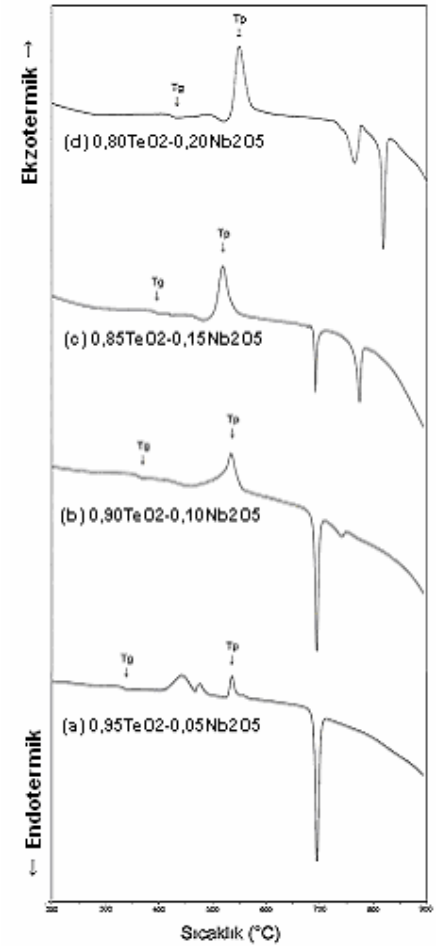
Şekil 3.6 : SEM cihazının görünümü (İTÜ Metalurji ve Malzeme mühendisliği)

4.DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Termal Analiz Sonuçları

Yapılan çalışmalarda dört farklı kompozisyondaki numuneler için farklı hızlarda DTA eğrileri elde edilmiştir. Tüm kompozisyonlar için yani.%5 Nb_2O_5-%95 TeO_2, %10 Nb2O5-%90 TeO_2, %15 Nb2O5-%85 TeO_2 ve %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 camları için 10 °C/dak hızlarında DTA eğrileri elde edilirken, %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2, %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 kompozisyonlardaki camlar için 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında DTA eğrileri elde edilmiştir.

Şekil 4.1'de dört farklı kompozisyondaki Nb_2O_5-TeO_2 cam numunelerine ait 10 °C/dak ısıtma hızlarında elde edilmiş DTA eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.1 Dört farklı kompozisyondaki a)0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5, b) 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5, c) 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 d) 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 camlarına ait 10 °C/dak ısıtma hızlarında elde edilmiş DTA eğrileri

Şekil 4.1'de dört farklı kompozisyondaki numuneye ait DTA eğrileri incelendiğinde her bir kompozisyona ait cam geçiş sıcaklıklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklıkları (T_p) ve ergime sıcaklıkları tespit edilebilmektedir.

Şekil 4.1'de bulunan (a) eğrisi incelendiğinde, %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 kompozisyonunda cam geçiş sıcaklığı (T_g) 337 °C'de medyana geldiği, üç adet ekzoterm piki olduğu gözlenmektedir.Daha sonra yapılan XRD çalışmalarında sadece 540 °C'de oluşan ekzotermde kristallenme olduğu tespit edilmiştir.Ayrıca DTA eğrisinde ergimenin meydana geldiği endoterm görülmektedir.

Şekil 4.1'de bulunan (b) eğrisi incelendiğinde, %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 kompozisyonunda cam geçiş sıcaklığı (T_g) 370 °C'de medyana geldiği, bir adet

kristallenme sıcaklığı (T_p) olduğu ve ergimenin meydana geldiği endoterm görülmektedir

Şekil 4.1'de bulunan (c) eğrisi incelendiğinde, %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 kompozisyonunda cam geçiş sıcaklığı (T_g) 397 °C'de meydana geldiği, bir adet kristallenme sıcaklığı (T_p) olduğu ve ergimenin meydana geldiği iki adet endoterm görülmektedir. İki adet endoterm olmasının sebebi belirlenememiştir.

Şekil 4.1'de bulunan (d) eğrisi incelendiğinde, %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 kompozisyonunda cam geçiş sıcaklığı (T_g) 433 °C'de meydana geldiği, bir adet kristallenme sıcaklığı (T_p) olduğu ve ergimenin meydana geldiği iki adet endoterm görülmektedir. İki adet endoterm olmasının sebebi belirlenememiştir.

Dört farklı kompozisyonda belirlenen cam geçiş sıcaklıkları (T_g) karşılaştırıldığında, Nb_2O_5 miktarının artmasının cam geçiş sıcaklığını arttırdığı tespit edilmiştir. Artan Nb_2O_5 oranıyla ergime sıcaklıklarında artma eğilimi olduğu da şekillerden anlaşılmaktadır.

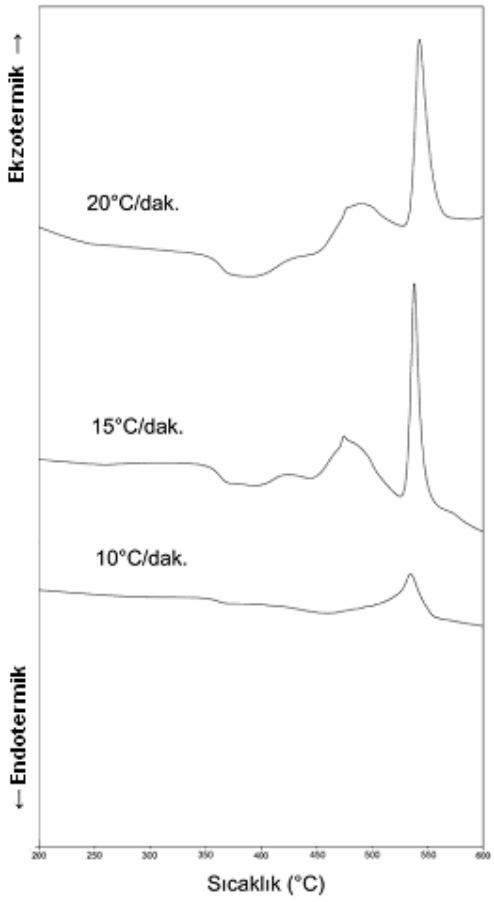
Tablo 4.1'de dört farklı TeO_2-Nb_2O_5 camına ait cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve kristallenme sıcaklıkları (T_p), °C cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.1 : Şekil 4.1'de sunulan DTA eğrilerine göre dört farklı kompozisyondaki TeO_2-Nb_2O_5 camlarına ait 10 °C/dak ısıtma hızlarında elde edilmiş cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları.

Nb_2O_5 %mol.	**T_g (°C)**	**Tp_1 (°C)**	**Tp_2 (°C)**
5	337	540	
10	370	533	-
15	397	520	-
20	433	555	-

Tablo 4.1'de bulunan değerler incelendiğinde, cam geçiş sıcaklıklarının artan Nb_2O_5 oranıyla arttığı, kristallenme sıcaklıklarının ise %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 kompozisyonundan itibaren artan Nb_2O_5 oranıyla birlikte düşüş gösterdiği fakat %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 kompozisyonunda cam geçiş sıcaklığının yeniden yükseldiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.2'de $0,90TeO_2$-$0,10Nb_2O_5$ cam bileşimine ait farklı ısıtma hızlarıyla tespit edilmiş DTA eğrileri gösterilmektedir.Isıtma hızlarındaki değişimin, cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme sıcaklıklarına (T_p) etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.



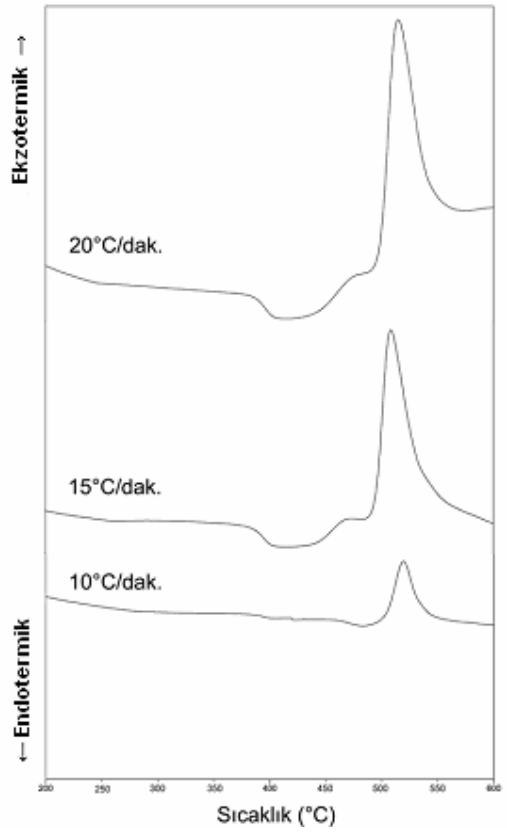
Şekil 4.2 : $0,90TeO_2$-$0,10Nb_2O_5$ camına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrileri

Tablo 4.2'de $0,90TeO_2$-$0,10Nb_2O_5$ cam kompozisyonunda farklı ısıtma hızlarında meydana gelen cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme sıcaklıkları (T_p) verilmiştir.

Tablo 4.2: Şekil 4.2 'de sunulan DTA eğrilerine göre, $0,90TeO_2$-$0,10Nb_2O_5$ camına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları.

Isıtma Hızı **%10 Nb_2O_5 için**	**T_g** **(°C)**	**Tp_1** **(°C)**	**Tp_2** **(°C)**
10 °C/dak.	370	533	-
15 °C/dak.	358	538	-
20 °C/dak.	355	541	-

Şekil 4.2 ve Tablo 4.2 incelendiğinde $0,90TeO_2$-$0,10Nb_2O_5$ numunesi için artan ısıtma hızlarında cam geçiş sıcaklıklarında (T_g) düşüş tespit edilmiştir. Yine aynı tablo incelendiğinde artan ısıtma hızının kristallenme sıcaklığında artışa sebep olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3 : $0,85TeO_2$-$0,15Nb_2O_5$ camına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTA eğrileri

Şekil 4.3 yardımıyla, ısıtma hızlarındaki değişimin, $0,85TeO_2$-$0,15Nb_2O_5$ kompozisyonundaki cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme sıcaklıklarına (T_p) etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.

Tablo 4.3'de $0,85TeO_2$-$0,15Nb_2O_5$ cam kompozisyonunda farklı ısıtma hızlarında meydana gelen cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme sıcaklıkları (T_p) verilmiştir.

Tablo 4.3: Şekil 4.3'de sunulan DTA eğrilerine göre $0,85TeO_2$-$0,15Nb_2O_5$ camına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilen cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları.

Isıtma Hızı %15 Nb_2O_5 için	T_g (°C)	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)
10 °C/dak.	397	520	-
15 °C/dak.	387	509	-
20 °C/dak.	385	515	-

Şekil 4.3 ve Tablo 4.3 incelendiğinde, $0,85TeO_2$-$0,15Nb_2O_5$ kompozisyonunda, farklı ısıtma fazları kullanılan DTA eğrileri için, ısıtma hızının artmasının cam geçiş sıcaklığının azalmasına sebep olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca kristallenme sıcaklığının (T_p) 10 °C/dak ısıtma hızında en yüksek değeri göstermiş, daha sonra ısıtma hızının artması kristallenme sıcaklığını önce arttırmış daha sonra ise düşmesine sebep olmuştur.

Cam kararlılığını belirleyen Hruby parametresine göre camların kararlıklıkları;

$$K_{gl} = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c}$$

formülüyle ifade edilir [31].

Formülde T_c-T_g değeri camlar için termal kararlılığı belirten bir ölçüdür. T_c-T_g değerinin artması camın termal karalılığının artması anlamındadır. T_m-T_c değerinin düşük olmasıda camlarda kararlılığı arttıran bir etmendir.Hruby parametresinin 0,1 değerinden yüksek çıkması camların kararlı bir yapıya sahip olduğunu 0,1'den küçük bir değerde olması ise kararsız olduğunu gösterir. [31] TeO_2-Nb_2O_5 cam sistemindeki farklı bileşimlerdeki camların kararlılıklarını tespit edebilmek için K_{gl} değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.4'de farklı kompozisyonlardaki cam numunelerine ait Hurby Parametresi değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4: Dört farklı cam bilelimi için hesaplanan K_{gl} (Hurby Parametresi) değerleri.

Nb_2O_5 % (mol)	K_{gl} (Hurby Parametresi)
5	0,49
10	1,01
15	0,719
20	0,589

Tablo 4.4'de bulunan değerler incelendiğinde dört farklı TeO_2-Nb_2O_5 cam bileşimleri içerisinde, %10 Nb_2O_5 içeren kompozisyonun en yüksek kararlılığa sahip olduğu anlaşılmaktadır.

DTA tekniği ile farklı ısıtma hızlarında tespit edilen kristallenme sıcaklıkları kullanılarak cam malzemelerin aktivasyon enerjileri tespit edilebilmektedir.

Aktivasyon enerjisi değerleri Kissenger denklemi kullanılarak hesaplanabilemektedir. [9]

Kissinger denklemine göre;

$$\ln\left(\frac{Q^n}{T_p^2}\right) = -\frac{Q}{RT_p} + sab \qquad \textbf{(4.1.1)}$$

Paratellürit (TeO_2) kristal oluşumunun daha sonra optik mikroskop ve SEM görüntülenen kesit alanlarında kristal oluşumunun gözlenmemesi sonucu n değeri 1 olarak alınmıştır.

Farklı ısıtma hızları sonucunda elde edilen kristallenme sıcaklıklarını kullanarak; $\ln(Q/T_p^2)$ değerine karşılık $1000/T_p$ ile olan grafiklerdeki eğimlerden elde edilen E/R oranından R'nin 8,314 J/mol °K lik değeri kullanılarak aktivasyon enerjisi olan E değerleri hesaplanmıştır.Q değeri ısıtma hızını ifade etmektedir.

Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri:

%5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 540 °C'de oluşan kristallenme sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 405,36 kJ/mol,

%10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 numunesinde 533 °C'de oluşan kristallenme sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 302,15 kJ/mol,

%15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 numunesinde 520 °C'de oluşan kristallenme sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 519,37 kJ/mol,

%20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 numunesinde 555 °C'de oluşan kristallenme sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 353,61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Aktivasyon enerjilerinin farklı kompozisyonlardaki değişimi incelenirken DTA eğrilerinde bir ergime endotermi bulunan %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 ve %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 bileşenleri ile iki adet ergime endotermi içeren %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 , %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 bileşenlerini ayrı gruplarda incelemek doğru olacaktır. Bu gruplar içerisinde artan Nb_2O_5 miktarının aktivasyon enerjisinin düşmesine neden olduğu tespit edilmiştir.Bulunan aktivasyon enerjisi değerleri literatürde bulunan TeO_2 bazlı cam malzemelerin aktivasyon enerjileri ile uyumluluk göstermektedir.

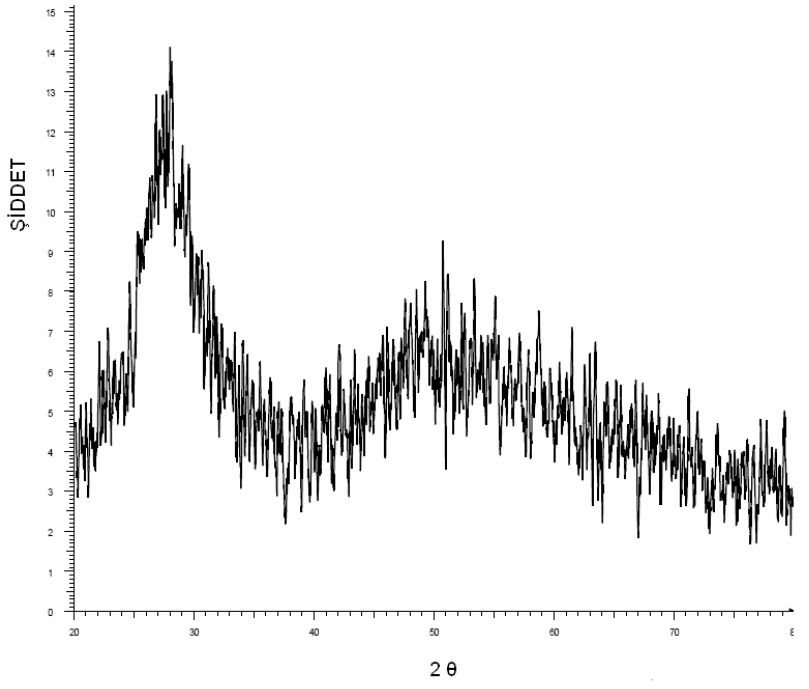
Denklem 2.2.2.11 denklemi kullanılarak 10 °C/dak ısıtma hızı için hesaplanan Avrami parametresi (n) değerleri ise:

%5Nb_2O_5-%95TeO_2 kompozisyonunda 2,2 , %10Nb_2O_5-%90TeO_2 kompozisyonunda 1,33 , %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 kompozisyonunda 1,25 , %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 kompozisyonunda ise 2,01 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler incelendiğinde, %5Nb_2O_5-%95TeO_2 numunesinde yüzeysel kristalizasyon, %10Nb_2O_5-%90TeO_2 ve %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 numunelerinde tek boyutlu kristalizasyon, %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 kompozisyonunda ise yine yüzeysel boyutlu kristalizasyon olduğu yorumu yapılabilir.

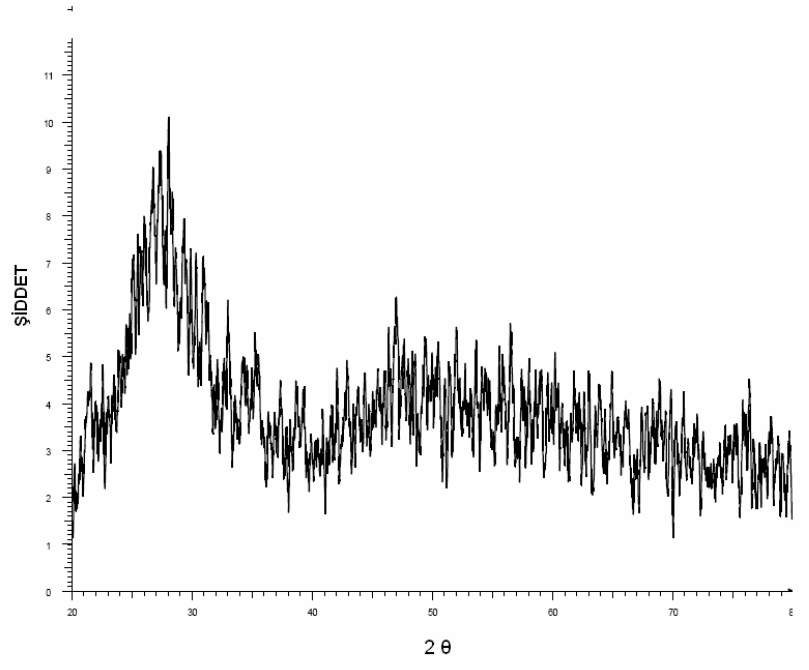
4.2 Mikroyapı Analizleri

X-ışınları difraksiyonu yöntemi ilk olarak, sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme maruz bırakılmayan farklı kompozisyondaki cam numunelere uygulanmış ve herhangi bir kristallenmenin oluşup oluşmadığı kontrol edilmiştir.

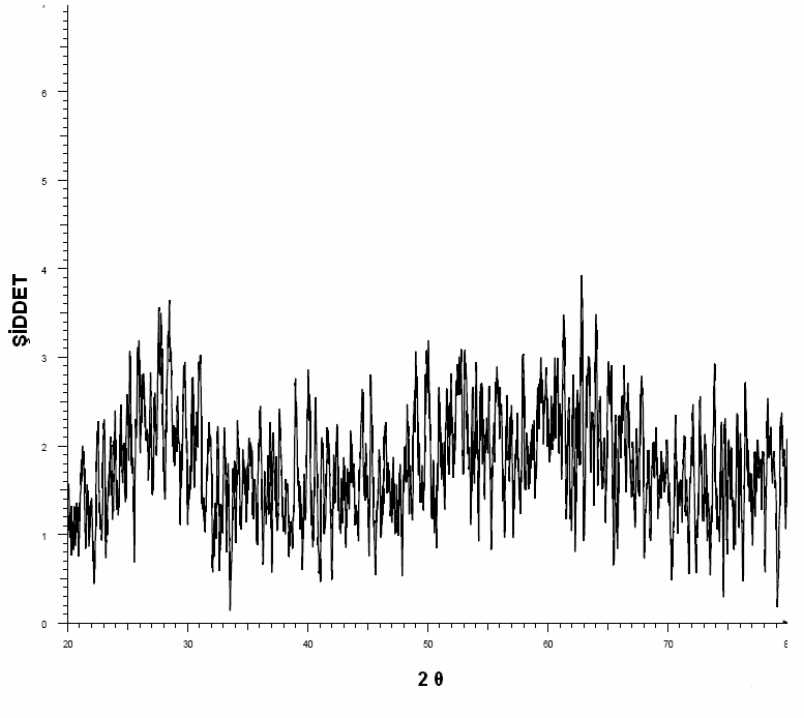
Şekil 4.4, 4,5 , 4.6 ve 4.7'de ısıl işleme maruz kalmamış farklı kompozisyonlardaki cam numunelerinin X-ışınları difraksiyon paternleri verilmiştir.



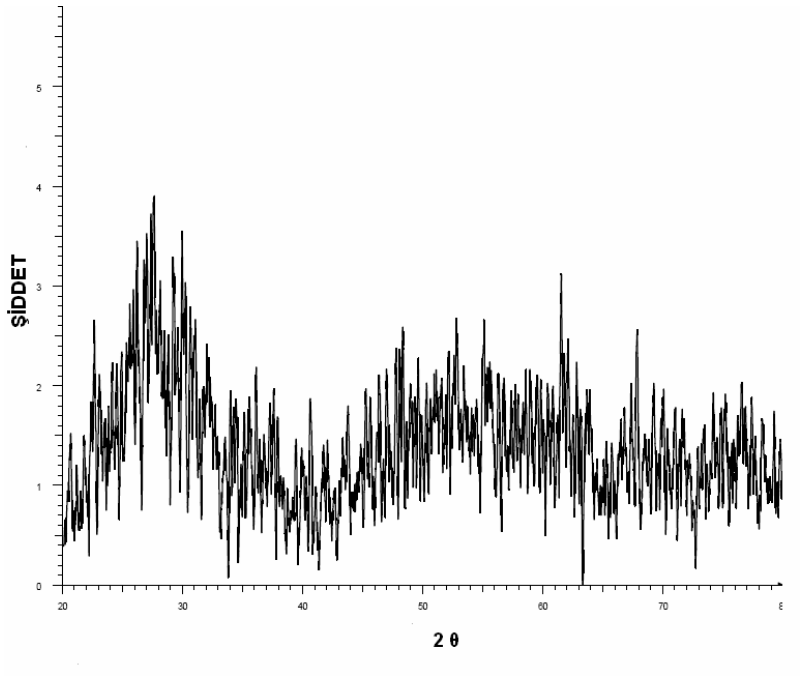
Şekil 4.4 : Sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 4.5 : Sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni



Şekil 4.6 : Sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış %15Nb_2O_5-%85 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni



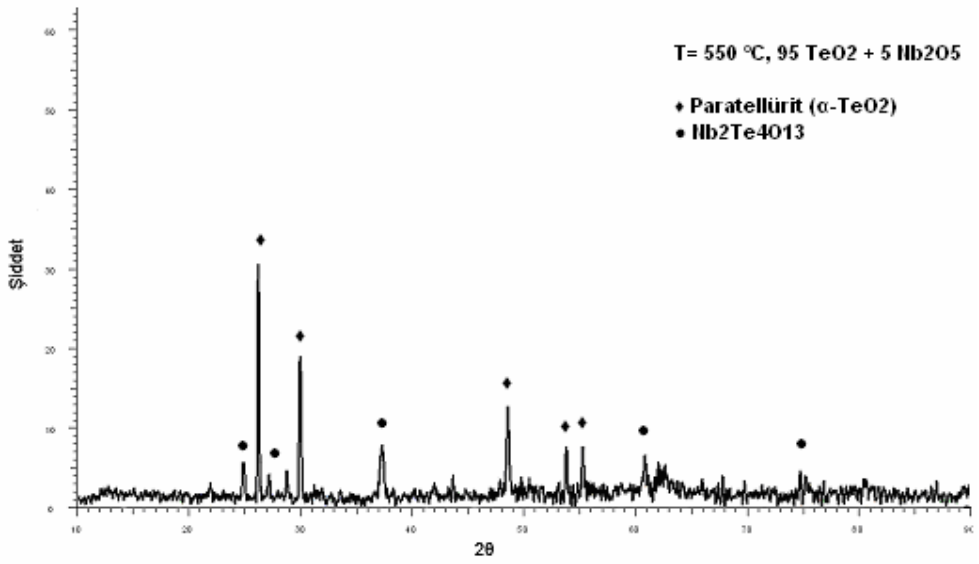
Şekil 4.7 : Sentezlendikten sonra herhangi bir ısıl işleme tabi tutulmamış %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 cam numunesine ait X-ışınları difraksiyon paterni

Şekil 4.4 da bulunan %5 Nb_2O_5-% 95 TeO_2, Şekil 4.5' de bulunan %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 , Şekil 4.6'da %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 ve Şekil 4.7'de bulunan %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 cam numunelerine ait X-ışınları paternleri incelendiğinde kompozisyonların hiçbirinde kristallenme bulunmadığı görülmektedir.

Isıl işleme maruz kalmamış cam numunelere yapılan XRD çalışmalarının ardından, XRD yöntemi kullanılarak belirli sıcaklıklarda kristallendirilmiş numunelerde oluşan kristallere ait yapılar belirlenmiştir. Camların homojenliği XRD ile kontrol edilmiş ve numunelerin karakteristiği olan paternler elde edilmiştir. %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 cam numunesi için 550 °C'de kristallendirilmiş %10 Nb2O5-%90 TeO_2, numunesinde 550 °C'de kristallendirilmiş, %15 Nb_2O-%85 TeO_2 numunesinde yine 550 °C'de kristallendirilmiş ve %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 numunesinde 580 °C'de kristallendirilmiş camlara ait XRD paternleri tespit edilmiştir.

XRD paternlerinde görülen 2θ değerleri belirlenmiş ve JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts) kartlarındaki Nb, Te ve O elementlerinin oluşturabilecekleri tüm kristal fazlara ait 2θ değerleri karşılaştırılarak fazlar belirlenmiştir.

Şekil 4.8'de 550 °C'de kristallendirme işlemine tabi tutulmuş, %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri gösterilmektedir.

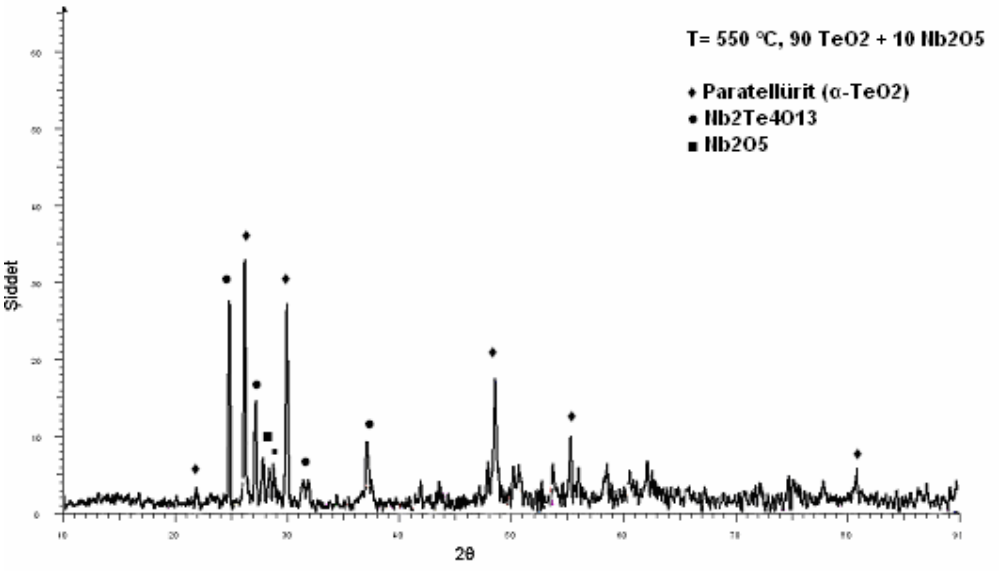


Şekil 4.8 : 10 °C/dak ısıtma hızında 550 °C'de kristallendirme işlemine tabi tutulmuş, .%5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 kompozisyonundaki numuneye ait XRD paterni

Şekil 4.8 incelendiğinde, numuneye ait XRD paternleri Şekil 4.4'de bulunan aynı kompozisyonda ısıl işlem görmemiş cam numunesine ait X-ışınları paternleri ile karşılaştırıldığında, ısıl işlem uygulandıktan sonra kristallenme meydana geldiği net olarak anlaşılmaktadır.

XRD çalışması sonucunda %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 kompozisyondaki numunede α-TeO_2(paratellürit) ve $Nb_2Te_4O_{13}$ fazları tespit edilmiştir.

Şekil 4.9' da 550 °C'de kristallendirme işlemine tabi tutulmuş, %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri gösterilmektedir.

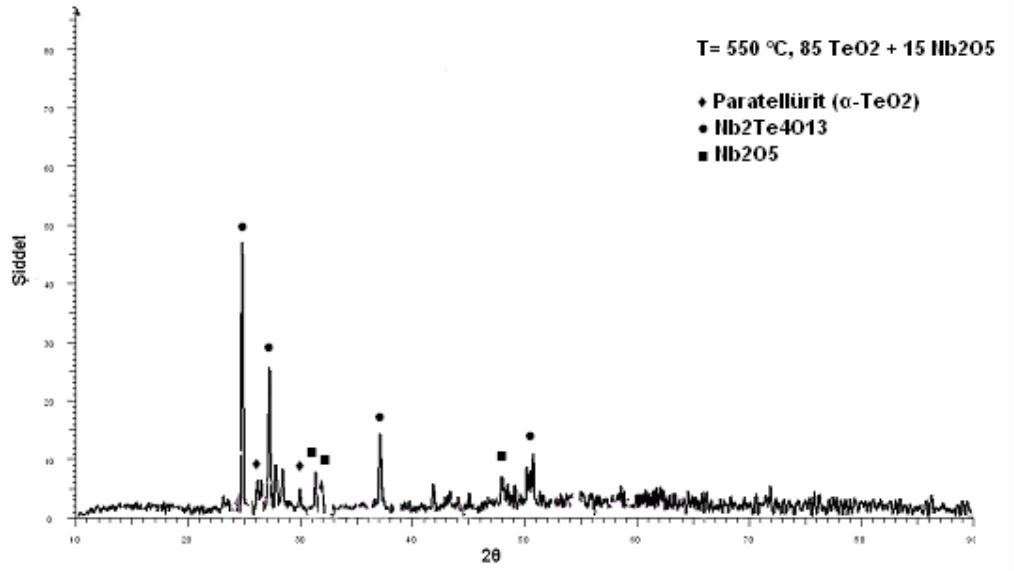


Şekil 4.9 : 10 °C/dak ısıtma hızında 550 °C'de kristallendirme işlemine tabi tutlumuş, %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 kompozisyonundaki numuneye ait XRD paterni.

Numuneye ait X-ışınları paternleri Şekil 4.5'de bulunan aynı kompozisyonda ısıl işlem görmemiş cam numunesine ait XRD paternleri ile karşılaştırıldığında ısıl işlem uygulandıktan sonra kristallenme meydana geldiği net olarak anlaşılmaktadır.

XRD çalışması sonucunda %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 kompozisyondaki numunede α-TeO_2(paratellürit) , $Nb_2Te_4O_{13}$ ve Nb_2O_5 fazları tespit edilmiştir.

Şekil 4.10' da yine 550 °C'de kristallendirme işlemine tabi tutulmuş, %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri gösterilmektedir.

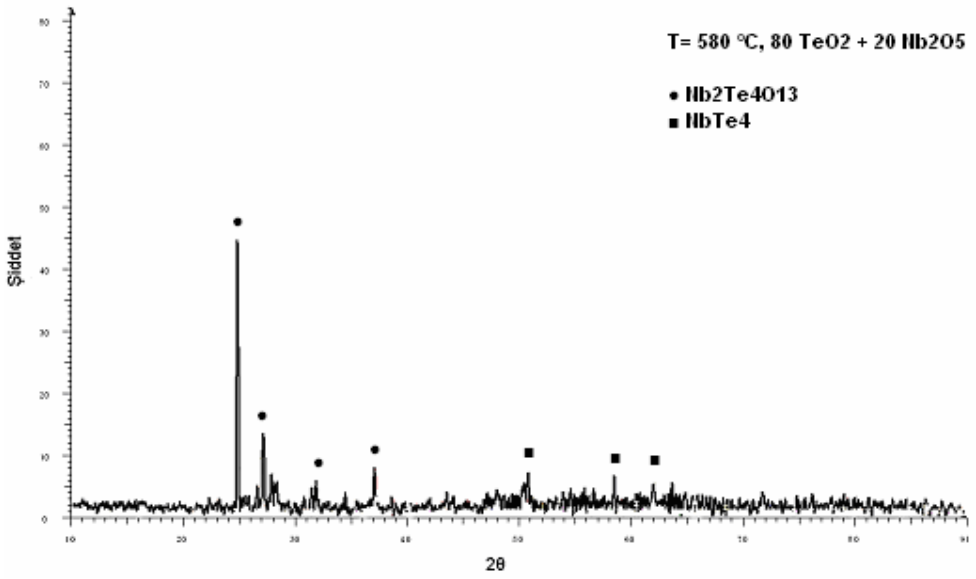


Şekil 4.10 : 10 °C/dak ısıtma hızında 550 °C'de kristallendirme işlemine tabi tutulmuş, .%15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 kompozisyonundaki numuneye ait XRD paterni.

Numuneye ait XRD Şekil 4.6'de bulunan aynı kompozisyonda ısıl işlem görmemiş cam numunesine ait X-ışınları paternleri ile karşılaştırıldığında ısıl işlem uygulandıktan sonra kristallenme meydana geldiği net olarak anlaşılmaktadır.

XRD çalışması sonucunda %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 kompozisyondaki numunede α-TeO_2(paratellürit) , $Nb_2Te_4O_{13}$ ve Nb_2O_5 fazları tespit edilmiştir. %5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 ve %10 Nb_2O_5-%90 kompozisyonlarıyla karşılaştırıldığında, artan Nb_2O_5 miktarının α-TeO_2(paratellürit) kristalinde azalma, $Nb_2Te_4O_{13}$ fazında ise artışa neden olduğu görülmektedir.

Şekil 4.11' de ise 580 °C'de kristallendirme işlemine tabi tutulmuş, %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 kompozisyonundaki numuneye ait XRD paternleri gösterilmektedir.



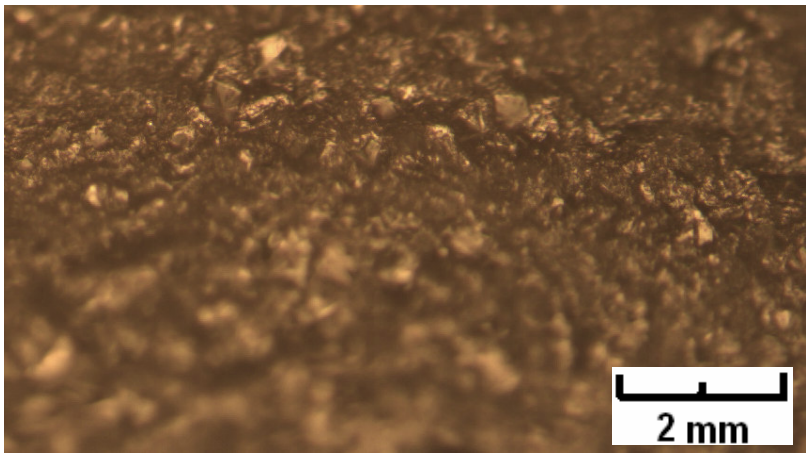
Şekil 4.11 : 10 °C/dak ısıtma hızında 580 °C'de kristallendirme işlemine tabi tutlmuş %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 kompozisyonundaki numuneye ait XRD paterni.

Numuneye ait X-ışınları paternleri Şekil 4.7'de bulunan aynı kompozisyonda ısıl işlem görmemiş cam numunesine ait X-ışınları paternleri ile karşılaştırıldığında ısıl işlem uygulandıktan sonra kristallenme meydana geldiği net olarak anlaşılmaktadır

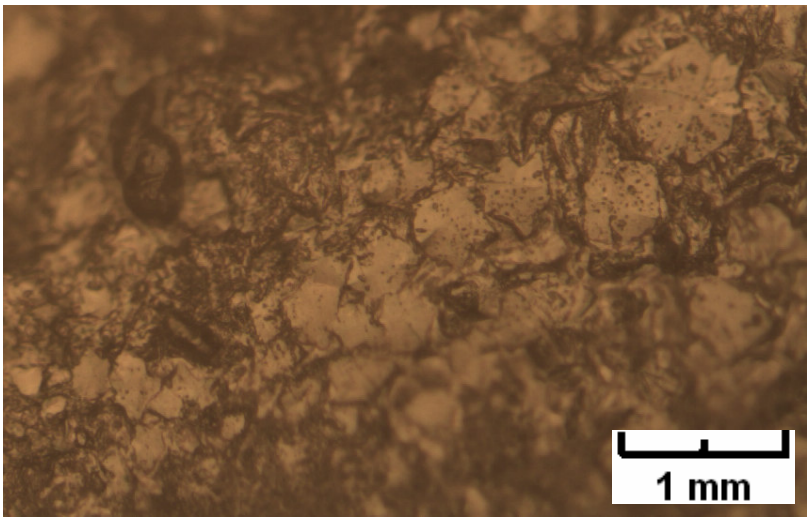
XRD çalışması sonucunda %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 kompozisyondaki numunede: $Nb_2Te_4O_{13}$, $NbTe_4$, $Te_3Nb_2O_{11}$ fazları tespit edilmiştir. Kompozisyondaki Nb_2O_5 miktarındaki artma ile $Nb_2Te_4O_{13}$ fazı daha belirgin şekilde ortaya çıkmış, α-TeO_2(paratellürit) fazı ise tespit edilememiştir.

XRD yöntemiyle her bir kompozisyon için saptanan bu fazlar ve oluşan kristallenmeler, mikroyapısal analizler için önce optik mikroskop daha sonrada taramalı elektron mikroskobunda incelenmiş ve kristallenmeler gözlenmeye çalışılmıştır.

Şekil 4.12'de 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 cam numunesine ait yüzeyden alınmış optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.Şekil 4.12 (a)'da 10x büyütme, Şekil 4.12 (b)'de 20x büyütme sonucu ortaya çıkan görüntüler verilmiştir.



(a)

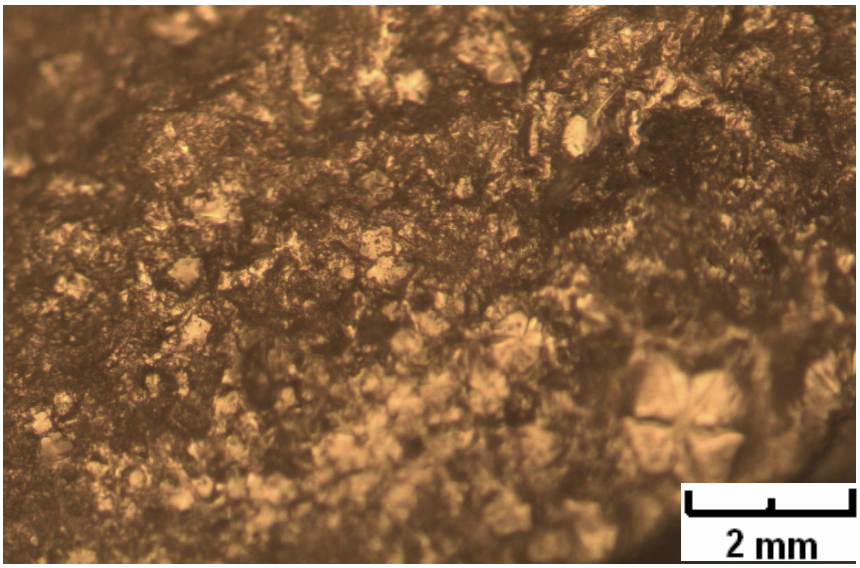


(b)

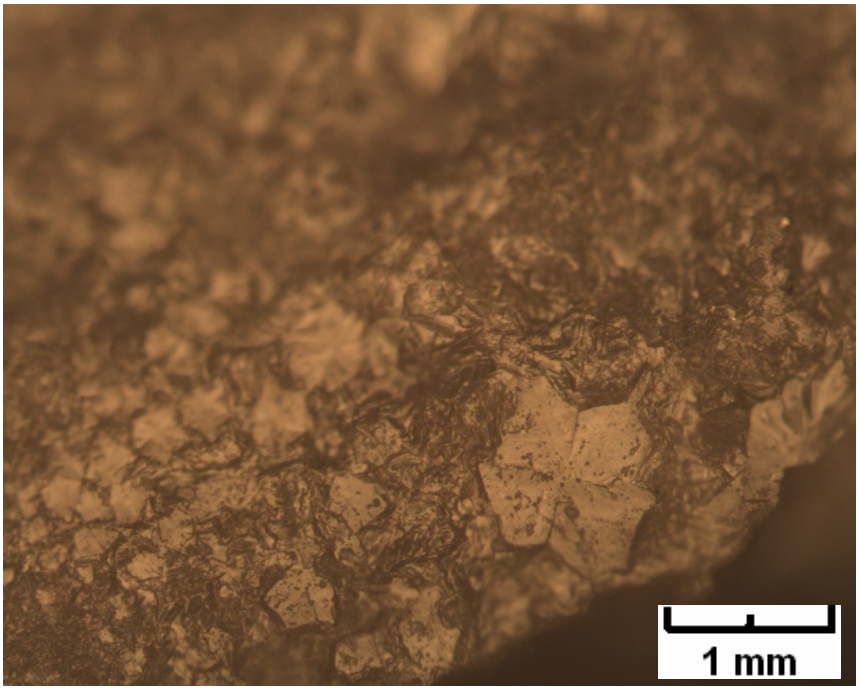
Şekil 4.12 : 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 numunesinin (a) 10x, (b) 20x büyütme sonucu oluşmuş optik mikroskoptaki görünümü

Şekil 4.12'den anlaşılabileceği gibi 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 numunesinin yüzeyinde meydana gelen kristallenme iki farklı büyütmede optik mikroskop ile tespit edilmiştir. Aynı numuneden alınan kesit görüntülerinde herhangi bir kristallenme görünümü elde edilemediğinden kesit görüntülerine yer verilmemiştir.

Şekil 4.13'de 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 cam numunesine ait yüzeyden alınmış optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.13 (a)'da 10x büyütme, Şekil 4.13 (b)'de 20x büyütme sonucu ortaya çıkan görüntüler verilmiştir.



(a)

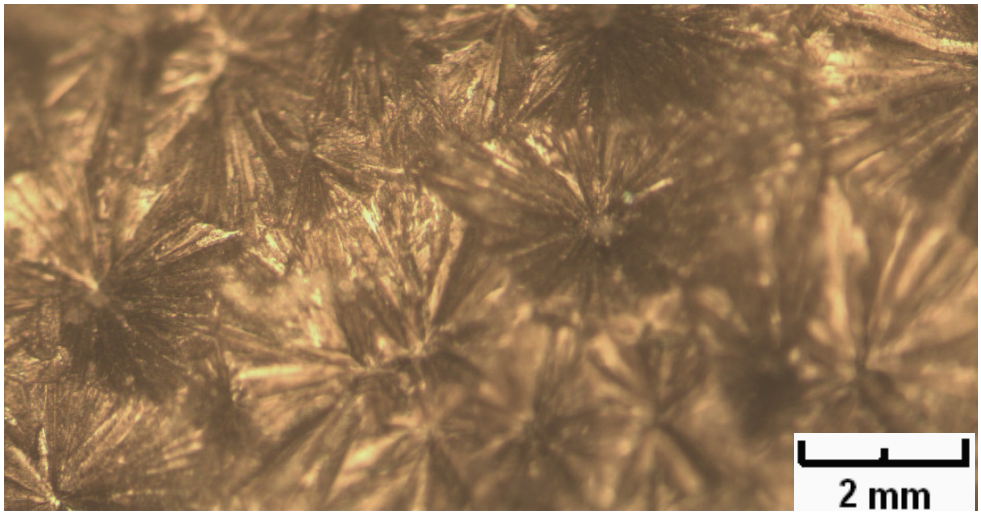


(b)

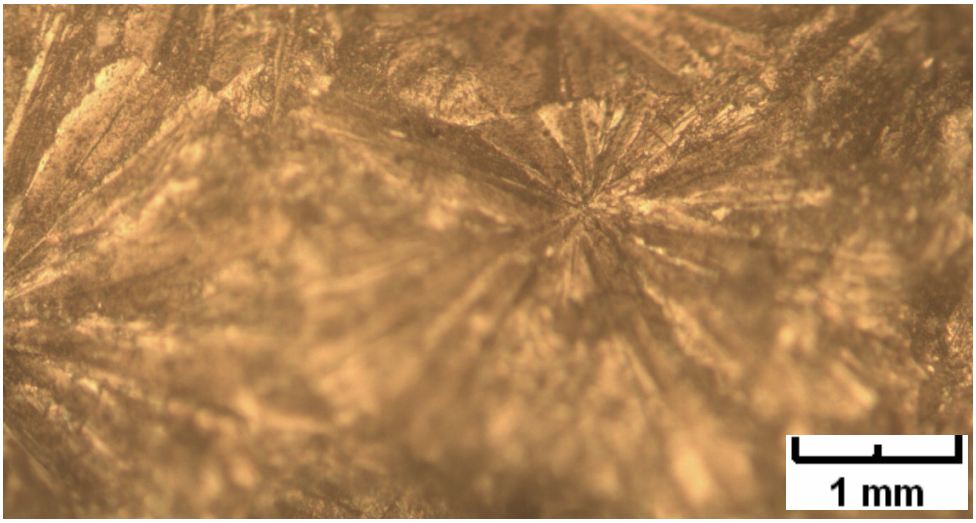
Şekil 4.13 : 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesinin (a) 10, (b) 20 büyütme sonucu oluşmuş optik mikroskoptaki görünümü

Şekil 4.13'den anlaşılabileceği gibi, 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesinin yüzeyinde meydana gelen kristallenme iki farklı büyütmede optik mikroskop ile tespit edilmiştir. Aynı numuneden alınan kesit görüntülerinde herhangi bir kristallenme görünümü elde edilemediğinden kesit görüntülerine yer verilmemiştir.

Şekil 4.14'de 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş, 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 cam numunesine ait yüzeyden alınmış optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.14 (a)'da 10x büyütme, Şekil 4.14 (b)'de 20x büyütme sonucu ortaya çıkan görüntüler verilmiştir.



(a)

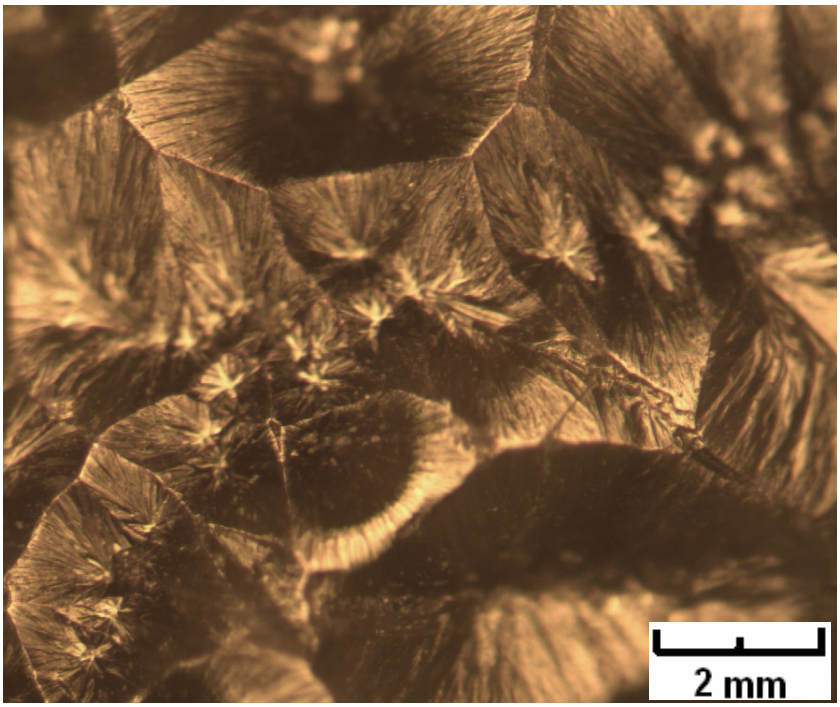


(b)

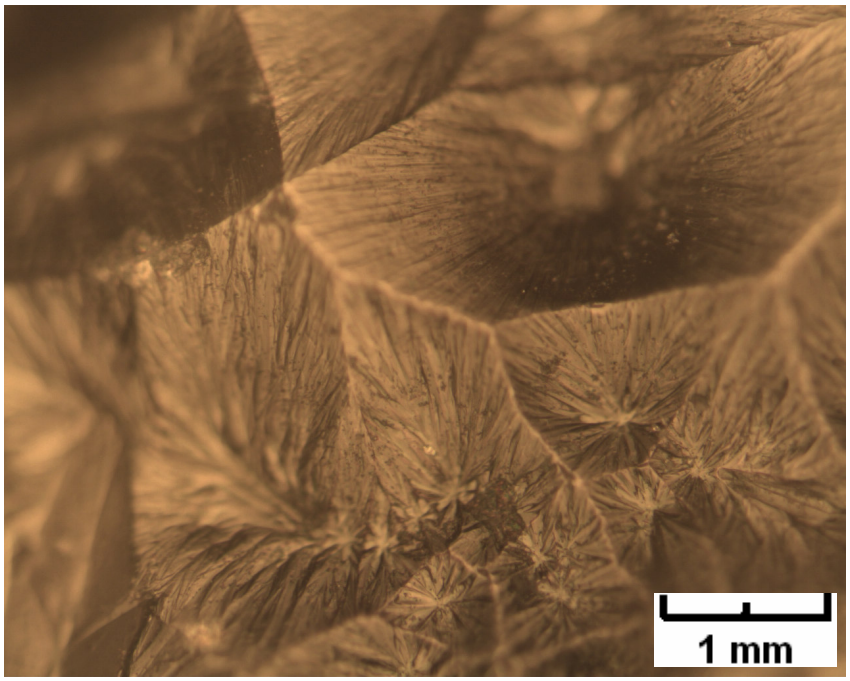
Şekil 4.14 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunenin (a) 10, (b) 20 büyütme sonucu oluşmuş optik mikroskoptaki görünümü

Şekil 4.14'den anlaşılabileceği gibi, 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesinin yüzeyinde meydana gelen kristallenme iki farklı büyütmede optik mikroskop ile tespit edilmiştir. Aynı numuneden alınan kesit görüntülerinde herhangi bir kristallenme görünümü elde edilemediğinden kesit görüntülerine yer verilmemiştir.

Şekil 4.15'de 580 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş, 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesine ait optik mikroskoptaki farklı büyütmelerdeki yüzey görünümleri gösterilmektedir. . Şekil 4.15 (a)'da 10x büyütme, Şekil 4.15 (b)'de 20x büyütme sonucu ortaya çıkan görüntüler verilmiştir.



(a)



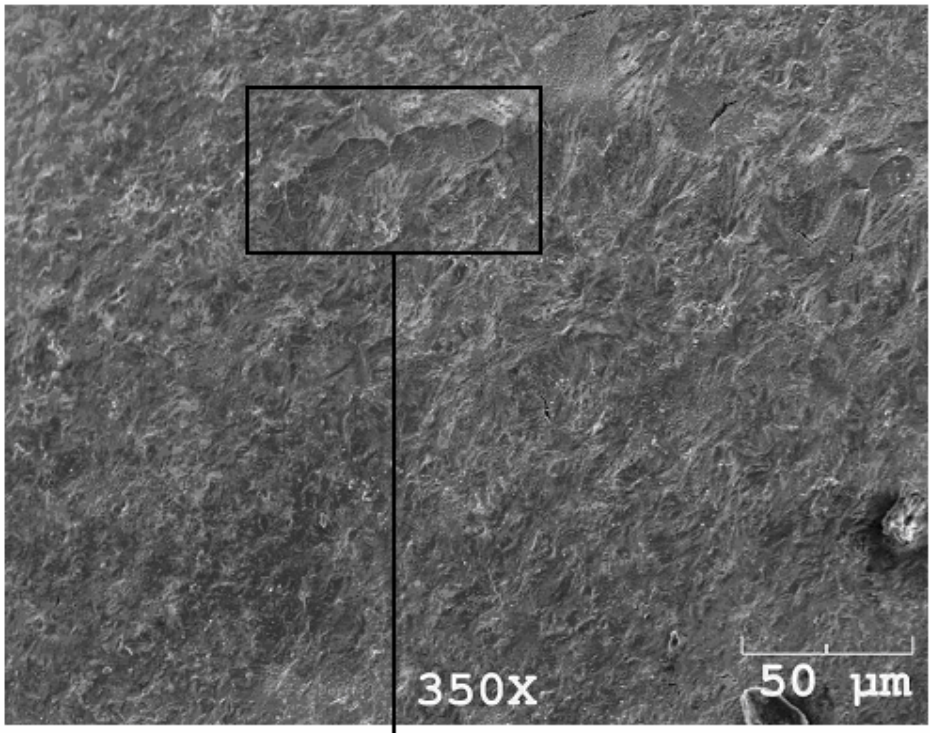
(b)

Şekil 4.15 : 580 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunenin (a) 10, (b) 20 büyütme sonucu oluşmuş optik mikroskoptaki görünümü

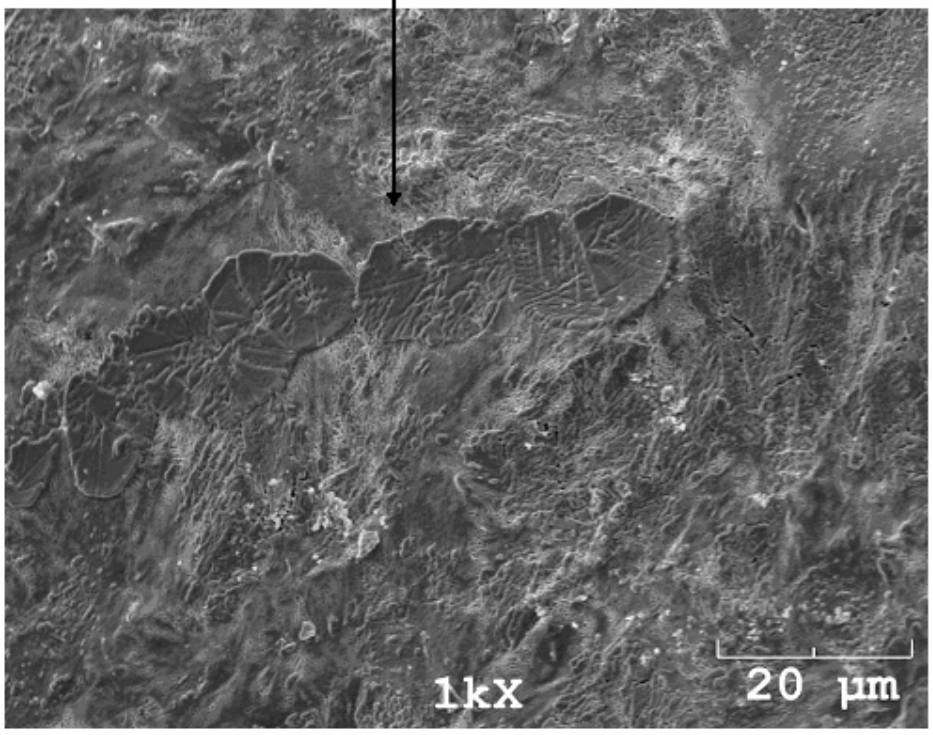
Şekil 4.15'den anlaşılabileceği gibi, 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesinin yüzeyinde meydana gelen kristallenme iki farklı büyütmede optik mikroskop ile tespit edilmiştir. Aynı numuneden alınan kesit görüntülerinde herhangi bir kristallenme görünümü elde edilemediğinden kesit görüntülerine yer verilmemiştir.

Optik mikroskop yardımıyla belirlenen kristallenmelerin daha ayrıntılı şekilde incelenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.SEM de incelenecek numuneler daha net sonuçlar elde edilebilmesi için seyreltik HF çözeltisi ile dağlama işlemine tabi tutulmuştur.

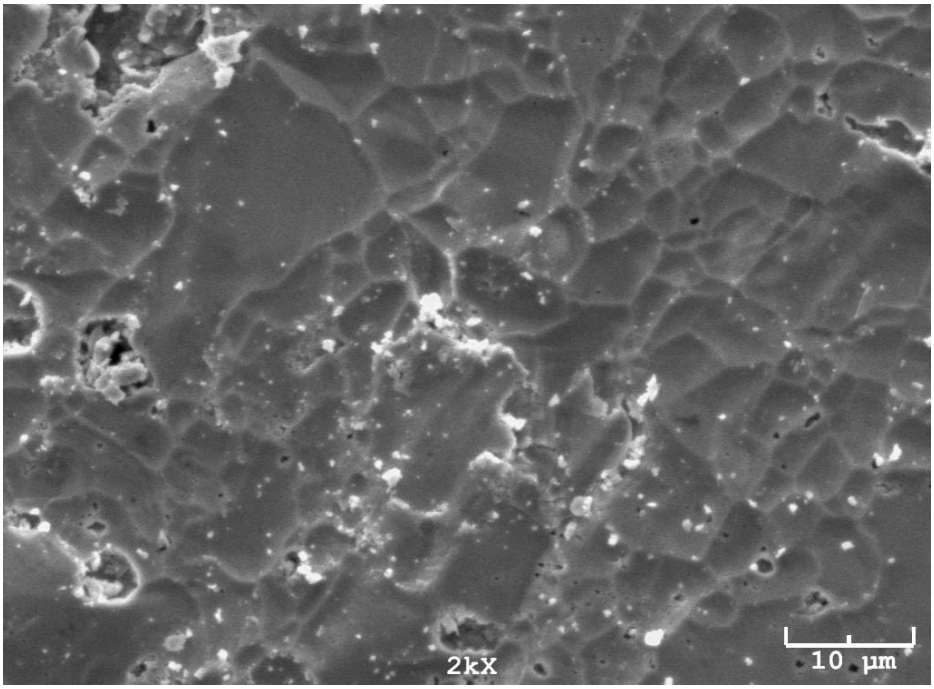
550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 numunemizin SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında Şekil 4.16' da verilmiştir. Şekil 4.16 (a)'da 350 büyütme, Şekil 4.16 (b)'de 1000 büyütme sonucu yüzeyden, Şekil 4.16 (c)'de 2000 büyütme sonucu kesitten elde edilen görünümler verilmiştir.



(a)



(b)



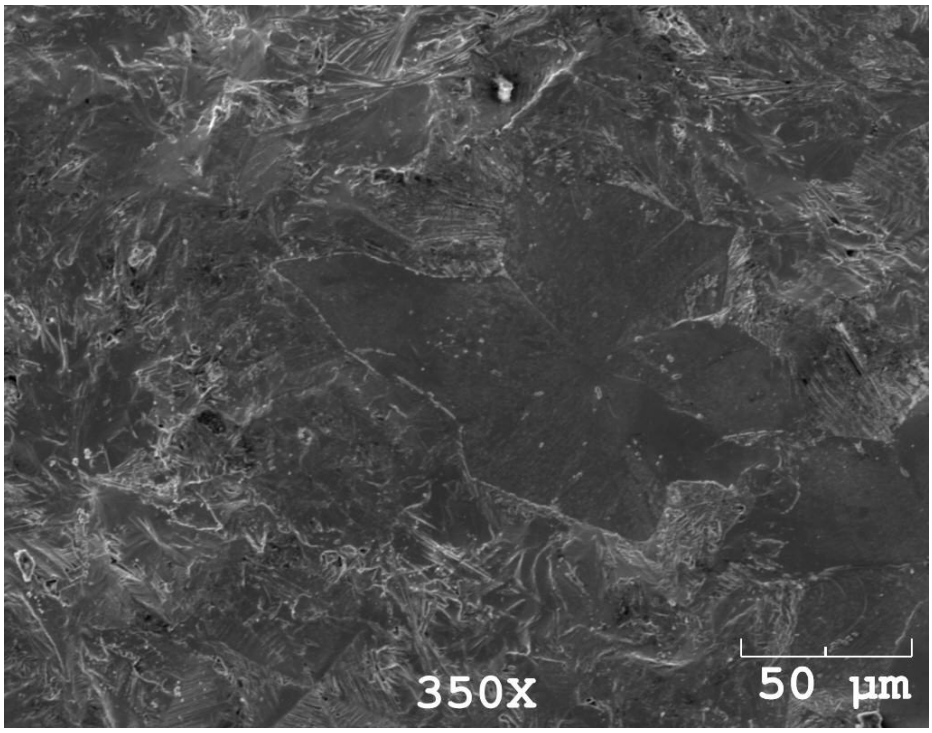
(c)

Şekil 4.16 : 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 numunenin yüzeyinden (a) 350, (b) 1000 büyütme sonrası (c) 2000 büyütme sonrası kesitten alınan SEM görüntüleri.

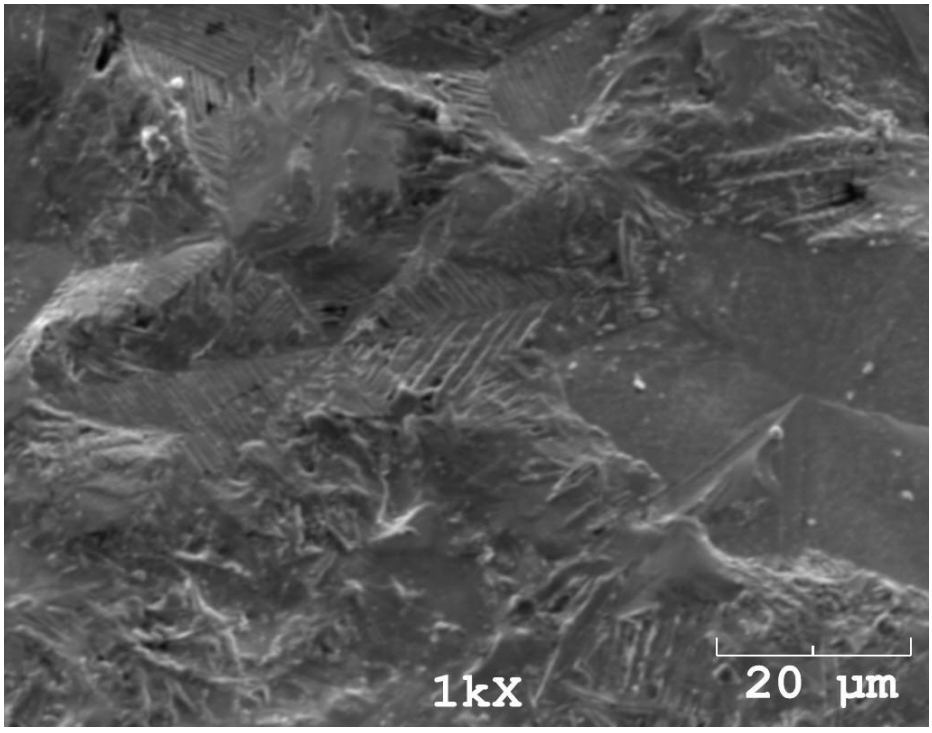
Şekil 4.16'daki SEM görünümleri incelendiğinde, kristallenme çok net olmamakla birlikte yüzeyin bazı bölümlerinde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.Kesit görünümünde kristallenme tespit edilememiştir.

550 °C 'de ısıl işleme uğramış (tavlanmış), 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki yüzey ve kesit görünümleri Şekil 4.17' (a), (b), (c) ve (d)' de verilmiştir.

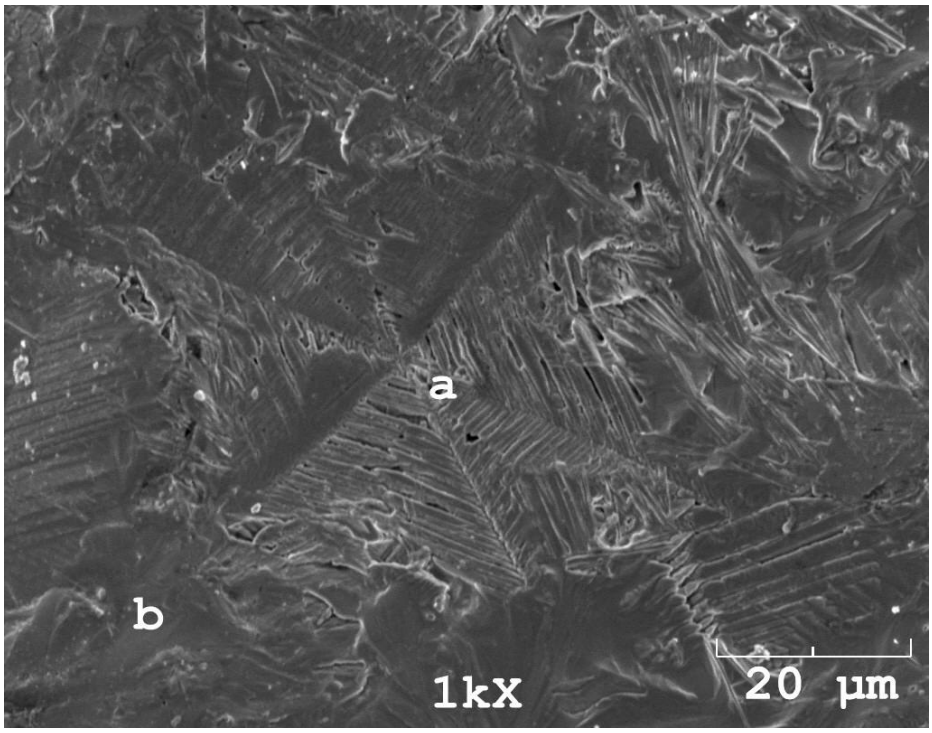
Daha sonra belirlenen yüzey görüntüsündeki iki farklı noktadan EDS alınarak kristal yapıda bulunan elementler ve yüzdeleri Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.



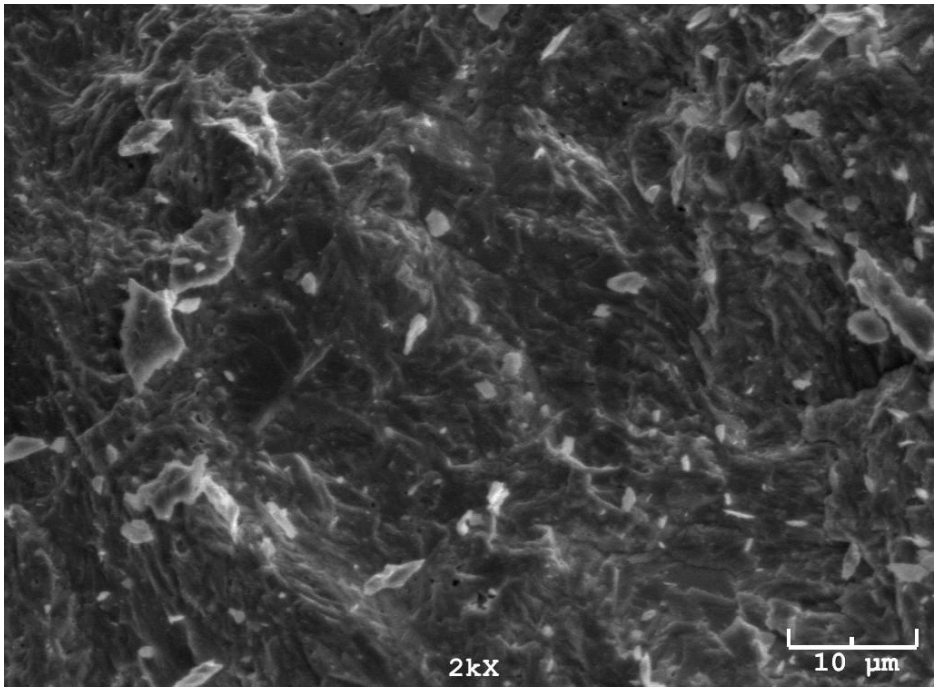
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.17 : 550 °C ' de ısıl işleme uğramış 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesine ait yüzeyden (a) 350, (b) ve (c) 1000 büyütmede, (d) 2000 büyütmede kesitten alınan SEM görüntüleri.

Şekil 4.17'deki SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey kristallenmesi ve oluşan kristal görünümleri incelenebilmektedir. Alınan kesit görünümünde ise kristallenmenin olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.5: 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesine ait Şekil 4.17 kristallenme görünümünün a noktasından alınan EDS sonuçları

Element	Ağırlıkça %
Tellür	75,62
Niyobyum	14,43
Oksijen	9,94

Tablo 4.6: 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesine ait Şekil 4.17 kristallenme görünümünün b noktasından alınan EDS sonuçları

Element	Ağırlıkça %
Tellür	71,42
Niyobyum	13,85
Oksijen	14,73

Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 incelendiğinde a ve b noktaları arasında tespit edilen element yüzdeleri arasında küçük değişimler olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilen EDS sonuçlarında tespit edilen element miktarlarının molar yüzdeleri, tellür, niyobyum ve oksijen atomlarının ağırlık yüzdelerinin, kütle numaraları olan 127,6, 92,9 ve 16 g/mol değerlerine bölünerek hesaplanmıştır.

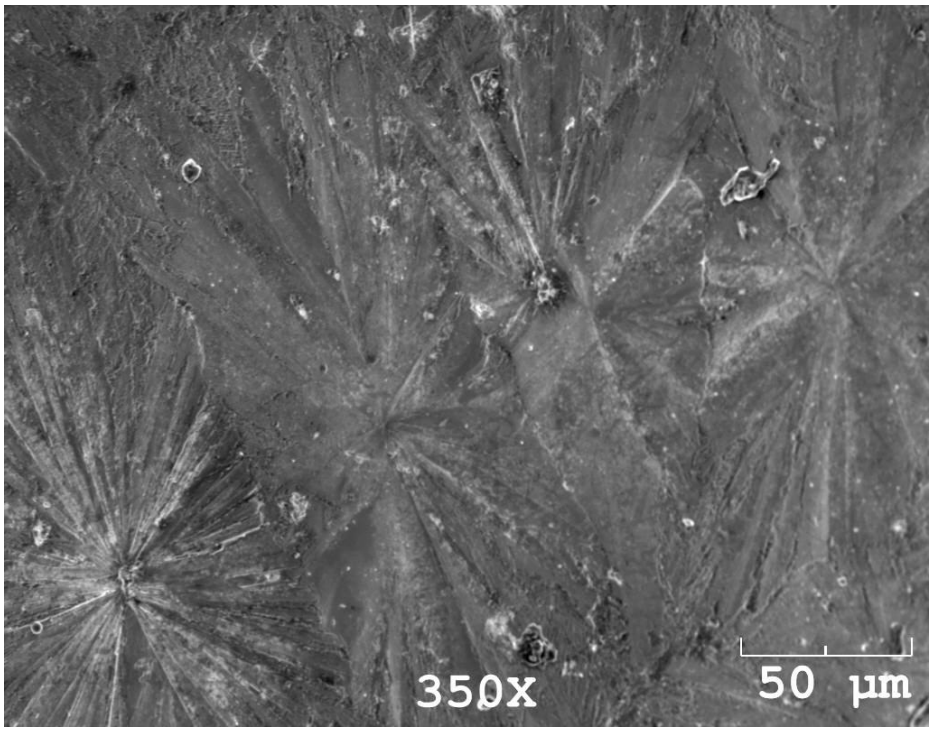
Tablo 4.5'de bulunan elementlerin molar yüzdeleri hesaplanırken, ağırlıkça yüzde miktarları kütle numaralarına bölünerek , tellür elementi için 75,62/127,6=0,59, niyobyum elementi için 14,43/92,9=0,15, oksijen elementi için ise 9,94/16=0,62 olarak bulunmuştur. Bu hesaplama ışığında tespit edilen molar yüzdelerle ortaya çıkan birleşim $Te_{0,59}Nb_{0,15}O_{0,62}$ şeklindedir.

Tablo 4.6'da verilmiş olan elementlerin molar yüzdelerinin hesaplanması için aynı hesaplama yöntemleri kullanılarak tellür elementi için 71,42/127,6=0,56, niyobyum elementi için 13,85/92,9=0,15 ve oksijen elementi için 14,73/16=0,92 olarak

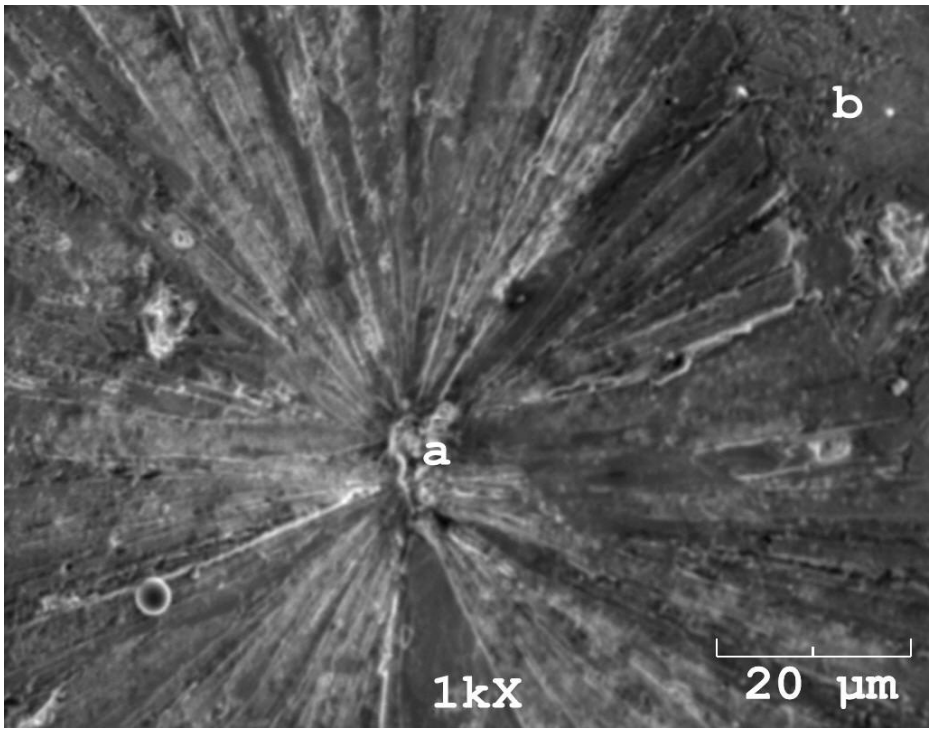
bulunmuştur. Bu hesaplamalar ile tespit edilen molar yüzdeler ışığında bulunan birleşim $Te_{0,56}Nb_{0,15}O_{0,92}$ şeklindedir.

Hesaplanan $Te_{0,56}Nb_{0,15}O_{0,92} \rightarrow Te_{1,12}Nb_{0,3}O_{1,84}$ bileşeni, numunenin XRD'de net olarak tespit edilen α-TeO_2 kristalin molar yüzdelerine uygunluk göstermektedir. Bu hesaplamalar çerçevesinde Şekil 4.17(c)'de görünen kristallenmenin α-TeO_2 (paratellürit) olduğu tespit edilmiştir. XRD'den farklı olarak EDS'te tespit edilen Nb elementi, EDS analizi sırasında kullanılan elektron demetlerinin yüzey kristalini rahatlıkla geçip, kristal altı bölgeyi uyarması sonucu tespit edilen Nb atomlarından veya katı çözelti içerisinde bulunabilen Nb elementlerinin XRD tarafından gözlenememesinden kaynaklanabilir.

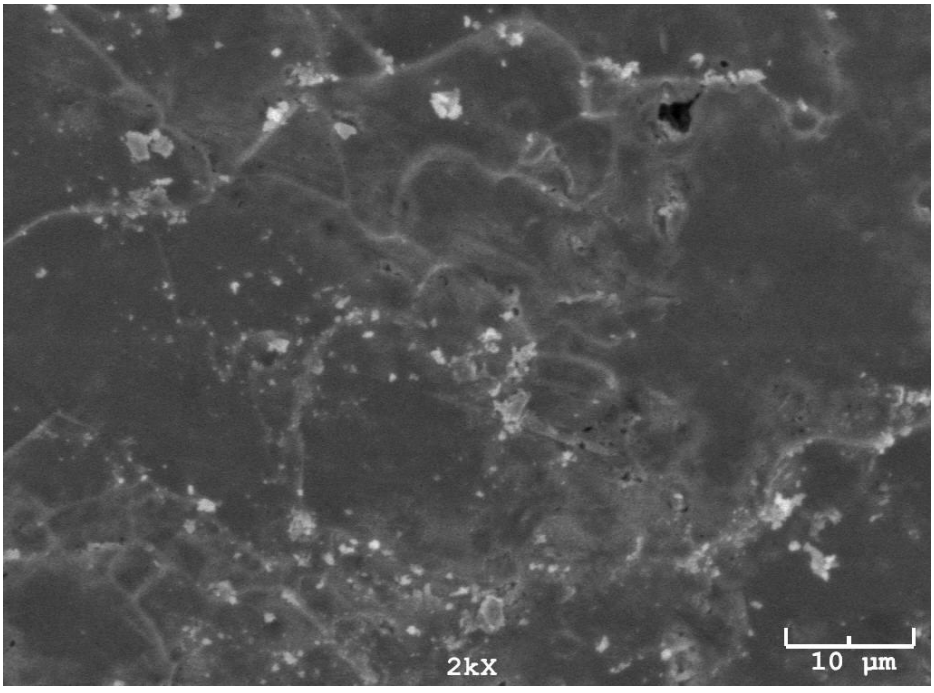
550 °C 'de ısıl işleme uğramış (tavlanmış) 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki yüzey görünümleri Şekil 4.18' (a), (b) ve(c)' de verilmiştir. Şekil 4.18 (a)'da 350 büyütme, Şekil 4.18 (b)'de ise 1000 büyütme sonucu yüzeyden, Şekil 4.18 (c)'de ise 2000 büyütme sonucu kesitten elde edilen görünümler verilmiştir. Daha sonra belirlenen yüzey görüntüsündeki iki farklı noktadan EDS alınarak kristal yapıda bulunan elementler ve yüzdeleri hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.18 : 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunenin yüzeyinden (a) 350, (b) 1000 büyütme, (c) 2000 büyütme sonrası kesitten alınan SEM görüntüleri.

550 °C 'de ısıl işleme uğramış (tavlanmış) 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki yüzey görünümleri Şekil 4.18 (a) ve (b)' de verilmiştir. Numunenin yüzeyinden alınan görünümlerde yüzeyde meydana gelen kristallenmeler net olarak görülebilmektedir.Şekil 4.18 (c)'de gösterilen kesit fotoğrafından da anlaşılabileceği gibi kesitte herhangi bir kristallenme tespit edilememiştir.Daha sonra belirlenen yüzey görüntüsündeki iki farklı noktadan EDS alınarak kristal yapıda bulunan elementler ve yüzdeleri hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılmıştır.

Tablo 4.7: 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesine ait Şekil 4.18 kristallenme görünümünün a noktasından alınan EDS sonuçları

Element	Ağırlıkça %
Tellür	59,51
Niyobyum	33,27
Oksijen	7,20

Tablo 4.8 : 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesine ait Şekil 4.18 kristallenme görünümünün b noktasından alınan EDS sonuçları

Element	Ağırlıkça %
Tellür	55,01
Niyobyum	32,35
Oksijen	12,63

Tablo 4.7 ve Tablo 4.8 incelendiğinde a ve b noktaları arasında tespit edilen element yüzdeleri arasında küçük değişimler olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de verilen EDS sonuçlarında tespit edilen element miktarlarının molar yüzdeleri, tellür, niyobyum ve oksijen atomlarının ağırlık yüzdelerinin, kütle numaraları olan 127,6, 92,9 ve 16 g/mol değerlerine bölünerek hesaplanmıştır.

Tablo 4.7'de bulunan elementlerin molar yüzdeleri hesaplanırken, ağırlıkça yüzde miktarları kütle numaralarına bölünerek , tellür elementi için 59,51/127,6=0,46, niyobyum elementi için 33,27/92,9=0,35, oksijen elementi için ise 7,20/16=0,45

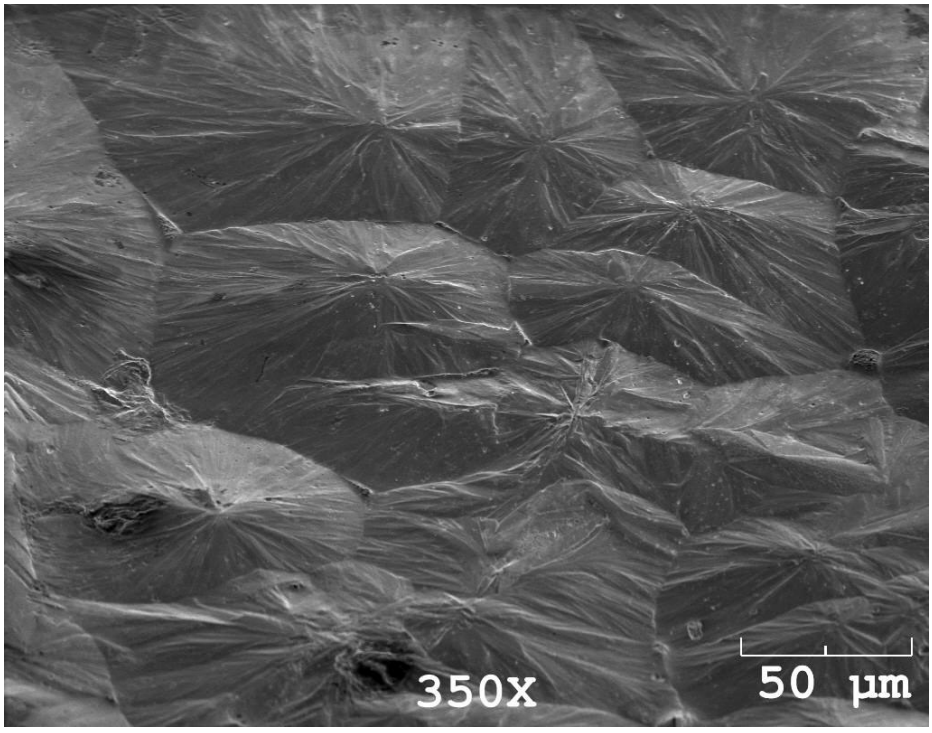
olarak bulunmuştur. Bu hesaplama ışığında tespit edilen molar yüzdelerle ortaya çıkan birleşim $Nb_{0,35}Te_{0,46}O_{0,45}$ şeklindedir.

Tablo 4.8'de verilmiş olan elementlerin molar yüzdelerinin hesaplanması için aynı hesaplama yöntemleri kullanılarak tellür elementi için 55,01/127,6=0,43, niyobyum elementi için 32,35/92,9=0,34 ve oksijen elementi için 12,63/16=0,79 olarak bulunmuştur. Bu hesaplamalar ile tespit edilen molar yüzdeler ışığında bulunan birleşim $Nb_{0,34}Te_{0,43}O_{0,79}$ şeklindedir.

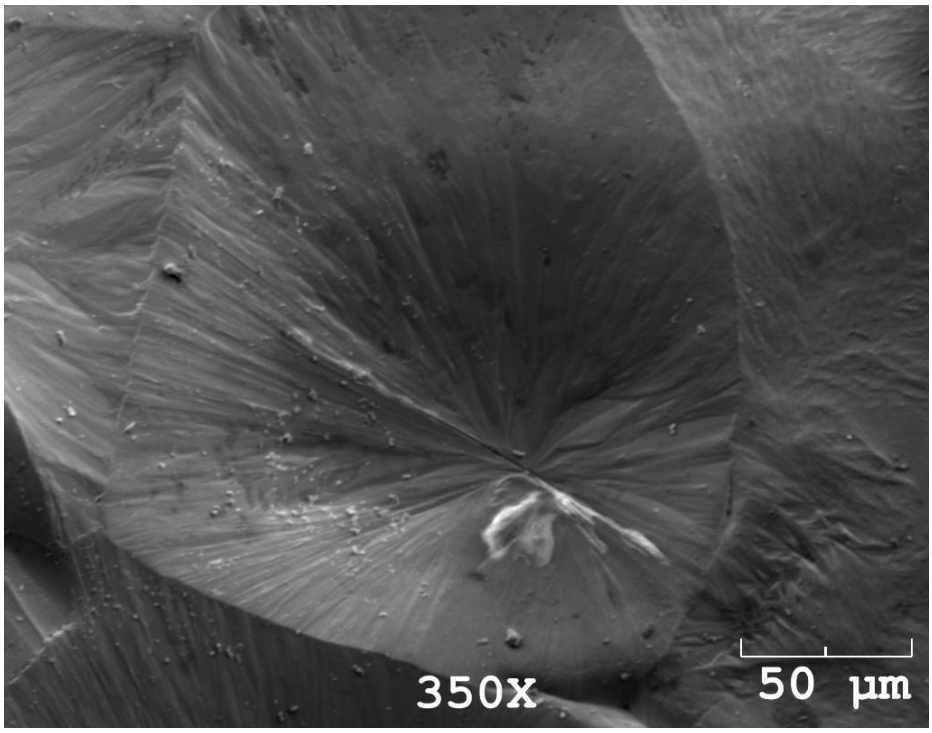
EDS analizleri sonucu hesaplanan molar yüzdeler XRD'de net bir şekilde gözlemlenen $Nb_2Te_4O_{13}$ kristal yapısının molar yüzdeleri ile uyum sağlamamıştır. Bunun sebebi EDS analizi yapılırken farklı bölgelerden sinyaller alınmış olabileceği durumudur.

580 °C'de ısıl işleme uğramış (tavlanmış) 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesine ait farklı büyütme oranlarındaki yüzey ve kesit görünümleri Şekil 4.19 (a) ,(b),(c) ve (d)'de verilmiştir

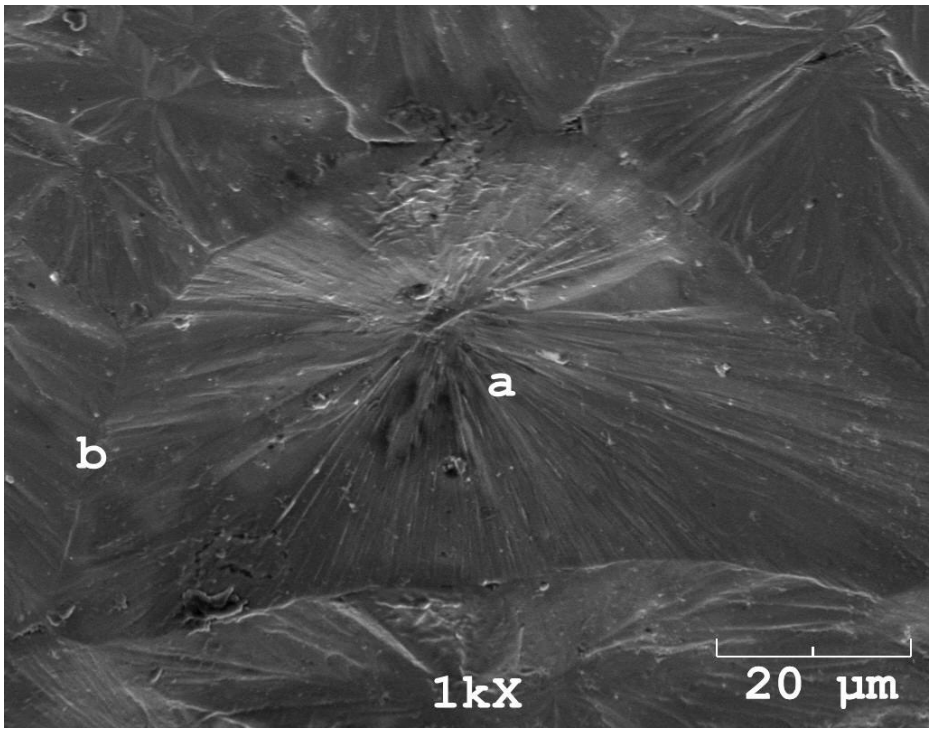
Daha sonra belirlenen yüzey görüntüsündeki iki farklı noktadan EDS alınarak kristal yapıda bulunan elementler ve yüzdeleri hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılmıştır.



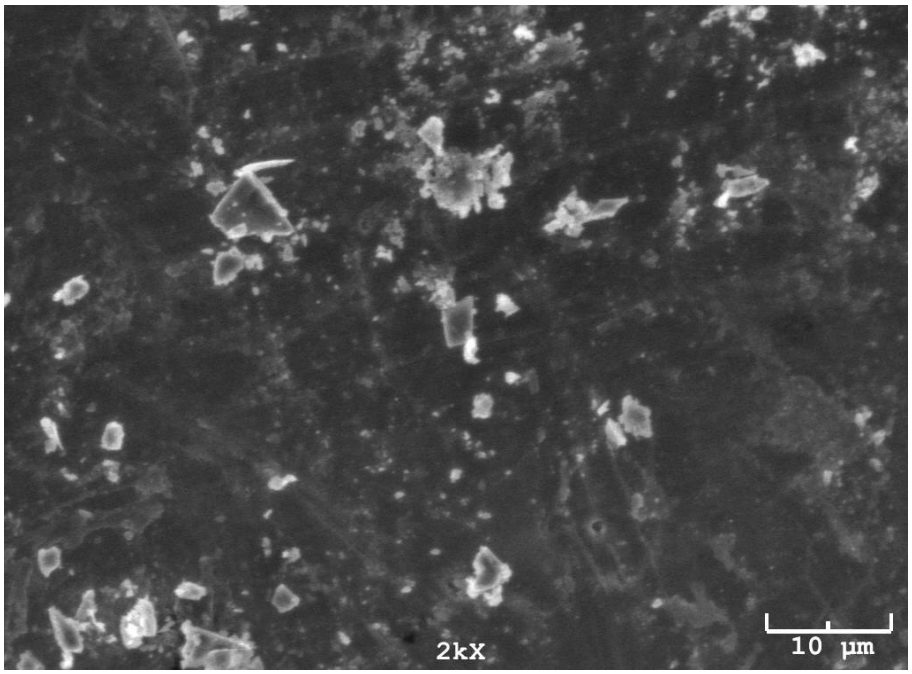
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.19 : 580 °C 'de ısıl işleme uğramış 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesine ait (a), (b) 350 ve (c) 1000 büyütmede yüzeyden, (d) 2000 büyütmede kesitten alınan SEM görüntüleri.

Şekil 4.19'da verilen SEM görüntülerinde yüzey kristallenmeleri bazı bölgelerde içe bazı bölgelerde dışa kubbelenme şeklinde ortaya çıkmıştır. Elde edilen görüntüler optik mikroskopta elde edilen görüntülerle uyum sağlamaktadır.Şekil 4.19 (d)'de görülebileceği gibi kesit görünümünde kristallenmeye rastlanmamıştır.

Tablo 4.9: 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesine ait Şekil 4.19 kristallenme görünümünün a noktasından alınan EDS sonuçları

Element	Ağırlıkça %
Tellür	39,45
Niyobyum	38,92
Oksijen	21,62

Tablo 4.10: 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesine ait Şekil 4.19 kristallenme görünümünün b noktasından alınan EDS sonuçları

Element	Ağırlıkça %
Tellür	40,64
Niyobyum	38,51
Oksijen	20,86

Tablo 4.9 ve Tablo 4.10 incelendiğinde a ve b noktaları arasında tespit edilen element yüzdeleri arasında küçük değişimler olduğu görülmektedir.

Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilen EDS sonuçlarında tespit edilen element miktarlarının molar yüzdeleri, tellür, niyobyum ve oksijen atomlarının ağırlık yüzdelerinin, kütle numaraları olan 127,6, 92,9 ve 16 g/mol değerlerine bölünerek hesaplanmıştır.

Tablo 4.9'da bulunan elementlerin molar yüzdeleri hesaplanırken, ağırlıkça yüzde miktarları kütle numaralarına bölünerek , tellür elementi için 39,45/127,6=0,30, niyobyum elementi için 38,92/92,9=0,41, oksijen elementi için ise 21,62/16=1,35 olarak bulunmuştur. Bu hesaplama ışığında tespit edilen molar yüzdelerle ortaya çıkan birleşim $Nb_{0,41}Te_{0,30}O_{1,35}$ şeklindedir.

Tablo 4.10'da verilmiş olan elementlerin molar yüzdelerinin hesaplanması için aynı hesaplama yöntemleri kullanılarak tellür elementi için 40,64/127,6=0,31, niyobyum elementi için 38,51/92,9=0,41 ve oksijen elementi için 20,86/16=1,30 olarak bulunmuştur. Bu hesaplamalar ile tespit edilen molar yüzdeler ışığında bulunan birleşim $Nb_{0,41}Te_{0,31}O_{1,30}$ şeklindedir.

EDS analizleri sonucu hesaplanan molar yüzdeler XRD'de net bir şekilde gözlemlenen $Nb_2Te_4O_{13}$ kristal yapısının molar yüzdeleri ile uyum sağlamamıştır. Bunun sebebi EDS analizi yapılırken farklı bölgelerden sinyaller alınmış olabileceği durumudur.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Tellürit camlar, düşük ergime sıcaklığı, düşük cam geçiş sıcaklığı, yüksek dielektrik sabiti, yüksek kırılma indisi, üçüncü derece doğrusal olmayan hassasiyetlik ve iyi kızılötesi geçirgenlik gibi bazı fiziksel özelliklerinden dolayı silikat ve borat camlara kıyasla pek çok avantajlara sahiptir ve bu ilgi çekici özelliklerinden dolayı TeO_2 esaslı cam malzemelerin opteoelektronik cihazlar için uygun malzeme özelliği taşımakta ve bu konuda yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça hız kazanmaktadır. Tellürit camların sahip olduğu bu ilgi çekici özellikler başlıca kristallenme olmak üzere yapısal değişikliklerden etkilenmektedir. Bu sebeple TeO_2 bazlı camların çekirdeklenme ve kristallenmeleri hakkında bilgi sahibi olmak, optik fiberler,lazer camları ve optik dönüşüm cihazları gibi çekirdeklenme ve kristallenmenin istenmediği pratik uygulamalarda istenilen özelliklerde cam-seramiklerin elde edilmesi için önemli ve gereklidir.

Çalışmamızda farklı kompozisyonlara sentezlediğimiz TeO_2-Nb_2O_5 camının termal analizleri diferansiyel termal analiz (DTA) tekniğiyle yapılmış, farklı bileşimlerdeki camların cam geçiş sıcaklıkları, kristallenme pikleri sıcaklıkları ve kristallenme mekanizmaları tespit edilmeye çalışılmıştır.

DTA çalışmalarının ışığında tespit edilen kristallenme sıcaklıkları kullanılarak cam numuneler kristallendirme ısıl işlemine tabi tutulmuş ve kristal yapıları XRD tekniğiyle incelenmiştir. Bu teknikle önce ısıl işleme tabi tutulmayan malzemede kristallenme meydana gelip gelmediği araştırılmış daha sonra ise gerekli sıcaklıklarda tavlanmış farklı kompozisyonlardaki numunelerdeki fazlar araştırılmıştır.

Kristallenmiş numunelerin mikroyapısal görünüm ve özellikleri de önce optik mikroskopta incelenmiş, tespit edilen kristallenme görünümleri hakkında daha detaylı bilgi sahibi olabilmek için aynı numuneler taramalı elektron mikroskobu aracılığı ile gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri sırasında

belirlenen kristal görünümleirin farklı noktalarından EDS alınarak kristal yapıların sahip olduğu elementleri yüzdeleri saptanmıştır.

Yapılan bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Dört farklı bileşimdeki numunelere uygulanan DTA çalışmaları neticesinde 10 °C/dak ısıtma hızında elde edilen sonuçlara göre

1.a. 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 kompozisyonunda 337 °C' de cam geçiş sıcaklığı, 540 °C' de bir adet ekzoterm,

1.b. 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 kompozisyonunda 370 °C'de cam geçiş sıcaklığı, 533 °C'de bir ekzoterm,

1.c. 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 kompozisyonunda 397 °C'de cam geçiş sıcaklığı, 520°C' de bir ekzoterm,

1.d. 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 kompozisyonunda 433 °C'de cam geçiş sıcaklığı, 555 °C'de bir adet ekzoterm tespit edilmiştir.

Bu bilgiler camın kristallenme davranışı hakkında bilgiler sunmaktadır.

2. Görülebileceği gibi bileşimdeki Nb_2O_5 miktarındaki artış cam geçiş sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır. Saf TeO_2 camı için cam geçiş sıcaklığının 320 °C olarak belirlenmiş olmasıda çalışmayla uyum sağlayan bir göstergedir [8].

3. Cam geçiş sıcaklıkları hem 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 hemde 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesinde ısıtma hızındaki artmasıyla birlikte azalma göstermiştir.

4. Cam kararlılığının belirlenmesinde bir parametre olan Hruby parametresine göre belirlenen K_{gl} değerleri 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 kompozisyonunda 0,49, 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 kompozisyonunda 1,01 , 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 kompozisyonunda 0,719, 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 kompozisyonunda 0,589 olarak saptanmıştır.Hruby parametresi 0,1 değeri üzeride olan camlar kararlı, 0,1 değerinin altında olan camlar ise kararsızdırlar.Hesaplanan dört farklı numunenin Hruby değerleri 0,1'in üzerinde olduğundan cam kompozisyonlarının tümü kararlıdır.

5. K_{gl} değerleri ışığında TeO_2-Nb_2O_5 cam sisteminde en kararlı cam bileşimi 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 olarak tespit edilmiştir.

6. Isıl işleme tabi tutulmamış camların mikroyapısal özellikleri XRD tekniği kullanılarak incelenmiş ve araştırılan dört farklı kompozisyonda kristallenme olmadığı tespit edilmiştir.

7. Kissinger denklemi kullanılarak her bir kompozisyon için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır.Buna göre:

7.a.%5 Nb_2O_5-%95 TeO_2 540 °C'de oluşan kristallenme sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 405,36 kJ/mol,

7.b. %10 Nb_2O_5-%90 TeO_2 numunesinde 533 °C'de oluşan kristallenme sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 302,15 kJ/mol,

7.c. %15 Nb_2O_5-%85 TeO_2 numunesinde 520 °C'de oluşan kristallenme sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 519,37 kJ/mol,

7.d. %20 Nb_2O_5-%80 TeO_2 numunesinde 555 °C'de oluşan kristallenme sıcaklığı için hesaplanan aktivasyon enerjisi 353,61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

8. Hesaplanan Avrami parametresi (n) değerleri 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 kompozisyonunda 2,2 , 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 1,33 kompozisyonunda 1,33 , 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 kompozisyonunda 1,25 , 0,80 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 kompozisyonunda 2,01 olarak tespit edilmiştir. Hesaplanan bu değerlere göre 0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 ve 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 kompozisyonlarında yüzeysel kristalizasyon, 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 ve 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 kompozisyonlarında tek boyutlu kristalizasyon meydana geldiği yorumlanmıştır.Daha sonra tüm kompozisyonlardaki numunelerin SEM görüntülerinde, kesit yüzeyinde kristallenme tespit edilememesi hesaplanan Avrami parametresi (n) değerlerine uygunluk göstermektedir.

9. Isıl işleme tabi tutulmuş (tavlanmış) farklı kompozisyonlardaki numuneler XRD tekniği kullanılarak incelenmiş ve yapılarda bulunan fazlar tespit edilmiştir.

9.a.0,95 TeO_2-0,05 Nb_2O_5 kompozisyonunda, α-TeO_2(paratellürit) ve $Nb_2Te_4O_{13}$ fazları tespit edilmiştir.

9.b.0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 kompozisyonunda, α-TeO_2(paratellürit), $Nb_2Te_4O_{13}$ ve Nb_2O_5 fazları tespit edilmiştir.

9.c.0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 kompozisyonunda, α-TeO_2(paratellürit), $Nb_2Te_4O_{13}$ ve Nb_2O_5 fazları tespit edilmiştir.

9.d. 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 kompozisyonunda, $Nb_2Te_4O_{13}$, $NbTe_4$ fazları tespit edilmiştir.

10. Yapılan XRD çalışmaları incelendiğinde, genel olarak artan Nb_2O_5 miktarının α-TeO_2(paratellürit) oluşumunu kısıtladığı, $Nb_2Te_4O_{13}$ fazında ise Nb_2O_5 miktarının artmasıyla artış meydana geldiği görülmektedir.

11. Optik mikroskop kullanılarak XRD tekniğinde varlığı belirlenen kristallenmeler ve kristal yapılar tespit edilmiş ve farklı büyütme oranlarında görünümleri elde edilmiştir.

12. Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenen kristal yapıları farklı büyütme hızlarında gözlenmiştir.Gözlenen SEM resimlerinde dört farklı kompozisyondaki numunelerin tümünde yüzeyde kristallenme olduğu tespit edilip fotoğraflanmıştır.

13. Dört farklı kompozisyon için SEM' de elde edilen kesit görüntülerinin hiçbirinde kristallenme saptanmamıştır.Bu durum numunelerde bir veya iki boyutlu kristallenmeler meydana geldiğini göstermektedir.

14. SEM tekniğiyle elde edilen kristal görünümleri üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre, 0,90 TeO_2-0,10 Nb_2O_5 numunesindeki iki farklı noktasındaki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri tellür için; 75,62 ve 71,42 niyobyum için 14,43 ve 13,85, oksijen ise 9,94 ve 14,73 olarak saptanmıştır. 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5 numunesindeki iki farklı noktasındaki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri tellür için 59,51 ve 55,01, niyobyum için 33,27 ve 32,35 ve oksijen için 7,20 ve 12,63 olarak saptanmıştır.

0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunesindeki iki farklı noktasındaki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri tellür için 39,45 ve 40,63, niyobyum için 38,92 ve 38,51 ve oksijen için 21,62 ve 20,86 olarak saptanmıştır.

15. Yapılan EDS çalışmaları ve hesaplamalar doğrultusunda Şekil 4.17(c)'de görünen kristallenmenin α-TeO_2 (paratellürit) olduğu tespit edilmiştir. XRD'den farklı olarak EDS'te tespit edilen Nb elementi, EDS analizi sırasında kullanılan elektron demetlerinin yüzey kristalini rahatlıkla geçip, kristal altı bölgeyi uyarması sonucu tespit edilen Nb atomlarından veya katı çözelti içerisinde bulunabilen Nb elementlerinin XRD tarafından gözlenememesinden kaynaklanabileceği anlaşılmıştır.

16. 0,85 TeO_2-0,15 Nb_2O_5, 0,80 TeO_2-0,20 Nb_2O_5 numunelerine ait SEM görüntülerine uygulanan EDS çalışmalarında hesaplanan molar yüzdeler XRD'de net bir şekilde gözlemlenen $Nb_2Te_4O_{13}$ kristal yapısının molar yüzdeleri ile uyum

sağlamamıştır. Bunun sebebi EDS analizi yapılırken farklı bölgelerden sinyaller alınmış olunabileceği durumudur.

KAYNAKLAR

[1] **Özen, G., Aydınlı A., Cenk S, ve Sennaroğlu, A**., 2003. Effect of composition on the spontaneous emission probabilities, simulated emission cross-section and local environment of Tm^{3+} in TeO2-WO3, *Journel of Luminescence,* **101 ,** 293-306 **.**

[2] **Shımızugawa, Y. and Hırao, K.**, 1996. *J. Mater. Res*., V.11, No.10, 2651-2655

[3] **Rodriguez, V.D., Lavin, V., Rodrıguez, U.R.-Mendoza and Martin, I.R**, 1999. *Opt. Mater*. pp.32.

[4] **Stanworth**, **J.E.**, 1952, *Nature* **169,**581-582

[5] **El-Mallawany, R.,** 1995. Devitrification and vitrification of tellurite glasses, *J.Met. Sci.:Mat. Elect*., **6,** 1-3.

[6] **Blanchandin, S., Champarnaud-Mesjard, J.C, Thomas, P., Frit, B.,** 2000 Crystal Structure of $Nb_2Te_4O_{13}$,*Journal of Alloys ans Compounds* **306,** 175-185.

[7] **Öveçoğlu, M.L., Özen, G., Cenk, S.,** Microstructural Characterization and crystallization behaviour of (1-x) TeO_2-xWO_3 (x=0.15, 0.20, 0.30 mol) glasses, 2006. *Journal of European Ceramic Society,***26,** 1149-1158.

[8] **El-Mallawany, R**., 2002. Tellurite Glasses Handbook Physical Properties and Data, *CRC Pres*, Florida.

[9] www.webelements.com/webelements/compounds/text/Te/O2Tel-7446073.html

[10] **Tanaka, K**., 1988 Structure and Ionic Conductivity of LiCl-Li_2O-TeO_2 glasses, *J.Non-Cryst. Solid*., **103,** 250-56.

[11] **Sahar, M.R., Jehbu, A.K. and Karım, M.M**, 1997. *J. Non-Cryst.Solids,* pp. 213-214, 164-167

[12] **Yinnon, H**., 1983. Applications of Thermoanalytical Techniques to the Study of Crystallization Kinetics in Glass-Forming Liquids, Part I :Theory, *J.Non- Cryst .Sol*., **54,** 253-275.

[13] **Mackenzie, R**., 1979 *TermochmicaActa*, 28

[14] **Mackenzie, R**., 1982. *Isr.J.Chem.* 22,203.

[15] **Altın, F**., 2003. TeO2-GeO2-ZnO Camlarının Isıl Analizi ve Mikroyapısal incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] **Matusita, K., Sakka, S.,** 1979. Study on Crystallization Kinetics in Glass By Differential Thermal Analysis, *Therm.Acra*, **33**, 351-354

[17] **Shaltout, I.,** 2000. Crystallization kinetics and structure of (TeO_2-TiO_2-Fe_2O_3) Glasses, *J.Mat.Sci*., **35**, 323-329

[18] **Kissinger, H.E.,** 1956. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *J. R. Nat. Bur. Stand. (US)*, **57**, 217

[19] www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem/htm

[20] **El-Mallawany, R., Abousehly, A., El Rahamani, A. And Yousef, E.**, 1997. Calorimetric Study on Tellurite Glasses, *Phys.Stat.Sol (a),* **163,** 377-386v

[21] **Likitvanichkul, S., Lacourse, W.C.,** 1998. Apatite, Wollastonite Glass-Ceramics, *J.Mat.Sci*., **33**, 5901-5904

[22] **Kalem, V**., 2003 (1-x) TeO_2 –x GeO_2 (x=0.10, 0.20, 0,30) Camlarının Isıl Analizi ve Mikroyapısal İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

[23] **Lifshin, E.(ed.),** 1999. X-ray charecterization of materials, Wiley-VCH, Weinheim.

[24] **Kabalcı, İ**., 2005. Tellürit Optik Camlarında Tulyum İyonunun Işıma Olasılıklarına Kurşun Florürün Etkisi.*Doktora Tezi.* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[25] **Jenkins, R., Snyder, R.L.,** 1996. Introduction to X-ray powder diffractometry, John Wilwy & Sons, Inc., New York.

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

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

[28] Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü Karakterizasyon Laboratuvarı Föyü, 2002.

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

[30] **Kim, H.G., Komatsu,** T.; 1998 Fabrication and properties of transparent glass-ceramics in Na_2O-Nb_2O_5-TeO_2 system *J.of Material Science Letters,* **17**, 1149-1151.

[31] **Hruby**, **A.,** 1972 *Czech,Journal of Physics,* **B32**, 1187.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Bursa'da doğdu.İlköğrenimini Bursa'da tamamladı. Ortaöğrenimini Bursa Gazi Anadolu Lisesi' nde yaptı. 2001 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne girdi. 2005 yılında başarıyla mezun oldu. 2005 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans Programında çalışmalarını sürdürmektedir.