

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TeO₂-TiO₂ İKİLİ SİSTEMİNDE CAM VE CAM SERAMİK OLUŞUMUNUN
MİKROYAPISAL VE TERMAL KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Süleyman Eray KAVURT

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TeO₂-TiO₂ İKİLİ SİSTEMİNDE CAM VE CAM SERAMİK OLUŞUMUNUN
MİKROYAPISAL VE TERMAL KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Süleyman Eray KAVURT
(506091461)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091461 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Süleyman Eray KAVURT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**TeO₂-TiO₂ İKİLİ SİSTEMİNDE CAM VE CAM SERAMİK OLUŞUMUNUN MİKROYAPISAL VE TERMAL KARAKTERİZASYONU**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

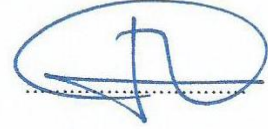
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail DUMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Ayhan MERGEN
Marmara Üniversitesi



Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **5 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na, deneysel çalışmalarım ve uygulamalarım her türlü yardım ve desteği sağlayan İ.T.Ü Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi, Sayın Prof. Dr. Gönül ÖZEN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

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

Haziran 2013

Süleyman Eray Kavurt

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Cam	3
2.2 TeO ₂	4
2.3 Tellürit Camlar	5
2.4 Termal Analiz.....	7
2.4.1 Diferansiyel termal analiz	9
2.4.2 Aktivasyon enerjisi hesabı	11
2.5 Mikroyapısal Karakterizasyon	15
2.5.1 X-ışınlarının elde edilmesi ve özellikleri	15
2.5.1.1 Elektromanyetik radyasyon.....	15
2.5.1.2 X-ışınlarının elde edilmesi, x-ışını tüpleri	17
2.5.1.3 Sürekli spektrum	18
2.5.1.4 Karakteristik spektrum	18
2.5.2 X-ışınlarının difraksiyonu	20
2.5.3 Difraktometre	22
2.6 Mikroyapısal Analiz.....	24
2.6.1. Taramalı elektron mikroskobu	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
3.1 Numunelerin Hazırlanması ve Malzeme Sentezi	27
3.2 Termal Analizler	29
3.3 Kristallendirme ve X-ışınları Difraksiyon.....	29
3.4 Mikroyapı Analizleri	30
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	33
4.1 Termal Analiz ve Kinetik Çalışma.....	33
4.2 Mikroyapısal Analiz ve İnceleme	45
5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR	57
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	67

KISALTMALAR

DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TeO₂	: Tellür-dioksit
TiO₂	: Titanyum-dioksit
XRD	: X-ışınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	: Termogravimetri
CuKα	: Bakır atomunun K-L enerji seviyeleri arasındaki farktan açığa çıkan X-ışını

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Farklı kristallenme mekanizmaları için m ve n değerleri.....	13
Çizelge 4.1 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ camlarına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilmiş cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları.....	33
Çizelge 4.2 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ camlarına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilmiş cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları.....	34
Çizelge 4.3 : % 17 TiO ₂ -%83 TeO ₂ camlarına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilmiş cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları.....	35
Çizelge 4.4 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri	41
Çizelge 4.5 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri	43
Çizelge 4.6 : % 17 TiO ₂ -%83 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Cam ve Kristal Oluşumunda Sıcaklık Hacim Etkisi	3
Şekil 2.2 : (1) α -TeO ₂ (2) β -TeO ₂	5
Şekil 2.3 : DTA/DSC eğrisi	7
Şekil 2.4 : DTA cihazının şematik görünümü.....	10
Şekil 2.5 : DSC cihazının şematik görünümü	10
Şekil 2.6 : Tipik bir kristalizasyon pikinin izotermal ve non-izotermal yöntem için analizi	11
Şekil 2.7 : $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln t$ değişimi.....	12
Şekil 2.8 : $\ln k - 1/T$ değişimi	13
Şekil 2.9 : $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln \beta$ değişimi	14
Şekil 2.10 : $\ln(T_p^2 / \beta^n) - 1/T_p$ değişimi.....	15
Şekil 2.11 : x eksenine doğrultusunda yayılan bir dalganın elektrik ve manyetik alanları	16
Şekil 2.12 : Elektrik alan vektörü E'nin (a) sabit bir x değeri için t ile değişimi, (b) sabit bir t için x ile değişimi	16
Şekil 2.13 : Filamanlı x-ışınları tüpü	18
Şekil 2.14 : Atomun enerji seviyeleri ve elektronik geçişler	19
Şekil 2.15 : Yol farkı ile faz farkı arasındaki ilişki.....	20
Şekil 2.16 : X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu.....	21
Şekil 2.17 : X-ışını difraktometresinin şematik görünümü.....	23
Şekil 2.18 : Numune Elektron Etkileşimi	25
Şekil 2.19 : Taramalı Elektron Mikroskobu Şematik Görünümü.....	26
Şekil 3.1 : %90 mol TeO ₂ +%10 mol TiO ₂	27
Şekil 3.2 : %85 mol TeO ₂ +%15 mol TiO ₂	27
Şekil 3.3 : %83 mol TeO ₂ +%17 mol TiO ₂	28
Şekil 3.4 : Cam sentezinde kullanılan Carbolite™ fırın (İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü, Lazer Malzeme Sentez ve Optik Laboratuvarı)	28
Şekil 3.5 : SDT Q600 termal analiz cihazı (İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Partikül Malzeme Laboratuvarı)	29
Şekil 3.6 : XRD (İstanbul Teknik Üniversitesi Prof.Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi)	30
Şekil 3.7 : TM1000 (Table Microscope)	31
Şekil 4.1 : %10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri	33
Şekil 4.2 : %15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri	34
Şekil 4.3 : %17 TiO ₂ -%83 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri	35
Şekil 4.4 : %10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 1. kristal pikinin avrami sabiti	36

Şekil 4.5 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 1. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması.....	36
Şekil 4.6 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 2. kristalizasyon pikinin avrami sabiti.....	37
Şekil 4.7 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 2. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması.....	37
Şekil 4.8 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 3. kristalizasyon pikinin avrami sabiti.....	38
Şekil 4.9 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 3. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması	38
Şekil 4.10 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 4. kristalizasyon pikinin avrami sabiti.....	39
Şekil 4.11 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 4. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması	39
Şekil 4.12 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 5. kristalizasyon pikinin avrami sabiti.....	40
Şekil 4.13 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 5. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması.....	40
Şekil 4.14 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 3. kristalizasyon pikinin avrami sabiti.....	41
Şekil 4.15 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 3. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması.....	42
Şekil 4.16 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 4. kristalizasyon pikinin avrami sabiti.....	42
Şekil 4.17 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 4. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması.....	43
Şekil 4.18 : % 17 TiO ₂ -%83 TeO ₂ kompozisyonundaki numunenin 1. kristalizasyon pikinin avrami sabiti.....	44
Şekil 4.19 : % 17 TiO ₂ -%83 TeO ₂ kompozisyonundak numunenin 1. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması	44
Şekil 4.20 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki ısıtılmış numunenin XRD sonucu	45
Şekil 4.21 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki 404°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	45
Şekil 4.22 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki 457°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	46
Şekil 4.23 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki 482°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	46
Şekil 4.24 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki 509°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	47
Şekil 4.25 : % 10 TiO ₂ -%90 TeO ₂ kompozisyonundaki 546°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	47
Şekil 4.26 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki ısıtılmamış numunenin XRD sonucu	48
Şekil 4.27 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki 465°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	48
Şekil 4.28 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki 480°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	49
Şekil 4.29 : % 15 TiO ₂ -%85 TeO ₂ kompozisyonundaki 508°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	49

Şekil 4.30 : % 15 TiO ₂ -% 85 TeO ₂ kompozisyonundaki 552°C’de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	50
Şekil 4.31 : % 17 TiO ₂ -% 83 TeO ₂ kompozisyonundaki ısıtılmamış numunenin XRD sonucu	50
Şekil 4.32 : % 17 TiO ₂ -% 83 TeO ₂ kompozisyonundaki 514°C’de ısıtılmış numunenin XRD sonucu	51
Şekil 4.33 : % 10 TiO ₂ -% 90 TeO ₂ 457°C’de ısıtılmış numunenin x4000 SEM görüntüsü	51
Şekil 4.34 : % 10 TiO ₂ -% 90 TeO ₂ 482°C’de ısıtılmış numunenin x9000 SEM görüntüsü	52
Şekil 4.35 : % 10 TiO ₂ -% 90 TeO ₂ 509°C’de ısıtılmış numunenin x6000 SEM görüntüsü	52
Şekil 4.36 : % 15 TiO ₂ -% 85 TeO ₂ 465°C’de ısıtılmış numunenin x10000 SEM görüntüsü	53
Şekil 4.37 : % 15 TiO ₂ -% 85 TeO ₂ 480°C’de ısıtılmış numunenin x10000 SEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.38 : % 15 TiO ₂ -% 85 TeO ₂ 480°C’de ısıtılmış numunenin x10000 SEM görüntüsü	54
Şekil 4.39 : % 15 TiO ₂ -% 85 TeO ₂ 552°C’de ısıtılmış numunenin x2000 SEM görüntüsü	54
Şekil 4.40 : % 15 TiO ₂ -% 85 TeO ₂ 552°C’de ısıtılmış numunenin x3000 SEM görüntüsü	55
Şekil 4.41 : % 17 TiO ₂ -% 83 TeO ₂ 514°C’de ısıtılmış numunenin x600 SEM görüntüsü	55

TeO₂-TiO₂ İKİLİ SİSTEMİNDE CAM VE CAM SERAMİK OLUŞUMUNUN MİKROYAPISAL VE TERMAL KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Tellürit camlar, düşük fonon enerjisi ($\approx 750 \text{ cm}^{-1}$), yüksek kırıcılık indeksi ($n \approx 2$), düşük saçılma değeri, yüksek yalıtkanlık sabiti, yüksek korozyon direnci, zayıf kristallenme, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, geniş geçirgenlik aralığı (0,35-6 μm), düşük cam geçiş sıcaklığı ve ergime sıcaklığı, iyi derecede kızılötesi geçirgenlik özellikleri ile araştırmacıların ilgisini çeken önemli bir malzemedir. Ayrıca nadir toprak elementleri ile yüksek konsantrasyonlarda katkılanabilmeleri optik özelliklerinin gelişmesini sağlar. Tellürit camlar bu özellikleri ile optik veri depolama aygıtlarında, lazerlerde sensörlerde, optik ekranlarda, spektroskopik uygulamalarda kullanılabilir.

TeO₂ tek başına cam yapma kabiliyetine sahip olmadığından koşullu bir cam yapıcıdır. Yapısına düzenli kristal yapısını bozacak ikinci bir bileşenin (ağır metal, alkali oksitler veya halojenür gibi) eklenmesiyle bağlanmamış oksijen bölgeleri oluşturularak cam formu alabilmektedir.

Bu çalışmada, TeO₂-TiO₂ sisteminde cam ve cam seramik oluşumunun mikroyapısal ve termal karakterizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmayla TeO₂-TiO₂ ikili sisteminin literatürünün genişletilmesi, malzeme hakkında yeni veriler elde edilmesi ve ilerde yapılabilecek üçlü sistemler için kaynak oluşturulabilmesi amaçlanmıştır. Literatürde daha önce bu sistemle ilgili çok sınırlı sayıda kaynak bulunmaktadır.

Deneysel çalışmalarda, yüksek saflıktaki tozlar bir havan içerisinde belirlenen bileşim oranlarında iyice karıştırılıp, platin bir pota içerisinde 900°C'de bir saat boyunca bekletilmiş ve daha sonra dökülüp, havada soğutulmuştur. Sonuç olarak %90 TeO₂ - %10 TiO₂, %85 TeO₂ - %15 TiO₂, %83 TeO₂ - %17 TiO₂ molar oranlarında her biri 7 gr ağırlığında üç farklı kompozisyonda malzeme hazırlanmıştır.

Döküm sonrası elde edilen numunelerin, termal karakterizasyonu diferansiyel termal analiz cihazı (DTA) ile yapılmıştır. DTA sonuçlarından yararlanılarak Osawa ve Kissenger denklemleri vasıtasıyla kristalizasyon kinetiği araştırılmış, aktivasyon enerjileri ve avrami sabitleri bulunmuştur. Yine elde edilen DTA sonuçları incelenerek kristalizasyon sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda, %10'luk numune için 404, 457, 482, 509, 546 °C'de, %15'lik numune için 465, 480, 508, 552°C'de, %17'lik numune için 514°C'de bir saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemlerden çıkan numunelerin bir kısmı toz haline getirilip mikroyapısal analiz için XRD'de incelenirken, bir kısmı bütün olarak bırakılıp, parlatma ve dağlama işlemlerinden sonra altın kaplanıp, SEM'de incelenmiştir ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Yapılan incelemeler sonucunda %10'luk 404°C'de ısıtılma tabii tutulmuş numunede çok az miktarda γ -TeO₂ kristalizasyonu görülmüştür. 457°C'de ısıtılma uygulanmış numunede ise γ -TeO₂ kristalizasyonu belirgin bir şekilde farkedilmektedir. 482°C'de ısıtılma uygulanmış numunede ise γ -TeO₂ yapısı artık yerini α -TeO₂ yapısına bırakmaya başlamıştır. 509 ve 546°C'de ısıtılma uygulanmış numunelerde ise sadece α -TeO₂ yapısı görülmektedir. %15'lik 465°C'de ısıtılma tabii tutulmuş numunede γ -TeO₂ ve TiTe₃O₈ yapıları bulunurken, 480°C'de α -TeO₂ yapısı yavaş yavaş görülmeye başlamıştır. 508 ve 552°C'lerde ise yapıda sadece α -TeO₂ ve TiTe₃O₈ bileşiği bulunmaktadır.

MICROSTRUCTURAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF GLASS AND GLASS CERAMIC FORMATION IN TeO₂-TiO₂ BINARY SYSTEM

SUMMARY

Glass is an amorphous solid. Glass term generally used for materials which cooled from liquid phase without crystallization to the solid phase. Glass molecules arranged in chaotic or amorphous forms and there is no order in its molecular arrangement, in other words, it has no long-range order.

Glasses are already being widely used in many high technology devices, the development of glass properties is an important research area.

Tellurium dioxide (TeO₂) is the most stable oxide of tellurium (Te), with a melting point of 733°C. From the viewpoint of fundamental chemistry, the transitional position of Te between metals and nonmetals has long held special significance.

The properties of tellurium oxides that give them their stability proved to be transferrable to their glass derivatives, thereby allowing experimentation with wider selection of elements in the composition of tellurite glasses, and thus affording greater control over variation in performance characteristics.

Recently tellurite glasses have been used in technologically advanced applications such as optical data storage, lasers, sensors and spectroscopic applications. Tellurite based glasses have become technologically and scientifically popular due to their favorable physical, chemical and optical properties such as relatively low-phonon energy, high refractive index, high dielectric constant, good corrosion resistance, low crystallization ability, thermal and chemical stability, low glass transition and melting temperature and good infrared transmissivity.

TeO₂ is the main but the conditional glass former; therefore, addition of a secondary component (modifier) increases the glass forming ability.

In this study microstructural and thermal characterization of glass and glass ceramic formation in TeO₂-TiO₂ binary system were investigated by using differential thermal analysis (DTA), X-Rays diffractometry(XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques.

The main causes of this study are expanding literature of TeO₂-TiO₂ binary system , obtaining new informations about material and becoming a resource for ternary systems produced in the future. In literature there is a limited source for this system.

In experimental studies, high purity TeO_2 and TiO_2 powders mixed in three different molar ratio (%90 TeO_2 - %10 TiO_2 , %85 TeO_2 - %15 TiO_2 , %83 TeO_2 - %17 TiO_2) which each of them has 7 gr weight.. After that the samples heated to 900°C then waited at that temperature about one hour in a platinum crucible. After one hour the melt casted and quenched in the air.

Thermal characterization of material is done by differential thermal analysis device (DTA) for each composition in 5, 10, 15, 20°C/min heating rate. Using DTA measurements glass transition temperatures and crystallization peaks of each glass composition was determined. Moreover, activation energies and the crystallization mechanism occurring in all glass samples was found by kinetic calculations (Osawa and Kissinger equations).

Activation energy values for %90 TeO_2 - %10 TiO_2 are 151.631, 96.56, 260.93, 197.24, 331.862 kJ/mol. Except for the fifth crystallization all of the samples in this composition show surface crystallization. The fifth crystallization is an one dimensional crystallization.

In %85 TeO_2 - %15 TiO_2 composition activation energies for thirth and fourth crystallization peaks are 209.68, 185.64 kJ/mol. And the types of these crystallizations are surface crystallizations. First and second crystallization peaks of this composition are very close to each other and it makes impossible to calculate activation energies and crystallization types of these peaks.

%83 TeO_2 - %17 TiO_2 composition gives only one crystallization peak and activation energy of this is 117.97 kJ/mol. By the help of Kissinger and Osawa equations crystallization mechanizm of this sample found surface crystallization. It can be seen from these results that in one dimensional crystallization activation energy value is higher according to the surface crystallization.

Also by investigations of DTA results, heat-treating temperatures are determined for three compositions. The sample which include %10 TiO_2 in molar ratio heat-treated at 404, 457, 482, 509, 546 °C, %15 sample heat treated at 465, 480, 508, 552°C, %17 sample heat treated at 514°C.

A certain amount of resulting samples powdered and investigated in XRD for microstructural analysis. Remaining samples kept in bulk situation and exposed to polishing, etching with %5 HF solution. These bulk samples coated with gold for conductivity and good vision for scanning electron microscopy (SEM).

XRD and SEM show that the sample which include %10 TiO_2 in molar ratio and heat treated at 404°C has a very limited γ - TeO_2 crystallization. %10 sample heat treated at 457°C has obvious γ - TeO_2 crystallization. In sample heat-treated at 482°C in same composition it can be seen that γ - TeO_2 structure turned to α - TeO_2 crystallization. In samples heat treated at 509 and 546°C, α - TeO_2 is the only structure.

The sample which include % 15 TiO_2 in molar ratio and heat treated at 465°C has $\gamma\text{-TeO}_2$ and TiTe_3O_8 structures. In the sample heat-treated at 480°C $\alpha\text{-TeO}_2$ crystallization appeared but dominant structures are $\gamma\text{-TeO}_2$ and TiTe_3O_8 . % 15 samples heat treated at 508 and 552°C have $\alpha\text{-TeO}_2$ ve TiTe_3O_8 in their structures.

The sample which include % 17 TiO_2 in molar ratio and heat treated at 514°C , only has TiTeO_3 compound in its structure.

1. GİRİŞ

Cam genel olarak erimiş durumdan soğutularak kristalize olmadan katı hale geçirilmiş malzeme olarak tanımlanabilir. Cam molekülleri, kaotik veya amorf yapıda düzenlenmiş, sistematik şekilde bir devamlılığı olmayacak şekilde yerleşmiştir [2].

Tabiatta çok az bulunan tellür (Te) elementi, periyodik tablodaki metaller ve ametaller arasındaki pozisyonundan ve bu pozisyonunun kazandırdığı özelliklerden ötürü araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Tellürün en kararlı formu olan ve 733°C erime sıcaklığına sahip olan tellür dioksit (TeO_2) bu kararlılığını kristal formundan cam formunda aktarabilmektedir[4].

TeO_2 koşullu bir cam yapıcı olup yapısına düzenli kristal yapısını bozacak ikinci bir bileşenin eklenmesiyle bağlanmamış oksijen bölgeleri oluşturarak cam formu alabilmektedir [11,12,13,14].

TeO_2 , yapısına eklenen iki veya daha fazla bileşik sayesinde elde edilebilen tellürit camlar, düşük fonon enerjisi, yüksek kırıcılık indeksi, düşük saçılma değeri, yüksek yalıtıcılık sabiti, yüksek korozyon direnci, zayıf kristallenme, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, geniş geçirgenlik aralığı, düşük cam geçiş sıcaklığı ve ergime sıcaklığı, iyi derecede kızılötesi geçirgenlik gibi önemli özelliklere sahiptir. Ayrıca nadir toprak elementleri ile yüksek konsantrasyonlarda katkılabilmeleri optik özelliklerinin gelişmesini sağlar. Tellürit camlar bu özellikleri ile optik veri depolama aygıtlarında, lazerlerde sensörlerde, optik ekranlarda, spektroskopik uygulamalarda kullanılabilir [14-25].

Bu çalışmada, TeO_2 - TiO_2 sisteminde cam ve cam seramik oluşumunun mikroyapısal ve termal karakterizasyonu DTA, XRD ve SEM teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmayla TeO_2 - TiO_2 ikili sisteminin literatürünün genişletilmesi, malzeme hakkında yeni veriler elde edilmesi ve ileride yapılabilecek üçlü sistemler için kaynak oluşturulabilmesi amaçlanmıştır.

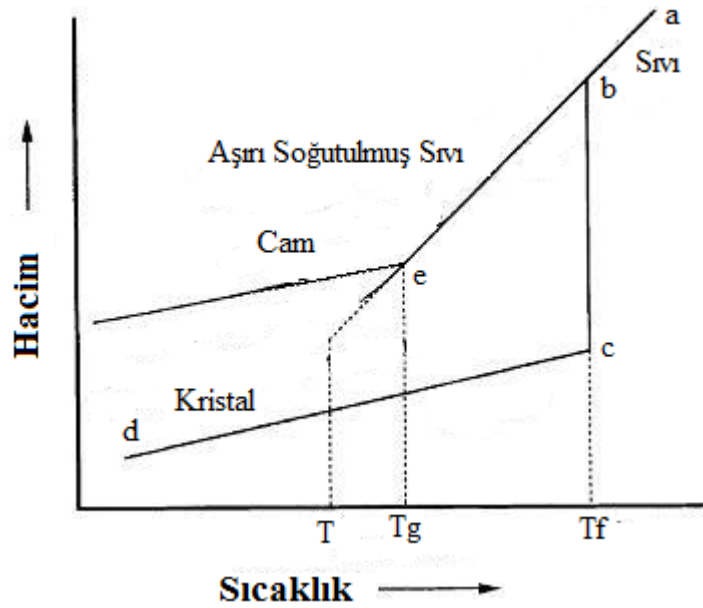
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Cam

Cam katı amorf bir malzemedir. Cam terimi erimiş halden soğutularak kristalize olmamış katı haline geçen malzeme anlamında kullanılır [1]. Cam molekülleri, kaotik veya amorf şekillerde düzenlenmiş, sistematik şekilde bir devamlılığı olmayacak şekilde yerleşmiştir [2].

Geleneksel camlar silica, kum, sodyum, kalsiyum karbonat, boratlar ve fosfatlar gibi inorganik malzemelerden yapılır. Ama cam kompozisyonları inorganik malzemelerden yapıldığı gibi organik malzemelerden de yapılabilir [2].

Bir malzemenin sıvı, kristal ve camsı formu şekil 2.1 de gösterilen grafik vasıtasıyla daha iyi anlatılabilir.



Şekil 2.1 : Cam ve Kristal Oluşumunda Sıcaklık Hacim Etkisi [3]

Sıvı sabit bir hızla soğutulursa malzemenin hacmi de buna bağlı olarak ab doğrultusu boyunca azalır. Eğer soğutma hızı yeterince yavaş olursa ve ergimiş haldeki malzemede çekirdek varsa sıvı bc doğrultusu boyunca hızlı bir hacim azalışıyla T_f sıcaklığında kristalleşecek. Soğuma devam edince kristal malzeme cd doğrultusunu

takip edecek. Ancak kristallenme hızı yeterince hızlı değilse ve malzeme hızlı bir şekilde soğutulursa T_f sıcaklığında malzeme kristallenmeyip, be doğrutusunu takip edecektir. Bu bölümde malzeme aşırı soğutulmuş sıvı adını alır ve hacmi azalır.

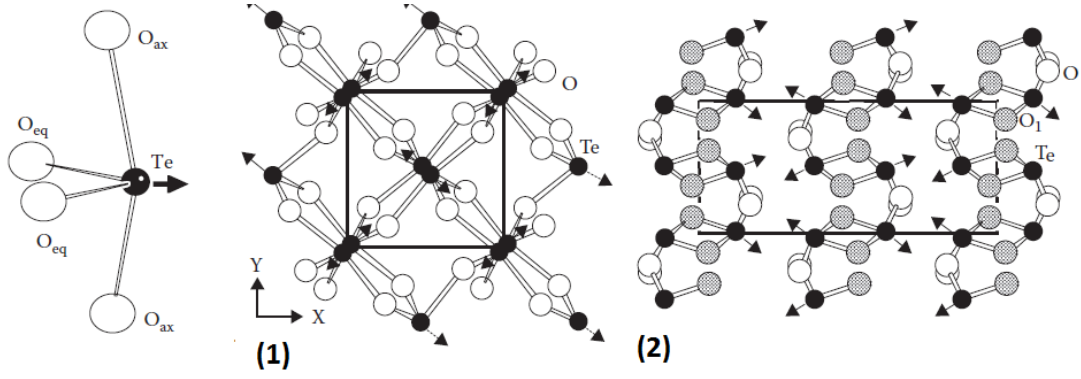
T_g olarak gösterilen cam geçiş sıcaklığında hacim-sıcaklık eğrisi kristal malzeme ile paralel bir yol izler. Bu yüzden malzeme sadece cam geçiş sıcaklığının altındaki değerlerde cam olarak nitelendirilebilir. Cam geçiş sıcaklığından malzemenin vizkozitesi çok yüksektir $\sim 10^{12}$ Pa.s [3]. Cam geçiş bölgesinde malzemenin bazı özellikleri zamana bağlı olarak değişir. Buna stabilizasyon denir.

2.2 TeO₂

Tellür (Te) elementi, tabiatta çok az bulunan, periyodik tabloda VIA grubunda yer alan bir yarı metaldir. Metaller ve ametaller arasındaki bu pozisyonundan ötürü temel kimya açısından özel bir yere sahiptir. Tellürün en kararlı formu olan ve 733°C erime sıcaklığına sahip olan tellür dioksit (TeO₂), bu kararlılığını kristal formundan cam formuna da aktarabildiği için birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir [4].

TeO₂'nin piezoelektrik ve fotoelastik özellikleri 1968'de Schweppe ve 1969'da Uchida ile Ohmachi tarafından incelenmiştir; TeO₂'nin düşük akustik kayba ve yüksek kırılma indisine sahip olduğu 1976'da Podmanicky ve 1972'de Warner tarafından saptanmış ve lazer ışık modülatörleri için bu malzemenin uygun olabileceği kanısına varılmıştır [4].

1946 yılının başlarında Stehlik ve Balak, x-ışınlarının şiddetlerinden yararlanarak tetragonal tellür dioksitin (α -TeO₂) kristal yapısını ortaya koymuştur. 1961'de Leciejewich nötron difraksiyon analizi ile elde edilen 13 yansıma dayalı analizler yapmıştır. Beyler'in 1967'deki çalışmalarıyla α -TeO₂ ve ortorombik β -TeO₂'in yapıları detaylı olarak ortaya çıkarılmıştır. Lanqvist 1968 yılında daha yoğun x-ışınları analizleriyle α -TeO₂ hakkında daha çok veri ortaya koymuştur [4].



Şekil 2.2 : (1) α -TeO₂ (2) β -TeO₂ [5]

α -TeO₂'nin yapısı , TeO₄ altbirimlerinden oluşan ve her oksijenin iki birim hücre tarafından paylaşıldığı üç boyutlu bir ağ yapısıdır.

Sarı ortorombik tellürit (β -TeO₂) ve renksiz sentetik tetragonal paratellürit (α -TeO₂), TeO₂'in iki karaklı formudur. Daha sonra yapılan çalışmalarda ortorombik yapıdaki yarı kararlı formdaki γ -TeO₂ ve cam fazı ile kristal faz arasındaki ara faz δ -TeO₂ fazı bulunmuştur [6].

2.3 Tellürit Camlar

Tellür oksitin, cam yapısına da aktarabildiği kararlılık özelliği sayesinde; tellür, cam kompozisyonlarında geniş bir elementer aralıkta ve karakteristik özellikleri üstünde daha iyi bir control ile deneysel çalışmalar yapılabilmektedir. Bu sebeple tellür camlar araştırmacıların ilgisini çekmektedir [4].

İkili tellür cam sistemlerinde, cam ağ yapısı düzenleyicilerinin kimyasal tabiyatının ve kompozisyonunun Te atomlarının koordinasyon geometrisine ciddi etkileri vardır [4]. TeO₄'ün temel yapısı trigonal bipiramittir [52]. TeO₂ camın yapısına katılan ikinci bir bileşenin Te-O atomlar arası mesafesini uzatması beklenir. Bu da polihedranın hareket kabiliyetini arttırarak tellür camlaşması için ideal bir ortam hazırlar [53].

Tellür camlar üzerinde yapılan deneyler 150 sene öncesine kadar dayanmaktadır [7,8]. Yapılan ilk sistematik çalışma 1952 yılında Stanworth tarafından yapılmış olup; Te katyonunun elektronegativite değerinin diğer cam yapan oksit katyonların (Si, B, P, Ge, As, Sb) değerleri ile karşılaştırılıp, cam oluşturma kabiliyetlerine sahip olduklarının gösterilmesidir [9,10]. 1956 yılında Barady TeO₂ içerisine az miktarda

Li₂O katkısı yapmış ve 1956-1957 yıllarında yaptığı çalışmalardan elde ettiği TeO₂-Li₂O camını x-ışınları analiz tekniği kullanarak karakterize etmiştir. 1962 yılında Cheremisnov ve Zalomanov yüksek saflıktaki tellür camının özelliklerini incelemiş ve bu camın yeşil-sarı renkte olduğunu gözlemlemiştir. 1984 yılında ise Lambson, yüksek saflıktaki tellür camının fiziksel özelliklerini ölçmüş ve yapının yarı saydam ve soluk yeşil renkte olduğunu bulmuştur. Ayrıca, ikili tellür cam sisteminin, katkı malzemesinin oranına bağlı olarak renginin ve saydamlığının değiştiğini saptamıştır [4].

TeO₂ tek başına cam yapma kabiliyetine sahip olmadığından koşullu bir cam yapıcıdır. Yapısına düzenli kristal yapısını bozacak ikinci bir bileşenin (ağır metal, alkali oksitler veya halojenür gibi) eklenmesiyle bağlanmamış oksijen bölgeleri oluşturarak cam formu alabilmektedir [11,12,13,14].

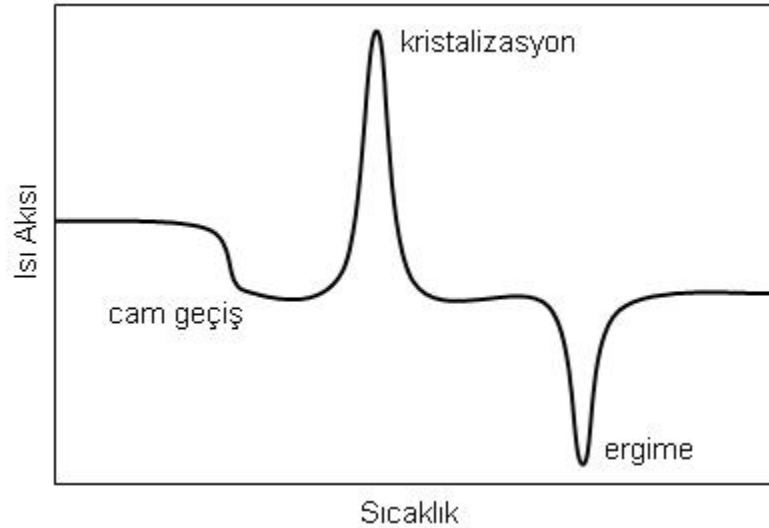
TeO₂, yapısına eklenen iki veya daha fazla bileşik sayesinde elde edilebilen tellürit camlar, düşük fonon enerjisi ($\approx 750 \text{ cm}^{-1}$), yüksek kırıcılık indeksi ($n \approx 2$), düşük saçılma değeri, yüksek yalıtkanlık sabiti, yüksek korozyon direnci, zayıf kristallenme, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, geniş geçirgenlik aralığı (0,35-6µm), düşük cam geçiş sıcaklığı ve ergime sıcaklığı, iyi derecede kızılötesi geçirgenliği ile oksit camlarında önemli bir yer tutar. Ayrıca nadir toprak elementleri ile yüksek konsantrasyonlarda katkılanabilmeleri optik özelliklerinin gelişmesini sağlar. Tellürit camlar bu özellikleri ile optik veri depolama aygıtlarında, lazerlerde sensörlerde, optik ekranlarda, spektroskopik uygulamalarda kullanılabilir [14-25].

Tellürit camların lazer uygulamalarında yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Diğer bir cam türü olan silika camlarının yüksek kimyasal kararlılık, iyi derecede optik geçirgenlik ve diğer bir takım mekanik özelliklerle lazer uygulamalarında kullanılabileceği düşünülmüşse de yüksek fonon enerjisine bağlı çoklu fonon geçişi sebebiyle lazer malzemesi olarak uygun olmadığı görülmüştür. Silikat camlarının bu özelliği borat ve fosfat camlarında da görülmektedir. Fosfat camları ayrıca korozyon dirençlerinin ve kimyasal kararlılıklarının düşük olması sebebiyle optik uygulamalarda tercih edilmezler [26-28].

2.4 Termal Analiz

Termal analiz, malzemenin bazı fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak sürekli bir biçimde ölçüldüğü karakterizasyon yöntemleridir. Isının etkisi geniş bir aralıkta gözlemlenebilir ve malzeme özelliklerinde değişimlere neden olur. Örneğin uygulanan ısıtma işlemi sırasında örnek ağırlığında meydana gelen değişimlerin sıcaklığa bağlı olarak ölçülmesi termogravimetri'nin (TG) esasını oluşturur. Türevsel termal gravimetri (DTG) yönteminde (derivative thermogravimetry) ağırlık değişimlerinin zamanla değişimi sıcaklığa bağlı olarak kaydedilir ve böylece ağırlık değişim hızı belirlenir.

Enerji değişimlerinin ölçülmesi ise diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel scanning kalorimetresinin (DSC) temel prensibidir. Ergime, kristalleşme, ayrışma, katıhal reaksiyonları, polimorfik dönüşümler, oksidasyon, redüksiyon, hidrasyon, dehidrasyon gibi reaksiyonların karakterizasyonunda DTA ve DSC kullanılır. Bu tür reaksiyonlar ekzotermik veya endotermik karakterde olabilir. DTA da, örnek ile inert bir referansın sıcaklıkları arasındaki fark (ΔT) sıcaklığa bağlı olarak kaydedilir. (ΔT) ordinatta, sıcaklık (veya süre) apsiste gösterilir. DSC tekniği DTA ya çok benzer, enerji değişimlerinin hassas kantitatif ölçümlerinde kullanılır. DTA tekniğinden farkı, örnek ile referansı aynı sıcaklık seviyesine getirmek için gerekli enerjiyi ölçer. DTA/DSC eğrisi şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmiştir [29].



Şekil 2.3 : DTA/DSC eğrisi

TG, DTA ve DSC en çok kullanılan termal analiz teknikleridir. DTA ve DSC analizleri TG ile birlikte yapılarak DTA-TG, DSC-TG diyagramları kaydedilir.

Termal yöntemlerle karakterize edilen tipik özellikleri şunlardır [29];

- Termal dataların belirlenmesi
- Faz dönüşümleri ve faz dengesi
- Yapısal değişimler
- Termal kararlılık
- Termal ayrışmalar
- Kimyasal reaktivite
- Termodinamik çalışmalar
- Kinetik çalışmalar

Termal dataların belirlenmesi; spesifik ısı, termal iletkenlik, ergime ısı, ergime/katılma sıcaklıkları termal analizlerle belirlenir. Bu amaçla DTA dan çok DSC kullanılır.

Yapısal değişimler; kristal yapısında değişimin meydana geldiği katı-katı dönüşümleri (polimorfik dönüşümler) DTA/DSC yöntemleri ile belirlenebilir..

Isıl kararlılık (thermal stability); polimerik malzemelerin karakterizasyonunda termal yöntemler geniş ölçüde uygulanır.

Isıl ayrışma (thermal decomposition); karbonat, sülfat, nitrat veya hidrate yapıdaki malzemelerin termal ayrışma davranışlarının ve stokiyometrelerinin belirlenmesinde TG yaygın olarak kullanılır.

Kimyasal reaktivite (chemical reactivity); bazı kimyasal reaksiyonlarda katalistler kullanıldığında reaksiyon hızı artar. Katalistin reaksiyon üzerindeki etkisi tür ve miktarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Kullanılabilecek farklı katalistlerin bu etkileri DTA yöntemi ile belirlenebilir ve böylece bir karşılaştırma yapılabilir.

Cam geçiş sıcaklığı (glass transition temperature); organik ve inorganik esaslı camsı malzemelerde rijit yapıdan viskoelastik deformasyonun başladığı viskos

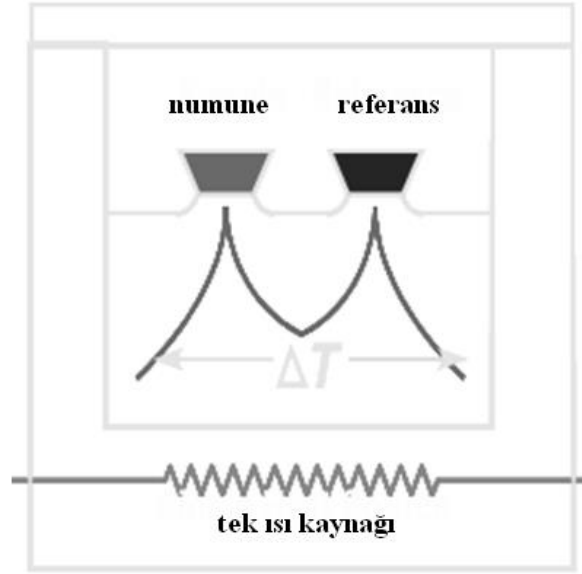
yapıya geçişin belirlenmesinde DTA/DSC veya termomekaniksel (TMA) yöntemler kullanılır..

Kalite kontrol; Termal karakterizasyon yöntemleri maddelerin saflıklarının belirlenmesinde çok kullanılır. Özellikle ilaçların saflığının bu yöntemle belirlenmesinde endotermik ergime sıcaklığı kullanılır. Saflık derecesi arttığında endotermik pik daha keskin hale gelir.

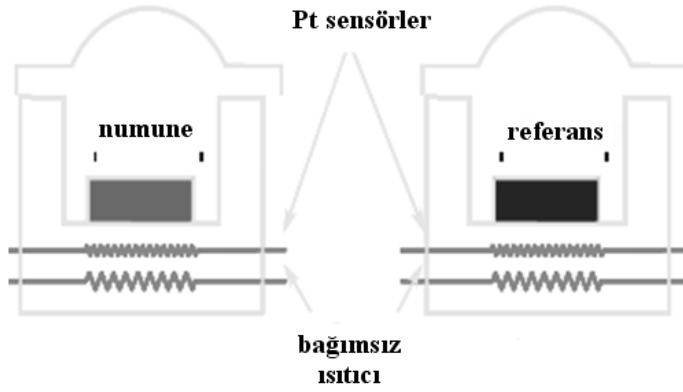
2.4.1 Diferansiyel termal analiz

Bir maddenin fiziksel halinde bir değişim olduğunda veya kimyasal bir reaksiyona girdiğinde ya ısı absorblar veya ısı verir. Hal değişimi veya kimyasal reaksiyona eşlik eden bu ısıl değişimler ekzotermik veya endotermik ısıl etkiler olarak bilinir. Ergime, buharlaşma, süblimasyon, dehidratasyon gibi reaksiyonlar endotermik, kristalleşme (katılaşma), adsorbsiyon, oksidasyon reaksiyonları ekzotermiktir. Kimyasal ayrışma, katı hal reaksiyonları endotermik veya ekzotermik olabilir [29].

Hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimlerinin belirlenmesinde çok kullanılan iki yöntem DTA ve DSC dir. Her iki yöntemde de deney örneğinin belirli koşullarda ısıtılması veya soğutulması sırasında meydana gelen entalpi değişimleri ölçülür. Birbirine çok benzeyen bu iki yöntemde, analiz edilen örnek ile bir referans malzemesi aynı koşullarda ısıtılırlar. Isıtma sırasında örnekte meydana gelen hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu sıcaklığı değişir ve böylece aynı koşullarda ısıtılan inert karakterli referans malzemesinin sıcaklığı ile ΔT kadar bir sıcaklık farkı oluşur. Örnekte meydana gelen ısıl değişim ekzotermik karakterli ise örnek sıcaklığı referans sıcaklığından daha yüksek, endotermik ise referans sıcaklığından daha düşük olacaktır. DTA yönteminin temel prensibi bu sıcaklık farkının ölçülmesidir. DSC yönteminde ise, referans ile örnek arasında meydana gelen bu sıcaklık farkını dengelemek , sıcaklıklarını aynı tutmak için sisteme beslenen veya sistemden alınan ısı ölçülür. Bu nedenle DSC, ısı değişimini direkt olarak ölçen kalorimetrik bir ölçüm yöntemidir.



Şekil 2.4 : DTA cihazının şematik görünümü



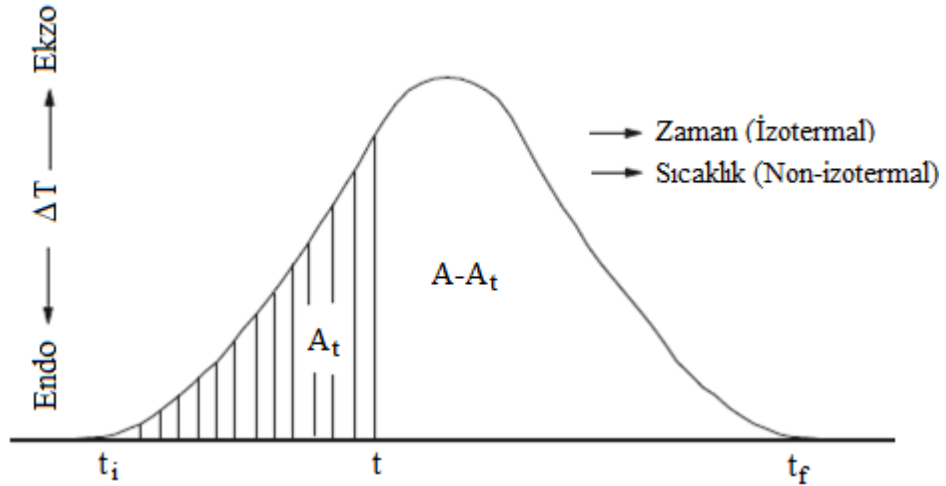
Şekil 2.5 : DSC cihazının şematik görünümü

DTA yönteminde örnek ve referans aynı ısı kaynağı ile ısıtılırlar, sıcaklıkları arasındaki fark (ΔT) potacıkların üzerine oturtulduğu tabana kaynak edilen sıcaklık sensörleri ile ölçülür ve sıcaklığa (veya süreye) bağlı olarak sürekli kaydedilir. DSC de ise örnek ve referans ayrı kaynaklarla ısıtılırlar ve sıcaklıklar kendi sensörleri ile ölçülüp kontrol edilir, böylece, örnek ile referans sıcaklıkları arasında fark oluştuğunda elektriksel ısıtıcılar bu farkı sıfırlarlar. Örneğin, analiz edilen örnek içinde ekzotermik bir reaksiyon meydana geldiğinde sıcaklığı referansa göre artırır. Sıcaklık sensörü bu farklılığı tespit eder ve referansa ısı girişi sağlayarak ikisinin sıcaklığını aynı düzeye getirir. Sıcaklık farkını sıfırlamak için beslenen bu ısıl enerji söz konusu reaksiyon ısısını temsil eder.

2.4.2 Aktivasyon enerjisi hesabı

Kristalizasyon kinetiği çalışmaları malzemeleri çekirdeklenme ve kristallenmelerinin hangi sıcaklık aralığında gerçekleştiğini, mekanizmalarını ve zamanla değişimlerini inceleyen çalışmalardır[30-32]. Bu çalışmalarda aktivasyon enerjisi hesabı kritik bir parametredir.

Kinetik çalışmalar, izotermal ve non-izotermal teknikle analiz yapılabilen diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları kullanılarak yapılır. Bu yöntemlerle, kristalizasyon ve çekirdeklenme mekanizmalarına ait sayısal veriler elde edilebilir. İzotermal analiz yöntemi, sabit sıcaklıkta tutulan numune ve referans malzemenin zamana bağlı olarak değişen fiziksel özelliklerini temel alırken, non-izotermal yöntem, eşit oranda ısı alan numune ve referans malzeme arasında oluşan sıcaklık farkının, referans malzemenin sıcaklığına oranını temel alır[30-33]. Analiz sonucunda kristalizasyon reaksiyonlarını gösteren endotermik ve egzotermik piklerin altında kalan alan, kristallenme oranının hesaplanmasında kullanılır. Şekil 3.4, DTA sonucu elde edilmiş tipik bir kristalizasyon pikinin, izotermal ve non-izotermal analiz yöntemleri için nasıl incelenmesi gerektiğini göstermektedir.



Şekil 2.6 : Tipik bir kristalizasyon pikinin izotermal ve non-izotermal yöntem için analizi [41]

t_i kristalizasyonun başladığı, t_f ise kristalizasyonun bittiği zamanı gösterirken, t numunenin kristalizasyon oranının bulunmasında kullanılan, seçilen herhangi bir

zamanı gösterir. A pik alanında kalan toplam alanı, A_t ise $(t_i - t)$ zaman aralığında taranan bölgeyi temsil eder [30].

İzotermal analiz yöntemi kullanılarak elde edilen eğriden, dönüşüm (kristallenme) oranı hesaplamada kullanılan bağıntı:

$$\alpha = A/A_t$$

şeklinde tanımlanır.

α değeri Johnson-Mehl-Avrami denkleminde;

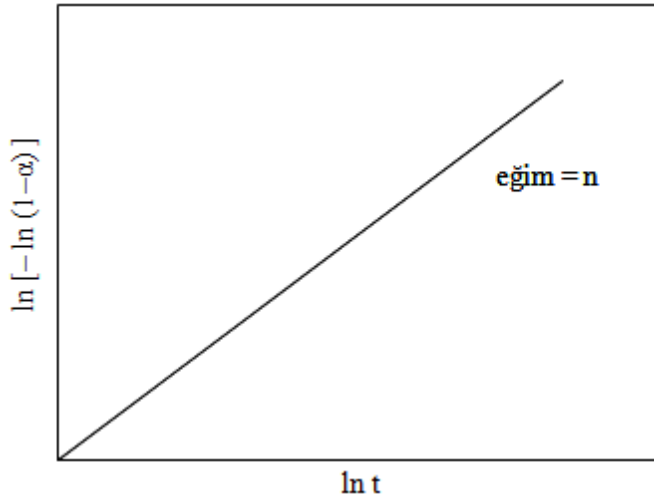
$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n]$$

şeklinde ifade edilir. Burada x dönüşüm oranı, k reaksiyon hız sabiti, n avrami sabitidir.

Kristallenmenin boyutunu hesaplamak için, Johnson-Mehl-Avrami denklemi aşağıdaki şekilde düzenlenir;

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln t + \ln k$$

Yukarıdaki denklemden faydalanılarak; $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$, $\ln t$ grafiği çizilir. Şekil 3.5'te gösterilen bu grafiğin eğimi, n , avrami sabitini verir.



Şekil 2.7 : $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ - $\ln t$ değişimi

Şekil 2.7'de hesaplanan avrami sabiti (n), kristallenme boyutunun (m) belirlenmesinde kullanılmakta olup, kristallenme çekirdek sayısının, ısıtma hızından bağımsız olduğu durumda $m=n$, kristallenme çekirdek sayısının, ısıtma hızıyla değiştiği durumda ise, $m=n-1$ 'dir.

Elde edilen m (kristallenme boyutu) ve n (avrami sabiti) değerlerinden yola çıkılarak, Çizelge 2.1’de belirtilen kristallenme mekanizmaları belirlenir.

Çizelge 2.1 :Farklı kristallenme mekanizmaları için m ve n değerleri [14]

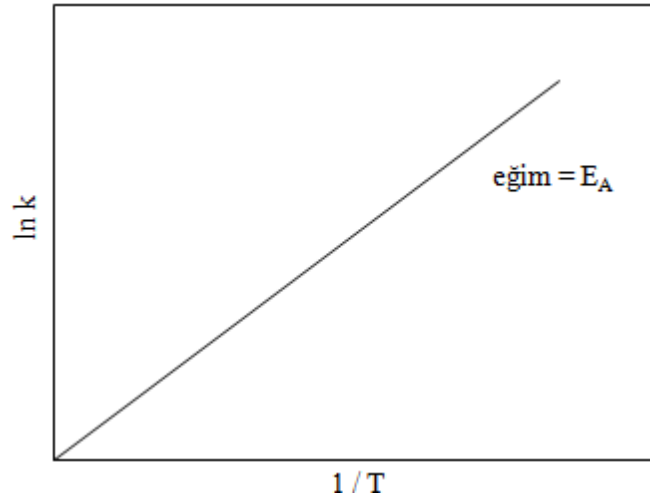
Kristallenme Mekanizması	Büyüme tipi	n	m
Sabit sayıda çekirdekli hacim kristallenmesi (Çekirdek sayısı ısıtma hızından bağımsız)	Üç boyutlu kristal büyümesi	3	3
	İki boyutlu kristal büyümesi	2	2
	Tek boyutlu kristal büyümesi	1	1
Artan çekirdek sayılı hacim kristallenmesi (Çekirdek sayısı ısıtma hızıyla ters orantılı)	Üç boyutlu kristal büyümesi	4	3
	İki boyutlu kristal büyümesi	3	2
	Tek boyutlu kristal büyümesi	2	1
	Yüzey kristallenmesi	1	1

Daha sonra, Arrhenius yardımıyla aktivasyon eşitliği kullanılır.

$$k=A\exp[-E_A/RT]$$

$$\ln k=\ln A - E_A/RT$$

Yukarıdaki denklemlerden faydalanılarak $\ln k - 1/T$ grafiği çizilir ve grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [14,30,34,35].



Şekil 2.8 : $\ln k - 1/T$ değişimi

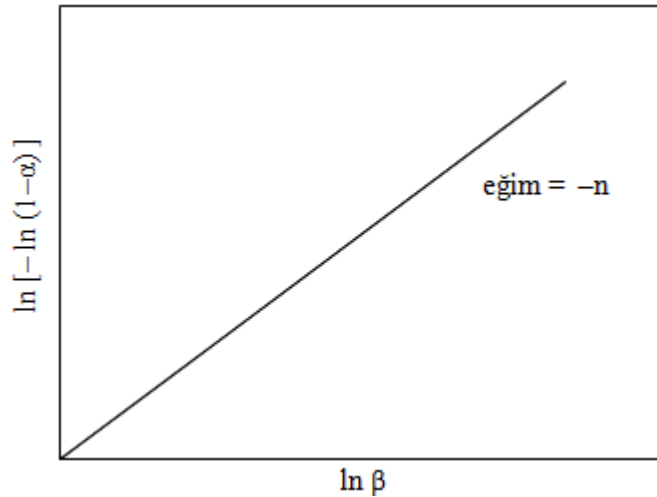
Non-izotermal analiz yönteminde numune ve referans malzemeye farklı ısıtma hızlarında analizler yapılır. Isıtma hızlarının bir fonksiyonu olarak elde edilen kristalizasyon pikleri, her bir ısıtma hızlarında ötelenerek, birbirini takip eden pikler şeklinde görüntülenir. Analizlerden elde edilen tüm kristalizasyon piklerini kesen ortak bir sıcaklık belirlenir ve bu sıcaklık değerine kadar piklerin altında kalan alanlar yardımıyla kristallenme oranları hesaplanır. Kristallenme oranının hesaplanması, farklı ısıtma hızlarında çalışan her bir analiz için ayrı yapılır [30,36,37].

Non-izotermal analiz için dönüşüm oranı, izotermal analiz yöntemine benzer şekilde hesaplanır.

Non-izotermal analiz sonucu elde edilen veriler Ozawa denklemi kullanılarak incelenir.

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln \beta + \text{sabit}$$

Avrami sabitini (n) hesaplamak için $\ln[-\ln(1-\alpha)] - n \ln \beta$ değişimi çizilir ve grafiğin eğimi Avrami sabitinin negatif değerini (-n) verir.



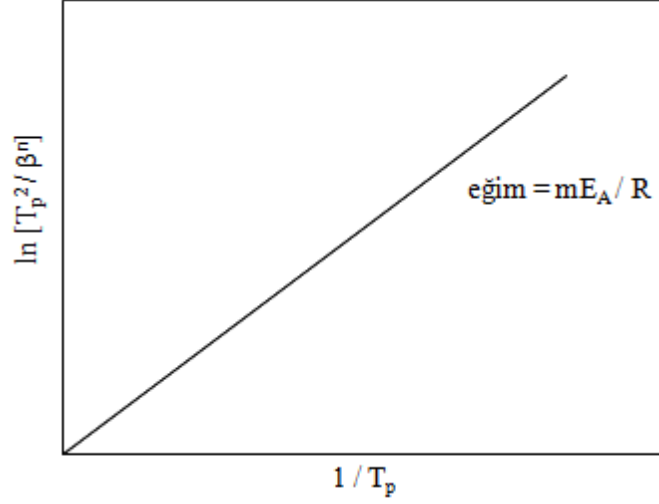
Şekil 2.9 : $\ln[-\ln(1-\alpha)] - n \ln \beta$ değişimi

İzotermal analiz yönteminde olduğu gibi kristallenme boyutu, Avrami sabiti yardımıyla hesaplanır. Avrami sabiti (n) ve kristallenme boyutu (m) değerlerinden hareketle Çizelge 3.1'den kristallenme mekanizması belirlenir [37,38].

Non-izotermal yöntemde aktivasyon enerjisini (E_A) hesaplamak için Kissinger denklemi kullanılır.

$$\ln(T_p^2 / \beta^n) = m E_A / R T_p + \text{sabit}$$

Şekil 2.10'da gösterilen $\ln(T_p^2 / \beta^n) - 1/T_p$ grafiğinin eğiminde aktivasyon enerjisi hesaplanır [38-40].



Şekil 2.10 : $\ln(T_p^2 / \beta^n) - 1/T_p$ değişimi

2.5 Mikroyapısal Karakterizasyon

2.5.1 X-ışınlarının elde edilmesi ve özellikleri

2.5.1.1 Elektromanyetik radyasyon

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

X-ışınları , dalga karakterli elektromanyetik radyasyondur. Yine dalga karakterli olan normal ışıktan farklı olarak çok daha kısa dalga boyuna sahiptirler. Görünür ışığın dalga boyu 6000 \AA mertebesinde iken difraksiyonda kullanılan x-ışınlarının dalga boyu $0,5-2,5 \text{ \AA}$ kadardır. Elektromanyetik radyasyonun özellikleri klasik dalga teorisi ve kuantum teorisine göre açıklanabilir. Dalga teorisine göre bir x eksenini doğrultusunda yayılan elektromanyetik radyasyon (örneğin x-ışınları demeti) y eksenini doğrultusunda bir E elektrik alanı ve y eksenine dik z doğrultusunda H manyetik alana sahiptir(şekil 2.11). Dalga yayılırken eğer elektrik alan xy düzlemi içinde kalırsa dalga “düzlem polarize dalga” olarak adlandırılır. Düzlem polarize dalganın önemli bir özelliği E elektrik vektörünün sabit olmayıp hem dalganın yayılma doğrultusunda hem de zamanla periyodik olarak değişmesidir (şekil 2.12). Eğer bu değişimler sinüzoidal olarak kabul edilirse [29];

$$E = A \sin 2\pi(x/\lambda - vt)$$

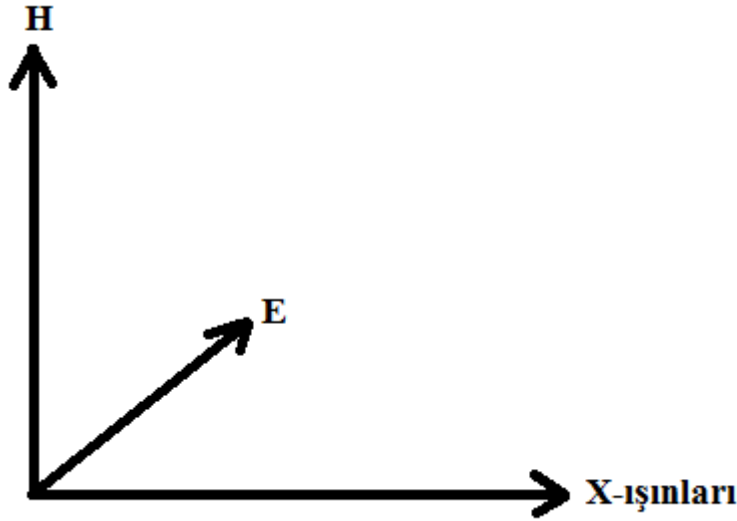
$$\lambda = c/v$$

A=dalganın genliği

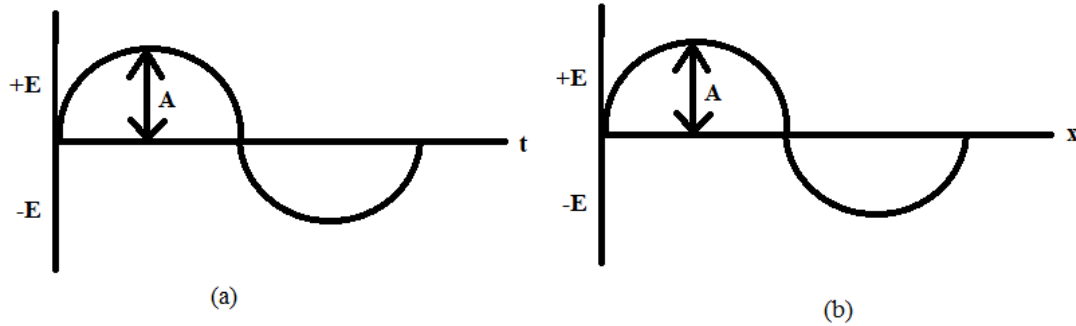
λ =dalga boyu

ν =frekans

c =ışık hızı ($3 \cdot 10^8$ m/sn)



Şekil 2.11: x eksenine doğrultusunda yayılan bir dalganın elektrik ve manyetik alanları



Şekil 2.12 : Elektrik alan vektörü E'nin (a) sabit bir x değeri için t ile değişimi, (b) sabit bir t için x ile değişimi

X-ışınları gibi bir elektromanyetik radyasyon bir enerji taşır. Radyasyonun yayılma doğrultusuna dik birim alandan bu enerjinin akış oranı radyasyonun şiddetini verir. Şiddetin ortalama değeri dalganın genliğinin karesi ile orantılıdır. X-ışınlarının şiddeti, ölçülmesi zor olan mutlak birimler ($\text{erg/cm}^2/\text{sn}$) yerine genellikle rölatif değerlerle ifade edilir.

Kuantum teorisine göre elektromanyetik radyasyon kuantum veya foton olarak adlandırılan parçacıklar demeti olarak kabul edilebilir. Her bir fotonun, h Planck sabiti ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.sn veya $6,626 \cdot 10^{-34}$ joule.sn) olmak üzere $h\nu$ kadar bir enerjisi

vardır. Böylece, elektromanyetik dalganın frekansı kullanılarak foton enerjisi hesaplanabilir [29].

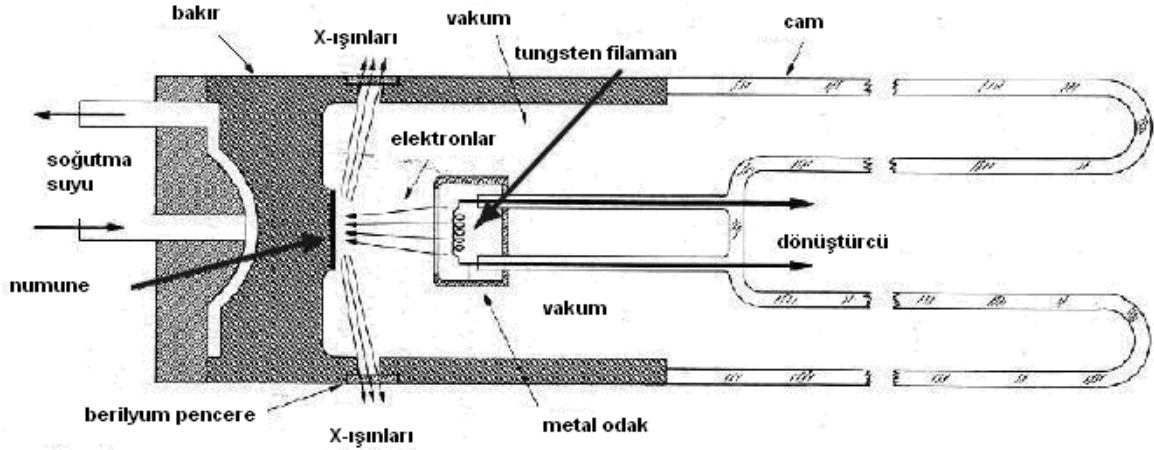
2.5.1.2 X-ışınlarının elde edilmesi , x-ışını tüpleri

X-ışınları, yeterli bir kinetik enerjiye sahip herhangi bir yüklü partikülün hızının ani olarak azaltılması sonucu oluşur. Yüklü partikül olarak genellikle elektronlar kullanılır. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan tüpler bir elektron kaynağı, elektronları hızlandırıcı yüksek voltaj, bir hedef metal (anod) içerirler. Ayrıca, elektronların hedef metale çarpmaları sonucu oluşan ısıyı engellemek için hedef metalin su ile soğutulması gerekir.

X-ışınları tüplerinde iki elektrot vardır. Anod olarak kullanılan hedef metal genellikle toprak potansiyelinde tutulurken katot 30000-500000 voltluk negatif yüksek voltajda tutulur. Elektron kaynağının türüne göre x-ışınları tüpleri filamanlı veya gazlı tüpler olarak ikiye ayrılır.

Filamanlı tüpler, havası boşaltılmış ve bir ucundaki anodu diğer ucundaki katottan izole eden ampul şeklinde tüplerdir. Katod olarak tungsten filaman kullanılır. Düşük tüp akımı ile (15-25 ma) ısıtılan filamandaki elektronlar yüksek potansiyel farkı ile anoda doğru çekilirler. Hedef metalle çarpışma noktasında oluşan x-ışınları tüm doğrultularda yayılır ve tüp pencerelerinden çıkarlar. Pencereler berilyum, alüminyum veya mikadan yapılırlar. Hedef metale çarpan elektronların enerjilerinin yaklaşık %99'u ısıya, %1 gibi küçük bir kısmı x-ışınlarına dönüşür. Çıkan ısının hedef metali ergitmemesi için su ile soğutma yapılır [29].

Gazlı tüpler, günümüzde artık kullanılmayan tüplerdir. Vakum pompası ile havası boşaltılan tüpte mevcut az miktardaki azot ve oksijen iyonları uygulanan potansiyel fark ile anot ve katoda doğru çekilir. Katod olarak alüminyum kullanılır. Hedef metali oluşturan anoda çarpan iyonlar x-ışınlarını oluştururlar. Çarpışma sonucu ortaya çıkan ısı, hedef metali ergitmemesi için su ile soğutulur [29].



Şekil 2.13 : Filamanlı x-ışınları tüpü [54]

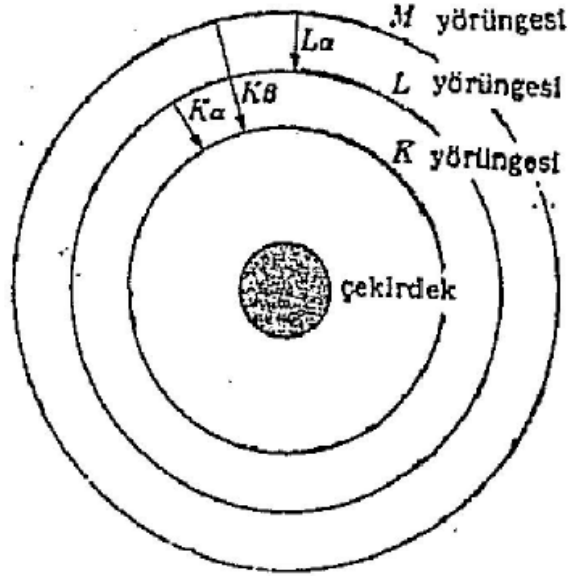
2.5.1.3 Sürekli spektrum

Sürekli spektrum veya diğer adıyla beyaz radyasyon, elektrik yüklü herhangi bir partikülün hızının azaltılması durumunda çevresine enerji vermesi prensibine göre oluşur. Bu prensibe göre, filamanlı tüplerde tungsten filmandan sağlanan elektronlar, bu elektronlara yeterli bir kinetik enerji kazandıran yüksek potansiyel farkı ile hedef metale doğru çekilirler. X-ışınları elektronların hedef metale çarparak kinetik enerjilerinin azaldığı noktada meydana gelir ve her doğrultuda yayılırlar. Çarpışma sonucu oluşan x-ışınları tek bir dalga boyunda olmayıp farklı dalga boylarının bir karışımı şeklindedir. Farklı dalga boylarının oluşumunun nedeni hedefe çarpan elektronların hepsinin aynı şekilde yavaşlamamasıdır. Bazı elektronlar tek bir çarpışma sonucu durur ve bütün kinetik enerjilerini foton enerjisine dönüştürürler. Bu tür çarpışma sonucu maksimum şiddette, minimum dalga boyunda radyasyon oluşur. Hedef metale eğik bir çarpışma yapan elektronlar ise kinetik enerjilerinin tümünü ilk çarpışmada kaybetmeyip, daha düşük enerjili yani daha uzun dalga boylu radyasyonun oluşumuna neden olurlar.

2.5.1.4 Karakteristik spektrum

Bir X-ışını tüpüne uygulanan voltaj hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerin üzerine yükseltirse sürekli spektruma ek olarak belirli bazı dalga boylarında keskin şiddet maksimumları görülür. Bunlar çok dar ve dalga boyları kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğundan karakteristik çizgiler olarak adlandırılırlar. Her bir hedef metali için K,L,M ile gösterilen farklı dalga boylarında karakteristik çizgiler mevcut olup, bu çizgilerin tümü hedef metalin karakteristik spektrumunu

oluştururlar. Sürekli spektrum elektronların hedef tarafından çok çabuk olarak yavaşlatılması sonucu oluşurken karakteristik spektrum hedef maddenin atomlarının uyarılması sonucu oluşur.



Şekil 2.14 : Atomun enerji seviyeleri ve elektronik geçişler [29]

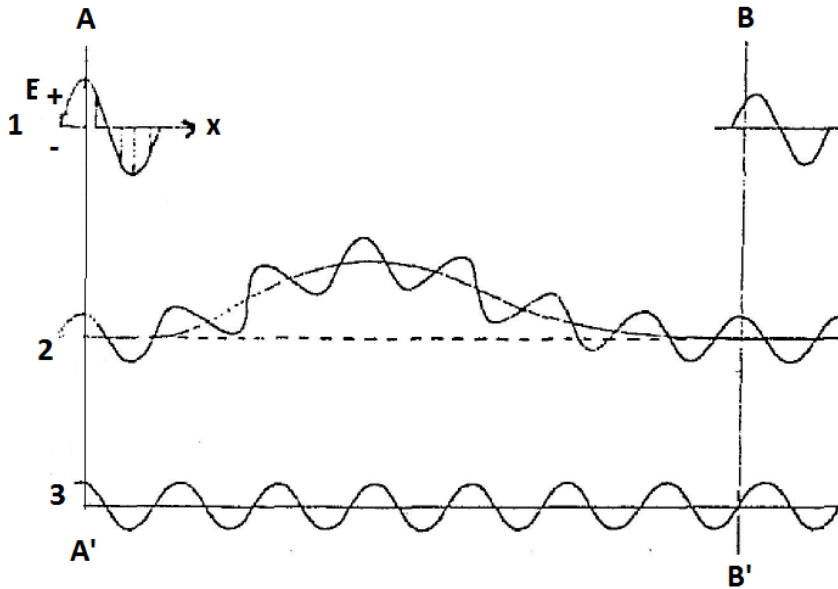
Hedefi bombardıman eden elektronlar yeterli kinetik enerjiye sahip olduklarında K kabuğundan dışarıya bir elektron fırlatabilir ve atomu uyarılmış hale, yani yüksek enerji durumuna geçirirler. Daha dıştaki elektronlardan biri K kabuğundaki elektron boşluğunu doldurur ve elektron enerji seviyeleri arasındaki farka eşit bir enerji yayılır. Yayılan bu enerji belirli dalga boyunda bir radyasyon şeklinde olup, K kabuğundaki elektronun dışarı atılması nedeniyle K karakteristik radyasyonu olarak adlandırılır. En ağır elementlerde atomun bütün elektron kabukları mevcut olduğundan, tüp voltajın yeterli olması durumunda bütün çizgi serilerinin (K,L,M,N,...) mevcut olduğu tam bir spektrum elde edilir. Atom ağırlığı azaldıkça atomdaki elektron tabakalarının sayısı da azaldığından spektrumdaki karakteristik çizgilerin sayısı da azalır ve en hafif elementlerde sadece K çizgileri elde edilir. K seviyesindeki elektron boşluğunun yerinin L kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulması durumunda K_{α} , M kabuğundaki elektronlar tarafından doldurulması durumunda ise K_{β} karakteristik radyasyonu oluşur. Boşalan L veya M kabuklarındaki elektron boşlukları da daha üst enerji seviyelerindeki elektronlar tarafından doldurulur. Belirli bir hedef metali için örneğin K kabuğundan bir elektron fırlatabilmek için hedefi bombardıman eden elektronların belirli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Bu enerji her bir enerji kabuğu için farklı olduğu gibi, farklı türde

hedef metalle için de farklı olacaktır. Çekirdeğe daha yakın olan K kabuğundan elektron atmak için gerekli enerji, çekirdekten daha uzakta olan kabuklardan elektron atmak için gerekli enerjiden daha yüksek ve oluşan radyasyonun dalga boyu daha küçüktür. Belirli bir metal için K enerji seviyesinden elektron koparmak için gerekli enerji, diğer bir hedef metalin L veya M seviyelerinden elektron koparmak için gerekli enerjiden daha küçük olabilir.

X-ışınlarının difraksiyonunda daha uzun dalga boylu çizgilerin kolayca absorbe edilmeleri nedeniyle hemen her zaman K çizgileri kullanılır. Uygulanan tüp voltajın hedef metal karakteristiği olan kritik voltajın üzerine çıkarılması karakteristik çizgilerin şiddetini artırır çizgilerin dalga boyu değiştirmez.

2.5.2 X-ışınlarının difraksiyonu

Difraksiyon esas olarak, iki yada daha fazla dalga arasındaki faz ilişkileri ile ilgili olan bir atomsal saçılma olayıdır. Atomlar latiste periyodik olarak düzenlendiklerinden, x-ışınlarını saçıcı birer merkez etkisi gösteren bu atomlarla x-ışınları arasında belirli bir faz ilişkileri vardır. X-ışınları dalga özelliğindedir. Dalganın genliği (A) ve dalga boyu (λ) iki önemli özelliktir. Elektrik alan vektörü E (A=genlik), dalga boyu λ olan x ışını demetinin şekil 2.15 de gösterildiği gibi x eksenini doğrultusunda yayıldığını kabul edelim.

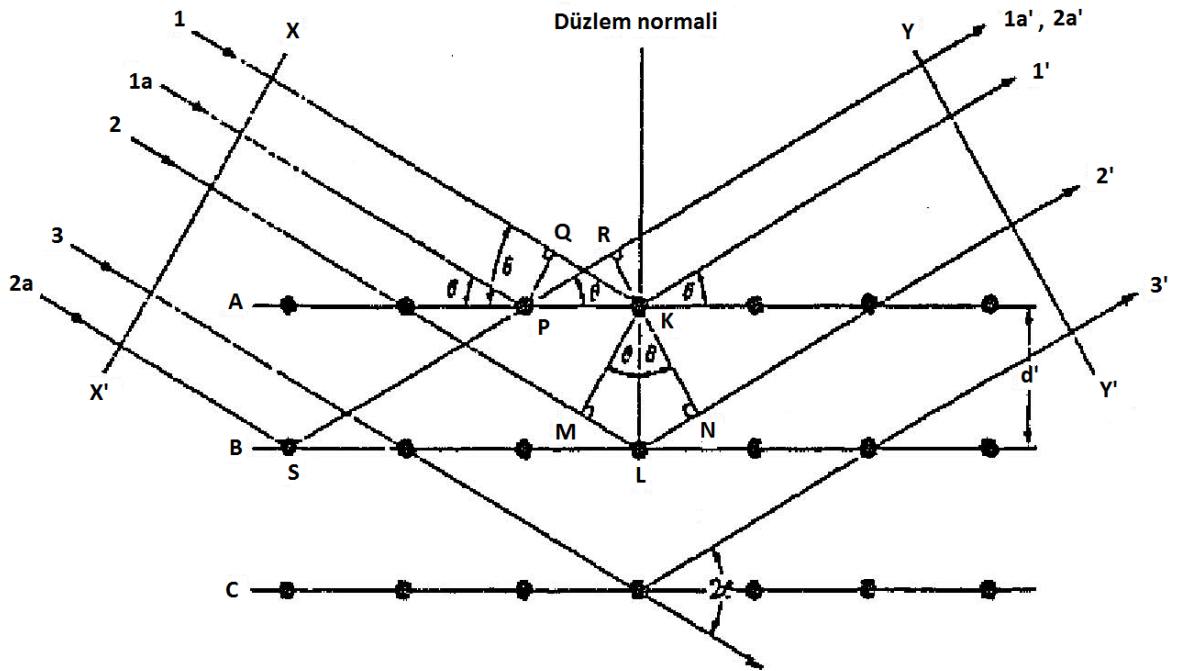


Şekil 2.15 : Yol farkı ile faz farkı arasındaki ilişki

Yayılan 1 demetinin, 2 ve 3 ışını gibi iki bileşenden oluştuğunu varsayalım. 2 ve 3 ışınları yayılmanın başlangıç aşamasında (AA' cephesi) tamamen aynı fazdadırlar.

Yani, elektrik alan vektörünün yönü ve şiddeti aynı anda aynıdır. Buna göre, yayılan iki dalga göz önüne alındığında, bu dalgaların elektrik alan şiddetleri aynı anda aynıysa bu dalgalar aynı fazdadır. 3 ışını doğru bir çizgi boyunca ilerliyor fakat 2 ışını bir şekilde saptırılarak farklı bir yol izlediği görülüyor. BB' dalga cephesinde iki ışın tekrar birleşiyor. 2 ve 3 ışınlarının birleşmeden önce aldıkları yol uzunluklarının farklı olması sonucu, birleştikleri noktada genliklerinin farklı olduğu şekil 2.15 de BB' cephesinde görülmektedir. 2 ışınının elektrik alan vektörü maksimum iken 3 ışınının 0 dır. İki ışının genlikleri toplamı BB' cephesinde üstte gösterilmiştir. Bu açıklamalardan çıkan iki önemli sonuç vardır; birincisi dalgaların aldıkları yol uzunlukları arasındaki fark faz farkı meydana getirir, ikincisi ise fazlar arasındaki farklar genliklerin değişimine neden olur.

Yol ve faz farklarının her ikisi de dalga boyu ile ifade edilir. Yol farkı sıfır veya bir dalga boyunun tam katına eşit olduğunda iki dalga aynı fazda olur.



Şekil 2.16 : X-ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu

X-ışınlarının difraksiyonundan bahsetmek için şekil 3.13 de gösterilen ve aralarındaki mesafe d' olan birbirine paralel A,B,C atom düzlemlerinin oluşturduğu bir kristali gözönüne alalım. Düzlemlerdeki atomlar noktalarla temsil edilmiştir. Mükemmel monokromatik ve paralel olan λ dalga boyundaki x-ışınlarının Bragg açısı olarak tanımlanan θ açısı ile düzlemler üzerine düştüğünü varsayalım. X-ışınları

atomlar tarafından her doğrultuda saçılmakla birlikte, difraksiyon sadece dalgaların birbirini kuvvetlendirdiği doğrultularda meydana gelir. Dalgaların birbirini kuvvetlendirmesi ise tamamen aynı fazda olmaları durumunda mümkündür. A atom düzleminde K ve P atomları üzerine θ açısı ile düşen 1 ve 1a ışınlarını göz önüne alalım. Bu atomlara çarpan ışınlar her doğrultuda yayılırlar. Ancak, bu iki ışının çarpışma sonrası birbirini kuvvetlendirebilmeleri sadece yansıma açısının θ ya eşit olduğu 1' ve 1a' doğrultularında mümkündür. Bunun nedeni, ışınların XX' ve YY' dalga cepheleri arasındaki yol farkları ile açıklanabilir.

$$QK-PR=PK\cos\theta-Pk\cos\theta =0$$

Böylece, alınan yol farkının sıfır olması nedeniyle 1 ve 1a' ışınları aynı fazda olup birbirini kuvvetlendirecektir.

A düzlemindeki K atomundan yansıyan 1' ışını ile B düzlemindeki L atomundan yansıyan 2' ışınlarının aynı fazda olma koşulunu incelersek;

$$ML + LN = d'\sin\theta + d'\sin\theta$$

Eğer, ML+LN ile gösterilen yol farkı kullanılan x-ışınlarının λ dalga boyunun n katına eşit ise;

$$n\lambda=2d'\sin\theta$$

olması durumunda 1' ve 2' ışınları aynı fazda olacak ve difraksiyon meydana gelecektir. Bu eşitliğin sağlanmadığı diğer doğrultularda ise difraksiyon demetleri arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katına eşit olmadığından birbirini zayıflatan bozucu bir girişim meydana gelecektir.

Bu bağıntı ilk defa W.L. Bragg tarafından bulunmuş olup Bragg kanunu olarak bilinir ve difraksiyonun oluşum koşulunu tanımlar. n ye yansımanın mertebesi denir ve $\sin\theta$ nın 1 den büyük olmaması koşuluyla herhangi bir tamsayı değerini alabilir.

Bragg eşitliğinde $d = d'/n$ yazılarak;

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

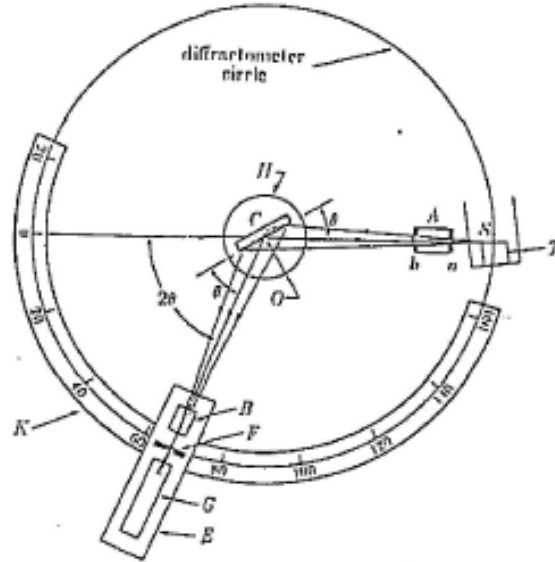
temel difraksiyon denklemi elde edilir.

2.5.3 Difraktometre

Difraktometre yönteminde monokromatik radyasyon kullanılır. Kamera tekniklerinden farklı olarak ,difraksiyon verileri film üzerine değil kağıt üzerine kaydedilir. Toz, levha gibi polikristalin malzemeler incelenir. Kullanılan radyasyonun

dalga boyu sabit olduğundan farklı düzlem takımlarından difraksiyonun meydana gelebilmesi için numunenin difraktometre ekseninde döndürülmesi gerekir. Tarama olarak ta adlandırılan bu döndürme işlemi yeterli sayıda difraksiyon verileri sağlayabilen θ açısı aralığında yapılır. Kullanılan radyasyonun dalga boyu ve incelenen malzemelerin özelliklerine bağlı olarak genellikle $2\theta=5-15^\circ$ lik bir açıdan başlanarak $70-110^\circ$ ye kadar çıkılır. Difraksiyon verilerinin kaydedildiği kağıdın yatay ekseninde 2θ değerleri Bragg eşitliğinde yerine konularak d düzlemselarası mesafe hesaplanır. Böylece, difraksiyon diyagramındaki her bir çizgi belirli bir (hkl) düzleminden olan yansımayı temsil eder.

X-ışını difraktometresinin esas kısımları şekil 3.15 de görülmektedir. T hedef maddeli x-ışını tütünün S odağından çıkan ışınlar difraktometre kamarasına girerler. Dairesel kesitli olan bu kamara şekil 3.15 de difraktometre çemberi olarak



Şekil 2.17 : X-ışını difraktometresinin şematik görünümü [29]

gösterilmiştir. X-ışınları demeti H tutacağına yerleştirilen C numunesi üzerine düşer ve difrakte olur. Difraksiyon demetleri G sayıcısından geçtikten sonra yazıcıda kağıt üzerine kaydedilir. A ve B, x-ışınlarını paralel demetler haline getiren kolimatörler, F ise slit'i göstermektedir. K levhası üzerine 2θ açıları derecelenmiştir.

Difraktometre yönteminde difraksiyon demetlerinin şiddeti, demetlerin bir gaz içinde meydana getirdiği iyonizasyon veya bir katı içinde meydana getirdiği floresan ışıltama ile ölçülür. Birinci yöntem, x-ışınlarının atomlardan elektron kopararak iyonlaşmaya neden olması prensibine dayanır. X-ışınları, içi bir gaz ile doldurulan ve biri pozitif diğeri negatif olarak yüklenmiş iki elektrod içeren kamaraya girdiğinde gaz moleküllerinden elektron kopararak iyonlaşmaya neden

olur. Elektronlar anoda , pozitif iyonlar ise katoda doğru çekilirler. Bunun sonucu katod ile anodu birleştiren bir dış devreden dalgalanmalar veya darbeler halinde akım geçer. Her bir akım darbesi x-ışını kuantumunun neden olduğu iyonizasyon sonucu oluşur. Uygun bir elektronik devre kullanılarak birim zamanda oluşan akım darbeleri sayılabilir. Bu sayı, gaz odasına giren difraksiyon demetinin şiddeti ile doğru orantılı olduğundan x-ışınlarının şiddetinin ifadesinde kullanılır. Şekil 2.17 de gösterilen G sayıcısı bu tür bir iyonizasyon sistemini temsil etmektedir. Difraksiyon demetinin şiddetini ölçen ikinci yöntemde sintilasyon sayıcısı kullanılır. Bu tür sayıcıda, difraksiyon demeti bir kristalde mavi renkli fluoresan ışıldamalara neden olur. Bu ışıldamalar bir fototüpte akım darbelerine çevrilerek x-ışınları şiddeti ölçülür.

Difraktometrelerde kullanılan sayıcılarda akım darbeleri iki farklı şekilde ölçülebilir;

1-Sürekli sayma yönteminde, birbirini izleyen akım darbeleri devamlı bir akıma çevrilerek saniyedeki darbe sayısı olarak ölçülür. Böylece difraksiyon demetinin şiddeti sürekli olarak okunarak otomatik kaydın yağıldığı kağıdın düşey ekseninde 2θ difraksiyon açısı kaydedilir.

2-Kademeli sayıcılarda darbe sayısı, sayımın yapıldığı zamana bölünerek ortalama bir sayım değeri bulunur. Bu tür sayıcının kullanıldığı bir sistemde, her bir 2θ değerinde belirli bir süre beklenerek sayım yapılır ve sonra izleyen 2θ konumuna geçilerek yeniden sayım yapılır ve bu işlem tüm 2θ tarama aralığı tamamlanincaya kadar sürdürülür.

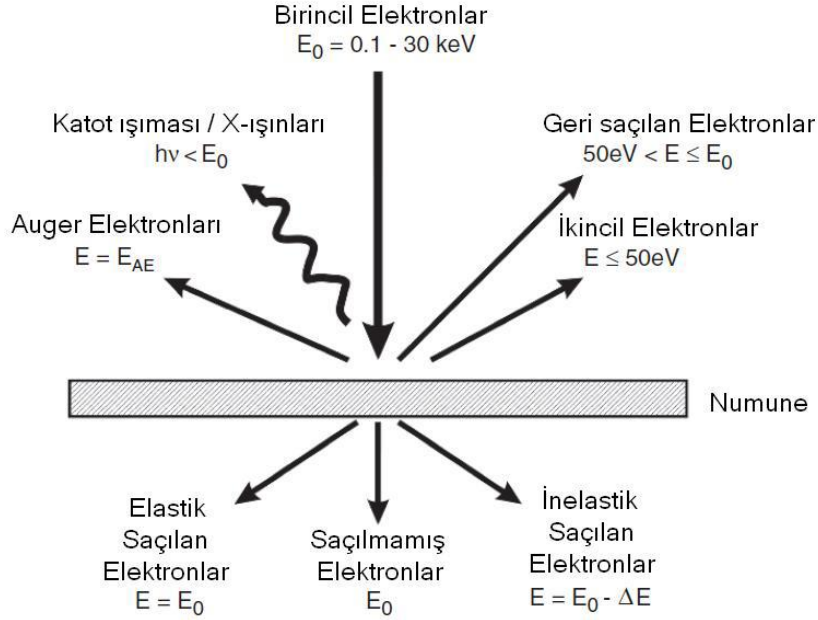
2.6 Mikroyapısal Analiz

2.6.1. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımıyla, yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği bir cihazdır [42,53,54].

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 [43].

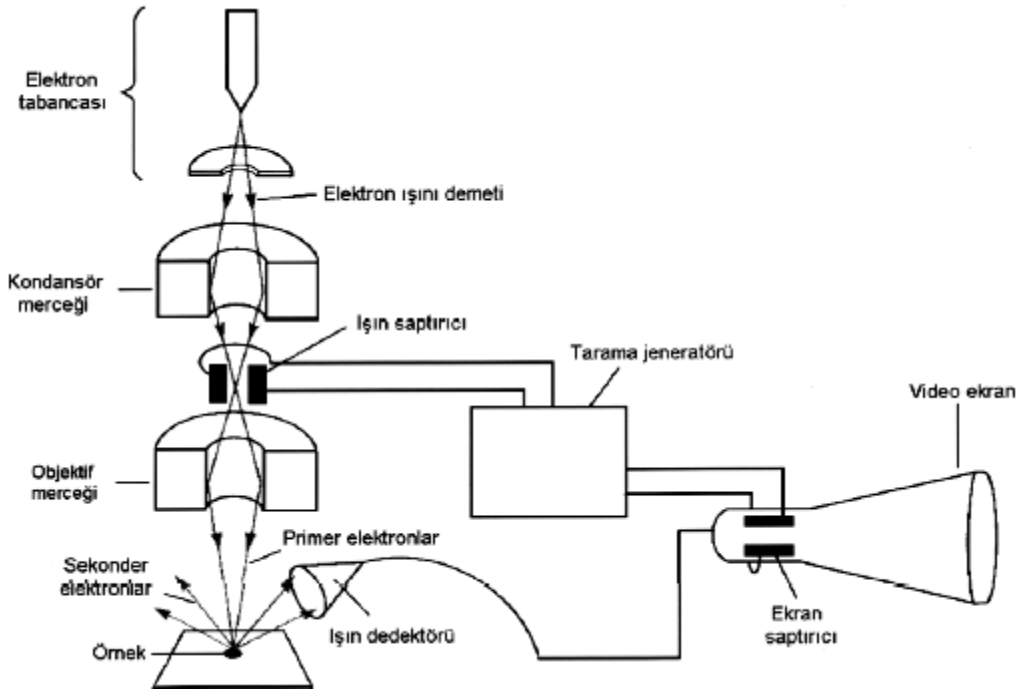


Şekil 2.18 : Numune Elektron Etkileşimim [44]

İnelastik etkileşim sonucu birincil elektronlar enerjilerinin belli kısmını etkileşime girdikleri atomun elektronuna aktarır. Eğer bu enerji atomun iletim veya değerlik elektronuna aktarılırsa zayıf bağlı olan bu elektron aktarılan enerjinin bir kısmı ile serbest kalırken geri kalan enerji ise kinetik enerji sağlayarak elektronun ikincil elektron olarak katıdan ayrılmasını sağlar. Bu ikincil elektronların enerjilerini 100 eV'dan az olmasından ötürü katı içinde kat edebilecekleri yol en fazla birkaç nm'dir. Taramalı elektron mikroskoplarında numune yüzeyi ile ilgili bilgiler yüzeyden birkaç nm derinliğinden gelen ikincil elektron'ın sinyallerinden elde edilmektedir [45].

Geri saçılan elektronlar birincil elektronlar olup, malzeme tarafından enerjilerinde çok az miktarda azalma olarak 90° 'den büyük açılarla saçılmaktadır. Geri saçılan ve ikincil elektronlar arasındaki temel fark sahip oldukları kinetic enerji olup geri saçılan elektronların enerjileri $50 \text{ eV} < E_{BSE} \leq E_0$ aralığında değişmektedir. Taramalı elektron mikroskobunda geri saçılan birincil elektron sayısı elementin atom numarası ile doğru orantılı olup [44,45].

Taramalı electron mikroskonu, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır [56].



Şekil 2.19 :Taramalı Elektron Mikroskobu Şematik Görünümü [56]

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apertürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri, elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü almada farklılık yaratan en önemli parametreler; uygulanan voltaj değeri, çalışma aralığı ve objektif açıklığıdır [42,55,57,58].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Numunelerin Hazırlanması ve Malzeme Sentezi

Yapılan çalışmada üç farklı kompozisyonda TeO_2 - TiO_2 toz karışımı hazırlandı;

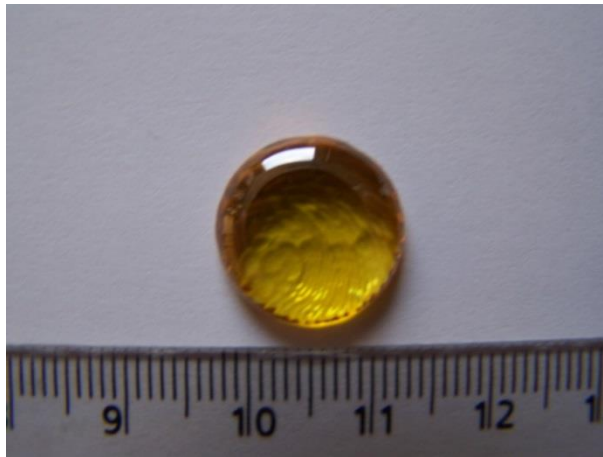
%90 mol TeO_2 +%10 mol TiO_2

%85 mol TeO_2 +%15 mol TiO_2

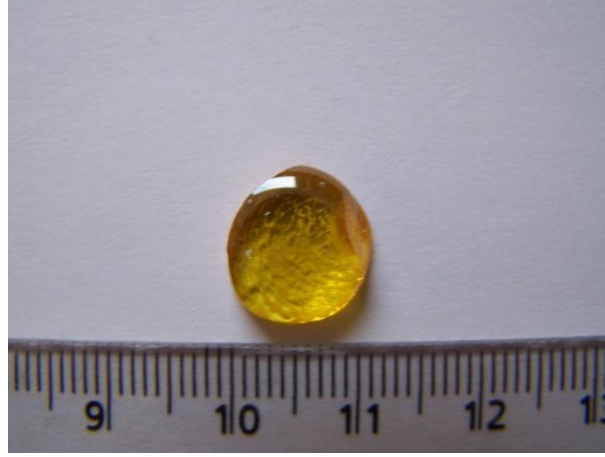
%83 mol TeO_2 +%17 mol TiO_2



Şekil 3.1 : %90 mol TeO_2 +%10 mol TiO_2



Şekil 3.2 : %85 mol TeO_2 +%15 mol TiO_2



Şekil 3.3 : %83 mol TeO_2 +%17 mol TiO_2

Yüksek saflıktaki (%99,99) TeO_2 ve TiO_2 (Alfa Aesar) tozlarından, moleküler ağırlıkları ve kompozisyon oranlarına göre, her bir numune için yaklaşık 7 gr karışım hazırlandı. Bu bileşiklerden TeO_2 'nin moleküler ağırlığı 159,6 gr/mol ve TiO_2 'nin moleküler ağırlığı 79,86 gr/mol'dür.

Hazırlanan toz karışımlarının sentezinde İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü, Lazer Malzeme Sentez ve Optik laboratuvarında bulunan ve şekil 4.4 de gösterilen Carbolite™ marka fırın kullanılmıştır. Farklı kompozisyonlardaki numuneler sentezlenmek için Carbolite™ marka fırına konularak $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile 900°C ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat boyunca bekletilmiştir. Bütün bu ısıtma süreci boyunca kullanılan platin krozenin üstü olası bileşim değişikliklerini engellemek için platin kapakla örtülmüştür.



Şekil 3.4 : Cam sentezinde kullanılan Carbolite™ fırın (İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü, Lazer Malzeme Sentez ve Optik Laboratuvarı)

Bir saatin sonunda karışımlar fırından alınarak çelik altlık malzemelere dökülmüş ve cam oluşması sağlanmıştır.

3.2 Termal Analizler

Yapılan çalışmalarda üç farklı kompozisyonda sentezlenen $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ camlarının termal analizlerinin kristalizasyon eğrilerini, cam geçiş ve kristallenme sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla diferansiyel termal analiz yöntemi kullanılmıştır.

DTA analizinde Şekil 4.5’de gösterilen ve İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Partikül Malzeme Laboratuvarı’nda bulunan SDT Q600 termal analiz cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.5 : Rikagu™ SDT Q600 termal analiz cihazı (İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Partikül Malzeme Laboratuvarı)

DTA ölçümleri üç farklı kompozisyon için 5, 10, 15, 20°C/dak ısıtma hızları kullanılarak 600°C sıcaklığa kadar çıkmıştır. DTA ölçümleri sonucunda cam geçiş sıcaklıkları (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 mağruz bırakılmayan cam numunelerine X-ışınları difraktometresi

uygulanmış ve herhangi bir kristallenme olup olmadığı saptanmaya çalışılmıştır. Kristallenme analizlerinde öncelikle farklı kompozisyonlardaki camların DTA eğrileri incelenerek bu eğrilerdeki kristallenme sıcaklıkları saptanmıştır. Kristallendirme işlemi yapılırken farklı kompozisyonlardaki cam numuneler DTA'da 20°C/dak da elde edilen pik sıcaklıklarının 15-20 °C üzerine çıkarılıp bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra suda ani soğutma işlemine tabii tutulmuştur.

Isıl işlem uygulanan üç farklı kompozisyondaki numunelerin bir kısmı toz haline getirilip faz analizinin yapılması için XRD'ye verilmiş bir kısmı da bütün halde bırakılıp görüntü alınabilmesi için SEM'e verilmiştir. X-ışını çalışmalarında şekil 4.6'da görülen XRD kullanılmıştır.



Şekil 3.6 : X'Pert™ XRD (İstanbul Teknik Üniversitesi Prof.Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama Araştırma Merkezi)

3.4 Mikroyapı Analizleri

Üç farklı kompozisyondaki numuneler ısıl işlemten sonra bakalite alınıp, parlatma ve %5 lik HF asit çözeltisi ile dağlama işlemlerine mağruz bırakılmıştır. Numuneler daha sonra SEM'de daha iyi görüntü elde etmek amacıyla altın kaplanıp, şekil 4.7 deki SEM'de incelenmiştir.



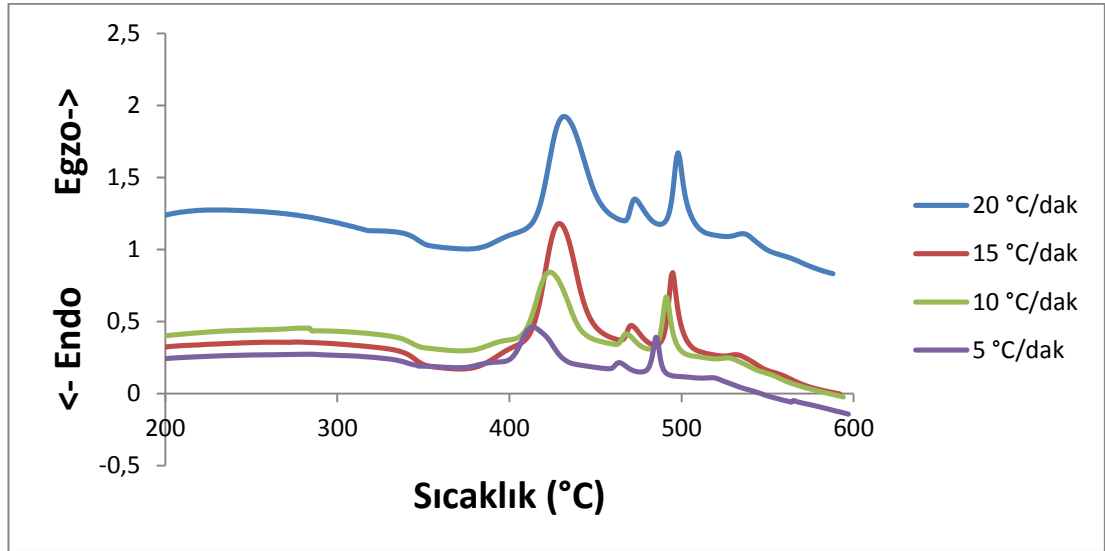
Şekil 3.7 :Hitachi™ TM1000 (Table Microscope)

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Termal Analiz ve Kinetik Çalışma

Yapılan çalışmalarda %10 TiO₂-%90 TeO₂, %15 TiO₂-%85 TeO₂, %17 TiO₂-%83 TeO₂, kompozisyonlarındaki camların 20, 15, 10, 5 °C/dak ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri elde edilmiştir.

Şekil 4.1'de %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir.



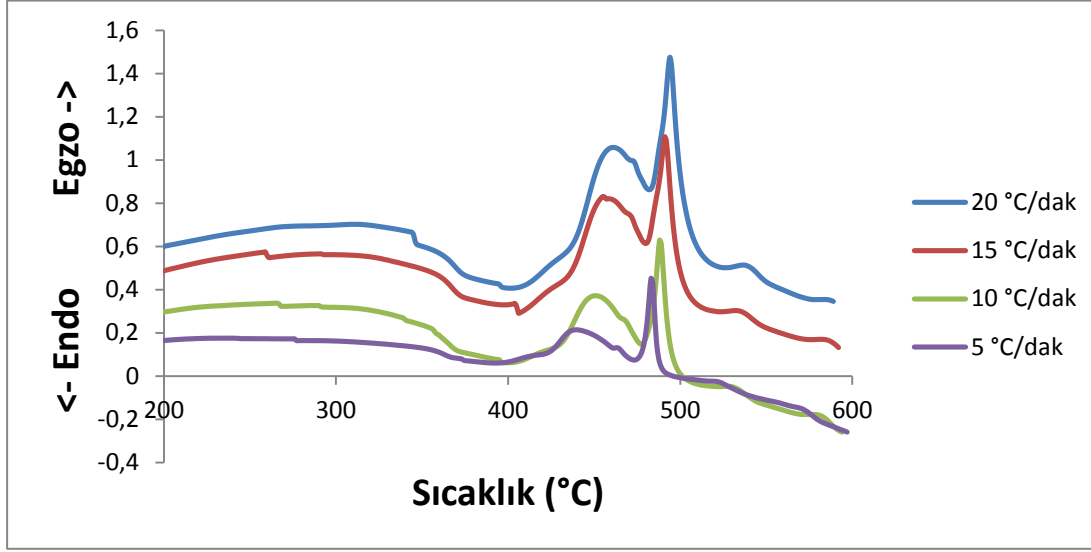
Şekil 4.1 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Şekil 4.1'de görülen DTA grafiğinin verileri çizelge 5.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ camlarına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilmiş cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları

β	T _g	T _{p1}	T _{p2}	T _{p3}	T _{p4}	T _{p5}
5	329	387	413	463	485	518
10	332	392	423	468	492	529
15	334	396	429	471	494	534
20	336	398	433	472	499	536

Şekil 4.2’de %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir.



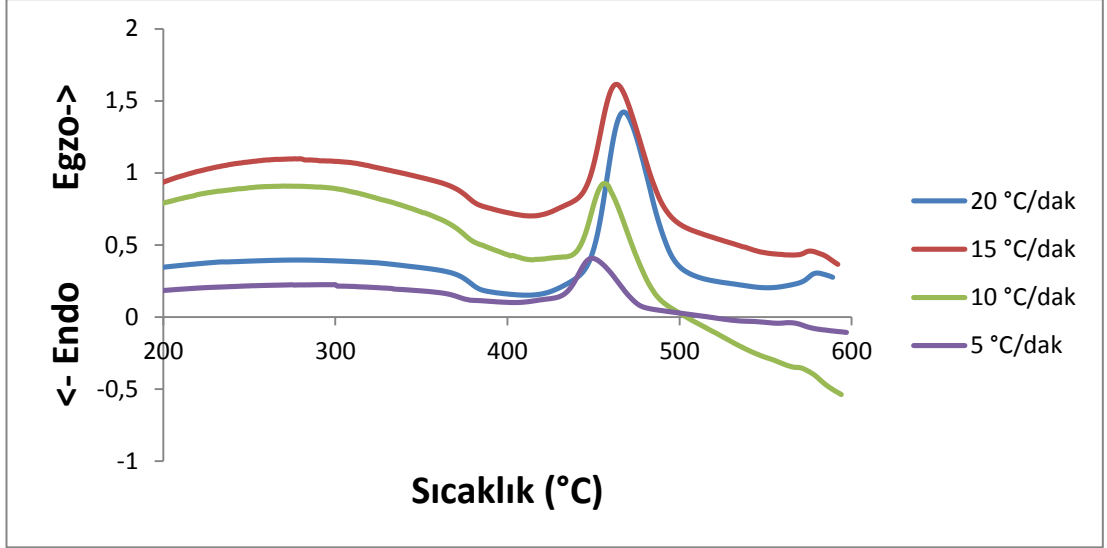
Şekil 4.2 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Şekil 4.2’de görülen DTA grafiğinin verileri çizelge 5.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ camlarına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilmiş cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları

β	T _g	T _{p1}	T _{p2}	T _{p3}	T _{p4}
5	353	440	463	482	552
10	357	451	467	488	530
15	360	457	470	490	536
20	363	460	473	495	538

Şekil 4.3’te %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir.



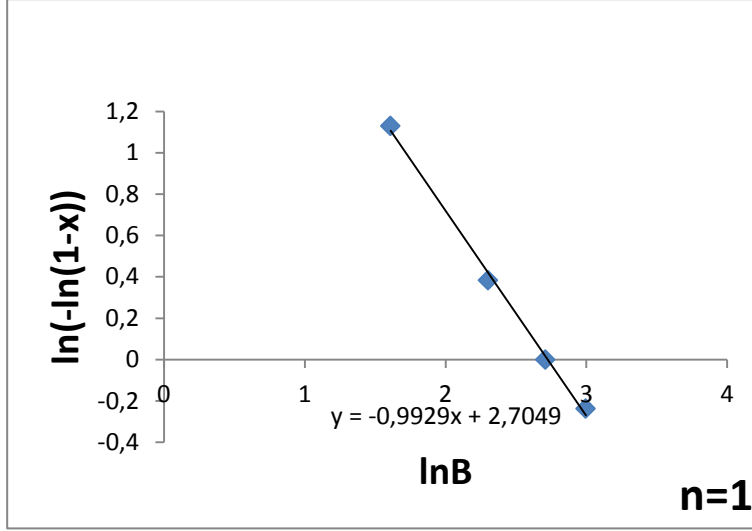
Şekil 4.3 : %17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Şekil 4.3'te görülen DTA grafiğinin verileri çizelge 5.3'de görülmektedir.

Çizelge 4.3 : %17 TiO₂-%83 TeO₂ camlarına ait farklı ısıtma hızlarında elde edilmiş cam geçiş ve kristallenme sıcaklıkları

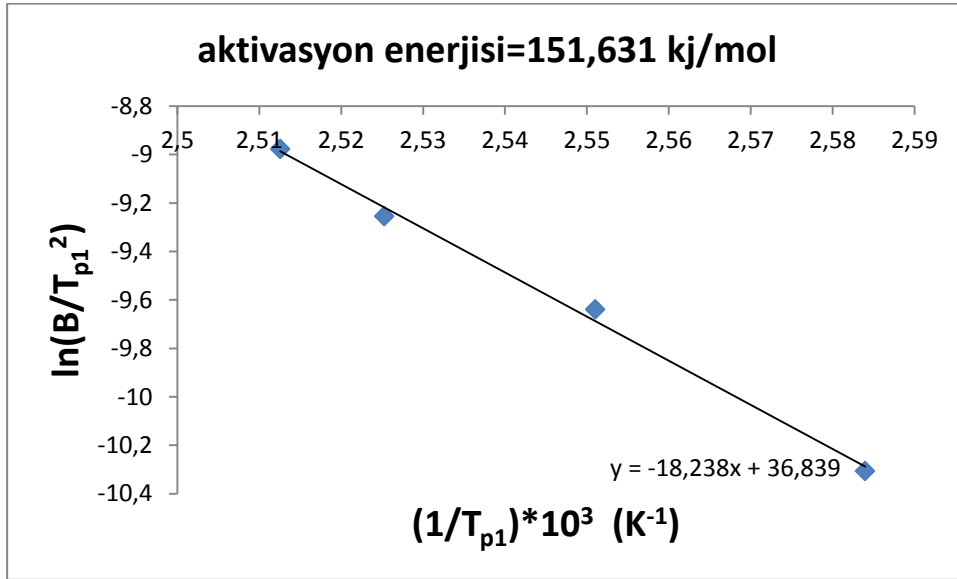
β	T_g	T_{p1}
5	370	449
10	375	456
15	377	463
20	380	468

Daha sonra DTA'lardan elde edilen verilerle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bunun için önce Ozawa denklemi ($\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \ln \beta + \text{sabit}$) yardımıyla avrami sabiti (n) bulunmuş, daha sonra da Kissinger denklemi sayesinde ($\ln(T_p^2 / \beta^n) = mE_A / RT_p + \text{sabit}$) aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

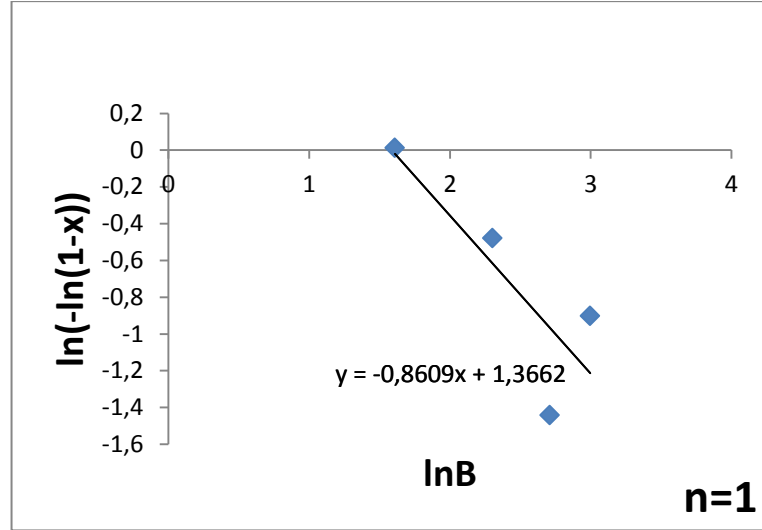


Şekil 4.4 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 1. kristalizasyon pikinin avrami sabiti

Şekil 4.4'ten elde edilen verilerle avrami sabiti 0,9929 bulunmuştur. Hesaplamadaki küçük hatalar göz önüne alındığında bu değerin bire eşit olduğu söylenebilir.

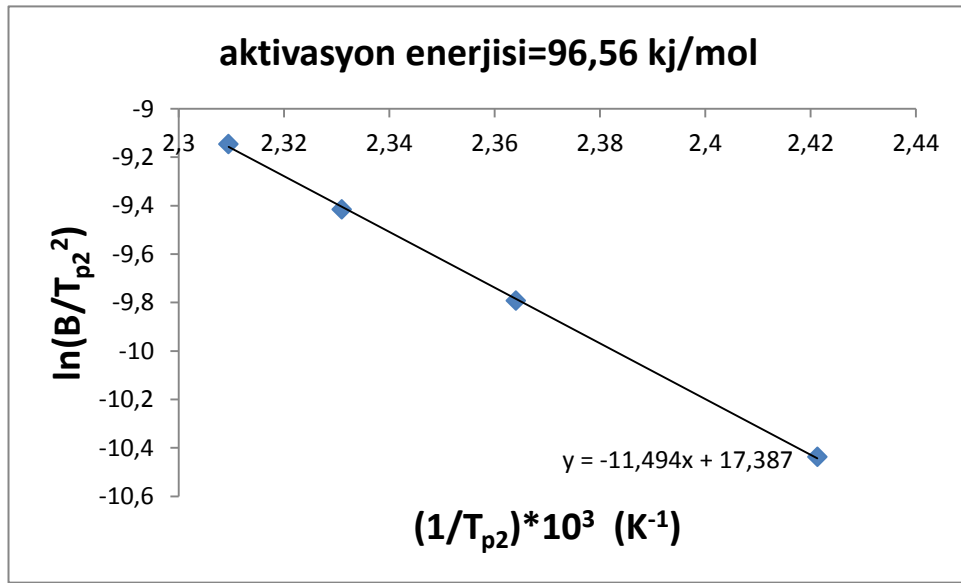


Şekil 4.5 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 1. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması

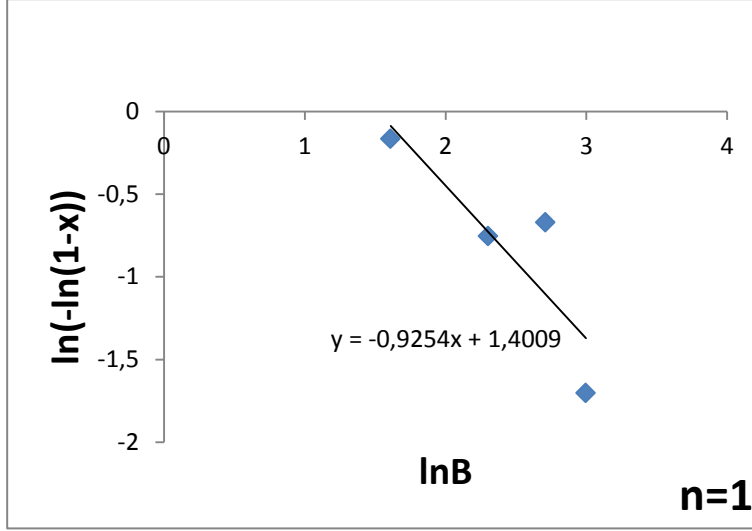


Şekil 4.6 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 2. kristalizasyon pikinin avrami sabiti

Şekil 4.6'dan elde edilen verilerle avrami sabiti 0,8609 bulunmuştur. Hesaplamadaki küçük hatalar göz önüne alındığında bu değerin bire eşit olduğu söylenebilir.

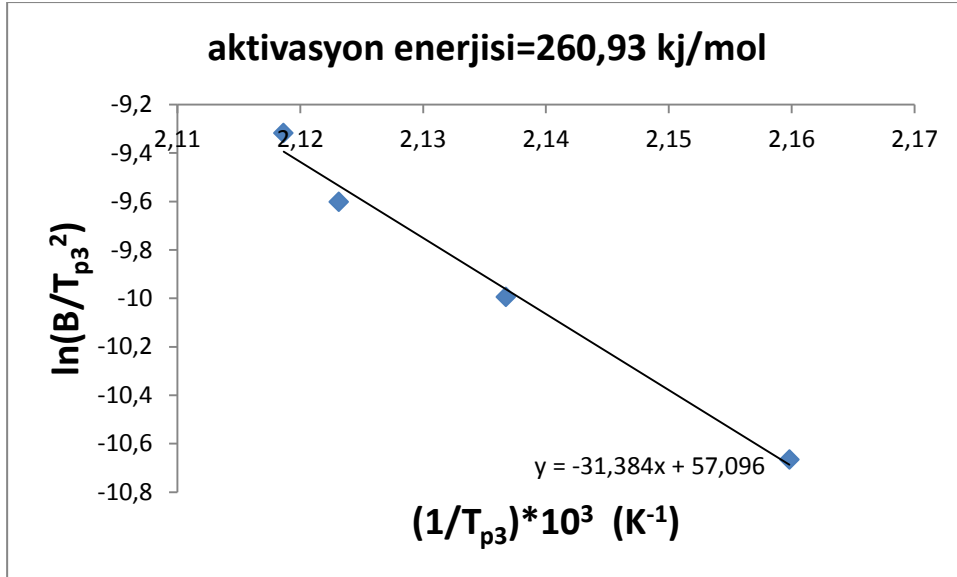


Şekil 4.7 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 2. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması

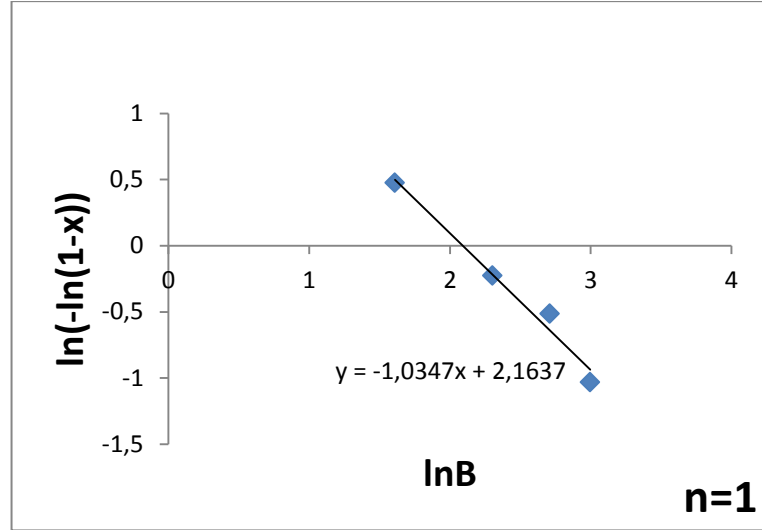


Şekil 4.8 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 3. kristalizasyon pikinin avrami sabiti

Şekil 4.8'den elde edilen verilerle avrami sabiti 0,9254 bulunmuştur. Hesaplamadaki küçük hatalar göz önüne alındığında bu değerin bire eşit olduğu söylenebilir.

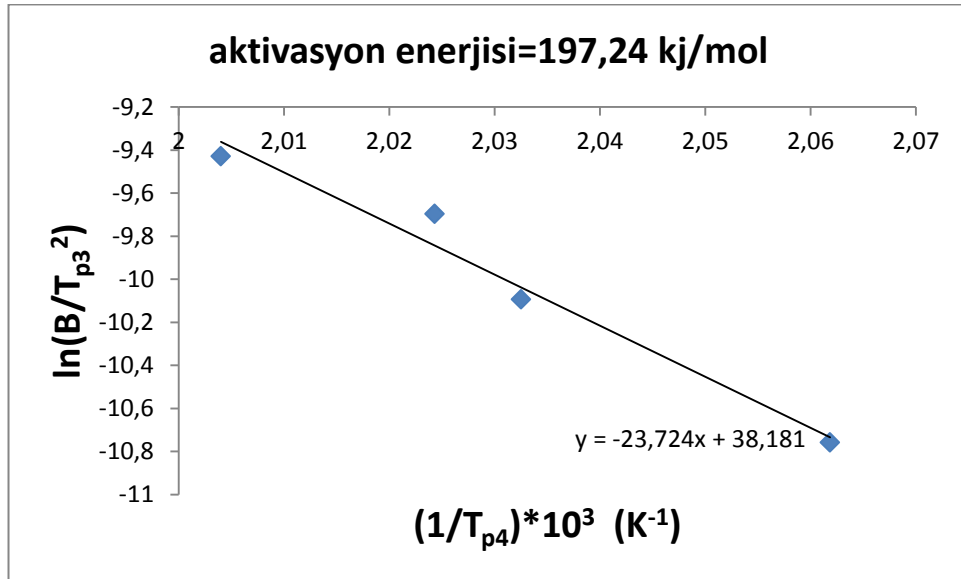


Şekil 4.9 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 3. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması

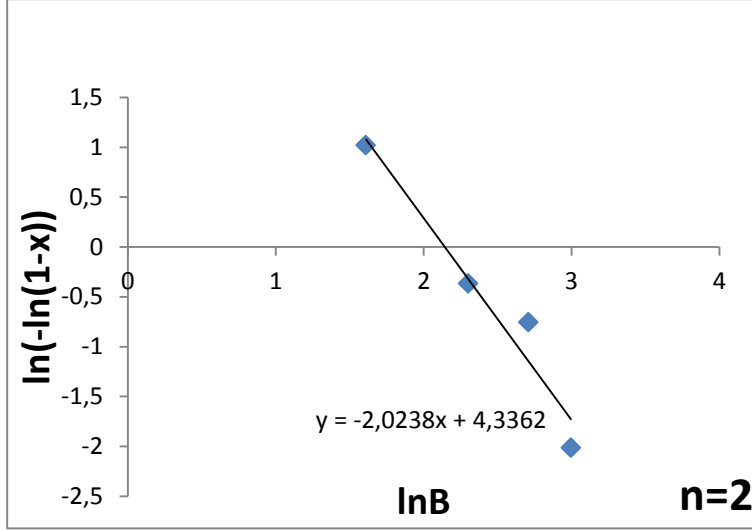


Şekil 4.10 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 4. kristalizasyon pikinin avrami sabiti

Şekil 4.10'dan elde edilen verilerle avrami sabiti 1,0347 bulunmuştur. Hesaplamadaki küçük hatalar göz önüne alındığında bu değer bir eşiğe eşit olduğu söylenebilir.

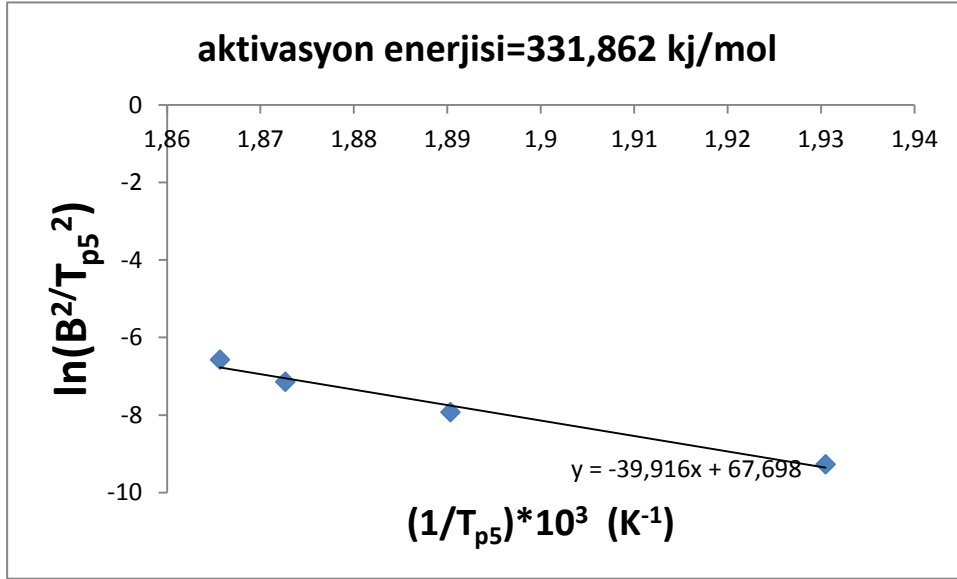


Şekil 4.11 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 4. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması



Şekil 4.12 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 5. kristalizasyon pikinin avrami sabiti

Şekil 4.12'den elde edilen verilerle avrami sabiti 2,0238 bulunmuştur. Hesaplamadaki küçük hatalar göz önüne alındığında bu değerin ikiye eşit olduğu söylenebilir.



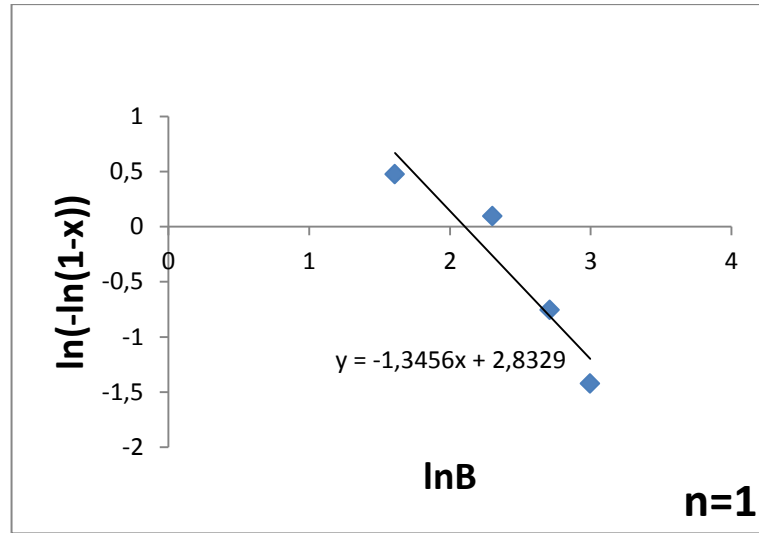
Şekil 4.13 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 5. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması

%10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri tablo halinde çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri

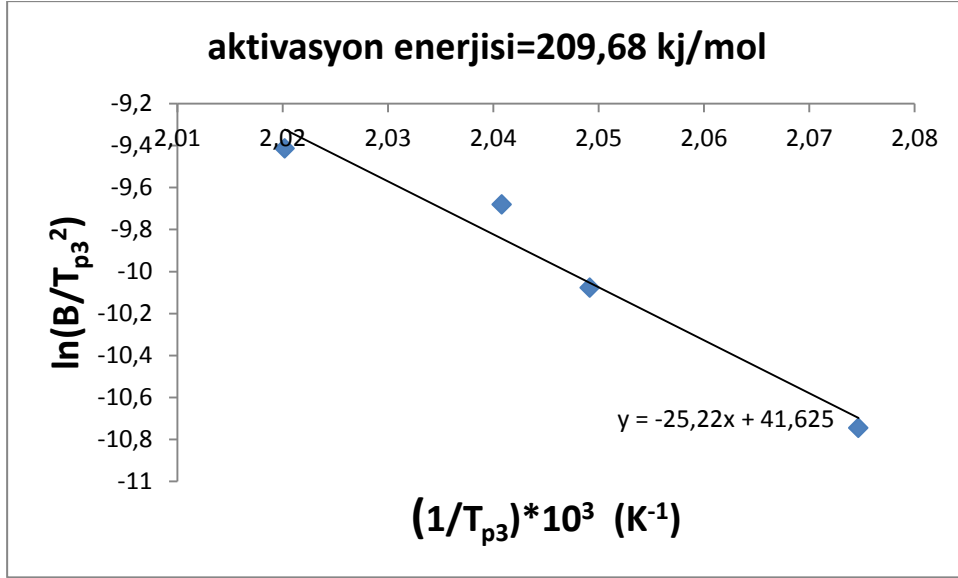
E _{A1}	E _{A2}	E _{A3}	E _{A4}	E _{A5}
151,631	96,56	260,93	197,24	331,862

%15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonuna ait numunelerden 1. ve 2. kristalizasyon piklerinin avrami sabitleri ve aktivasyon enerji değerleri bu numunelere ait egzotermik piklerin birbirleri içerisinde girmeleri sebebiyle hesaplanamamaktadır. Bu sebepten aşağıdaki grafiklerde sadece %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunelerin 3. ve 4. kristalizasyon piklerinin avrami sabitleri ve aktivasyon enerjileri gösterilmektedir.

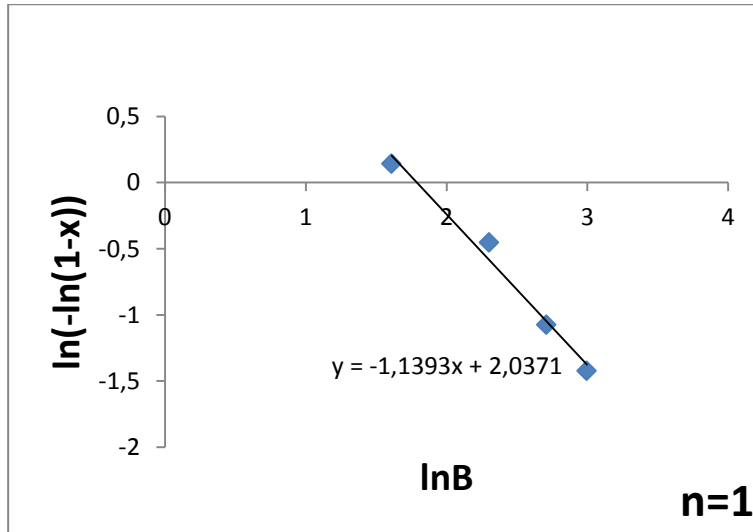


Şekil 4.14 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 3. kristalizasyon pikinin avrami sabiti

Şekil 4.14'ten elde edilen verilerle avrami sabiti 1,3456 bulunmuştur. Hesaplamadaki küçük hatalar göz önüne alındığında bu değer bir e eşit olduğu söylenebilir.

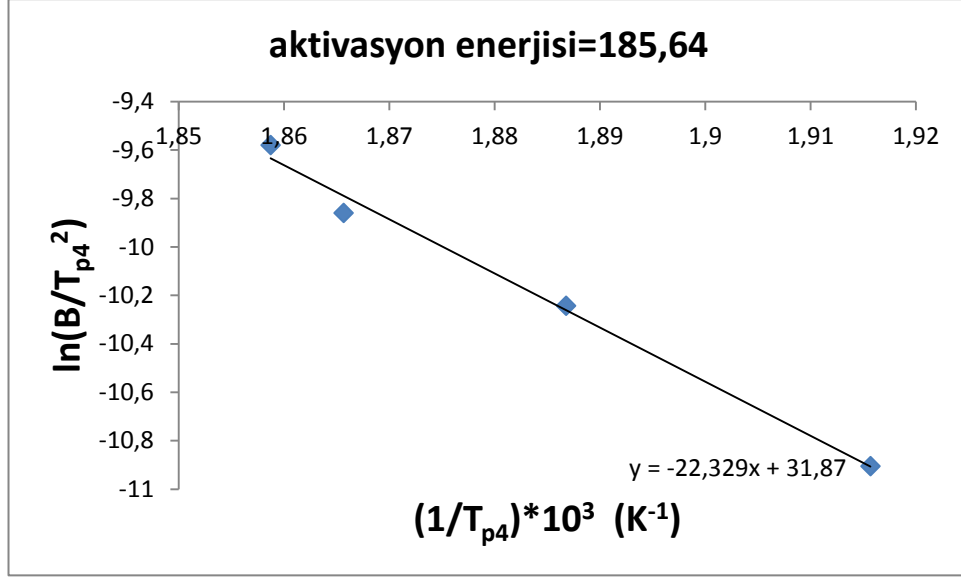


Şekil 4.15 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 3. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması



Şekil 4.16 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 4. kristalizasyon pikinin avrami sabiti

Şekil 4.16'dan elde edilen verilerle avrami sabiti 1,1393 bulunmuştur. Hesaplamadaki küçük hatalar göz önüne alındığında bu değer bir e eşit olduğu söylenebilir.



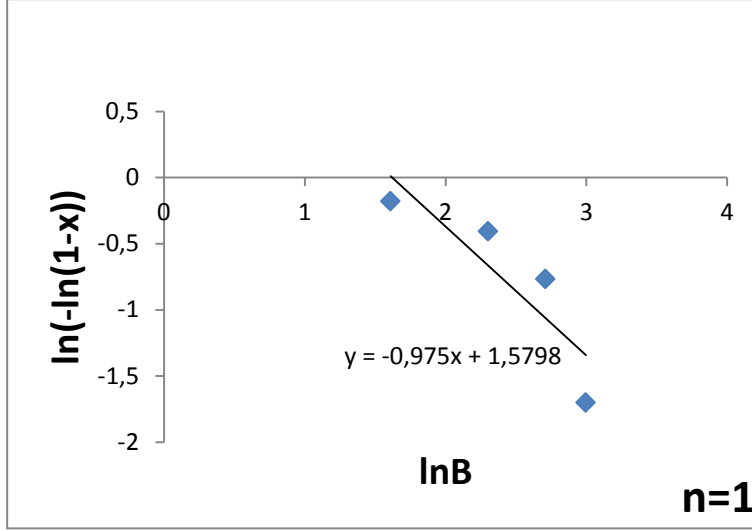
Şekil 4.17 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 4. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması

%15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri tablo halinde çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri

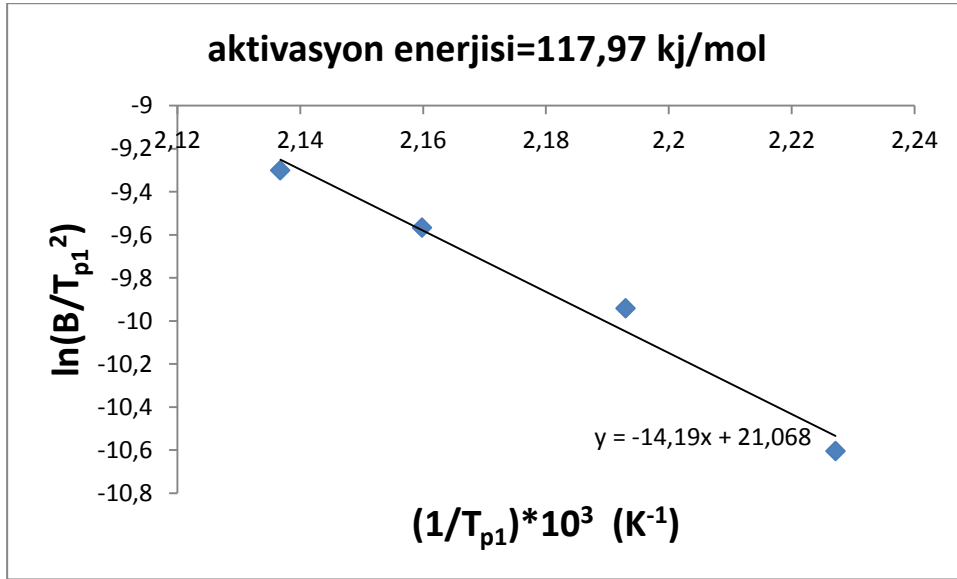
E_{A3}	E_{A4}
209,68	185,64

%17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki numune farklı ısıtma hızlarında DTA eğrilerinde sadece bir egzotermik pik vermiştir. Bu pike ait avrami sabiti ve aktivasyon enerjileri aşağıda çizilen grafikler sayesinde hesaplanmıştır.



Şekil 4.18 : %17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 1. kristalizasyon pikinin avrami sabiti

Şekil 4.18'den elde edilen verilerle avrami sabiti 0,975 bulunmuştur. Hesaplamadaki küçük hatalar göz önüne alındığında bu değerin bire eşit olduğu söylenebilir.



Şekil 4.19 : %17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 1. kristalizasyon pikinin aktivasyon enerjisinin bulunması

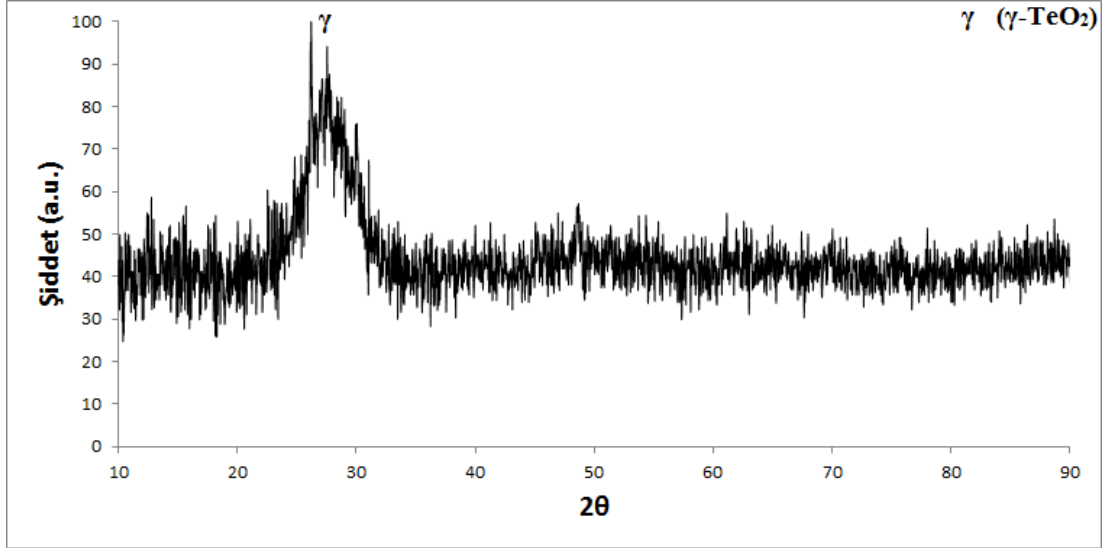
%17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri tablo halinde çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 : %17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki numunenin aktivasyon enerjileri

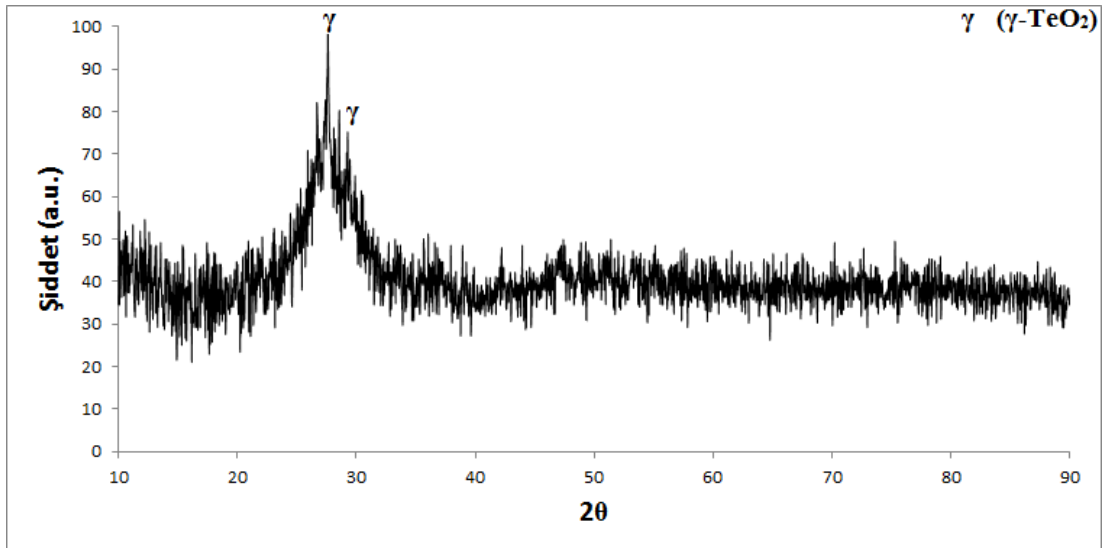
E_{A1}
117,97

4.2. Mikroyapısal Analiz ve İnceleme

Termal analiz sonucu elde edilen ve yapıda meydana gelen kristalizasyonları simgeleyen egzotermik reaksiyonların temsil ettiği kristalin fazları karakterize etmek amacıyla, %90 mol TeO₂ +%10 mol TiO₂, %85 mol TeO₂ +%15 mol TiO₂, %83 mol TeO₂ +%17 mol TiO₂ kompozisyonları XRD'ye tabi tutulmuştur.

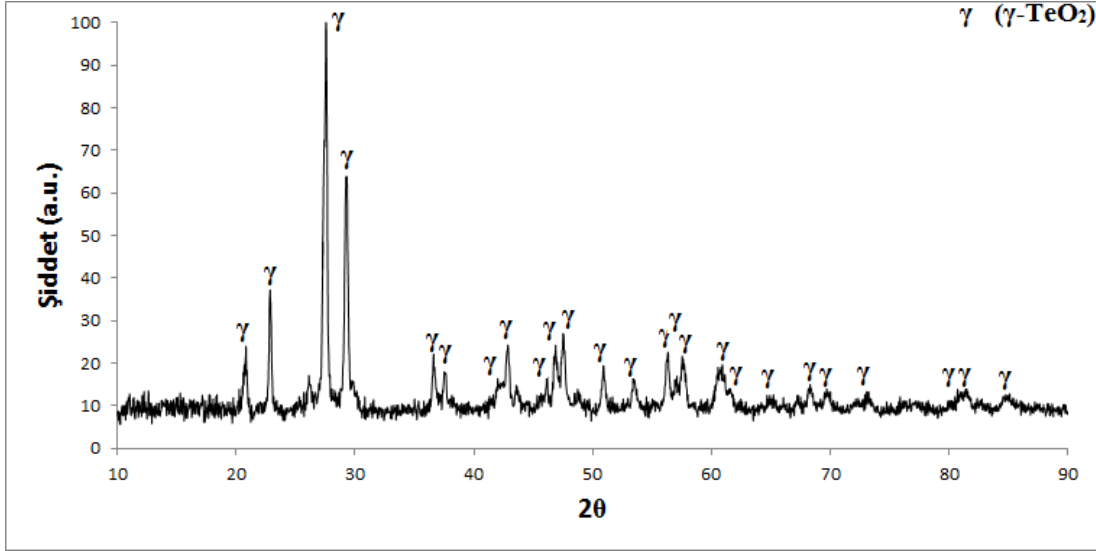


Şekil 4.20 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki ısıtılmış numunenin XRD sonucu



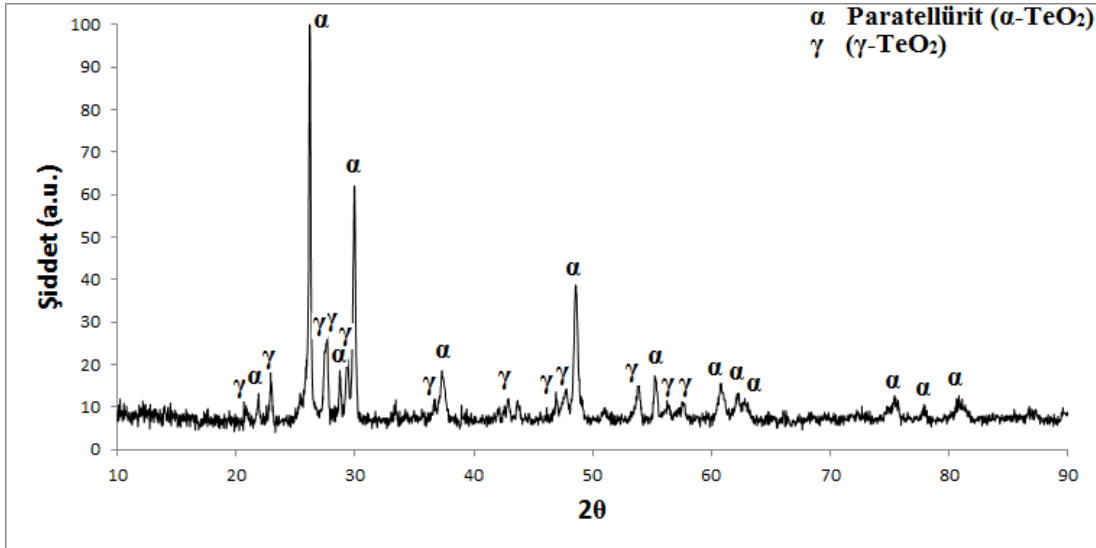
Şekil 4.21 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 404°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu

%10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 404°C’de ısıtılmış numunenin XRD’si aynı bileşimdeki ısıtılmamış numuneyle çok büyük benzerlik gösterse de ufak ufak γ -TeO₂ yapısı oluşmaya başladığı söylenebilir.



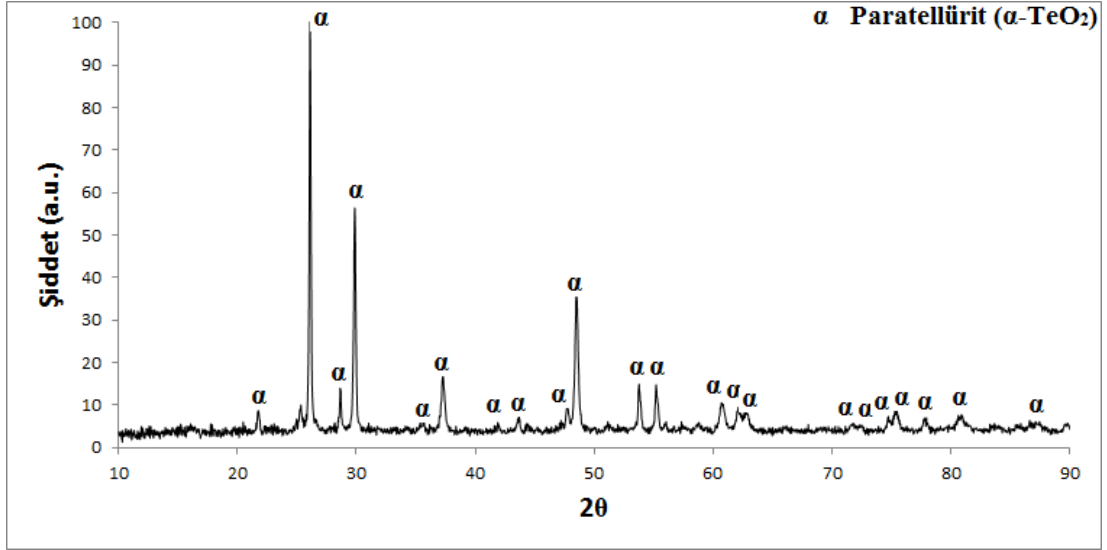
Şekil 4.22 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 457°C’de ısıtılmış numunenin XRD sonucu

%10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 457°C’de ısıtılmış numunenin XRD sonucunda artık γ -TeO₂ yapısı bütün yapıda gözleniyor



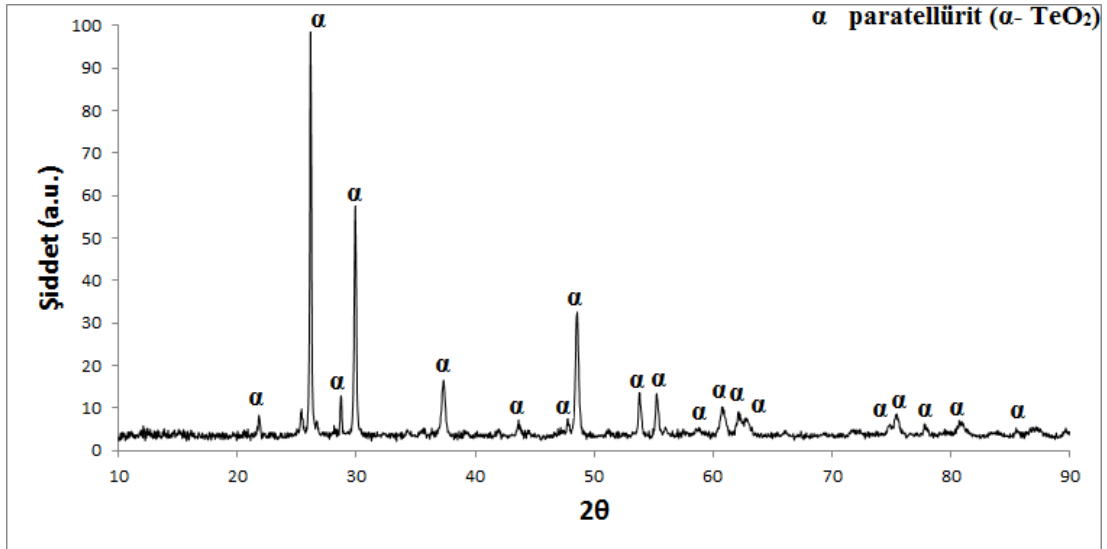
Şekil 4.23 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 482°C’de ısıtılmış numunenin XRD sonucu

%10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 482°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucunda 457°C'de ısıtılmış numunenin yapısında görülen γ -TeO₂'in yavaş yavaş α -TeO₂'ye döndüğü anlaşılıyor.



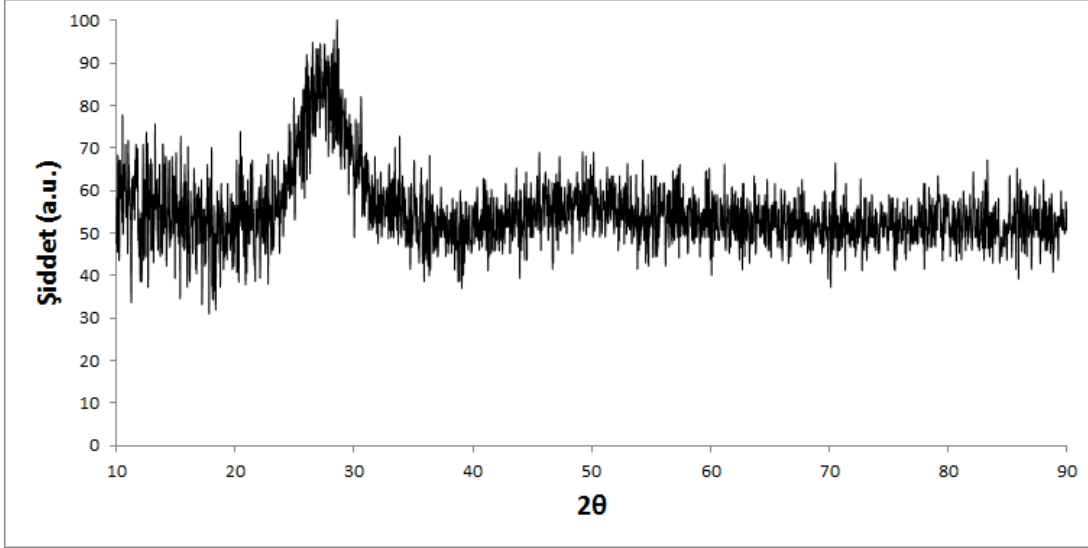
Şekil 4.24 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 509°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu

%10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 509°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucunda γ -TeO₂'in tamamen paratellürit yapısına döndüğü anlaşılıyor.



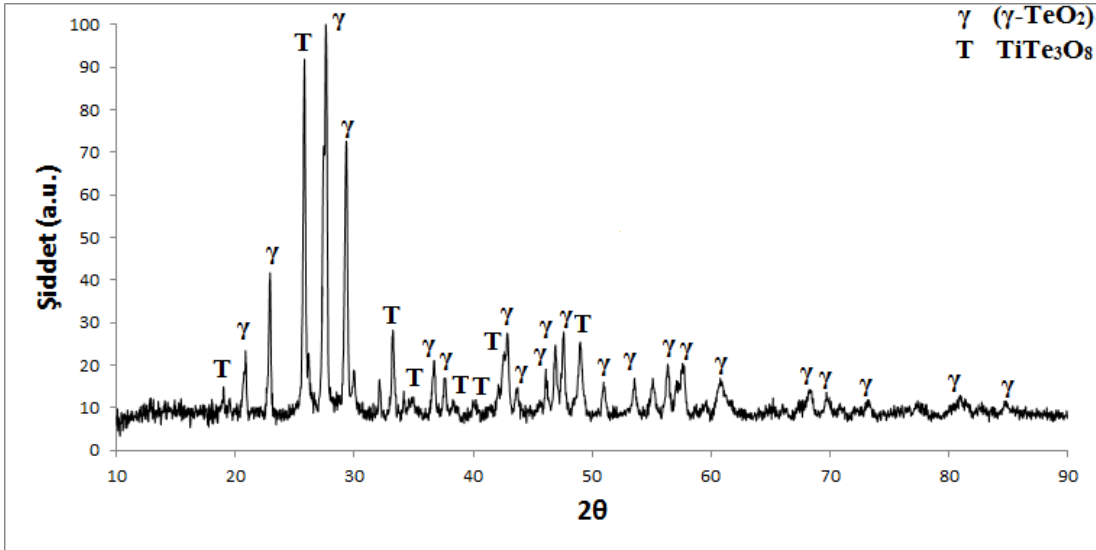
Şekil 4.25 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 546°C'de ısıtılmış numunenin XRD sonucu

%10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 546°C'de ısıtılmış numunede sadece paratellürit kristallenmesi görülüyor.



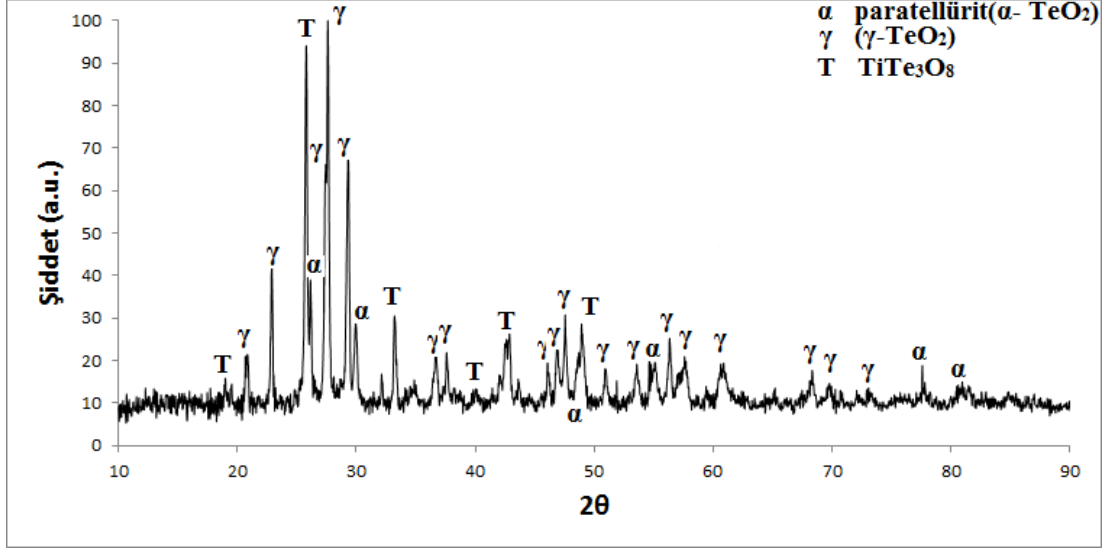
Şekil 4.26 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki ısılsı işlemşiz numunenin XRD sonucu

%15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki ısılsı işlem görmemiş numunenin XRD'sinde tam bir amorf yapı görölmekte ve bu da cam fazına işaret etmektedir.



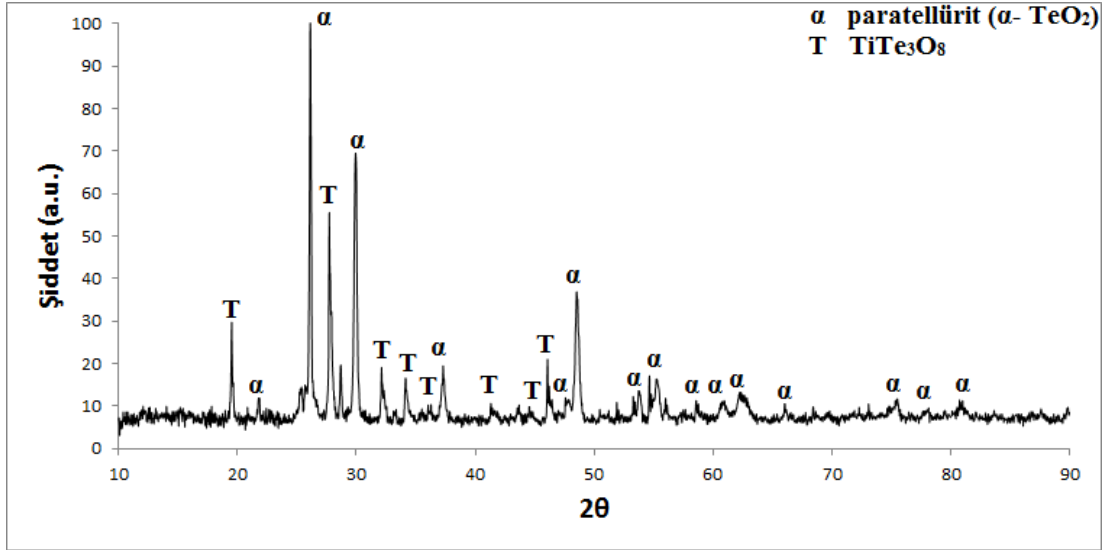
Şekil 4.27 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 465°C'de ısılsı işlem görmüş numunenin XRD sonucu

%15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 465°C'de ısılsı işlem görmüş numunede baskın γ-TeO₂ in yanında TiTe₃O₈ bileşiiği görölüyor.



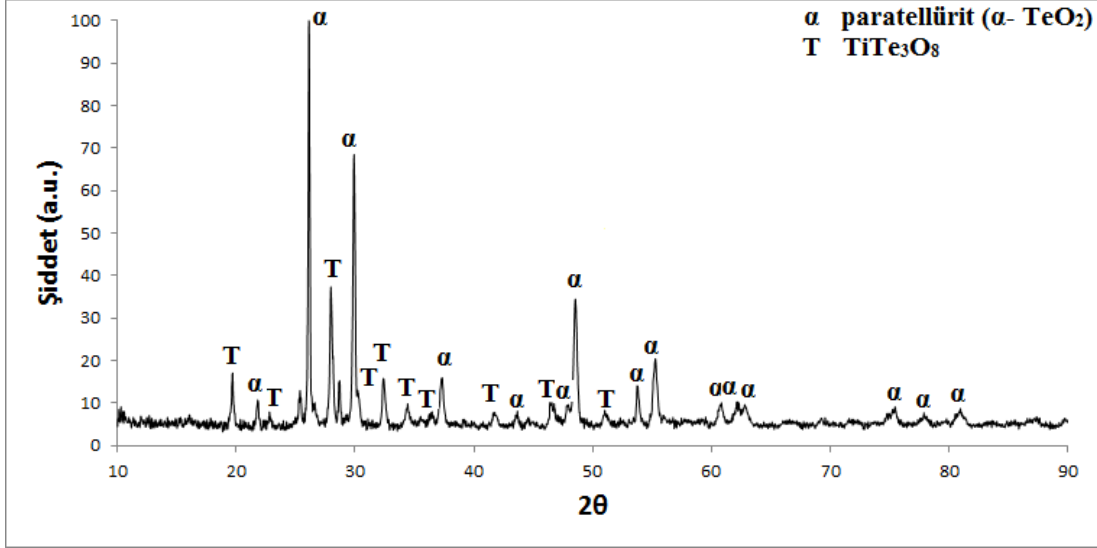
Şekil 4.28 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 480°C’de ısıl işlem görmüş numunenin XRD sonucu

%15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 480°C’de ısıl işlem görmüş numunede γ-TeO₂ yapısı hala etkin olarak görülmekle beraber α-TeO₂ yapısına dönüşüyor ve TiTeO₃ bileşiği yapısı varlığını koruyor.



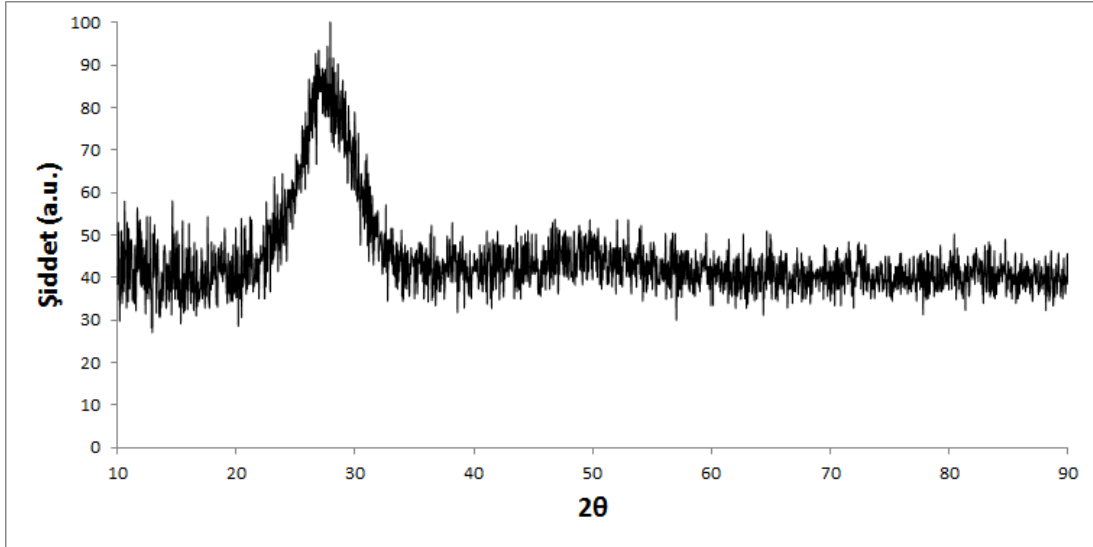
Şekil 4.29 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 508°C’de ısıl işlem görmüş numunenin XRD sonucu

%15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 508°C’de ısıl işlem görmüş numunede artık paratellürit baskın ve γ-TeO₂ tamamen yok olmuş durumda.



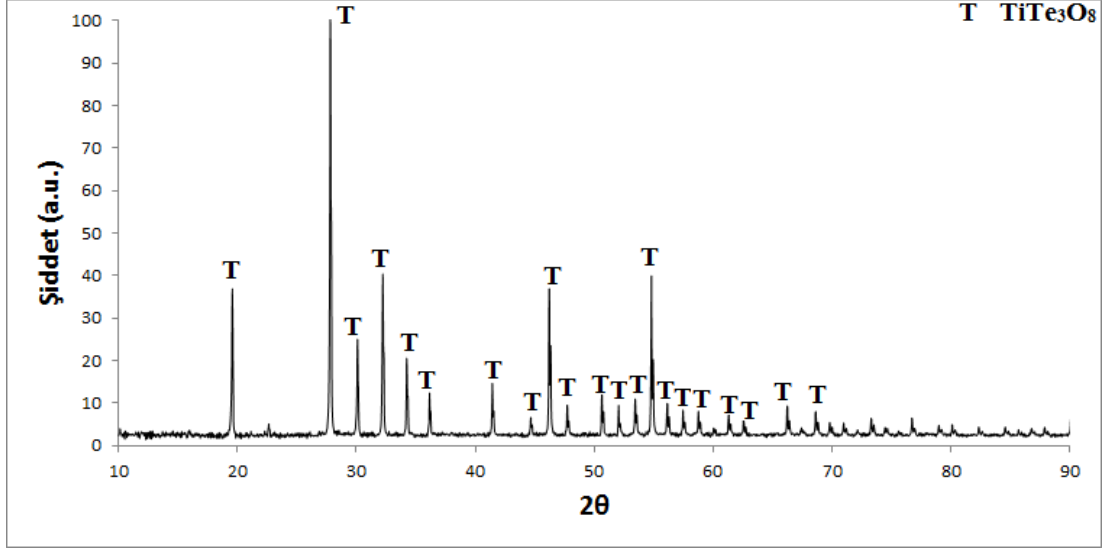
Şekil 4.30 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 552°C’de ısıtılmış numunenin XRD sonucu

%15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 552°C’de ısıtılmış numunenin XRD sonucuna göre yapıda sadece paratellürit ve TiTeO₃ bileşiği var.



Şekil 4.31 : %17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki ısıtılmamış numunenin XRD sonucu

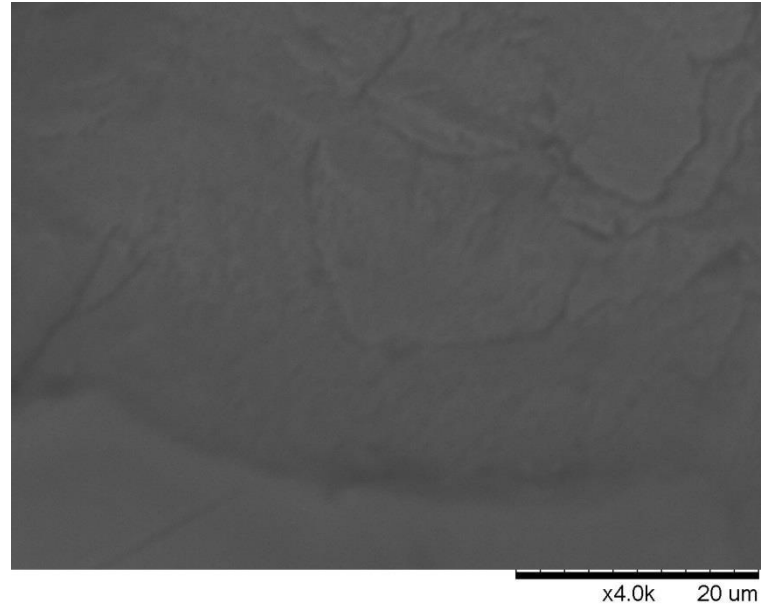
%17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki ısıtılmamış numunenin XRD’inde tam bir amorf yapı görülmekte ve bu da cam fazına işaret etmektedir.



Şekil 4.32 : %17 TiO_2 -%83 TeO_2 kompozisyonundaki 514°C 'de ısıl işlem görmüş numunenin XRD sonucu

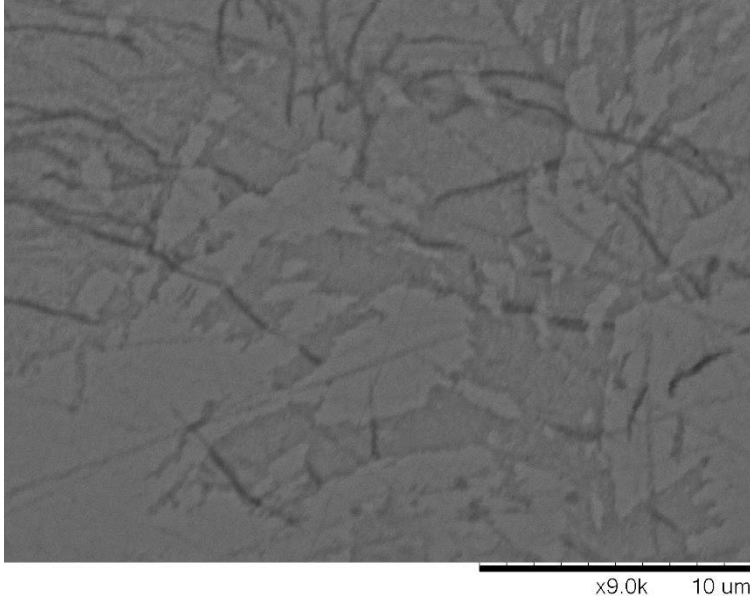
%17 TiO_2 -%83 TeO_2 kompozisyonundaki 514°C 'de ısıl işlem görmüş numunede sadece TiTeO_3 bileşiği görülmektedir.

XRD analizlerinden sonra mikroyapısal analiz için numuler SEM'de incelenmiştir.



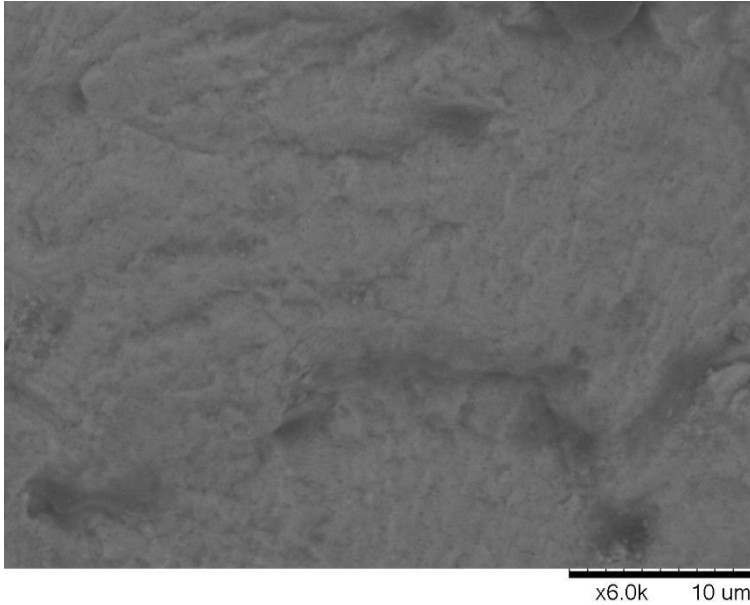
Şekil 4.33 : %10 TiO_2 -%90 TeO_2 457°C 'de ısıl işlem uygulanmış numunenin x4000 SEM görüntüsü

Şekil 4.33'te görülen %10 TiO₂-%90 TeO₂ bileşimindeki 457°C'de ısıl işlem uygulanmış numunenin 4000 büyütmedeki SEM görüntüsünde γ -TeO₂ yapısı görülmektedir. Görüntünün çok net olmamasıyla beraber bu bölgeden alınan EDS'de çok düşük oranlarda titanyum görülmektedir.



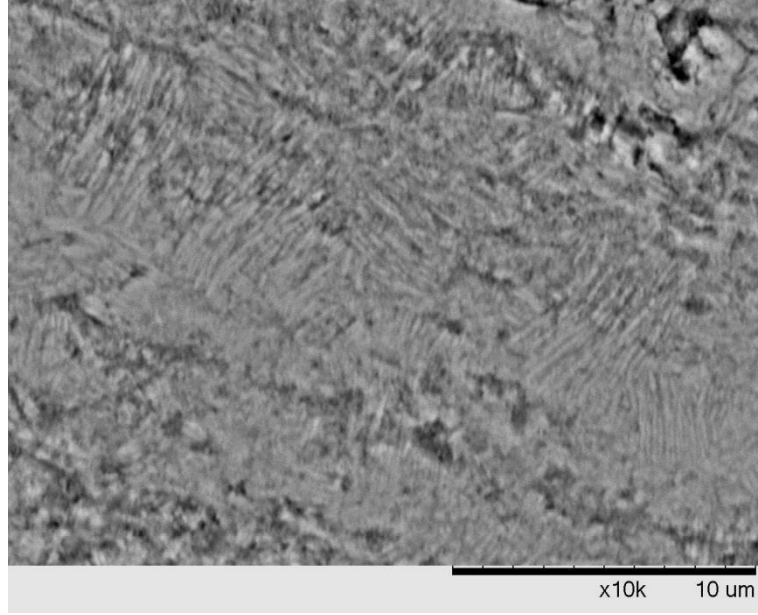
Şekil 4.34 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ 482°C'de ısıl işlem uygulanmış numunenin x9000 SEM görüntüsü

Şekil 4.34 'te görülen %10 TiO₂-%90 TeO₂ bileşimindeki 482°C'de ısıl işlem uygulanmış numunenin 9000 büyütmesindeki SEM görüntüsünde α -TeO₂ ve γ -TeO₂ yapısı görülmektedir. Bölgeden alınan EDS ölçümü bunu kanıtlamaktadır.



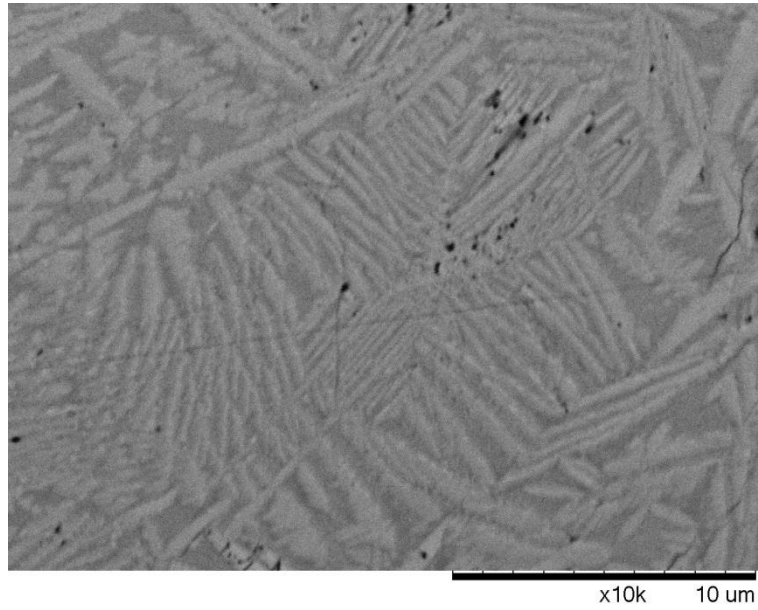
Şekil 4.35 : %10 TiO₂-%90 TeO₂ 509°C'de ısıl işlem uygulanmış numunenin x6000 SEM görüntüsü

Şekil 4.35 'te görülen % 10 TiO₂-%90 TeO₂ bileşimindeki 509°C'de ısıtılmış numunenin 9000 büyütmesindeki SEM görüntüsünde α-TeO₂ yapısı görülmektedir. Bölgeden alınan EDS ölçümünde titanyum yapısı çok az miktarda bulunmaktadır.

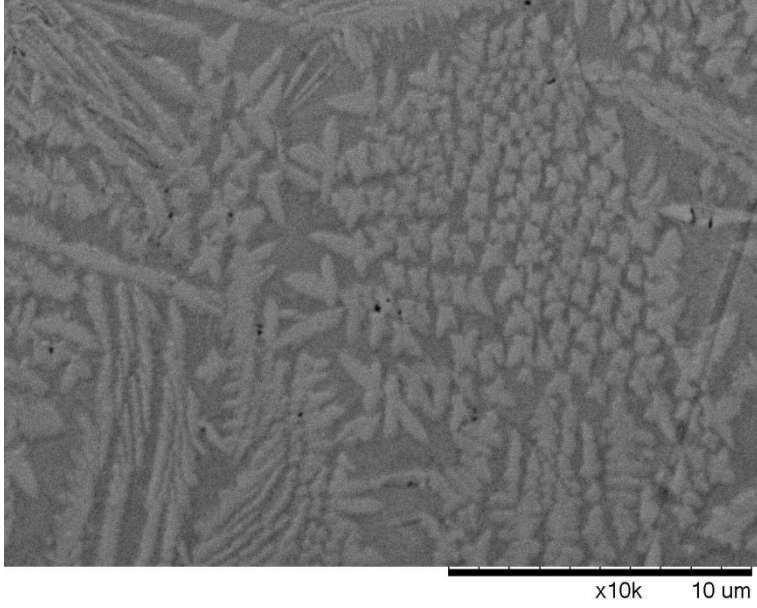


Şekil 4.36 : % 15 TiO₂-%85 TeO₂ 465°C'de ısıtılmış numunenin x10000 SEM görüntüsü

Şekil 4.36 'te görülen % 15 TiO₂-%85 TeO₂ bileşimindeki 465°C'de ısıtılmış numunenin 10000 büyütmesindeki SEM görüntüsünde kristal tellür dioksit yapısı görülmektedir.

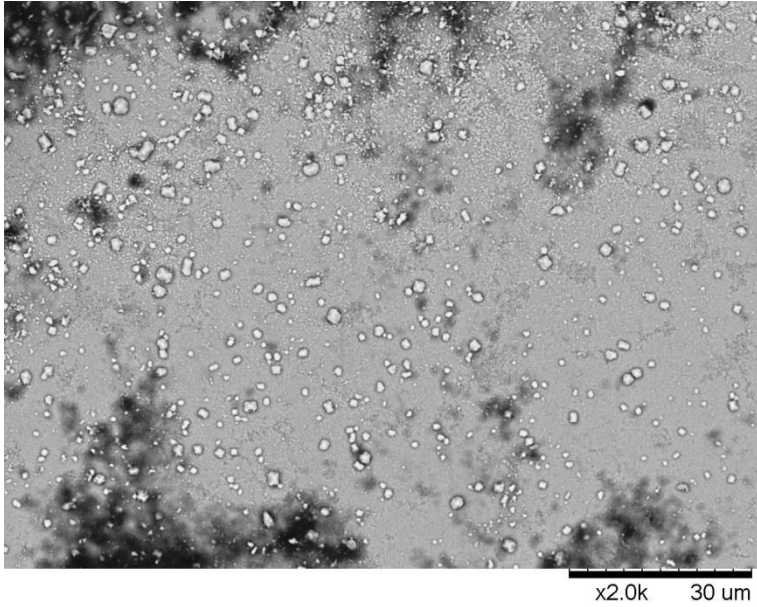


Şekil 4.37 : % 15 TiO₂-%85 TeO₂ 480°C'de ısıtılmış numunenin x10000 SEM görüntüsü



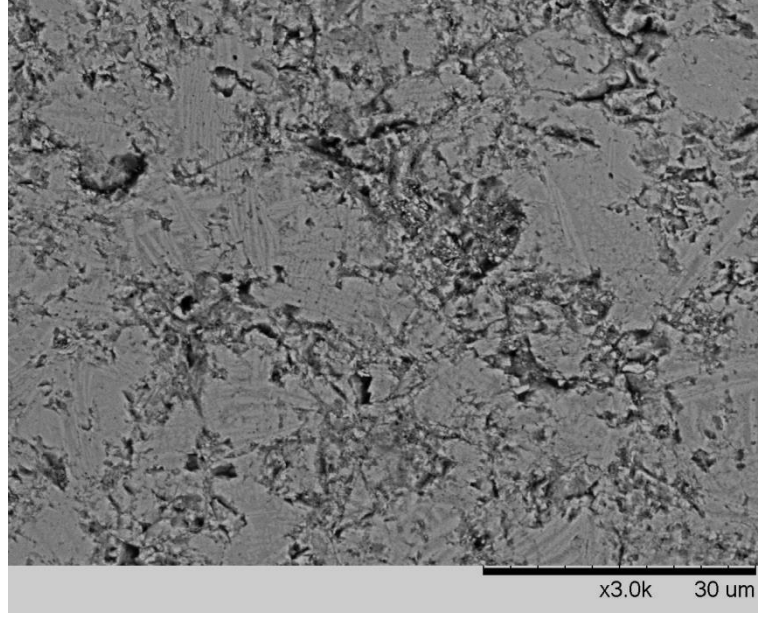
Şekil 4.38 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ 480°C’de ısıtılmış numunenin x10000 SEM görüntüsü

Şekil 4.37 ve şekil 4.38 ‘de görülen %15 TiO₂-%85 TeO₂ bileşimindeki 480°C’de ısıtılmış numunenin 10000 büyütmesindeki iki SEM görüntüsünde kristal tellür dioksit yapısı açık bir şekilde görülmektedir.

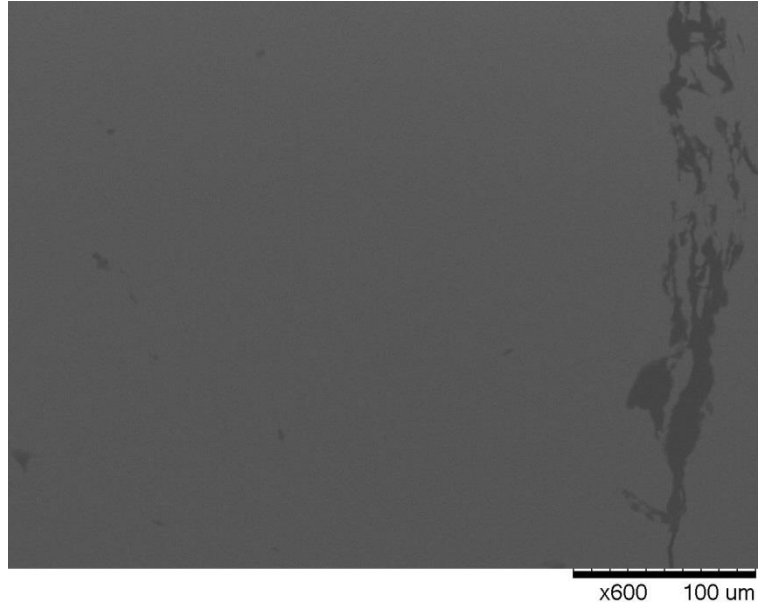


Şekil 4.39 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ 552°C’de ısıtılmış numunenin x2000 SEM görüntüsü

Şekil 4.39 ‘da görülen %15 TiO₂-%85 TeO₂ bileşimindeki 552°C’de ısıtılmış numunenin 2000 büyütmesindeki SEM görüntüsünde görülen beyaz noktalar TiTeO₃ yapısını göstermektedir. EDS sonuçları bu görüşü doğrulamaktadır.



Şekil 4.40 : %15 TiO₂-%85 TeO₂ 552°C’de ısıtılmış numunenin x3000 SEM görüntüsü



Şekil 4.41 : %17 TiO₂-%83 TeO₂ 514°C’de ısıtılmış numunenin x600 SEM görüntüsü

Şekil 4.41 ‘de görülen %17 TiO₂-%83 TeO₂ bileşimindeki 514°C’de ısıtılmış numunenin 600 büyütmesindeki SEM görüntüsünde hiçbir kristallenme yapısı görülmemiştir. XRD sonuçlarına göre bu kompozisyonda sadece TiTeO₃ bileşiği bulunmaktadır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Çalışmamızda farklı kompozisyonlarda sentezlediğimiz $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ 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 tavlınmış farklı kompozisyonlardaki numunelerdeki fazlar araştırılmıştır.

Kristallenmiş numunelerin mikroyapısal görünüm ve özellikleri hakkında detaylı bilgi sahibi olabilmek için taramalı elektron mikroskobu aracılığı ile gözlenmiştir. Yapılan termal analiz çalışmaları sonucunda;

%10 TiO_2 -%90 TeO_2 kompozisyonundaki numunelerin 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızlarında her ısıtma hızında 5'er ekzotermik pik verdiği görülmüştür. Bu piklerin gözlemlendiği sıcaklıklar;

5°C/dak ısıtma hızında 387, 413, 463, 485, 518°C dir. Ayrıca bu ısıtma hızında 329°C'de cam geçişi gözlemlenmiştir.

10°C/dak ısıtma hızında 392, 423, 468, 492, 529°C dir. Ayrıca bu ısıtma hızında 332°C'de cam geçişi gözlemlenmiştir.

15°C/dak ısıtma hızında 396, 429, 471, 494, 534°C dir. Ayrıca bu ısıtma hızında 334°C'de cam geçişi gözlemlenmiştir.

20°C/dak ısıtma hızında 398, 433, 472, 499, 536°C dir. Ayrıca bu ısıtma hızında 336°C'de cam geçişi gözlemlenmiştir.

%15 TiO_2 -%85 TeO_2 kompozisyonundaki numuneler ise 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızlarında her ısıtma hızında 4'er ekzotermik pik vermiştir. Bu piklerin gözlemlendiği sıcaklıklar;

5°C/dak ısıtma hızında 440, 463, 482, 522°C dir. Ayrıca bu ısıtma hızında 353°C’de cam geçişi gözlemlenmiştir.

10°C/dak ısıtma hızında 451, 467, 488, 530°C dir. Ayrıca bu ısıtma hızında 357°C’de cam geçişi gözlemlenmiştir.

15°C/dak ısıtma hızında 457, 470, 490, 536°C dir. Ayrıca bu ısıtma hızında 360°C’de cam geçişi gözlemlenmiştir.

20°C/dak ısıtma hızında 460, 473, 495, 538°C dir. Ayrıca bu ısıtma hızında 363°C’de cam geçişi gözlemlenmiştir.

%17TiO₂-%83TeO₂ kompozisyonundaki numunelerde 5, 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızlarında her ısıtma hızında sadece tek ekzotermik pik görülmüştür. Bu piklerin gözlemlendiği sıcaklıklar;

5°C/dak ısıtma hızında 449°C, cam geçiş sıcaklığı 370°C’dir.

10°C/dak ısıtma hızında 456°C, cam geçiş sıcaklığı 375°C’dir.

15°C/dak ısıtma hızında 463°C, cam geçiş sıcaklığı 377°C’dir.

20°C/dak ısıtma hızında 468°C, cam geçiş sıcaklığı 380°C’dir.

Bu verilerden anlaşılacağı üzere cam geçiş sıcaklığı her kompozisyon için kendi içinde ısıtma hızlarıyla doğru orantılı olarak arttığı gibi eklenen TiO₂ ile de artmaktadır. Yani TiO₂’nin cam geçiş sıcaklığını artırıcı etkisi vardır.

Literatürde %15TiO₂-%85TeO₂ çalışılmış başka bir örnekte cam geçiş sıcaklıkları 10, 15, 20 °C/dak ısıtma hızları için 354, 358, 363°C olarak verilmiştir [46]. Bu değerler çalışmamızdaki değerlerle benzerlik göstermektedir. Yine aynı çalışmada üç adet egzotermik pik görülmektedir. Bu piklerin ilki bu çalışma ile uygunluk göstermekle beraber diğer piklerde kaymalar gözlemlenmektedir.

TeO₂-TiO₂ sisteminin cam geçiş sıcaklığı değerleri literatürdeki bazı diğer sistemlerle karşılaştırılırsa;

TeO₂-CdF₂, TeO₂-V₂O₅, TeO₂-K₂O, TeO₂-CdO cam geçiş sıcaklığı değerlerinden yüksek [2,14,17,47],

TeO₂-BaO cam geçiş sıcaklıklarından düşük [49],

TeO₂-WO₃, TeO₂-Nb₂O₅, TeO₂-GeO₂, TeO₂-B₂O₃ değerlerine benzer değerlere sahiptir [33,48,41, 50].

DTA grafiklerinden elde edilen veriler vasıtasıyla ve Kissenger, Osawa denklemleri yardımıyla üç farklı kompozisyondaki kristalizasyon piklerindeki avrami sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sonuçlar şu şekildedir;

%10TiO₂-%90TeO₂ kompozisyonundaki numune için

- 1.kristalizasyon pikinin avrami sabiti 1, aktivasyon enerjisi 151,631 kJ/mol
- 2.kristalizasyon pikinin avrami sabiti 1, aktivasyon enerjisi 96,56 kJ/mol
- 3.kristalizasyon pikinin avrami sabiti 1, aktivasyon enerjisi 260,93 kJ/mol
- 4.kristalizasyon pikinin avrami sabiti 1, aktivasyon enerjisi 197,24 kJ/mol
- 5.kristalizasyon pikinin avrami sabiti 2, aktivasyon enerjisi 331,862 kJ/mol

%15TiO₂-%85TeO₂ kompozisyonundaki numunenin 1. Ve 2. Kristalizasyon pikleri birbirleri içerisine girdikleri için pik sınırları ayırt edilememekte ve buna bağlı olarak avrami sabiti ve aktivasyon enerjileri hesaplanamamaktadır.

%15TiO₂-%85TeO₂ kompozisyonundaki numune için

- 3.kristalizasyon pikinin avrami sabiti 1, aktivasyon enerjisi 209,68 kJ/mol
- 4.kristalizasyon pikinin avrami sabiti 1, aktivasyon enerjisi 185,64 kJ/mol

%17TiO₂-%83TeO₂ kompozisyonundaki numune için

- 1.kristalizasyon pikinin avrami sabiti 1, aktivasyon enerjisi 117,97 kJ/mol

Bu sonuçlardan anlaşılacağı gibi %10TiO₂-%90TeO₂ kompozisyonundaki numune'nin 5. Kristalizasyon pikinde tek boyutlu kristalizasyon diğer bütün örneklerde ise yüzey kristalizasyonu vardır.

Literatürde;

%15WO₃-%85TeO₂ sisteminin avrami sabitleri 1 ve 4 bulunmuştur. Buna bağlı olarak aktivasyon enerjileri 265,5 kJ/mol ve 258,6 kJ/mol bulunmuştur[48,33].

BaO-TeO₂ sisteminin aktivasyon enerjileri %5,10,15 20 molar oranları için 511, 581.8, 475, 539.6, 422.6, 483.5, 380, 446.4 5 kJ/mol bulunmuştur..Bu sistemde DTA sonuçları iki pik vermiştir [49].

GeO₂-TeO₂ sisteminde aktivasyon enerjileri %10, 20, 30 molar oranları için 202, 226, 180, 210, 243, 172, 232, 224 kJ/mol bulunmuştur. Bu sistemde bütün avrami sabitleri 3'tür. Buda hacimsel kristalizasyona işaret eder. Bu sistemin DTA eğrisinde %30'luk numune 4 pik verirken diğerleri 2 pik vermiştir [51].

TeO₂- Nb2O5 sisteminde avrami sabitleri %5, 10, 15,20 molar oranları için 2, 1, 1, 2 olarak bulunmuştur. Buna bağlı aktivasyon enerjileri değerleri 405.36, 302.15, 519.37, 353.61 kJ/mol bulunmuştur [50].

Isıl işleme tabi tutulmuş farklı kompozisyonlardaki numunler XRD tekniği kullanılarak incelenmiş yapılarda bulunan fazlar tespit edilmiştir;

% 10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 404°C’de ısıl işlem görmüş numunede az miktarda γ -TeO₂ yapısı vardır.

% 10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 457°C’de ısıl işlem görmüş numunenin γ -TeO₂ yapısı gözleniyor.

% 10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 482°C’de ısıl işlem görmüş numunede γ -TeO₂’in yavaş yavaş α -TeO₂’ye döndüğü anlaşılıyor.

% 10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 509°C’de ısıl işlem görmüş numunede γ -TeO₂’in tamamen paratellürit yapısına döndüğü anlaşılıyor.

% 10 TiO₂-%90 TeO₂ kompozisyonundaki 546°C’de ısıl işlem görmüş numunede sadece paratellürit kristallenmesi görülüyor.

% 15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 465°C’de ısıl işlem görmüş numunede baskın γ -TeO₂ in yanında TiTe₃O₈ bileşiği görülüyor.

% 15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 480°C’de ısıl işlem görmüş numunede γ -TeO₂ yapısı hala etkin olarak görülmekle beraber α -TeO₂ yapısına dönüşüyor ve TiTeO₃ bileşiği varlığını koruyor.

% 15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 508°C’de ısıl işlem görmüş numunede artık paratellürit baskın ve γ -TeO₂ tamamen yok olmuş durumda.

% 15 TiO₂-%85 TeO₂ kompozisyonundaki 552°C’de ısıl işlem görmüş numunenin XRD sonucuna göre yapıda sadece paratellürit ve TiTeO₃ bileşiği var.

% 17 TiO₂-%83 TeO₂ kompozisyonundaki 514°C’de ısıl işlem görmüş numunede sadece TiTeO₃ bileşiği görülmektedir.

% 10 TiO₂-%90 TeO₂ bileşimindeki 457°C’de ısıl işlem uygulanmış numunenin 4000 büyütmedeki SEM görüntüsünde γ -TeO₂ yapısı görülmektedir. Görüntünün çok net olmamasıyla beraber bu bölgeden alınan EDS’de çok düşük oranlarda titanyum görülmektedir.

% 10 TiO₂-%90 TeO₂ bileşimindeki 482°C’de ısıl işlem uygulanmış numunenin 9000 büyütmesindeki SEM görüntüsünde α -TeO₂ ve γ -TeO₂ yapısı görülmektedir.

Bölgeden alınan EDS ölçümü bunu kanıtlamaktadır.

% 10 TiO₂-%90 TeO₂ bileşimindeki 509°C’de ısıtıl işlem uygulanmış numunenin 9000 büyütmesindeki SEM görüntüsünde α-TeO₂ yapısı görülmektedir. Bölgeden alınan EDS ölçümünde titanyum yapısı çok az miktarda bulunmaktadır.

% 15 TiO₂-%85 TeO₂ bileşimindeki 465°C’de ısıtıl işlem uygulanmış numunenin 10000 büyütmesindeki SEM görüntüsünde kristal tellür dioksit yapısı görülmektedir.

% 15 TiO₂-%85 TeO₂ bileşimindeki 480°C’de ısıtıl işlem uygulanmış numunenin 10000 büyütmesindeki iki SEM görüntüsünde kristal tellür dioksit yapısı açık bir şekilde görülmektedir.

% 15 TiO₂-%85 TeO₂ bileşimindeki 552°C’de ısıtıl işlem uygulanmış numunenin 2000 büyütmesindeki SEM görüntüsünde görülen beyaz noktalar TiTeO₃ yapısını göstermektedir. EDS sonuçları bu görüşü doğrulamaktadır.

% 17 TiO₂-%83 TeO₂ bileşimindeki 514°C’de ısıtıl işlem uygulanmış numunenin 600 büyütmesindeki SEM görüntüsünde hiçbir kristallenme yapısı görülmemiştir. XRD sonuçlarına göre bu kompozisyonda sadece TiTeO₃ bileşiği bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Zallen, R.**, (1983). *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley&Sons, New York
- [2] **Tatar, D.**, (2011). *Structural and Thermal Properties of Some Tellurite Glasses*, (doktora tezi), ITU,
- [3] **O'Donnell, M.**, (2004). *Tellurite and Fluorotellurite Glasses for Active and Passive Fibreoptic Waveguides*, (doktora tezi), The University of Nottingham,UK
- [4] **El-Mallaway, R. A. H.**, (2002). *Tellurite glass handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA
- [5] **Mirgorodsky, A., Merle-Mejean, T., Frit, B.**, (2000). *Phys. Chem. Solids*, **61**,501
- [6] **Blanchandin, S., Marchet, P., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J. C., Frit, B., Chagraoui, A.**, (1999). New investigations within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization, *Journal of Material Science*, **34**, 4285-4292
- [7] **Berzelius, J. J.**, (1834). Untersuchung über die Eigenschaften des Tellurs, *Annalen der Physik und Chemi*, **108**, 557-627
- [8] **Lenher, V., Wolesensky, E.,Burger, J.**, (1913). A study of the metallic tellurites, *the American Chemical Society*, **35**, 718-733
- [9] **Stanworth, J.**, (1952). Thallium germinate, tellurite and antimonite glasses, *Journal of Society of Glass Technology*, **36**, 217-241
- [10] **O'Donnell M. D., Miller C. A., Furniss D., Tikhomirov V. K., Seddon A. B.**, (2003). Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission, *Journal of Non-Crystalline Solid*, **331**, 48-57
- [11] **Kosuge, T., Benino, Y., Dimitrov, V., Sato, R., Komatsu, T.**, (1998). Thermal Stability and Heat Capacity Change at the Glass Transition in K₂O-WO₃-TeO₂ Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **242**, 154-164
- [12] **Neov, S., Kozhukharovt, V., Gerasimova, I., Krezhov, K., Sidzhimov, B.**, (1979). A model for structural recombination in tellurite glasses, *Journal of Physics C:Solid State Physics*, **12**, 2475-2485
- [13] **Silva, M.A.P., Messaddeq Y., Briois V., Poulain, M., Villian, F., Riberio, S.J.L.**, (2002). Synthesis and Structural Investigation on TeO₂-PbF₂-CdF₂ glasses and transparent Glass-Ceramics,, *Journal of Physics and chemistary of solids*, **63**, 605-612

- [14] **Öz, B., Kabalçı, I., Öveçoğlu, M.L., Özen, G.,** (2007). Microstructural characterization and crystallization kinetics of $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{K}_2\text{O}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 3239-3251
- [15] **Sabry, A. I., El-Samanoudy, M. M.,** (1995). Optical, infrared and electrical conductivity of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system, *Journal of Materials Science*, **30**, 3930-3935
- [16] **Kashchieva, E., Pankova, M., Dimitrev, Y.,** (2001). Liquid phase separation in the systems $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M}_2\text{O}_3= \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3$), *Ceramics - Silikaty*, **3**, 111-114.
- [17] **Tatar, D., Öveçoğlu, M. L., Özen, G., Erim B.,** (2008). Glass transition and crystallization of $0.8\text{TeO}_2 + 0.2\text{CdF}_2$ glass, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 329-335
- [18] **Öz, B., Kabalçı, I., Öveçoğlu, M.L., Özen, G.,** (2006). Microstructural characterization of $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ ($x=0.10, \text{ and } 0.25$ mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1801-1804
- [19] **Blanchandin, S., Thomas, P., Champarnaud-Mesjard, J. C., Frit, B., Mirgorodsky, A., Merle-Mejean, T.,** (1999). Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: $\gamma\text{-TeO}_2$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 1499-1507.
- [20] **Subbalakshmi, P., Veeraiah, N., L.,** (2002). Optical absorption and fluorescence properties of Er^{+3} ion in $\text{MO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **64**, 1027-1035.
- [21] **Intyushin, E. B., Novikov, V. A.,** (2008). Tungsten-tellurite glasses and thin films doped with rare-earth elements produced by radio frequency magnetron deposition, *Journal of Thin Solid Film*, **516**, 4194-4200.
- [22] **Ali, A. A., Shaaban, M. H.,** (2008). Electrical conductivity of silver bismuth borate tellurite glasses, *Physica*, **403**, 2461-2467.
- [23] **Charton, P., Gengembre, L., Armand, P.,** (2002). $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ Glasses: Infrared XPS and XANES structural characterization, *Journal of Solid State Chemistry*, **168**, 175-183
- [24] **Sokolov, V. O., Plotnichenko, V. G., Dianov, E. M.,** (2006). Structure of $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ Glasses, *Journal of Inorganic Materials*, **43**, 194-213.
- [25] **Saddeek, Y. B.,** (2008). Effect of B_2O_3 on the structure and properties of tungsten-tellurite glasses, *Philosophical Magazine*, **89**, 41-54.
- [26] **Bansal, N. P., Doremus, R. H.,** (1986). *Handbook of glass properties*, Academic Press, New York, USA.
- [27] **Weber, N. J.,** (2002). *Handbook of Optical Materials*, CRC Press, Boca Raton.
- [28] **Skorski, Y.,** (2000). "Design Fabrication and Analysis of Integrated Optical Waveguide Devices" *Handbook of Optical Materials*, CRC Press, Boca Raton
- [29] **Demirkesen E.,** (2010). *Malzeme Karakterizaasyonu Ders Notlari*

- [30] Prasad, N. S. and Varma, K. B. R., 2005. Crystallization kinetics of the LiBO₂-Nb₂O₅ glass using differential thermal analysis, *Journal of American Ceramic Society*, **88**, 357-361.
- [31] Araujo, E. B., Idalgo, E., Moraes, A. P. A., Filho, S. A. G. and Filho, M. J., 2009. Crystallization kinetics and thermal properties of 20Li₂O-80TeO₂ glass, *Journal of Materials Research Bulletin*, **44**, 1596-1600.
- [32] Yukimitu, K., Oliveira, R. C., Araujo, E. B., Moraes, J. C. S. and Avanci, L. H., 2005. DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses, *Journal of Thermochemica Acta*, **426**, 157-161.
- [33] Celikbilek, M., 2009. "TeO₂ - WO₃ sisteminin termal ve mikroyapısal incelenmesi", *Yuksekk Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [34] Yinnon, H. and Uhlmann, D. R., 1983. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids. Part I: Theory, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **54**, 273-275.
- [35] Ray, C. S., Yang, Q., Huang, W. and Day, D. E., 1996. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis, *Journal of American Chemical Society*, **79**, 3155-3160.
- [36] Matusita, K., Takayuki, K. and Ryosuke, Y., 1984. Kinetics of nonisothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials, *Journal of Materials Science*, **19**, 291-296.
- [37] Goel, A., Shaaban, E. R., Melo, F. C. L., Ribeiro, M. J. and Ferreira, J. M. F., 2007. Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO-114 Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, 2383- 2391.
- [38] Esin, C., Kabalcı, I., Oveçoğlu, M. L. and Ozen, G., 2007. Crystallization behaviour of (1-x)TeO₂-xBaO (x = 0.10, 0.15 and 0.25 in molar ratio) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1797-1800.
- [39] Oveçoğlu, M. L., Ozen, G., Demirata, B. and Genc, A., 2001. Microstructural characterization and crystallization kinetics of (1-x)TeO₂-xLiCl (x = 0.6-0.4 mol) glasses, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 177-183.
- [40] Kissinger, H. E., 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Journal of Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.
- [41] Yardımcı, D., 2010. "TeO₂ - B₂O₃ sisteminin termal ve mikroyapısal incelenmesi", *Yuksekk Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [42] Flegler, S.L., Heckman, J.W., Klomparens, K.L., (1993). Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction, Oxford University Press, New York.
- [43] Goldstein, J., (1986). Scanning Electron Microscopy and XRayMicroanalysis, Plenum Press, Hardbound.

- [44] **Hawkes P.W., Spence J.C.H.**, (2007). Science of Microscopy, Springer Science+Business Media, United States of America.
- [45] **Egerton R.F.**, (2005). Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer Science+Business Media, United States of America.
- [46] **Shaltout, I.**, (2000). Crystallization kinetics and structure of (TeO₂-TiO₂-Fe₂O₃) Glasses, *Journal of Materials Science*, **35**, 323-329.
- [47] **Karaduman, G.**, (2009). “TeO₂ – CdO sisteminde faz dengelerinin tespiti ve sistemin termodinamik- yapısal-mikroyapısal incelemesi”, *Yuksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [48] **Ovecoglu, M. L., Ozen, Cenk, S.**, (2006). Mikrostructural characterization and crystallization behaviour of TeO₂-WO₃ glasses, *Journal of European Ceramic Society*, **26**, 1149-1158
- [49] **Shaaban, E.R., Saddeek, Y.B., Abdel Rafea, M.**, Crystallization kinetics of the TeO₂-BaO glass system
- [50] **Engin, T.**, (2008). “Çeşitli TeO₂-Nb₂O₅ camlarının termal, optik ve mikroyapısal özellikleri”, *Yuksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [51] **Kalem, V.**, (200). “TeO₂-GeO₂ camlarının ısı analizi ve mikroyapısal incelemesi”, *Yuksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [52] **Rajendran, V., Palanivelu, N., Chaudhuri, B. K., Goswami, K.**, (2003). Characterization of semiconducting V₂O₅-Bi₂O₃-TeO₂ glasses through ultrasonic measurements, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **320**, 195-209.
- [53] **Agari, r., Handa, K., Ohtori, N., Hannon, A. C., Tatsumisago, M., Umesaki, N.**, (1999). High temperature structure of K₂O-TeO₂ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **320**, 195-209.
- [54] **Url-1** <<http://www.physics.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>>, alındığı tarih 28 Nisan 2013.
- [55] **Url-2** <http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html>, alındığı tarih 28 Nisan 2013.
- [56] **Url-3** <<http://bteml.biotek.ankara.edu.tr/wiki/images/6/6f/YASAMBILIMLERİ-4.pdf>>, alındığı tarih 3 Şubat 2013.
- [57] **Url-4** <http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf>, alındığı tarih 28 Nisan 2013.
- [58] **Url-5**, <http://www.charfac.umn.edu/instruments/sem_primer.pdf>, alındığı Tarih 28 Nisan 2013.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Süleyman Eray Kavurt

Doğum Yeri ve Tarihi: 28.03.1986 / İstanbul

Adres:

E-Posta: eraykavurt@hotmail.com

Lisans: Fizik Mühendisliği (İstanbul Teknik Üniversitesi)

Yüksek Lisans: Malzeme Mühendisliği (İstanbul Teknik Üniversitesi)