

**TeO₂-ZnO-Al₂O₃-Bi₂O₃ OKSİTLİ CAMLARININ
ÜRETİMİ, YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ**

**2019
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ**

Sırrı Semih ÖZTÜRK

**TeO₂-ZnO-Al₂O₃-Bi₂O₃ OKSİTLİ CAMLARININ ÜRETİMİ, YAPISAL VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİ**

Sırrı Semih ÖZTÜRK

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Mart 2019

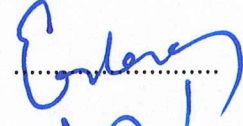
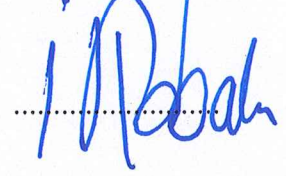
Sırrı Semih ÖZTÜRK tarafından hazırlanan “TeO₂-ZnO-Al₂O₃-Bi₂O₃ OKSİTLİ CAMLARININ ÜRETİMİ, YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Erkan KOÇ

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. İdris KABALCI

Tez Danışmanı, Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı


.....

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 01/03/2019

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

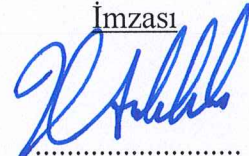
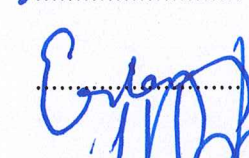
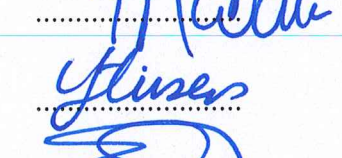
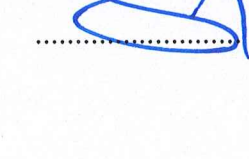
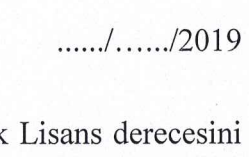
Başkan : Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Erkan KOÇ (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. İdris KABALCI (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Yunus TÜREN (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Serkan ISLAK (KÜ)

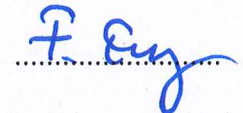
İmzası

.....

.....

.....

.....

.....

...../...../2019

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

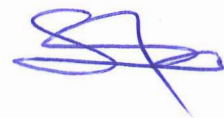
Prof. Dr. Filiz ERSÖZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.


.....

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Sırrı Semih ÖZTÜRK



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TeO₂-ZnO-Al₂O₃-Bi₂O₃ OKSİTLİ CAMLARININ ÜRETİMİ, YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Sırrı Semih ÖZTÜRK

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Erkan KOÇ

Prof. Dr. İdris KABALCI

Mart 2019, 44 sayfa

Bu tez çalışmasında, Bizmut iyonu katkılı tellüryum esaslı oksitli cam malzemelerin üretimi ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda optik cam malzemelerin cam kompozisyonu farklı mol ağırlıklarında (Al₂O₃) x = % 1 - 2 - 3 - 4 mol ve (Bi₂O₃) y = % 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 mol değerlerinde oda sıcaklığında yüksek saflıkta ticari kimyasalların karıştırılarak 900 °C’de kül fırın atmosferinde ergitilerek hızlıca soğutulması ile bulk, şeffaf ve açık sarı renk tonlarında cam malzemeler elde edilmiştir. İlgili cam malzemelerin ısı özellikleri, ısı işlem analizi (DTA) yöntemi ile, yapısal özellikleri X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier Transform Spektroskopi (FTIR), X-Işını Floresans spektroskopisi (XRF); ve mekanik özellikleri ise mikrosertlik metodu ile araştırılmıştır.

Sonuç olarak; bizmut katkılı tellüryum esaslı optik cam malzemelerin yoğunlukları 5.18 gr/cm^3 ile 5.27 gr/cm^3 aralığında değişim gösterdiği hesaplanmış ve bu değerin doğrudan optik cam malzemenin mekanik ve optik özellikleri ile ilişkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu değerin cam bileşenlerinden bizmut oksitin molekül ağırlığının artmasına yorumlanmıştır.

Anahtar Sözcükler : Tellürit camları, bizmut oksit (Bi_2O_3), alüminyum oksit (Al_2O_3).

Bilim Kodu : 915.1.094



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION OF THE $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ OXIDE GLASSES AND STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Sırrı Semih ÖZTÜRK

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Erkan KOÇ

Prof. Dr. İdris KABALCI

March 2019, 44 pages

In this thesis study, the production and analysis of tellurium-based oxide glass materials with bismuth ion addition were carried out. The optical, microstructural, mechanical and spectroscopic properties of the optical glass materials were investigated according to the glass ion concentration and composition.

In experimental studies, high-purity commercial chemicals were mixed in the production of optical glass materials at room temperature. Glass materials used in different mole compositions ($(\text{Al}_2\text{O}_3) x = 1 - 2 - 3 - 4$ mol.% and $(\text{Bi}_2\text{O}_3) y = 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8$ mol.%) were melted at 900 °C in a furnace atmosphere, and glass materials were obtained in bulk, transparent and light yellow tones. Thermal properties of produced optical glass materials by thermal analysis (DTA), structure properties were determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM),

Fourier Transform Spectroscopy (FTIR) and X-ray Fluorescence spectroscopy (XRF); mechanical properties were also investigated by microhardness method.

As a result; it was concluded that the density of bismuth-doped tellurium-based optical glass materials varied between 5.18 g/cm^3 and 5.27 g/cm^3 , and this value was directly related to the mechanical and optical properties of the optical glass material. The glass components of this value are interpreted as increasing the molecular weight of bismuth oxide.

Key Words : Telluride glasses, bismuth oxide, (Bi_2O_3), aluminium oxide (Al_2O_3).

Science Code : 915.1.094

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Erkan KOÇ ve Prof. Dr. İdris KABALCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından KBÜ-BAP-16/1-YL-174 no.lu Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir. Bu vesileyle de Karabük Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Sevgili aileme manevi hiçbir yardımı esirgemedi yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	6
KURAMSAL YAKLAŞIMLAR	6
2.1. CAM MALZEMENİN TANIMI VE ÇEŞİTLERİ	6
2.1.1. Oksitli Camlar: Bizmut Oksit (Bi_2O_3)	7
2.1.2. Tellüryum Dioksit Camlar (TeO_2).....	10
2.2. ISIL ANALİZ.....	11
2.3. X-IŞINLARI KIRINIMI VE XRF METODU	15
2.4. ELEKTRON MİKROSKOBU METODU	15
2.5. SERTLİK METODU VE YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ	17
2.6. FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) METODU	18
BÖLÜM 3	20
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. CAM MALZEMELERİN SENTEZİ	20
3.2. ISIL ANALİZ.....	22

3.3. X-IŞINLARI KIRINIMI (XRD) VE X-RAY FLUORESANS (XRF) METODU	22
3.4. ELEKTRON MİKROSKOBU METODU	23
3.5. SERTLİK METODU VE YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ	24
3.6. FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) METODU	24
 BÖLÜM 4	26
DENEYSEL SONUÇLAR	26
4.1. CAM MALZEMELERİN SENTEZİ	26
4.2. YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ	27
4.3. ISIL ANALİZ	28
4.4. X-IŞINLARI KIRINIMI (XRD) VE XRF METODU	29
4.5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) METODU	30
4.6. SERTLİK METODU	34
4.7. FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) METODU	35
 BÖLÜM 5	38
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	38
KAYNAKLAR	41
 ÖZGEÇMİŞ	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Cam ve kristalleşme sıcaklık ilişkisi	2
Şekil 1.2. Kristal ve amorf yapı	3
Şekil 2.1. Fiber optik teknolojisinde kullanılan malzemelerin listesi. (a): Optik fiber haberleşmesi için uygun olmayan, (b): üzerinde çalışılan ve optik fiber haberleşmesi için en ümit verici olan malzemeler	7
Şekil 2.2. Bizmut katkılı cam malzemelerin soğuma spektrumu 54Bi ₂ O ₃ ·24B ₂ O ₃ ·5SiO ₂ ·17PbO (BG1) camların (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C ve (d) 1300 °C sıcaklıklardaki 54Bi ₂ O ₃ ·24B ₂ O ₃ ·5SiO ₂ ·17PbO·4Sb ₂ O ₃ (BG2) camların (e) 1100 °C	9
Şekil 2.3. Yakın kızılaltı bölgede bizmut katkılı cam malzemelerin ısıma bantları. 54Bi ₂ O ₃ ·24B ₂ O ₃ ·5SiO ₂ ·17PbO (BG1) camların (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C ve (d) 1300 °C sıcaklıklardaki ve 54Bi ₂ O ₃ ·24B ₂ O ₃ ·5SiO ₂ ·17PbO·4Sb ₂ O ₃ (BG2) camların (e) 1100 °C	9
Şekil 2.4. %1,0 mol Tm ³⁺ iyonunun 0,90TeO ₂ -0,10PbF ₂ cam malzemesi için soğurma spektrumu	10
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ısıtma işlem fırını	22
Şekil 3.2. (a) DTA cihazı (b) DSC cihazı	22
Şekil 3.3. (a) X-Ray Difraksiyon (XRD) ve (b) X-Ray Floresans (XRF) cihazları	23
Şekil 3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı	23
Şekil 3.5. (a) Mikrosertlik test cihazı ve (b) Yoğunluk ölçümünde kullanılan piknometreler	24
Şekil 3.6. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)	25
Şekil 4.1. Üretilen cam malzemelerin, (a) Al ₂ O ₃ , (b) Bi ₂ O ₃ kompozisyonlarına bağlı olarak makro resimleri	26
Şekil 4.2. Yoğunluk değişimi, (a) Al ₂ O ₃ (b) Bi ₂ O ₃ kompozisyonlarına bağlı	27
Şekil 4.3. 10 °C/dk ısıtma hızında alınan DTA grafikleri (a) TZA1B04, (b)TZA2B04, (c) TZA3B04, (d) TZA4B04.	28
Şekil 4.4. Bizmut esaslı tellür oksit cam malzemelerine ait X ışınları dataları	29
Şekil 4.5. Farklı cam kompozisyonlarına ait malzemelerin yüzey morfolojisi (a)TZA1B04, (b)TZA2B04, (c)TZA3B04, (d)TZA4B04.....	32
Şekil 4.6. Farklı cam kompozisyonlarına ait malzemelerin kesit görüntüleri (a)TZA1B04, (b)TZA2B04, (c)TZA3B04, (d)TZA4B04.....	33
Şekil 4.7. Sertlik değişimi, (a) Al ₂ O ₃ (b) Bi ₂ O ₃ kompozisyonlarına bağlı.....	35

Sayfa

Şekil 4.8. Al_2O_3 kompozisyonuna bağlı olarak FT-IR analizi 36

Şekil 4.9. Bi_2O_3 kompozisyonuna bağlı olarak FT-IR analizi 37



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Üretilen tozların kısaltmaları	21
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan bileşimlerin toz miktarları (10 g için).....	21
Çizelge 4.1. Bizmut esaslı tellür oksit cam malzemelerine ait XRF kimyasal analiz	30
Çizelge 4.2. Şekil 4.5’den elde edilen EDX analizleri.....	32
Çizelge 4.3. Şekil 4.6’dan elde edilen EDX analizleri.....	34



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

SiO_2	: kristallenme sıcaklığı
Al_2O_3	: alüminyum oksit
Bi_2O_3	: alüminyum oksit
ZnO	: çinko oksit
MgO	: magnezyum oksit
Er_2O_3	: erbiyum oksit
Yb_2O_3	: yiterbiyum oksit
Tm_2O_3	: tulum oksit
TeO_2	: tellüryum dioksit
T_g	: cam geçiş sıcaklığı
T_c	: kristallenme sıcaklığı
T_m	: erime sıcaklığı

KISALTMALAR

SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
EDX	: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Difraktometresi)
XRF	: X-Ray Fluorescence (X-Işını Flüoresans)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
DTA	: Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

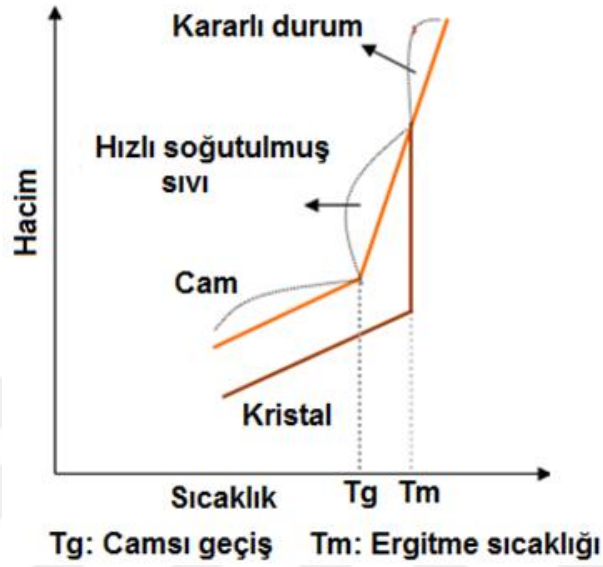
BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde ileri teknolojilerde ihtiyaç duyulan malzemeler arasında en yaygın haliyle metalik, amorf ve polimer malzemeler olmak üzere kategorize edilebilir. Metalik malzemeler mekanik ve ısı özellikleri bakımından endüstriyel alanında büyük bir yer tutarken 1900’lü yıllardan itibaren polimer ve amorf özellik gösteren cam ve seramik malzemeler hem teknoloji hem endüstriyel alanda ilgi çekmeye başlamıştır. Bu kapsamda cam ve seramik malzemeler metalik malzemeler ile karşılaştırıldığında önemli fiziksel ve yapısal özellikleri bakımından kolay üretim aşamaları, düşük maliyet ve çevreye uyumluluk gibi ilginç avantajları olduğu görülmektedir. Bu noktada, amorf yapı gösteren bir cam malzemenin tanımını, yüksek saflıkta belirli sıcaklıkta ısıtılan kimyasalların, sıvı halden çok ani olarak kristallenmeye zaman bulamayacak kadar hızlı bir şekilde dökümü yapılarak elde edilmesi sürecine cam-amorf malzeme denir [Yamane ve Asahara, 2000]. Tarihsel süreç dahilinde ilk cam malzemelerin kim ve ne zaman bulunduğu tam bir tarihi bilinmemekle birlikte takriben M.Ö 5000-4000 seneleri arasında Mezopotamya bölgesinde kullanıldığı dikkat çekmektedir. Bilinen ilk cam malzemenin bu tarihsel süreci içinde, volkanik-yanardağ patlamalardaki yüksek sıcaklıktaki lav-malzemelerinin deniz veya akarsu kenarlarındaki su ortamı ile etkileşimi sonucu parlak, kırılğan ve koyu siyah renkte cam malzemelerin elde edildiği bilgisine ulaşılmaktadır, böylece bu tür malzemelere “Opsidiyen” adı verilmiştir [Yamane ve Asahara, 2000]. Bu tür cam malzemeler Mısırdaki Helenistik Çağın en önemli hediyelikleri arasında olan vazo ve süs eşyalarının yapımında yaygın olarak kullanılmaya başlandığı görülmektedir.

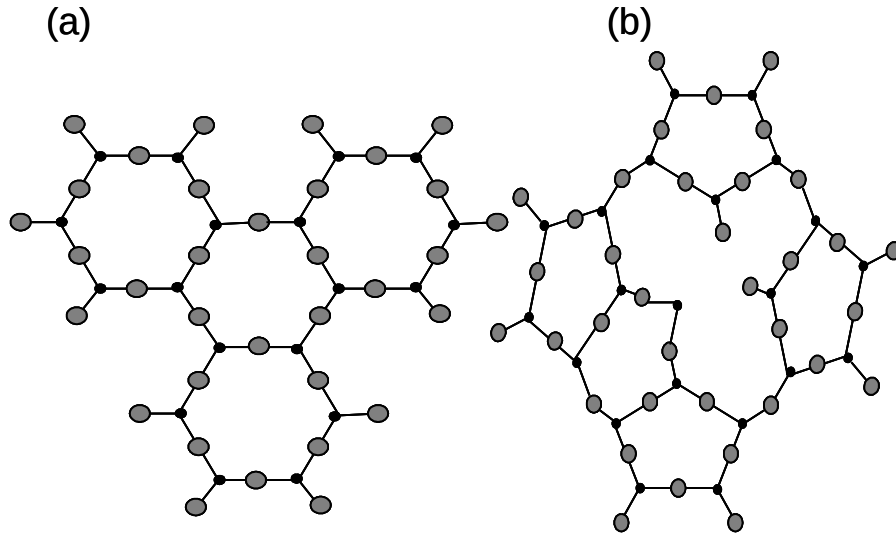
Yukarıda verilen detaylara istinaden, güncel teknoloji ve endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan optik cam malzemeler; oksitli, oksitli olmayan, ve metalik cam malzemeler olmak üzere 3 kısımda incelenir. Bir amorf malzemenin Kristal

örgüye malzemeye göre vizkosite özelliğinin yüksek olması nedeniyle bu cam yapının aynı zamanda akışkan özelliği bulunmaktadır. Aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere yüksek sıcaklıktaki ergitmeye maruz bırakılan bir malzemenin cam ve kristallenme yapıları ile ilgili sıcaklık eğrisi ile verilmektedir.



Şekil 1.1. Cam ve kristalleşme sıcaklık ilişkisi [Özsoy, 2009].

Şekil 1.1'den anlaşıldığı üzere belirli yüksek ergime sıcaklığında bekletilen karışımlar eğer yavaş hızda döküme tabi tutulursa, T_c ile betimlenen kristallenme sıcaklığı noktasında katı-rijid ve düzenli yapıda kristal-örgü yapısı elde edilir. Bununla birlikte eğer yüksek sıcaklıktaki bu karışım çok hızlı bir döküm işlemi ile soğumaya bırakılırsa, T_g ile tanımlanan cam geçiş sıcaklığı adı verilen bir noktada amorf yapılı şeffaf cam malzeme elde edilir. Bir cam yapının tanımından anlaşıldığı üzere, en genel haliyle yapısında bulunan atomların veya atom gruplarının gelişi güzel-simetrik olmayan bir yapı göstermesidir. Bununla birlikte bir kristal yapı içindeki atom ve atom öbekleri daha düzenli yapı göstermektedirler. Şekil 1.2.'de görüldüğü gibi amorf yapıdaki cam bulk malzemelerini oluşturan atom grupları arasında genellikle kovalent bağ etkin iken kristal yapılarda iyonik ve kovalent bağ etkin olabilmektedir.



Şekil 1.2. (a) Kristal ve (b) camsı yapı [Yamane ve Asahara, 2000].

Amorf katı malzemelerin tarihsel devinimini iki gruba ayırmak gerekirse birinci kısımda 19. yüzyıla kadar mevcut cam-amorf katı malzemelerde daha çok süs eşyaları, mutfak gereçleri (bardak gibi), mercekler, aynalar ve prizma olarak en iyi bilinen kullanım alanları dikkat çekmektedir. İkinci kısım olarak 20. yüzyılın başlarında A. Einstein'ın 1905 yılında fotoelektrik olayı ile cam katı malzemelerin ışıkla etkileşmesi yeni bir teknolojik uygulama alanı olan günümüz fotonik teknolojilerini oluşturmuştur. Bu teknolojik alanda cam malzemelerin neden olduğu ileri optoelektronik ve optik haberleşme teknolojisi için gerekli cam malzemeler fotonik malzemeler olarak tanımlanabilir. Fotonik malzemeleri oluşturan cam malzemeler günümüzde optik haberleşme alanında fiber optik kablolar, fiber optik kılavuzlayıcılar, fiber optik yükselticiler; sağlık alanında biyomedikal görüntüleme, biyosensörler, lazer ile tedavi; savunma sayı alanında lazer güdümlü silahlar, yüksek yansıtıcılı ve odaklayıcı mercekler, mukavemeti yüksek cam malzemeler, sinyal dönüştürücü ızgaralar, füze başlıkları, nükleer atıkların zararlarından koruyucu malzeme; elektronik endüstrisinde transistörler, diyotlar, katı hal lazer malzemeleri, yüksek kapasiteli optik hafızalar, biyomalzemeler, dokunmatik ekranlar olmak üzere önemli uygulamaları bulunmaktadır. Optik haberleşme alanında, veri iletimi günümüzde, optik ve elektronik olmak üzere iki yolla sağlanmaktadır. Her ne kadar elektronik veri iletimi daha fazla kullanılsa da, optik haberleşme teknolojisinin yüksek veri taşıma kapasitesi, güvenilirliği ve iletim hızı özelliklerinden dolayı fiber optik kabloları olan arz talep dengesi giderek artmaktadır. 2013 yılı itibariyle 150

milyon kilometre olan yıllık fiber üretim hacminin daha da artacağı tahmin edilmektedir [Kavaklıoğlu, 2013].

Optik haberleşme sistemleri, bilginin elektromanyetik dalga aracılığı ile bir yerden başka bir noktaya taşınması prensibine dayanır. Optik haberleşme sistemlerinde verimliliği etkileyen en öncelikli parametre, birim zamanda taşınan bilgi miktarına etki eden iletim bant genişliğidir. Günümüze kadar yapılan birçok çalışmada, lazerlerde kılavuz ortam olarak cam fiberlerin kullanımının uygunluğu; hafiflik, esneklik, düşük maliyet, kullanım ve üretim kolaylığı gibi nedenlerden dolayı cazip hale gelmiştir [Çelikkilek, 2009; Pepe, 2014]. Mevcut fiber optik kablolar cam malzemelerden yapılmış olup, bu cam malzemelerin kimyasal bileşimleri arasında Silisyum dioksit (SiO_2) ana cam malzemeye ilave olarak Alüminyum oksit (Al_2O_3), Çinko oksit (ZnO), Magnezyum oksit (MgO) vb gibi farklı kompozisyon içeren cam konsantrasyonları Erbiyum oksit (Er_2O_3), Yterbiyum oksit (Yb_2O_3), Tulyum oksit (Tm_2O_3) vb. gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Bu cam yapıda SiO_2 ana malzeme olarak görev yaparken Er_2O_3 gibi düşük konsantrasyonlu katkı malzemeleri bilginin transferinde en önemli görevi görmektedir. Günümüz optik haberleşme alanında kullanılan fiber optik kabloların iletim bant aralıkları Er_2O_3 iyon konsantrasyonuna bağlı olarak 1055 nm ve 1550 nm bantları yaygın olarak fiber optik haberleşmede kullanılmaktadır. Ancak erbiyum katkılı silisyum esaslı olarak üretilen optik fiber kabloların, veri iletiminde dezavantajları nedeniyle alternatif malzeme üretim ve geliştirilmesi günümüz teknolojilerinin ihtiyacı haline gelmiştir. Veri iletiminin daha geniş bant aralıklarına yayılması gereksinimi yeni malzemelerin üretim ve bant genişliklerinin daha işlevsel yapılabilmesi amacıyla, bizmut oksit esaslı cam malzemelerin potansiyel malzeme olarak teknolojinin dikkatini çekmektedir. Bizmut oksit esaslı cam malzemeler erbiyum oksit esaslı cam malzemelerle karşılaştırıldığında, ışıma bantlarının 800-1600 nm arasında olabilmesi geniş bant uygulamaları için elverişli olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bizmut esaslı oksitli cam malzemelerin geniş bant ışıma özelliklerini doğrudan etkileyen, cam bileşenlerinin kompozisyonu, iyon konsantrasyonu, üretim aşamaları optik ve fiziksel özelliklerinin irdelenmesini gerektirmektedir.

TeO₂ esaslı camlar son yıllarda doğrusal ve doğrusal olmayan kırılma indeksleri, kızıl ötesi bölgede yüksek geçirgenlikleri, iyi kimyasal dayanımları, yüksek dielektrik sabitleri, düşük ergime sıcaklıkları, yüksek korozyon dirençleri ve kızıl ötesi geçirgenlik bölgesinde geniş bant aralıkları nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Tüm bu dikkat çekici özellikleri nedeniyle TeO₂ esaslı camlar, optoelektronik cihazlar için büyük bir gelecek vaat etmektedir ve son yıllarda birçok çalışma konusunun başlığı olmuşlardır [Davis, vd. 2010; Almojadah, vd. 2015; Carreaud, vd. 2015; Altın, 2003].

TeO₂ koşullu bir cam yapıdır ve yapısına düzenli kristal yapısını bozacak ikinci bir bileşenin (ağır metal, alkali oksitler veya halojenürler gibi) eklenmesiyle bağlanmamış oksijen bölgeleri oluşurup, cam formu alır. Nadir toprak elementleri ile yüksek konsantrasyonlarda katkılanabilirler. Bu durum optik özelliklerin gelişmesine katkıda bulunur [Ozdonova, vd. 2007; Kavurt, 2013; Ersundu, 2012].

Bu çalışmada, TeO₂-ZnO-Al₂O₃-Bi₂O₃ bileşimindeki cam yapısının üretimi ve analizi yapılmıştır. Elde edilen cam malzemelerin analizi yapısal ve optiksel olmak üzere 2 kısımda araştırılmıştır. Cam malzemelerin yapısal özellikleri, DTA, XRD, SEM, EDX, mikrosertlik metodları ile irdelenirken, optik özellikleri XRF, yoğunluk ölçümü metodları ile gerçekleştirilmiştir. Optik cam malzemelerin üretimi aşamasında cam malzemenin yapısal ve optik özelliklerine sırasıyla Al₂O₃ ve Bi₂O₃ miktarlarının cam yapısına etkilerinin araştırılması ilk aşamada titizlikle uygulanmıştır. Bu tez kapsamında elde edilen cam malzemeler ve analiz sonuçlarından üretilen bilgi ve datalar uluslararası dergide yayın haline getirilmiştir [Kabalci vd. 2017].

BÖLÜM 2

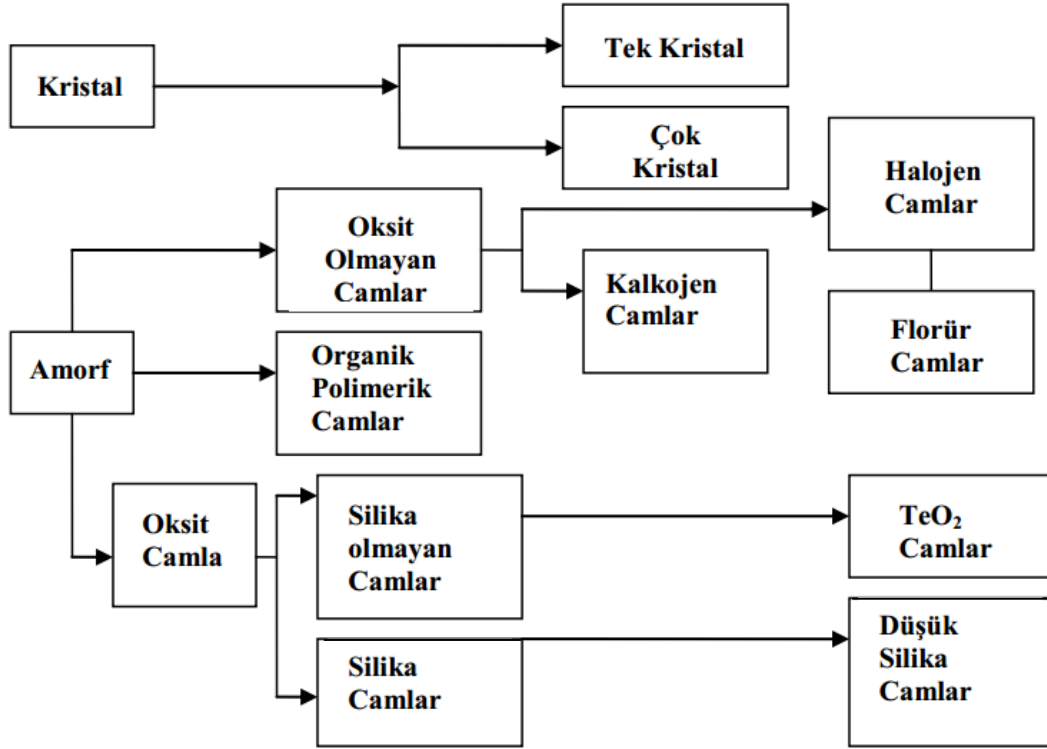
KURAMSAL YAKLAŞIMLAR

2.1. CAM MALZEMENİN TANIMI VE ÇEŞİTLERİ

Yüksek sıcaklıktaki sıvı malzemelerin katılaşmaya (kristallenmeye) zaman bulamayacak kadar çok ani bir şekilde soğutulmasıyla elde edilen amorf (düzensiz) yapıya cam malzeme denir. Cam malzemelerin yapısal, optik, elektrik ve mekanik özellikleri kristal malzemelerle karşılaştırıldığında ilginç özellikler göstermektedir. Bir cam malzemenin üretim aşaması endüstriyel uygulaması ve üretim maliyeti teknolojiye hazır hale getirilmesi kristal malzemelere göre daha avantajlı görülmektedir. Bununla birlikte kristal malzeme üretim aşamasında çeşitli çevre faktörleri, elektrik ve manyetik etkiler nedeniyle kusurlu üretim etkileri bulunmaktadır. Kısaca bir cam malzeme kristal malzemeye göre daha düzensiz bir yapı göstermekle birlikte daha iyi mekanik ve optik özellikler gösterebilme potansiyeline sahiptir. Dolayısıyla amorf yapıdaki cam malzemelerin bünyesindeki düzensiz yapı nedeniyle görünür bölgeden (VIS) kızılaltı bölgeye kadar geniş iletim ve geniş bant özellikleri bulunmaktadır.

Gelişen teknoloji endüstriyel gereksinimler yüksek kalitede ve düşük maliyetle mekanik özellikleri iyileştirilmiş malzemelere doğru eğilim göstermektedir. Günümüzde haberleşme amaçlı olarak kullanılan fiber optik kablolar yüksek saflıkta amorf cam malzemelerden üretilirken yüksek sıcaklığa dayanan kuvarz cam malzemeler, enerjide ana ve dolgu malzemesi olarak kullanılan yarı iletken cam malzemeler gözlemevlerinde kullanılan mercekler ve günlük hayatta pencere ve mutfak eşyaları en genel haliyle amorf malzemelerden meydana gelmektedir. Şekil 2.1’de görüldüğü üzere güncel optik cam malzemeler kendi içinde 3 gruba ayrılır: 1. gruptaki cam malzemeler oksitli cam malzemeler (silisyum esaslı), silika camlar ve silika olmayan camlar olmak üzere kategorize edilir. Bu çerçevede silika olmayan

cam malzemeler arasında tellüryum dioksit, germanyum dioksit, bizmut oksit cam malzemeleri örnek gösterilebilir. 2. gruptaki cam malzemeler en genel haliyle oksitli olmayan cam malzemeler olarak tanımlanır ve kendi içerisinde yarı iletken cam malzemeler ve halojen cam malzemeler olarak sınıflandırılır. 3. gruptaki cam malzemeler ise daha çok düşük sıcaklıkta elde edilen dielektrik malzemeler olan, organik, polimerik cam malzemelerdir.



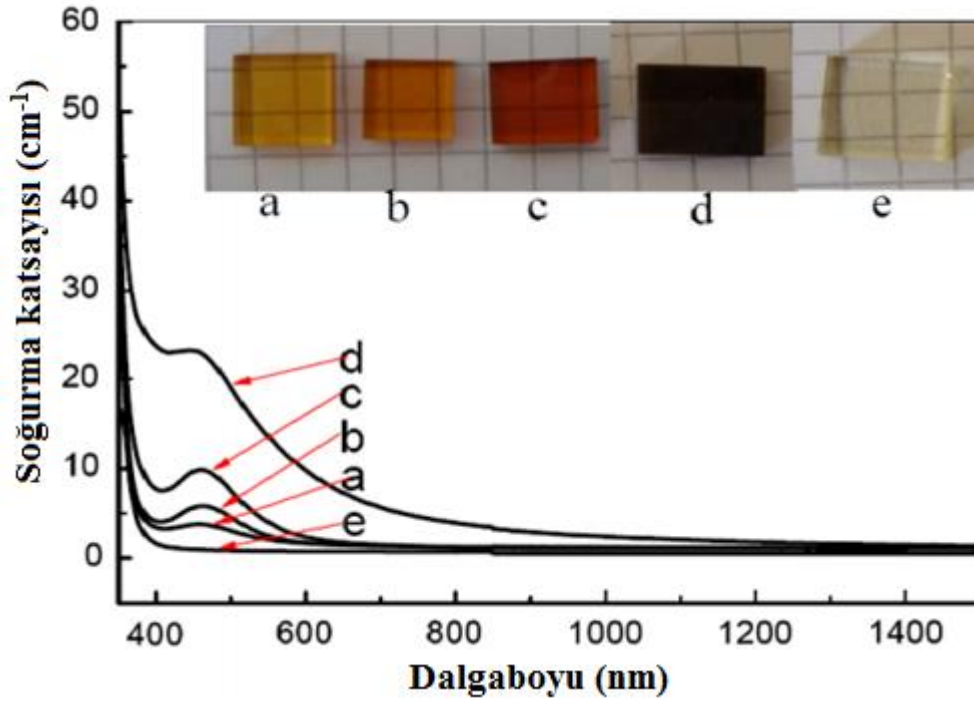
Şekil 2.1. Fiber optik teknolojisinde kullanılan malzemelerin listesi. (a): Optik fiber haberleşmesi için uygun olmayan, (b): üzerinde çalışılan ve optik fiber haberleşmesi için en ümit verici olan malzemeler [El-Damrawi, 2000].

Şekil 2.1'deki sınıflandırmalar gözönüne alındığında periyodik tablonun ametal elementler periyodik tablonun 3A-4A-5A-6A grubunda yer alan bizmut, tellür, oksijen, alüminyum, kurşun ve oksijen elementleri oksitli cam malzemeler arasında önemli bir yer tutmaktadır.

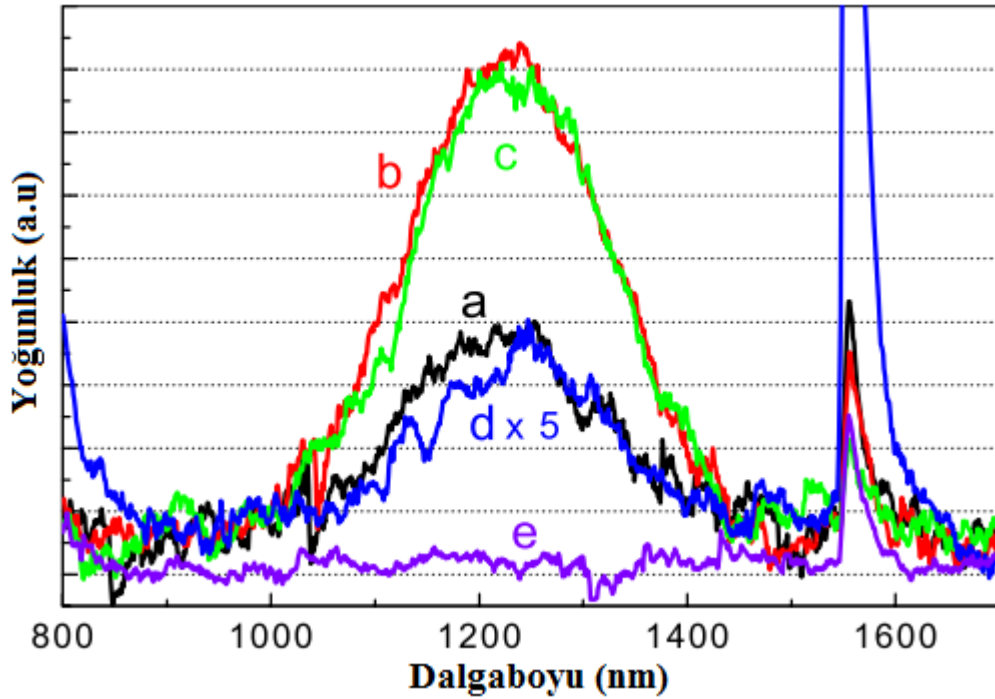
2.1.1. Oksitli Camlar: Bizmut Oksit (Bi_2O_3)

Optik haberleşme alanında güncel olarak kullanılan optik fiberler, nadir toprak iyonu katkılı silika bazlı bileşenlerden üretilmektedir. Ancak, optik haberleşmede ihtiyaç

duyulan yüksek iletim kapasitesi ve hızlı veri transferi nedeniyle yeni fiber optik kablolar ve fiber optik yükselticilere ihtiyaç duyulmaktadır. Hali hazırda kullanılan fiber optik yükselticiler silika esaslı cam malzemelerden teşekkül etmesi, istenilen geniş bant uygulamalarına optik ve yapısal yetersizlikleri nedeniyle cevap verememektedir. Bunun yerine kızılaltı bölgede geniş iletim bandı ve yüksek iletim kapasitesi nedeniyle bizmut esaslı fiber optik yükselticiler ve fiberler potansiyel cam malzemelere optik ve fiziksel özelliklere haizdir. Örneğin silika esaslı fiber optik yükselticiler kızılaltı bölgede 0,8 - 1,3 μm arasında iletim bandı gösterirken bizmut esaslı optik cam malzemeler 0,8 - 1,8 μm arasında geniş iletim bölgesine sahiptir. Bizmut oksit, diğer oksitli elementlerle birlikte kimyasal reaksiyonlara girerek yüksek şeffaflıkta, açık sarı renginde, iyi mekanik özelliklere sahip cam yapı oluşturmaktadır. Bizmut²⁺, Bizmut³⁺ iyonları, cam malzeme içinde ilginç spektroskopik özellikler sergilemekte, dolayısıyla bizmut katkılı cam malzemeler, geniş iletim bandı özelliğine sahip amorf malzemeler olarak üretilebilmekte optik haberleşme için daha potansiyel öneme sahip görünmektedir. Mevcut Bizmut⁺² ve Bizmut⁺³ katkılı optik cam malzemeler, 0,8 - 1,6 μm dalga boyu arasında potansiyel ışıma bantları ortaya çıkmakta ve 320, 500, 700, 800 ve 1000 nm de 5 adet soğurma bandı bulunmaktadır. Peng ve arkadaşları tarafından geliştirilen bizmut katkılı cam malzemelerin 800 ile 1600 arasında ışıma bantları irdelenmiş ve bant genişlikleri hesaplanmıştır [Peng vd. 2009]. Şekil 2.2’de bizmut katkılı cam malzemenin soğuma spektrumu ve Şekil 2.3’de yakın kızılaltı bölgede bizmut katkılı cam malzemelerin ışıma bantları görülmektedir.



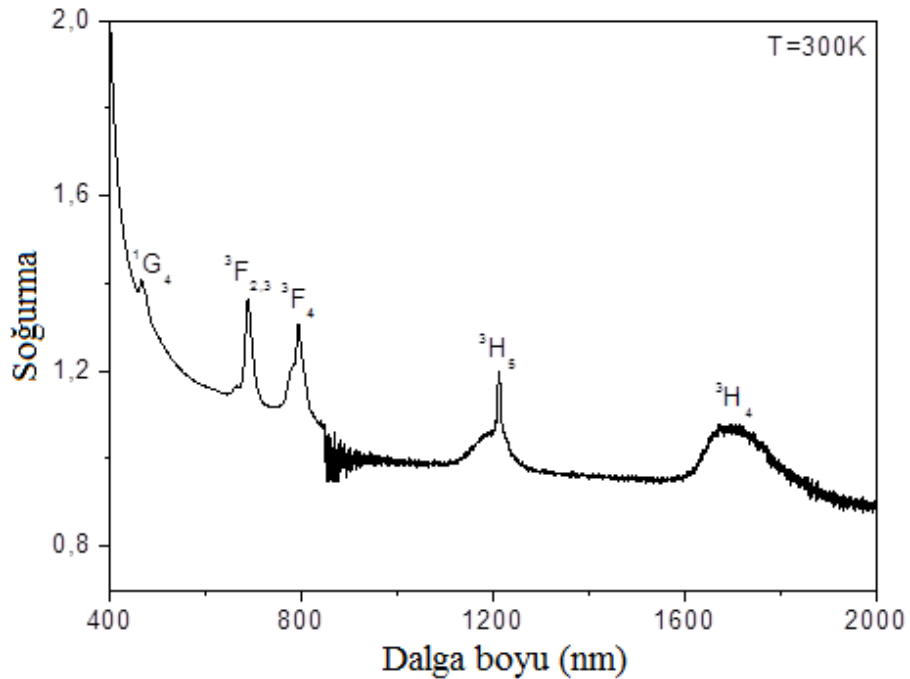
Şekil 2.2. Bizmut katkılı cam malzemelerin soğuma spektrumu : $54\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 17\text{PbO}$ (BG1) camların (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C ve (d) 1300 °C sıcaklıklardaki ve $54\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 17\text{PbO} \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_3$ (BG2) camların (e) 1100 °C [Peng vd. 2009].



Şekil 2.3. Yakın kızılaltı bölgede bizmut katkılı cam malzemelerin ışıma bantları. $54\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 17\text{PbO}$ (BG1) camların (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C ve (d) 1300 °C sıcaklıklardaki ve $54\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 17\text{PbO} \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_3$ (BG2) camların (e) 1100 °C. [Peng vd. 2009]

2.1.2. Tellüryum Dioksit Camlar (TeO_2)

Günümüzde yaygın olarak kullanılan optik cam malzemeler arasında yer alan TeO_2 esaslı malzemeler diğer optik ve amorf cam malzemelerle karşılaştırıldığında ilginç ve gelişmeye meyilli özellikleri bünyesinde barındırmaktadır. Böylesi ilginç özellikleri arasında, yüksek kırılma indisi, yüksek dielektrik sabiti, düşük erime sıcaklığı, düşük optik fonon özellikleri en iyi dikkat çeken fiziksel özelliklerdir. Aynı zamanda görünür bölgeden kızılaltı bölgeye kadar iyi derecede şeffaflık özellikleri göstermektedir. Bununla birlikte TeO_2 esaslı cam malzemeler atmosferik nemliliğe karşı yüksek direnç ve nadir toprak iyonları ile büyük katkılanma özelliklerine sahiptir. Ancak silika cam malzemesi ile kıyaslandığında mekaniksel olarak daha kırılgan bir yapı sergilemektedir. Tellüryum dioksit cam malzemelerin yüksek kırılma indisi ve düşük fonon (titreşim) enerjisi nedeniyle günümüz teknolojisinde büyük oranda kullanılmaya başlayan fotonik cihazlar (sensörler, transistörler) ve fiber lazerlerde uygulama alanı bulunmaktadır. Örneğin, nadir toprak elementlerinde olan Tulyum (Tm) iyonu katkılı Tellüryum dioksit esaslı bir cam malzemenin soğurma spektrumu Şekil 2.4’de görülmektedir. Şekil 2.4’den anlaşıldığı üzere TeO_2 esaslı bir cam malzemenin nadir toprak elementleri için uygun fiziksel bir yapı sergilediği, geniş spektrum bölgelerinden anlaşılmaktadır [El-Mallawany, 2002].



Şekil 2.4. %1,0 mol Tm^{3+} iyonunun $0,90\text{TeO}_2\text{-}0,10\text{PbF}_2$ cam malzemesi için soğurma spektrumu [Kabalcı vd. 2004].

2.2. ISIL ANALİZ

Isıl analiz yöntemi bir katı malzemenin sabit bir ısıtma hızında sıcaklığının kademeli olarak arttırılması ya da soğutulması sırasında, bir başka referans malzemesine göre, örnek malzemenin referans malzemesinin ya da fırın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedildiği ısıl yöntemidir. Referans malzemesindeki sıcaklık değişimleri, faz dönüşümleri, kristal yapı değişimi, erime, kaynama, buharlaşma, kristal örgü yapısının bozulması ve kimyasal tepkimelerin neden olduğu ekzotermik ve endotermik tepkimeler nedeniyle gerçekleşir [Davis, 1970]. Aynı zamanda ısı analiz, madde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken bir maddenin fiziksel ve kimyasal özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedildiği bir grup tekniği içermektedir. Kademeli ısı analizde, numuneyle atıl referans malzemesi arasında gelişen sıcaklık farkı, her ikisi de aynı sıcaklık uygulamalarına tabi tutularak ölçülür. Kademeli tarama kalorimetresinin ilgili tekniği, numuneyi ve referansı benzer sıcaklıkta tutmak için gereken enerjideki farklılıklarda yatmaktadır. Malzemeleri ısı uygulamasına tabi tutarken ortaya çıkan uzunluk ya da hacim değişiklikleri, dilatometrede tespit edilir; boyut değişikliklerini ölçmek için X-ışını ya da nötron kırınımı da kullanılabilir. Hem ısıl ağırlıklı ölçüm hem de evrimleşmiş gaz analizi, yükseltilmiş sıcaklıklarda ayrışan numunelere dayanan yöntemlerdir. İlki ısı örneğinin kütledeki değişiklikleri gözetlerken ikincisi, numuneyi ısıtmak üzerinde evrimleştirilen gazlara dayalıdır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri, malzemelerin kusur yoğunluğuyla ya da çalışma fazı geçişleriyle ilişkilendirilebilir [Yeh vd. 1989].

Literatürdeki araştırmalar, tulyum katkılı telürit camlarının yakın-kızılaltı bölgesindeki uygulamaları nedeniyle optik cam malzemelere ait sonuçların önem kazandığı dikkat çekmektedir. Çünkü tulyum katkılı telürit camları, yakın kızıl-altı bölgede 1470 ve 1800 nm dalga boylarında farklı emisyon bandlarına sahiptir. Bu emisyon bandları, fiber-optik yükselticilerin ve fiber lazerlerin geliştirilmesinde önemlidir [Sennaroğlu vd. 2006]. Optik cam malzemelerin hazırlanması esnasında oluşan çekirdeklenme ve kristallenme parametrelerinin araştırılması, camların kararlı bir yapı göstermesi bakımından önemlidir. Camsı yapıların ısıl olarak kararlı olması, kristalleşmeye karşı gösterdiği dirence bağlı olarak değişim göstermektedir. Dolayısıyla cam malzemelerin kristallenme kinetiğinin araştırılmasında termal analiz

yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Cam malzemelerin kristallenmesinde, aktivasyon enerjisinin hesaplanması önemli bir parametredir. Çünkü aktivasyon enerjisi kristallenme oranının hızını göstermektedir. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan bir çok analitik modeller arasında en çok kullanılan Kissinger yaklaşımıdır [Donald, 1995]. Kissinger yaklaşımı, yüzey kristallenmesinin dominant olduğu durumlarda kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Kissinger, isothermal olmayan kristallendirme metodu göz önüne alınarak, kristal büyüme oranı ve kristal çekirdeklenmesi ise Ozawa yaklaşımı kullanılarak hesaplanmaktadır [Kashchieva, 1997; Kissinger, 1957; Ozawa, 1971]. Termal analiz, malzemeye ait fiziksel bir özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan ya da açığa çıkan ısıнын izlendiği yöntemler içerir. Termal analizler genellikle sabit basınç altında yürütüldüğünden geçerli olan termodinamik eşitlik Gibbs-Helmholtz ifadesidir [Komatsu vd. 1997; Tanabe, 1997; Tanabe, 2002; Kabalci vd. 2006].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

Burada G sistemin serbest enerjisi, H sistemin entalpisi, S sistemin entropisi ve T Kelvin sıcaklığıdır.



gibi genel bir kimyasal tepkime için ΔG eksi değere sahip ise tepkime yazıldığı şekilde kendiliğinden olur, $\Delta G = 0$ ise sistem dengededir ve ΔG artı ise tepkime olmayacaktır. Isıl analiz kendiliğinden olan tepkimelerin incelemesini içerir. Sıcaklığın bağımsız değişken olduğu yöntemler için $T\Delta S$ terimi önemlidir. Gibbs-Helmholtz denkleminin sıcaklığa göre türevi alınır,

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad (2.5)$$

elde edilir. Bu denklem, tepkimenin olmadığı bir durumdan ($\Delta G > 0$), tepkimenin olacağı bir duruma ($\Delta G < 0$) nasıl geçilebileceğini gösterir. Eğer ΔS artı değere

sahipse, sıcaklığın artması ile sonuçta ΔG eksi olacaktır, eğer ΔS eksi ise sıcaklığın azalması ile istenilen kendiliğinden olan tepkime elde edilecektir [Wilson ve Hawkes, 2000].

Isıl analiz metodu, cam malzemelerin kristallenme kinetiği çalışmalarında geniş kullanım alanına sahip bir tekniktir. DTA metodu, analizi yapılacak olan malzeme ile referans malzemesi arasındaki sıcaklık farkının, zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi temeline dayanmakta ve meydana gelen tepkimelerin sıcaklık değişimi, termodinamik kinetiği hakkında bilgiler sağlamaktadır. Faz dönüşümüne maruz kalan bir malzeme ısıyı ya soğuracak ya da yaymaya başlayacaktır. Isının soğurulduğu durum endotermik, ısının yayıldığı durum ise ekzotermik piklere karşılık gelecektir. Ölçülen malzemenin sıcaklığı referans malzemesinin sıcaklığından daha düşük ise endotermik pik ortaya çıkacaktır. Ekzotermik dönüşüm cam malzemede oluşan kristallenmeyi, endotermik dönüşüm ise erimeyi göstermektedir. Yani, ekzotermik dönüşüm sırasında açığa enerji çıkar, bu enerji amorf haldeki sistemin enerjisidir. Bu enerji açığa çıkıca, sistem düzene girer ve kristallenir. T_g cam geçiş sıcaklığını, T_p kristallenme ve T_m erime sıcaklıklarını temsil etmektedir.

Isıl analiz eğrileri, hem nitel hem de nicel analize uygundur. Elde edilen piklerin hangi sıcaklıkta gözlendiği ve şekli malzeme bileşiminin belirlenmesinde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, malzemenin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirmesine de yardımcı olur. DTA pik alanları (A), madde miktarına, tepkime ısına ve malzemeye veya malzeme ısı akışına bağlıdır.

Malzeme ve referans malzemesi aynı fırın içinde farklı potalara yerleştirilir. Potalar genellikle platin veya seramik malzemelerden yapılmıştır ve oldukça birbirine yakın yerleştirilir. Sıcaklıklar malzeme kaplarına yakın yerleştirilmiş termoçiftler tarafından izlenir [Kabalci, 2005].

Isıl analizden elde edilen pikler kullanılarak malzemenin kristallenme aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Kristallenme aktivasyon enerjisi ve kristallenme mekanizması camların kristallenmesinde en önemli kinetik parametrelerdir. DTA ölçümü sırasında bir tepkime oluşursa, malzemenin ısı içeriğindeki ve termal özelliklerindeki değişim birer pik olarak belirtilir. Eğer reaksiyon sıcaklıkla değişen bir hızda meydana geliyorsa (aktivasyon enerjisine sahipse) oluşan piklerin yeri ısıtma hızı ile değişmektedir. Pik sıcaklığında meydana gelen bu değişim reaksiyonların aktivasyon enerjilerini belirlemekte kullanılır. Genelde camlarda kristal çekirdeklenme oranı, n , cam geçiş (T_g) sıcaklığının biraz üzerinde bir sıcaklıkta en yüksek değerine ulaşır ve artan sıcaklıkla birlikte hızla düşer. Bunun yanında, kristal büyüme oranı, m , ise çekirdeklenmeye oranla daha yüksek sıcaklıklarda en yüksek değerine ulaşır. Yani, sabit bir ısıtma hızında cam ısıtılırken düşük sıcaklıkta oluşan kristal çekirdekleri daha yüksek sıcaklıkta sayıca artmadan boyutsal olarak büyüme gösterir.

Kinetik çalışmalarda, izotermal ve izotermal olmayan iki yöntem kullanılır. İzotermal metod da, malzeme T_g cam geçiş sıcaklığının hemen üzerine ısıtılır ve bu sıcaklıkta tutulurken meydana gelen kristallenme sürecinde, sabit sıcaklıkta yayılan ısı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. İzotermal olmayan yöntem ise, malzeme sabit bir Φ ısıtma hızıyla ısıtılır ve yayılan ısı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Kısaca DTA sonuçlarının yorumlanması, Johnson-Mehl-Avrami tarafından geliştirilen dönüşüm kinetiğinin temel teorisi ile sağlanır [Cenk vd. 2001; Erol vd. 2001].

Isıl analizi sonuçlarında, cihazdan kaynaklanan faktörler ve malzemenin karakteristik yapısı etkilenmektedir. Cihazdan kaynaklanan faktörler olarak, malzeme tutucusu-geometrisi, fırın atmosferi, ısıtma hızı, fırın boyutu ve şekli sayılabilir.

Malzemedan kaynaklanan etkiler ise ısıl iletkenlik, tane boyutu, kristallendirme derecesi ve malzeme miktarı olarak görülmektedir. DTA, camların kristallenme kinetiğinin incelenmesi ve kristallenme aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde yaygın bir teknik olarak kullanılmaktadır.

2.3. X-IŞINLARI KIRINIMI VE XRF METODU

X-ışını kırınımı analizi, üretimi yapılan bizmut esaslı tellürit cam malzemelerin nano ve mikroyapısal özelliklerinin tayin ve tespitinde yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. DTA/DSC analizi sonuçları kullanılarak elde edilen cam malzemeler, sahip oldukları farklı kristallenme tepelerine göre tavlama süreçlerine tabi tutulur ve X-ışını analizine hazırlanır. Yüksek sıcaklık operasyonları sırasında yapıda mevcut elementlerin birbirleriyle etkileşimi neticesinde yeni fazların oluşumu kaçınılmaz olmaktadır. Söz konusu fazların tespiti XRD destekli çalışmalarla tespit edilecektir. X-ışını analizi sonuçları uluslararası kırınım datalarıyla (JCPDS) karşılaştırıldıktan sonra malzemenin sahip olduğu kristal fazları tespit edilir.

X-ışınları ile ilgili yapılan çalışmalar başta numune analizi olmak üzere atom içerisinde elektronların dizilişi tabakalara bölünüşümü ile ilgili çalışmalarla giderek artmıştır. Günümüzde, X-ışını flüoresans (XRF) tekniği; metalurjide, alaşım analizlerinde, endüstri problemlerinde, sanat ve arkeolojide, kalite kontrollerinde, jeolojik cevher analizlerinde ve daha birçok sahadaki katı veya sıvı fazlı numune analizlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca XRF, maddelerin bütün çeşitlerinin kimyasal bileşimlerini tanımlamak için kullanılan analitik bir metottur. Maddeler katı, sıvı, toz, filtreden geçirilmiş veya diğer formlarda olabilir. XRF, bazı durumlarda tabakalar ve kaplamaların, kalınlık ve bileşimini tanımlamak için de kullanılabilir. XRF metodu hızlı, doğru ve tahribatsızdır.

2.4. ELEKTRON MİKROSKOBU METODU

Taramalı elektron mikroskoplarında görüntü, uyarma şiddeti altındaki bir flamandan yayılan elektronların numune yüzeyine çarpması ile ortaya çıkan kuantumların değişik algılayıcılar tarafından kaydedilmesi ile elde edilir. Numune yüzeyinin özelliklerini yansıtan bu görüntüler bir ekran üzerinde izlenebilmektedir [Altın, 2003]. SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskopunda

görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir. Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma yapan elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 1800 açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katihal dedektörleri) yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımın şiddetine göre çıkış sinyali verirler (kısaca hatırlatmak gerekirse, incelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir).

Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir. Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesinde). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 nm^2 çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir),

SEM’de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur [Goldstein vd. 2003].

2.5. SERTLİK METODU VE YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ

Oksitli cam malzemelerin teknolojik ve endüstriyel uygulamalarında üretim sonrası cam esaslı ürünlerin uzun süreli mukavemet ve dayanıklılığının sürdürülebilmesi için mekanik özelliklerinde mevcut diğer oksitli camlara göre iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir. Mevcut oksitli camların mekanik özellikleri arasında kırılma boyutu ve derecesinin ölçülmesi için en yaygın kullanılan metodlar arasında Vickers sertlik ölçüm metodu yaygın olarak araştırmacılar tarafından uygulanmaktadır [Yamane ve Mackenzie, 1974; Khafaghy vd. 2008; Kabalci vd. 2017]. Watanabe ve arkadaşları tarafından (Watanabe vd. 2001) $15\text{Na}_2\text{O}-15\text{ZnO}-70\text{TeO}_2$ cam malzemesinin sertlik ve kırılma dereceleri ölçülmüş, oda sıcaklığında Vickers sertliği 3 GPa olduğu hesaplanmış ve cam geçiş sıcaklığı bölgesinde sertliğin azaldığı görülmüştür.

Cam ve cam seramikler için Vickers sertlik değerleri aşağıdaki denklem (2.6) ile hesaplanmaktadır:

(2.6)

$$Hv = \frac{P}{\alpha_0} \cdot a$$

Burada P uygulanan kuvveti, a derinlik uzunluğu ve α_0 ise uygulanan elmas ucunun sabiti olup değeri 2,157 dir.

Bir cismin birim hacminin kütlesine o cismin yoğunluğu denir ve d (g/cm^3) ile gösterilir. Şekli düzgün olmayan cam gibi cisimlerin yoğunlukları, Arşimet kanununun piknometre (cam tüp) yöntemine uygulamasıyla hesaplamaları yapılır. Piknometre boş iken tartılır, (M_p : piknometrenin ağırlığı) oda sıcaklığında saf su ile doldurulur (M_{p+s} : su ve piknometrenin ağırlığı) ve hassas terazide tartılır. Yoğunluğu hesaplanacak malzeme piknometrenin içine konulur, (M_{p+s+c} : içinde su ve cam bulunan piknometrenin ağırlığı) ve taşan su çok dikkatli olarak temizlenir ve

tartılır. Kütlesi bilinen cam (M_c : camın kütlesi) malzemenin yoğunluğu hesaplanmış olur. Taşan suyun kütlesi M_t ise aşağıdaki eşitlik denklem 2.7 ile hesaplanır:

$$M_t = (M_{p+s+c}) - [(M_{p+s}) + (M_c)] \quad (2.7)$$

M_t taşan suyun hacmi, camın hacmine eşit olduğundan, aynı zamanda suyun yoğunluğu 1 g/cm^3 olduğundan, camın yoğunluğunu denklem 2.8 ile hesaplamak mümkündür.

$$d = M / V \quad (2.8)$$

2.6. FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) METODU

Soğurma spektroskopisinde enerji seviyeler arasındaki elektronik geçişleri uyarmak için, yakın-morötesi, görünür ve yakın-kızılı bölgelerindeki elektromagnetik ışıyım kullanılmaktadır. Soğrulan şiddetin foton enerjisi ($E=h\nu$), frekans (ν) ya da dalga boyuna (λ) bağılı olarak soğurma spektrumları cinsinden elde edilir [Kabalcı vd. 2004]. Soğurma şiddeti fotonların dalga boyuna ya da enerjilerine güçlü bir şekilde bağılıdır. Bant pikleri ve genişlikleri, enerji E (eV), dalga sayısı ν (cm^{-1}), frekans ν (hertz) ya da dalga boyu λ (nm) birimlerinde tanımlanır.

Optik cam malzemelerin yapısal özelliklerinin analiz edilmesinde yaygın olarak kullanılan metodlardan biri kızılaltı spektrometrelerin uygulanması çok önemli bir yer tutmaktadır. Çünkü atomlarda olduğu gibi moleküllerin yapısında da belirli değerlerde enerji seviyelerinin bulunduğu göz önüne alınırsa molekülün dışardan verilen bir enerji ile uyarılması sonucu ışıma veya soğurma spektrumları ortaya çıkar. Bu etkileşme esnasında molekülün elektronik enerji seviyeleri arasında geçişler, titreşim enerji seviyeleri ve dönme enerji seviyeleri değişim göstermektedir. Kızılaltı spektroskopi yöntemler için 4 esas kısım bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla, ışık kaynağı, dispersiyon sistemi, soğurma üniteleri ve dedektörde oluşmaktadır. Böylece atom ve moleküllerden meydana gelen optik cam malzemelerin titreşim enerji seviyesindeki enerji yayınımlı hesaplanarak yapısal analiz yapmak mümkündür.

Raman Spektroskopik metodu, Fourier Transform Infrared metodunu tamamlayan bir uygulama olarak malzemenin titreşim enerji seviyesindeki enerji geçişlerini daha hassas bir değerle ifade etmektedir. Malzemenin gönderilen bir ışınla etkileşmesi sonucunda, elastik-inelastik çarpışması neticesinde malzeme üzerine düşen ışığın taşıdığı enerjinin bir kısmı maddenin molekülü tarafından tutulur. Böylece molekül yüksek bir enerji durumuna uyarılmış olur. Aynı zamanda enerjisinin bir kısmını kaybeden malzeme, gelen foton (ışık) dan daha düşük bir enerji ile uzun dalga boyunda emisyonlar yapar. Böylece elde edilen spektrumlar, kızılaltı bölgede malzemenin analizinin yapılmasına imkan verir. Raman spektrumları ve metodu 1928 yılında C.V. Raman tarafından ilk defa açıklandığı için bu metoda Raman Spektroskopik metodu denir [Özdoğan, 1973].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. CAM MALZEMELERİN SENTEZİ

Deneysel çalışmada sarf malzemesi olarak Tellüryum oksit (TeO_2) (%99.99), Çinko oksit (ZnO) (%99.99), Alüminyum oksit Al_2O_3 (%99.99) ve Bi_2O_3 (%99.999) tozları kullanılmıştır. Cam bileşimleri, “ $(80-x-y)\text{TeO}_2-(a)\text{ZnO}-(x)\text{Al}_2\text{O}_3-(y)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ” formülü gereğince hazırlanmıştır. Öncelikle daha önce yapılan benzer literatür çalışmaları baz alınarak ZnO içeriğinin %20 mol olması kararlaştırılmıştır. Daha sonra x değerinin sırasıyla; 5, 10, 15, 20 mol % olarak, y değerinin ise sırasıyla; 0,2, 0,4, 0,8, 1, 2 mol % denenmesi kararlaştırılmıştır. Bu amaçla yüksek saflıktaki tozlar, belirlenen bileşimler gereğince seramik kroze içerisinde homojen olarak karıştırılmış, 800-900 °C sıcaklıkları arasında, fırın içerisinde farklı sürelerde bekletilerek ve farklı ısıtma hızları kullanılarak denenmiş ve metal kalıba döküm yapılmış fakat net bir cam formu elde edilememiştir. Ayrıca üretim denemeleri sırasında artan Al_2O_3 mol yüzdesiyle beraber cam içerisinde kristal yapının arttığı ve cam formunun oluşmadığı gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlar göz önüne alınarak ilk önce y değeri 0,4 mol % olarak sabit tutulması, x değerinin sırasıyla 1, 2, 3, 4 mol % üretimleri platin kroze kullanılarak denenmesi, fırın sıcaklığı 10 °C/dk hızla 900 °C’ye çıkarılması ve numunenin ekstra bir saat daha 900 °C’de bekletildikten sonra yine metal kalıba döküm yapılması kararlaştırılmıştır. Ayrıca ısıtma ve döküm şartları aynı olmak üzere, Bi_2O_3 içeriğinin cam yapısına etkilerini görmek için, x değeri 1 mol % olarak sabit tutulmasına ve y değerinin ise sırasıyla; 0,2, 0,4, 0,6 ve 0,8 mol % olarak üretim yapılmasına karar verilmiştir. Oluşturulan yeni deney setinin bileşim içerikleri ve kısaltmaları Çizelge 3.1.’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Üretilen tozların kısaltmaları

Bileşim	Kısaltma
(78.6)TeO ₂ -20ZnO-(1)Al ₂ O ₃ -(0,4)Bi ₂ O ₃	TZA1B0,4
(77.6)TeO ₂ -20ZnO-(2)Al ₂ O ₃ -(0,4)Bi ₂ O ₃	TZA2B0,4
(76.6)TeO ₂ -20ZnO-(3)Al ₂ O ₃ -(0,4)Bi ₂ O ₃	TZA3B0,4
(75.6)TeO ₂ -20ZnO-(4)Al ₂ O ₃ -(0,4)Bi ₂ O ₃	TZA4B0,4
(78.8)TeO ₂ -20ZnO-(1)Al ₂ O ₃ -(0,2)Bi ₂ O ₃	TZA1B0,2
(78.4)TeO ₂ -20ZnO-(1)Al ₂ O ₃ -(0,6)Bi ₂ O ₃	TZA1B0,6
(78.2)TeO ₂ -20ZnO-(1)Al ₂ O ₃ -(0,8)Bi ₂ O ₃	TZA1B0,8

Yedi farklı mol yüzdesinde hazırlanan numuneler için gerekli toz miktarları, TeO₂ (159,5988 g/mol), ZnO (81,3794 g/mol), Al₂O₃ (101,9612 g/mol), Bi₂O₃ (465,9582 g/mol) molar ağırlıkları esas alınarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen kullanılacak sarfların ağırlık miktarları Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan bileşimlerin toz miktarları (10 g için)

Bileşimler	TeO ₂ (g)	ZnO (g)	Al ₂ O ₃ (g)	Bi ₂ O ₃ (g)
TZA1B0,4	8,6750	1,1255	0,0705	0,1289
TZA2B0,4	8,5990	1,1301	0,1416	0,1294
TZA3B0,4	8,5222	1,1346	0,2132	0,1299
TZA4B0,4	8,4449	1,1392	0,2855	1,1305
TZA1B0,2	8,7341	1,1303	0,0708	0,0647
TZA1B0,6	8,6165	1,1208	0,0702	0,1925
TZA1B0,8	8,5584	1,1161	0,0699	0,2556

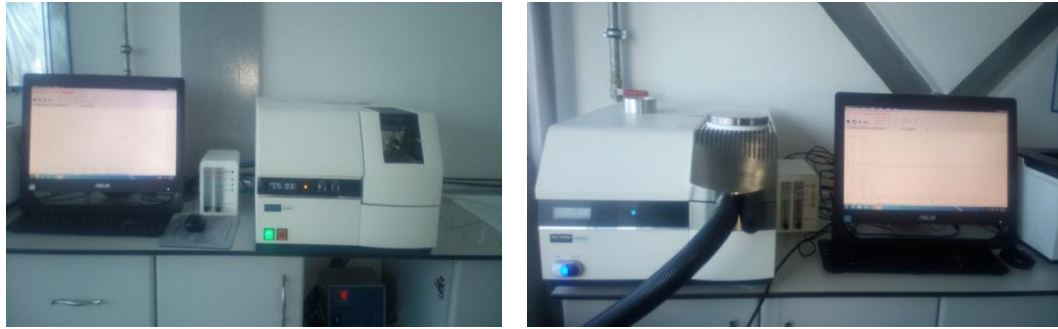
Kullanılacak yüksek saflıktaki tozlar, hesaplanan miktarlarda, Kern marka ABJ220-4M marka hassas terazide (0,0001 g hassasiyette) tartılarak platin kroze içerisinde homojen olarak karıştırıldı. Kroze içerisindeki karışım, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü ısıtma işlem laboratuvarında bulunan Protherm marka PLF120/45 model fırına konulup 10 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C'ye kadar çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra metal kalıba döküm yapıldı. Deneyde kullanılan fırın Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ısıtım fırını.

3.2. ISIL ANALİZ

Isıl analizler için Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü DTA/DSC laboratuvarında bulunan Hitachi marka STA7300 model DTA (Şekil 3.2 (a)) ve Hitachi marka DSC7000X model DSC (Şekil 3.2 (b)) cihazları kullanılmıştır.



Şekil 3.2. (a) DTA cihazı, (b) DSC cihazı.

3.3. X-IŞINLARI KIRINIMI (XRD) VE X-RAY FLUORESANS (XRF) METODU

XRD analizinde; camın yapısını ve kristalleşme aşamalarını belirlemek amacıyla, öncelikle tüm numuneler dövülerek ince toz haline getirildi. Sonrasında X-ışınlı difraktometre (kırınım ölçer) ile toz haline getirilmiş camların XRD ölçümü gerçekleştirildi. Bütün belirtileri $\text{CuK}\alpha$ (X-ışını tüpü $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) ışınımını ve 2θ

aralığında 100'den 900'e değişen 0,02 aşama lusne ayarlı difraktometre (kırınım ölçer) kullanılarak kaydedildi. Sentezlenen cam ve cam seramik malzemelere ait fazlar Karabük Üniversitesi Demir-elik Enstitüsü XRD-XRF laboratuvarında bulunan Rigaku marka Ultima IV model XRD cihazı (şekil 3.3 (a)) ile tayin edilirken, fazların kimyasal analizleri ise Rigaku marka ZSX Primus II model XRF cihazı (şekil 3.3 (b)) kullanılarak belirlenmiştir.



şekil 3.3 (a) X-Ray Difraksiyon (XRD) ve (b) X-Ray Floresans (XRF) cihazları.

3.4. ELEKTRON MİKROSKOBU METODU

Karabük Üniversitesi Demir-elik Enstitüsü SEM laboratuvarında bulunan “Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem” marka ve modelli SEM cihazı (şekil 3.4) kullanılmıştır.



şekil 3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı.

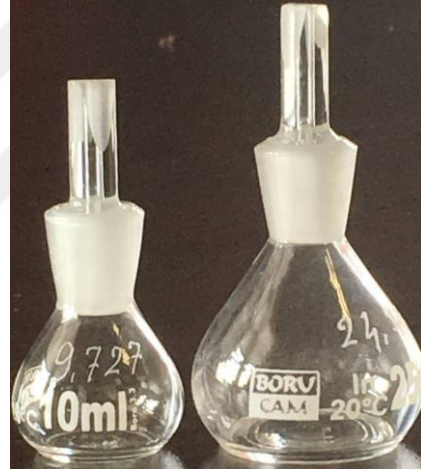
3.5. SERTLİK METODU VE YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ

Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Mikro Makro Sertlik Ölçme Laboratuvarında bulunan QNESS marka Q10A+ model Vickers sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.5 a).

Şekli düzgün olmayan cam gibi cisimlerin yoğunluk ölçümleri Bölüm 2.6’da belirtildiği gibi, Archimede’s kanununun piknometre yöntemine uygulanmasıyla hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 3.5 b’de görülen piknometre boş iken tartılır, oda sıcaklığında saf su ile doldurulur ve hassas terazide tartılır. Yoğunluğu hesaplanacak malzeme piknometrenin içine konulur ve taşan su çok dikkatli olarak temizlenir ve tartılır. Kütlesi bilinen cam malzemenin yoğunluğu hesaplanmış olur.



a)



b)

Şekil 3.5 (a) Mikrosertlik test cihazı ve (b) Yoğunluk ölçümünde kullanılan piknometreler.

3.6. FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) METODU

Elde edilen şeffaf cam malzemelerin farklı kompozisyon değerleri için enerji band aralıkları ve artan kompozisyonların malzemenin soğurma spektrumu, Fourier Transform Spektrometresi (FT-IR), RAMAN spektrumları ve X ışını flüoresans spektrumları, bizmut katkılı telürit cam malzemeleri için çeşitli dalga boyu spektrumlarında önemli bir yer tuttuğu literatürde detaylı olarak incelenmektedir.

Ancak bu araştırma kapsamında bulk oksitli cam malzemelerin FT-IR spektrumu elde edilen malzemenin yapısal özelliklerini ve fazlarını irdelemektedir.



Şekil 3.6 Fourier Transform Spektrometresi (FT-IR).

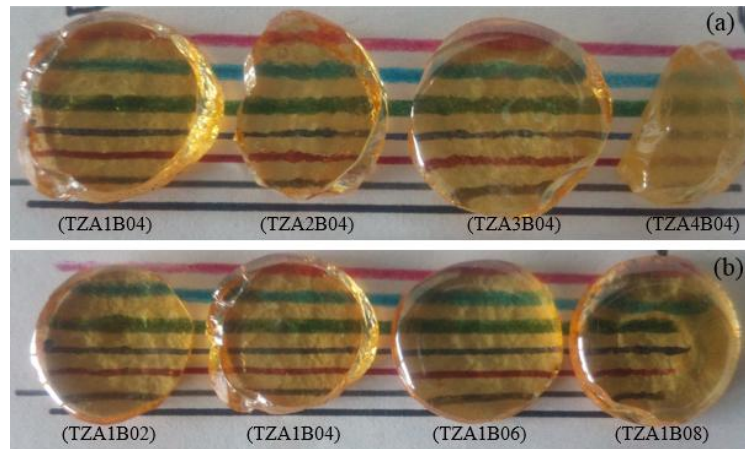
Kızılaltı spektroskopisi Karabük Üniversitesi Demir-Çelik Enstitüsünde bulunan ve Şekil 3.6’de gösterilen Bruker Luumos FT-IR spektrometre cihazı ile analiz edilmiştir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. CAM MALZEMELERİN SENTEZİ

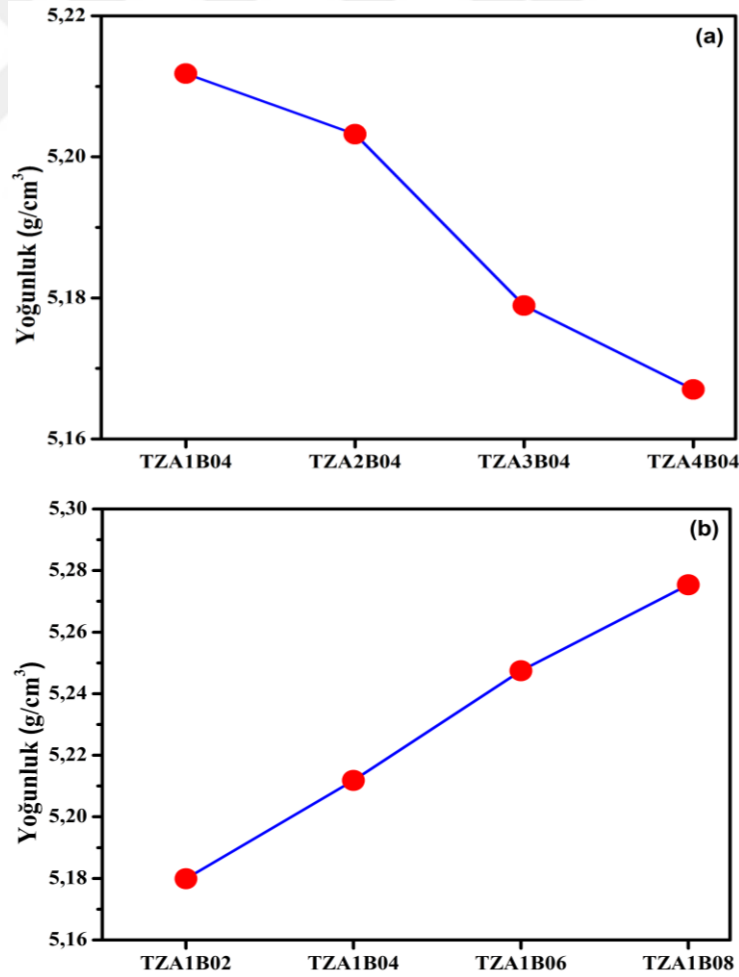
Bu çalışmada bizmut oksit esaslı optik cam malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Cam malzemelerin konsantrasyona bağlı bileşenleri Çizelge 3.1.'de görülmektedir. Cam malzemelerin üretimi aşamalarında ticari olarak satın alınan kimyasal malzemelerin moleküler ağırlıklarına göre yüksek saflıkta bileşenleri ile birlikte oda sıcaklığı ortamında iyice karıştırıldıktan sonra elektrikli zaman ayarlı kül fırınlarında ergitilerek üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi yapılan cam malzemeler açık hava ve iç basınca olumsuz yanıt vermemesi için hızlıca cam geçiş sıcaklığı 300 °C civarında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bununla ilgili olarak hedeflenen ve üretimi gerçekleştirilen cam malzemelerin cam kompozisyonuna bağlı olarak farklı mol ağırlığındaki karışımlar 900 °C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve Şekil 4.1'de görülen açık sarı renkte, şeffaf cam malzemeler elde edilmiştir. Artan Al_2O_3 ve Bi_2O_3 miktarlarına bağlı olarak şeffaflığın azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Üretilen cam malzemelerin, (a) Al_2O_3 , (b) Bi_2O_3 kompozisyonlarına bağlı olarak makro resimleri.

4.2. YOĞUNLUK ÖLÇÜMÜ

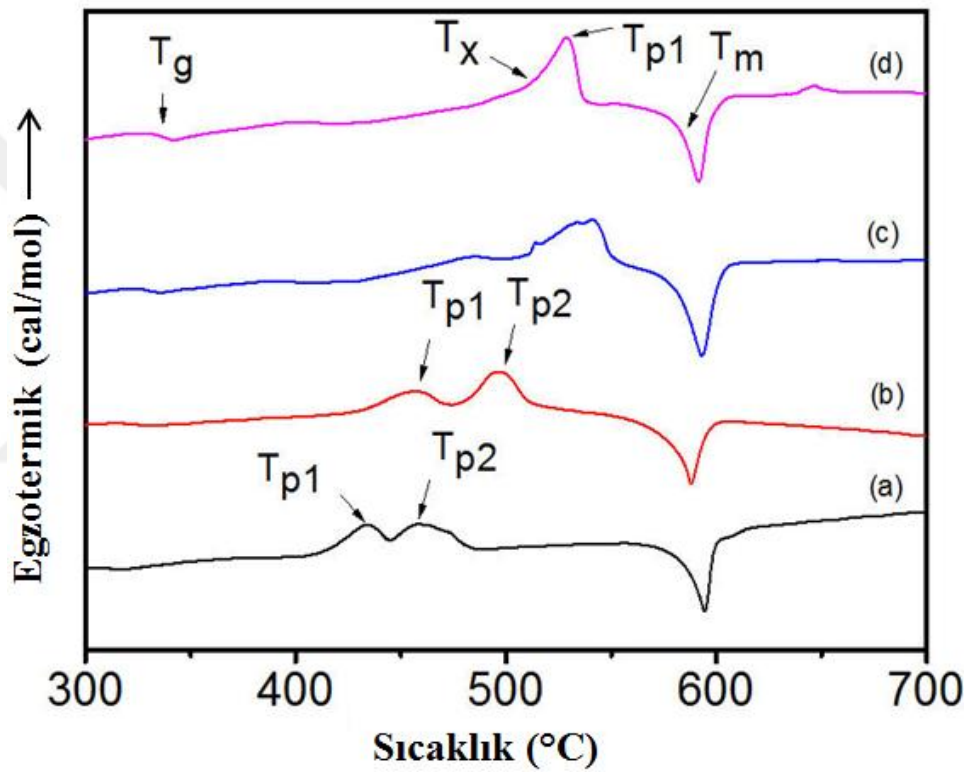
Üretimi gerçekleştirilen bulk optik cam malzemelerin değişen cam konsantrasyonlarına göre yoğunluklarının nasıl etkilendiği ve değiştiği, Arşimet kanunları kullanılarak piknometre yöntemi ile ölçülmüştür. Deneysel verilerin ortalama ve standart sapmaları göz önüne alınarak herbir yoğunluk ölçümleri için deney sistematığı 5 frekans aralığında tekrar edilerek hata payının $\pm\%3$ olmasına özen gösterilmiştir. Dolayısıyla artan Bi_2O_3 konsantrasyonuna göre elde edilen cam malzemelerin yoğunlukları (Şekil 4.2b) buna paralel olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu artışın nedeni cam kompozisyonlarındaki değişen elementlerin atom ağırlıklarına bağlı olarak değiştiği göz önüne alınmıştır. Aynı zamanda artan Al_2O_3 konsantrasyonuna göre elde edilen malzemelerin yoğunluk değerleri azalma gösterdiği Şekil 4.2a da görülmektedir.



Şekil 4.2. Yoğunluk değişimi, (a) Al_2O_3 (b) Bi_2O_3 kompozisyonlarına bağlı.

4.3. ISIL ANALİZ

Cam malzemelerin ısı analizleri diferansiyel ısı analiz metodları (DTA) ile gerçekleştirilmiş olup bu yöntem sayesinde elde edilen cam malzemelerin ısı parametreleri, cam geçiş sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı ve ergime sıcaklıkları belirlenmektedir. Isıl analiz için gerekli olan amorf cam miktarı en genel haliyle 10-20 mg arasında hazırlandı. Şekil 4.3’de görüldüğü üzere ısı analiz değişimleri 300 °C ile 700 °C arasında farklı ısıtma oranlarında, 10 °C/dk değerinde kaydedilmiştir.

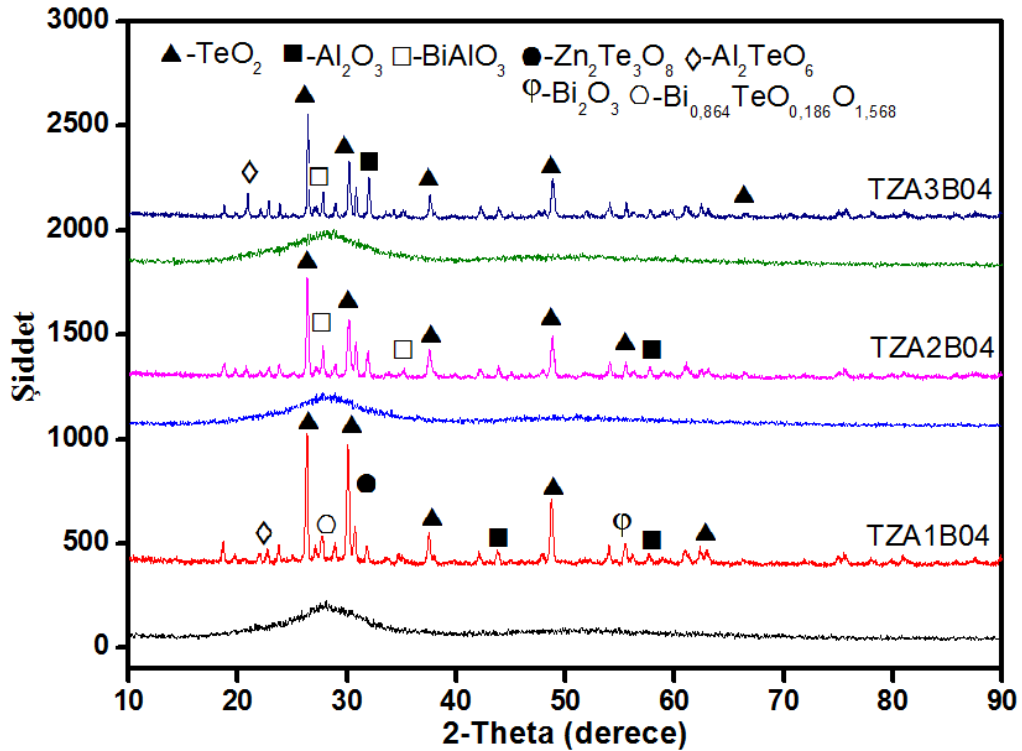


Şekil 4.3. 10 °C/dk ısıtma hızında alınan DTA grafikleri (a) TZA1B04, (b) TZA2B04, (c) TZA3B04, (d) TZA4B04.

Cam kompozisyonundaki alüminyum konsantrasyonu arttıkça kristallenme sıcaklığı düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru kaydıği görülmektedir. Dolayısıyla yüksek alüminyum içeren cam kompozisyonların kristal fazları yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir. Ergime sıcaklığı yaklaşık olarak 560 °C, kristallenme sıcaklığı 440-520 °C arasında ve camsı sıcaklık ise yaklaşık olarak 340 °C’ye karşılık gelmektedir.

4.4. X-IŞINLARI KIRINIMI (XRD) VE XRF METODU

X ışınları kırınımı metodu kristal ve amorf yapıdaki malzemelerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde güncel olarak en yaygın kullanılan metodlar arasında gelmektedir. Yüksek enerjili elektromanyetik ışıma olarak adlandırılan ve enerjileri 200 eV ile 1 MeV arasında değişen X ışınları difraktometresi malzemelerin yapılarının tayin edilmesinde yüksek hassasiyete sahip bir cihazdır. Karakteristik X ışınlarının analizi yapılacak malzeme ile etkileşimi neticesinde malzemenin yapısına ait kimyasal değişimler amorf malzemeler için dar ve keskin bir band olarak ortaya çıkarken kristal yapıdaki camsı malzemeler için geniş bandlar olarak ortaya çıkmaktadır. Elde edilen kırınım desenleri uluslararası (JPCDS) kırınım dataları ile karşılaştırılarak malzemenin faz çeşitleri belirlenir. Şekil 4.4’de Bizmut esaslı tellür oksit cam malzemelerine ait X ışınları dataları, Çizelge 4.1’de ise XRF kimyasal analizleri görülmektedir. Kristal fazları 2θ açılarına bağlı olarak farklı cam kompozisyonları için malzemenin kristal fazları dominant olarak α -TeO₂, β -TeO₂, γ -TeO₂ ve Δ -TeO₂ fazları olarak değişim göstermektedir.



Şekil 4.4. Bizmut esaslı tellür oksit cam malzemelerine ait X ışınları dataları.

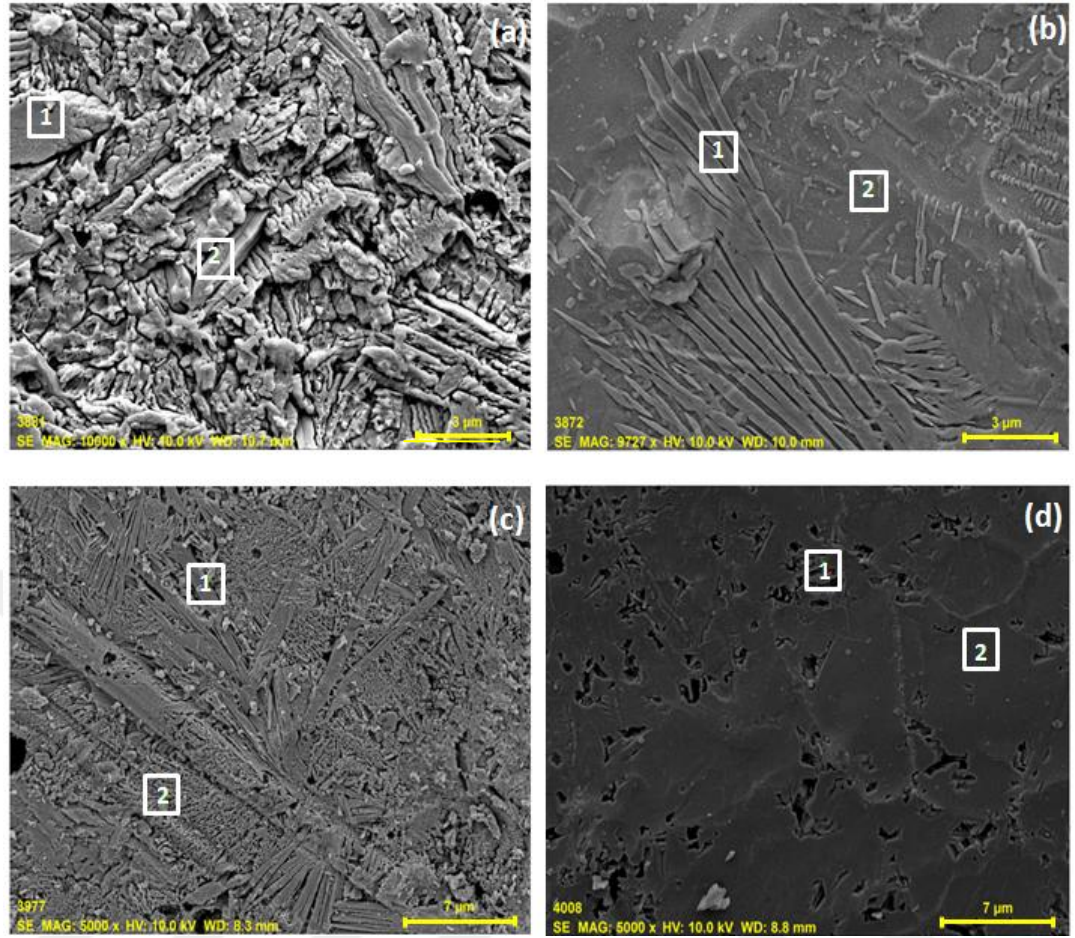
Çizelge 4.1. Bizmut esaslı tellür oksit cam malzemelerine ait XRF kimyasal analiz.

Numune	% kimyasal bileşim			
	Te	Zn	Al	Bi
TZA1B04	87,88	10,19	0,45	1,48
TZA2B04	87,32	10,45	0,75	1,48
TZA3B04	87,10	10,30	1,15	1,45
TZA4B04	86,5	10,55	1,30	1,30

4.5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) METODU

Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) güncel karakterizasyon metodları arasında analizi yapılacak malzemenin mikroyapısal özelliklerinin belirlenmesi olarak kullanılmasıdır. Malzeme ile elektron demetinin etkileşimi genel olarak esnek ve esnek olmayan iki ayrı çarpışma prensibine dayanır. Bu etkileşimler neticesinde malzemenin kimyasal bileşimleri, kristal yapısı, numunenin şekli gibi özellikler hakkında bilgi elde edilmesini sağlar. SEM’de malzemenin kimyasal bileşimleri hakkında yüzeyden saçılan elektronlarla, malzemenin belirli bir hacminden saçılan ikincil elektronların irdelenmesi ile mikroyapı açığa kavuşturulur. Malzeme yüzeyindeki topografik ve bileşim farklılıklarını ikincil elektron görüntüsüne göre daha belirgin bir şekilde görüntülemek için kullanılan geri saçılan elektron görüntüsü, numune yüzeyinin bileşim ve topografisine bağlı olarak geri saçılan elektronlar oluştururlar. Dolayısıyla SEM’de en çok kullanılan görüntü elde etme metodları için ikincil, geri saçılan ve soğurulmuş elektron görüntüleri sayılabilir. Ancak malzeme analizi esnasında malzeme yüzeyinin her tarama bölgesinden elde edilen geri saçılan elektronlar o bölgenin hem kimyasal bileşimini hem de morfolojisini yani topografisini yansıtmaktadır. Dolayısıyla kimyasal bileşimlerinin görüntüsünde kontrastı taranan noktaların genellikle atom numarasına bağlı olarak geri saçılan elektronların katsayısını ifade eder. Buna ilave olarak, malzemenin kimyasal bileşimlerindeki atom numarası büyük olan bölgede daha çok elektron saçılması mümkündür. Şekil 4.5.’de görüldüğü gibi kimyasal bileşim görüntüsünde malzemenin yüzey topografisine bakılırsa, ortalama atom numarası yüksek olan bölgeler daha kuvvetli sinyal değerine sahip olacağından, bu bölgeler daha parlak renkte görünür. Çizelge 4.2 ve 4.3’den anlaşılabileceği üzere atom numaraları

birbirinden çok farklı olan kimyasal elementler birbirine göre yüksek kontrast değerine sahipken, birbirine yakın olan kimyasal elementler daha düşük kontrast değerine sahiptir. Çizelge 4.2'deki önemli noktalardan biri ise birbirine yakın olan elementlerin kontrast değerine, elementlerin atom numarasına sıkı sıkıya bağlı olduğunu ifade eder. Toplam geri saçılma katsayıları literatürde belirtildiği üzere düzgün doğrusal olarak artar ve geri saçılan elektronların açısal dağılımı yüzeyin eğimine bağlıdır. En çok elektron demetine dik yüzeylerden geri saçılmalar olur. Bu durumda geri saçılan elektronların açısal dağılımı kosinüs kanununa uyar ve en fazla elektron demetinin etrafında yoğunlaşır. Dolayısıyla morfolojik/topografik kontrast ile elde edilen görüntüler malzemenin kimyasal bileşim değişimlerinden bağımsız olarak da morfolojik görüntüyü elde etmede kullanılabilir. Elde edilen SEM görüntüleri ile ilgili olarak, elektronların geri saçılımında önemli bir etken olan bir diğer faktör ise malzemenin hazırlanması ve analizi esnasında tutucuya ve sensöre göre numune yüzeyinin eğimidir. SEM için malzeme hazırlanması en önemli aşamalardan biri olup, analiz edilecek malzeme yalıtkan ise altın veya karbon ile yüzeyi kaplanarak iletken hale getirilir. Yaklaşık 5 ile 20 mg ağırlığında olan malzemelerin hem kesit hem de yüzey analizleri ve bu malzemelerin kimyasal bileşimleri taramalı elektron mikroskobuna endeksli enerji dağılımı spektroskopisi (EDX) ile yapılmaktadır. Şekil 4.5'de alüminyum kompozisyonuna bağlı olarak cam malzemelerin yüzey morfolojisi ve Çizelge 4.2'de ise EDX analizi ile elde edilen kimyasal bileşimleri sistematik olarak irdelenmiştir.



Şekil 4.5. Farklı cam kompozisyonlarına ait malzemelerin yüzey morfolojisi (a)TZA1B04, (b)TZA2B04, (c)TZA3B04, (d)TZA4B04.

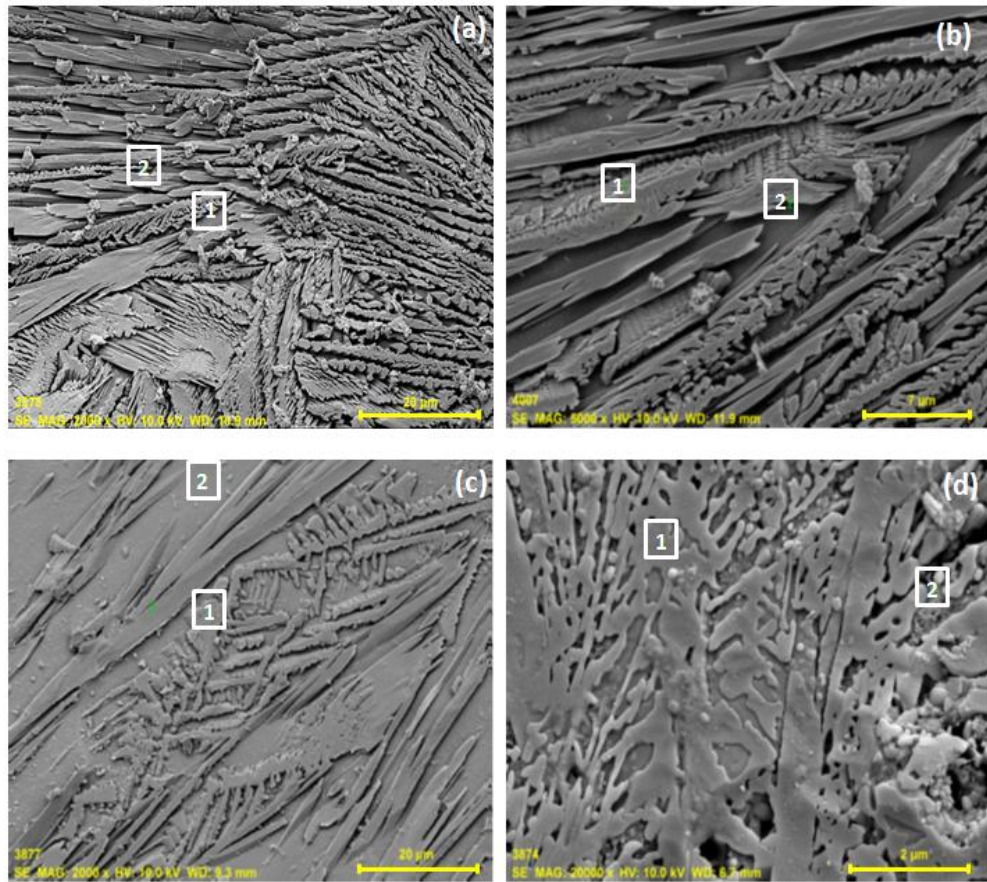
Çizelge 4.2. Şekil 4.5' den elde edilen EDX analizleri.

Mass percent %						
Sample	Spektrum	O	Al	Zn	Te	Bi
a	1	6,09	0,47	11,88	81,56	0,00
	2	10,38	0,10	3,94	85,30	0,27
b	1	9,21	1,23	25,27	61,21	3,08
	2	5,56	1,21	16,40	70,73	6,10
c	1	13,39	0,53	24,54	58,78	2,76
	2	0,54	0,24	0,00	97,58	1,64
d	1	7,26	2,11	20,73	63,42	6,48
	2	5,22	1,26	25,17	66,81	1,54

Şekil 4.5’de verilen SEM resimleri optik cam malzemedeki alüminyum bileşimlerine bağlı olarak yüzey kristallenmelerinin etkin olduğunu ve bu kristallenmelerin çubuksu dentritler olarak yorumlanması mümkündür. Şekil 4.5’de verilen morfolojik yapıdaki 1 ve 2 bölgelerinden elde edilen kimyasal bileşimlerin değerleri Çizelge 4.2’de görülmektedir. Buna göre 10 °C/dk ısıtma hızında kristallenmeye maruz

bırakılan malzemenin tellür bileşimi 1. ve 2. bölgeye göre farklı dağılım gösterdiği, benzer şekilde alüminyum ve çinkonun da buna paralel olarak morfolojiyi etkilediği görülmektedir. Bu dağılım yüzeydeki kristal fazının belirgin olarak çubuksu dentrit yapıyı desteklediğini ortaya çıkmaktadır. Yüzey morfolojisindeki kimyasal bileşimlerin kristal fazlarındaki bizmut bileşiminin ise bu fazlardan etkilendiği görülmektedir. Bizmutun kimyasal bileşimlerdeki farklı oluşumu NbO (non bridging oxide), oksijenle bağ yapmayan zincir halkasında olduğu ortaya çıkmaktadır.

Farklı cam kompozisyonlarına ait malzemelerin kesit görüntüleri (Şekil 4.6) incelendiğinde hacimsel kristallenmelerin çubuksu-dentritler olarak yapıda olduğu gözlenmektedir. Kesit üzerindeki kristal ve kristal olmayan bölgelerden alınan kimyasal bileşimlerinin dağılımı kristal fazlarını tellür etrafında kümелendiğini göstermektedir. Böylece DTA verilerine göre ısı analizine tutulan cam malzemelerin yüzey ve kesit görüntüleri, belirli kristal fazlarının artan sıcaklıkla meydana geldiğini ifade etmektedir.



Şekil 4.6. Farklı cam kompozisyonlarına ait malzemelerin kesit görüntüleri (a)TZA1B04, (b)TZA2B04, (c)TZA3B04, (d)TZA4B04.

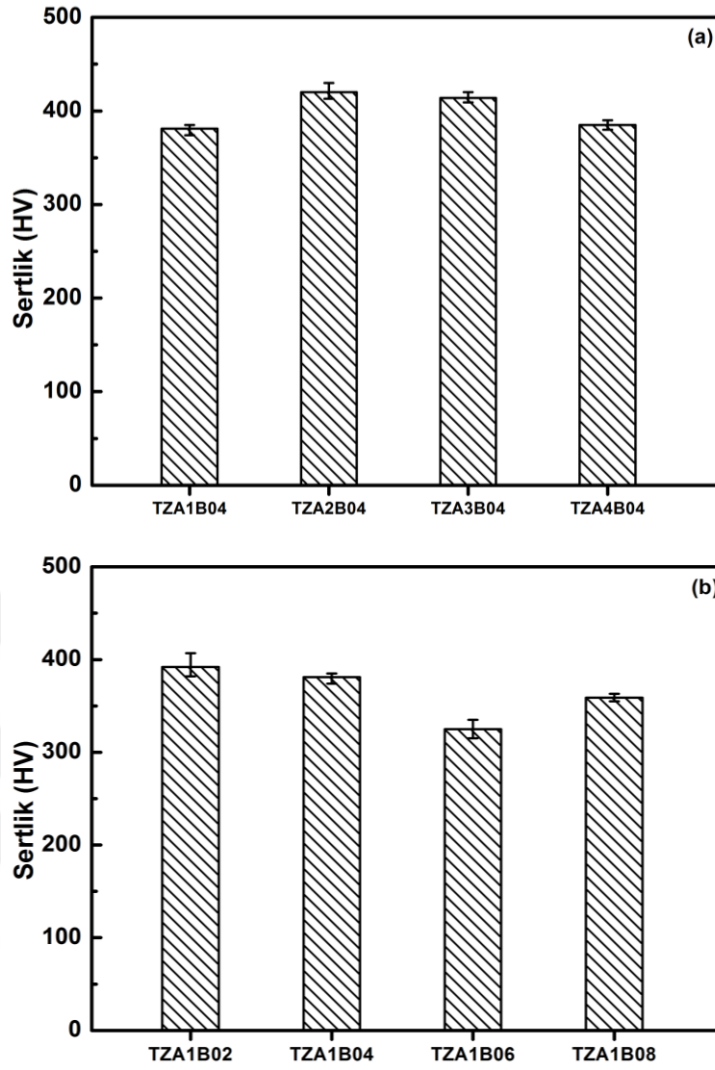
Çizelge 4.3. Şekil 4.6 dan elde edilen EDX analizleri.

Sample	Spektrum	Mass percent (%)				
		O	Al	Zn	Te	Bi
a	1	10,97	0,80	22,53	65,34	0,37
	2	9,95	0,34	5,02	84,33	0,36
b	1	33,33	0,36	3,48	62,45	0,38
	2	8,33	1,76	0,03	89,11	0,78
c	1	7,88	0,17	5,32	86,62	0,00
	2	10,52	1,52	22,89	64,46	0,61
d	1	8,44	1,19	23,46	64,84	2,06
	2	10,18	6,98	13,86	65,17	3,81

4.6. SERTLİK METODU

Elde edilen optik cam malzemelerin teknolojik ve endüstriyel uygulamalarına yönelik hem fiziksel hem de mekanik özelliklerinin açığa kavuşturulması için sistematik deneysel metodlar arasında elastik ve mekanik özelliklerinin anlaşılması ve irdelenmesi teknik uygulamaları açısından öncelik taşımaktadır. Bilimsel tecrübeler neticesinde mekanik ve elastik özellikler arasında malzemenin sertliğinin kırılma tokluklarının ve Young's modüllerinin belirlenmesi ve hesap edilmesi gerekli görülmektedir. Kırılgan özelliğe sahip olan cam malzemelerin, metallerde olduğu gibi yüksek sıkışma ve gerilmeye bağlı olarak elastic ve plastic anlamda deformasyonlara uğrayabilmektedir. Bu amaçla sentezi yapılan oksitli cam malzemelerin mekanik özellikleri arasında sayılan sertlik-dayanıklılığının belirlenmesine yönelik Vickers sertlik ölçüm metodu 0,2N kuvvet ile farklı cam kompozisyonları için ölçülmüştür.

Şekil 4.7'de Vickers sertlik sonuçları farklı kompozisyonlara ait olmak üzere görülmektedir. Vickers sertlik parametreleri yüksek kırılgenlik özelliği gösteren cam malzemelerde en genel haliyle oksijene bağlı elementler arasındaki bağ kuvvetlerinin dayanıklılığı sonucunda ortaya çıkmaktadır.

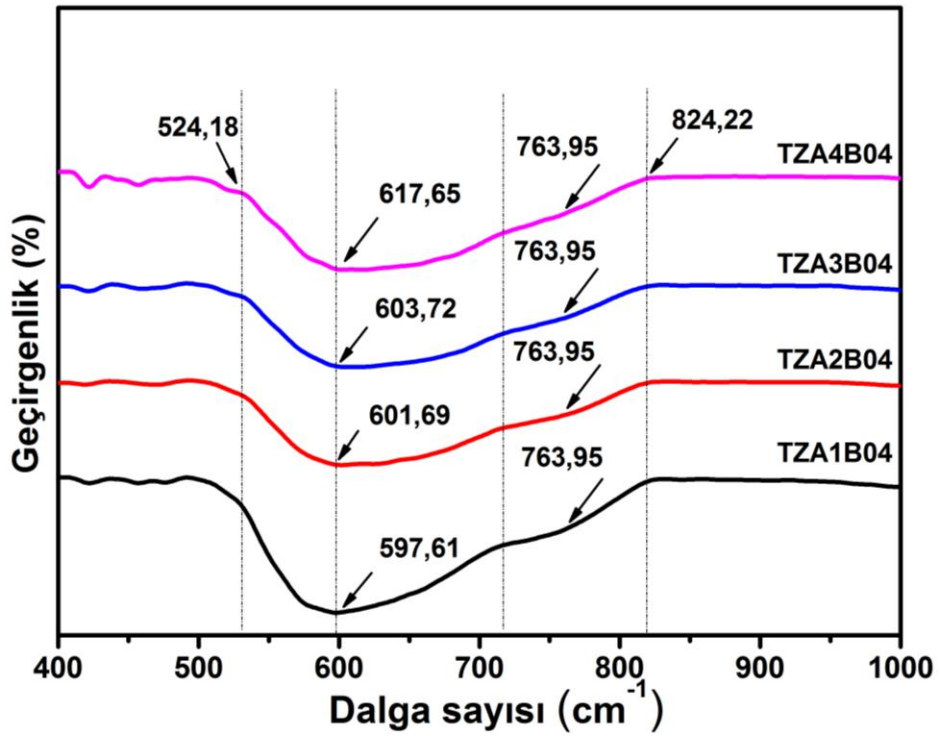


Şekil 4.7. Sertlik değişimi, (a) Al₂O₃, (b) Bi₂O₃ kompozisyonlarına bağlı.

4.7. FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) METODU

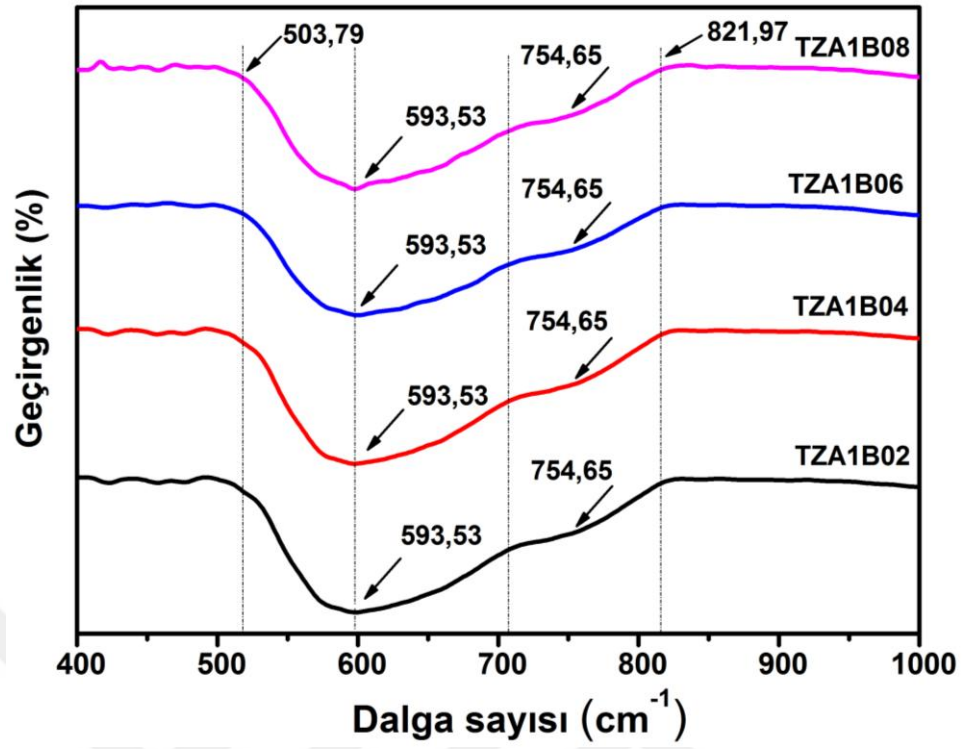
Spektroskopik yöntemler arasında ilke olarak moleküllerin, iyonların ve atom çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Dolayısıyla deneysel olarak elde edilen veriler frekans ölçümünü içermiş olmakla birlikte dalga boyu cinsinden de ifade edilebilir. Çünkü atomik ve moleküler uyarımlar neticesinde enerji seviyeleri arasındaki geçişlere karşılık gelen, iki enerji seviyesi arasındaki bu enerji farkı, analizi yapılacak olan malzemedeki atom, molekül veya çekirdek tarafından soğurulan yada salınan ışımının frekansları ile doğrudan orantılıdır. Soğurma spektroskopisi, malzemedeki elektronik geçişlere karşılık gelerek analiz edilecek malzemenin yüzey özellikleri en az saçılmaya maruz

kalacak şekilde önceden hazırlanmalıdır. Böylece farklı ışık kaynakları ile etkileşen örnek numuneye ait elektronik geçişler birer spektrum olarak karşımıza çıkmaktadır. Genel olarak ultraviyole-visible bölgede optik cam malzemeler 300-400nm arasında yüksek soğurma bantlarına sahiptir. Böylece bu band kenarları irdelenerek enerji band aralıkları kuramsal olarak hesaplanır. Şekil 4.8’de Al_2O_3 artışına bağlı olarak ve Şekil 4.9’da ise Bi_2O_3 artışına bağlı olarak FT-IR sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.8. Al_2O_3 kompozisyonuna bağlı olarak FT-IR analizi.

Elde edilen optik malzemelerin FT-IR verilerine göre artan alüminyum kompozisyonuna bağlı olarak malzemenin soğurma eğrilerine göre 3 bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgedeki faz ayrışmaları oksijenle bağ yapan-bağ yapmayan ve 400cm^{-1} - 550cm^{-1} simetrik yapıdan kaynaklanan faz geçişlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.9. Bi_2O_3 kompozisyonuna bağlı olarak FT-IR analizi.

Bizmut konsantrasyonunun artması malzemeye ait soğurma bandlarını düşük ve yüksek frekanslarda etkilemediği Şekil 4.9'dan anlaşılmaktadır. Bunun nedeni malzeme üretim aşamasında bizmut konsantrasyonunun binde oranında katkılanması nedeniyle yüksek sıcaklıkta üretim aşamasında farklı bağ çeşitlerine yorumlanabilir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu araştırma kapsamında güncel potansiyel uygulamaları bulunan oksitli cam malzemelerden Bi_2O_3 ve Al_2O_3 kompozisyonlarına bağlı olarak tellüryum oksit esaslı amorf malzemeler deneysel olarak üretilmiştir. Farklı kompozisyonların malzemenin yapısal, optik ve mekanik özellikleri üzerine etkisi deneysel analiz metodları ile diferansiyel termal analiz, XRD, SEM, FT-IR, XRF, sertlik ve yoğunluk özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Günümüz fotonik teknolojilerinde önemli yer tutan dielektrik malzemeler arasında düşük ergime sıcaklığı, kızılaltı optik spektrum bölgesinde yüksek şeffaflığa ve geçirgenliğe, yüksek kırılma indisine sahip olan oksitli malzemeler katı hal lazer malzemelerinde, optik haberleşmede ve sensor uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada bizmut oksit ve alüminyum oksitin malzemenin yapısı üzerinde fiziksel özelliklerini iyileştirici yönde etkisi olması nedeniyle araştırma konusu olarak seçilmesinde mevcut literatür taramalarına göre farkındalık ortaya çıkarmaktadır. Optik haberleşmede yaygın olarak kullanılan erbiyum oksit katkılı silisyum oksit cam malzemelerinin sınırlı uygulamaları, geniş iletim bandına ihtiyacı ortaya çıkarmaktadır. Bizmut oksit kompozisyonunun malzeme içinde kimyasal bileşenler olan yapısal özelliği optik emisyon bandına 900 ile 1600 nm arasında geniş iletim bandı olarak kendini göstermektedir. Böylesi önemli bir iletim bandına sahip malzemelerin ayrıca yapısal ve mekanik özelliklerinin de detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada bizmut oksit tellürit cam malzemelerinin sentezi iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Birinci kısımda sabit % 0,4 mol Bi_2O_3 katkılı, x=1, 2, 3, 4 mol % Al_2O_3 malzemelerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci kısımda ise sabit Al_2O_3 miktarında y= 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 % mol Bi_2O_3 üretimi gerçekleştirilmiştir. Buna ilave olarak elde edilen cam malzemelerin karakterizasyonu için ısı analiz yöntemleri uygulanarak bu malzemelerin cam geçiş sıcaklığı, kristallenme, ergime sıcaklığı ve

kristallenme başlangıç sıcaklığı değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca kimyasal, mikroyapısal ve mekanik özellikleri sırasıyla FT-IR, SEM, XRD ve Vickers sertlik metodları ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Kimyasal özellikleri için FT-IR sonuçları ve X ışını kırınım desenleri malzemenin kimyasal ve yapısal özellikleri arasında belirleyici bir faktör olarak, yapısal özellikleri α -TeO₂, β -TeO₂, γ -TeO₂ ve Δ -TeO₂ yapılarının olduğu JCPDS (uluslararası kırınım deseni) kataloglarından belirlenmiştir. Kristallenme özellikleri için optik cam malzemeler belirli bir ısıtma işlemine tabi tutularak yüzey ve kesit alanlarında morfoloji / EDX özellikleri ikincil elektron görüntüleme metodu içinde irdelenmiştir. Elde edilen veriler, malzeme içindeki farklı Bi₂O₃ ve Al₂O₃ değerlerine bağlı olarak yüzey kristallenme özelliğinin dominant olduğu tespit edilmiştir. Malzemenin diğer önemli özellikleri arasında yer alan mekanik kararlılığı Vickers sertlik metodu ile 0,2N kuvvet altında farklı kompozisyonlar için hesaplanmıştır. Buna göre artan Bi₂O₃ değerleri için yapısal olarak kırılma indeksinin artış gösterdiği ancak artan Al₂O₃ değerleri için kırılma indeksinde kayda değer bir değişim görülmemektedir. Bunun nedeni Bizmut elementinin mikroyapıda diğer elementler arasında yapmış olduğu bağ açlarına yorumlanabilir.

Kısaca elde edilen optik cam malzemelerin sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1) Optik cam malzemelerin 10°C/dk ısıtma hızı ile elde edilen DTA sonuçlarına göre cam geçiş sıcaklıkları 300°C ile 350°C arasında değişim göstermektedir.
- 2) XRD sonuçlarına göre farklı cam kompozisyonları için malzemenin kristal fazları dominant olarak α -TeO₂, β -TeO₂, γ -TeO₂ ve Δ -TeO₂ fazları olarak değişim göstermektedir.
- 3) Taramalı elektron mikroskopunda malzemelerin kesit görüntüleri incelendiğinde hacimsel kristallenmelerin çubuksu-dentritler olarak yapıda olduğu gözlenmektedir. Kesit üzerindeki kristal ve kristal olmayan bölgelerden alınan kimyasal bileşimlerinin dağılımı kristal fazlarını tellür etrafında kümелendiğini göstermektedir.

4) Elde edilen optik malzemelerin FT-IR verileri incelendiğinde artan alüminyum kompozisyonuna bağlı olarak malzemenin soğurma eğrilerine göre 3 bölgeden oluştuğu ve bu bölgedeki faz ayrışmalarının oksijenle bağ yapan-bağ yapmayan ve 400cm^{-1} - 550cm^{-1} simetrik yapıdan kaynaklanan faz geçişlerine karşılık geldiği gözlenmiştir. Bizmut konsantrasyonun artması ile malzemeye ait soğurma bandlarını düşük ve yüksek frekanslarda etkilemediği belirlenmiştir.

5) Artan Bi_2O_3 değerleri ile yapıda kırılmanın arttığı, ancak artan Al_2O_3 değerleri ile kırılma kayda değer bir değişimin gözlenmemiştir.

Sonuç olarak elde edilen optik cam malzemelerin ısı özellikleri ve mikroyapısal özelliklerinin iyileştirilmesi ile güncel potansiyel uygulamalara yönelik (optik haberleşme alanında) ilginç özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çerçevede elde edilen verilere göre mekanik özelliklerinin daha da iyileştirilmesi ve geliştirilmesi ilgili malzemenin kızılaltı bölgedeki ısıma spektrumlarını destekleyici eğilimi olduğu kanısına varılmıştır. Böylece bu araştırma kapsamında Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Demir Çelik Enstitüsü bünyesinde optik cam malzemelerin üretimi ve analizinin gerçekleştirilmesi, araştırma-geliştirme eğitime yaygın etkisi ve yapılan uluslararası yayınlara [Kabalci et al. 2017] birlikte bilimsel ve toplumsal katkısı olmuştur.

KAYNAKLAR

Almojadah, S., Hegazy, H. H., Reben, M. ve Yousef, E. S. “Absorption spectra and raman gain coefficient in near-IR region of Er^{3+} ions doped $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glasses”, **Optics and Laser Technology**, 74: 138-144 (2015).

Altın, F., “ $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-ZnO}$ camlarının ısı analizi ve mikroyapısal incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1 (2003).

Carreaud, J., Duclere, J. R., Dutreilh, C. M., Ghribi, N., Hayakawa, T., Kabadou, A., Karray, R. ve Thomas, P. “Thermal, optical and structural properties of glasses within the $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZnO}$ system”, **Journal of Alloys and Compounds**, 632: 333-340 (2015).

Cenk, S., Demirata, B., Öveçoğlu, M.L., Özen, G., “Thermal properties and optical transition probabilities of Tm^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glass”, **Spectrochimica Acta Part A**, 57: 2367-2372 (2001).

Çelikkilek, M., “ $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ sisteminin termal ve mikroyapısal incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1 (2009).

Davis E., Mott N., “Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors”, **Philosophical Magazine**, 22: 903 (1970).

Davis, M. C., Massera, J., Mixture, S., Musgraves, J., Petit, L., Remond, J. ve Richardson, K. “Nucleation and growth behavior of glass in the $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass system”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 356: 2947-2955 (2010).

Donald, I.W., “The crystallization kinetics of a glass based on the cordierite composition studied by DTA and DSC”, **Journal of Materials Science**, 30: 904-915 (1995).

El-Damrawi, G., “Transport behaviour of $\text{PbO-PbF}_2\text{-TeO}_2$ glasses”, **Physica Status Solidi**, 177, 385-392 (2000).

El-Mallawany, R.A.H., “Tellurite Glasses Handbook”, Physical Properties and Data **CRC Press**, Boca Raton/London/New York/Washington, DC, (2002).

Erol, M., Küçükbayrak, S., Meriçboyu, A.E., Öveçoğlu, M.L., “Crystallization behaviour of glasses produced from fly ash”, **Journal of the European Ceramic Society**, 21: 2835-2841. (2001).

Ersundu, A. E., “Tellür oksit esaslı üçlü sistemlerin ısı, kinetik ve yapısal açıdan incelenerek camlaşma özelliklerinin ve faz dengelerinin tespiti”, Doktora Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1 (2012).

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin P., Joy D.C., Romig A.D., Lyman C.E., Fiori C., Lifshin E., “Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis”, Third Edition, Springer, NewYork, (2003).

Kabalci, I., Özen, G., Kurt, A., Demirbaş, U. and Sennaroğlu, A., “Spectroscopic properties of Tm^{3+} : TeO_2 - PbF_2 glasses in the near infrared”, **Proceedings of SPIE**, 5460: 195-203 (2004).

Kabalci, İ., “Telürit optik camlarında tulyum iyonunun ışıma olasılıklarına kurşun florürün etkisi”, Doktora Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 38-44 (2005).

Kabalci, İ., Özen, G., Öveçoğlu, M.L. and Sennaroğlu, A., “Thermal study and linear optical properties of $(1-x)TeO_2$ - $xPbF_2$ ($x=0,10, 0,15$ and $0,25$ mol) glasses”, **Journal of Alloys & Compounds**, 419(1): 294-298 (2006).

Kabalci, I., Koc, E., Ozturk, S.S., “Mechanical, Structural and Thermal Properties of Transparent Bi_2O_3 - Al_2O_3 - ZnO - TeO_2 Glass System”, **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials** 27:788-794 (2017).

Kashchieva, E.P., Dimitriev, Y.B., “Unusual immiscibility in tellurite glasses”, **Journal of American Ceramic Society**, 80(6): 1588-1590 (1997).

Kavaklıoğlu, B. K., “ TeO_2 - Na_2O ikili sisteminin camlaşma davranışlarının ve faz dengelerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1 (2013).

Kavurt, E, S., ” TeO_2 - TiO_2 ikili sisteminde cam ve cam seramik oluşumunun mikroyapısal ve termal karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1 (2013).

Khafagy, A.H., El-Adawy, A.A. Higazy, A.A. El-Rabaie, S. and Eid, A.S. “Studies of some mechanical and optical properties”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354: 3152-3158 (2008).

Kissinger, H.E., “Reaction kinetics in different thermal analysis”, **Analytical Chemistry**, 29: 1702-1706 (1957).

Komatsu, T., Noguchi, T., Benino, Y., “Heat capacity changes and structural relaxation at glass transition in mixed-alkali tellurite glasses”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 222: 206-211 (1997).

Ozdonova, J., Ticha, H., Tichy, L. “Remark on the optical gap in ZnO - Bi_2O_3 - Te_2O_3 glasses”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 353: 2799-2802 (2007).

Ozawa, T., “Kinetics of non-isothermal crystallization”, **Polymer**, 12: 150-158 (1971).

Özdoğan, B., “Kimyada fiziksel metodlar (optik kısım)”, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, (1973).

Özsoy, S., “Fiber Optik”, **Birsen Yayınevi**, (2009).

Peng, M., Zollfrank, C. and Wondraczek, L., “Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature”, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 21: 285106 (6pp) (2009).

Pepe, Y., “Tm₂O₃ ve Er₂O₃ katkılı TeO₂-GeO₂ cam malzemelerinin yapısal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1 (2014).

Sennaroğlu, A., Kabalcı, İ., Kurt, A., Demirbaş, U. and Özen, G., “Spectroscopic properties of Tm³⁺: TeO₂-PbF₂ glasses”, **Journal of Luminescence**, 116: 79-86 (2006).

Tanabe, S., “Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 259: 1-9 (1999).

Tanabe, S., “Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication”, **Comptes Rendus Chimie**, 5: 815-824 (2002).

Watanabe, T., Muratsubaki, K., Benino, Y., Saiton, H. and Komatsu, T., “Hardness and elastic properties of Bi₂O₃-based glasses”, **Journal of Materials Science**, 36: 2427-2433 (2001).

Wilson, J., Hawkes, J.F.B., **Optoelektronik**, Çeviri Dr. İbrahim Okur, Değişim Yayınları, Adapazarı, (2000).

Yamane, M. and Asahara, Y., “Glasses for Photonics”, **Cambridge**, 38: (2000).

Yamane, M. and Mackenzie, J.D., “Vicker’s hardness of glass”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 15: 153-164 (1974).

Yeh, D.C., Petrin, R.R., Sibley, W.A., Madigou, V., Adam, J.L., Suscavage, M.J., “Energy transfer between Er³⁺ and Tm³⁺ ions in a barium fluoride-thorium fluoride glass”, **Physical Review B**, 39: 80-90 (1989).

ÖZGEÇMİŞ

Sırrı Semih Öztürk 1990 yılında Karabük’te doğdu. 60. Yıl Vali Nafiz Kayalı İlköğretim Okulunu bitirdikten sonra lise eğitimini 2008 yılında 75. Yıl Karabük Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğrenimine başlayıp 2013 yılında 2.76 ortalama ile mezun oldu. 2013 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimime başladı. Yüksek lisans öğrenimi devam ederken 2015 yılında Kaptan Demir Çelik End. ve Tic. A.Ş. firmasının Çorlu fabrikasında 8 ay süre ile işletme mühendisi olarak çalıştı. Eylül 2016 tarihinden itibaren halen çalışmakta olduğu Metal Geliştirme End. San. ve Tic. A.Ş. firmasında üretim ve planlama mühendisi olarak görev yapmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Hacı Akif Mahallesi
Veis Ağa Caddesi 28/1
Hereke / Körfez / KOCAELİ
Tel : (506) 523 1829
E-posta : s.semihozturk78@gmail.com