

Geçiş Metal İyonları Katkılı Sodyum-Fosfat Camların
Elektrik, Optik, Yapısal, Yüzeysel
ve Termal Özellikleri

Sadiye ÇETİNKAYA ÇOLAK

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Haziran-2009

Electrical, Optical, Structural, Surface and Thermal Properties of Phosphate Glasses
Doped with Transition Metal Ions

Sadiye ÇETİNKAYA ÇOLAK

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

June-2009

GEÇİŞ METAL İYONLARI KATKILI SODYUM-FOSFAT CAMLARIN
ELEKTRİK, OPTİK, YAPISAL, YÜZEYSEL
VE TERMAL ÖZELLİKLERİ

Sadiye ÇETİNKAYA ÇOLAK

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Genel Fizik Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman
Prof.Ertunç ARAL

Haziran-2009

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Sadiye ÇETİNKAYA ÇOLAK'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Geçiş Metal İyonları Katkılı Sodyum-Fosfat Camların Elektrik, Optik, Yapısal, Yüzeysel ve Termal Özellikleri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Ertunç ARAL

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Ertunç ARAL (Danışman)

Üye : Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Üye : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

Üye : Doç. Dr. Ferhunde ATAY

Üye : Doç. Dr. Gökhan SAVAROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Cam hem günlük yaşantımızda hem de teknolojiye kullanılan vazgeçilmez malzemelerden biridir. Son yıllarda özellikle geçiş elementleri katkılı camlar teknolojik olarak bir çok uygulama alanı bulmaktadır. Yüksek elektriksel iletkenliği, UV geçirgenliği, düşük çalışma sıcaklıkları gibi fiziksel özelliklerinden dolayı, fosfat camlar diğer cam yapılarına göre genelde daha çok tercih edilmektedirler.

Bu çalışmada güneş kollektörlerinde ve siyah camın uygulanabileceği diğer alanlarda kullanılabilirliğinin araştırılması için siyah cam yapımı amaçlanmıştır. Taban cam olarak fosfat camı hazırlanmış, bu taban cama yüksek oranda kobalt oksit (CoO) katılarak siyah cam elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen siyah cama ikişer farklı oranda vanadyum oksit (V₂O₅) ve bakır oksit (CuO) ilave ederek farklı yapıda, literatürde bulunmayan toplam 6 adet fosfat camı üretilmiştir.

Hazırlanan tüm camların yapısal, yüzeysel, elektriksel, termal ve optik özellikleri farklı analiz teknikleri ile incelenmiş ve bu özellikler üzerine katılanan geçiş elementi cinsi ve oranının etkileri araştırılmıştır. Sonuçta üretilen hiçbir camda kristalleşme oluşmadığı, siyah camların ışığı son derece iyi bir şekilde soğurduğu ve taban cama yapılan geçiş metal oksitlerinin bant aralıklarını düşürdüğu gözlenmiştir. Bant aralığını en çok düşüren oksitin V₂O₅ olduğu belirlenmiştir. 590 nm'deki kırılma indislerinin 1.456-1.591 arasında değiştiği gözlenmiştir. Elektriksel iletkenliği en yüksek olan camın %1 CuO katkılı cam ve termal iletkenliği en yüksek olan camın ise %20 CoO katkılı olan siyah cam olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fosfat cam, elektriksel iletkenliği, termal iletkenlik, optik özellikler.

SUMMARY

Glass is one of the most important materials used both in our daily life and technology. Recently, glasses doped with transition elements find many technological application areas. Phosphate glasses are preferred mostly when compared to other glass structures due to their physical properties such as, high electrical conductivity, UV transparency and low working temperatures.

In this work, the production of black glass is aimed to determine the usage potential in solar collectors and other fields where black glass can be processed. Phosphate glass has been prepared as the substrate and black glass has been obtained by cobalt oxide (CoO) doping at high ratios. Then, six types of phosphate glasses which are not present in literature, have been obtained by the addition of vanadium oxide (V_2O_5) and copper oxide (CuO) at two different ratios.

Structural, surface, electrical, thermal and optical properties of all glasses have been investigated by different analysis techniques and the effect of transition element type and ratio on these properties has been searched. Finally, it has been observed that every one of the obtained glasses has crystallinity, black glasses are strong absorbers and transition metal oxides doped in to the substrate glass have reduced the band gaps. The highest reducing effect has been seen in V_2O_5 . Refractive indices at 590 nm have been determined to be between 1.456-1.591. The glass with highest electrical conductivity is the one doped by CuO at 1%, while the glass with highest thermal conductivity is the black glass doped with CoO at 20%.

Keywords: Phosphate glass, electrical conductivity, thermal conductivity, optical properties.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleştirilmesinde yol gösteren ve yardımları ile beni yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Ertunç ARAL'a teşekkür ederim.

Numunelerimin elektriksel ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Anadolu Üniversitesi öğretim üyesi Doç.Dr. Müjdat ÇAĞLAR'a, numunelerin üretim aşamasında bana yardımcı olan sevgili Selçuk BİRDOĞAN'a teşekkür ederim.

Özellikle tezimin her aşamasında yardımcı olan hocam Doç.Dr. Gökhan SAVAROĞLU'na, numunelerin optik ölçümlerinin alınmasında ve bilgileriyle bıkmadan yardımcı olan arkadaşlarım Doç.Dr. Ferhunde ATAY ve Doç.Dr. İdris AKYÜZ'e, ayrıca desteğinden dolayı oda arkadaşım Yrd.Doç.Dr. Sema KURTARAN'a teşekkür ederim.

Her zaman sevgisiyle ve desteğiyle yanımda olan değerli eşim Yakup ÇOLAK'a, mutluluk kaynağım olan canım OĞLUM'a, son olarak hayatımın her aşamasında destek olup, bana güvenen, varlıklarıyla bana güç veren sevgili anne ve babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. CAMLAR	1
1.1. Camın Tanımı ve Yapısı	1
1.2. Cam Oluşturma Yöntemleri	4
1.2.1. Erime-söndürme tekniği ile cam oluşumu	4
1.2.2. Kimyasal buhar depolama yöntemi ile cam oluşumu	6
1.2.3. Sol-jel işlemiyle cam oluşumu	8
1.3. Cam Çeşitleri	9
1.3.1. Oksit camlar	9
1.3.1.1. Fosfat camlar	14
1.3.2. Oksit olmayan camlar	17
1.3.2.1. Halojen camlar	18
1.3.2.2. Kalgonid camlar	19
1.3.2.3. Nitrat, sülfat ve hidrojen bağlı camlar	19
1.3.3. Metalik camlar	20
1.4. Camların Özellikleri	22
1.4.1. Optik özellikler	22

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
1.4.1.1. Kırılma indisi	22
1.4.1.2. Dispersiyon (dağılma).....	26
1.4.1.3. Yansıma	27
1.4.1.4. Absorpsiyon	28
1.4.1.5. Geçirgenlik.....	32
1.4.2. Elektriksel özellikler	33
1.4.2.1. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı	36
1.4.3. Termal özellikler	40
1.4.3.1. Termal difüzyon (yayılm).....	43
1.4.3.2. Isı kapasitesi.....	44
1.4.3.3. Yoğunluk	45
2. DENEYSEL ÇALIŞMA	47
2.1. Deney Aletleri.....	47
2.1.1. Yüksek sıcaklık fırını.....	47
2.1.2. Tavlama fırını	48
2.1.3. Platin kroze	50
2.1.4. Grafit kalıp.....	50
2.1.5. Kesme cihazı.....	51
2.1.6. Parlatma cihazı.....	52
2.2. Numune Hazırlama	54
3. ÖLÇÜM TEKNİKLERİ	55
3.1. X-Işını Kırınımı	55
3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	58
3.3. Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi	60

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

Sayfa

3.4. UV-VIS Absorpsiyon Spektroskopisi.....	60
3.5. Kırılma İndisi Ölçüm Sistemi (Elipsometri Tekniği)	61
3.6. Elektriksel Ölçüm Sistemi	65
3.7. Termal İletkenlik Ölçüm Sistemi.....	65
3.7.1. Termal yayılım katsayılarının ölçümü.....	65
3.7.2. Isı kapasitelerinin ölçümü.....	68
3.7.3. Camların yoğunluklarının ölçülmesi	69
4. ÖLÇÜM VE SONUÇLAR.....	70
4.1. Yapısal Özellikler	70
4.2. Yüzeysel Özellikler.....	72
4.3. Optik Özellikler	79
4.3.1. Geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları	79
4.3.2. Optik bant aralıkları.....	87
4.3.3. Kırılma indisleri.....	94
4.4. Elektriksel Özellikler	102
4.5. Termal Özellikler.....	107
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	113
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil	Sayfa
Şekil 1.1. Kristal (a) ve camsı (b) SiO ₂ 'nin yapısının iki boyutlu gösterimi. (Boş daireler oksijeni, dolu daireler silisyumu temsil etmektedir).....	1
Şekil 1.2. Sıvı-Katıhal arasındaki ilişki ve cam dönüşümü	3
Şekil 1.3. (a) Bir silikon-oksijen tetrahedronu, (b) İdeal silikon kristali, (c) Bir silika camı örneğinin şematik gösterimleri	10
Şekil 1.4. (a) Ağ-yapı düzenleyici cam yapısı (soda-kireç camı) - dikkat edilmelidir ki metalik Na ⁺ iyonları ağ yapının bir parçası değildir. (b) Ara-oksit cam yapısı – dikkat edilmelidir ki küçük metalik Al ⁺³ iyonları ağ yapının bir parçasıdır	12
Şekil 1.5. PO ₄ tetrahedronlarından oluşan P ₂ O ₅ cam yapısından bir bölüm	15
Şekil 1.6. Cam yüzeyine gelen ışık (a) kırılır (b) yansır.	23
Şekil 1.7. Kompozisyonun, alkali silikat camların kırılma indisi üzerine etkisi.	25
Şekil 1.8. Soğurma bantlarının varlığında kırılma indisinin dalgaboyu ile tipik değişimi	27
Şekil 1.9. Bir atom veya molekülün, yüksek enerjili bir durumdan geçerek, yarı kararlı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi	37
Şekil 1.10. (1/T)'ye karşı ln R'nin değişimi.	39
Şekil 1.11. Cam geçiş aralığında ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı	45
Şekil 2.1. Yüksek sıcaklık fırını.....	48
Şekil 2.2. Camın tavlama planı.	49
Şekil 2.3. Nüve MF 120 Tavlama Fırını.	50
Şekil 2.4. Karbon Kalıp.	51
Şekil 2.5. Micracut Kesme Cihazı.	52
Şekil 2.6. TegraPol 15 parlatma cihazı ve TegraForce 1 baskı kafası.	53
Şekil 3.1. X-ışınları toz difraktometresi.....	57
Şekil 3.2. SEM'in çalışma prensibi	59
Şekil 3.3. Spektroskopik elipsometre cihazı ve parçalarının fotoğrafları.....	64
Şekil 3.4. NETZSCH LFA 457 MicroFlah'ın ölçüm yapılan bölümü.	67
Şekil 3.5. Bir DSC cihazının şematik diyagramı.	68
Şekil 4.1. F1 camının X-ışını kırınım deseni.	70

Şekil 4.2. F2 camının X-ışını kırınım deseni.	70
Şekil 4.3. F3 camının X-ışını kırınım deseni.	71
Şekil 4.4. F4 camının X-ışını kırınım deseni.	71
Şekil 4.5. F5 camının X-ışını kırınım deseni.	72
Şekil 4.6. F6 camının X-ışını kırınım deseni.	72
Şekil 4.7. F1 camının SEM görüntüsü.	73
Şekil 4.8. F1 camının EDX spektrumu.	73
Şekil 4.9. F2 camının SEM görüntüsü.	74
Şekil 4.10. F2 camının EDX spektrumu.	74
Şekil 4.11. F3 camının SEM görüntüsü.	75
Şekil 4.12. F3 camının EDX spektrumu.	75
Şekil 4.13. F4 camının SEM görüntüsü.	76
Şekil 4.14. F4 camının EDX spektrumu.	76
Şekil 4.15. F5 camının SEM görüntüsü.	77
Şekil 4.16. F5 camının EDX spektrumu.	77
Şekil 4.17. F6 camının SEM görüntüsü.	78
Şekil 4.18. F6 camının EDX spektrumu.	78
Şekil 4.19. F1 camının geçirgenlik spektrumu.	79
Şekil 4.20. F2 camının geçirgenlik spektrumu.	80
Şekil 4.21. F3 camının geçirgenlik spektrumu.	80
Şekil 4.22. F4 camının geçirgenlik spektrumu.	81
Şekil 4.23. F5 camının geçirgenlik spektrumu.	82
Şekil 4.24. F6 camının geçirgenlik spektrumu.	83
Şekil 4.25. F1 camının absorpsiyon spektrumu.	84

Şekil 4.26. F2 camının absorbands spektrumu.....	84
Şekil 4.27. F3 camının absorbands spektrumu.....	85
Şekil 4.28. F4 camının absorbands spektrumu.....	85
Şekil 4.29. F5 camının absorbands spektrumu.....	86
Şekil 4.30. F6 camının absorbands spektrumu.....	86
Şekil 4.31. Tüm camların absorbands spektrumlarının karşılaştırılması.	87
Şekil 4.32. F1 camının $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	88
Şekil 4.33. F1 camının $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	88
Şekil 4.34. F2 camının $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	89
Şekil 4.35. F2 camının $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	89
Şekil 4.36. F3 camının $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	90
Şekil 4.37. F3 camının $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	90
Şekil 4.38. F4 camının $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	91
Şekil 4.39. F4 camının $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	91
Şekil 4.40. F5 camının $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	92
Şekil 4.41. F5 camının $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	92
Şekil 4.42. F6 camının $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	93
Şekil 4.43. F6 camının $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.	93
Şekil 4.44. F1 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.	95
Şekil 4.45. F2 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.	95
Şekil 4.46. F3 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.	96
Şekil 4.47. F4 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.	96
Şekil 4.48. F5 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.	97
Şekil 4.49. F6 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.	97

Şekil 4.50. F1 camının kırılma indisi spektrumu.	98
Şekil 4.51. F2 camının kırılma indisi spektrumu.	99
Şekil 4.52. F3 camının kırılma indisi spektrumu.	99
Şekil 4.53. F4 camının kırılma indisi spektrumu.	100
Şekil 4.54. F5 camının kırılma indisi spektrumu.	100
Şekil 4.55. F6 camının kırılma indisi spektrumu.	101
Şekil 4.56. Tüm camların kırılma indisi spektrumlarının karşılaştırılması.	101
Şekil 4.57. F1 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.	103
Şekil 4.58. F2 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.	103
Şekil 4.59. F3 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.	104
Şekil 4.60. F4 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.	104
Şekil 4.61. F5 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.	105
Şekil 4.62. F6 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.	105
Şekil 4.63. Camların termal yayılım katsayılarının sıcaklığa göre değişim grafiği.	108
Şekil 4.64. Camların ısı kapasitelerinin sıcaklığa göre değişim grafiği.	110
Şekil 4.65. Camların termal iletkenliklerinin sıcaklığa göre değişim grafiği.	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Kimyasal buhar depolama yöntemiyle oluşturulan camlardaki bazı metal-halidlerin erime, kaynama noktaları ve yoğunlukları.....	6
Çizelge 1.2. Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması.....	9
Çizelge 1.3. Çok bileşenli bazı oksit camların kırılma indisleri.....	23
Çizelge 1.4. Tipik camların yoğunlukları	46
Çizelge 2.1. Cam kodları ve içerikleri.....	54
Çizelge 4.1. Tüm numunelerin direkt ve indirekt bant aralıkları	94
Çizelge 4.2. Tüm camların 590 nm'deki kırılma indisi değerleri.....	102
Çizelge 4.3. Tüm camlarının düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	106
Çizelge 4.4. Tüm camlarının 100 °C'deki elektriksel iletkenlik değerleri.....	107
Çizelge 4.5. Hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda termal yayılım katsayısı değerleri.....	108
Çizelge 4.6. Hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda ısı kapasitesi değerleri.....	109
Çizelge 4.7. Tüm camların yoğunluk değerleri.....	110
Çizelge 4.8. Hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda termal iletkenlik değerleri.....	111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
Å	Angström
% ağ	Ağırlıkça yüzde
Ω	Ohm
ρ	Özdirenç
σ	Elektriksel iletkenlik
ν	Abbe sayısı
α	Absorpsiyon katsayısı
ω	Açısal frekans
λ	Dalgaboyu
θ	Açı
Ψ	Elipsometrik parametre
Δ	Elipsometrik parametre
A	Absorbans
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
As	Arsenik
ac	Alternatif Akım
Ato %	Atomik Yüzde
Au	Altın
B	Bor
Ba	Baryum
Be	Berilyum
c	Işığın havadaki hızı
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
C_p	Isı kapasitesi
Cl	Klor
cm	Santimetre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
Co	Kobalt
Cr	Krom
CVD	Kimyasal Buhar Depolama
dc	Doğru Akım
D	Optik yoğunluk
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
D_T	Termal Yayılım Katsayısı
EDX	Enerji Dağılımı X-Işını Analizi
eV	Elektron Volt
exp	Eksponansiyel
E_c	Urbach Enerjisi
ΔE	Aktivasyon Enerjisi
F	Flor
Fe	Demir
F1	%60 P_2O_5 + %20 Na_2O + %1 8 CaO + %2 Al_2O_3 (Taban cam)
F2	Taban Cam + %20 Co_3O_4 (Siyah Cam)
F3	Siyah Cam + % 0.5 V_2O_5
F4	Siyah Cam + %1 V_2O_5
F5	Siyah Cam + % 0.5 CuO
F6	Siyah Cam + %1 CuO
Ge	Germanyum
H	Hidrojen
ΔH	Tepkimenin reaksiyon ısısı
Hf	Hafniyum
Hz	Hertz
I	Akım
IR	Kızılötesi
I-V	Akım-Voltaj
i	Gelme açısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
K	Kelvin
K(<i>kim.el.olarak</i>)	Potasyum
K	Termal İletkenlik
K_e	Elektronik İletkenlik
K_l	İletkenliğin Örgü Bileşeni
k	Boltzman Sabiti
kcal	Kilo Kalori
keV	Kilo Elektron Volt
kV	Kilo Volt
Li	Lityum
m	Metre
Mg	Magnezyum
mm	Milimetre
μ	İndirgenmiş kütle
μm	Mikrometre
m_h	Camın Havadaki Kütlesi
m_s	Camın Sıvıdaki Kütlesi
Mo	Molibden
ρ_s	Daldırma Sıvısının Yoğunluğu
N	Azot
Na	Sodyum
n	Kırılma İndisi
n_D	Sodyum Lambası ile Ölçülen Kırılma İndisi
n_d	Helyum Lambası ile Ölçülen Kırılma İndisi
n_g	Camın Kırılma İndisi
n_a	Ortamanın Kırılma İndisi
nA	Nano Amper
nm	Nanometre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

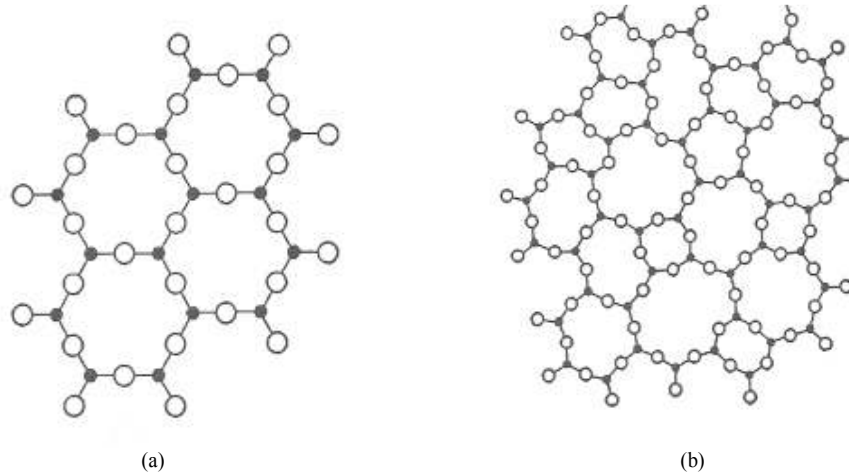
<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
P	Fosfat
Pb	Kurşun
Pt	Platin
ppm	Parts per million (milyonda bir birim)
O	Oksijen
Q	Isı Akışı
r	Kırılma Açısı
R	Yansıma
R _e	Direnç
S	Kükürt
Sb	Antimon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
T	Geçirgenlik
T _e	Erime sıcaklığı
T _g	Camın dönüşüm sıcaklığı
Ti	Titanyum
UV	Morötesi
UV-VIS	Morötesi-Görünür
V(kim.el.olarak)	Vanadyum
V	Volt
v	Hız
W	Tungsten
wt %	Ağırlıkça Yüzde
XRD	X-ışını Kırınımı
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum

1. CAMLAR

1.1. Camın Tanımı ve Yapısı

Cam, yüksek sıcaklıklarda inorganik malzemelerden yapılan seramik bir malzemedir. Bununla birlikte, eriyene kadar ısıtılan ve sonra rijid (sert, bükülmez) duruma kadar soğutulan, kristal durumdaki seramiklerden ayrılır. Bu yüzden, cam, kristalize olmayan, rijid duruma kadar soğutulmuş, erimiş inorganik yapılar olarak tanımlanabilir. Camın bir özelliği, kristal olmayan veya düzensiz yapılara sahip olmasıdır. Camlardaki moleküller, kristal katılarda olduğu gibi düzenli bir yapıda sıralanmamışlardır. Camdaki moleküller, katı boyunca gelişigüzel yönelmelere sahiptirler [Smith, 1990].

Camı diğer seramiklerden ayıran özelliği, ısıtıldıktan sonra kristalleşme oluşmayacak şekilde belirli bir sıcaklığa kadar soğutulmasıdır. Diğer bir deyişle cam amorf bir katıdır. Bir materyal uzun erimli yapıya sahip değilse amorfur. Molekül yapısı kristallerde olduğu gibi düzenli bir örgüye sahip değildir [Harper,2001, Sanıgök,1987]. Şekil 1.1'de kristal yapıdaki silikanın ve silika camının yapısı iki boyutlu olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Kristal (a) ve camsı (b) SiO_2 'nin yapısının iki boyutlu gösterimi. (Boş daireler oksijeni, dolu daireler silisyumu temsil etmektedir)

Camın katılaştırılması Şekil 1.2' de gösterildiği gibi, kristal bir katınınkinden farklıdır. Kristal yapıyı oluşturan bir sıvı, erime noktasında (T_e), spesifik hacminde karakteristik bir azalma göstererek kristalize olacaktır, şekilde ABC davranışlarıyla gösterilmiştir. Tam tersine, camı oluşturan sıvı, kristalize olmaz, şekildeki AD noktaları arasındaki davranışını sergiler. Bu tip sıvılar, alçaltılan sıcaklıkta daha viskozdur ve dar sıcaklık aralığında yumuşak durumundan, sert kırılmaz cam durumuna dönüşür [*Smith, 1990*].

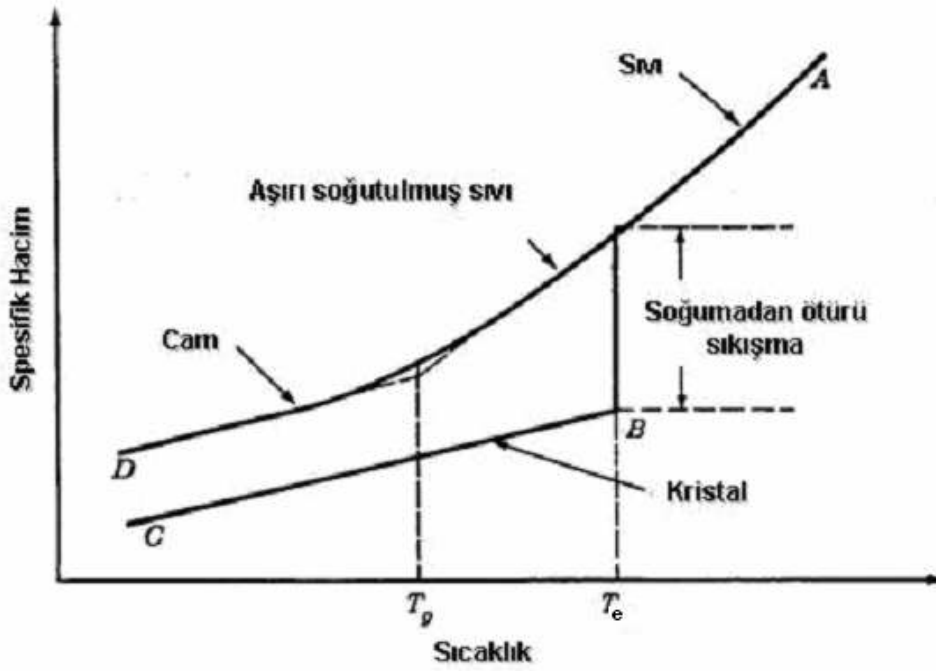
Normalde erime sıcaklığında cam oldukça viskoz bir sıvıdır. Genel bir ifade ile, sadece erime noktasındaki viskozitesi yüksek olan sıvıların, soğutuldukları zaman cam oluşturacağını söyleyebiliriz. Viskozitenin yüksek olması, yeniden yapısal düzenlenmeyi güçleştirir. Sıcaklığın düşmesi ile bu, daha da güç hale gelir ve öyle bir noktaya gelir ki, viskozite artık daha fazla yapısal değişimin olamayacağı kadar yüksektir. Hacim-sıcaklık eğrisinin eğimi azalarak, kristal durumdaki BC çizgisine paralel hale gelir ve hacimdeki azalma, tamamen atomların termal titreşim seviyelerindeki azalmadan kaynaklanır.

Cam için, kristal katılar gibi kesin ve tanımlanabilir erime noktası yerine, üstünde hiçbir katı malzemenin kalmadığı bir sıvılaştırma sıcaklığından bahsedebiliriz. Benzer şekilde, altında hiçbir sıvının bulunmadığı bir katı hal sıcaklığından söz edilebilir.

Eğimin değiştiği T_g sıcaklığı, camın dönüşüm sıcaklığı yada cam geçiş sıcaklığı olarak adlandırılır. Sadece T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda malzemeyi cam olarak tanımlamak uygundur. Bu sıcaklıkta gerçekleştiği kabul edilen cam dönüşümü, bir anda gerçekleşen bir olay olmadığı gibi, herhangi bir cam için T_g sıcaklığı da çok iyi belirlenmiş bir değer değildir. Bu nedenle, “dönüşüm sıcaklığı” yerine “dönüşüm bölgesi” ifadesi de sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca T_g sıcaklığı soğutma hızına da bağlıdır. Soğutma hızı azaldıkça T_g sıcaklığı azalır.

Soğutma sırasında bir sıvının cama dönüşümü ile, erime noktasında kristallenmesi arasındaki bir diğer fark, sıvının cama dönüşümü sırasında herhangi

bir “gizli ısı”nın açığa çıkmamasıdır. Kristallenmedeki bu gizli ısı, kristallenme sırasında atom ve moleküllerin düzensiz bir yapıdan, oldukça düzenli bir yapıya geçmesi ile gerçekleşen yapısal dönüşüm sonucu sistemin serbest enerjisinin azalmasından kaynaklanır. Hem sıvıdan katıya dönüşümün sürekliliği, hem de gizli ısının açığa çıkmaması, camın moleküler düzenlenmesinin sıvılardakine benzer olabileceğini düşündürmektedir. Bu nedenle cam, sıklıkla “aşırı soğutulmuş sıvı” olarak da nitelenmektedir [Kocabağ, 2002].



Şekil 1.2. Sıvı-Katı arasındaki ilişki ve cam dönüşümü [Paul, 1990].

1.2. Cam Oluşturma Yöntemleri

Cam oluşturma yöntemleri erime-söndürme tekniği, kimyasal buhar depolama yöntemi ve sol-jel işemi ile cam oluşumu olmak üzere üç ana başlıkta toplanır.

1.2.1. Erime-söndürme tekniği ile cam oluşumu

Kimyasal buhar çöktürme ve sol-gel işlemlerinin gelişmesinden önce, erime tekniği parçacık uygulamaları için kabul edilebilir boyutlardaki bulk (yığın) camları elde etmenin tek yöntemi idi. Bugün bile erime tekniği ile üretilen camlar, hem hacimsel olarak hem de çeşit sayısı olarak üretilen camların % 99'undan daha fazlasını kapsamaktadır. Erime tekniği ile cam oluşumu, cam oluşturacak olan ham maddelerin yüksek sıcaklıkta homojen bir şekilde eritilmesine ve bu erimiş cama Şekil verecek mekanik işlemlere dayanır.

Bu yöntemde üretim işlemleri dört ana kısma ayrılabilir:

1. Eritme
2. Şekillendirme
3. Tavlama
4. Bitirme

Eritme aşamasında istenilen özellikleri elde edebilmek için, toz haline getirilmiş kristal ham malzemelerin önceden belirlenmiş miktarları karıştırılarak hazırlanan bir dizi karışım, platinyum, kalay ve benzeri Őeylerden yapılmış kroze içerisinde yada ateş tuğlasından yapılmış tank fırın içerisinde yüksek sıcaklıkta sıvı hale getirilir [Yamane, 2000]. Eritme küçük çaplı üretimlerde potalarda, büyük miktardaki üretim için tank fırınlarında cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında yapılır.

Camın şekillendirilmesi, makine veya el kalıplaması ile olur. En basit teknik döküm olup bunun yanısıra; haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi mümkün olmaktadır. Makine ile şekillendirmede, cam eşya cam makinesi ile birkaç saniyede yapılır. Oldukça az olan bu süre içerisinde cam, viskoz sıvıdan katı ve saydam bir şekle dönüşür. Bu nedenle ısı transferi, metallerin kararlılığı, yatak açıklığı gibi tasarım problemlerinin çözülmesi gerekmektedir. Böyle bir makinenin geliştirilmesi, cam mühendislerinin en önemli sorunudur [*Sanıgök, 1987*].

Gerilmeleri azaltmak için her türdeki cam eşyanın tavlama gerekir. Bu, hem el ve hem de makine yardımıyla şekillendirilen eşyalar için yapılır. Tavlama, kısaca iki işlemden oluşmaktadır:

1. Cam kütlelerini, plastik akım yoluyla, önceden belirlenmiş maksimum bir iç gerilime düşebileceği yeterli bir süre, belirli bir kritik sıcaklığın üzerinde tutmak.
2. Cam kütlelerini, bu maksimum gerilmenin altında tutmaya yeterli bir şekilde, yavaş yavaş oda sıcaklığına kadar soğutmaktan ibarettir.

Tavlama fırını, dikkatli bir şekilde tasarlanmış, ısıtılan bir odadan başka bir şey değildir ve soğuma hızı, daha önce açıklanan gereksinimleri karşılayabilecek şekilde kontrol edilebilmektedir. Gerilme ile, gerilme tarafından oluşturulan kırılma arasında nicel bir bağıntı kurulması, cam teknologların mekanik ve ısı gerilmelere dayanabilecek camlar tasarlamaya yöneltmiştir. Önceki bilgileri esas alan mühendisler, sürekli bir tavlama cihazı üretmişlerdir. Otomatik sıcaklık düzenleme ve kontrollü dolaşım, daha az ürün kaybı ve daha düşük yakıt gideri karşılığında, daha iyi bir tavlama sağlamıştır.

Her tip tavlama cam ürün, belirli bazı bitirme işlemlerine sokulmalıdır. Bunlar oldukça basit olmalarına karşın, çok önem taşırlar. Temizleme, yüzey silme ve parlatma, kesme, kum püskürtme, emayeleme, sınıflandırma ve ölçme

işlemleri, bunun kapsamına girer. Bunların tümü, her tip cam ürün için gerekli olmamakla beraber, biri veya birkaçı için daima gereklidir [*Sanıgök, 1987*].

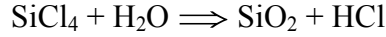
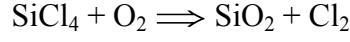
1.2.2. Kimyasal buhar depolama yöntemi ile cam oluşumu

Cam yığınlarının hazırlanması için kimyasal buhar depolama (chemical vapor deposition-CVD) tekniğinin kullanılması 1940'lı yılların başlarında gerçekleştirilmiştir [*Dalton, et.al, 1941; Hyde, 1942; Nordberg, 1943*]. İşlem, cam malzemenin kurumunu (isini) oluşturmak üzere başlangıç metal-halid buharının (veya metal halidlerin bir karışımının) ısı olarak uyarılmış homojen oksidasyonu veya hidrolizi üzerine kurulmuştur. Bunu takiben kurum, viskoz sinterleme ile katı içerikli cam parçalara dönüştürülür [*Scherer, et.al., 1983*]. Bu işlemde kullanılan metal halid örnekleri erime ve kaynama noktaları ile birlikte Çizelge 1.1'de verilmiştir [*Weast, 1985*].

Çizelge 1.1. Kimyasal buhar depolama yöntemiyle oluşturulan camlardaki bazı metal-halidlerin erime, kaynama noktaları ve yoğunlukları.

Formül	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
SiH ₃ Cl	-118	-30.4	1.15
SiH ₂ Cl ₂	-122	8.3	1.42
SiHCl ₃	-127	31.8	1.35
SiCl ₄	-70	57.6	1.48
GeCl ₄	-49.5	84.6	1.84
PCl ₃	-93.6	74.7	1.57
POCl ₃	1.3	105.1	-
BBr ₃	-46.0	96.0	-
AlBr ₃	97.5	263.3	-
TiCl ₄	-25	136.4	1.726

Oksidasyon veya hidroliz reaksiyonu oksijen plazması veya bir oksihidrojen alevi ile başlatılır. Örneğin SiCl₄'den bir silika cam oluşturulması durumunda reaksiyon, aşağıdaki şekilde olacaktır.



İlk durum için tipik reaksiyon sıcaklığı 2000 °C'dir. Buna karşın kurumun cama dönüştürülmesi için sinterleme sıcaklığı 1800 °C civarındadır [*Nassau, et. al., 1975*]. Oksijen plazması ve oksihidrojen alevi kullanarak yapılan reaksiyonlar arasındaki en önemli fark, elde edilen camdaki OH miktarıdır. Oksijen plazması kullanılarak üretilen silika camdaki hidroksil miktarı 1ppm OH kadar küçük iken, diğer metotla üretilen silika camdaki miktar 1000 ppm OH'dır.

Bu metodun özelliği, başlangıç metal halidlerin oda sıcaklığı veya civarında sıvı halde olmaları ve kaynama noktalarının toprak alkali metaller, geçiş metalleri ve nadir toprak elementlerine göre çok düşük olmasıdır.

Bu teknik, oldukça saf camların ve özellikle geçiş metal elementi içermeyen camların hazırlanmasında erime tekniğine göre bir çok avantaja sahiptir. Buna ek olarak, ham maddelerin karışım oranını değiştirerek, kimyasal bileşimi ayarlanabilen camlar hazırlamak mümkündür. Bununla birlikte bu metot, alkali veya toprak alkali elementler içeren veya nadir toprak elementleriyle katkılı camlar üretmek için uygun değildir.

Bu tekniğin avantajını kullanarak üretilen özel camlar arasında optik ve optoelektronik aygıtlarda kullanılan yüksek saflıkta silika camı, teleskoplarda ayna boşluklarında kullanılan çok düşük ısıl genleşmeli TiO₂-SiO₂ camlar ve telekomünikasyon için optik fiberlerin önceden şekillendirilmiş halleri v.b yer alır.

1.2.3. Sol-jel işlemiyle cam oluşumu

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemelerin üretim tekniğine verilen genel isimdir. Bu yöntem, son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir yöntem olup, kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltması olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle seramik üretiminde kullanılan kimyasal bir işlemdir. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir.

Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Jel; kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel , katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır.

Camların ve cam-seramiklerin üretim yöntemlerinden biri olan sol-jel tekniğinin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda eriyikten değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Bu yüzden, bu yöntem soğuk metot olarak da tanımlanmaktadır. Başlangıç malzemeleri genelde alkali oksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve reaksiyonlar sonucu jel haline dönüşür. Daha sonra jeller ısıtılarak cam haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesinde zorluklar vardır. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar oluşabilir. Sol-jel tekniğinin geleneksel klasik cam üretimine karşı en önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olmasının yanı sıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz camların elde edilebilmesiyle, çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir. Ayrıca, sol-jel tekniği kullanılarak fiber

takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [*Göktaş,1993; Kim, 1989; Günay, 1990*].

1.3. Cam Çeşitleri

1.3.1. Oksit camlar

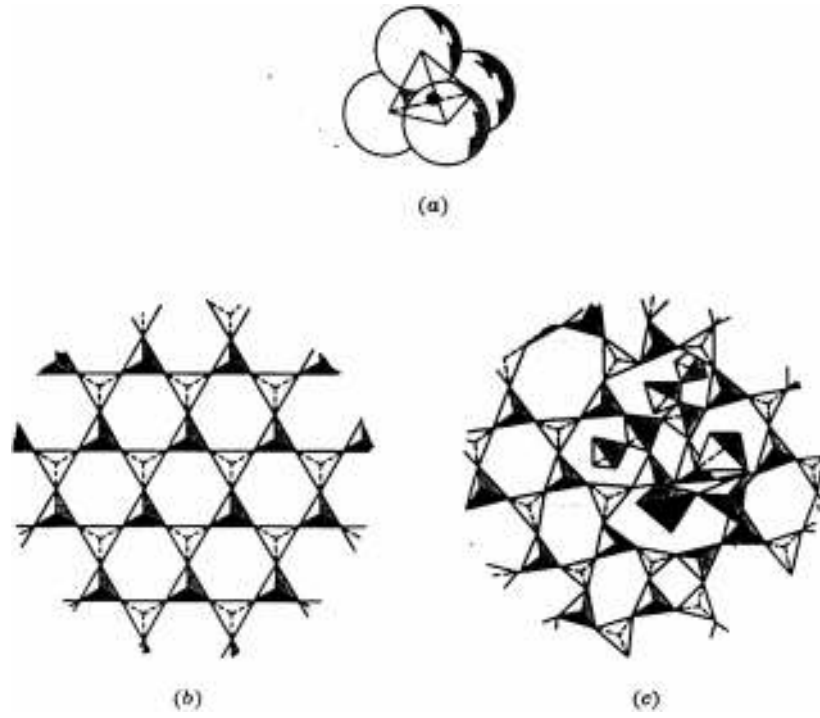
Çok farklı kimyasal sistemlerle cam oluşturmak mümkünse de, ekonomik olarak en önemli grup, oksit camlardır. Bunlardan en önemlileri, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ve GeO_2 'dir. Bu oksitler tek başlarına cam oluşturdukları gibi, bileşime başka oksitlerin ilavesi ile de çok çeşitli ve ekonomik değeri olan camlar elde edilebilir.

Oksit camların bileşimine giren oksitler, camın oluşumundaki işlevlerine göre üç gruba ayrılırlar (Çizelge 1.2). Bunlardan birinci gruptakiler, cam oluşumu için zorunlu olup, camın ağ yapısını oluştururlar ve “cam yapıcı oksitler” olarak adlandırılırlar. Cam sınıfına giren diğer oksitler ise, camsı yapının oluşmasındaki etkilerine göre; “ağ yapı düzenleyiciler” ve “aradakiler” olarak sınıflandırılırlar [*Kocabağ, 2002*].

Çizelge 1.2. Cam üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması.

Cam Yapıcılar	Aradakiler	Düzenleyiciler
B_2O_3	Al_2O_3	MgO
SiO_2	Sb_2O_3	Li_2O
GeO_2	TiO_2	BaO
P_2O_5	PbO	CaO
As_2O_3	BeO	Na_2O
	ZnO	K_2O

a) Cam yapıcı oksitler: İnorganik camların çoğu, oksit-silika yapısındaki camlardan oluşur. Silika bazlı camlarda temel yapı, SiO_4^{-4} tetrahedron durumundadır. Burada Şekil 1.3a'da gösterildiği gibi Si^{+4} silisyum iyonu, 4 oksijen iyonuna kovalent olarak bağlıdır. Kristal silikonda, Si-O tetrahedradı, düzenli yapıda uç uca birleştirilmiştir (Şekil 1.3b). Silika camda ise, tetrahedrad, uç uca düzensiz bir şekilde rastgele birleştirilmiştir (Şekil 1.3c).

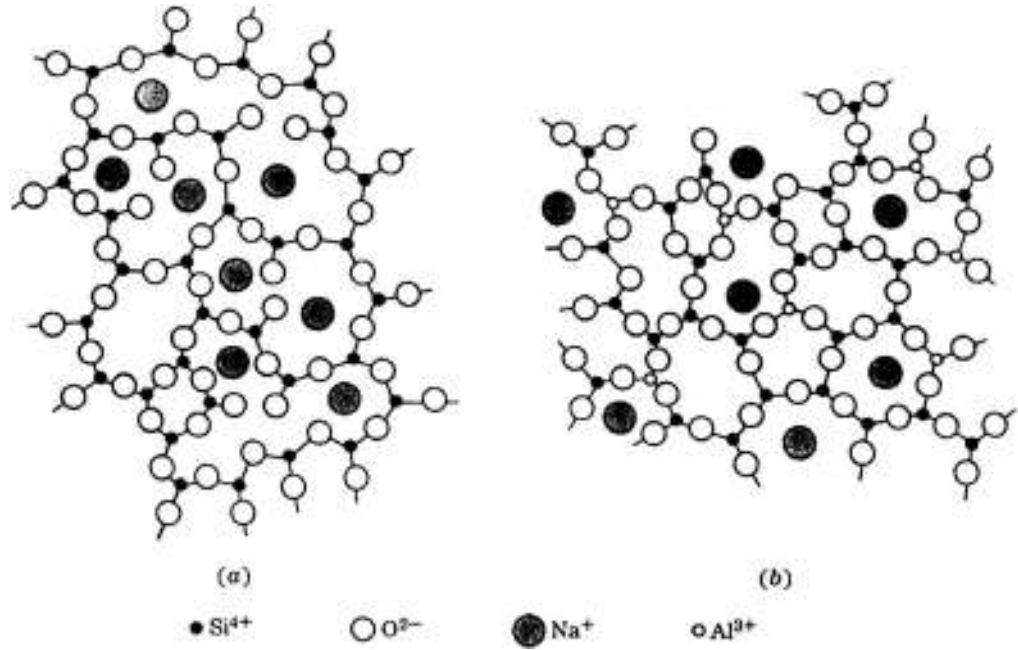


Şekil 1.3. (a) Bir silikon-oksijen tetrahedronu, (b) İdeal silikon kristali, (c) Bir silika camı örneğinin şematik gösterimleri [Smith, 1990].

Boroksit (B_2O_3) de cam yapıcı bir oksittir ve oksijen atomlarının dışını bor atomları ile üçgen yapılarda saran alt birimleri oluşturur. Bununla birlikte, borosilikat camlarda ilave olarak alkali ve toprak alkali oksitler de vardır ve gerekli elektro nötraliteyi sağlayan alkali veya toprak alkali ürünlerle BO_3^{-3} üçgen yapısı BO_4^{-4} tetrahedron yapıya dönüşebilir. Borosilikat ve alüminaborosilikat camlarda olduğu gibi, bor oksit ticari camlar için önemli bir ilavedir.

b) Ağ-yapı düzenleyici oksitler: Cam ağını kuran oksitler ağ değiştirici olarak bilinir. Na_2O , K_2O gibi alkali oksitler ve CaO , MgO gibi toprak alkali oksitler, viskoziteyi düşürmek için silika camlara eklenirler, böylece daha rahat çalışılabilir ve şekillendirilebilir. Bu oksitlerden oksijen atomları, silika ağına tetrahedradların birleşme noktasında girer ve ağı kırar, baştaki elektronla bağ yapar (Şekil 1.4a). Na_2O ve K_2O 'dan gelen Na^+ ve K^+ iyonları ağa girmez fakat iyonik metal iyonları olarak ağ boşluklarında bağ yapar. Bu iyonlar, bazı boşlukları doldurarak cam kristalizasyonunu iletir.

c) Camdaki ara oksitler: Bazı oksitler cam ağı oluşturmazlar fakat var olan bir ağ içine katılabilirler. Bu oksitler “ara oksitler” olarak bilinirler. Örneğin, alüminyum oksit, Al_2O_3 , silika ağına AlO_4^{-4} tetrahedrad olarak girebilir ve bazı SiO_4^{-4} gruplarının yerini alır (Şekil 1.4b). Bununla birlikte Al'un valansı, tetrahedrat için gerekli olan +4 ün yerine +3 tür; alkali iyonu elektriksel nötralliği oluşturmak için gerekli olan diğer elektronu sağlamalıdır. Ara oksitler, silika camlara çeşitli özellikleri elde etmek için katılırlar. Örnek olarak, alümina silikat camlar yüksek sıcaklıklarda genel camlardan daha dayanıklıdır. Kurşun oksit, bazı silika camlara eklenen diğer bir ara oksittir. Camın kompozisyonuna bağlı olarak, ara oksitler bazen ağ yapısı düzenleyici oksitler olarak davranabilirler [Smith, 1990].



Şekil 1.4. (a) Ağ-yapı düzenleyici cam yapısı (soda-kireç camı) - dikkat edilmelidir ki metalik Na⁺ iyonları ağ yapının bir parçası değildir. (b) Ara-oksit cam yapısı – dikkat edilmelidir ki küçük metalik Al³⁺ iyonları ağ yapının bir parçasıdır [Wyatt, 1974].

Camın bileşimine giren cam yapıcı oksitler, düzenleyici ve ara oksitler arasındaki önemli farklar, genel anlamda bu sıraya bağlı olarak;

- 1) Cam oluşturma eğiliminin azalması,
- 2) Yapısal bağların yavaş yavaş kovalent tipten iyonik tipe değişmesi,
- 3) Asidik karakterli oksitlerden amfoterik ve bazik karakterli oksitlere geçiş,
- 4) İyon çapının artması ve iyon şarjının azalması şeklinde özetlenebilir.

Herhangi bir cam formülü hazırlanırken hangi oksitten ne oranda ilave edileceği, camın kullanılacağı yere göre camdan beklenen özelliğe bağlıdır. Bu bağlamda camın bileşimi, yapısı ve özellikleri arasında ilişki kurulmaya çalışıldığı zaman, sistem içindeki katyonların hareketliliği ve şarjların göreceli perdelenme etkinliği göz önüne alınmalıdır. Camın yapısal karakteri;

- 1) Sistem içindeki farklı iyonların göreceli sayısına,
- 2) İyonların polarize etme ve edilebilme özelliklerine bağlıdır.

Örneğin; alkali metal oksitleri ve toprak alkali oksitleri ağ yapı düzenleyicisidirler, fakat her iyonun yapı içindeki etkisi farklıdır. Alkali oksitleri her ne kadar yapı içinde birbirine benzer davranırlarsa da Li^+ iyonu, Na^+ iyonundan daha küçük, K^+ iyonundan da daha büyüktür. Bu nedenle Li^+ ağ yapı içinde Na^+ 'dan daha küçük boşlukları işgal ederken; K^+ 'dan daha büyük boşluklara yerleşir. Toprak alkali oksitleri de ağ yapıyı kırarlar, fakat iyonlar iki değerlikli oldukları için, alkali iyonlarının tek oksijene bağlanmasına karşılık her biri ikişer adet köprü yapmayan oksijenle bağlanırlar.

En önemli ağ yapı oluşturuocu oksit ise SiO_2 'dir. SiO_2 'ye alkali, toprak alkali ve diğer metal oksitlerin ilave edilmesi ile iki veya daha fazla bileşenli çok çeşitli cam sistemleri elde edilebilir. Örneğin, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ ve $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2$ gibi alkali silikat sistemleri ile çok değişik cam bileşimleri elde edilebileceği gibi, bu bileşimlere CaO , MgO , BaO , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO ve PbO gibi diğer başka oksitlerin de ilavesi ile, çok sayıda ve farklı özelliklerde camın üretilmesi mümkündür. Günlük hayatta en çok karşılaştığımız pencere camı, şişe camı v.s. gibi ticari camlar silikat camlardır.

Borat camları atmosferdeki havayla etkileştikleri ve bozdukları için pek az ticari öneme sahiptirler. Ancak bu camlar, yapılarının ve özelliklerinin silikatlardan oldukça farklı olmasından ve borik oksit, borosilikat camlarda yoğun şekilde kullanılmasından ötürü ilgi konusudur. Bileşimine alkali, toprak alkali ve diğer çeşitli oksitleri ilave etmek sureti ile, dayanımı yüksek ve ekonomik öneme sahip borat camlar üretilir. Nadir toprak oksitleri içeren kırılma indisi yüksek camlar, bağlantı camı olarak kullanılan kurşun borat camları ve sodyum lambalarında kullanılan alümina borat camları bunlardan bazılarıdır. Alümina borat camları elektrik özellikleri yönünden önemlidirler. Bazı bileşimlerin elektrik dirençleri, silikat camınkinden bile yüksektir. Buna rağmen nispeten düşük erime sıcaklığına sahiptirler ve böylece kolayca eritilebilirler.

Al_2O_3 , TeO_2 , V_2O_5 , MoO_3 ve WO_3 gibi oksitlere dayalı ilginç cam sistemleri de oluşturulabilir. Şartlı cam yapıcılar olarak adlandırılan bu oksitlerden hiçbiri tek başına eritildiği zaman cam oluşturmaz, fakat uygun oranlarda ikinci bir oksit veya oksitlerle beraber eritildikleri zaman çok çeşitli alüminat, telurit, ve vanadat camları elde edilebilir. Benzer şekilde MoO_3 ve WO_3 'de, PbO ve P_2O_5 gibi oksitlerle birlikte cam oluştururlar.

V_2O_5 camları ve MoO_3 ve WO_3 oranı yüksek camlar, geçiş metali iyonlarının ortak olmayan (paylaşılmayan) elektronlarının farklı değerlik durumları arasında atlamalarından kaynaklanan yarıiletken özelliklere sahiptirler. WO_3 camları elektrokromik özellikleri nedeni ile dijital göstere cihazlarının yapımı için ilgi çekicidirler. V_2O_5 camlarının yüksek iletkenliklerinden dolayı, örneğin antistatik kaplama olarak kullanılmaları mümkündür.

Alüminat camları silikat camlarına göre kızılötesi ışığı daha uzun dalgaboylarında geçirirler. Bu özelliklerinden dolayı ısıya yönelen roketlerin burun konilerinin yapımında kullanılırlar. Telurit camları yüksek kırılma indisleri ve dielektrik sabitleri nedeni ile ilginçtirler.

Önemli cam yapıcı oksitlerden biri de GeO_2 'dir. Yüksek kırılma indisi gerektiren özel camların üretiminde kullanılır. Kullanım yerleri sınırlı olmakla birlikte, mikroskop mercekleri, teleskop mercekleri ve infrared ışınım geçiriminin gerekli olduğu uygulamalarda yararlanılabilir.

Cam yapıcı oksitlerin en önemlilerinden biri de P_2O_5 'tir. Bu çalışmada incelenen cam yapısı fosfat camlar olduğu için, fosfat camlar ayrı bir bölüm olarak incelenmiştir.

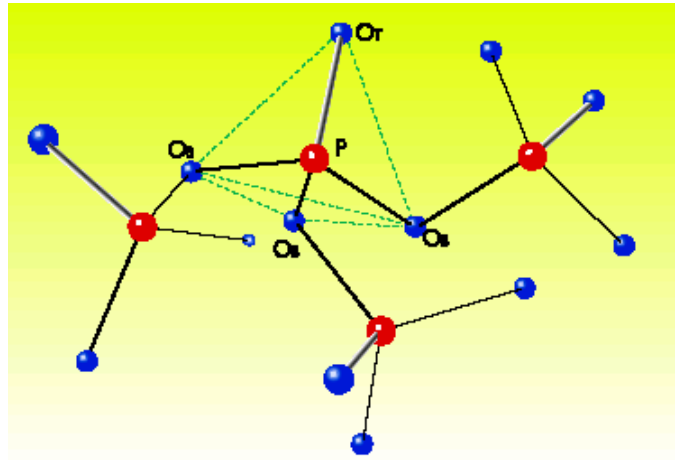
1.3.1.1. Fosfat camlar

Fosforun bilinen üç oksidinden (P_2O_3 , P_2O_4 ve P_2O_5) sadece pentaoksit (P_2O_5) cam oluşturur. SiO_2 ve B_2O_3 sistemlerinde olduğu gibi P_2O_5 ile de alkali ve

diğer metal oksitlerin ilavesi ile ikili, üçlü veya çoklu cam sistemleri oluşturulabilir [Kocabağ, 2002].

P_2O_5 'in üç kristal hali vardır: hegzagonal, ortogonal ve tetragonal. Her üç kristal halinde de yapı PO_4 tetrahedronlarından oluşur. Hegzagonal yapı birbirine zayıf Van der Waals bağları ile bağlı P_4O_{10} moleküllerinden oluşmuştur. Ortogonal yapı PO_4 tetrahedron halkalarının meydana getirdiği tabakalardan oluşur. Her üç yapıda da, her tetrahedronda bir oksijen köprü oluşturmaz. Bu yüzden P_2O_5 camı, bütün oksijenleri köprü yapan SiO_2 ve B_2O_3 camlarından farklıdır [Rawson, 1967].

Camsı fosforik oksitlerin yapısı tetrahedral yapı bloklarına dayanır. Fosfor pentavalent iyon olduğu için, oksijenle 4 bağ yapan fosfor-oksijen tetrahedronunun oluşumu +1 net pozitif yükle sonuçlanır. 3 oksijen komşu tetrahedrale bağ oluştururken, oksijenlerden biri P^{+5} iyonuyla çift bağ yaparsa dengeleyici bir tetrahedron yük meydana gelir. Bu tetrahedralların üç köşesinde bağlantılı olarak oluşan iki boyutlu ağ, yapı bloklarının 4 köşede tetrahedral olmasına rağmen camsı borik oksitlerinkine benzer bağa sahiptir. Camsı fosforik oksitler için çok düşük cam geçiş sıcaklığına sahip oldukları için, bu ağ kolayca bozulabilir.



Şekil 1.5. PO_4 tetrahedronlarından oluşan P_2O_5 cam yapısından bir bölüm [Hoppe et al., 2000].

P_2O_5 'in bütün eriyikleri cam oluşturur. Eğer eriyik, erimedenden hemen sonra ani soğumaya tabi tutulursa, oda sıcaklığında camın özellikleri, eritme önceki P_2O_5 'in kristal haline bağlıdır. Uzun süre ısıtıldığı zaman eriyikte bir denge yapısına doğru yapısal değişimler olur. En son yapı oluşmadan önceki eriyiğin yapısı ve elde edilen camın özellikleri, kullanılan P_2O_5 'in kristal yapısına, ısıtma sıcaklığına ve zamana bağlıdır.

Silikat camları ile kıyaslandığında fosfat camları, özellikle de alkali fosfat camları, genellikle yüksek genleşme katsayısına sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı alüminyum, alüminyum alaşımları ve paslanmaz çelik gibi ısı genleşmesi yüksek metallerle bağlantı camı olarak kullanılırlar. Bileşimlerine alkali oksitlerin yanında, toprak alkali ve diğer metal oksitlerinin ilavesiyle bu özellikleri geliştirilebilir.

İkili fosfat camları, ikili silikat camlarına benzer. Her ikisi de oksijen köprüleri ile bağlı dört yüzlülerden oluşur ve düzenleyici oksitlerin ilavesi, tek bağlı köprü yapmayan oksijen sayısının artmasına neden olur. RO- P_2O_5 sistemlerinde RO içeriği, % 0-50 mol arasında arttığı zaman, sıcaklık artarken ısı genleşme katsayısı azalır. Karışık alkali sistemleri ile cam oluşum bölgesi, ikili sistemlerden çok daha geniştir.

Alkali ve toprak alkali oksitlerin fosforik oksitlere eklenmesi, halkaların kırılmasına ve ağın tek yada iki değerlikli iyonlarla çapraz bağlı, karmaşık, doğrusal fosfor-oksijen tetrahedra zincirlerine dönüşümüne sebep olur. Böylece bu camların yapıları organik polimerik camlarınkine benzer, inorganik ve organik cam yapıları arasında bir köprü görevi görür. Son çalışmalar, organik moleküllerin fosfat camlara ilginç optik özellikler kazandırmak için eklenebileceğini göstermektedir. Ayrıca bileşime Al_2O_3 ilavesi, ısı genleşme katsayısını artırmadan camın kimyasal dayanımını geliştirir [*Shelby, 2005*].

Alkali fosfat eriyikleri, eğer yüksek derecede reaktif formda nitrojen varsa nitritlenmiş camlar üretmek için nitrojenle tepkimeye girebilir. Nitrojen yapıya bir

grup halinde nitritlerin kullanımıyla veya eriyiğin amonyuma maruz bırakılmasıyla girebilir. Böylece ortama nitrojen iyonları salınır. Eriyiklerin bağıl olarak daha hareketsiz olan azot moleküllerine maruz bırakılması çok küçük bir tepkiyle sonuçlanır. Nitrojen üç tetrahedranın tek bir köşeyi paylaşmasına izin vererek ağıdaki oksijenle yer değiştirir. Oksijen iyonları sadece iki köşenin paylaşımına izin verdiği, için oksijenin yerine nitrojenin girmesiyle yapının bağlılığı artar, kimyasal dayanıklılık iyileşir ve cam dönüşüm sıcaklığı da artar. Nitritlenmiş camlar, ticari olarak kullanılan soda-kireç-silika şişe camlara göre daha yüksek kalitede elde edilebilir [*Yamane, 2000*].

Çeşitli oksitlerin ilavesi ile kimyasal dayanımı nükleer atıkların saklanması için uygun fosfat camları geliştirilmiştir. P_2O_5 - Fe_2O_3 - PbO camları iyi bilinen saklama ortamları olup, bir çok borosilikat camından bile daha dayanıklıdır.

Vanadyum ve diğer bazı geçiş metallere oksitlerini içeren fosfat camları, dielektrik ve yarıiletken özellikleri yönünden ilginçtirler. Gümüş içeren bazı fosfat camları radyo fotoluminesans özellik gösterirler. Ayrıca morötesi ışığı geçiren kalsiyum fosfat camları, normal ışığı geçiren ama kızılötesi ışığı geçirmeyen yüksek demiroksitli camlar ve silikat camlarını etkileyen tek asit olan hidroflorik aside karşı dayanıklı fosfat camları geliştirilmiştir.

1.3.2. Oksit olmayan camlar

Yapıları oksit camlardan farklı olan, oksit içermeyen bileşiklerden oluşan bu camları üç grupta toplayabiliriz:

1. Halojen camlar
2. Kalgonid camlar
3. Nitrat, sülfat ve hidrojen bağlı camlar

1.3.2.1. Halojen camlar

BeF₂, ZnCl₂, ZrF₄ ve HfF₄ gibi çeşitli halojen bileşikleri de cam oluştururlar. 1974 yılında Poulain ve Lucas [*Poulain et al., 1975*] tarafından ZrF₄-BaF₂-NaF-NdF₃ cam sistemi keşfedilmeden önce, BeF₂ tabanlı camlar uygulanabilen tek halojen cam tipiydi. BeF₂ tabanlı florid camı, herhangi bir inorganik cam sistemleri içinde en küçük kırılma indisine (n_D) ve en yüksek Abbe sayısına (ν) sahiptir [*Baldwin et al., 1981*], (26.0BeF₂-18.0AlF₃-27.2CaF₂-29.7NaF (%ağ.) camı için $n_D = 1.3741$, $\nu = 105$). Bu camlarda, çok düşük nonlinear kırılma indisinden dolayı, yüksek şiddetli optiksel ışınlarda en az sapma görülür. Bu yüzden, güçlü lazer sistemleri için optik parça yapımında bu camların kullanılabilmesi olasıdır. Bununla birlikte nem çekme özellikleri ve zehirli elementler içermelerinden dolayı kullanımları sınırlıdır.

BeF₂ camların aksine, ZrF₄ ile gösterilen ağır metal halid camları ne zehirlidir, ne de nem çekme özelliğine sahiptir. Bu camlardaki kimyasal bağ iyoniktir, ve böylece infrared bölgesinde iyi bir geçirgenlik gösterirler, bu özelliğinden dolayı çeşitli optik alanlarda avantajlara sahiptir [*Savage et al., 1965*].

Halojen camların yüksek IR geçirimlerinden dolayı bilhassa 1–5 μm bölgesinde, çok düşük kayıplı fiber optik kablo yapımı için, özellikle florür camları (örneğin ZrF₄ ve HfF₄) üzerinde durulmaktadır. Bu konuda, 2–5 μm . arasında en güçlü aday florozirkonat camları olup, cam yapıcı olarak %55–70 mol ZrF₄ yanında ağ yapı düzenleyici olarak %18–30 mol BaF₂ ve cam dengeleyici olarak da, daha az miktarlarda nadir toprak florürleri, AlF₃, PbF₂ ve alkali metal florürleri içerebilirler.

1.3.2.2. Kalkonid camlar

Sülfür, selenyum veya tellür tabanlı kalkonid camlar, bu elementlerin yada bileşiklerinin As, Sb, Ge, Si v.b elementlerin bir yada daha fazlasıyla oksijensiz bir ortamda (vakum yada bir silika cam ampulde) erimesinden oluşur, yani oksijen ile ham maddenin reaksiyonundan sakınılır [Tsuchihashi et al., 1966].

Bu camlar, oksit olmayan cam gruplarının en bilinen ikinci grubunu oluşturur. Gerek yapıları gerekse yapıyı oluşturan atomlar arası bağların nitelikleri yönünden diğer cam sistemlerinden farklıdırlar. Kovalent bağlı malzemeler olup, cam yapıcı atomların atom numaraları arttıkça; camın dengesi azalır, elektrik iletkenliği düşer ve cam, bağların tipi ve görünüş yönünden metalik özellik kazanır. Birçoğu yarı iletken özelliğe sahip olup, spektrumun görünür bölgesinde opakdırlar.

Kalkonid camlar, bilhassa optik ve elektrik özellikleri yönünden önemlidirler. Oda sıcaklığındaki öz dirençleri 10^3 - 10^{13} Ω cm arasındadır. Kızıl ötesi bölgedeki (IR) geçirimleri yüksek olup bu özelliklerinden dolayı teknolojik öneme sahiptirler. Diğer koşullar eşit olmak koşulu ile, selenyum camları sülfür camlarından, tellür camları da her ikisinden daha fazla IR geçirgenliklerine sahiptir.

As_2S_3 iyi bilinen bir optik camdır. Selenyum camları fotokopi makinelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca termal algılama sistemlerinde ve fiber optik kablo olarak IR bölgede bir çok orta ve kısa mesafe uygulamalar için, 8-12 μ m bölgesinde kullanılabilmeleri mümkündür.

1.3.2.3. Nitrat, sülfat ve hidrojen bağlı camlar

Bazı iyonik tuzların karışımları; örneğin KNO_3 - $CaNO_3$ ve hatta sudaki çözeltileri de cam halinde elde edilebilir. Ayrıca $KHSO_4$, $NaHSO_4$, NH_4HSO_4 ,

K_2SO_4 ve $ZnSO_4$ gibi sülfat tuzlarını içeren sistemler de cam oluştururlar. Sülfat ve nitrat sistemlerinde, SiO_2 , B_2O_3 ve P_2O_5 sistemlerinde olduğu gibi yapı içinde zincir, halka ve ağ benzeri, çok merkezli oksijen içeren iyon gruplarının oluşma olasılığı çok düşüktür. Dolayısı ile genellikle cam oluşturma özelliği ile bağlantılanan temel yapısal özellikler bu sistemlerde mevcut değildir. Ayrıca SO_3 ve N_2O_5 gibi asidik oksitler, ilgi konusu sıcaklıklarda gaz halinde oldukları için, sülfat ve nitrat eriyikleri sınırlı kompozisyonlarda hazırlanabilirler. İki veya daha fazla sülfat veya nitrat içeren eriyikler göz önüne alındığında ise, değişim aralığı daha geniş bileşimler hazırlanabilir ve cam oluşumu daha sık görülür.

Camı oluşturan atomlar arası bağlar, camın kristallenmesi ve dengesi açısından çok önemlidir. Oksit camlarında bağlar kısmen kovalent kısmen de iyonik olabilir. Nitrat ve sülfat camlarında ise tamamen iyoniktir.

Bir grup cam da vardır ki, yapısal olarak hidrojen bağlıdır. Bunlar, tamamen hidrojen bağlı bir madde olan suyu da içerdikleri için “su esaslı camlar” olarak adlandırılırlar. Su, su buharının çok düşük sıcaklıklarda, yaklaşık -147 C° , yoğunlaştırılması ile camı yapıda elde edilebilir. H_2O_2 'nin sudaki çözeltisi, HCl, $HClO_4$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_2CrO_4 , NH_4OH , KOH ve LiCl gibi bir çok inorganik asit, baz ve tuzların sudaki çözeltileri de, yeteri hızda soğutulabilirlerse camı yapıda elde edilebilirler.

1.3.3. Metalik camlar

Metalik cam üretimi, oldukça yeni ve güncel sayılmasına rağmen bu konudaki bilgilerimiz 1930'lara kadar uzanır [Brill, 1930]. Bu tarihten sonra Kramer (1934) metalik cam üretmeye çalışmıştır. Duwez ve grubu (1960) direk erimiş metalden ani soğutma ile amorf metalik alaşım elde etmeyi başarmıştır. Bu sebeple Duwez metalik camların babası olarak bilinmektedir. Son yıllarda metalik camlar ve özellikleri hakkında bir çok bilimsel toplantılar, konferanslar düzenlenmekte ve yayınlar yapılmaktadır.

Erimiş metal alaşımı 10^5 - 10^{10} K/s'lik bir soğuma hızına erişerek soğutulursa tıpkı sıvılar gibi düzensiz dizilişli yapıda katılarak metalik cam oluşturur. Kristalleşmeyi önlemek için eriyiklerinin, oksit camı eriyiklerine göre çok daha hızlı soğutulmaları gerekir. Bu nedenle, malzemenin kalınlığı boyunca ısının çok hızlı uzaklaştırılabilmesini sağlayabilmek için metalik camlar, sadece çok ince tabaka veya bant şeklinde üretilebilirler. Çeşitli yöntemlerle (örneğin buhardan biriktirme, püskürtme ve lazer ve elektron ışınımı ile camlaştırma) metalik cam oluşturmak mümkünse de, en yaygın kullanılan yöntem, sıvı fazdan Soğuk Bloklü Eriyik Savurma (Chill Block Melt Spinning) yöntemidir. Bu yöntemle kristalleşme tehlikesi olmadan değişik kompozisyonlarda metal-metal (özellikle geçiş metalleri Fe,Ni, Co, vs.) ve metal-metalloit (B,P,C,Si) metalik camlar elde edilebilir. La-Ni-Cu, Mg-Y-Cu-Ni, Zr-Ni-Cu-Al ve Zr-Ti-Cu-Be sistemleri ile makul hızda soğutarak camsı metallerin elde edilebildiği belirtilmektedir [*Kurkjian, et.al., 1998*].

Metalik camlar, manyetik, mekanik ve elektrik özelliklerinden dolayı teknolojideki yerini almıştır. Mekanik açıdan ele alındığında oldukça dayanıklı, sağlam ve kolayca işlenebilir özelliklere sahiptir. Kristal yapılı malzemelerden daha iyi manyetik özelliklere sahiptirler [*Şahingöz, 1996*]. Manyetik kayıpları çok düşük olup, sıfır manyetik sıklığa sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı, elektrik ve elektronik alanında transformatör çekirdeği, ses ve görüntü kayıt cihazı kafası, termomanyetik kayıt ortamı ve kuvvet sistemlerinde manyetik anahtar olarak önemli uygulama alanı bulmuştur.

Isıl işleme karşı duyarlıdırlar ve birçok özellik (örneğin; uzama, young modülü, elektrik direnci) ısıl işlem sırasında zamana bağlı olarak değişir. Kristal hallerinde olduğu gibi, ısıyı ve elektriği çok iyi iletirler. Bu bağlamda “cam çok iyi bir yalıtıcıdır” kanısı artık geçersizdir [*Kocabağ, 2002*].

1.4. Camların Özellikleri

1.4.1. Optik özellikler

Optik biliminin tarihi, camların gelişmesinin tarihiyle paralellik göstermektedir. İlk teleskoplar ve mikroskopların gelişmesi, kırılma indisi ve optik dispersiyon karakteristiklerinin incelenmesi, yeni optik camların araştırılmasını sağlamıştır. Modern astronomi, biyoloji ve tıp biliminin gelişmesi, uygun optik özelliklerle camları geliştirmek için cam üreticilerinin yeteneklerini kontrol altında tutmuştur [*Shelby, 2005*].

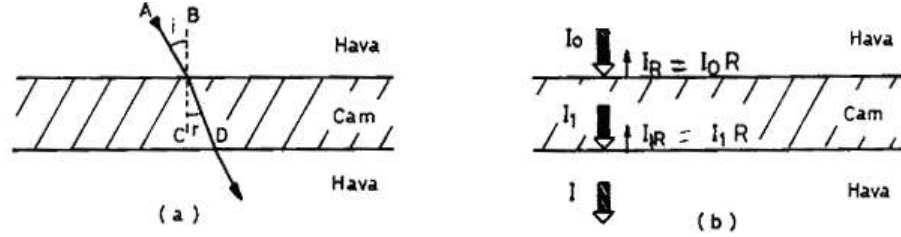
Camlar, elektromagnetik spektrumun görünür bölgesindeki ışığı geçiren birkaç katı arasında yer almaktadır. Camlar penceremizden ışığın geçmesini sağlamakla birlikte, hemen hemen tüm optik aletlerin temel elemanıdır. Dünya çapındaki telekomünikasyon sistemi, optik dalga kılavuzları yardımıyla ışığın iletimine dayanmaktadır.

Cam üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu, kırılma, dispersiyon, yansıma, absorpsiyon ve geçirgenlik gibi pek çok optik olay meydana gelir [*Askeland, 1998*].

1.4.1.1. Kırılma indisi

Bir ortamdan başka bir ortama geçen ışık, ışığın iki ortamdaki hızları farklı olduğu için Şekil 1.6'da da görüldüğü gibi kırılır. Işığın havadaki hızı c , cam içerisindeki hızı v ise $n = c/v$ oranı camın kırılma indisini verir. Gelme açısı (i) ve kırılma açısı (r) ölçülerek, Snell yasası yardımıyla kırılma indisi şu şekilde hesaplanır [*Kreidl, 1974*]

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad (1.1)$$



Şekil 1.6. Cam yüzeyine gelen ışık (a) kırılır (b) yansır.

Kırılma indisi, gelen ışığın dalgaboyuna, camın bileşimine ve koşullara bağlıdır. Tam olarak sabit bir değer değildir, gelen ışığın dalgaboyu ile değişir. Genelde sodyum lambasının sarı ışığı (589.3 nm) ile ölçülen kırılma indisleri n_D , helyum lambasının sarı ışığı (587.6 nm) ile ölçülen kırılma indisleri ise n_d ile gösterilir. Çünkü bu dalgaboyları neredeyse özdeştir ve bu indisler arasında çok küçük farklılıklar vardır. Bu tip lambalarla ölçülen değişik bileşimli silikat [Vogel, et.al., 1991; Borrelli, et. al., 1995], alümina silikat [Miller, 1964], borasilikat [Boling, et. al., 1978], fosfat [Lines, 1991] ve tellur [Adair, et. al., 1987] camların kırılma indisleri Çizelge 1.3'te verilmiştir .

Çizelge 1.3 Çok bileşimli bazı oksit camların kırılma indisleri.

Cam Kompozisyonu (% mol)	Kırılma indisi
19.9 Na ₂ O - 9.1 CaO -71 SiO ₂	1.518 (n_D)
30 Na ₂ O - 10 MgO - 60 SiO ₂	1.5138 (n_d)
16 Na ₂ O - 6 Al ₂ O ₃ - 78 SiO ₂	1.499 (n_D)
16.9 Na ₂ O - 32 B ₂ O ₃ - 50.6 SiO ₂	1.525 (n_D)
44 Na ₂ O-22.6 Al ₂ O ₃ -31 P ₂ O ₅ -2 PbO-0.4 Er ₂ O ₃	1.5037 (n_D)
5 Na ₂ O - 20 ZnO - 75 TeO ₂	2.031 (633 nm)

Camların kırılma indisi, camı oluşturan atomların elektronlarıyla ışığın etkileşmesi sonucu belirlenir. İyonların elektron yoğunluğu yada polarlanabilirliğindeki artış kırılma indisini artırır. BeF₂ tabanlı camların kırılma

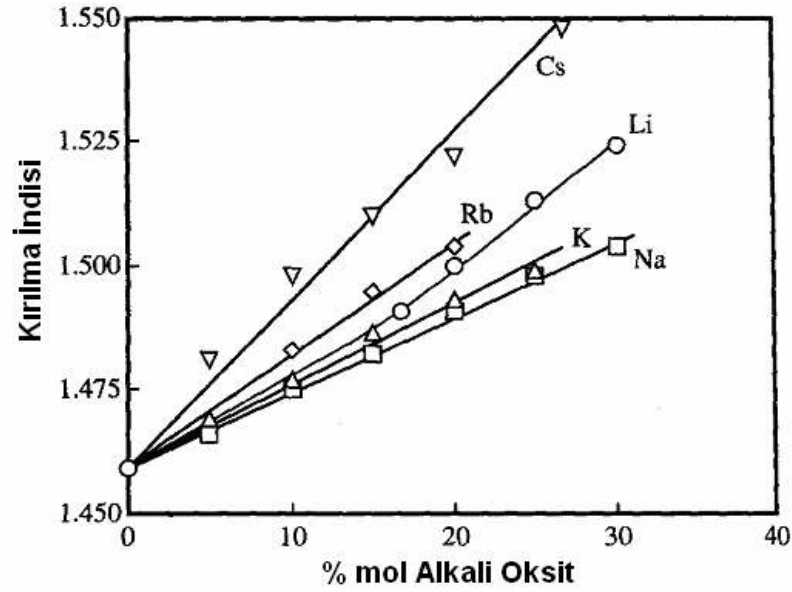
indisi 1.27 iken camısı silika ve camısı borik oksidin kırılma indisi yaklaşık 1.458'dir. Yüksek kurşun, bizmut yada talyum içeren camların kırılma indisleri 2.0'dan 2.5'e kadar değişir.

Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler düşük kırılma indisine sahip malzemelerden daha yüksek bir yansıma sahiptir. Malzemenin yapısında daha yüksek atom numarasına sahip atomların bulunması, elektron sayısı artacağından kırılma indisini de artırır [*Van Vlack, 1998*]. Aynı zamanda, malzemedeki elektronların kutuplaşma kabiliyeti yüksek olduğunda, fotonlarla daha çok etkileşirler ve daha fazla kırılmaya sebep olurlar. Herhangi bir camdaki iyonların çoğunluğu genellikle anyonlar olduğu için, anyonların kırılma indisine katkısı çok önemlidir. Daha polarlanabilir olan (kutuplanan) oksijen iyonlarıyla florin iyonlarının yer değiştirmesi kırılma indisini artırır. Floraborat cam oluşturmak için florin ile oksijenin kısmi yer değiştirmesi kırılma indisini düşürür. Bağlanmamış oksijenler bağlı oksijenlerden daha polarlanabilir olduğu için, bağlı olmayan oksijen oluşumu ile sonuçlanan kompozisyonel değişimler camın kırılma indisini artırır. Alkali silikat camların kırılma indisleri, alkali oksit konsantrasyonunun artmasıyla artar (Şekil 1.7). Alüminyum ile alkali oksidin yer değiştirmesi bağlanmamış oksijen konsantrasyonunu azaltır ve böylece kırılma indisinde azalmaya yol açar.

İyonların alan şiddeti azaldıkça mevcut katyonların polarlanabilirliği artar. Öyleki sezyum içeren camlar, sodyum içeren camlardan daha büyük kırılma indisine sahiptir. Çoğu polarlanabilir iyonlar çok büyük elektronik bulutlara sahiptirler, Tl^+ ve Pb^{+2} gibi küçük oksidan numaralarına sahiptirler ve çok büyük kırılma indisli camlar elde etmek için kullanılırlar. Çok yüksek PbO içeren camların kırılma indisleri 2.5'ten büyüktür.

Camların yoğunluğu kırılma indisini kontrol etmede önemli rol oynar. Fiktif (kurgusal) sıcaklıktaki azalış çoğu camın yoğunluğunu artırdığı için kırılma indisi artar. Kurgusal sıcaklık cam geçiş bölgesi içerisindeki soğuma oranıyla belirlendiği için, kırılma indisinin soğuma oranının azalmasıyla arttığı

bulunmuştur. Bu etki minimum bölgesel indis değişimi gerektiren optik uygulamalarda çok önemlidir. Camlar basınçla yada yüksek enerjili bir yayına maruz kalarak sıkıştırıldığı zaman kırılma indisleri artar.



Şekil 1.7. Kompozisyonun, alkali silikat camların kırılma indisi üzerine etkisi.

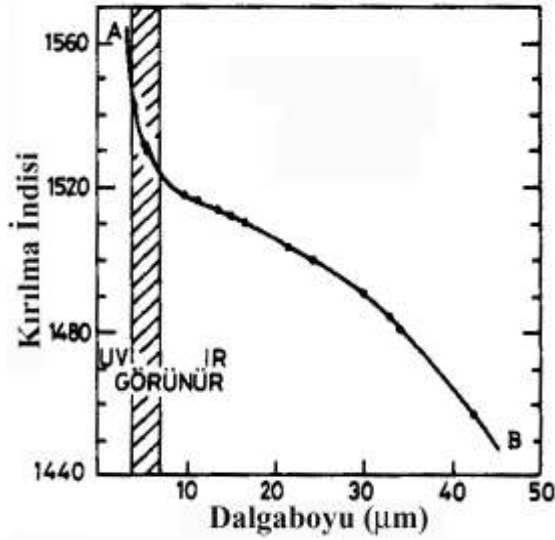
Camların termal genleşmeleri kırılma indislerinde ya artma ya azalmaya sebep olur. Camlar ısıtılarak genişlediğinde yoğunlukları azalır böylece kırılma indisleri de azalır. İyonların polarlanması sıcaklıkla arttığı için kırılma indisleri de artar ve yoğunluklarındaki azalmanın etkisi dengelenebilir. Flor, florofosfat, florosilikat sistemler gibi florin içeren camlar yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir ve polarlanabilirliği düşük sıcaklıkta değişir. Bu camların sıcaklıkla kırılma indisi değişimleri, dn/dt , negatif katsayıya sahiptir. Çoğu silikat ve borat camlar düşük termal genleşme katsayısına sahiptir ve polarlanabilirliği yüksek sıcaklıkta değişir. Bu camların ise kırılma indisinin sıcaklıkla değişim katsayısı pozitifdir.

1.4.1.2. Dispersiyon (dağılma)

Kırılma indisinin dalgaboyu ile değişimi *optiksel dispersiyon* veya basitçe *dispersiyon* olarak adlandırılır ve optik merceklerin kromatik kusurlarının kontrolünde kritik öneme sahiptir. İdeal olarak dispersiyon, istenen dalgaboyu aralığında, dalgaboyuna karşı kırılma indisi eğrisiyle tanımlanır. Genelde birkaç spesifik dalgaboyunda kırılma indisi ölçümü daha güvenilirdir ve bu ölçümler farklı camların dispersiyonlarını kıyaslamada kullanılır. Dispersiyon, belli iki dalgaboyunda ölçülen kırılma indisleri arasındaki farkı ifade eder [Shellby, 2005].

Dispersiyon ölçümü ν değeri veya Abbe sayısıdır, helyum D çizgisi için $\nu_d = (n_d - 1) / (n_f - n_c)$ olarak tanımlanabilir. Burada n_f hidrojen F çizgisindeki (486.1 nm) kırılma indisi ve n_c hidrojen C çizgisindeki (656.3 nm) kırılma indisidir. $(n_f - n_c)$ miktarına bazen *temel dispersiyon* denmektedir. ν değeri arttıkça dispersiyonun azaldığı görülebilir (dalgaboyu ile kırılma indisindeki değişim daha düşüktür) [Harper, 2001].

Dispersiyon nedeni ile prizmadan geçen ışık, değişik renklerde dağıtılır. Genel olarak kırılma indisi yüksek camların dağıtımını da yüksektir, yani indis arttıkça, dalgaboyunun küçülmesi ile dağılımın artma eğilimi daha fazladır. Şekil 1.8'de görüldüğü gibi kırılma indisi, ultraviyole geçirgenlik sınırına yaklaştıkça keskin şekilde artar ve infrared bölgeye yaklaştıkça azalır [Kreidl, 1974]. Bu nedenle UV bölgenin görünür bölgeye yakın kısımlarında soğurum bandına sahip olan camların (örneğin; yüksek kurşunlu camlar) kırılma indisleri, UV bölgenin daha uzak kısımlarında soğurum bandına sahip camların (örneğin; silika camı) kırılma indislerine göre çok daha hızlı artar, yani dağıtımları daha fazladır.



Şekil 1.8. Soğurma bantlarının varlığında kırılma indisinin dalgaboyu ile tipik değişimi [Kreidl, 1974].

1.4.1.3. Yansıma

Malzeme ile fotonların etkileşmesi sonucu meydana gelen diğer bir optik olay da yansımadır. Yansıma katsayısı, malzeme yüzeyinden yansıyan ışık şiddetinin, gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile temsil edilir. Malzemenin yüzeyi düzgünse ve gelen fotonlar düşük bir enerjiye sahipse, fotonların bir kısmı malzeme yüzeyinden yansıtılır [Askeland, 1998].

Işığın havadan cama ve camdan havaya geçişi sırasında yön değiştirmesinin yanında ışık şiddetinde de bir azalma meydana gelir. Bunun sebebi

1- ışığın bir kısmının cam yüzeyden yansması

2- bir kısmının da cam tarafından soğurulmasıdır. (Şekil 1.6 b). Yansıyan ışığın şiddeti I_R ;

$$I_R = I_o R \quad (1.2)$$

ve

$$R = \frac{I_R}{I_o} = \frac{(n_g - n_a)^2}{(n_g + n_a)^2} \quad (1.3)$$

olup, burada I_o , cam yüzeyine gelen ışığın şiddeti ve R , yansıma, n_g , camın kırılma indisi ve n_a ise ortamın kırılma indisidir. Işık cam yüzeyine geldiğinde yansıma, hem geliş açısına hem de ışığın polarizasyon durumuna bağlıdır ve Fresnel denklemi (denklem 1.3) kullanılarak hesaplanır [Harper, 2001].

Yansıma kırılma indisi ile artar. Sıradan bir cam levha için $n = 1.5$ alınırsa denklem 1.3'den camın her bir yüzeyinden % 4'lük bir yansıma olacağı hesaplanabilir. Bu, iki yüzeyden toplam % 8'lik bir yansıma demektir. Bu cam levha, hiçbir durumda üzerine düşen ışığın % 92'sinden daha fazlasını geçiremez. Camın renkli olması durumunda elbette geçen ışık miktarı daha az olacaktır. Sıradan renksiz pencere ve şişelerde ışık geçirimi, tayfın görünür bölgesinde % 85-90 arasındadır [Kocabağ, 2002].

Ayrıca yansıma katsayısı, absorbans ve geçirgenlik arasındaki ilişki aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$R = 1 - \sqrt{Te^A} \quad (1.4)$$

burada A absorbans, T ise geçirgenliktir.

1.4.1.4. Absorpsiyon

Cam üzerine gönderilen bir foton, cam malzemenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahipse, bu durumdaki valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay absorpsiyon (soğurma) olarak adlandırılır [Seeger, 1982; Streetman, 1980].

Absorpsiyon, ışığın dalgaboyuna bağlı olduğundan, camın geçirimi ve soğurum (absorpsiyon) katsayısı gibi özelliklerinin camın kullanılacağı bütün dalgaboyları için bilinmesi, yani tayfsal soğurumun bilinmesi gerekir.

Saydam olsa bile renksiz camlar, ultraviyole (UV) kenarının ötesindeki dalgaboylarını geçirmez. Bu frekansın, uyarılmış durumdaki anyon ağının valans elektronunun geçişi nedeniyle olduğu düşünülür. Bağlı halden bağlı olmayan hale bir ağ anyonunun dönüşümü elektronik uyarılma için gerekli enerjiden daha düşük olacaktır ve düşük frekanslar için UV kenarını değiştirir. Silika için alkali oksitlerin eklenmesi ultraviyole kenarı spektrumun görünür bölgeye doğru kaymasına sebep olur. Borik oksit için alkali oksitlerin katılanması, boron koordinasyonunun 3'ten 4'e dönüşmesine yol açarak ağ bağına güçlendirir ve UV kenarını görünür bölgeye kaydırmaz. Alkali oksit içeriğinin artmasıyla UV kenarının görünür bölgeye kaydığı gözlemlenmiştir. Çeşitli camsı germanyumun UV sınırı genel oksit cam oluşturuçulardan daha fazla görünür bölgeye yakındır. Alkali oksitlerin büyük konsantrasyonunun eklenmesi UV kenarını, yakın görünür bölge frekansına kaydırır. Eğer bu camlar ısıtılırsa, dereceli olarak sarı olurlar. Sıcaklık daha da artırılırsa renk yoğunluğunda artma gözlenir. Bu camlar, soğutuldukları zaman renksiz hale dönüşürler. *Termokromizm* olarak bilinen bu etki, artırılan sıcaklıktaki görünür bölgedeki UV kenarının kayması nedeniyle dir.

Gerçekte, bir camın doğal UV kenarı oldukça nadir gözlenir. Demirin çok az konsantrasyonu ve diğer safsızlıklar şiddetli absorpsiyon bandı ile sonuçlanır. Enerjinin absorpsiyonu katyondan bir komşu anyona elektron transferi nedeniyle olduğu için, bu absorpsiyonların yük transfer geçişi nedeniyle olduğu söylenir ve absorpsiyon bandı *yük geçiş bandı* ismini alır. Bu bantlar, öyle yoğundur ki kuyrukları belirlenebilir, spektrum görünümü doğal UV absorpsiyonunkiyile aynıdır. Cam yapımında kullanılan çoğu silikanın safsızlık demir içeriği öyle büyüktür ki, silikat camların doğal UV kenarı genellikle belirlenemez.

Görünür bölgedeki absorpsiyon renk olarak algılanır. Mekanizma sayısı camlarda renk oluşumu meydana getirir. En önemli ticari amaçlı renklendirilmiş camlar, ya 3d geçiş iyonu yada 4f nadir toprak iyonları içerirler. Bu renklenme ligand alan etkisi ile açıklanır. Rengin diğer kaynakları metal oluşumu yada yarıiletken kolloidal parçacıkları içerir. Optik kusurlar spektrumun görünür bölgesindeki yük transfer bantlarına yada yayınıma neden olur.

Spektrumun görünür ve ultraviyole bölgelerindeki ışık absorpsiyonu elektronik geçişler nedeniyledir. Spektrumun infrared bölgesinde bazı düşük enerjili elektronik geçişler olurken, camlardaki bu bölgede çoğu optik absorpsiyonlar titreşimsel geçişler nedeniyledir. Bu absorpsiyonlar üç kategoriye ayrılırlar:

1. Gazlar yada bağlı hidrojen izotopları nedeniyle safsızlık absorpsiyonları,

2. İnfrared kesim yada multifonon kenar,

3. Temel yapısal titreşimler. İki atomlu moleküllerde titreşimsel absorpsiyonun frekansı aşağıdaki şekilde verilir:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu}} \quad (1.5)$$

burada F bağ için sabit kuvvet ve μ ise molekülün indirgenmiş kütlesidir ve şu ifade ile verilir:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.6)$$

burada m_1 ve m_2 molekülü oluşturan iki atomun kütleleridir. İndirgenmiş kütle mevcut atomların atom ağırlıklarıyla belirlenirken, kuvvet sabiti, bağ şiddetiyle orantılıdır. Eğer bağ zayıf yada atomların kütlesi büyükse, titreşimsel absorpsiyon infrarede doğru kayar. Döteryum ile hidrojenin yer değiştirmesi sonucunda, kütledeki yük nedeniyle, bant infrarede doğru kayar.

Absorpsiyon camın kalınlığı, bileşimi, sıcaklık ve ışığın dalgaboyununun bir fonksiyonudur.

Sabit koşullarda belli bir dalgaboyundaki ışığın bir cam tarafından soğurulmasının kalınlıkla değişimi

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (1.7)$$

olarak ifade edilir. Burada t , camın kalınlığı olup, α , soğurum katsayısıdır ve

$$\alpha = (1/t) \ln(I/I_0) \quad (1.8)$$

şeklinde verilir. $\ln(I/I_0)$, absorbansa karşılık gelmektedir.

Amorf malzemelerde belirli sıcaklıkta optiksel spektrumun yakın absorpsiyon kenarındaki absorpsiyon katsayısı, $\alpha(\nu)$, Urbach kuralı olarak bilinen aşağıdaki deneysel bir denklemlerle bulunur [*Urbach, 1953*].

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu / E_c) \quad (1.9)$$

Burada $h\nu$ foton enerjisi, α_0 bir sabittir ve E_c Urbach enerjisidir.

Katı ve sıvılardaki optik absorpsiyon, fotonun enerjisi ya örgü yada elektronlar tarafından absorbe edildiği çeşitli mekanizmalar tarafından oluşur. Örgü (fonon) absorpsiyonu, atomik titreşimler hakkında bilgi verir ve bu yayılım absorpsiyonu normalde spektrumun infrared bölgesinde meydana gelir. Bantlar arasındaki elektronik geçişlerle ilişkili olan spektrumun daha büyük enerji kısmı, elektronik yapıyla ilgili daha fazla bilgi verir. Bu işlemlerde elektronlar, fotonu soğurarak dolu banttan boş banda uyarılırlar ve bunun sonucunda absorpsiyon katsayısında, $\alpha(\nu)$, bir artış gözlenir. $\alpha(\nu)$ 'deki bu hızlı değişimin başladığı yere “temel absorpsiyon kenarı” ismi verilir ve buna karşı gelen enerji de “enerji aralığı” olarak tanımlanır [*Hogarth, et.al., 1983*].

Amorf malzemelerdeki banttan banda geçiş nedeniyle meydana gelen absorpsiyonun, optik enerji aralığını belirlediği Davis ve Mott [*Mott, et.al., 1970*] tarafından ortaya konmuştur ve genel biçimde aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir.

$$\alpha(\nu) = (B / h\nu) (h\nu - E_{\text{opt}})^n \quad (1.10)$$

Burada B sabittir ve $h\nu$ foton enerjisi, E_{opt} , optik enerji aralığı ve n , bantlar arasındaki elektronik geçişlerin doğasına bağlı olarak 1/2 ile 3 arasında herhangi bir değer alabilen bir indistir [Al-Ani, et.al., 1991]. Temel soğurma bölgesinde direkt ($n=1/2$) ve indirekt ($n=2$) olmak üzere iki çeşit geçiş olabilir [Bilgin, 2003; Smith, 1959; Streetman, 1980; McKelvey, 1966]. Her iki geçişte de elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler, ancak geçişte kullanılan yollar farklı olabilir [Aybek, 1996]. Her ikisi de bir elektromanyetik dalganın, temel aralıktan iletim bandına yükselmiş olan valans bandındaki bir elektronla etkileşimini içerirler. Ancak, indirekt geçişler örgü titreşimleri ile eş zamanlı etkileşimi de içerirler.

1.4.1.5. Geçirgenlik

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarmak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Geçirgenlik, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve T ile temsil edilir [Pankove, 1971].

İkinci ara yüzeye ulaşan ışığın şiddetinin (I), birinci ara yüzeyden giren ışığın şiddetine oranı (I_0), *dahili geçirme* olarak adlandırılır.

$$T_1 = I / I_0 = e^{-\alpha t} \quad (1.11)$$

ve sadece soğurmaktan kaynaklanan kayıpları ifade eder. İkinci ara yüzeyden çıkan ışığın (I_1) birinci ara yüzeye gelen ışığa (I_0) oranı ise, *genel geçirme* yada *sadece geçirme* olarak tanımlanır.

$$T = I_1 / I_0 \quad (1.12)$$

Geçirgenlik, gelen ışığın, yansımanın, soğurma katsayısının ve camın kalınlığının bir fonksiyonudur. Pratikte absorpsiyonu ifade eden diğer bir kavram da, optik yoğunluk (D)'tur:

$$D = \log \frac{1}{T} \quad (1.13)$$

şeklinde ifade edilir [Kreidl, 1974]. Optik yoğunluk sayısal olarak absorbansa eşdeğerdir [Harper, 2001].

1.4.2. Elektriksel özellikler

Son yıllarda gözlenen amorf malzemelerin uygulamalarındaki dikkate değer artış, bu amorf malzemelerin hazırlama teknolojisindeki buluşlarla gerçekleştirilmiştir. Amorf malzemelerin yapısal ağlarındaki elementlerin bağ biçimleri uzun erimli sistemlerdeki (kristaller) gibi kesin bir şekilde tanımlanamaz [Lukic, et al., 2008]. Öyle ki camlardaki iletim işlemleri kısa erimli düzenin derecesine ve doğasına bağlıdır [Khan, et. al., 2002]. Camların özellikleri ve yapısı ile hazırlanma koşulları arasındaki ilişki önemlidir. Yapısal teknolojik düzenlemelerin etkisi camsı malzemelerin pratik uygulama alanlarında yeni gelişmelere açıktır [Khiminets, et. al., 1982].

Bir çok uygulamalarda camlar elektriksel iletken ve yalıtkan olarak kullanılmaktadır. Cam, elektrik-elektronik sanayinde, çeşitli lambalar, valfler, değişik boy izolatörler ve elektronik devre elemanları üretimi gibi değişik alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [Kocabağ, 2002]. Bu yüzden camların elektriksel iletkenliğinin anlaşılması önemlidir. İyonik iletim camların üretiminde ve diğer uygulamalarda önemli rol oynar. Cam eriyiklerinde kimyasal reaksiyon hızı genellikle difüzyonla kontrol edilir. Silikon cihazlarda amorf silika katmanlardaki iyonik hareket, bu cihazların performansını engelleyebilir.

Çoğu oksit camlarda, elektriksel iletkenlik iyonik hareketten kaynaklanmaktadır. Çeşitli geçiş metal oksitlerinin ilavesi sayesinde cam oluşturan kompozisyon aralığı oldukça geniştir. Buna en iyi örnek vanadyum oksittir. Vanadyum tabanlı camlar kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [Murawski, et. al., 2005]. Bu camlar katı hal cihazlarında elektrot olarak kullanılma potansiyeline sahip olmasından dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Bu camlardaki elektriksel iletim elektroniktir ve elektronik iletkenlik, V^{+4} ve V^{+5} iyonları arasında elektron atlamasına yardım eden fononlar tarafından gerçekleştirilir [Sindhu, et. al., 2007].

Katkısız yada sülfür, selenyum veya tellür içeren çoğu kalgonit camlar da elektronik iletkenler; bu yüzden bu camlarda yarıiletken ve anahtarlama özellikleri oldukça ilgi çekicidir. Halid, nitrat ve sülfatların “tuz” tipi camları iyonik iletkenlerdir. Organik camlar ya elektronik iletkenler ya da safsızlıklardan kaynaklanan iyonik iletkenlerdir.

Neredeyse tüm oksit camların iyonik iletkenliği, tek bağlı katyonların iletiminden kaynaklanır. Çoğu ticari camlarda iletim iyonu sodyumdur. Faraday kuralı bu camları anlamak için bulunmuştur ve iletim işleminin doğasını kurmuştur. Oksit camlarda lityum iyonları da oldukça hareketlidir. Potasyum ve hidrojen iyonlarının hareketliliği genelde sodyum ve lityumdan düşük olsa da bu iyonlar da bazen akım taşır. Tek bağlı iyonların önemsiz olmayan ilavesinde bile, iletkenlik, çok bağlı katyonların iletiminden kaynaklanır.

Kurşun, alüminyum ve toprak alkali iyonları içeren borat camları ve alkali içermeyen çeşitli silikat camlardaki iletim mekanizması belirsizdir.

Son yıllarda fosfat camların elektriksel iletkenliği üzerine yapılan araştırmalar oldukça önem taşımaktadır. Geçiş metalleri içeren fosfat camlar özel bir ilgiye sahiptir [Ghosh, 1990; Murawski, et. al., 1979]. Fosfat camlar silikat ve borat gibi diğer cam sistemleriyle karşılaştırıldığında elektriksel iletkenlikleri

oldukça büyüktür ve bu yüzden bu camlar süperiyonik iletkenler ve elektrolitlere alternatif bir malzemedir [*Chaudhry, 1995*].

Toprak alkali alümina fosfat camların elektriksel iletkenlikleri Trnovecova ve arkadaşları tarafından incelenmiştir ve camların su içeriği arttıkça iletkenliğinin de arttığı gözlenmiştir. Safsızlık sodyum iyonlarının ve toprak alkali iyonlarının difüzyon katsayıları iletkenliğe çok az katkı sağladığı bulunmuştur, bu da protonların baskın taşıyıcı olduğunu göstermektedir.

Abe ve arkadaşları alkali içermeyen fosfat camların elektriksel iletkenliğini incelemişlerdir ve iletkenliğin kalsiyum fosfat camlarda hidroksil (OH) gruplarının konsantrasyonuyla direkt ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Protonların bu camlarda ve çeşitli toprak alkali fosfat camlarında yük taşıyıcıları olduklarını belirlemişlerdir [*Doremus, 1994*].

Kalgonit ve bir kısım fosfat camlar elektronik iletkenken; silikat, borat, germanat ve çoğu fosfat camları içeren bir çok oksit cam iyonik iletkenlerdir. İyonik iletken camlarda akım taşıyıcıları iyonlar olduğu için elektriksel iletkenlik bu iyonların mobilitesiyle yakından ilişkilidir. Sonuç olarak tek bağlı iyonların olmadığı camlar mükemmel yalıtkanen, tek bağlı iyonların önemli ölçüde bulunduğu camlar zayıf yalıtkanlardır [*Shelby, 2005*].

Elektriksel iletkenliği tanımlayan temel denklem olan Ohm yasasına göre direnç şu şekilde ifade edilir:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.14)$$

Burada V numune boyunca uygulanan elektriksel potansiyeldir, birimi voltur; I akan akımdır, birimi amperdir.

Bir numunenin iletkenliği o numunenin özdirenci ile ilişkilidir ve özdirenç, o numunenin birim alanının (A) ve birim kalınlığının (d) direnci olarak tanımlanır ve şu denklemlerle verilir:

$$\rho = \frac{AR}{d} \quad (1.15)$$

burada R numunenin direncidir. ρ için uygun birimler $\Omega \cdot \text{cm}$ (cgs'de) veya $\Omega \cdot \text{m}$ (SI'de)'dir. İletkenlik, σ , özdirencin tersidir:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.16)$$

birimi ohm/cm veya S/m'dir.

Elektronlara ek olarak iyonlar da toplam elektriksel iletkenlikte, σ , önemli rol oynamaktadır. Bunlara ek olarak protonlar da yük taşıyıcıları olarak dikkate alınmalıdır [Abe, et al., 1996; Nogami, et al., 1997]. Bununla birlikte protonlar özel katyonlar olarak dikkate alınabilir.

Elektronik yada iyonik iletkenliliğin sıcaklığa bağıllığı benzer davranış gösterdiği için sadece σ (T) ölçümlerine dayandırılarak baskın yük taşıyıcıları hakkında karar verilemez [Santic, et al., 2001].

1.4.2.1. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağıllığı

dc iletkenlik mekanizması aşağıdaki üç ifadeyle incelenebilir:

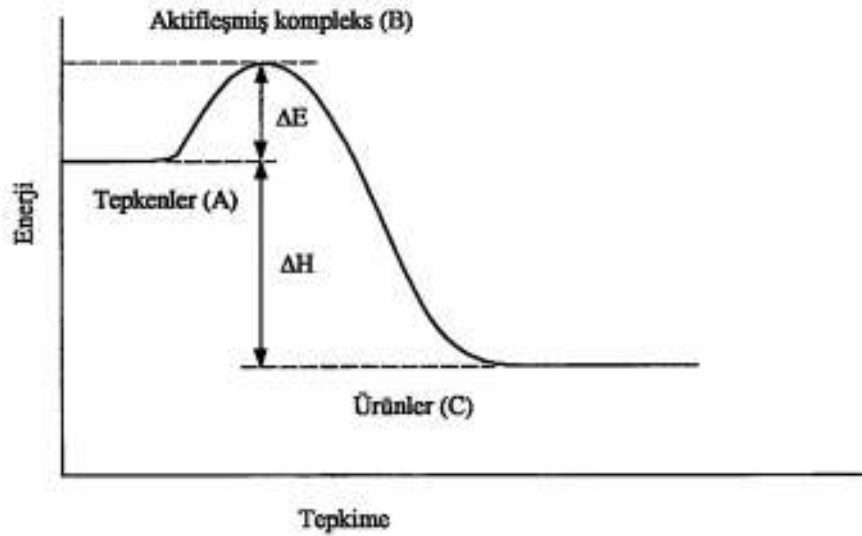
1. Oda sıcaklığının yukarısında $\sigma(T)$, aktive edilmiş bir işlemdir ve Arrhenius ilişkisiyle ifade edilir:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp [-\Delta E / kT] \quad (1.17)$$

burada σ_0 ilk exponansiyel değer, ΔE aktivasyon enerjisi, k Boltzmann sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır.

1889'da Svante Arrhenius, bir kimyasal tepkimenin olabilmesi için, çarpışan moleküllerin minimum bir kinetik enerjiye sahip olmaları gerektiğini önermiştir. Bu minimum kinetik enerji aktivasyon enerjisi olarak bilinir.

Şekil 1.9'da kimyasal bir reaksiyonun enerji grafiği verilmiştir. Grafiğin düşey ekseninde enerji, yatay ekseninde ise tepkimenin ilerleyişi verilmektedir.



Şekil 1.9. Bir atom veya molekülün, yüksek enerjili bir durumdan geçerek, yarı karalı bir durumdan daha kararlı bir duruma hareketi [*Pascoe, 1978; Hurley, 1993*].

Şekil 1.9'a göre, tepkime sol tarafta tepkenlerle başlar, bir aktifleşmiş kompleks (kararsız durum) üzerinden, sağ tarafta ürünlerle sona erer. A durumdaki bir atom veya molekül, kararsız bir B durumdan geçerek kararlı olan C durumuna ulaşır. Bunu yapmak için, bu atom veya molekül, B seviyesine kendini çıkaracak gerekli bir ek enerji almalıdır. İşte bu ek enerjiye aktivasyon enerjisi (ΔE) denir. Tepkenlerle ürünler arasındaki fark ise tepkimenin reaksiyon ısısı

(ΔH) değeridir. Yani tepkenlerle ürünler arasında büyük bir enerji engeli vardır ve yalnızca yeterli enerjiye sahip moleküller bu enerji engelini aşabilirler [*Pascoe, 1978; Petrucci ve Harwood, 1994*].

Arrhenius, kimyasal tepkimelerin hız sabitlerinin, aşağıdaki bağıntıya göre, sıcaklıkla değiştiğini göstermiştir.

$$R = Ae^{-\Delta E/kT} \quad (1.18)$$

Burada;

A, sıcaklıktan bağımsız bir sabit

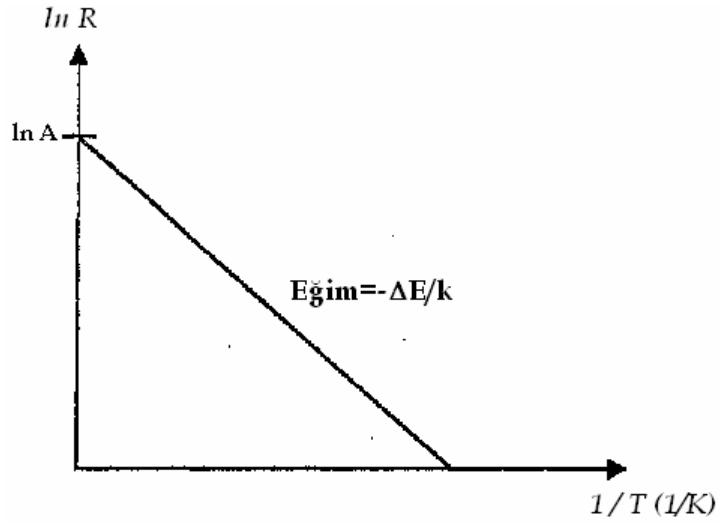
k, Boltzman sabiti

ΔE , aktivasyon enerjisidir.

Bu denklemin her iki tarafının doğal logaritması alarak,

$$\ln R = -\frac{\Delta E}{k} \frac{1}{T} + \ln A \quad (1.19)$$

şeklinde yazarsak, bu denklemin $y=mx+b$ şeklinde bir doğru denklemi olduğunu görebiliriz. Buna göre $\ln R$ 'nin $(1/T)$ 'ye karşı çizilen grafiği düz bir doğru olacaktır.



Şekil 1.10. $(1/T)$ 'ye karşı $\ln R$ 'nin değişimi.

Şekil 1.10'daki doğrunun eğiminin bulunmasıyla, reaksiyonun aktivasyon enerjisi ΔE ,

$$\text{eğim} = -\frac{\Delta E}{k} \quad (1.20)$$

bağıntısından bulunabilir.

2. Denklem 1.17'de küçük değişimler yaparak iyonik iletkenlik kadar polaron iletkenlik içinde aşağıdaki denklem kullanılır.

$$\sigma(T) = (\sigma_o / T) \exp [-\Delta E / kT] \quad (1.21)$$

burada

$$\sigma_o = \frac{v_o NC(1-C)e^2 R^2}{k} \exp(-2\alpha R) \quad (\text{non-adyabatik bölgede}) \quad (1.22)$$

$$\sigma_o = \frac{v_o NC(1-C)e^2 R^2}{k} \quad (\text{adyabatik bölgede, } \exp(-2\alpha R)=1) \quad (1.23)$$

dır. Buradaki N geçiş metal iyonlarının yoğunluğu, c indirgenmiş geçiş metal iyonlarının kesri, R herhangi iki geçiş metal iyonları arasındaki ortalama boşluk, e elektronik yük ve α tünelleme faktörüdür. Bu model iki farklı aktivasyon enerjisi nedeniyle meydana gelen iki kesişim doğru çizgisi şeklindeki iletkenliği sunar.

İki durumda da $T \leq 250$ K sıcaklıklarda lineer bir sapma ve $\ln(\sigma)$ 'nın karakteristik eğrisi gözlenir. $1/T$ ye karşılık $\ln[\sigma(T)]$ nin karakteristik eğrisine exponansiyel uzanım eğrisi adı verilir. Exponansiyel uzanım terimi çeşitli anlık değişimler ve yayılım geçiş olaylarında da kullanılır [*Phylips, 1996; Scher, et al., 1991; Ngai, et al., 1998; Schwarz, 1998*].

3. Değişebilir aralıktaki sıçrama modeli aşağıdaki denklemlerle ifade edilir [*Mott, 1968; West, 1995*]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (1.24)$$

Burada T_0 karakteristik sıcaklıktır. Bu denklem, oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda iletkenlik eğrisi non-lineer davranış gösterirse uygulanabilir [*Abdel-Wahab, et al., 2006*].

1.4.3. Termal özellikler

Cam, elektriksel cihazlar, inşaat malzemeleri, mutfak eşyası gibi çeşitli alanlarda kullanılan bir malzeme olduğu için cam ürünlerinin kullanımında ve üretiminde termal iletkenlik önemli bir özelliktir.

Bir katının tek boyutta (x) termal iletkenliği, K , *Fourier* kuralına göre şu şekilde verilir

$$Q = -KA \frac{dT}{dx} \quad (1.25)$$

burada Q ısı akış miktarı (birim zamandaki akış), A akış alanı, ve T sıcaklıktır. Negatif işaret ısının azalan sıcaklık yönünde aktığını gösterir. K 'nin uygun birimi cgs sisteminde $\text{cal}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{s})$, SI sisteminde ise $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 'dir. [Not: $1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) = 2.388 \cdot 10^{-3} \text{ cal}/(\text{cm} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{s})$] [Harper, 2001].

Isı enerjisi, elektriksel taşıyıcılar (elektron yada holler), örgü dalgaları (fononlar), elektromagnetik dalgalar, spin dalgaları gibi etkenler yoluyla katı içerisinde iletilirler. Yalıtkanlarda örgü dalgaları ısı iletiminde baskınken, metallerde elektrik taşıyıcıları ısı iletiminde esas rolü üstlenir. Normalde toplam ısı iletim bu etkenlerin toplamıdır.

$$K = \sum_{\alpha} K_{\alpha} \quad (1.26)$$

Burada α etkenleri temsil eder. Katıların termal iletkenliği malzemeden malzemeye, sıcaklık ve malzeme büyüklüğüne göre değişir. Örgü kusurları yada safsızlık, örgü kuvvetlerinin anharmonikliği, taşıyıcı konsantrasyonları, taşıyıcılar ve örgü dalgaları arasındaki etkileşim, magnetik iyonlar ve örgü dalgaları arasındaki etkileşimler; polikristallerde tane büyüklüklerinde, tek kristallerde ise numune boyutlarında farklılıklara neden olur.

Termal iletkenlik ölçümü, katılarda örgü kusurları yada safsızlıkları incelemede bir araç olarak kullanılır.

Malzemelerin hem yüksek hem de düşük termal iletkenlikleri teknolojik olarak büyük öneme sahiptir. Elmas yada silikon gibi yüksek termal iletkenliğe sahip malzemeler, elektronik biliminde ısı yönetim uygulamalarında büyük öneme sahip olması nedeniyle geniş olarak incelenmiştir [Tritt, 2004].

Metaller ve yarıiletkenlerin esas taşıyıcıları elektronlar ve örgü dalgaları (fonon) olduğu için toplam termal iletkenlik aşağıdaki şekilde alınabilir:

$$K = K_e + K_l \quad (1.27)$$

Burada K_e , elektronik ve K_l , örgü bileşenidir. Homojen bir ortamda fonon yada elektronun sıcaklık gradyenti şu şekilde ifade edilebilir [Kittel, et al., 1980]:

$$K = \frac{1}{3} C_p \rho v \Lambda \quad (1.28)$$

burada v fonon yada elektronun hızı, C_p ısı kapasitesi, ρ yoğunluk, Λ ise ortalama serbest yoldur. K_e , K_l 'ye kıyasla çok büyük olduğu için termal yayılım, D_T , yaklaşık olarak

$$D_T = \frac{1}{3} v_e \Lambda_e \quad (1.29)$$

dır. Burada e alt indisi elektronu temsil etmektedir.

Amorf malzemeler, T_g sıcaklığının altında sabit bir T sıcaklığında tavlандığı zaman daha yoğun olur. Eriyip-söndürme ile elde edilen bazı amorf fazların ön kristalleşme noktasında C_p 'de aniden bir artış gözlenir [Chen, et al., 1968]. Bunun yanında cam geçişlerinde termal difüzyivite (yayılım) D_T , termal iletkenlik gibi termal ifadelerde de kayda değer değişiklikler gözlenir. Termal yayılım, sıcaklığın zamana bağlı yayılımı olarak tanımlanan termal iletkenlik denkleminde aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [Kittel, et al., 1980]:

$$K = D_T C_p \rho \quad (1.30)$$

Elektronik ve örgü termal iletkenlikleri elektron ve örgü dalgalarının ortalama serbest yollarıyla belirlenir [Xu, et al., 1985].

Cam malzemelerin termal iletkenliğinin sıcaklığa bağıllığı, kristal malzemelerden oldukça farklıdır [Eucken, 1911]. Camların termal iletkenliği azalan sıcaklıkla azalırken; kristal malzemelerin (tek kristal yada polikristal) termal iletkenliği azalan sıcaklıkla keskin bir şekilde artar. Camların termal iletkenliğindeki diğer bir fark da şudur: verilen bir sıcaklıkta, bir camdan diğerine iletkenlik değerleri ayrılır. Bu, genellikle kristal malzemelerdeki ayrılıktan daha

küçüktür ve camın termal iletkenliği kristallerinkinden oldukça düşüktür [*Kittel, 1948*].

1.4.3.1. Termal difüzyon (yayılım)

Termal difüzyon, malzeme boyunca ısı yayılım hızının ölçüsüdür. Difüzyon, elektriksel iletkenlik, dielektrik kayıp, viskozite, kimyasal dayanım gibi kütle transfer özelliklerine bağlıdır [*Harper, 2001*].

Isı transfer olaylarında termal difüzyon katsayısı önemli bir özelliktir ve termal iletkenlik katsayısının ısı kapasitesine oranıdır [*Donggang, 2006*]

$$D_T = \frac{K}{\rho C_p} \quad (1.31)$$

Burada K , termal iletkenlik katsayısı ve ρ , yoğunluktur. Bu tanımdan anlaşılacağı gibi termal difüzyon (yayılım) katsayısının, D_T , değeri ısı enerjisi ile iletme yeteneğinin ısı enerjisi depolama yeteneğine oranıdır. D_T nin değeri büyük olan malzemeler buldukları ısı çevresindeki değişimlere çok hızlı tepki verirken küçük D_T ye sahip malzemeler daha yavaş tepki verecektir yani denge hale erişmeleri daha uzun zaman alacaktır.

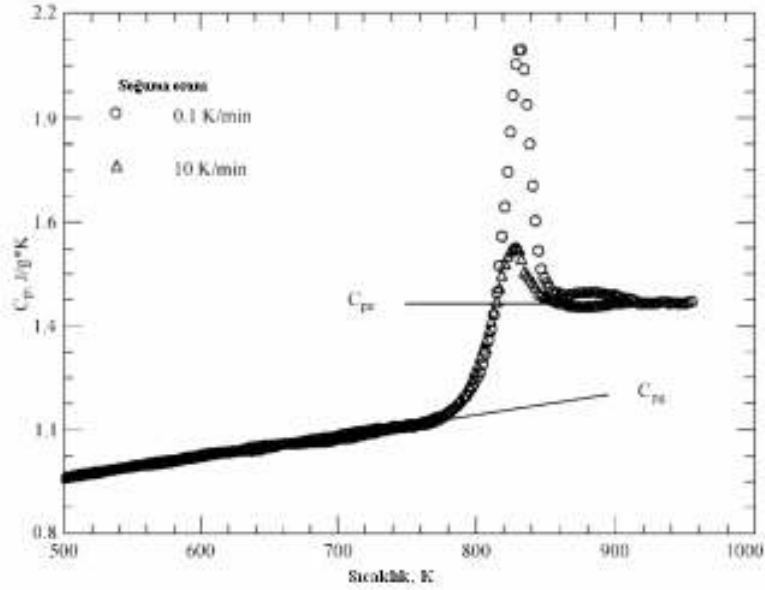
Denklem 1.31'den anlaşılacağı üzere termal iletkenlik, termal yayılım ve ısı kapasitenin her biri çeşitli yöntemlerle ölçülebilir. Ayrıca bunların ikisinin ölçümü üçüncüsünün bulunmasına sebep olur. Termal yayılım dolaylı ve doğrudan ölçüm yöntemleri ile belirlenir. Dolaylı ölçüm yönteminde termal iletkenlik, yoğunluk ve ısı kapasitesi ölçülerek bulunur. Doğrudan ölçüm yöntemlerinde ise lineer eğri yöntemi ve logaritmik yöntemdir.

İncelenen numunelerde büyük termal yayılım ve termal iletkenlik değerlerine, düşük yoğunluk ve düşük ısı kapasitesinde elde edilir [*Yazıcı, 2007*].

1.4.3.2. Isı kapasitesi

Malzemenin birim kütlesinin sıcaklığını $1C^{\circ}$ artırmak için ihtiyaç duyulan termal enerji miktarına ısı kapasitesi denir ve sabit basınçta ölçüldüğü zaman C_p , sabit hacimde ölçüldüğü zaman C_v ile gösterilir. Isı kapasitesi, termal iletkenlik ve termal genişleme katsayısı ile birlikte üretim esnasındaki ısı işlem ve kullanım süresince bir camdaki sıcaklık değişimini belirler. Bunlar, ısı gerilmeye dayanıklı direnci ayarlama, çalışma sıcaklıklarını ve sıcaklık değişimlerini belirlemede önemlidir [*Inaba, et al., 2002*].

Geniş bir sıcaklık aralığında bir oksit camlarının ısı kapasitesi belirlemek için bugüne dek birkaç model geliştirilmiştir. Örneğin Herao [*Herao, et al., 1979*], ağ yapıcılar ve ağ düzenleyicilerden olan ayrı katkılardan oluşmuş bir üç-bant modeli kurmuşlardır. Avogadro [*Avogadro, et al., 1983*], titreşimsel ve şekilsel olmak üzere iki tip katkının toplamı olarak ısı kapasitesi için öneri niteliğinde bir model sunmuştur. Huang ve Gupta [*Huang, et al., 1992*] ise titreşimlerin harmonik olduğu fakat hacme bağlı olarak değiştiği bir quasi-harmonik model kullanarak ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığını belirlemişlerdir. Son yıllarda ısı kapasitesi ölçümleri AC kalorimetri metodu [*Inaba, et al., 2003; Yamashita, et al., 2001*] ya da differential scanning calorimeter (DSC) metodu [*Kosuge, et al., 1998; Tophs, et al., 2001; Wagner, et al., 1999*] kullanılarak yapılmaktadır. Bu cihazla ölçüm, numunenin küçük miktarının sıcaklığını artırmak için sabit oranlarla ısı verilerek gerçekleştirilir. Tipik soda-kireç-silika camlar için sıcaklığa karşı ısı kapasitesi değişimi Şekil 1.11'de gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Cam geçiş aralığında ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı

Çoğu silikat camların katı haldeki ısı kapasitesi 0.3 cal/gC^0 civarındadır. Cam geçiş başlangıcında ısı kapasitesi, yapıda mevcut olan çeşitli konfigürasyonların eklenen katkıları nedeniyle kademeli olarak artar. Süper soğuk sıvı hale ulaştığı zaman Şekil 1.11’de gösterildiği gibi C_p ile gösterilen ısı kapasitesi, sıcaklık arttıkça azalır. Cam ısıtıldığı zaman numunenin termal geçmişine bağlı olarak;

- 1) cam geçiş sıcaklığına yaklaşırken ısı kapasitesinde sık sık azalış olur,
- 2) cam geçişlerindeki atlamalar keskin değildir,
- 3) Şekil 1.11’ de görüldüğü gibi geçiş aralığı çok hızlı gerçekleşmektedir

[Harper, 2001].

1.4.3.3. Yoğunluk

Yoğunluk, malzemenin birim hacminin kütlesi olarak tanımlanır ve cgs birim sisteminde birimi gr/cm^3 , SI birim sisteminde ise kg/m^3 olarak ifade edilir. Yoğunluk, camın katı halinde birçok özelliğini etkilediği gibi, Eritme aşaması için de önemlidir. Camın yoğunluğu bileşime bağlı olarak $2.2\text{-}8.0 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişir. Silika camın oda sıcaklığındaki yoğunluğu 2.203 gr/cm^3 ’dür. Silikat

camları oluşturmak üzere silikaya başka oksitlerin ilavesi, genel olarak yoğunluğu artırır, en fazla etkiyi sırasıyla ZnO, BaO ve PbO gösterir [Hlavac 1983]. Soda-kireç camlarının yoğunluğu 2.5 g/cm^3 civarındadır. Optik amaçlarla ve yüksek enerjili radyasyonu soğurmak için kullanılan yoğun kurşun silikat camları için yoğunluk 6.0 g/cm^3 'in üzerine çıkabilir. Bazı ticari camların oda sıcaklığındaki yoğunlukları Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Tipik camların yoğunlukları [Kocabağ, 2002].

Cam	Yoğunluk (g/cm^3)
Silika camı	2.20
Borosilikat camı	2.23
Şişe camı	2.46
Düz cam	2.50
Ağır kurşun camı	3.20
Yoğun flint	4.80
Radyasyon kalkanı	6.22

Camların büyük çoğunluğu için yoğunluk sıcaklıkla azalır, yalnız “negatif genleşmeli” maddeler, sıcaklığın artmasıyla yoğunlukta bir artış gösterecektir. Sıcaklıkla hacimdeki, dolayısıyla yoğunlukta değişme, boyutsal değişimin üç katına eşit olacaktır.

Katı camın yoğunluğunu ölçmek için iki esas yöntem, Arşimed ve yüzdürme yöntemidir. Çalışmalarımızda camların yoğunlukları Arşimed metodu kullanılarak ölçülmüştür. Bu yöntem ölçüm metotları bölümünde anlatılacaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Deney Aletleri

2.1.1. Yüksek sıcaklık fırını

Cam fırınları, çok farklı fiziksel özelliklere sahip çeşitli refrakter malzemelerden oluşan kompozit yapılardır.

Kullanılan enerji kaynağına göre cam fırınlarını, fosil yakıtlı ve elektrikli fırınlar olarak sınıflandırmak mümkündür. Her iki enerji türünün birlikte kullanıldığı cam fırınları veya eritme sistemleri de mevcuttur.

İlk elektrikli cam fırınları 1920'lerde geliştirilmiştir. O gün için mevcut, özellikle refrakter ve elektrot malzemelerinin niteliğinden dolayı çeşitli sorunlar yaşanmışsa da, bu konudaki teknoloji II. Dünya savaşından sonra hızlı bir şekilde gelişmiş ve bugün camın elektrikle ertilmesi her türlü cama uygulanabilecek başarılı bir teknoloji haline gelmiştir.

İlk elektrikli cam fırınlarında elektrot malzemesi olarak karbon/grafit bloklar, demir bloklar ve grafit çubuklar kullanılmıştır. Bu malzemeler, uygulama güçlükleri yanında camda arzu edilmeyen renk sorunlarına neden oldukları için, ilk elektrik fırınlarında daha çok renk faktörünün önemli olmadığı camlar eritilmiştir. 1940'ların sonlarından itibaren ise molibden plaka ve çubuk elektrotların kullanımı hızla yaygınlaşmıştır [*Kocabağ, 2000*].

Bu çalışmada hazırlanan camlar, Nabertherm HT03 markalı 1750 °C'ye kadar çıkabilen molibden plakalı yüksek sıcaklık fırınında eritileceklerdir (Şekil 2.1).

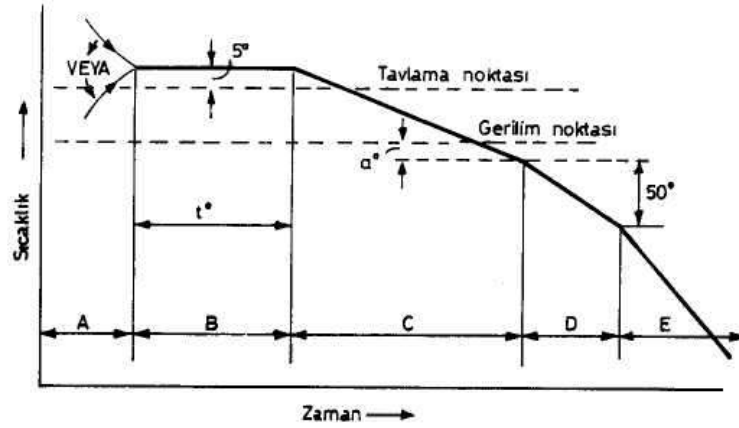


Şekil 2.1. Yüksek sıcaklık fırını.

2.1.2. Tavlama fırını

Dönüşüm bölgesinin üstündeki bir sıcaklıktan soğutulan bir camda gerilim oluşur. Eğer bu gerilim kontrol edilmezse, cam eşyanın çatlayıp parçalanmasına neden olabilir. Onun için soğutmanın kontrollü yapılması ve camın tavlama işleminden geçirilmesi önemlidir.

Tavlama işleminde, cam tavlama sıcaklığına ısıtıldıktan sonra, Şekil 2.2.'dekine benzer bir sıcaklık zaman planına uygun olarak soğutulur. Tavlama bölgesinde sabit sıcaklıkta camın viskozitesi zamanla yükselir ve gerilimin rahatlama hızı, yaklaşık stresin karesi ile artar.



Şekil 2.2. Camın tavlama planı.

Tavlama planı; camın bileşimine, şekline, boyutlarına ve kullanım amacına bağlı olarak değişir. Cam önce bünyesindeki gerilmelerin çok kısa bir sürede giderilebileceği bir sıcaklığa ısıtılır ve eşel sıcaklığa ulaşana kadar bu sıcaklıkta tutulur (planda B bölgesi). Bu sıcaklığın, camın kendi ağırlığı altında şeklini koruyabileceği bir seviyede olması gerekir. Daha sonra cam, kontrollü olarak soğutulur. Soğumaya bağlı olarak viskozite artar ve cam donma noktasının altında elastik bir katı halini alır. Donma noktası sayısal olarak gerilim noktasının 5°C üstü olarak tarif edilir. Bu noktanın altında, soğuma her tarafta aynı hızda olduğu sürece daha fazla gerilim oluşmaz [Kocabağ, 2002].

Tavlama planının D ve E aşamalarında müsaade edilebilecek en yüksek soğutma hızı, bu aşamada oluşacak geçici gerilmelerin camın çatlamasına neden olmayacağı seviyede olmalıdır. Tavlama planının hesaplanması için farklı yöntemler önerilmiştir [Squilbin, 1998].



Şekil 2.3. Nüve MF 120 Tavlama Fırını.

2.1.3. Platin kroze

Cam yapısını oluşturacak oksitlerin yüksek sıcaklıklarda eritilmesi gerekmektedir. Bu yüzden, bir araya getirilen kimyasalların eritileceği kabın yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması gerekmektedir. Seçilen kroze yüksek sıcaklıklara dayandığı gibi aynı zamanda da içine konulan kimyasallarla reaksiyona girmemelidir. Bu yüzden deneysel aşamada, yüksek sıcaklıklarda uzun süre çalışılabilen ve oksitli bileşiklerle reaksiyona girmeyen platin kroze kullanılmıştır.

2.1.4. Grafit kalıp

Yüksek sıcaklıklarda eriyik hale gelen camın, tavlama fırınına verilmeden önce şekillendirilmesi gerekir. Birçok araştırma merkezinde eriyik haldeki cam alümina toz üzerine dökülmektedir. Böylelikle cam döküldüğü yüzeye

yapışmamaktadır. Ancak bu yöntemde cam numuneye yapışan alümina tozunun temizlenmesi gerekmektedir. Bu temizleme işlemi hem zaman almakta hem de numuneden kayıp oluşmaktadır. Oysa şekillendirme işlemi sırasında grafit kalıp seçildiğinde, cam kalıba yapışmamakta, 1-2 saniye içerisinde şekillenen cam tavlana fırınına verilebilmektedir. Laboratuvarımızdaki grafit kalıba, kesme ve parlatma cihazlarının yuvalarına göre şekil verilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Karbon Kalıp.

2.1.5. Kesme cihazı

Hazırlanan silindirik cam blokları 2-3 mm kalınlıkta paralel yüzlü olacak şekilde kesmek için kullanılan elmas diskli cihazdır. Tamamen elektronik kontrollü olan bu cihaz her türlü malzemeyi kesebilecek şekilde tasarlanmış olup çoğunlukla seramik ve cam malzemelerin hasarsız kesimi için önerilmektedir. Oluşturulan cam numunelerin kesiminde “METKON Micracut Precision Cutter” kullanılmıştır (Şekil 2.5).

Micracut kesme cihazı ön panelden elektronik kontrollüdür. Üç farklı numune kafasına sahip kesme cihazında kesimin istenilen ölçülerde yapılabilmesi

açısından numune kafasının yerleştirildiği pozisyonlama ünitesi x-y ekseninde hareket edebilmekte böylelikle kesime istenilen noktadan başlanabilmektedir .



Şekil 2.5. Micracut Kesme Cihazı.

Aynı zamanda pozisyonlama ünitesi silindirik numunelerin daha rahat kesilebilmesi açısından kendi ekseninde dönme hareketi yapabilmektedir. 0,5 mm kalınlığa kadar cam numuneleri hasarsız bir biçimde kesebilmektedir. Elmas disk motorlu bir sistemle soğutma sıvısıyla soğutulmakta ve böylece kesim anında diskin ısınmasından ötürü doğabilecek arızalar engellenmektedir. Micracut kesme cihazı değişik disk dönüş hızlarına, farklı kuvvetlere ve farklı ilerleme hızlarına ayarlanabilecek şekilde tasarlanmıştır. Bu işlemler tamamen dokunmatik ön panelden yapılabilmektedir.

2.1.6. Parlatma cihazı

Parlatma cihazı hazırlanan numunelerin yüzeylerindeki pürüzleri aşındırmak ve ölçümlerde üzerine gelen ışığın dağınık saçılmasını önlemek amacıyla parlatmak için gereklidir. Deney aşamasında “STRUERS TegraPol 15” parlatma cihazı ve buna ek olarak “STRUERS TegraForce 1” baskı kafası

kullanılmıştır (Şekil 2.6). Tamamen elektronik kontrollü olan TegraPol 15 parlatma cihazında parlatma süresi, kullanılacak solüsyon çeşidi, disk dönme yönü ve hızı, numuneler üzerine uygulanacak kuvvetin büyüklüğü ön paneldeki LCD ekran üzerinden yapılabilmektedir. Kullanılan aşındırma veya parlatma çuhasının çeşidine göre elmas solüsyon veya su kullanılabilir. Bu işlem, parlatma cihazı tarafından otomatik uygulanmaktadır. TegraForce 1 baskı kafası üç cam numunenin aynı anda parlatılabilmesi için tasarlanmış olup, üç numuneye aynı anda 50 N kuvvet uygulayabilmektedir. Numunelere kuvvet uygulanabilmesi cihaza dışarıdan bağlanacak bir kompresörle mümkündür ve ortalama 4 Bar'lık basınca gereksinim duyulmaktadır. Numunelere kuvvet uygulanması numunelerin parlaticı veya aşındırıcı disklerle daha iyi oturmasını sağlamaktadır. Numunenin yüzeylerinin en mükemmel biçimde çiziksiz ve hasarsız parlatılabilmesi için TegraForce 1 baskı kafasının numune ünitesi de kendi eksenini etrafında dönebilmektedir. Elmas süspansiyon TegraForce 1 baskı kafasına yerleştirilebilen bir hazne ile püskürtülür. Püskürtme işlemi de tamamen elektronik kontrollüdür [Kılıç, 2006].



Şekil 2.6. TegraPol 15 parlatma cihazı ve TegraForce 1 baskı kafası.

2.2. Numune Hazırlama

Bu çalışmada erime-söndürme tekniği kullanılarak cam oluşturulmuştur. Cam yapısı olarak fosfat cam seçilmiştir. Çünkü fosfat camların yüksek termal genişleme katsayısı, düşük erime ve yumuşama sıcaklıkları, yüksek elektriksel iletkenlik, UV geçirgenlik ve optiksel karakteristikleri [Wilder, 1980; Ray, et.al., 1973; Sidek, et.al., 1989; Kordes, et.al., 1968; Proulx, et.al., 1994] gibi fiziksel özellikleri genellikle diğer camlardan daha iyi olduğu için, bu camlar hem bilimsel hem de teknolojik olarak önemli malzemelerdir [Chahine, 2004].

İlk olarak taban cam üretilmiş (F1), daha sonra taban cam yapısına % 20 oranında CoO eklenerek siyah cam üretilmiştir (F2). Bu siyah cam üzerine sırasıyla % 0.5 V₂O₅ (F3), % 1 V₂O₅ (F4), % 0.5 CuO (F5) ve % 1 CuO (F6) katkılayarak toplam altı adet farklı yapıda fosfat cam üretilmiştir. Üretilen camların içerikleri ve kodları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Cam kodları ve içerikleri.

Cam Kodu	Cam içeriği
F1	%60 P ₂ O ₅ + %20 Na ₂ O + %1 8 CaO + %2 Al ₂ O ₃ (Taban Cam)
F2	Taban Cam + %20 CoO (Siyah Cam)
F3	Siyah Cam + %0.5 V ₂ O ₅
F4	Siyah Cam + %1 V ₂ O ₅
F5	Siyah Cam + %0.5 CuO
F6	Siyah Cam + %1 CuO

Camı oluşturacak oksitler belirlenen oranlarda temiz bir kap içerisinde karıştırılarak platin kroze içerisine konmuştur. Kroze, yüksek sıcaklık fırınına koyulduktan sonra fırın sıcaklığı 1300 °C’ye ayarlanmış, kimyasalların yüksek sıcaklığa dereceli olarak çıkması sağlanmıştır. Yüksek sıcaklık fırını 1300 °C’ye ulaştıktan sonra 1 saat beklenmiş ve bu 1 saat sonunda eriyik haline gelmiş cam,

silindirik şeklindeki kalıba dökülmüş ve camın kalıbın şeklini alması sağlanmıştır. Hızlı bir şekilde kalıptan çıkartılan katı durumdaki cam, daha önceden 350 °C'ye ayarlanmış tavlama fırınına konmuştur. Tavlama fırınında yaklaşık 1 saat bekletilen cam numuneler daha sonra oda sıcaklığına dek soğutulmaya bırakılmıştır.

Hazırlanan camların ölçüm alınacak hale getirilmesi için kesme ve parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kesme cihazı kullanılarak silindirik bloklardan 3' er milimetre kalınlıkta diskler kesilmiş böylelikle numune yüzeylerinin birbirine paralel olması sağlanmıştır. Kesme işleminden dolayı yüzeyde oluşabilecek çizikleri yok etmek için, hazırlanan her disk parlatma cihazında önce 1 dakika kalın zımparalama, 1 dakika ince zımparalama daha sonra kumaş çuha üzerine elmas solüsyon damlatılması yöntemiyle 5 dakika parlatma ve en son olarak da su ile kadife çuha üzerinde hassas parlatma işlemine tabi tutulmuştur.

3. ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

3.1. X-Işını Kırınımı

Katıların kristal yapıları x-ışını kırınım (XRD) desenleri kullanılarak incelenir. X-ışınları 0.1-100 Å aralığındaki dalgalınlara sahip yüksek enerjili elektromagnetik dalgalardır. X-ışınlarının dalgalınları kristal katılarda atomlar arasındaki mesafe ile kıyaslanabilir mertebede olduğu için, kristal yapıların incelenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [Blakemore, 1969].

X-ışını kırınımı ile, numunenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin numune içinde hangi fazda buldukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir. Aynı zamanda nicel analiz de mümkündür. Çünkü numune içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin numune içindeki oranına bağlıdır. Bu şekilde bilinmeyen bir malzeme, kırınım deseni ve

ASTM (American Society for Testing Materials) kartları kullanılarak tayin edilebilir.

X-ışını kırınımı, şayet kristal boyutları 100 nm'den büyükse cam yapısındaki kristal varlığını saptamak için kullanışlı bir tekniktir [Anderson, 1969]. Amorf bir malzemenin x-ışını kırınım desenleri, kristal malzemeninkinden belirgin bir şekilde farklıdır ve keskin piklerden daha çok geniş yayılmış haleler içerir [Sreekanth, 2004].

XRD ile analizde kullanılacak malzeme tahrip olmaz ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Bu özellik aynen insanda parmak izinin belirleyici bir özellik olmasına benzer. Desen üzerindeki piklerin şiddetleri ve yarı pik genişliklerine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında da bilgi edinilebilir. Eğer yarı pik genişlikleri dar ve yüksek şiddetli ise kristalleşmenin iyi olduğu, geniş ve düşük şiddetli ise kristalleşmenin kötü olduğu söylenebilir [Cullity, 1966].

Polikristal malzemelerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan x-ışını kırınım tekniği, toz yöntemidir [Smith, 1990; Cohen and Chelikowsky, 1988]. Bu yöntemde, incelenecek kristal toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları demeti içine konur. Tozun her zerresi gelen demete göre keyfi şekilde yönelmiş küçük bir kristal gibi davranır [Hammond, 1997]. Katı numune üzerine gönderilen x-ışını demeti, Bragg kanununa göre belirli açılarda kırınıma uğrar [Askeland, 1998].

Bragg denklemi;

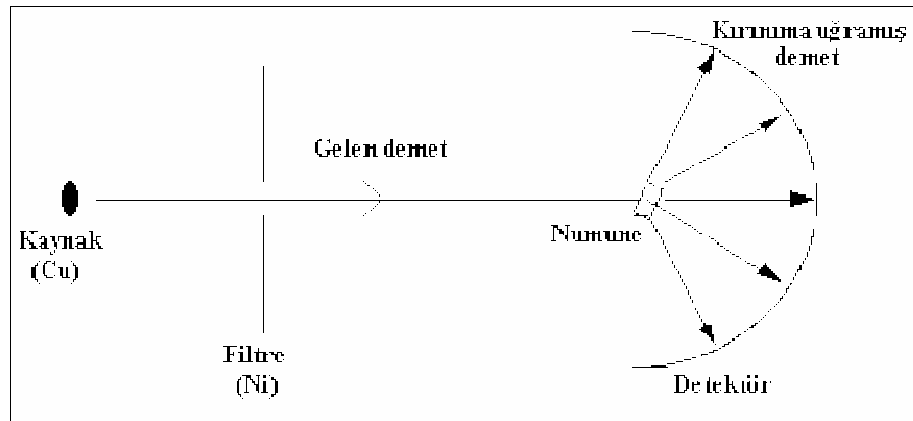
$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.1)$$

ile verilir. Bu denklemde λ gelen x-ışınının dalgaboyu, d_{hkl} düzlemler arası mesafe ve θ numune yüzeyi ile gelen x-ışını demeti arasındaki Bragg açısıdır. Düzlemler arası mesafenin hesaplanması için, kübik bir kristalde;

$$d_{hkl} = \frac{1}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}^{-1/2} \quad (3.2)$$

bağıntısı kullanılabilir. Burada a örgü parametresini temsil etmektedir. Kırınımına uğrayan her demet kendine has olarak h , k ve l indisleri ile isimlendirilir.

X-ışınları kırınımı deneyi bir x-ışınları kaynağı, incelenecek malzeme ve kırınımına uğramış x-ışınlarını toplayacak bir detektörden oluşur. Şekil 2.8' de bir x-ışınları toz difraktometresinin şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.1. X-ışınları toz difraktometresi.

Birçok malzeme kendisinin karakteristik bir özelliği olarak tercihli yönelim gösterebilir. Genelde toz kırınımı verilerinde tercihli yönelim, analiz edilen fazlar için deneysel difraktometre verilerinin ideal şiddet desenlerinden sapma göstermesine neden olur.

Bileşimi bilinen bir malzemede tercihli yönelimi karakterize etmenin en yaygın yolu, tercihli yönelim gösteren malzemenin kırınım şiddetlerini malzeme için hesaplanan (rasgele) desenlerdekiyle karşılaştırmaktır [Akyüz, 2005].

Modern x-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir [Smith, 1990].

Bu çalışmadaki cam numunelerin XRD grafikleri, XRD-Rigaku Rint 2000 marka, cihaz ile CuK_α ışını kullanılarak alınmıştır.

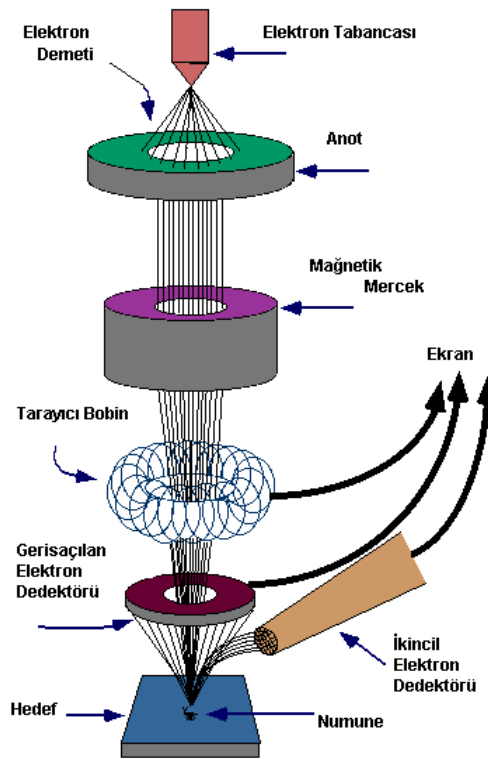
3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Malzemelerin fiziksel özellikleri iç ve yüzeysel yapılarına sıkı bir şekilde bağlı olduğundan, yapısal ayrıntıların iyi bilinmesi gerekmektedir. Malzemelerin yapıları, makroskobik ve mikroskobik yöntemlerle incelenir. Makroskobik inceleme yöntemi optik mikroskop gibi düşük büyütme cihazlarla yapılır ve malzemelerin geniş bölgelerinin yapıları hakkında bilgi edinilebilir. Mikroskobik inceleme yöntemi ise, yüksek ayırt etme gücüne sahip elektron mikroskopları kullanılarak yapılır ve malzemenin yapısal ayrıntıları, kristal yapıları ve kristal kusurları gibi özellikleri incelenebilir [Savaşkan, 1999].

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope/SEM) nun kullanışlı olmasının nedeni hacimsel nesnelerin incelenmesinde elde edilen yüksek çözünürlüktür. SEM'in diğer bir avantajı ise numune yüzeyi incelendiğinden numune kalınlığının önemli olmamasıdır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzeme yapılarının mikroskobik olarak incelenmesinde yaygın olarak kullanılan elektron mikroskoplarının en önemlilerinden biridir. SEM, mikroskobun elektron tabancasından çıkan elektron demetini hedefteki numunenin yüzeyinde küçük bir noktaya çarptırılarak numunedan çıkan elektronik sinyalleri toplayan ve çözümleyen bir alettir. Esas olarak, havası boşaltılmış bir kolon içindeki elektron tabancasının meydana getirdiği elektronlar yönlendirilerek kolonun alt kısmına yerleştirilmiş numunenin yüzeyindeki küçük bir noktaya çarptırılır. Geri saçılan küçük açılı elektronlar

yüzeydeki girinti ve çıkıntılarla girişime uğrayarak, elektron sinyallerini oluşturan ikincil geri saçılma elektronlarını meydana getirirler. İkincil elektronlardan oluşturulan görüntüde çukur bölgelerden elektron gelmez ve bu bölgeler karanlık görülür. Numuneden gelen elektron sayısı ne kadar fazla ise görüntü o kadar parlak olur. SEM mikroskoplarının çoğunda ayırma gücü $< 3-5$ nm civarında olup, büyütme 15 ile 100000 arasında değişebilmektedir [Smith, 1990]. Şekil 3.2’de SEM’in çalışma prensibinin şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 3.2. SEM'in çalışma prensibi

[<http://mse.iastate.edu/fileadmin/www.mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>]

Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimler numunenin bileşimi, topografisi, kristalografisi ve morfolojisi gibi özellikleri üzerine bilgi vermektedir [Goldstein et al., 1992].

Bu çalışmadaki cam numunelerin yüzey fotoğrafları, Jeol JSM-5600 LV marka cihaz ile alınmıştır.

3.3. Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi

Bir çok SEM ve elektron mikroskobu, enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) cihazlarıyla donatılmıştır. SEM ile elde edilen yüzey görüntülerinde seçilen bir bölge için elemental analiz veya mikro analiz, EDX ile yapılmaktadır.

SEM-EDX sistemi ile karakteristik x-ışınları analiz edilir. Bu şekilde hem numunenin yüzey görüntüsü elde edilebilir, hem de numunenin elemental bileşimi belirlenebilir. Numune SEM'in elektron ışını ile bombardıman edildiğinde, elektronlar numune yüzeyini kapsayan atomlardan koparılır. Oluşan elektron boşluğu daha yüksek kabuktaki bir elektron ile doldurulur ve x-ışını iki elektron arasındaki enerji farkını dengelemek için salınır. EDX x-ışını dedektörü enerjilerine göre salınan X-ışınlarının sayısını ölçer. X-ışınının enerjisi x-ışını salan elementin karakteristiğidir. Dedekte edilen x-ışınlarının bağlı sayılarına göre bir enerji spektrumu elde edilir ve numunede var olan elementlerin kalitatif ve kantitatif analizleri için değerlendirilir. EDX mikroanaliz sistemi x-ışınlarını toplayan, onları enerjilerine göre sınıflandıran, grafiklerini çizen ve bu enerji dağılımındaki piklerin hangi elementlere ait olduklarını belirleyen bir sistemdir [Goldstein, et.al, 1975].

EDX'in madde biliminde, yarıiletkenlerde, jeolojide, adli tıpta, imalat sanayisinde ve biyolojide uygulamaları vardır.

Deneyde hazırlanan cam numunelerin EDX spektrumları, NoranVoyager-EDS 3050 cihazı ile alınmıştır.

3.4. UV-VIS Absorpsiyon Spektroskopisi

Elektromagnetik enerjiyle, maddenin etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Söz konusu madde çekirdek, atom veya molekül olabilir.

Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarından (ultraviyole ışınlarından radyo dalgalarına kadar) ancak bazılarını soğurur. Maddenin bu özelliğinden yararlanılarak yapısı, konsantrasyonu vs. tayin edilebilir. Bunun için madde üzerine dalga boyu 110 nm'den 3000 nm'ye kadar değişen ışınlar düşürülür. Bütün bu dalga boylarını verecek ve hangi dalga boyunun soğurulduğunu tespit edecek tek bir cihaz yapmak mümkün olmadığından, belirli dalga boyları arasında çalışan cihazlar geliştirilmiştir. 110-1000 nm dalga boylarındaki ışınlarla çalışan cihazlara ultraviyole (UV) ve görünür alan (VIS), 2500-25000 nm dalga boylarında çalışan cihazlara infrared ve dalga boyları yüzlerce metreye kadar değişen radyo dalgalarıyla çalışan cihazlara da nükleer magnetik rezonans cihazları denir. Bu cihazların geçerli oldukları alan spektroskopilerine de sırasıyla ultraviyole ve görünür, infrared (IR) ve nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopileri adı verilir.

Her ultraviyole ve görünür alan cihazı 110-1000 nm aralığında çalışmaz. Genellikle 200-1000 nm arasında çalışan cihazlar yapılırlar [*Gündüz, 1990*].

Bu çalışmada numunelerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları 200-1100 nm ölçüm aralıklı bilgisayar bağlantılı Perkin Emler UV/VIS Spectrometer Lambda 2S cihazı kullanılarak alınmıştır.

3.5. Kırılma İndisi Ölçüm Sistemi (Elipsometri Tekniği)

Dairesel polarize ışığın elde edilmesiyle başlayan teknolojik gelişmeler, ışığın kırılması ile ilgili 19. yüzyılda Fresnel tarafından geliştirilen formüllerle ilerleyerek elipsometrenin hayata geçirilmesinde rol almıştır. Bu gelişmelerin sonucu olarak, 1960' lı yıllarda, yüzey fizikokimyasının özelliklerinin bilinmesiyle silikon teknolojisinin gelişmesi sağlanmış, daha küçük elektronik sistemlerin oluşturulması için yol açılmıştır.

Elipsometri tekniği yaklaşık bir yüzyıldır bilinir ve yarıiletkenler, düz panel göstergeler, optik kaplamalar ve polimer film endüstrisinde uygun

kullanıma sahiptir. Bununla birlikte, elipsometri tekniği numune yüzey özelliklerindeki küçük değişikliklere karşı duyarlı olduğu için, doku boyunca malzeme taşınımı konusundaki incelemelerde yani biyoloji ve tıp gibi diğer disiplinlerde de uygun bir teknik haline gelmiştir.

Bir numuneden yansıyan ışığın polarizasyon durumundaki değişimini analiz eden elipsometri, kullanılan ışığın dalgaboyundan daha ince tabakalar hakkında bilgi verebilir. Elipsometri kompleks kırılma indisi veya dielektrik fonksiyonunu araştırabilir. Bu; morfoloji, kristalleşme kalitesi, kimyasal bileşim veya elektriksel iletkenlik gibi numune özellikleri ile ilgili birçok temel fiziksel parametreyi elde etme şansı sağlar. Teknik, numuneden yansıyan ışığın polarizasyon durumundaki değişikliği analiz ederek, tabaka kalınlığı, optik sabitler, kimyasal bileşim, kristalleşme, anizotropi ve homojenlik gibi birçok özelliğin detaylı karakterizasyonunu mümkün kılar. Tekli veya çoklu tabakalar için birkaç angstromdan onlarca mikrona kadar kalınlık belirlenmesine imkan sağlaması da en büyük avantajlarından biridir.

Elipsometri yansıma veya geçirme sonrası polarizasyondaki değişimi ölçer. Genelde yansıma düzenekleri bu ölçüm için yeterlidir. Polarizasyondaki değişimin tam detaylı incelemesi kalınlık, kompleks kırılma indisi veya dielektrik fonksiyonu gibi numunenin özellikleri üzerinden yapılır. Elipsometri, diğer optik tekniklere göre faz bilgisi içermesi ve ışığın polarizasyon durumunu kullanması ile angstrom mertebesinde çözünürlüğe ulaşabilir.

Elipsometri genel olarak kutuplanmış bir dalga vektörünün polarizasyon durumunun ölçülmesi şeklinde tanımlanan bir yöntemdir. İncelenen numune üzerine kutuplanmış ışık dalgası gönderilir ve gelen polarize ışık dalgasıyla numune etkileşir. Bu etkileşme ışığın polarizasyon durumunu değiştirir. Elektromagnetik dalganın polarizasyon durumu ise, elipsometrik parametreler olarak bilinen Ψ ve Δ değerleri ile verilir. Böylece polarizasyon durumunu değiştiren numune hakkında bilgi edinilir.

Elipsometri tekniği ile elde edilen deneysel veri genellikle Frensel katsayılarına bağlı olan Ψ ve Δ parametreleri ile ifade edilir. Bu iki katsayı numunenin optik özellikleri ve fiziksel boyutları hakkında bilgi içerir. Günümüzde çoğu elipsometre numune üzerinden yansıyan ışığın polarizasyonunu mekanik olarak dönen polarizör birimi ile çözümlenmektedir. Bu tip elipsometrelerde, pek çok gelişmeye rağmen, bazı durumlarda düşük hassasiyet ve özellikle düşük yansıma veren numunelerde düşük sinyal/gürültü oranı ile karşılaşılabilir.

Gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma genliğinin büyüklüğü R_p ve dik polarize olan yansıma genliği R_s ile gösterilir. R_p değerinin R_s değerine oranı elipsometrik Ψ parametresinin ifadesini verir.

$$\tan\Psi = \frac{R_p}{R_s} \quad (3.3)$$

R_p ve R_s arasındaki faz farkı ise ikinci elipsometrik parametre olan Δ değerini verir.

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (3.4)$$

Burada Δ_p ve Δ_s sırasıyla R_p ve R_s nin fazlarıdır. Elipsometrik parametrelerle Frensel katsayıları arasında ilişki kurulabilir. Elipsometrik parametreler direkt olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler Ψ ve Δ ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır [Azam, et.al, 1977; Tompkins, et.al, 1999; Tompkins, et.al, 2005; Schubert, 2004; Drude, 18887].

Elipsometri, bir dalga vektörünün polarizasyon durumunun ölçülmesini ve bunu modifiye eden optik sistem hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Polarize haldeki bir ışık dalgasının yüzeye gönderilmesiyle, ışığın incelenen optik sistemle etkileşmesi sağlanır. Bu etkileşme, monokromatik ve polarizasyon durumu belli

olan ve istenilen gelme açısı altında gönderilen ışığın, optik bakımdan farklı olan ortamların sınır yüzeyine düşürülmesi ile polarizasyon durumunu değiştirir ve ışık belli bir açı ile sınır yüzeyinden yansır ya da geçer. Yansıyan veya geçen ışığın polarizasyon durumunun belirlenmesi ile kullanılan malzemenin optik parametreleri belirlenebilir. Buradan yola çıkarak, kompleks kırılma indisi, sönüm katsayısı ve kalınlık belirlenir.

Bu çalışmada üretilen camların kırılma indisleri “UV/VIS ve NIR spektral aralığında (250nm–2300nm) çalışan SC620 spektroskopik elipsometre” ile ölçülmüştür. Şekil 3.3’ de bu spektroskopik elipsometre cihazı ve parçalarının fotoğrafları verilmektedir.



Şekil 3.3. Spektroskopik elipsometre cihazı ve parçalarının fotoğrafları.

3.6. Elektriksel Ölçüm Sistemi

Hazırlanan numunelerin sabit voltaj değeri için akım-sıcaklık değişim ölçümleri 293-423 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Ölçümler dc Keithley 487 multimeter cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Cam numuneler kryostatta numune tutucuya yerleştirilmiştir. Tutucu üzerine yerleştirilen malzemedan 4140B pA meter/DC Voltage Source ölçüm cihazına bağlantı 1mm çaplı altın kablo ile yapılmıştır.

Sıcaklık ölçüm ünitesinde okunan sıcaklık malzeme üzerindeki sıcaklık olmayıp, numune tutucunun sıcaklığıdır. Bu nedenle malzeme üzerindeki sıcaklığı okumak için Chromel/Au-0.03%Fe/Chromel (3-500K) termoçift kullanılmıştır. Bu termoçift referans sıcaklığı için sıvı azot (77K) kullanılmıştır.

Kryostatta istenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra ölçümler alınmaya başlanmıştır. Numunelerin direnci, sabit (10V) voltajda sıcaklığa karşı elde edilen akım değerlerinden hesaplanmıştır. Bu direnç değerlerinden öz direnç hesaplanarak, denklem 1.16 yardımıyla da iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır.

3.7. Termal İletkenlik Ölçüm Sistemi

Termal iletkenlik (K), termal yayılım (D_T), ısı kapasitesi (C_p) ve yoğunluğun ölçülmesiyle denklem 1.30 kullanılarak bulunmuştur.

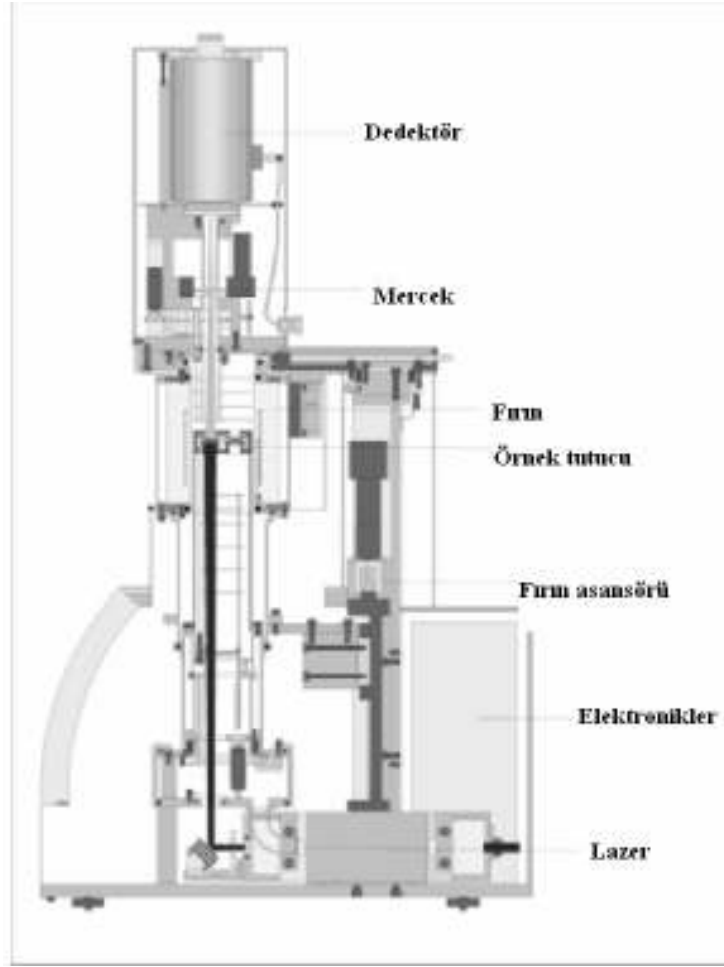
3.7.1. Termal yayılım katsayılarının ölçümü

Son yıllarda, çeşitli katıların, tozların ve sıvıların termal yayılım ve termal iletkenlik ölçümlerinde en sık kullanılan tekniklerden biri flash metodudur [Parker, 1961]. Bu teknik, genellikle disk şeklinde paralel yüzlü örneğin küçük bir yüzünü lazer pulslarıyla ısıtmayı gerektirir. Arka yüzeydeki sıcaklık artışı, bir

infrared dedektör kullanılarak zamana karşı ölçülür. Örnek bir fırın tüpüne yerleştirilerek sıcaklığa bağlı ölçümler iyi bir şekilde yapılır.

Bu methodun ilk keşfinden günümüze kadar çeşitli gelişmeler yapılmıştır. Isı kayıpları [Cowan, 1963] ve sınırlı puls [Azumi, 1981] etkileri için yeni gelişmeler sunulmuştur. Bazı analiz metotları eşzamanlı olarak en iyi şekilde alınır [Cape, 1963]. Modern sistemlerle ısı kapasitesi C_p ve termal yayılım katsayısı α ölçülebilir. Numunenin yoğunluğu ρ da bilindiği takdirde termal iletkenliği saptamak mümkündür.

Numunelerin termal yayılım katsayıları NETZSCH LFA 457 MicroFlash cihazı kullanılarak 320-620K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. NETZSCH model LFA 457 MicroFlash cihazı modern teknoloji ile bilgi işlem tekniklerini birleştirmiştir. Nd:YAG lazerli otomatik yüklemeli flash sistemi, kolay numune yüklemek için infrared dedektörü mevcuttur. 500kHz'e dizayn edilmiş data kazanç sistemi ince film veya yüksek iletken malzemeler gibi kritik örneklerin ölçümüne olanak sağlar. Ayrıca cihaz tamamen bilgisayar kontrollüdür. Ölçülen bilgiler, hem ısı kayıp hem de sınırlı puls etkilerini göz önünde bulundurarak analiz edilir. Şekil 3.4'de bu cihazın ölçüm yapılan bölümünün şematik diyagramı görülmektedir.



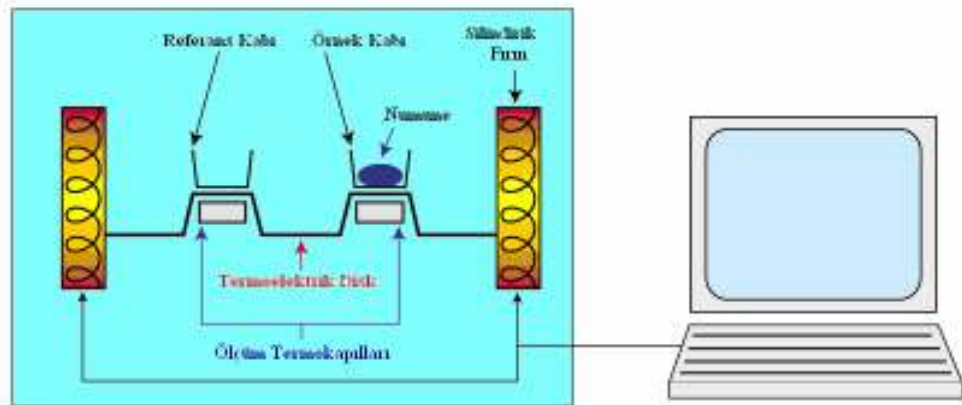
Şekil 3.4. NETZSCH LFA 457 MicroFlah'ın ölçüm yapılan bölümü.

Cihazın tabanına Nd:YAG lazer yerleştirilmiştir. Lazer $330\mu\text{s}$ 'lik puls uzunluklarına sahiptir ve puls enerji çıkışı 15J/puls üzerindedir. Lazere güç, ayrı bir kutudaki kapasitör tarafından uygulanır. Lazer güç çıkışı bilgisayar ile kontrol edilebilir. Lazer pulsarı, optik sistem boyunca yayılır. Bu optik sistemde ışın çapı, örnek çapına göre ayarlanmıştır. Lazer pulsarı optik sistemden bir ayna yardımıyla vakumlu örnek odasına yönlendirilir. Örnek odası içinde otomatik 3 örnek değiştiricisi mevcuttur. Kullanıcı tarafından örnek boyutlarına göre (kare örnekler, çeşitli çaptaki disk şeklindeki örnekler gibi) tutucular kolayca değiştirilebilir. Sıvılar veya eriyecek metal örnekleri analiz etmek için özel örnek taşıyıcıları kullanılabilir. Sistemde iki fırın ($-125-500\text{C}^{\circ}$ veya $25-1100\text{C}^{\circ}$) kullanılabilir. Numunenin arka yüzeyindeki sıcaklık artışı ya InSb veya MCT-infrared dedektör ile ölçülür. Bilgi, yüksek hız yükselticileri tarafından elde edilir.

Sistem kontrolü ve ölçüm sonuçları bilgisayara taşınır [Min and Blum, NETZSCH].

3.7.2. Isı kapasitelerinin ölçümü

DSC (Differential Scanning Calorimetry), yaygın bir şekilde kullanılan termoanalitik bir tekniktir. Burada bir örneğe ve referansa ısı akışındaki farklılık belirli bir atmosferde zamana veya sıcaklığa karşı kaydedilir. DSC, yoğunlaşmış fazda fiziksel veya kimyasal işlemlerle ilişkili parametreleri saptayabilir. 1. ve 2. sıra faz geçiş sıcaklıkları, faz geçiş entalpileri, besin ve eczacılıktaki poli-morfizm, sıvı kristal geçişleri, faz diyagramları, termoplastik polimer faz değişimleri, cam sıcaklıkları, saflık ölçümleri ve kinetik çalışmalar DSC'nin yapabileceği ölçümlere örnek olarak verilebilir [Höhne, 1996 and Haines, 1995]. Ayrıca bu cihaz ısı kapasitesinin ölçülmesinde sıkça kullanılır. Şekil 3.5'da bir DSC cihazının şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 3.5. Bir DSC cihazının şematik diyagramı.

Çoğu popüler DSC tasarımında, ortak bir ısı akışıyla bir fırına bağlı özdeş iki kap bulunmaktadır. Bunlardan birine malzeme koyulur, diğeri ise referans kabıdır. Bir bilgisayar fırına bağlıdır ve belirli bir oranda, genelde dakikada 10C° sıcaklık artışıyla iki kap ısıtılır. Bilgisayar deney boyunca tam olarak aynı ısı

oranını sağlar. Fakat daha önemlisi, iki kabın her biri, diğeriyle aynı oranda ısıtılmış olur.

İçinde numune bulunan kap, referans kabıyla aynı sıcaklık artışında olabilmesi için daha fazla ısı alacaktır. Bir DSC deneyinde ne kadar daha fazla ısı aldığı tespit edilir [http://hekabe.kt.dtu.dk/~vigild/2005_04_melitek/dsc.htm]. Bir başka deyişle DSC, test edilecek madde ile referans arasındaki sıcaklık farkını sıfır yapmak için gerekli enerjinin zaman ya da sıcaklığa karşı kaydedilmesidir.

Hazırlanan numunelerin ısı kapasiteleri, NETZSCH marka STA 409 PG cihazı ile 320-620K sıcaklık aralığında alınmıştır.

3.7.3. Camların yoğunluklarının ölçülmesi

Hazırlanan cam numunelerin yoğunlukları Arşimet metodu kullanılarak, oda sıcaklığında ölçülmüştür. Arşimet metodu, bir katının özgül ağırlığını saptamak için kullanılır. Bir sıvı içerisinde batmış katı, kaldırma kuvvetine maruz kalır. Bu kuvvetin değeri, katının hacmi tarafından yer değiştiren sıvının ağırlığına eşittir. Kaldırma kuvvetine sebep olan sıvının yoğunluğunu ve katının havadaki ağırlığı bilindiği sürece, bu katının özgül ağırlığı şu formülden hesaplanır.

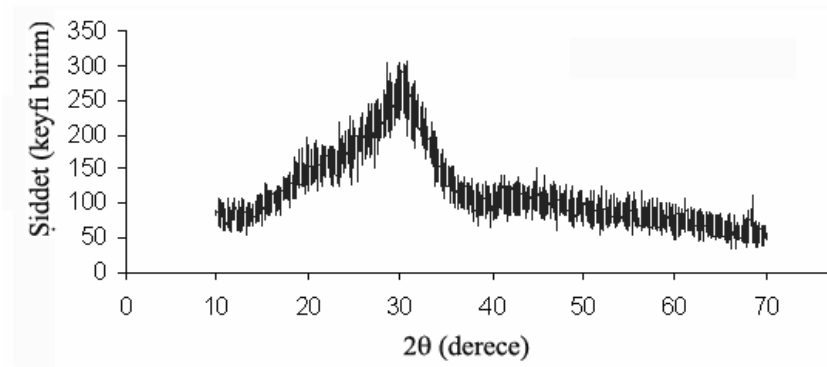
$$\rho = \frac{m_h \cdot \rho_s}{m_h - m_s} \quad (3.5)$$

Burada m_h camın havadaki kütlesi, m_s camın sıvıdaki kütlesi ve ρ_s daldırma sıvısının yoğunluğudur. Bu çalışmada elde edilen camların yoğunluklarının hesaplanması için havadaki ve sıvıdaki kütleleri Sartorius CP225D terazisi ve yoğunluk ölçüm seti ile ölçülmüştür. Daldırma sıvısı olarak etanol kullanılmıştır.

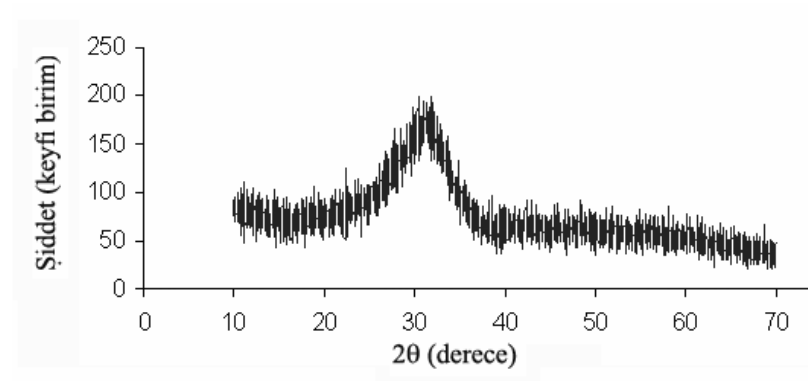
4. ÖLÇÜM VE SONUÇLAR

4.1. Yapısal Özellikler

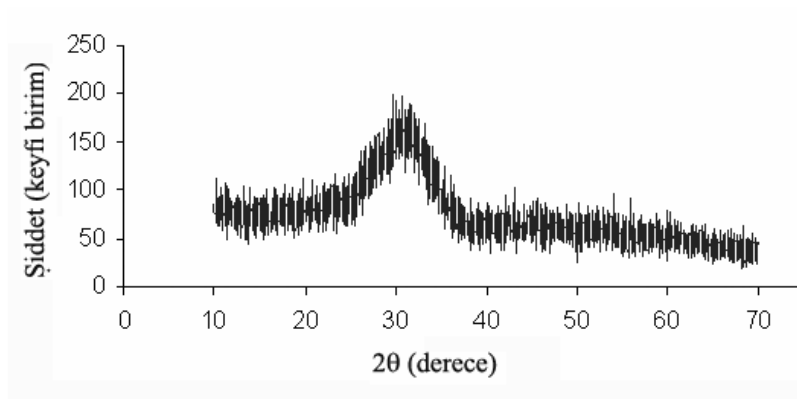
Hazırlanan camların XRD desenleri Şekil 4.1 - 4.6'da verilmiştir. Bu grafiklerden $2\theta=30^\circ$ civarında bir tümsek görülmekle birlikte, piklerin geniş ve düşük şiddetli olması nedeniyle kristallenme gerçekleşmediği anlaşılmaktadır.



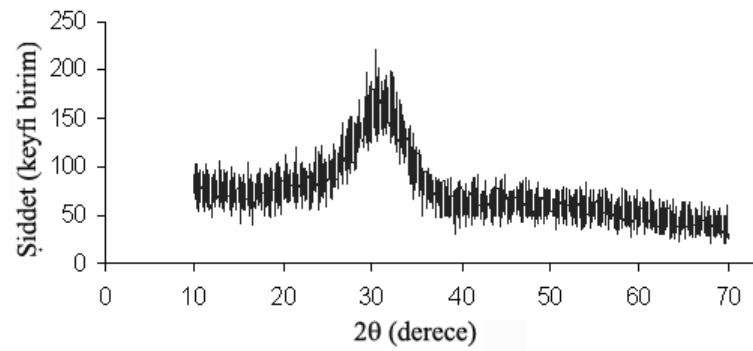
Şekil 4.1. F1 camının X-ışını kırınım deseni.



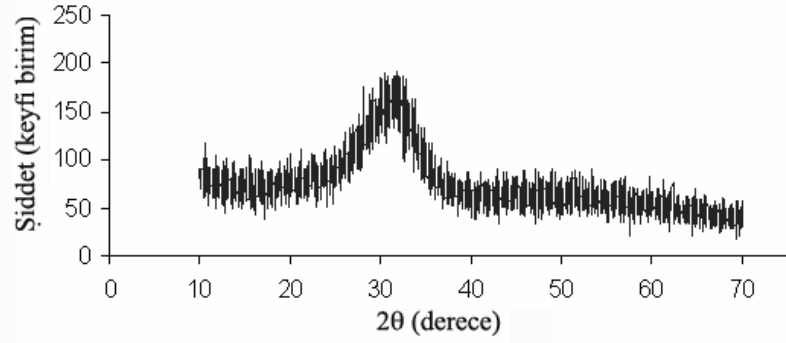
Şekil 4.2. F2 camının X-ışını kırınım deseni.



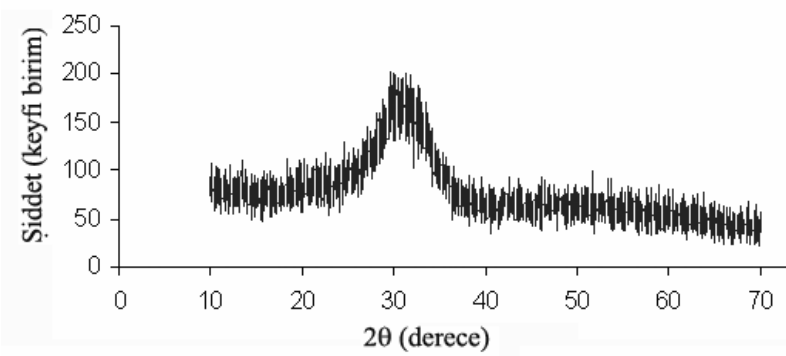
Şekil 4.3. F3 camının X-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.4. F4 camının X-ışını kırınım deseni.



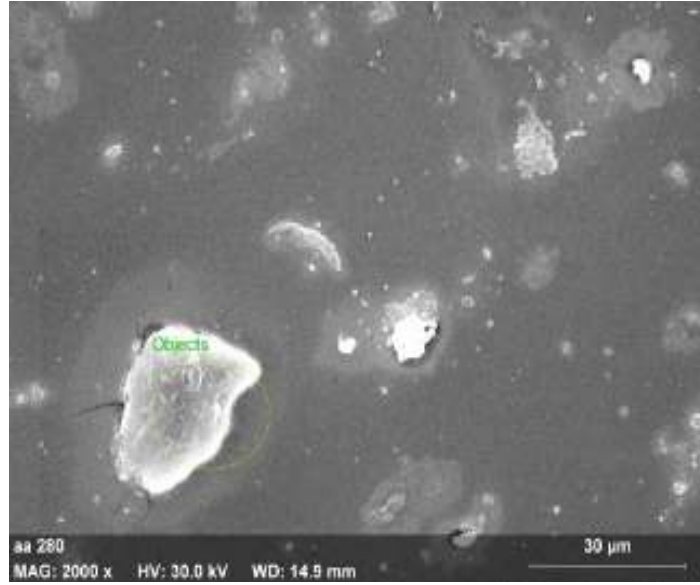
Şekil 4.5. F5 camının X-ışını kırınım deseni.



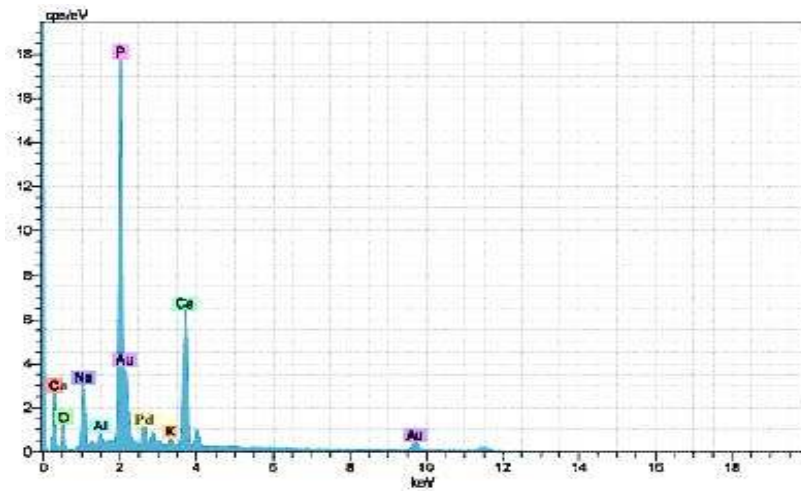
Şekil 4.6. F6 camının X-ışını kırınım deseni.

4.2. Yüzeysel Özellikler

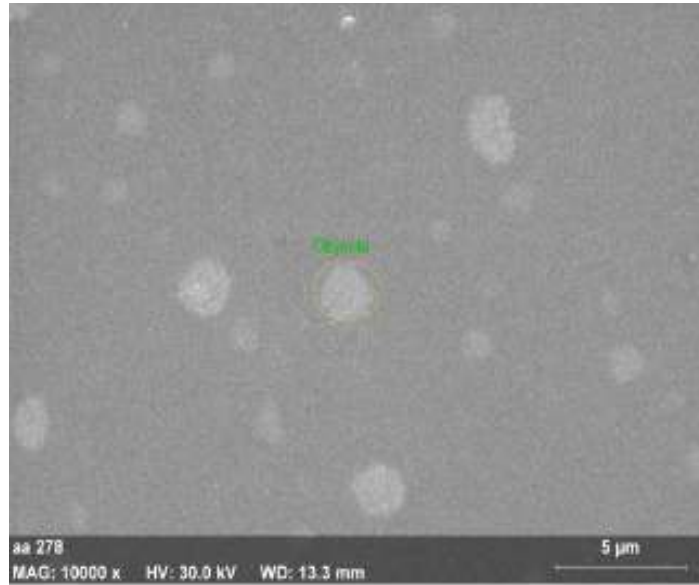
Üretilen numunelerin yüzey özelliklerini incelemek için SEM görüntüleri ve elemental analizleri için EDX spektrumları alınmıştır. Tüm camların SEM görüntüleri ve EDX spektrumları Şekil 4.7 - 4.18'da verilmektedir.



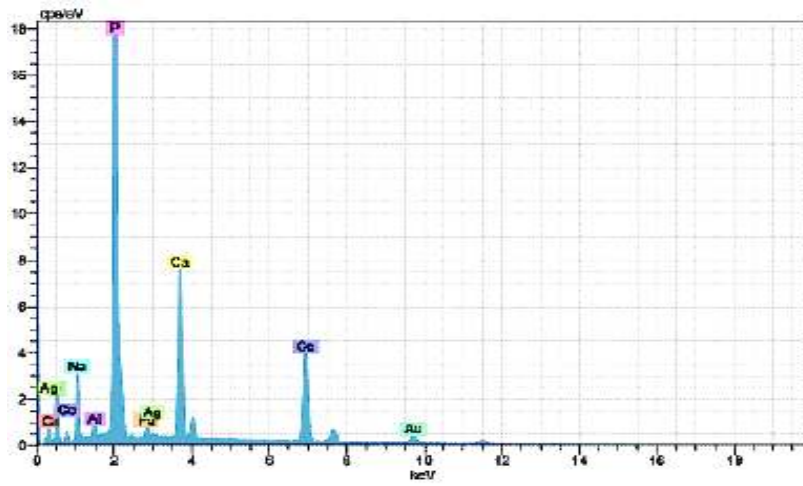
Şekil 4.7. F1 camının SEM görüntüsü.



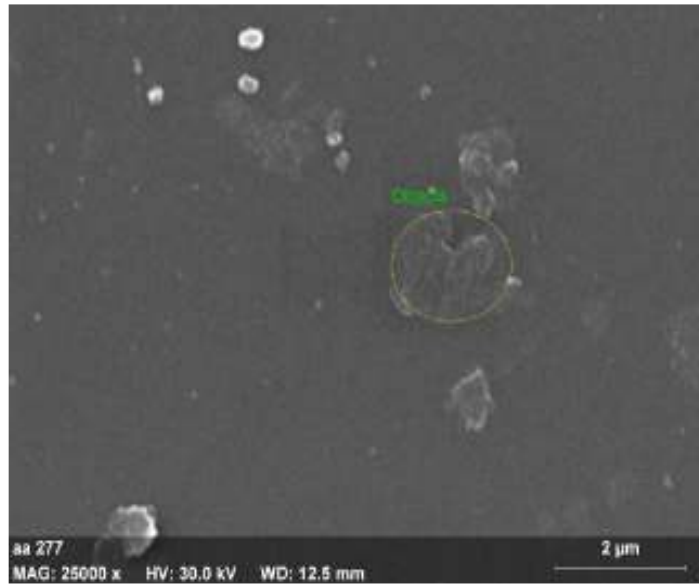
Şekil 4.8. F1 camının EDX spektrumu.



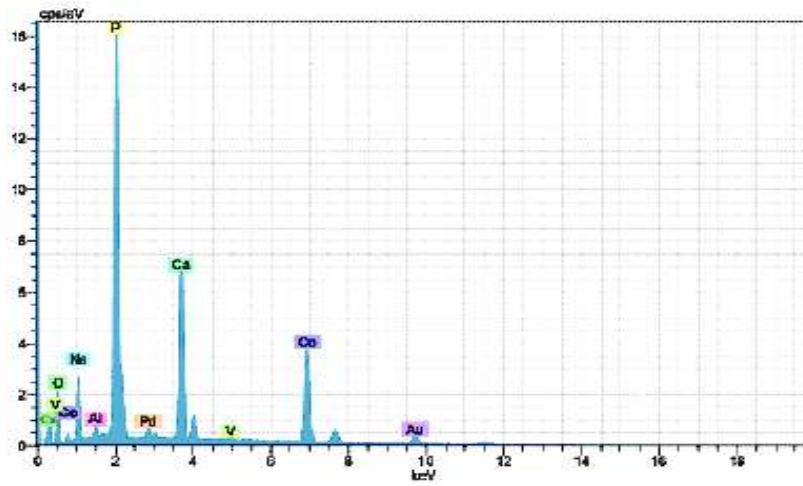
Şekil 4.9. F2 camının SEM görüntüsü.



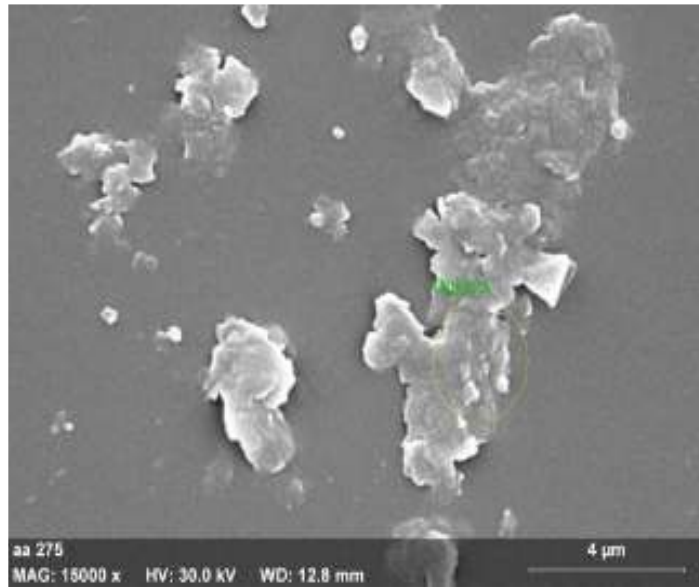
Şekil 4.10. F2 camının EDX spektrumu.



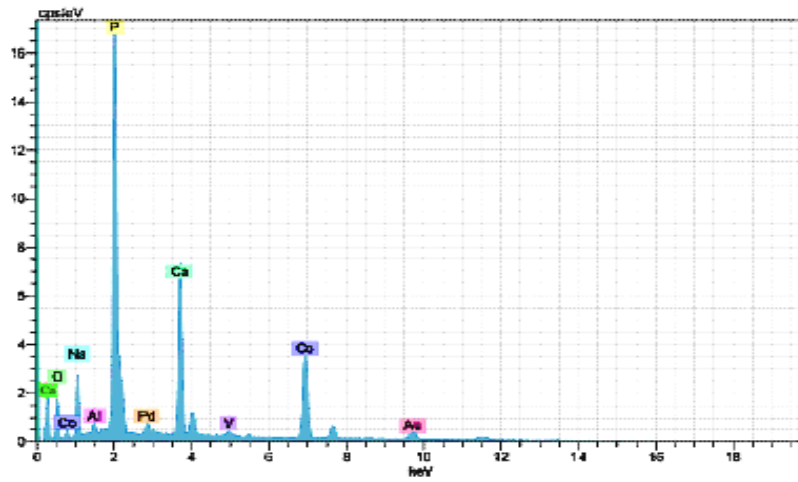
Şekil 4.11. F3 caminin SEM görüntüsü.



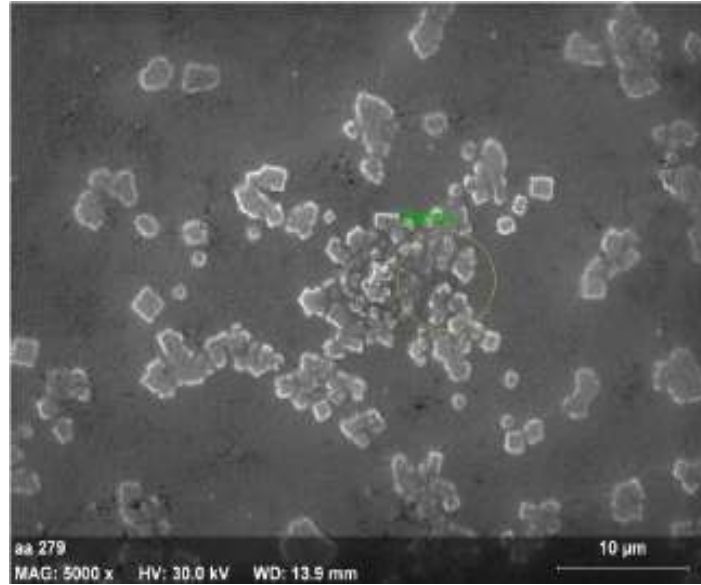
Şekil 4.12. F3 caminin EDX spektrumu.



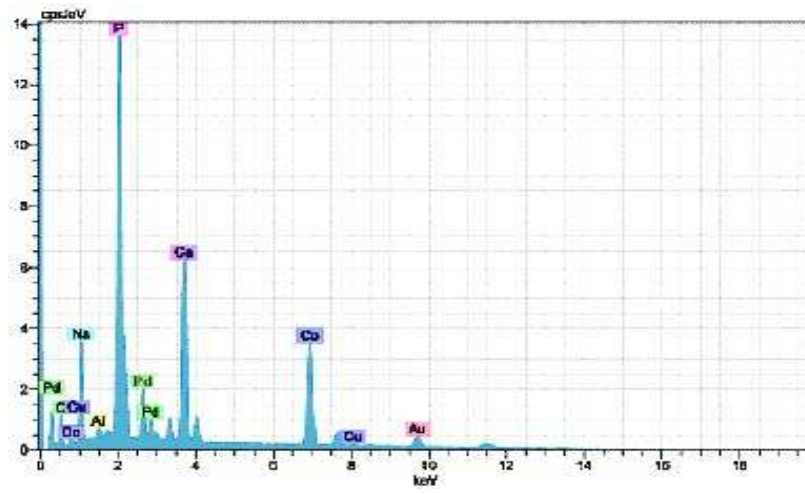
Şekil 4.13. F4 camının SEM görüntüsü.



Şekil 4.14. F4 camının EDX spektrumu.



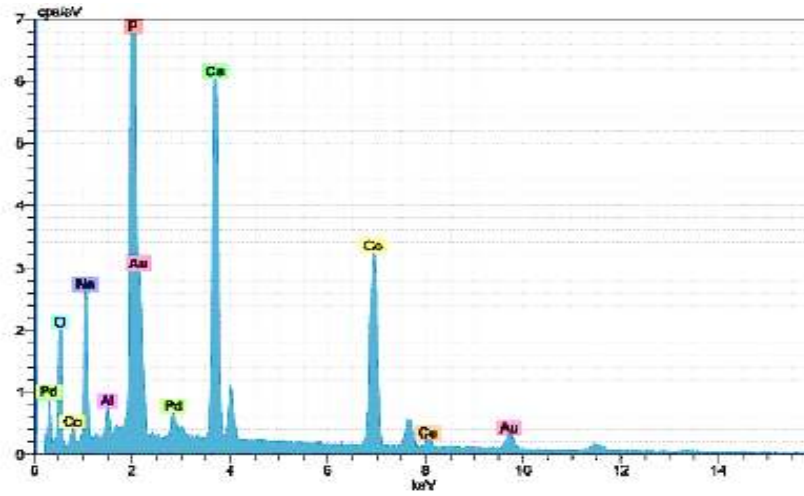
Şekil 4.15. F5 caminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.16. F5 caminin EDX spektrumu.



Şekil 4.17. F6 camının SEM görüntüsü.



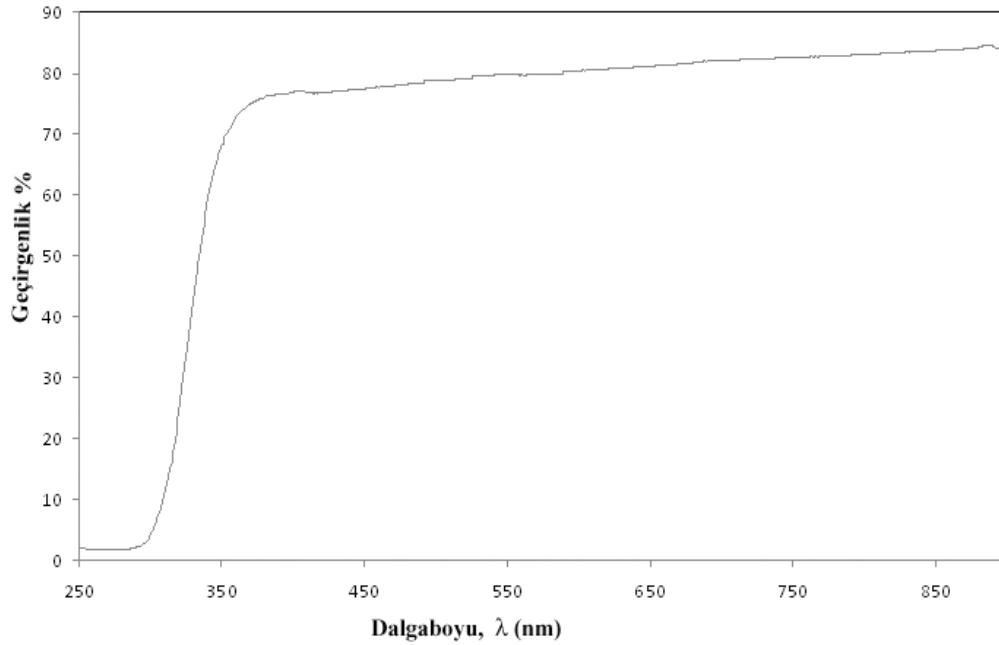
Şekil 4.18. F6 camının EDX spektrumu.

Yukarıdaki SEM görüntüleri incelendiğinde; cam yüzeylerinin homojen olmadığı, yapıya girmeyen irili ufaklı yapıların bulunduğu görülmektedir. EDX spektrumları incelendiğinde katkı camlarının tümünde kobalt miktarı neredeyse aynıdır. Bu yüzden, kobaltın homojen bir şekilde dağıldığını ve homojenliği bozan bu yapıların kobalt olmadığını düşünmekteyiz. Tüm camların EDX spektrumları kıyaslandığında, fosfor yada kalsiyumun cam içerisinde tam olarak

çözünmediği kanısına varılmaktadır. Çalışma süresi yada çalışma sıcaklığının artırılmasıyla daha homojen yapılar elde edilebileceği düşünülmektedir. F1 camına CoO katkısı yapılarak F2 camı elde edildiğinde, fosfor atomları yapıya girerek daha homojen bir yüzey oluşturmuştur. V₂O₅ katkısı arttığında yüzey homojenliği bozulurken, CuO katkısı arttığında yüzey homojenliği iyileşmiştir.

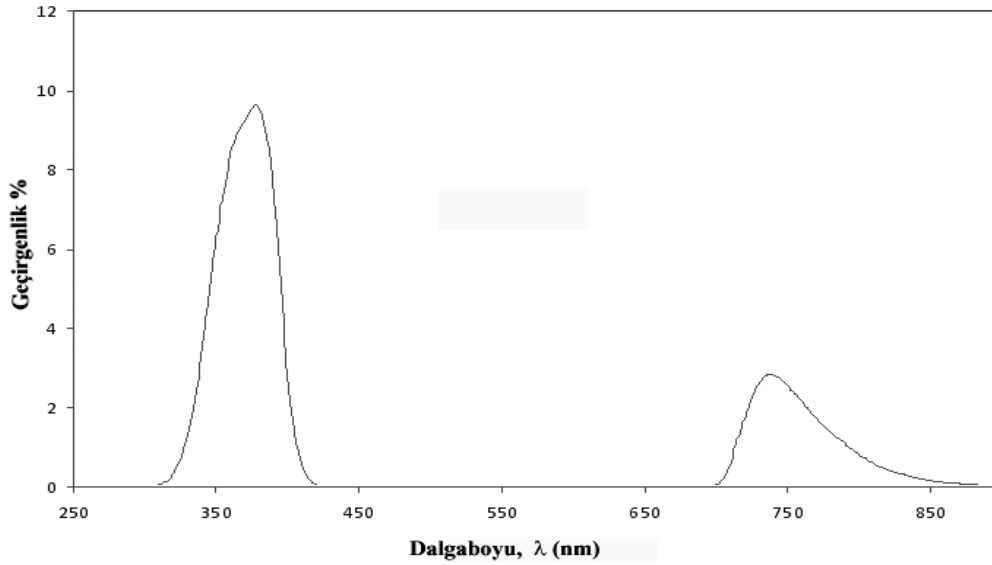
4.3. Optik Özellikler

4.3.1. Geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları



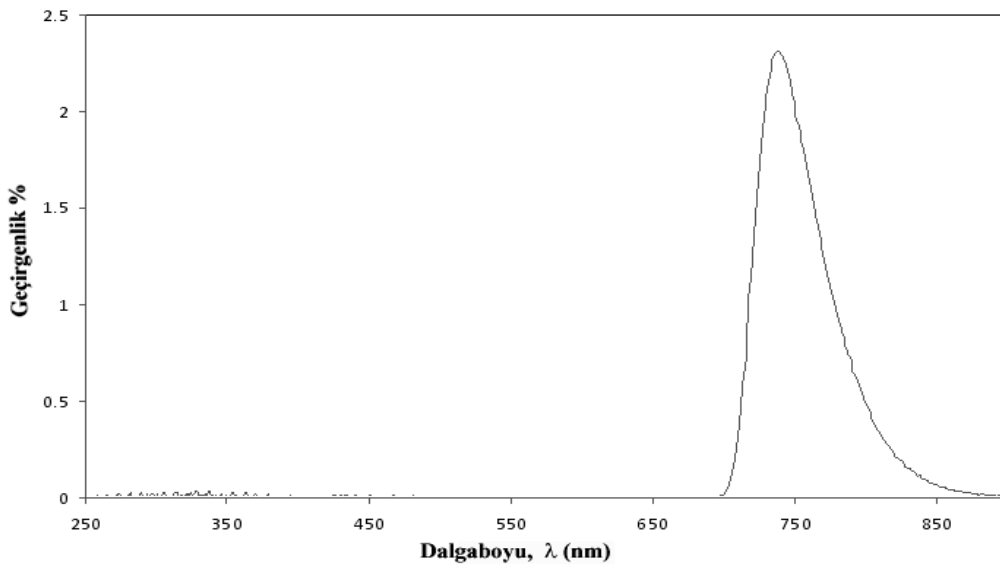
Şekil 4.19. F1 camının geçirgenlik spektrumu.

Taban camın geçirgenlik spektrumu Şekil 4.19'da görülmektedir. Cam şeffaf olduğu için geçirgenlik oranı yaklaşık %80 civarındadır. Şekilden anlaşılacağı üzere hazırlanan cam IR bölgesini de geçirmektedir.



Şekil 4.20. F2 camının geçirgenlik spektrumu.

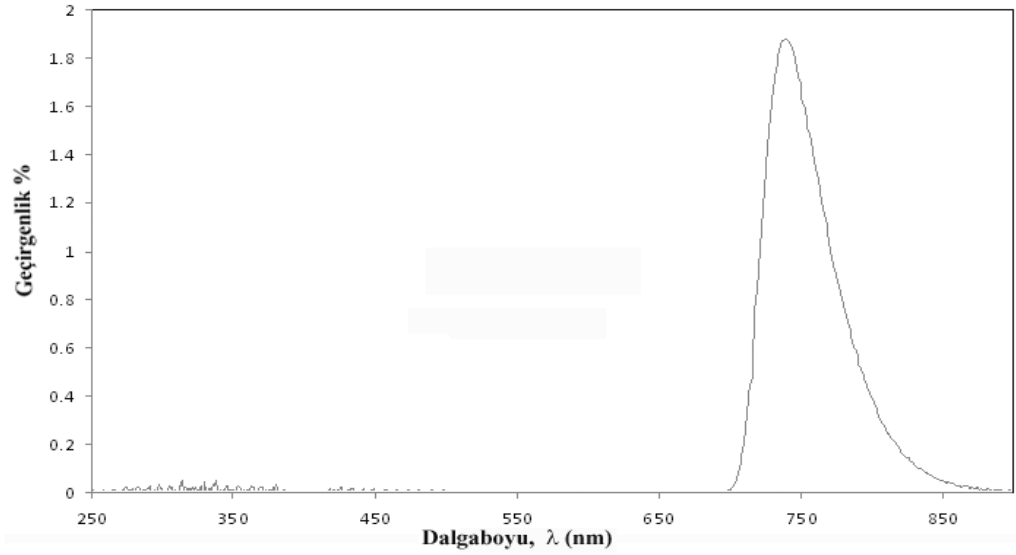
Taban cama %20 CoO katkılı olduğunda elde edilen F2 camının geçirgenlik spektrumu Şekil 4.20'de gösterildiği gibidir. Görünür bölgede geçirgenlik neredeyse sıfırdır. Yani F2 camı, ışığı görünür bölgede tam anlamıyla soğurmaktadır. %20 CoO katkılı cam, ışığı UV bölgede %10 civarında, IR bölgede ise %2 civarında geçirmektedir.



Şekil 4.21. F3 camının geçirgenlik spektrumu.

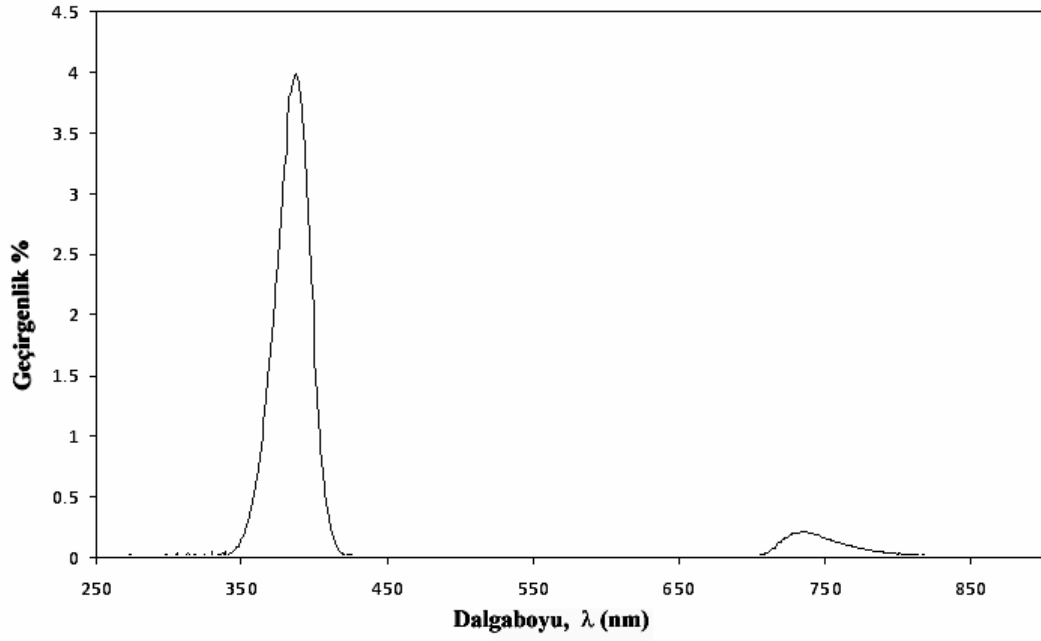
Elde edilen siyah cama %0.5 oranında V_2O_5 katkılı olduğunda oluşan camın geçirgenlik spektrumu Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi V_2O_5 katkısı

UV bölgedeki geçirgenliği ortadan kaldırmıştır. F3 camı bu katkıdan sonra artık görünür bölgede olduğu gibi UV bölgesinde de tam bir soğurma sağlamaktadır ve IR bölgesinde %2 civarında geçirmektedir.



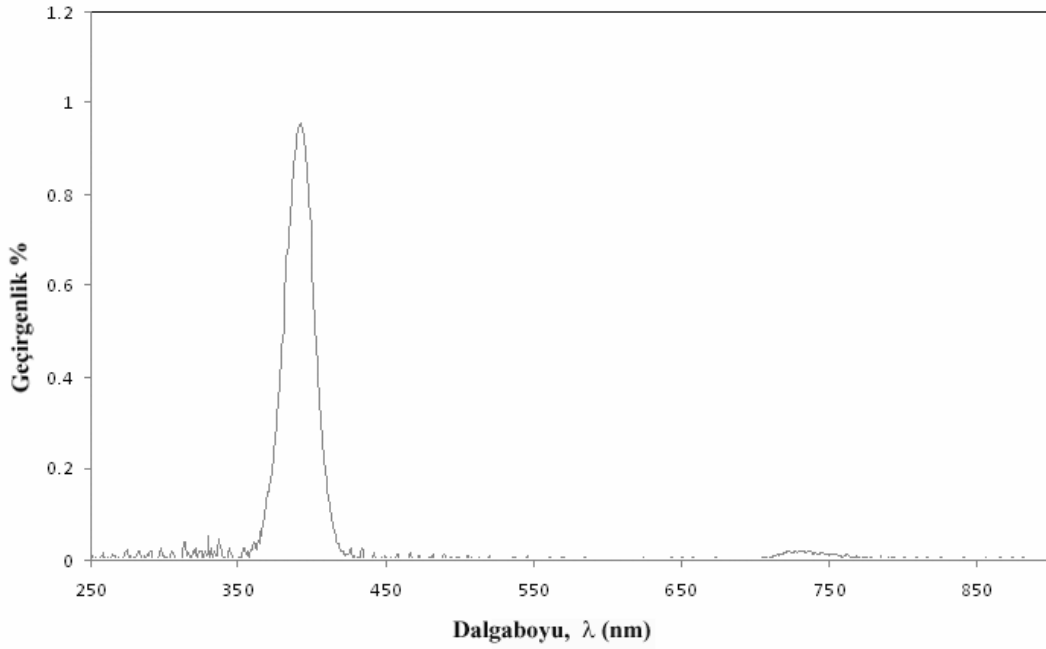
şekil 4.22. F4 camının geçirgenlik spektrumu.

şekil 4.22'de siyah cama %1 oranında V_2O_5 katkılандığında elde edilen F4 camının geçirgenlik spektrumu verilmektedir. %1 oranında V_2O_5 katkısı, F3 camında olduğu gibi UV bölgedeki geçirgenliği neredeyse sıfıra düşürmüştür. Ancak katkılanan V_2O_5 miktarı arttıkça IR bölgenin geçirgenliği de düşmüştür. F3 camında IR bölgedeki geçirgenlik %2'yi geçerken F4 camında %2'nin altında kalmıştır.



Şekil 4.23. F5 camının geçirgenlik spektrumu.

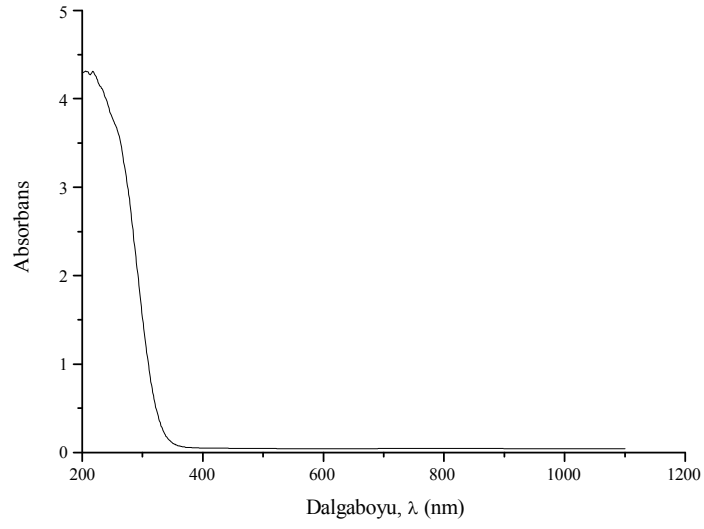
Siyah cama %0.5 oranında CuO katkıladığımızda elde edilen geçirgenlik spektrumu Şekil 4.23'deki gibidir. CuO katkısı V_2O_5 katkısının tam tersine UV bölgede değil IR bölgedeki geçirgenliği daha çok düşürmüştür.



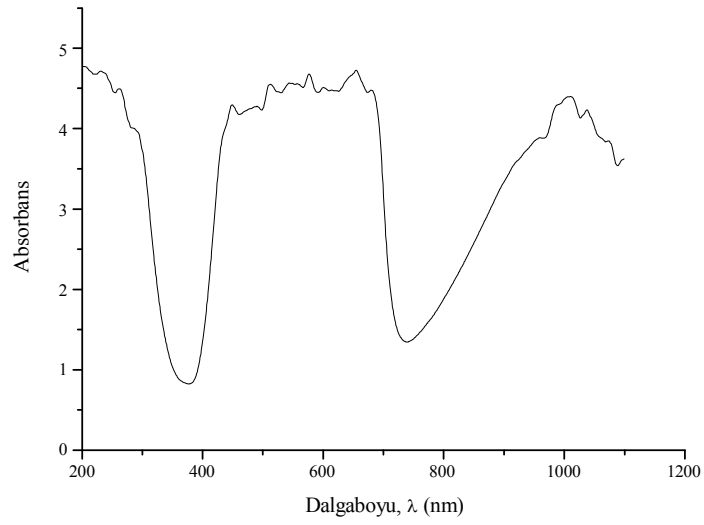
Şekil 4.24. F6 camının geçirgenlik spektrumu.

Şekil 4.24'den görüldüğü gibi siyah cama %1 oranında CuO katkıladığımızda IR bölgedeki geçirgenlik yine düşmüştür ancak F5 camındaki IR geçirgenliği %0.3 civarındayken F6 camında bu geçirgenlik neredeyse sıfıra yaklaşmıştır. Yine F5 camındaki UV geçirgenliği %4 iken, F6 camında %1 civarındadır. Yani katkılama miktarı arttıkça hem UV hem de IR bölgedeki geçirgenlik azalmıştır.

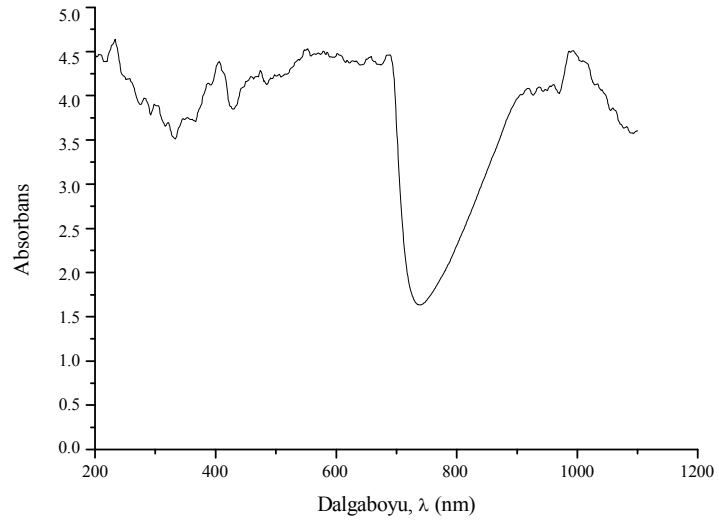
Bu çalışmada incelenen tüm camların optik absorpsiyon spektrumları Şekil 4.25-4.30'da verilmiştir. Şekil 4.31 hazırlanan tüm camların absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırmasını vermektedir. Taban camda sadece UV bölgede absorpsiyon gözlenirken, bu cama %20 CoO katkıladığımızda (F2) görünür ve IR bölgede de absorpsiyon gözlenmektedir. F3 ve F4 camlarına baktığımızda, V_2O_5 konsantrasyonu arttıkça absorpsiyon kenarı çok az miktarda daha büyük dalga boyuna doğru kaymıştır. CuO konsantrasyonu arttığında UV bölgedeki absorpsiyon kenarı daha büyük dalga boyuna kayarken, IR bölgedeki absorpsiyon kenarı daha küçük dalga boylarına kaymıştır.



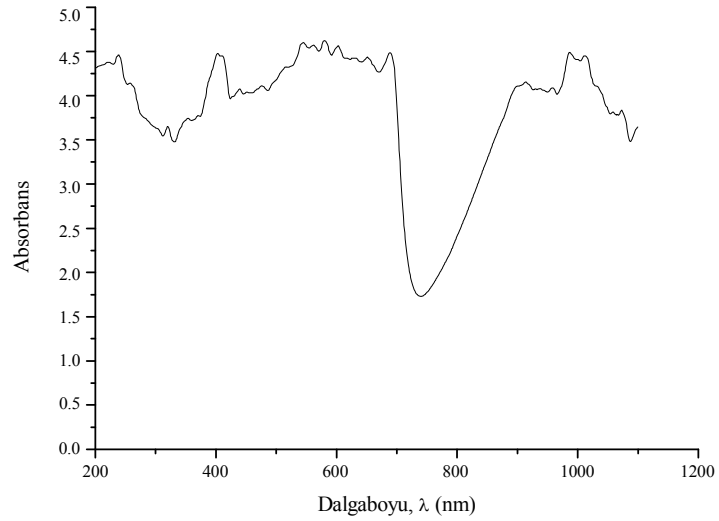
Şekil 4.25. F1 caminin absorbans spektrumu.



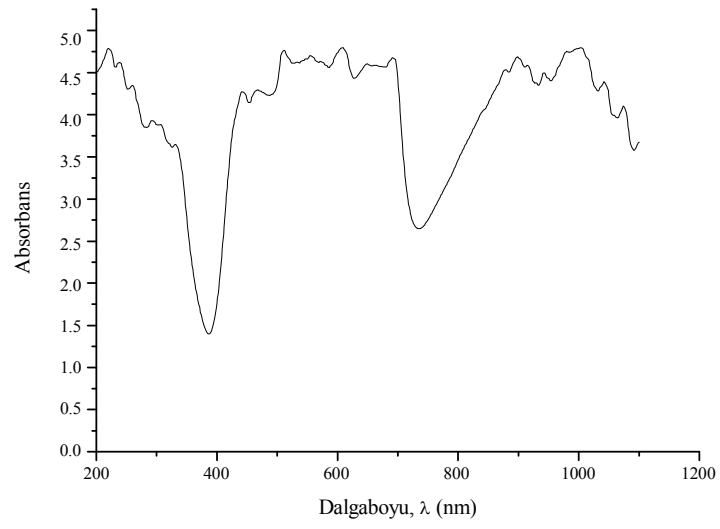
Şekil 4.26. F2 caminin absorbans spektrumu.



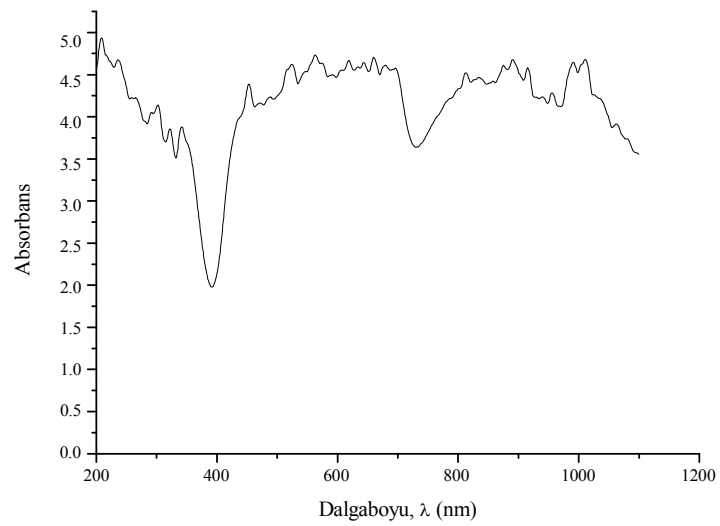
Şekil 4.27. F3 caminin absorbans spektrumu.



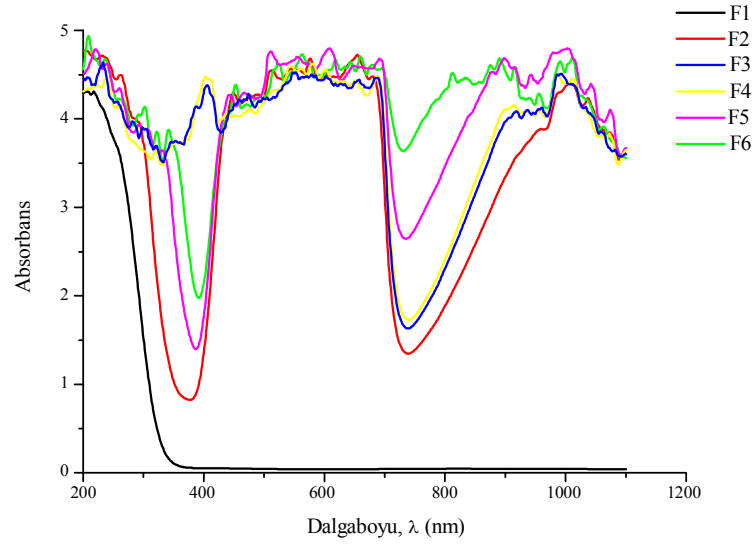
Şekil 4.28. F4 caminin absorbans spektrumu.



Şekil 4.29. F5 caminin absorbans spektrumu.



Şekil 4.30. F6 caminin absorbans spektrumu.

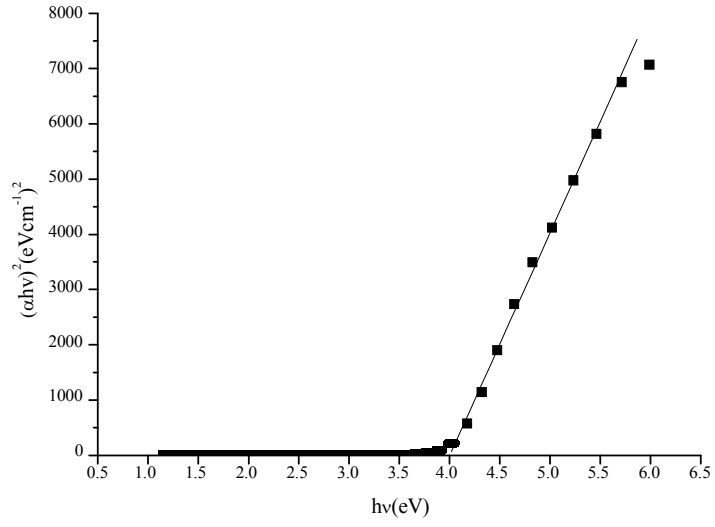


Şekil 4.31. Tüm camların absorbans spektrumlarının karşılaştırılması.

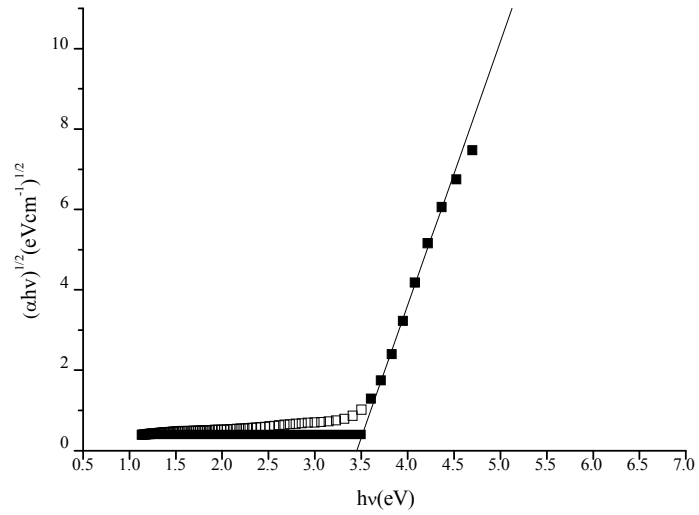
4.3.2. Optik bant aralıkları

Numunelerin yasak enerji aralıkları, temel absorpsiyon spektrumu kullanılarak çizilen direkt geçişler için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden; indirekt geçişler için $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ grafiğinden belirlenir. Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ veya $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [Silva, et.al., 1999; Paraguay, et.al., 1999].

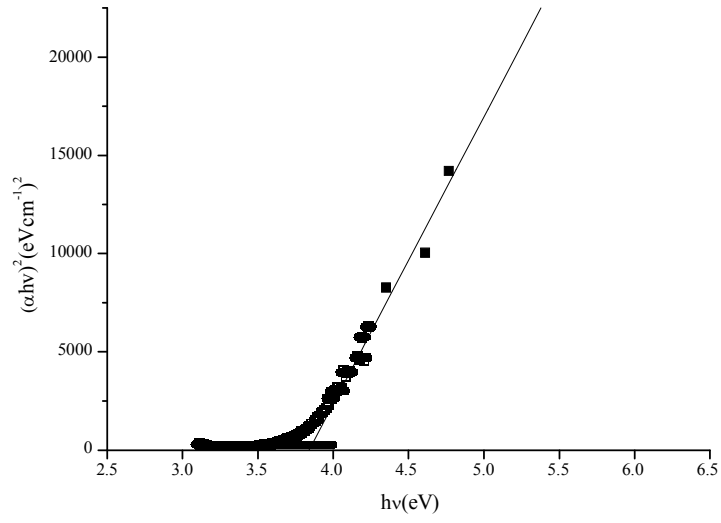
Bu çalışmada incelenen cam numunelerin direkt ve indirekt bant geçişleri Şekil 4.32-4.43'de gösterilmiştir.



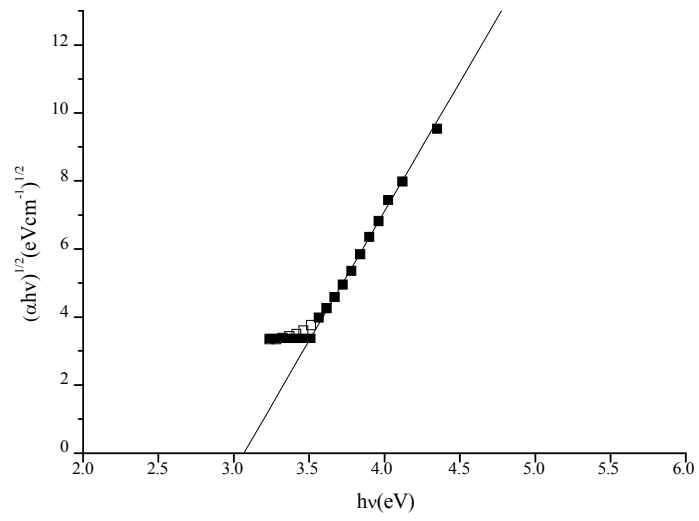
Şekil 4.32. F1 camının $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.



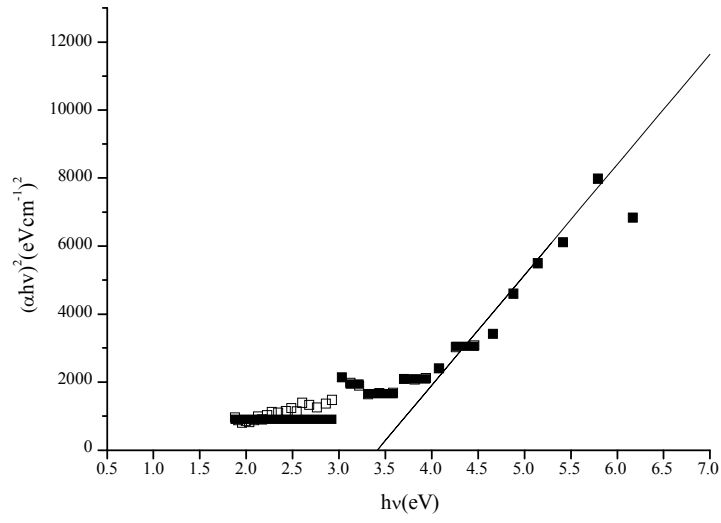
Şekil 4.33. F1 camının $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.



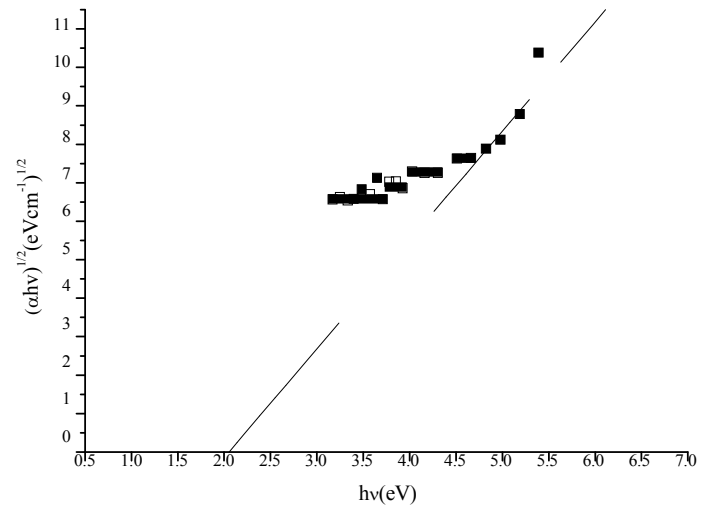
Şekil 4.34. F2 caminin $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.



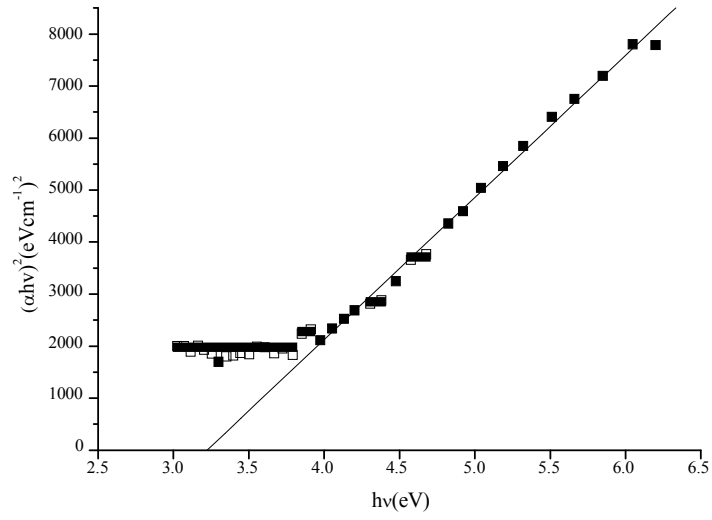
Şekil 4.35. F2 caminin $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.



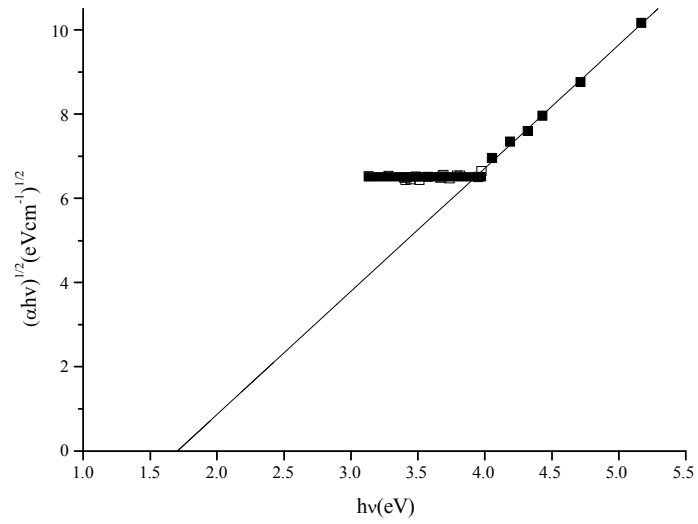
Şekil 4.36. F3 camının $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişim grafiği.



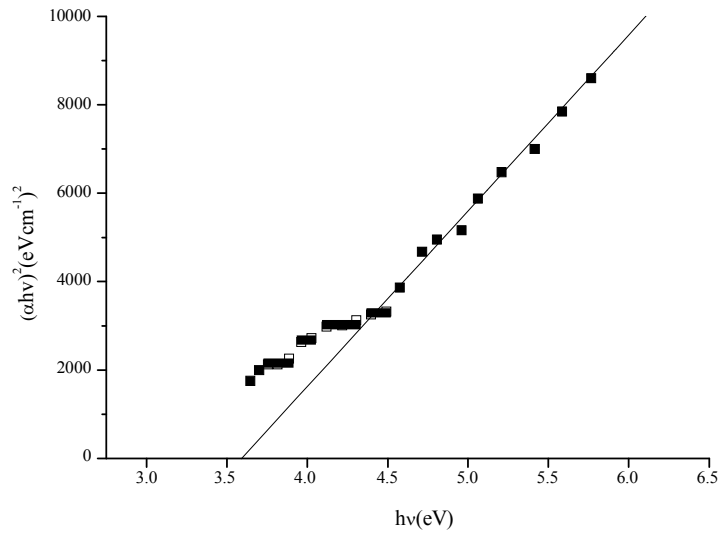
Şekil 4.37. F3 camının $(\alpha hv)^{1/2} \sim (hv)$ değişim grafiği.



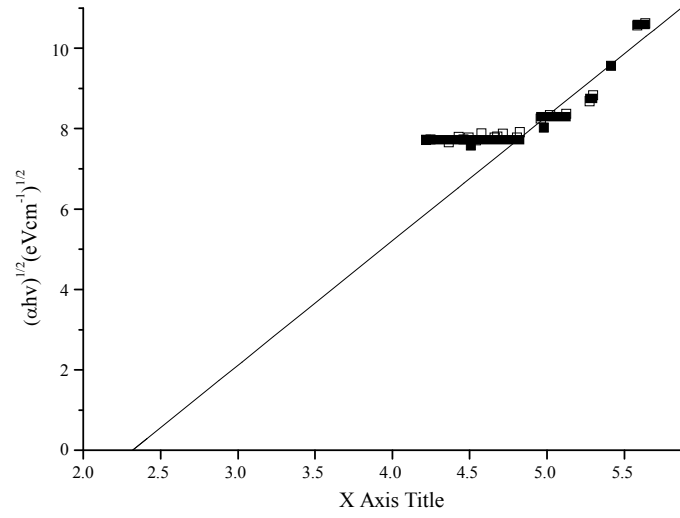
Şekil 4.38. F4 camının $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişim grafiği.



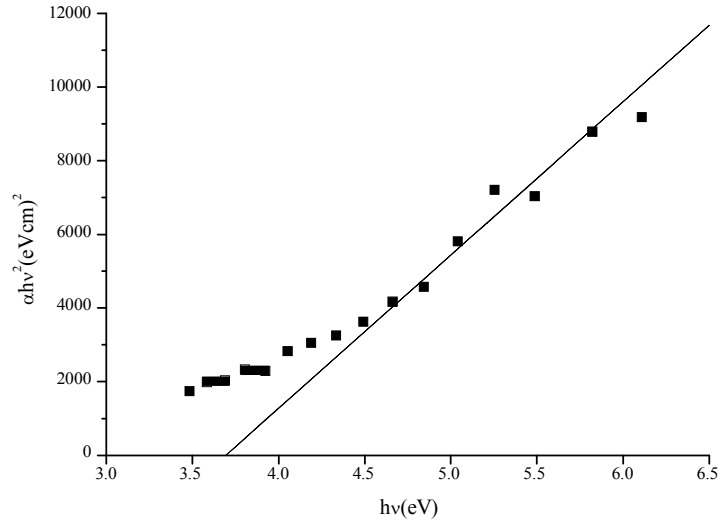
Şekil 4.39. F4 camının $(\alpha hv)^{1/2} \sim (hv)$ değişim grafiği.



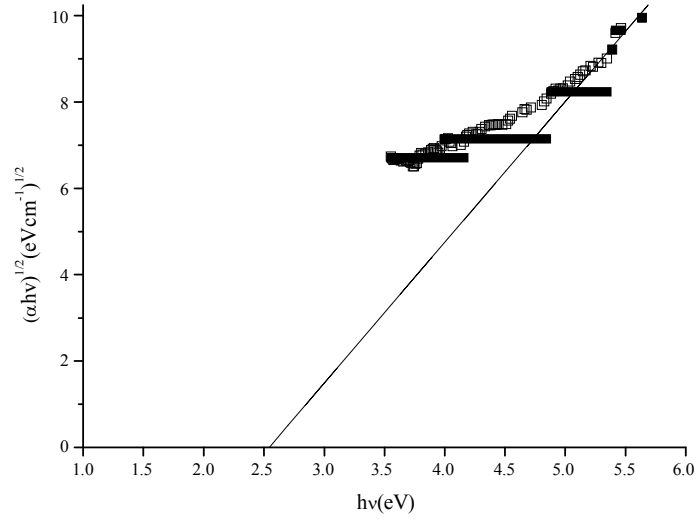
Şekil 4.40. F5 camının $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafiği.



Şekil 4.41. F5 camının $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişim grafiği.



Şekil 4.42. F6 camının $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişim grafiği.



Şekil 4.43. F6 camının $(\alpha hv)^{1/2} \sim (hv)$ değişim grafiği.

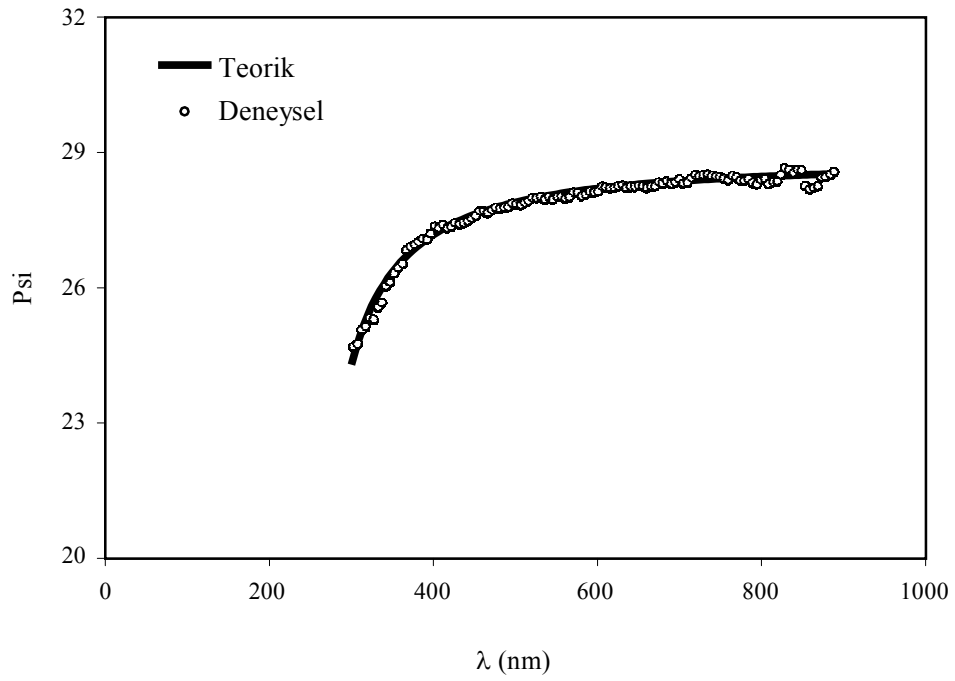
Çizelge 4.1. Tüm numunelerin direkt ve indirekt bant aralıkları.

Numune Kodu	Direkt Bant Aralığı (eV)	İndirekt Bant Aralığı (eV)
F1	4	3.43
F2	3.84	3.08
F3	3.4	2.08
F4	3.21	1.7
F5	3.6	2.31
F6	3.7	2.52

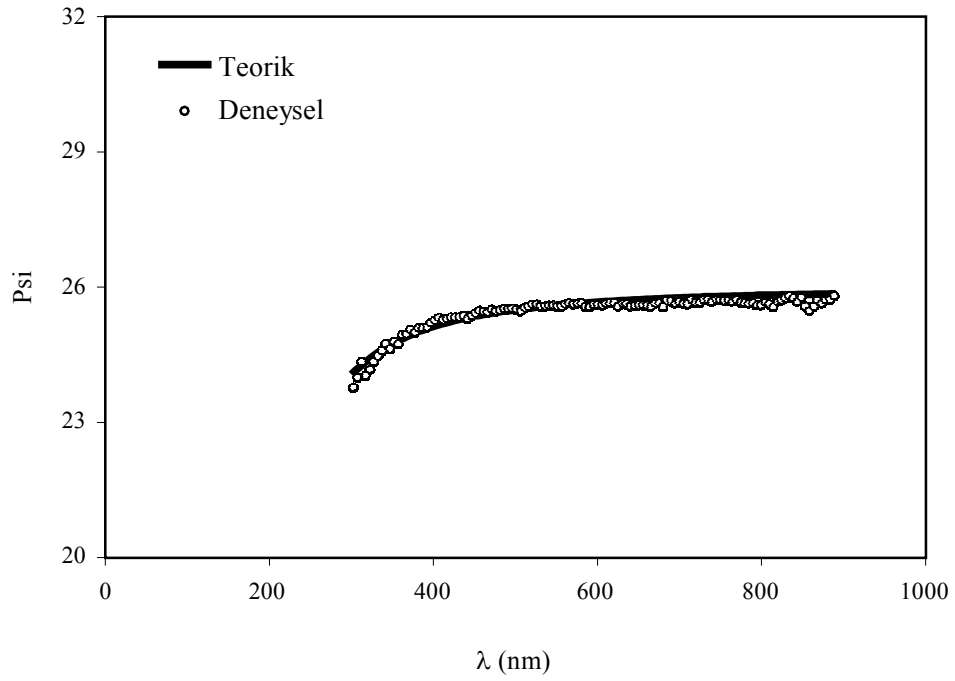
Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere, direkt ve indirekt bant aralığı en yüksek olan cam taban (F1) camıdır. Taban cama %20 CoO katkılanarak elde edilen siyah camda (F2) bant aralıkları düşmüştür. Siyah cama V_2O_5 ve CuO katkısı bant aralıklarını daha da düşürmüştür. Bant aralığını en çok düşüren geçiş metal elementi V_2O_5 'tir. Ayrıca V_2O_5 'in katkı miktarı arttığında yasak enerji aralığı düşerken, CuO'nun katkı miktarı arttığında yasak enerji aralığı artmıştır [*Sindhu, et.al., 2005*].

4.3.3. Kırılma indisleri

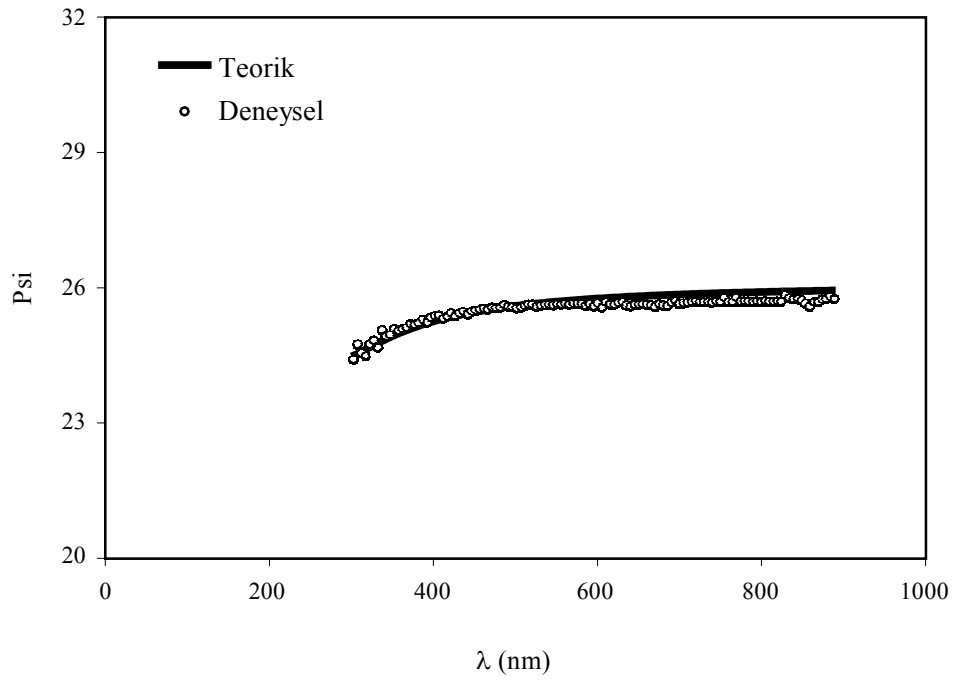
Camların kırılma indislerinin belirlenebilmesi için, elipsometre cihazında numunelerden yansıyan ışığın polarizasyonu kullanılarak Ψ parametreleri ölçülmüştür. Deneysel olarak ölçülen bu spektroskopik Ψ değerleri, Lorentz modeli kullanılarak modellenmiş ve teorik Ψ değerleri elde edilmiştir. Teorik ve ölçülen Ψ değerleri arasında en iyi uym (fitting) sağlanarak, tüm camların kırılma indisi (n) değerleri belirlenmiştir. Tüm camların ölçülen spektroskopik elipsometri verileri ve Lorentz modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen Ψ değerleri Şekil 4.44-4.49'da verilmektedir.



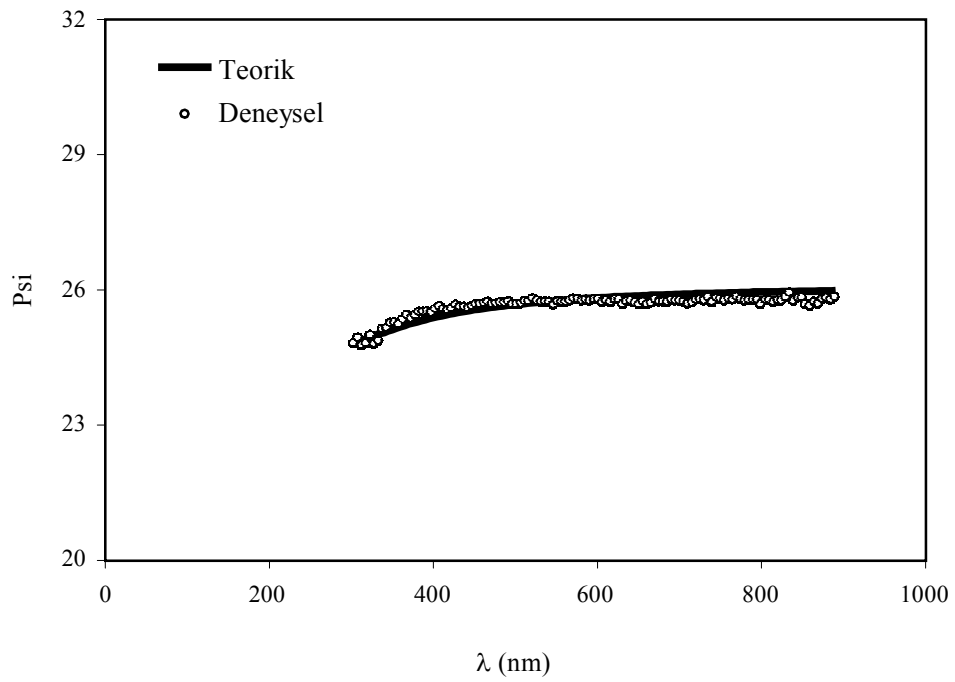
Şekil 4.44. F1 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.



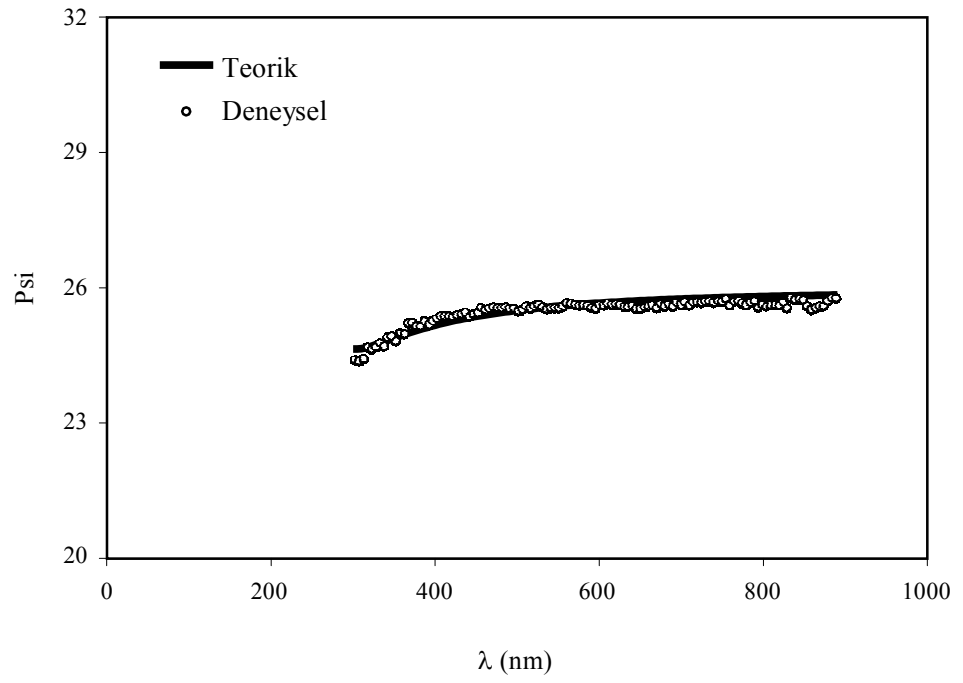
Şekil 4.45. F2 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.



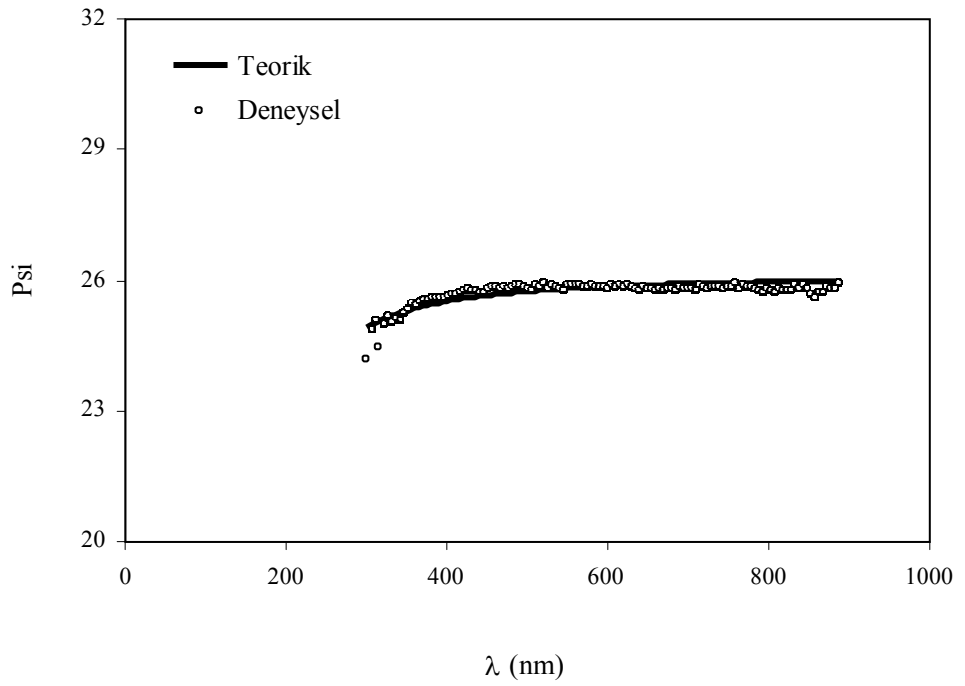
Şekil 4.46. F3 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.



Şekil 4.47. F4 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.

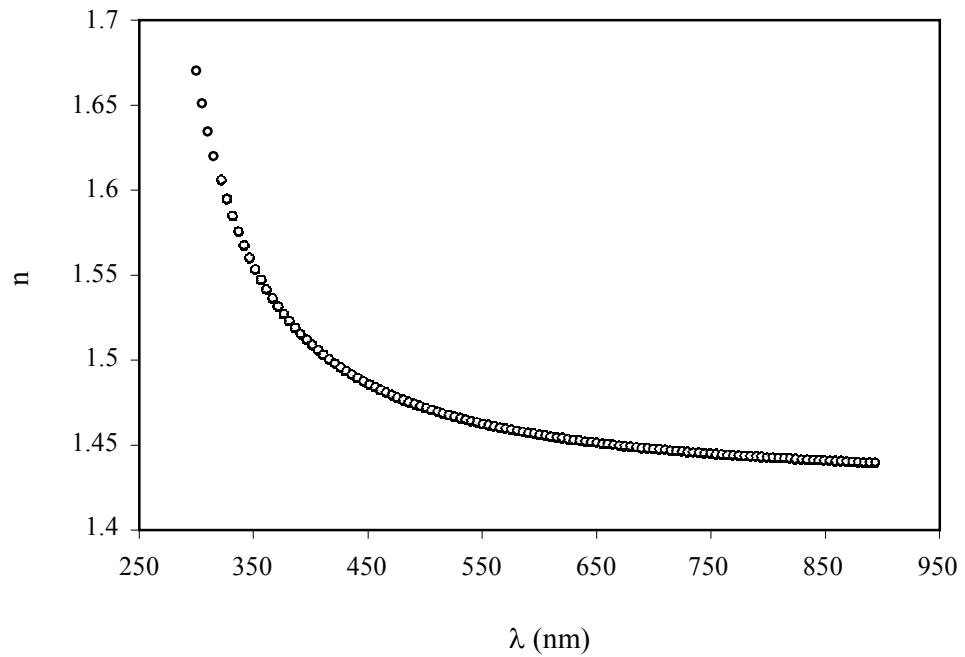


Şekil 4.48. F5 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.

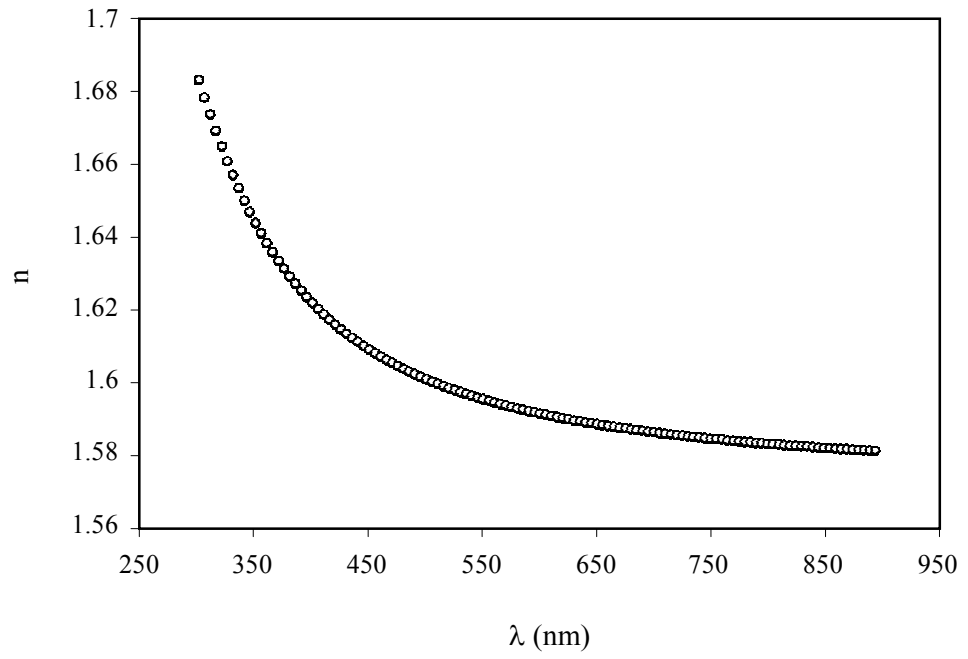


Şekil 4.49. F6 camının deneysel ve teorik Ψ spektrumu.

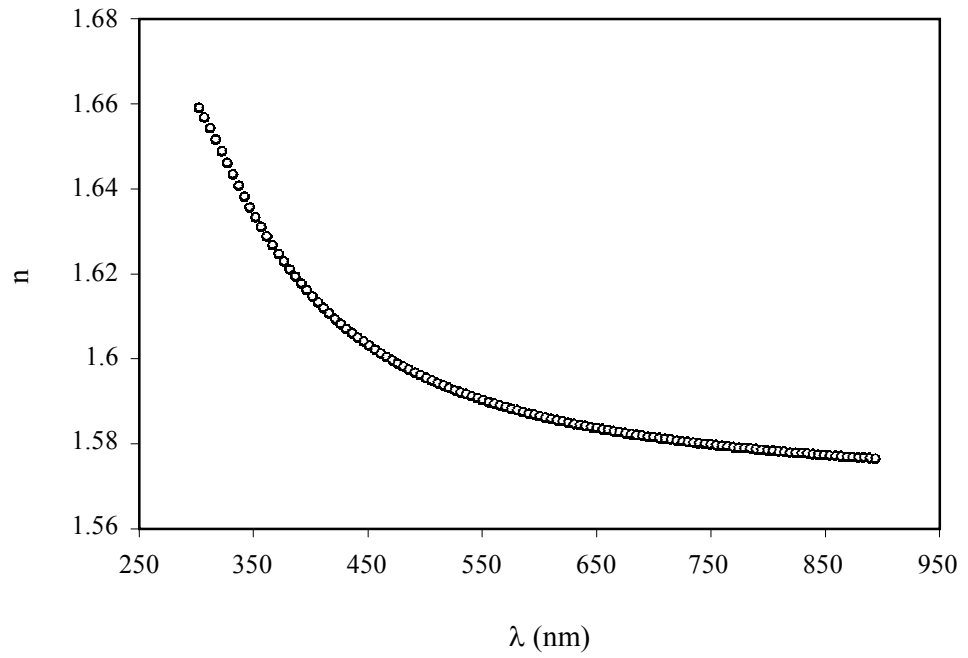
Deneysel ve teorik Ψ spektrumları incelendiğinde teorik model ve deneysel veri arasındaki uyumun son derece iyi olduğunu söyleyebiliriz. Bu sonuç, numuneden yansıyan ışığın iyi bir şekilde polarizasyona uğramasından kaynaklanmaktadır. Tüm camlar için MSE (mean squer error/hataların ortalamasının karesi) değerleri sırasıyla 0.01, 0.02, 0.04, 0.03, 0.03, 0.04'dür. Yapılan çalışmalarda 1'in altındaki MSE değerleri kabul görmektedir. Buradan üretilen numunelerin teorik ve deneysel uyumunun gayet iyi olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Bu modelleme sonucunda elde edilen kırılma indisi spektrumları Şekil 4.50-4.56'da verilmektedir.



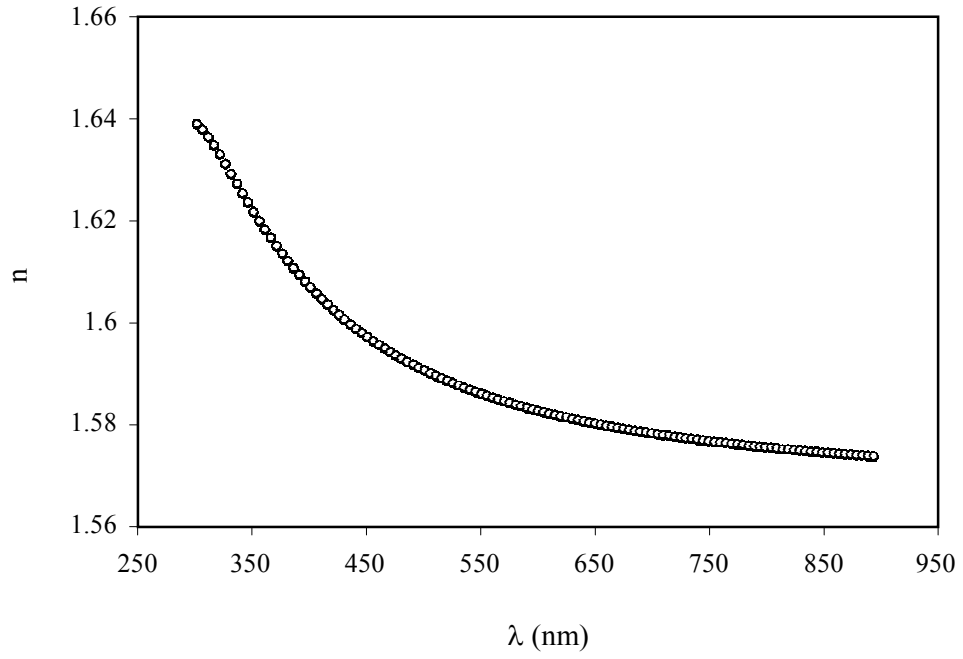
Şekil 4.50. F1 camının kırılma indisi spektrumu.



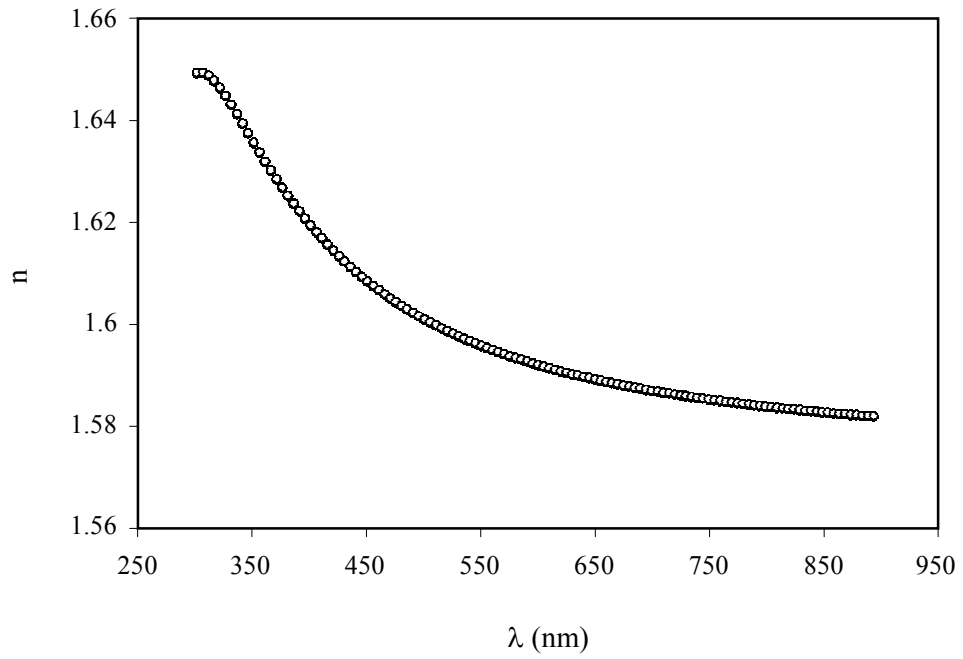
Şekil 4.51. F2 camının kırılma indisi spektrumu.



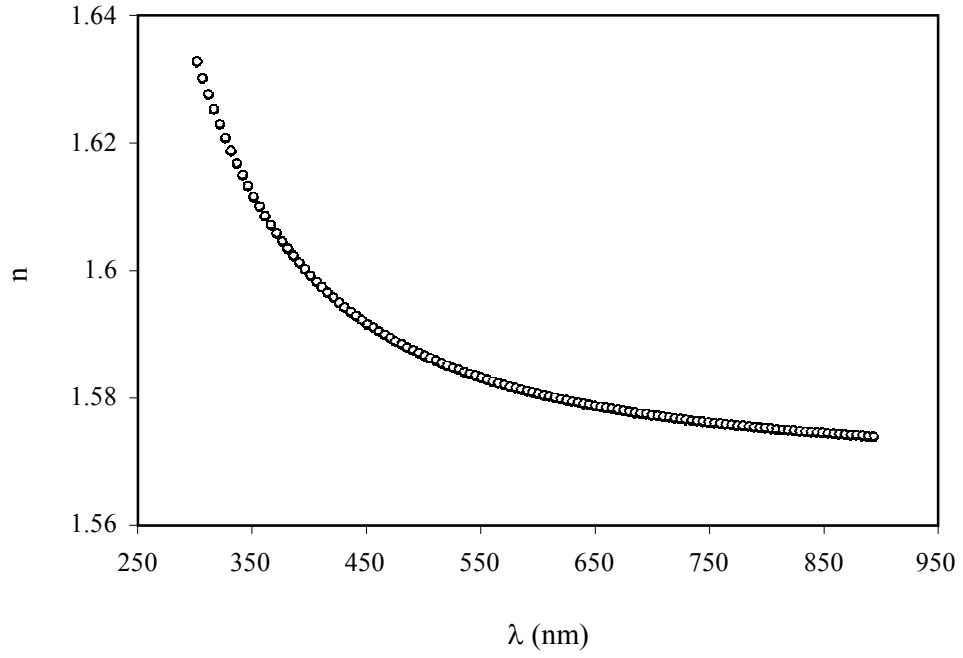
Şekil 4.52. F3 camının kırılma indisi spektrumu.



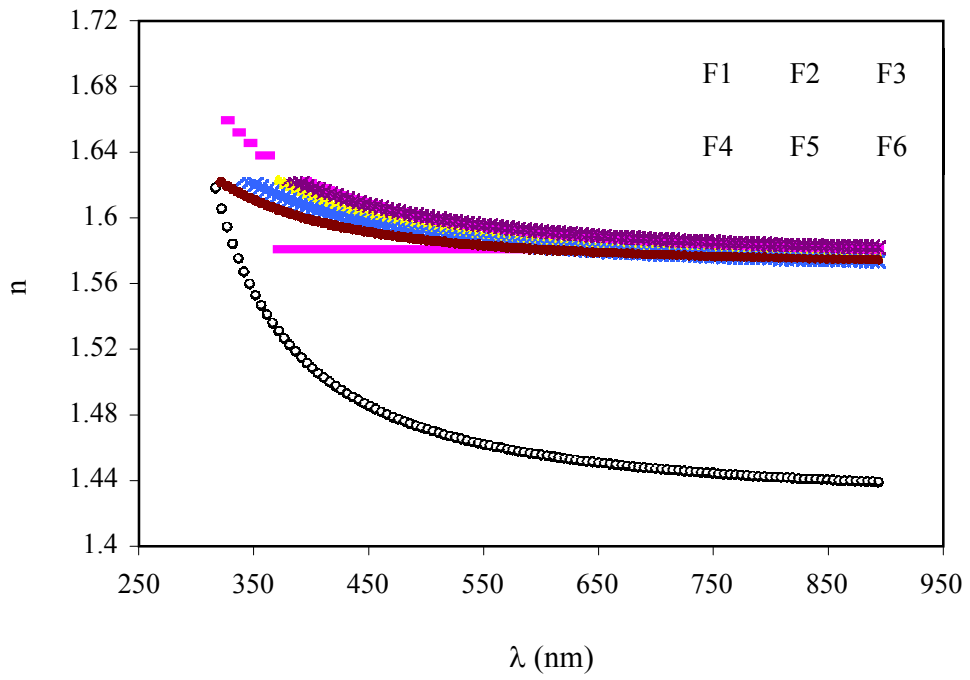
Şekil 4.53. F4 camının kırılma indisi spektrumu.



Şekil 4.54. F5 camının kırılma indisi spektrumu.



Şekil 4.55. F6 camının kırılma indisi spektrumu.



Şekil 4.56. Tüm camların kırılma indisi spektrumlarının karşılaştırılması.

Spektrumlar incelendiğinde, uzun dalgalarda camlardaki kırılma indisi değişimlerinin hemen hemen sabit ve benzer formda olduğu görülmektedir. Tüm camların kırılma indisi değerleri dalgalı arttıkça azalmaktadır ve taban cama yapılan katkı kırılma indisini oldukça artırmaktadır. Taban camın UV ve IR bölgedeki kırılma indisi değerleri büyük farklılık gösterirken (~1.68-1.45), katkılı camların bu bölgelerdeki kırılma indisi değerleri taban cama kıyasla birbirine daha yakındır (~1.66-1.58). Sabit bir dalgalı (590 nm) tüm camların kırılma indisi değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Tüm camların 590 nm’deki kırılma indisi değerleri

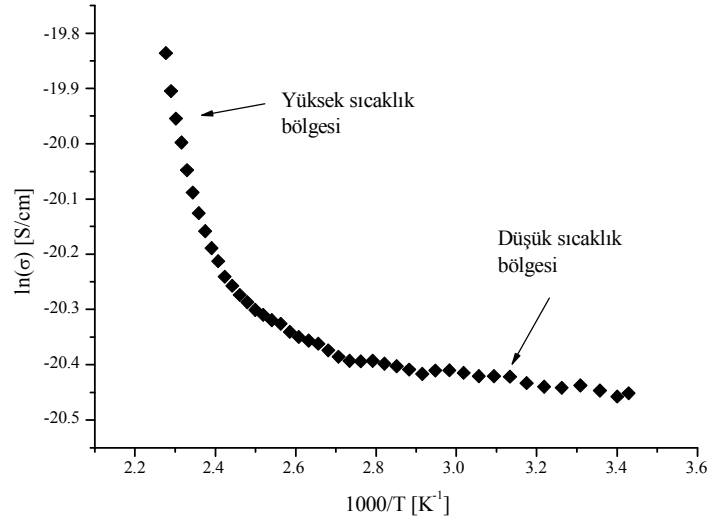
Numune Kodu	Kırılma İndisi (590 nm’de)
F1	1.456
F2	1.591
F3	1.586
F4	1.583
F5	1.592
F6	1.580

Çizelge 4.2’den de anlaşıldığı üzere kırılma indisi en düşük cam F1 camı iken, kırılma indisi en yüksek cam %20 CoO katkılı F2 camıdır. V₂O₅’in katkı oranının değişmesi camların kırılma indisi değerini neredeyse değiştirmezken, CuO’ün katkı miktarı arttıkça kırılma indisi değeri düşmektedir.

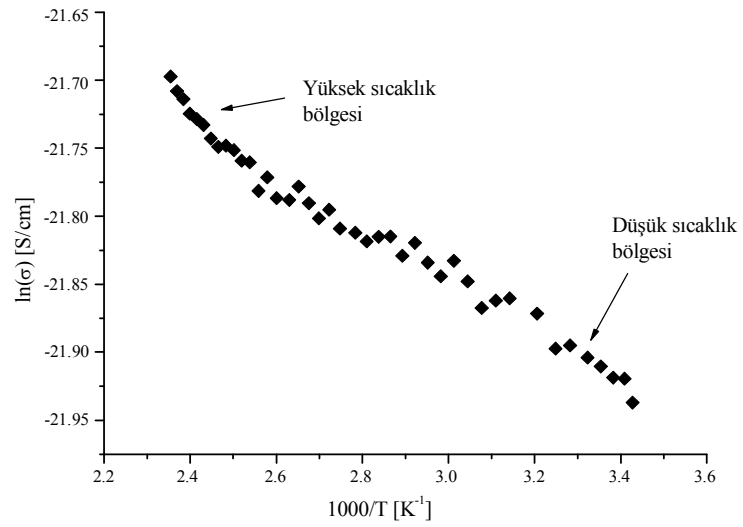
4.4. Elektriksel Özellikler

Bu bölümde hazırlanan camların iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir. Bu çalışmada incelenen camların $\ln\sigma < 10^3/T$ grafikleri Şekil 4.44-4.49’da gösterilmiştir. Bu grafiklerden faydalanarak, denklem 1.20 kullanılarak,

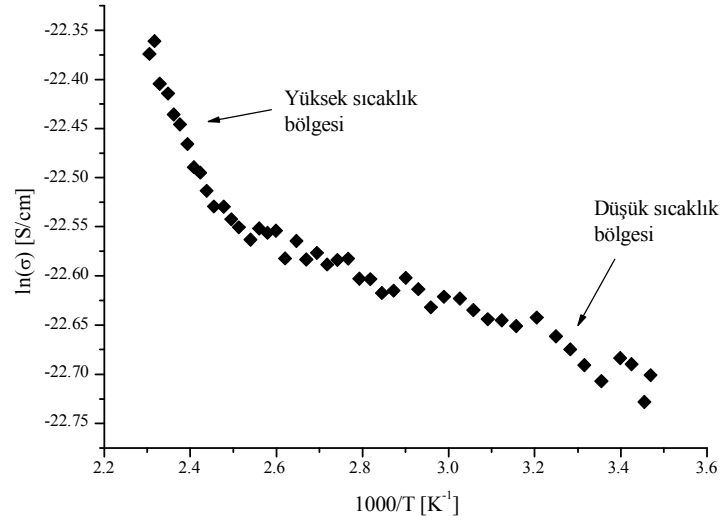
her bir cam için düşük ve yüksek sıcaklıklarda aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır (Çizelge 4.3).



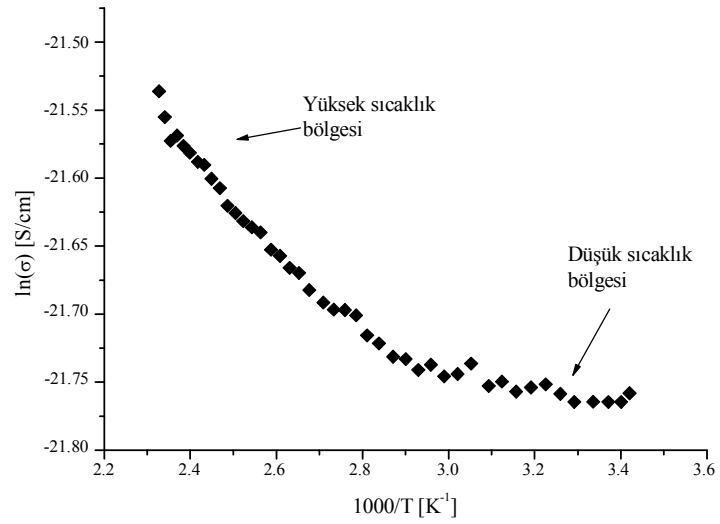
Şekil 4.57. F1 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.



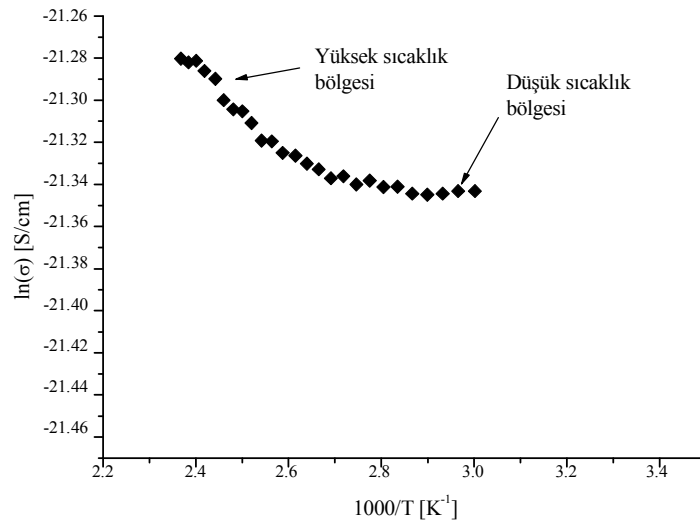
Şekil 4.58. F2 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.



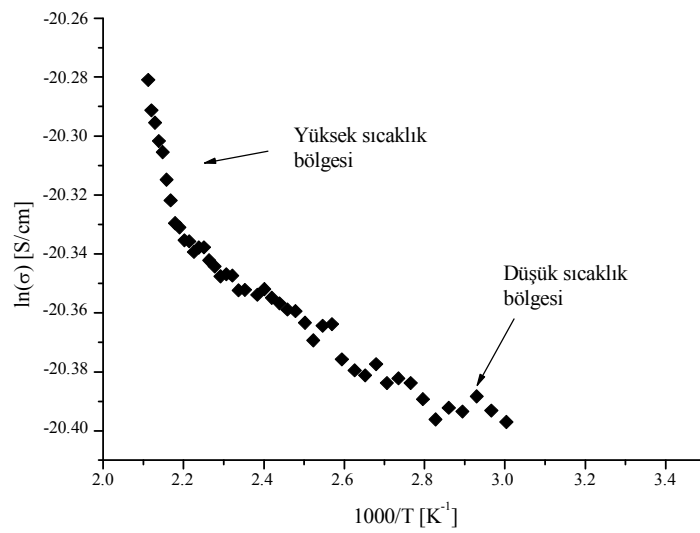
Şekil 4.59. F3 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.



Şekil 4.60. F4 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.



Şekil 4.61. F5 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.



Şekil 4.62. F6 camının $\ln\sigma < 10^3/T$ değişim grafiği.

Tüm numunelerde sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik artmaktadır. Şekil 4.57, Şekil 4.60 ve Şekil 4.61'den görüldüğü gibi F1, F4 ve F5 camlarında düşük sıcaklık bölgesinde, sıcaklıkla elektriksel iletkenlik yavaş bir şekilde artarken; yüksek sıcaklık bölgesinde hızlı bir şekilde artmaktadır. Şekil 4.58, Şekil 4.59 ve Şekil 4.62'den görüldüğü gibi de F2, F3 ve F6 camlarının elektriksel iletkenliğinin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerindeki artış miktarı benzer davranış sergilemektedir. Üç camda da elektriksel iletkenlik sıcaklıkla hızlı bir şekilde artmaktadır.

Çizelge 4.3. Tüm camların düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri.

<i>Numune kodu</i>	<i>Düşük sıcaklık bölgesinde Aktivasyon enerjisi</i> $E_a(\text{meV})$	<i>Yüksek sıcaklık bölgesinde Aktivasyon enerjisi</i> $E_a(\text{meV})$
F1	9.9	231.5
F2	14.9	38.0
F3	14	78.3
F4	5.2	28.2
F5	2.1	17.0
F6	7.0	60.2

Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi, elde edilen siyah camın (F2) aktivasyon enerjisi, taban (F1) camına göre düşük sıcaklık bölgesinde daha yüksekken, yüksek sıcaklık bölgesinde daha düşüktür. Her iki bölgede de, katılan V_2O_5 miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi azalırken [Gandhi, et.al., 2009, article in press, Sindhu, 2007, Shash, 2004] katılan CuO miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi artmaktadır.

Çizelge 4.4'te sabit bir sıcaklıkta (100 C°) tüm camların elektriksel iletkenliklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Hazırlanan numunelerin tamamının elektriksel iletkenlik değerleri incelendiğinde, taban cama %20 CoO katkılı olduğunda elektriksel iletkenliğin düştüğü görülür. Siyah cama % 0.5 V₂O₅ katkılanarak elde edilen F3 camının elektriksel iletkenliği siyah camdan düşükken, % 1 V₂O₅ katkılanarak elde edilen F4 camının elektriksel iletkenliği siyah camdan daha yüksektir. Yani katkılanan V₂O₅ miktarı arttıkça elektriksel iletkenlik de artmıştır. Elektriksel iletkenliği en düşük olan cam F3 camı iken, iletkenliği en yüksek olan cam %1 CuO katkılı olan F6 camıdır. CuO'nun katkı miktarı arttıkça elektriksel iletkenlik oldukça artmıştır.

Çizelge 4.4. Tüm camların 100 °C'deki elektriksel iletkenlik değerleri

<i>Numune Kodu</i>	<i>Elektriksel iletkenlik, σ (S/cm) (100 °C'de)</i>
F1	$1.39.10^{-9}$
F2	$3.45.10^{-10}$
F3	$1.60.10^{-10}$
F4	$3.87.10^{-10}$
F5	$5.42.10^{-10}$
F6	$1.41.10^{-09}$

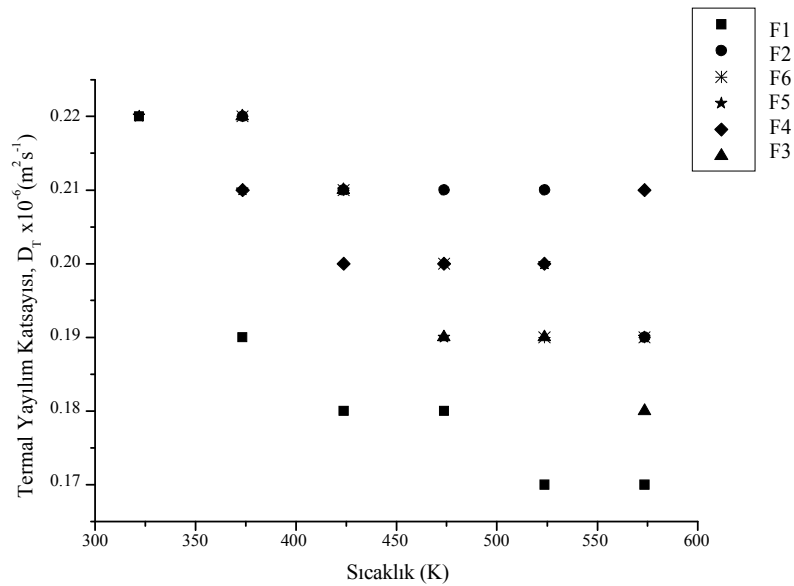
4.5. Termal Özellikler

Hazırlanan camların termal iletkenliklerini denklem 1.30'dan yararlanarak hesaplayabilmek için, her bir cam numunenin 320-620K sıcaklık aralığında termal yayılım katsayısı, ısı kapasitesi değerleri ve oda sıcaklığında yoğunlukları ölçülmüştür.

Tüm numunelerin belirtilen sıcaklık aralıklarındaki termal yayılım katsayısı ve ısı kapasitesi değerleri sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da gösterilmiş. Termal yayılım katsayılarının sıcaklığa göre değişim grafiği Şekil 4.63'te, ısı kapasitelerinin sıcaklığa göre değişim grafiği ise Şekil 4.64'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda termal yayılım katsayısı değerleri.

F1		F2		F3		F4		F5		F6	
T(K)	$D_T \times 10^6$ ($m^2 s^{-1}$)	T(K)	$D_T \times 10^6$ ($m^2 s^{-1}$)	T(K)	$D_T \times 10^6$ ($m^2 s^{-1}$)	T(K)	$D_T \times 10^6$ ($m^2 s^{-1}$)	T(K)	$D_T \times 10^6$ ($m^2 s^{-1}$)	T(K)	$D_T \times 10^6$ ($m^2 s^{-1}$)
321.75	0.22	321.75	0.23	321.75	0.23	321.85	0.23	321.95	0.22	321.85	0.24
373.35	0.19	373.35	0.22	373.25	0.22	373.35	0.21	373.35	0.21	373.35	0.22
423.75	0.18	423.65	0.21	423.65	0.21	423.75	0.2	423.65	0.21	423.75	0.21
473.75	0.18	473.75	0.21	473.75	0.19	473.75	0.2	473.65	0.19	473.75	0.2
523.65	0.17	523.75	0.21	523.65	0.19	523.65	0.2	523.75	0.2	523.65	0.19
573.55	0.17	573.65	0.19	573.55	0.18	573.45	0.21	573.35	0.19	573.55	0.19
		623.55	0.18	623.25	0.19	623.45	0.18	623.35	0.19	623.45	0.18

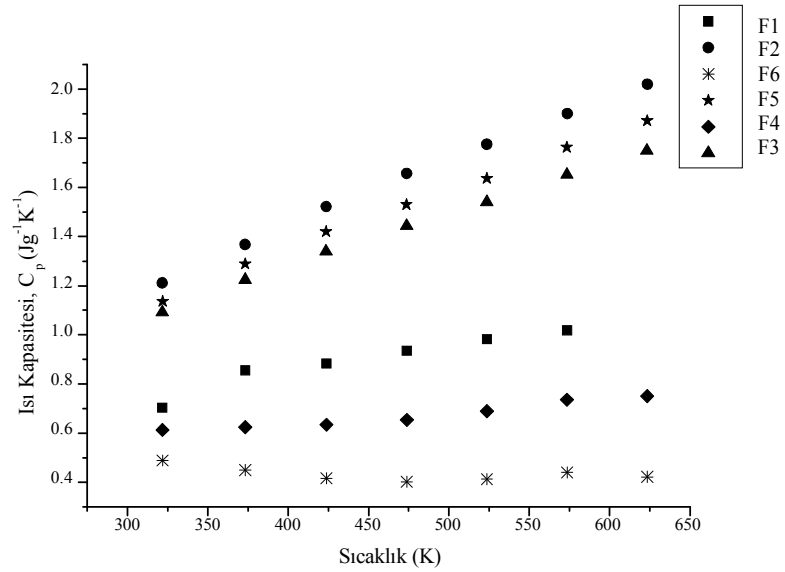


Şekil 4.63. Camların termal yayılım katsayılarının sıcaklığa göre değişim grafiği.

Şekil 4.63'den görüldüğü numunelerin termal yayılım katsayıları sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Çoğu sıcaklıkta taban cam dışındaki katkılı camların termal yayılım katsayıları aynı değeri alabilmektedir. Termal yayılım katsayısı en düşük olan cam katkısız olan F1 camıdır. Yüksek sıcaklıklarda termal yayılım katsayısı en yüksek olan cam F2 camı iken, düşük sıcaklıklarda F2, F3 ve F6 camları aynı yüksek değerleri almaktadır.

Çizelge 4.6. Hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda ısı kapasitesi değerleri.

F1		F2		F3		F4		F5		F6	
T(K)	C_p ($Jg^{-1}K^{-1}$)	T(K)	C_p ($Jg^{-1}K^{-1}$)	T(K)	C_p ($Jg^{-1}K^{-1}$)	T(K)	C_p ($Jg^{-1}K^{-1}$)	T(K)	C_p ($Jg^{-1}K^{-1}$)	T(K)	C_p ($Jg^{-1}K^{-1}$)
321.75	0.70299	321.75	1.21081	321.75	1.09119	321.85	0.6128	321.95	1.13612	321.85	0.48885
373.35	0.8552	373.35	1.36707	373.25	1.22383	373.35	0.62452	373.35	1.28783	373.35	0.4498
423.75	0.88222	423.65	1.52125	423.65	1.33943	423.75	0.63466	423.65	1.41967	423.75	0.41607
473.75	0.93488	473.75	1.656	473.75	1.44343	473.75	0.65368	473.65	1.52988	473.75	0.40209
523.65	0.98155	523.75	1.77447	523.65	1.54031	523.65	0.68872	523.75	1.63638	523.65	0.41212
573.55	1.01804	573.65	1.90049	573.55	1.65197	573.45	0.73597	573.35	1.76195	573.55	0.44025
		623.55	2.01958	623.25	1.74973	623.45	0.75043	623.35	1.87181	623.45	0.42164



Şekil 4.64. Camların ısı kapasitelerinin sıcaklığa göre değişim grafiği.

Şekil 4.64 incelendiğinde sıcaklık arttıkça F6 camı dışında ısı kapasitesi değerlerinin arttığı görülür. F6 camının C_p değeri sıcaklık değişiminden çok etkilenmemektedir. Isı kapasitesi değeri en düşük olan cam F6 camı iken; en yüksek ısı kapasitesine sahip cam F2 camıdır.

Archimedes kanunu ile bulunan yoğunluk değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Tüm camların yoğunluk değerleri.

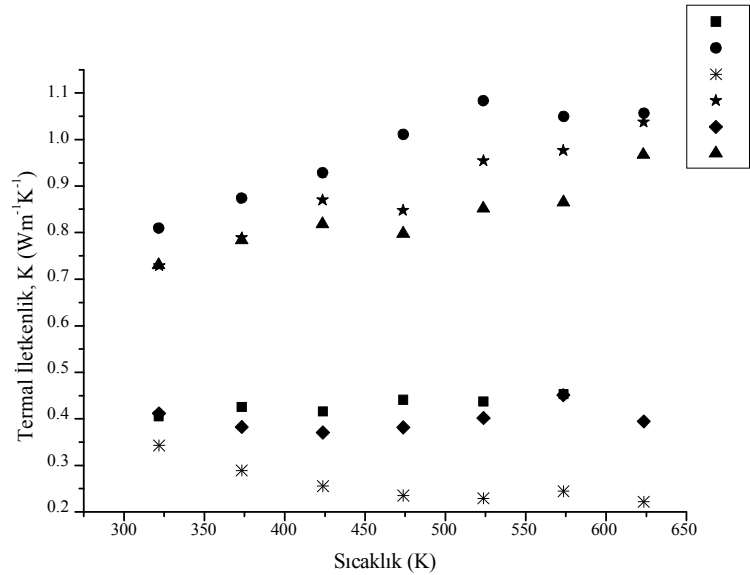
Numune Kodu	Yoğunluk (g/cm^3)
F1	2.619
F2	2.906
F3	2.910
F4	2.917
F5	2.916
F6	2.924

En düşük yoğunluklu cam F1 camı iken, en yüksek yoğunluklu cam F6 camıdır. Cama yapılan katkı miktarı arttıkça yoğunluk artmıştır. CuO geçiş elementi V_2O_5 'e göre cam yoğunluğunu daha fazla arttırmıştır.

Denklem 1.30 sayesinde termal iletkenlikler hesaplandıktan sonra, bulunan iletkenlik değerleri Çizelge 4.8'de gösterilmiştir ve sıcaklığa karşı iletkenlik grafiği Şekil 4.65'de verilmektedir.

Çizelge 4.8. Hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda termal iletkenlik değerleri.

F1		F2		F3		F4		F5		F6	
T(K)	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)	T(K)	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)	T(K)	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)	T(K)	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)	T(K)	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)	T(K)	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)
321.75	0.40505	321.75	0.80928	321.75	0.73033	321.85	0.41113	321.95	0.72884	321.85	0.34306
373.35	0.42556	373.35	0.874	373.25	0.7835	373.35	0.38256	373.35	0.78862	373.35	0.28935
423.75	0.4159	423.65	0.92836	423.65	0.81853	423.75	0.37026	423.65	0.86935	423.75	0.25548
473.75	0.44072	473.75	1.01059	473.75	0.79807	473.75	0.38136	473.65	0.84761	473.75	0.23514
523.65	0.43702	523.75	1.08289	523.65	0.85164	523.65	0.4018	523.75	0.95434	523.65	0.22896
573.55	0.45326	573.65	1.04934	573.55	0.8653	573.45	0.45083	573.35	0.97619	573.55	0.24459
		623.55	1.0564	623.25	0.96743	623.45	0.39402	623.35	1.03706	623.45	0.22192



Şekil 4.65. Camların termal iletkenliklerinin sıcaklığa göre değişim grafiği.

Şekil 4.65'den anlaşıldığı gibi termal iletkenliği en yüksek olan cam F2 camı iken, iletkenliği en düşük cam F6 camıdır. Taban cama yapılan %20 CoO katkısı termal iletkenliği artırmıştır. Siyah cama yapılan CuO ve V₂O₅ geçiş elementlerinin katkı miktarı arttıkça termal iletkenlik azalmaktadır.

Termal iletkenliklerin sıcaklığa göre değişimini incelediğimizde, F1 ve F4 camının termal iletkenliği sıcaklığa göre neredeyse değişmezken, F2, F3 ve F5 camlarının termal iletkenliği sıcaklık arttıkça artmakta (*Pohl, 2006*), F6 camının termal iletkenliği ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda F3 ve F5 arasındaki iletkenlik değerleri birbirine yakınken, sıcaklık arttıkça bu değer farkı artmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Camın günlük yaşantımızdaki varlığına öylesine alışmışızdır ki, bizim için ne kadar önemli ve yararlı olduğunun çoğu kez farkına varamayız. Ancak insanlar camı ilk kez keşfettiklerinde bu maddenin çok değerli bir gereç olduğunu algılamakta gecikmediler. O çağlardan bu yana insanlar cam yapımı ve kullanımı konusunda pek çok çalışmalar yaptılar. Artık cam; gerek teknolojik, gerek bilimsel, gerekse günlük yaşantımızda vazgeçilmez bir maddedir. Özellikle geçiş metal iyonları içeren oksit camlar, yarıiletken davranışları ve önemli uygulamalarından dolayı özel ilgiye sahiptirler. Bu camlar, anahtarlama işlemleri ve elektrokromik özellikler gibi bir çok fiziksel özellikler de sergilerler.

Bu çalışmada özellikle son yıllarda optik veri transferi, bulgulama, algılama ve lazer teknolojilerinde önemi giderek artan fosfat cam yapısı hazırlanmıştır. Güneş kolektörlerinde ve siyah camın uygulanabileceği diğer alanlarda kullanılabilirliğinin araştırılması için siyah cam yapımı amaçlanmıştır. Çalışmamızda siyah cam yapımı için CoO geçiş elementi kullanılmıştır. %60 P₂O₅ + %20 Na₂O + %18 CaO + %2 Al₂O₃ oranında bir taban cam hazırlanmış, bu taban cama %20 oranında CoO katkılanarak siyah cam elde edilmiştir. Bu siyah cama da ayrı ayrı ikişer farklı oranda V₂O₅ ve CuO katkılanarak toplamda 6 adet cam elde edilmiştir. Bu camların hazırlanmasında ekonomik ve kullanışlı bir yöntem olan erime-söndürme tekniği kullanılmıştır.

Hazırlanan camların yapısal özelliklerinin incelenmesi için XRD desenlerinden yararlanılmıştır. XRD desenlerinde kristal yapıya rastlanmayıp, amorf yapıda oldukları gözlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyin homojen olmadığı gözlenmiştir. EDX spektrumlarından yüksek orandaki CoO'nin yüzey yapısını iyileştirdiği, V₂O₅ katkısı arttığında yüzey homojenliği bozulurken, CuO katkısı arttığında yüzey homojenliğinin arttığı gözlenmiştir.

değeri azalmaktadır. 590 nm'deki dalgalıboylarının 1.456-1.591 arasında değiştiği gözlenmiştir. En düşük kırılma indisine sahip cam katkısız F1 camı ve en yüksek kırılma indisine sahip cam %20 CoO katkılı F2 camıdır. V₂O₅'in katkı oranının değişmesi camların kırılma indisi değerini neredeyse değiştirmezken, CuO'in katkı miktarı arttıkça kırılma indisi değeri düşmektedir. F2 camında bağlanmamış oksijenlerin yani anyonların fazlalığının polarlanmayı artırdığını ve böylece kırılma indisinin arttığını düşünmekteyiz. F2 camına yapılan katkılar bağlanmamış oksijen sayısını düşürmüş ve kırılma indisi düşmüştür.

Camların hem elektriksel, hem de termal özellikleri ile teknolojik uygulamalar arasındaki ilişki büyük öneme sahiptir. Geçiş metal iyonu içeren oksit camların iletkenlik değerleri ise özel bir ilgi görmektedir. Bu çalışmada oluşturulan camların elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa göre değişimi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça tüm numunelerin elektriksel iletkenlikleri artmaktadır. Sabit bir sıcaklıktaki (100 C^o) iletkenlikler incelendiğinde değerlerin 1.60.10⁻¹⁰-1.41.10⁻⁹ S/cm arasında değiştiği görülmüştür. Elektriksel iletkenliği en yüksek olan cam %1 CuO katkılı F6 camı iken, en düşük iletkenliğe sahip cam % 0.5 V₂O₅ katkılanmış olan F3 camıdır. şeffaf olan taban cama %20 CoO katkısı elektriksel iletkenliği azaltmıştır. Ancak bu camın iletkenliği bile literatürde incelenen bir çok camdan daha yüksek değere sahiptir. Ayrıca bu siyah camın üzerine katkılanan V₂O₅ ve CuO'nun konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlik değerleri artmıştır. Bu sebeple iletim mekanizmasında elektronik iletkenliğin rol oynadığı söylenebilir.

Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa karşı değişim grafiğinden yararlanılarak hem yüksek sıcaklık, hem de düşük sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi değerleri 2.1 – 14.9 meV arasında değişirken, yüksek sıcaklık bölgesinde 17.0 – 231.5 meV arasında değişmektedir. Düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjisinin CoO konsantrasyonuna bağlılığı farklılık göstermektedir. Ancak her iki bölgede de, katkılanan V₂O₅ miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi azalırken; katkılanan CuO miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi artmaktadır.

Tüm camların sıcaklığa bağlı termal yayılım katsayıları ölçülmüştür. Sıcaklık arttıkça termal yayılım katsayısı azalmaktadır. Camların termal yayılım katsayıları 321K sıcaklığında $0.22 \cdot 10^{-6}$ - $0.24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ arasında değişirken; 573K'de $0.17 \cdot 10^{-6}$ - $0.19 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ arasında değişmektedir. Termal yayılım katsayısı en düşük olan cam F1 camıdır ve bu cama yapılan geçiş metal oksit katkısı termal yayılımı artırmıştır. Düşük sıcaklıklarda F2, F3 ve F6 camları aynı değerleri alabilmektedir.

F6 camı dışındaki camların ısı kapasitesi değerleri sıcaklıkla artmaktadır ve 321K sıcaklığında 0.489 - $1.210 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ arasında değişirken; 573K'de 0.440 - $0.1900 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ arasında değişmektedir. En yüksek ısı kapasitesine sahip cam F2 camı iken, en düşük ısı kapasitesine sahip cam F6 camıdır.

Hazırlanan camların yoğunlukları Archimedes kanunu ile bulunmuştur. En düşük yoğunluğa sahip cam F1 camıdır ve bu cama yapılan her katkı yoğunluğu artırmıştır. CuO geçiş elementi V_2O_5 'e göre cam yoğunluğunu daha fazla arttırmıştır. Bunun sonucunda en yüksek yoğunluğa sahip cam F6 camı olarak tespit edilmiştir.

Ölçülen ısı kapasitesi, termal yayılım katsayısı ve yoğunluk değerlerinden, tüm camların sıcaklığa bağlı termal iletkenlik katsayıları hesaplanmıştır. F1 ve F4 camının termal iletkenliği sıcaklığa göre neredeyse değişmezken, F2, F3 ve F5 camlarının termal iletkenliği sıcaklık arttıkça artmakta, F6 camının termal iletkenliği ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça fonon-fonon çarpışması artar ve böylece fononların ortalama serbest yolu azalır. Bu da termal iletkenlikte azalmaya yol açar. Genelde fonon-fonon saçılması ve fonon-safsızlık saçılmaları termal iletkenlikte baskın mekanizmalardır (Kim, et.al, 2006). Bizim ölçümlerimizde sıcaklık artışıyla termal iletkenlik değeri azalan numune %1 CuO katkılı F6 camıdır. CuO'in fazla katkısı safsızlık rolü üstlenmiştir. %1 V_2O_5 katkılı camda ise böyle bir durum gözlenmediğinden V_2O_5 'in safsızlık olmadan yapıya girdiği düşünülmektedir.

Termal iletkenlik değerleri 321K sıcaklığında 0.343-0.809 $Wm^{-1}K^{-1}$ arasında değişirken; 573K'de 0.244-1.05 $Wm^{-1}K^{-1}$ arasında değişmektedir. Numuneler arasında termal iletkenliği en yüksek olan cam %20 CoO katkılı F2 camıdır. Bunu sırasıyla F5, F3, F1, F4 ve F6 camları izler. % 0.5 CuO katkılı F5 camı %1 CuO katkılı F6 camından daha iletkendir. Aynı şekilde % 0.5 V_2O_5 katkılı F3 camı %1 V_2O_5 katkılı F4 camından daha iletkendir. Yani katkı miktarı arttıkça termal iletkenlik düşmüştür. CuO ve V_2O_5 geçiş elementlerinin iletkenliğe katkısını kıyaslayacak olursak, %0.5 CuO katkısı %0.5 V_2O_5 katkısına göre daha iletken bir cam oluştururken, %1 CuO katkısı %1 V_2O_5 katkısına göre daha düşük iletkenlikte bir cam oluşturur. Buradan da yine %1 V_2O_5 katkısının safsızlık olmadığı, yapıya girdiği yorumunu yapabiliriz.

Üretilen camların özelliklerini kıyaslayacak olursak, F2 camında %20 CoO katkısı sayesinde ışığın büyük bir kısmını soğuran cam üretilmiştir, ancak bu camda aşırı katkılama nedeniyle elektriksel iletkenlik azalmıştır. Hem ışık absorplanmasının, hem de elektriksel iletimin yüksek olması istendiği durumlarda %1 CuO katkılı F6 camı kullanılmalıdır. Bunun yanı sıra, termal iletkenliğin önemli olduğu durumlarda F6 camının kullanılması önerilmez. Çünkü bu camın termal iletkenliği düşüktür ve sıcaklık arttıkça termal iletkenlik değeri azalmaktadır. Hem ışık absorplanmasının, hem de termal iletimin yüksek olması istendiği durumlarda F2 camının kullanılması önerilir. Ayrıca F2 camının termal iletimi sıcaklıkla artmaktadır. Yani ışığı absorplayarak, yüksek sıcaklıkta termal iletimi yüksek olan bu cam güneş kollektörlerinde kullanmak için uygundur. F2 den sonra termal iletkenliği yüksek olan cam, %0.5 CuO katkılı F5 camıdır. Ayrıca bu camın elektriksel iletkenliği de hazırlanan 4 cama göre yüksektir. Bu sebeptendir ki, hem elektriksel ve termal iletkenliğin hem de ışık absorplanmasının önemli olduğu uygulamalarda F5 camının kullanılması önerilmektedir. Optik özelliklerin incelenmesi sonucu da F5 camının yarıiletken özellik sergilediği görülmektedir.

Sonuçta, bu çalışmada teknolojik ve bilimsel açıdan oldukça önemli olan fosfat camı hazırlanarak, geçiş metal oksitlerinin ilavesiyle literatürde

bulunmayan 6 adet cam üretilmiştir. Bu camların yapısal, yüzeysel, optik, elektriksel ve termal özellikleri incelenerek farklı uygulamalar için kullanılabilir cam yapıları oluşturulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen bilgiler ışığında, ileriki çalışmalarda teknolojinin hizmetine sunulmak üzere özel camların üretilmesi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdel-Wahab F., Aziz M.S., Mostafa A.G., Ahmed E.M, 2006, Materials Science and Engineering B, 134, 1–8

Abe Y., Li G., Nogami M., Kasuga T., 1996, Journal of Electrochem. Soc., 143, 144

Adair, R., Chase, L.L., Payne, S.A., 1987, J. Opt. Soc. Amer. B, 4, 875.

Akyüz, İ., 2005, CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

Al-Ani, S.K.J., Higazy, A.A., 1991, Jour. Mat. Sci., 26, 3670.

Anderson G.W., Luehrs W.D, J.Appl.Phys. 39 (1969) 1634

Askeland, D. R., 1998, Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, (Çev. M. Erdoğan), Cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, 712 s.

Avogadro A., Dworkin A., Ferloni P., Ghelfenstein M., Magistris A., Szwarc H., Toscani S., J. Non-Cryst. Solids, 58 (1983) 179.

Aybek, A.Ş., 1996, Zn (In₂S₃)S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 102 s.

Azumi, T., Takahaski, Y., 1981, Rev. Sci. Instr., Vol. 52, 1411-1413

Azzam, R.M.A, Bashara, N.M., 1977, Ellisometry and Polarized Light, North-Holland, Amsterdam.

Baldwin, C. M., Almeida, R. M., Mackenzie J. D., 1981, J. Non-Cryst. Solids, 43, 309

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Balta, P. and Balta, E., 1976, Introduction to Physical Chemistry of Vitrous State, Abacus Press, England

Bilgin, V., 2003, ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

Boling, N.L., Glass, A.J., Owyong, A., 1978, J. Quantum Electron, 14, 601.

Borrelli, N.F., Aitken, B.G., Newhouse, M.A., 1995, Journal of Non-Crytalline Solids, 185, 109.

Brill, R., 1930, Z. Kristaligr., 75, 217

Blakemore, J. S., 1969, Solid State Physics, W. B. Saunders Company, USA, 391p.

Cape, J. A., Lehman, G. W., 1963, J. Appl. Phys. ,Vol. 34, 1909-1913

Chahine, A., Et-tabirou, M., Elbenaissi, M., Haddad, M., Pascal, J.L., 2004, Materials Chemistry and Physics, 84, 341–347

Chaudhry M.A, Bilal S., 1995, Materials Chemistry and Physics 41, 299-301

Chen H. S., Turnbull D., Journal of Chemistry Physics, 48 (1968) 2560

Cohen, M. L., and Chelikowsky, J. R., 1988, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, USA, 264 p.

Cowan, R. D., 1963, J. Appl. Phys., Vol. 34, 926-929

Cullity, B. D., 1966, X-ışınlarının Difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 546 s.

Dalton, R.H., Nordberg, M.E., 1941, US Patent, 2 239 551, Nisan 21

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Dietzel, A. Z., 1942, Elektrochemistry, 48, 9-23

Dimitrov, V., Saka, S., 1996, Journal of Apply. Phys., 79 (3), 1736

Donggang, R., Hairui, X., Shangqian, S., Zongcheng, L., Wenwei, G. and Huaijin, Z., 2006, Thermal Conductivity of BaWO₄ Single Crystal, Materials Science and Engineering, 130, 206-209

Doremus R.H., 1994, Glass Science, John Wiley and Sons, New York.

Drude P., Ann. Phys., 32 (1887) 584; Ann. Phys., 34 (1888) 489.

Eucken, A., 1911, Ann. D. Physics (4), 34, 185.

Gandhi, Y., Venkatramaiah, N., Ravi Kumar, V., Veeraiah, N., 2009, Physica B, Article in press

Ghosh A., 1990, Phys. Rev. B, 42, 5665.

Goldstein, J. I. and Yakowitz, H., 1975, Practical Scanning Elektron Microscopy, Plenum Pres, New York, 582 p.

Goldstein, J. I., Roring, A. D., Newbury, D. E., Lyman, C. E., Echlin, P., Fiori, C., Joy D. C. and Lifshin E., 1992, Scanning Elektron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Pres, New York and London, 820 p.

Greaves, G. N., Negeai, K. L., 1995, Reconciling Ionic-transport Properties With Atomic Structure in Oxide Glasses, Phys. Rev. B 52, 6358 - 6380

Gündüz, T., 1990, İnrümentel Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara

Haines P.J.et al., 1995, Thermal methods of analysis: principles, applications and Problems, Blackie Academic & Professionals, London

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Hammond, C., 1997, The Basics of Crystallography and Diffraction, School of Materials, University of Leeds, 249 p.

Harper C.A., 2001, Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds, ISBN 0-07-026712-X, McGraw-Hill, New York

Hirao K., Soga N., Kunugi M., J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979) 570.

Hlavac J., 1983, The Technology of Glass and Ceramics, Elsevier.

Hogarth, C.A., Hosseini, A.A., 1983, Jour. Mater. Sci., 18, 2697.

Hoppe, U., Walter, G., Kranold R. ve Stachel, D., 2000, Journal of Non-Crystalline Solids, Volumes 263-264

Höhne G., Hemminger W. and Flammersheim H.J., 1996, Differential Scanning Calorimetry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-59012-9

Huang J., Gupta P.K., J. Non-Cryst. Solids 139 (1992) 239.

Hurley, M., 1993, Chemistry principles and Reactions, Saunders Collage Pub., New York.

Hyde, J.F., 1942, US Patent, 2 272 342, Şubat 10

Inaba S., Oda S., Morinaga K., Journal of Non-Crystalline Solids, 306 (2002) 42–49

Inaba S., Oda S., Morinaga K., Journal of Non-Crystalline Solids 325 (2003) 258–266

Khan Z.H., Zulfequar M., Ilyas M., Husain M., Begum Kh.S., 2002, Curr. Appl. Phys. Vol.2, No. 167.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Khiminets V.V., Baranova L.P., Bazhan V.I., Kozich L.I., Chepur D.V., 1982, Proceedings of the Conference on “Amorphous Semiconductors-82,” Bucharest, Romania, p. 114 (in Russian).

Kılıç, G., 2000, Işık Filtreleri ve Filtrelerden Geçen Işığın Özellikleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

Kılıç, G., 2006, Değişik Bileşenli Camların Hazırlanması, Fiziksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

Kim, S., Joung C., Kim H, Lee Y, Ryu H, Sohn D, Kim D, Journal of Nuclear Materials, 352 (2006) 151–156

Kittel, C. 1948, Physical Review, 75, 6.

Kittel, C., Kroemer H., 1980, Thermo Physics (San Francisco: W. H. Freeman), sf: 389

Kocabağ, D., 2000, Cam Fırınları: Malzemeler, Teknolojiler, Prosesler, ETAM AŞ., Matbaa Tesisleri, Eskişehir

Kocabağ D., 2002, Cam Kimyası, Özellikleri, Uygulaması, Birsen Yayınevi

Kordes, E., Nieder, R., 1968, Glastech. Ber. 41, 41.

Kosuge T., Benino Y., Dimitrov V., Sato R., Komatsu T., Journal of Non-Crystalline Solids 242 (1998) 154±164

Kreidl, N.J., 1974, The Handbook of Glass Manufacture, Edt. F. V. Tooley, Books for Industry Inc., V.2, s. 957-997.

Kurkijan, C.R ve Prindle, W.R, 1998, Perspectives on the History of Glass Composition, J.Amer.Ceram.Soc., 81[4], 795-813

Lines, M.E., 1991, Phys. Rev. B, 43, 601.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Lukic S.R., Skuban S.J., Skuban F., Petrovic D.M., Tver'yanovich A.S., 2008, Physica B 403, 2578–2583

McKelvey, J.P., 1966, Solid state and semiconductor physics, Harper & Row Ltd., London, 512 p.

Miller, R.C., 1964, Appl. Phys. Lett., 5, 17.

Min, S., Blum, J., A New Laser Flash System for Measurement of the Thermophysical Properties of Solids and Liquids, NETZSCH, Germany

Mott, N.F., 1968, J. Non-Cryst. Solids 1-1.

Mott, N.F., Davis, E.A., 1970, Philos. Mag., 28, 903.

Mott, N.F., Davis, E.A., 1971, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Pres, Oxford, p 237.

Murawski L., Barczyński R.J., 2005, Solid State Ionics, 176, 2145.

Murawski L., Chung C.H., Mackenzie J.D., 1979, J. Non-Cryst. Solids, 32, 91.

Nassau, K., Shiever, J.W., 1975, Amer. Ceram. Soc. Bull., 54, 1004

Ngai, K.L., Greaves, G.N., Moynihan, C.T., 1998, Phys. Rev. Lett., 80-1018

Nogami M., Abe Y., 1997, Phys. Rev., B 55, 12108

Nordberg, M.E., 1943, US Patent, 2 326 059, Ağustos 3.

Paraguay, F., Estrada W.L, Acosta D.R., Andrade, E., Yoshida, M.M., 1999, Thin Solid Films, 350, 192.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P., Abbott, G. L., 1961, J. Appl. Phys., Vol. 32, 1679-1684

Pascoe, K.J., 1978, Properties of materials for Electrical Engineers, John Wiley and Sons, Toronto.

Petrucci, R.H., Harwood, W.S., 1994, Genel Kimya (Ed: Tahsin Uyar), Cilt II, Palme Yayıncılık, Ankara.

Phyllips, J.C., 1996, Rep. Prog. Phys., 59-1133

Pohl R.O., Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006) 3363–3367.

Poulain, M., Poulain, M., Lucas, J., Brun, P., 1975, Mat. Res. Bull., 10, 243

Proulx, P.P., Cormier, G., Capobianco, J.A., Champagnon, B., Bettinelli, M., 1994, J. Phys. Condens. Matter, 6, 275.

Pye, L. D., 1972, The Vitreous State, in Introduction to Glass Science, Plenum Press, New York

Rawson, H., 1967, Inorganic Glass Forming Systems, Academic Press-London

Ray, N.H., Lewis, C.J., Laycock, J.N.C., Robinson, W.D., 1973, Glass Technol. 14 (2), 50

Santic, B., Mogus-Milankovic, A., Day, D.E., 2001, Journal of Non-Crystalline Solids, 296, 65-73

Savage, J. A., Nielsen, S., 1965, Infrared Phys., 5, 197

Savaşkan, T., 1999, Malzeme Bilgisi ve Muayenesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Derya Kitapevi, Trabzon, 285s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Schwarz, R., 1998, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230, 148.

Scher, H., Shlesinger, M.F., Bendler, J.T., 1991, *Phys. Today* (January), 26.

Scherer, G.W., Schultz, P.C., 1983, in *Glass Science and Technology*, Vol. 1, ed. Uhlmann, D.R., Kreidle, N.J., Academic Pres, New York

Schubert M., 2004, *Infrared Ellipsometry and Semiconductor Layer Structures: Phonons, Plasmons and Polaritons*, Springer, Heidelberg.

Seeger, K., 1982, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 462 p.

Shash, N.M., Salman, F.E., Mohamed, A.Z., El-Sharawy, M.G., Bayomi, R.M., 2004, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 881-889.

Shelby, J.E., 2005, *Introduction to Glass Science and Technology*, New York State College of Ceramics at Alfred University, School of Engineering, Alfred, NY, USA.

Sidek, H.A.A., Collier, I.T., Hampton, R.N., Saunders, G.A., Bridge, B., 1989, *Phil. Mag. B* 59, 221.

Silva, R.F., Zaniquelli, M.E.D., 1999, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 247, 248.

Sindhu, S., Sanghi, S., Agarwal, A., Sonam, Seth, V.P., Kishore, N., 2005, *Physica B* 365, 65–75

Sindhu S., Sanghi S., Rani S., Agarwal A., Seth V.P., 2007, *Materials Chemistry and Physics* 107, 236–243

Smith, R.A., 1959, *Semiconductors*, Cambridge University Press, New York, 494 p.

Smith, W. F., 1990, *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill, Inc., USA, 864p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Smyth, H. T., 1972, The Structure of Glass, in “Introduction to Glass Science”, Edts:Pye, L. D., Stevens, H. J., and Lacourse, W. C., Plenum Pres, N.Y.

Sreekanth Chakradhar R.P., Ramesh K.P., Rao J.L., Ramakrishna J., 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 641

Squibbin, J. M. and Moulart, M., 1998, An Effective Way of Determining Annealing Cycles, *Glass Machinery Plant&Accessories*, 2, 85

Stanlery H.E., 1971, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, (New York:OUP), sf: 217.

Streetman, B.G., 1980, Solid State Electronic Devices, Second Edition, Prentice-Hall, Inc., 07632, 461 p.

Şahingöz, R., 1996, Metalik cam üretimi, elektrik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.

Tompkins H.G, McGahan W.A., 1999, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User’s Guide, John Wiley and Sons, Inc., New York.

Tompkins H.G, Irene E. A., Eds, 2005, Handbook of Ellipsometry, William Andrew, New York.

Tong T.W. (Edited by), 1994, Thermal Conductivity 22, ISBN 1-56676-172-7, Technomic Publishing Company, U.S.A

Toplis M.J, Gottsmann J., Knoche R., Dingwell D.B., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 12, pp. 1985–1994, 2001

Tritt T.M., 2004, Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications, ISBN 0-306-48327-0, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York

Tsuchihashi, S., Yano, A., Komatsu, T., Adachi, K., 1966, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 74, 353

Xu Q., Ichikawa K., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18 (1985) L985-L989

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

Urbach, F., 1953, Phys. Rev., 92, 1324.

Vogel, E.M., Weber, M.J., Krol, D.M., 1991, Phys. Chem. Glasses, 32, 231.

Vogel, V., 1985, Chemistry of Glass, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio

Wagner T., Frumar M., Kasap S.O., Journal of Non-Crystalline Solids 256&257(1999) 160±164

Weast, R.C., 1985, Handbook of Chemistry and Physics, 66.ed., CRC Pres, New York

West, A.R., 1995, Solid State Chemistry and its Applications, Wiley, New York.

Wilder, J.A., 1980, J. Non-Cryst. Solids 38–39, 879.

Yamane, M., Asahara, Y., 2000, Glasses for Photonics, Cambridge University, NY, USA.

Yamashita I., Tojo T., Kawaji H., Atake T., Linard Y., Richet P., J. Chem. Thermodynamics 2001, 33, 535–553

Yazıcı D., Fosfin Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007

Zarubin, O. P., 1998, Communication, Phys. Chem.Glasses, 39 (3), 192-4

http://hekabe.kt.dtu.dk/~vigild/2005_04_melitek/dsc.htm

<http://mse.iastate.edu/fileadmin/www.mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>

ÖZGEÇMİŞ

29.01.1977 tarihinde Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Eskişehir’de tamamladı. 1999 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü bölüm birincisi olarak tamamladı. Aynı yıl bu bölümde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2003 yılında “Işık Filtreleri” konulu yüksek lisans tezini tamamladı. Halen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde doktora programına devam etmektedir.