

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 015705 (218-226)
DOI: 10.5578/fmbd.53884

AKU J. Sci. Eng. 17 (2017) 015705 (218-226)

Araştırma Makalesi / Research Article

Geçiş Metal Oksit Katkılı PbCl₂-TeO₂ Camların Yapısal ve Optik İncelenmesi

Miray Çelikbilek Ersundu¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
e-posta: miray@yildiz.edu.tr

Geliş Tarihi: 23.08.2016 ; Kabul Tarihi: 15.03.2017

Özet

Bu çalışmada, iyi doğrusal olmayan optik özellikleri ve yüksek yarı iletkenlik potansiyelleri nedeniyle opto-elektronik uygulamalarda kullanım için elverişli sistemler olan geçiş metal oksit (GMO) katkı tellürit camlar yapısal ve optik açıdan incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, PbCl₂-TeO₂ cam sistemine katkılanılan Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO geçiş metal oksitlerinin camların fiziksel ve yapısal özelliklerine etkisi araştırılmış ve değişen GMO türü ile camların kızılötesi bölge optik geçirgenlik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu amaçla, (2x)GMO-(25-x)PbCl₂-(75-x)TeO₂, x = 0 ve 10 mol% (GMO: Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) sistemine ait camların yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacim, oksijen paketlenme yoğunluğu, ortalama çapraz bağlanma yoğunluğu gibi fiziksel parametreleri belirlenerek camların yapısal özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Geçiş metal oksit katkısının PbCl₂-TeO₂ camların birim hacimdeki bağ sayısını artırarak boşluk hacmini azalttığı ve yapıyı daha sıkı paketlenbilir hale getirdiği belirlenmiştir. Ayrıca FTIR analizleri ile camların kızılötesi bölgedeki geçirgenlik özellikleri incelenmiş ve GMO-PbCl₂-TeO₂ camların yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik ve yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik aralığı değerleri gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Geçiş metal oksit;
PbCl₂-TeO₂; Yapısal özellikler; Kızılötesi geçirgenlik.

Structural and Optical Investigation of Transition Metal Oxide-Doped PbCl₂-TeO₂ Glasses

Abstract

In the present study, structural and optical investigations of transition metal oxide (TMO)-doped tellurite glasses, which are promising glass matrices for opto-electronic applications due to their good non-linear optical properties and high semiconducting behavior, were realized. In the experimental studies, the effect of different transition metal oxides (Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) on physical and structural properties of PbCl₂-TeO₂ glasses were determined and the changes in the infrared transmittance behavior of these glasses were investigated for different TMO-doped samples. For this purpose, physical investigation of glasses in the (2x)GMO-(25-x)PbCl₂-(75-x)TeO₂, x = 0 and 10 mol% (GMO: Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) system was realized by determining the density, molar volume, oxygen molar volume, oxygen packing density, average cross-link density and number of bonds per unit volume values. It was found that the addition of transition metal oxides provide a more tightly packed network by decreasing the excess free volume with increasing the number of bonds per unit volume. Accordingly, the structural changes in the glass network were determined and the infrared transmittance properties of the glasses were evaluated running FTIR analysis. It was also detected that GMO-PbCl₂-TeO₂ glasses show high infrared transmission in a wide infrared range.

Keywords

Transition metal oxide;
PbCl₂-TeO₂; Structural properties; IR transmittance.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Camlar; sahip oldukları yüksek geçirgenlik, iyi mekanik ve kimyasal kararlılık, düşük saçılma sağlayan yüksek homojenlik, kullanım ve işleme kolaylığı gibi pek çok özelliklerinden ötürü opto-

elektronik uygulamalar için ideal malzemelerdir (Lines,1991). Bugüne kadar optik elemanlar ve fiber optikler gibi opto-elektronik uygulamalarda yaygın olarak silika, borat ve fosfat camlar kullanılmış, ancak bu cam sistemlerin kızılötesi bölgedeki sınırlı

geçirgenlikleri, yüksek optik kayıpları ve nadir toprak elementlerinin yapılarındaki düşük çözünürlüğü nedeniyle, günümüzde daha üstün optik özelliklere sahip camlar konusunda yapılan araştırmalar hız kazanmıştır (Bange *et al.* 2013). Bu anlamda kızılötesi bölgedeki uygulamalar için elverişli özellikler sunan camların geliştirilmesi konusunda yapılan araştırmalar, ağır metal oksit esaslı camların silika, borat ve fosfat camlara kıyasla oldukça üstün olduğunu göstermektedir (Kalužný *et al.* 2007).

TeO_2 , Sb_2O_3 ve Bi_2O_3 cam yapıcı ağır metal oksitler olarak bilinmekte olup; diğer cam sistemlere kıyasla sahip oldukları avantajlı özellikleri ile ağır metal oksit esaslı camlar, optik pencereler, prizmalar ve lazer camları gibi optik elemanlarda ve optik fiberler, optik fiber yükselticiler ve lazer fiberler gibi fiber optik uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptir (Kostka *et al.* 2011; Kubliha *et al.* 2011; Lezal *et al.* 2001). Ağır metal oksit esaslı camlar arasında tellürit camlar ise, cam kompozisyonunun çok sayıda bileşenle modifiye edilebilirliği sayesinde nadir toprak elementlerini, yüksek oranda polarize olabildiği iyonları (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Tl^{4+}) ve geçiş metal oksitleri yapılarında yüksek oranda bulundurabilmeleri ile ön plana çıkmakta ve daha iyi doğrusal olmayan optik özellikler sunmaktadır (El-Mallawany,2002; Kostka *et al.* 2011).

Tellürit camlar; yüksek kırılma indisleri (>2), yüksek yalıtkanlık sabitleri, yüksek elektriksel iletkenlikleri, yüksek bant genişlikleri, düşük bant aralığı enerjileri, düşük fonon enerjileri ($\leq 800cm^{-1}$), görünür ve kızılötesi bölgede geniş geçirgenlik aralıkları, üstün mekanik özellikleri, yüksek ısı ve kimyasal kararlılıkları, yüksek korozyon dayanımları, düşük cam geçiş ve ergime sıcaklıkları sayesinde optik fiberler, mikrolensler, veri depolama aygıtları, lazerler, sensörler, optik ekranlar, optik modülatörler ve spektroskopik cihazlar gibi opto-elektronik uygulamalar için uygun malzemelerdir (Ashraf *et al.* 2017; Çelikkbilek *et al.* 2011; Çelikkbilek *et al.* 2013; Çelikkbilek *et al.* 2015; El-Mallawany,2002; Ersundu *et al.* 2011; Ersundu *et al.* 2012; Kavaklıoğlu *et al.* 2015; Terny *et al.* 2016).

Avantajlı optik özelliklerinin yanı sıra, bağ yapısına katılmayan TeO_4 gruplarının eşleşmemiş elektron çiftleri sayesinde diğer cam sistemlere kıyasla daha iyi elektriksel özelliklere sahip olan tellürit camlar, 3 eV seviyesindeki bant aralığı enerjileri ile amorf yarı iletkenler olarak değerlendirilebilir. Ancak tellürit camların iletkenlik özellikleri, sıcaklık, frekans ve basınç faktörlerine ve cam yapısındaki bileşenlerin türüne, miktarına ve alan mukavemetine bağlı olarak değişmektedir (Davis and Mott 1970; Çelikkbilek *et al.* 2015; El-Mallawany,2002).

TeO_2 koşullu bir cam yapıcı olup; tek başına cam yapma kabiliyetine sahip değildir. Bu nedenle, şebeke yapısını modifiye edecek ağır metal oksit, alkali oksit veya halojenür gibi ikinci bir bileşenin (modifiye edici) az miktarda ilavesi ile cam yapmaktadır (El-Mallawany,2002). Bu çalışmada, cam kararlılığını arttırdığı ve yüksek oranda polarize olabilirliği sayesinde elektriksel özellikleri geliştirdiği bilenen $PbCl_2$ (Bošák *et al.* 2013; Kostka *et al.* 2011; Machacek *et al.* 2011) modifiye edici olarak kullanılmış ve ana ikili cam sistem $PbCl_2$ - TeO_2 olarak seçilmiştir. Opto-elektronik uygulamalarda yüksek kullanım potansiyeline sahip $PbCl_2$ - TeO_2 camlar hakkında literatürde çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiş olup; Delimarskii ve Lutsenko (1977) ve Safonov ve Kazakova (1984) tarafından yapılan çalışmalarda $PbCl_2$ - TeO_2 ikili sisteminin faz dengeleri ve cam yapma bileşim aralığı incelenmiştir. Navrátil ve ark. (2000), Ožvoldová ve ark. (2007) ve Kubliha ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmalarda üretim koşullarının $PbCl_2$ - TeO_2 camlarının optik ve elektriksel özelliklerine etkisi incelenmiş, Ležal ve ark. (2002) ve Karamazov ve ark. (2002) ise çalışmalarında $PbCl_2$ - TeO_2 camların optik incelemelerini gerçekleştirmiştir.

Geçiş metal oksit (GMO) ilavesinin camların iletkenlik özelliklerini iyileştirdiği literatürde bilinmektedir. GMO katkılı oksit camların yarı iletken özellikleri hakkındaki ilk çalışma Denton ve ark. (1954) tarafından gerçekleştirilmiş, daha sonra pek çok farklı oksit cam sistem için GMO'lerin elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, cam yapıdaki çok değerlikli

durumlarından dolayı iletkenlik özelliklerini iyileştirme ve camların ışığa duyarlılığını ve doğrusal olmayan optik özelliklerini geliştirme potansiyeli bulunan (Kumar *et al.* 2008; Kumar *et al.* 2009; Moawad *et al.* 2009; Olivia *et al.* 2014; Rajendran *et al.* 2003; Sourı and Elahi 2007) farklı geçiş metal oksitler (Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) cam yapısına üçüncü bileşenler olarak ilave edilmiştir. Literatürde GMO katkılı PbCl₂-TeO₂ camlar hakkında yapılan çalışmalarda yalnızca Sb₂O₃ katkılı camlar incelenmiş olup; bu çalışmalarda PbCl₂-Sb₂O₃-TeO₂ cam sisteminde değişen Sb₂O₃ oranını ve farklı cam hazırlama koşullarının camların optik ve elektriksel özelliklerine etkisi incelenmiştir (Bošák *et al.* 2013; Kalužný *et al.* 2007; Kostka *et al.* 2003; Kostka *et al.* 2011; Machacek *et al.* 2011).

GMO içeren PbCl₂-TeO₂ esaslı ağır metal oksit camların yapısal özellikleri ve farklı GMO'ların bu özelliklere etkisi literatürde bilinmemektedir. Bu çalışmada, GMO türünün (Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) PbCl₂-TeO₂ esaslı camların fiziksel ve yapısal özelliklerine etkisi incelenmiş ve değişen GMO türü ile camların kızılötesi bölge optik geçirgenlik sınırlarında ve geçirgenlik oranlarında meydana gelen değişim tespit edilmiştir. Bu amaçla, (2x)GMO-(25-x)PbCl₂-(75-x)TeO₂, x = 0 ve 10 mol% (GMO: Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) sistemine ait camların yapısal değişimleri hakkında bilgi veren fiziksel özellikleri GMO türüne bağlı olarak incelenerek yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacim, oksijen paketlenme yoğunluğu, ortalama çapraz bağlanma yoğunluğu gibi GMO içeren ağır metal oksit camların literatürde yer almayan fiziksel parametreleri ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca Fourier kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile değişen GMO türünün camların kızılötesi bölge geçirgenliğine etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda, cam numuneler (2x)GMO-(25-x)PbCl₂-(75-x)TeO₂ (GMO: Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) formülü gereğince x = 0 ve 10 mol yüzdelerinde hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda

başlangıç malzemesi olarak, yüksek saflıkta TeO₂ ve PbCl₂ (%99,99 saflıkta, Hichem Chemical PVT LTD) ve Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO (%99,9 saflıkta, Hichem Chemical PVT LTD) tozları kullanılmıştır. Hazırlanan numunelere ait bileşimler, mol yüzdeleri esas alınarak yapılan isimlendirmeleri ile birlikte, Çizelge 1'de verilmiştir.

Hazırlanan 5 gramlık numuneler, hassas terazide (10⁻⁴ g hassasiyette) tartılarak, agat havan içerisinde homojen olarak karıştırıldıktan sonra, SiO₂ tüp içerisinde 800 °C sıcaklıktaki fırında 5 dakika bekletilmiş ve önceden ısıtılmış (200 °C'de 1 saat) pirinç kalıba dökülerek üretilmiştir. Numunelerin çatlamasına neden olabilecek iç gerilmelerin giderilmesi amacıyla kalıba dökülen camlar, önceden 250 °C'ye ısıtılmış etüvde 30 dakika bekletildikten sonra etüv içerisinde kontrollü olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra numuneler zımparalanıp parlatılarak, yaklaşık 1,5 mm kalınlığında, optik ölçümler için uygun, düzgün paralel yüzeylere sahip numuneler elde edilmiştir.

PbCl₂-TeO₂ camının şebeke yapısında geçiş metal oksit türüne bağlı olarak meydana gelen değişimlerin incelenmesi amacıyla; yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPY) değerleri hesaplanmıştır.

Camların yoğunlukları, ρ , daldırma sıvısı olarak saf su kullanılarak, 10⁻⁴ g hassasiyetteki hassas terazi ile, oda sıcaklığında, Arşimet yöntemi ile Denklem 1 gereğince ölçülmüş ve elde edilen değerler camların teorik yoğunlukları, ρ_{teorik} ile karşılaştırılmıştır. Tekrarlı deneyler sonucu tespit edilen yoğunluk değerleri \pm % 0,2 hata payı ile ölçülmüştür.

$$\rho = \frac{M_{\text{cam}}}{V_{\text{cam}}} = \frac{W_{\text{hava}}}{(W_{\text{hava}} - W_{\text{su}})} \quad (1)$$

Denklem gereğince, ρ camın ölçülen yoğunluğu, M_{cam} camın molekül ağırlığı, V_{cam} camın hacmi, W_{hava} ve W_{su} camın havadaki ve sudaki ağırlığı şeklinde tanımlanmaktadır. Camın molekül ağırlığı ise bileşenlerin molar oranları kullanılarak Denklem 2 aracılığı ile belirlenmiştir.

$$M_{\text{cam}} = (1 - x - y)M_{i1} + xM_{i2} + yM_{i3} \quad (2)$$

Camların molar hacim değeri, V_M , Denklem 3 gereğince hesaplanmış olup; denklem gereğince M_{cam} camın molekül ağırlığı, ρ camın ölçülen yoğunluğu, M_i her bir i bileşenin molekül ağırlığı şeklinde tanımlanmaktadır.

$$V_M = \frac{M_{cam}}{\rho} \quad (3)$$

Oksijen molar hacim, V_O , değerleri Denklem 4 ile hesaplanmıştır (Çelikkbilek Ersundu and Ersundu 2016; Muñoz-Martín *et al.* 2009).

$$V_O = \left(\sum \frac{x_i M_i}{\rho} \right) \left(\frac{1}{\sum x_i n_i} \right) \quad (4)$$

Denklem gereğince x_i her bir i bileşenin molar oranı, M_i molekül ağırlığı; ρ yoğunluk ve n_i her bir oksitteki oksijen atomu sayısı şeklinde tanımlanmaktadır.

Oksijen paketlenme yoğunluğu (OPY) değerleri ise, yoğunluk ve bileşimden yararlanılarak Denklem 5 yardımıyla hesaplanmıştır (Çelikkbilek Ersundu and Ersundu 2016; Ersundu *et al.* 2011; Upender *et al.* 2010).

$$OPY = 1000C \left(\frac{\rho}{M} \right) \quad (5)$$

Denklem gereğince C her bileşim için toplam oksijen atomu sayısı, ρ yoğunluk, M ise molekül ağırlığı şeklinde tanımlanır.

Bileşime bağlı olarak camların değişen yapısal özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla ortalama çapraz bağlanma yoğunluğu ve birim hacimdeki bağ sayısı değerleri hesaplanmıştır.

Ortalama çapraz bağlanma yoğunluğu, \bar{n}_c , Denklem 6'ya göre hesaplanmış olup; denklem gereğince, x_i her bir i bileşenin molar oranı, n_c katyon çapraz bağlanma yoğunluğu (bağ sayısı - 2) ve N_c cam bileşimindeki katyon sayısı olarak tanımlanmaktadır (Çelikkbilek Ersundu and Ersundu 2016; El-Mallawany and Ahmed 2008).

$$\bar{n}_c = \frac{\sum x_i (n_c)_i (N_c)_i}{\sum x_i (N_c)_i} \quad (6)$$

Birim hacimdeki bağ sayısı, n_b ise, Avogadro sayısı, N_A , molar hacim, V_M , katyon koordinasyon sayısı, n_f ve her bir i bileşenin molar oranı x_i kullanılarak Denklem 7 gereğince hesaplanmıştır (Çelikkbilek

Ersundu and Ersundu 2016; El-Mallawany and Ahmed 2008).

$$n_b = \frac{N_A}{V_M} \sum_i (n_f x)_i \quad (7)$$

Camların değişen geçiş metal oksit türüne bağlı olarak kızılötesi bölge optik geçirgenlik sınırlarında ve geçirgenlik oranlarında meydana gelen değişimler ise KBr pelet tekniği kullanılarak Nicolet 6770 FTIR cihazı ile 1.000-10.000 nm aralığında tespit edilmiştir. FTIR analizleri için toz haldeki 0,005 g cam numune, 0,5 g KBr tozu ile karıştırılarak 1 dakika süre ile 15 tonluk pres altında preslenmiş ve spektroskopik analizler için uygun geçirgen yapıdaki peletler hazırlanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Üstün optik özellikleri ve yüksek yarı iletkenlik potansiyelleri ile opto-elektronik uygulamalar için ideal camlar olan GMO içeren PbCl₂-TeO₂ esaslı ağır metal oksit camların yapısal özelliklerinin incelenmesi ve GMO türünün PbCl₂-TeO₂ camların fiziksel özelliklerine ve yapısal parametrelerine etkisinin değerlendirilmesi amacıyla (2x)GMO-(25-x)PbCl₂-(75-x)TeO₂, $x = 0$ ve 10 mol% (GMO: Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) sistemine ait camların ρ , V_M , V_O , OPY , \bar{n}_c ve n_b değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

Camların oda sıcaklığında ölçülen yoğunluk değerleri, camların hesaplanan teorik yoğunluk değerleri ile uyumlu bulunmuş ve GMO ilavesinin, ZnO hariç, yoğunluk değerlerini arttırdığı saptanmıştır. Yoğunluk değerleri, bileşime bağlı olarak 5,43 g/cm³ ila 5,98 g/cm³ arasında değişmektedir. PbCl₂-TeO₂ esaslı ağır metal oksit camlara ait elde edilen yoğunluk değerleri bugüne kadar opto-elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan silika ($\approx 2,52$ g.cm⁻³), borat ($\approx 2,23$ g.cm⁻³) ve fosfat ($\approx 2,1-2,8$ g.cm⁻³) camların yoğunluk değerlerinden oldukça yüksektir. Diğer tellürit camlarla karşılaştırıldığında ise, GMO-PbCl₂-TeO₂ camların yoğunluk değerlerinin içerdikleri yüksek yoğunluğa sahip ağır metal oksit ve geçiş metal oksit bileşenler nedeniyle daha yüksek olduğu görülmektedir (El-Mallawany,2002).

Camların hesaplanan molar hacim değerleri incelendiğinde, bileşime eklenen geçiş metal oksitler ile V_M değerlerinde bir düşüş meydana geldiği tespit edilmiştir. Camların molar hacminde gözlemlenen bu düşüş, yapıya ilave edilen geçiş metal oksitler ile daha küçük iyonik yarıçapa sahip iyonların (O^{2-} : 0,14nm, Cl^{-1} : 0,181nm, Te^{4+} : 0,116nm, Pb^{4+} : 0,084nm, Bi^{3+} : 0,096nm, Mo^{6+} : 0,062nm, Sb^{3+} : 0,076nm, W^{6+} : 0,065nm, Zn^{2+} : 0,074nm) yapıdaki sayısının artması sonucu hacimde meydana gelen küçülmeden kaynaklanmaktadır (Dumbaugh and Lapp 1992; Muñoz-Martín *et al.* 2009). Molar hacim yapıda bulunan iyonların yarıçaplarına göre değişmekte olup; buna göre molar hacimde meydana gelen azalış, cam yapısındaki boşluk hacminin azaldığı ve yapının daha sıkı hale geldiği anlamına gelmektedir.

GMO-PbCl₂-TeO₂ camların oksijen molar hacim değerleri, bileşime eklenen geçiş metal oksitin alan şiddetine bağlı olarak değişmiştir. MoO₃ ve WO₃ içeren numunelerin oksijen molar hacimleri azalırken; Sb₂O₃, Bi₂O₃, ZnO katkılı numunelerin oksijen molar hacimleri artış göstermiştir. Yüksek alan şiddetine sahip olan Mo⁶⁺ ve W⁶⁺ iyonlarının (Te^{4+} : 0,95, Pb^{4+} : 0,89, Bi^{3+} : 0,53, Mo^{6+} : 1,89, Sb^{3+} : 0,67, W^{6+} : 1,42, Zn^{2+} : 0,46) bileşimdeki artışı ile yapı daha sıkı paketlenir hale gelmiş, böylece yoğunluğu artan yapının oksijen molar hacim değeri azalmıştır (Dumbaugh and Lapp 1992; Ersundu *et al.* 2012; Muñoz-Martín *et al.* 2009). Bunun tam tersi şekilde, T70P20B10, T70P20S10 ve T70P20Z10 numunelerinde ise, yapıya katılan Bi^{3+} , Sb^{3+} , Zn^{2+}

Tablo 1. (2x)GMO-(25-x)PbCl₂-(75-x)TeO₂ (GMO: Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) camlarının yoğunluk (ρ), molar hacim (V_M), oksijen molar hacim (V_O), oksijen paketlenme yoğunluğu (OPY), ortalama çapraz bağlanma yoğunluğu (\bar{n}_c) ve birim hacimdeki bağ sayısı (n_b) değerleri.

Numune	TeO ₂	PbCl ₂	Bi ₂ O ₃	MoO ₃ mol%	Sb ₂ O ₃	WO ₃	ZnO	ρ (25 °C) (g cm ⁻³)	V_M (cm ³ mol ⁻¹)	V_O (cm ³ mol ⁻¹)	OPY (mol L ⁻¹)	\bar{n}_c	n_b (x10 ²¹ cm ⁻³)
T75P25	75	25	0	0	0	0	0	5,50	33,33	20,83	48,01	2,00	72,25
T70P20B10	70	20	10	0	0	0	0	5,79	32,93	21,24	57,71	1,82	76,79
T70P20M10	70	20	0	10	0	0	0	5,68	32,00	18,82	53,13	2,20	79,02
T70P20S10	70	20	0	0	10	0	0	5,59	32,54	21,00	52,24	1,82	77,69
T70P20W10	70	20	0	0	0	10	0	5,98	31,86	18,74	53,36	2,20	79,36
T70P20Z10	70	20	0	0	0	0	10	5,43	32,32	21,54	52,60	2,00	74,51

GMO-PbCl₂-TeO₂ camların hesaplanan fiziksel parametreleri ve yapısal özellikleri

iyonlarının Te^{4+} e kıyasla daha düşük olan alan şiddetleri nedeniyle oksijen molar hacim değerlerinde artış gözlemlenmiştir.

GMO-PbCl₂-TeO₂ camların oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri incelendiğinde, T75P25 camının 48,01 mol.L⁻¹ olan oksijen paketleme yoğunluğu değerinin bileşime eklenen geçiş metal oksitler ile artış gösterdiği saptanmıştır. Bu durum GMO ilavesi ile bağ sayısının artması ve yapının daha sıkı paketlenmesinden kaynaklanmaktadır.

GMO-PbCl₂-TeO₂ camların ortalama çapraz bağlanma yoğunluğu değerleri, \bar{n}_c cam yapıda oluşan bağlanmamış oksijen bölgelerinin değişimine bağlı olarak, Bi₂O₃ ve Sb₂O₃ içeren numuneler için azalış diğer numuneler için artış göstermiştir. Cam yapıdaki bağlanmamış oksijen bölgelerinin artışına bağlı olarak cam yapının bağlanabilirliği azalmış, böylece ortalama çapraz bağlanma yoğunluğu değerleri azalış göstermiştir (El-Mallawany *et al.* 2010; El-Mallawany and Ahmed 2008; Hager and El-Mallawany 2010).

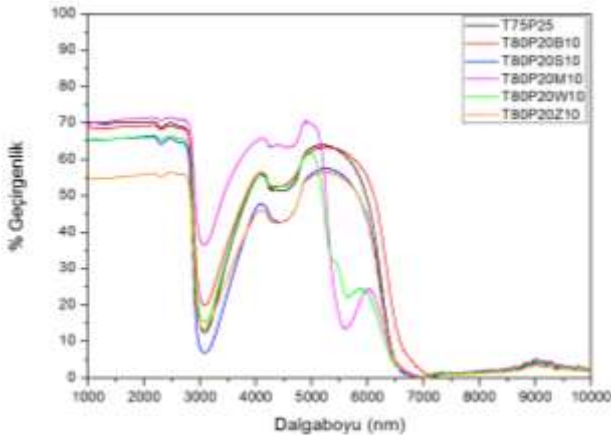
GMO-PbCl₂-TeO₂ camların hesaplanan birim hacimdeki bağ sayısı, n_b değerleri, bileşimdeki artan GMO oranı ile, cam yapısındaki katyon sayısının artışına bağlı olarak, artış göstermektedir. Yapıda artan GMO oranı ile birim hacimdeki bağ sayısında meydana gelen artış, camların sert karakter gösterme eğiliminin de bir göstegesidir (El-Mallawany *et al.* 2010; El-Mallawany and Ahmed 2008; Hager and El-Mallawany 2010).

değerlendirildiğinde, katkılanılan geçiş metal oksitlerin PbCl₂-TeO₂ camların birim hacimdeki bağ

sayılarını arttırarak boşluk hacmini azalttığı ve yapıyı daha sıkı paketlenabilir hale getirdiği belirlenmiştir. Seçilen geçiş metal oksitler arasında MoO_3 ve WO_3 katkısının, diğer GMO'lara kıyasla, yüksek alan şiddetleri nedeniyle yapıyı daha sıkı paketlenir hale getirdiği saptanmıştır.

$PbCl_2-TeO_2$ camların opto-elektronik uygulamalarda kullanım potansiyelinin geliştirilmesi amacıyla yapıya katkılanırlan geçiş metal oksitlerin camın kızılötesi geçirgenlik sınırlarına ve geçirgenlik değerlerine etkisi 1.000-10.000 nm aralığında gerçekleştirilen FTIR analizleri ile incelenmiş ve elde edilen kızılötesi bölge geçirgenlik spektrumu Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1'e göre, orta kızılötesi bölgede, spektrumun 2.500-7.000 nm aralığında, üç farklı soğurma bandı olduğu görülmektedir. Bu soğurma bantlarından yaklaşık 3.000 nm'de gözlemlenen şiddetli bandın su ve OH^- gruplarından, 4.300 nm'de gözlemlenen düşük şiddetli bandın ise CO_2 impüritelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir (Bošák *et al.* 2013). 5.500-6.000 nm aralığında görülen ve yalnızca T70P20M10 ve T70P20W10 camlarında gözlemlenen bantlar ise çoklu fonon soğurma sınırını temsil etmektedir. WO_3 içeren cama ait çoklu fonon soğurma sınırı, MoO_3 içeren cama kıyasla daha yüksek dalgaboylarında tespit edilmiştir.



Şekil 1. GMO- $PbCl_2-TeO_2$ camların kızılötesi bölge geçirgenlik spektrumu.

Yakın kızılötesi bölge (NIR) geçirgenlik değerleri karşılaştırıldığında, yalnızca MoO_3 katkısının $PbCl_2-TeO_2$ camların NIR geçirgenliğini arttırdığı, ZnO katkılı camın en düşük NIR geçirgenliği gösterdiği saptanmıştır. Orta kızılötesi bölge (MWIR) geçirgenlik değerleri ise farklı geçiş metal oksit katkılı $PbCl_2-TeO_2$ camlar için farklı değerlerde elde edilmiştir. En yüksek MWIR bölge geçirgenliği T70P20M10 numunesinde gözlemlenirken; T70P20S10 T70P20Z10 numunelerinin MWIR geçirgenlik değerlerinin T75P25 camına kıyasla düşük, T70P20B10 ve T70P20W10 numunelerinin MWIR geçirgenlik değerlerinin ise GMO katkısız $PbCl_2-TeO_2$ camı seviyelerinde olduğu belirlenmiştir.

Geçirgenlik sınırları açısından karşılaştırıldığında ise, yaklaşık 7200 nm olan en yüksek geçirgenlik sınırının Sb_2O_3 içeren numuneye ait olduğu, diğer GMO katkılı camların geçirgenlik sınırlarının T75P25 camına benzer şekilde 6800 nm civarında olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen optik ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde, opto-elektronik uygulamalar için istenen özellikler olan yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik ve yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik aralığı değerlerinin GMO katkısı ile sağlanabildiği, GMO- $PbCl_2-TeO_2$ camların bu özellikleri sayesinde opto-elektronik uygulamalar için uygun matrisler olduğu belirlenmiştir. $PbCl_2-TeO_2$ camlara etkisi incelenen geçiş metal oksitler göz önünde bulundurulduğunda ise, yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik değerlerinin MoO_3 katkısı ile sağlanabildiği, T70P20M10 camının T75P25 camına kıyasla yaklaşık %20 daha yüksek geçirgenlik değeri gösterdiği belirlenmiştir. En yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik aralığı değerlerinin ise Sb_2O_3 içeren T70P20S10 camı için elde edildiği, dolayısıyla yüksek kızılötesi geçirgenlik sınırı gerektiren opto-elektronik uygulamalar için bu matrisin yüksek potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, geçiş metal oksit katkılı PbCl₂-TeO₂ camlar yapısal ve optik açıdan incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalarda, farklı geçiş metal oksitlerin PbCl₂-TeO₂ camların yapısal ve optik özelliklerine etkisi (2x)GMO-(25-x)PbCl₂-(75-x)TeO₂, x = 0 ve 10 mol% (GMO: Sb₂O₃, WO₃, MoO₃, Bi₂O₃, ZnO) sisteminde araştırılmıştır. Camların yapısal değişimleri hakkında bilgi veren yoğunluk, molar hacim, oksijen molar hacim, oksijen paketlenme yoğunluğu, ortalama çapraz bağlanma yoğunluğu gibi fiziksel özellikleri ve yapısal parametreleri irdelendiğinde, katkılanırılan geçiş metal oksitlerin PbCl₂-TeO₂ camların birim hacimdeki bağ sayılarını arttırarak boşluk hacmini azalttığı ve yapıyı daha sıkı paketlenabilir hale getirdiği belirlenmiştir. FTIR analizleri ile değişen GMO türünün camların kızılötesi bölge geçirgenliğine etkisi incelenmesi sonucu opto-elektronik uygulamalar için istenen özellikler olan yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik ve yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik aralığı değerlerinin GMO katkısı ile sağlanabildiği, GMO-PbCl₂-TeO₂ camların bu özellikleri sayesinde opto-elektronik uygulamalar için uygun matrisler olduğu belirlenmiş, en yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik değerlerinin MoO₃ katkısı ile, en yüksek kızılötesi bölge geçirgenlik aralığı değerlerinin ise Sb₂O₃ katkısı ile elde edildiği saptanmıştır.

Teşekkür

Laboratuvar olanakları konusunda sağladıkları değerli katkılardan dolayı, The Institute of Rock Structure and Mechanics of the Czech Academy of Sciences'ta araştırmacı olan Dr. Petr Kostka'ya teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar

Ashraf, I.M.; Almoeed, S.; Yousef, E. 2017. Enhanced thermal stability and optical properties in Tm³⁺/Dy³⁺ ions codoped TNbZ glasses. *Optik*, **131**, 221-230.

Bange, K., Jain, H. and Pantano, C. G. 2013. Report: Functional Glasses: Properties and Applications for Energy and Information. Lehigh University.

Bořák, O., Kostka, P., Minárik, S., Trnovcová, V., Podolinčiaková, J. and Zavadil, J., 2013. Influence of Composition and Preparation Conditions on Some Physical Properties of TeO₂-Sb₂O₃-PbCl₂ Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solid*, **377**, 74-78.

Çelikkilek, M., Ersundu, A. E., Solak, N. and Aydın, S., 2011. Investigation on Thermal and Microstructural Characterization of the TeO₂-WO₃ System. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 5646-5654.

Çelikkilek M., Ersundu A.E. and Aydın S., 2013. Preparation and Characterization of TeO₂-WO₃-Li₂O Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **378**, 247-253.

Çelikkilek M., Ersundu A.E., Zayim, E.O. and Aydın S., 2015. Thermochromic behavior of tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, **637**, 162-170.

Çelikkilek Ersundu M. and Ersundu A.E., 2016. Structure and crystallization kinetics of lithium tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **453**, 150-157.

Davis, E. A. and Mott, N. F., 1970. Conduction in Non-Crystalline Systems V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors. *Philosophical Magazine*, **22**, 0903-0922.

Delimarskii, Y. K. and Lutsenko, V. G., 1977. *Ukrainian Chemistry Journal*, **43**, 546.

Denton, E. P., Rawson, H. and Stanworth, J. E., 1954. Vanadate Glasses. *Nature*, **173**, 1030.

Dumbaugh, W. H. and Lapp, J. C., 1992. Heavy-Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 2315-2316.

El-Mallawany, R. A. H., 2002. Tellurite Glasses Handbook Physical Properties and Data. Boca Raton: CRC Press.

El-Mallawany, R. A. H. and Ahmed I. A., 2008. Thermal properties of multicomponent tellurite glass. *Journal of Material Science*, **43**, 5131-5138.

Ersundu, A. E., Çelikkilek, M., Solak, N. and Aydın, S., 2011. Glass Formation Area and Characterization Studies in the CdO-WO₃-TeO₂ Ternary System,

- Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 2775-2781.
- Ersundu, A. E., Çelikkilek, M. and Aydın, S., 2012. Characterization of B_2O_3 and/or WO_3 Containing Tellurite Glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, 641-647.
- Hager, I. Z. and El-Mallawany, R. A. H., 2010. Preparation and structural studies in the $(70-x)TeO_2-20WO_3-10Li_2O-xLn_2O_3$ glasses, *Journal of Material Science*, **45**, 897-905.
- Kavaklıoğlu, K.B., Aydın, S., Çelikkilek, M. and Ersundu, A.E., 2015. The TeO_2 - Na_2O System: Thermal Behavior, Structural Properties, and Phase Equilibria, *International Journal of Applied Glass Science*, **6**, 406-418.
- Kalužný, J., Kostka, P., Labaš, V., Poulain, M. and Mariani, E., 2007. Electrical and Optical Properties of Glasses Based on TeO_2 - Sb_2O_3 - $PbCl_2$. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **9**, 1683-1686.
- Karamazov, S., Navrátil, J., Horák, J., Ležal, D., Bludská, J. and Pedlíková, J., 2002. Reflectivity Spectra of TeO_2 - $PbCl_2$ Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, **43**, 224-228.
- Kostka, P., Ležal, D., Poulain, M., Pedlikoval, J. and Novotná, M., 2003. Glass Formation in the $PbCl_2$ - Sb_2O_3 - TeO_2 System. *Solid State Phenomena*, **90-91**, 235-240.
- Kostka, P., Zavadil, J., Pedlikoval, J. and Poulain, M., 2011. Preparation and Optical Characterization of $PbCl_2$ - Sb_2O_3 - TeO_2 Glasses Doped with Rare Earth Elements, *Phys. Status Solidi A*, **208**, 1821-1826.
- Kubliha, M., Trnovcová, V., Furar, I., Kadlecikova, M., Pedlikova, J. and Greguš, J., 2009. Structural Peculiarities and Electrical and Optical Properties of $70TeO_2-30PbCl_2$ Glasses Doped With Pr^{3+} , Prepared in Pt or Au Crucibles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355**, 2035-2039.
- Kubliha, M., Trnovcová, V., Labaš, V., Psota, B. J., Pedlíková, J. and Podolínčáková, J. 2011. Electrical and Dielectric Properties of Doped TeO_2 - $PbCl_2$ - PbF_2 Glasses, Prepared in Au or Pt Crucibles. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **13**, 1493-1497.
- Kumar, P., Sankarappa, T. and Awasthi, A. M. 2008. Thermal and Electrical Properties of Some Single and Mixed Transition-Metal Ions-Doped Tellurite Glasses, *Physica B*, **403**, 4088-4095.
- Kumar, M. P., Sankarappa, T., Kumar, B. V. and Nagaraja, N., 2009. Dielectric Relaxation Studies in Transition Metal Ions Doped Tellurite Glasses. *Solid State Sciences*, **11**, 214-218.
- Ležal, D., Pedlikoval, J., Kostka, P., Bludská, J., Poulain, M. and Zavadil, J., 2001. Heavy Metal Oxide Glasses: Preparation and Physical Properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **284**, 288-295.
- Ležal, D., Bludská, J., Horák, J., Sklenář, A., Karamazov, S. and Vlček, M., 2002. Raman Spectra of TeO_2 - $PbCl_2$ Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, **43**, 296-299.
- Lines, M. E., 1991. Oxide Glasses for Fast Photonic Switching: A Comparative Study, *Journal of Applied Physics*, **69**, 6876-6884.
- Machacek, J., Kostka, P., Liska, M., Zavadil, J. and Gedeon, O., 2011. Calculation and Analysis of Vibrational Spectra of $PbCl_2$ - Sb_2O_3 - TeO_2 Glass From First Principles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, 2562-2570.
- Moawad, H. M. M., Jain, H. and El-Mallawany R. A. H. 2009. DC Conductivity of Silver Vanadium Tellurite Glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **70**, 224-233.
- Munoz-Martín, D., Villegas, M. A., Gonzalo, J. and Fernández-Navarro, J. M., 2009. Characterisation of glasses in the TeO_2 - WO_3 - PbO system, *Journal of European Ceramic Society*, **29**, 2903-2913.
- Navrátil, J., Ležal, D., Pedlíková, J. and Horák, J., 2000. Preparation and Characterisation of Red Glasses in the System TeO_2 - $PbCl_2$. *Physics and Chemistry of Glasses*, **41**, 117-120.
- Oliva, I., Masuno, A., Inoue, H., Sakamoto, M. and Morita, K., 2014. Adiabatic Small Polaron Hopping in

K₂O-WO₃-Nb₂O₅-P₂O₅ Glasses. *Solid State Ionics*, **255**, 56-59.

Ožvoldová, M., Trnovcová, V., Škubla, A., Pedlíková, J., Greguš, J. and Kadlečiková, M., 2007. TeO₂.PbCl₂ Glasses: Relationship of the Preparation Techniques to Structure and Optical Properties, *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, **48**, 304-306.

Rajendran, V., Palanivelu, N., Chaudhuri, B. K. and Goswami, K., 2003. Characterisation of Semiconducting V₂O₅-Bi₂O₃-TeO₂ Glasses Through Ultrasonic Measurements, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **320**, 195-209.

Safonov, V. V. and Kazakova, I. A., 1984. *Russian Journal of Organic Chemistry*, **29**, 2109.

Souri, D. and Elahi, M., 2007. The DC Electrical Conductivity of Semiconducting TeO₂-V₂O₅-MoO₃ Bulk Glasses. *Physica Scripta*, **75**, 219-226.

Terny, S., De la Rubia, M.A., De Frutos, J., Frecheroa, M.A., 2016. A new transition metal-tellurite glass family: Electrical and structural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **433**, 68-74.

Upender, G., Vardhani, C. P., Suresh, S., Awasthi, A. M., Chandra Mouli, V., 2010. Structure, physical and thermal properties of WO₃-GeO₂-TeO₂ glasses. *Materials Chemistry and Physics*, **121**, 335-341.