

Tulyum katkılı florotelürit optik camların termal mikroyapısal ve spektroskopik özellikleri

İdris KABALCI*, Gönül ÖZEN, Alphan SENNAROĞLU

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Telürit esaslı cam malzemeler, katıhal lazer malzemelerinden lazer malzemesi olarak, fiber optik yükselticilerinde ve doğrusal olmayan optik camlarda kullanılan önemli fotonik malzemelerdir. Bu nedenle, telürit camlarının spektroskopik özellikleri deneysel araştırmacıların başlıca araştırma konusu haline gelmiştir. Telürit camlarının en önemli özellikleri olarak, geniş iletim bölgesine (0.35- 5 μm), en yaygın oksitli camlar arasında en düşük fonon enerjisine, yüksek kırılma indisine, düşük erime sıcaklığına, yüksek dielektrik sabitine sahip olmasıdır. Ayrıca, yakın morötesinden orta kızılaltı bölgeye kadar, geniş bir geçirgenlik bölgesine sahiptir. Bu çalışmada fotonik malzeme olarak kullanılma potansiyeli olan $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbF}_2$ ($x=0.10, 0.15$ ve 0.25 mol) optik cam malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin termal, mikroyapı ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Cam geçiş, kristallenme ve erime sıcaklıkları her bir kompozisyon için 10 °C/dak ısıtma hızı ile ölçülen DTA eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. Kompozisyonun ve kristallenmenin bu camların yapısına etkisi X-ışını kırınımı, (XRD), Taramalı elektron mikroskopu, (SEM), Optik mikroskop (OM) ve Raman spektroskopisi (FT-IR Raman) kullanılarak incelenmiştir. Bu cam malzemeler, fiber optik iletişim ağlarında optik yükseltici olarak kullanılabilme potansiyelini araştırmak amacıyla, bir nadir toprak iyonu olan tulyum iyonu ile katılanmıştır. Katılan malzemelerin (yakın kızılaltı) bölgesindeki ışımaya özelliklerine tulyum iyonu konsantrasyonu etkisi lazer spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. 0.2 mol Tm^{3+} katkılı cam malzemenin $(0.9\text{TeO}_2-0.1\text{PbF}_2)$ en yüksek ışınım kuvantum verimine sahip olması nedeniyle 1470 nm dalga boyunda fiber optik yükseltici olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Fotonik malzeme, lazer yükseltici, telürit, raman spektroskopisi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: İdris KABALCI, kabalci@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 32 06.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Tulyum katkılı florotelürit optik camların termal mikroyapısal ve spektroskopik özellikleri" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 22.02.2006 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 23.03.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Thermal, microstructural and spectroscopic properties of the fluorotelluride optical glasses

Extended abstract

Tellurite based glasses with doped rare-earth ions have attracted for the structural study and from the technological and academic point of view. Recently, considerable effort has been devoted to dielectric materials and design for optical fibers, waveguide devices and optical fiber amplifiers to improve the telecommunication systems. In that case, many researches have been focused on to the producing new photonic devices which have low-loss optical waveguides. Er³⁺ and Tm³⁺-doped tellurite photonic materials are potential candidate material for the applications in fiber-optic amplifier and fiber laser devices. Therefore, developing more stable tellurite based materials are important for applications as a technological devices.

In this research, transparent tellurite glasses were prepared by using reagent TeO₂ and PbF₂. The batch materials (7 g) were well mixed in a platinum crucible and melted at 800°C for 60 min in the electrically heated furnace in air atmosphere. The glass melts were than removed from the furnace at 800°C and air-quenched by pressing between two rectangular graphite slabs at room temperature. The density of each glass sample was measured by using Archimede's principle with distilled water as the immersion liquid (Kabalcı vd. 2004). The measured density was about 6.3 g/cm³ for the glass sample. A Rigaku Thermoflex Differential Thermal analyzer equipped with a PTC-10A temperature control unit was used in order to determine the thermal parameters. The samples of about 20 mg were heated it heating at heating rate of 10°C/min in a platinum crucible and using the same amount of Al₂O₃ as the reference material in the temperature range between 20 and 600°C. The T_g temperature is selected as mid-point between the onset and the minimum temperature. The T_c and T_g temperatures were measured at the onset crystallization, and the T_p temperature was measured at the peak of crystallization.

The microstructural characterization of the as-cast and annealed glass samples were carried out using X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM), optical microscope and Raman spectrophotometer techniques. The x-ray diffraction

investigations were carried out in a PhilipsTM Model PW3710 using CuK_α radiation at 40 kV and 40 mV settings in the 2θ range from 10 to 90°. The crystallized phases were identified by comparing the peak positions and intensities with those in the JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards) data files.

Scanning electron microscope (SEM) investigations were conducted in a JEOLTM Model JSM-T330 operated at 25 kV, and JEOL JSM 5410 scanning microscope, linked with a Zmax 30 Boron-up light element energy dispersive spectrometer (EDS) detector. For the SEM investigations, optical mount specimens were prepared using standard metallographic techniques followed by chemical etching in a HF solution (5%) for a minute. The etched optical samples were coated with golden. The Nikon Eclipse L150 Optical Microscope (OM) were used for microscopic observations and to obtain optical micrographs of the surfaces. The magnification levels (combined with eye-piece magnification) are, 50X, 100X, and 200X. Its magnification can be further enhanced by taking a digital image and zooming it with any image software.

The Raman spectra were measured with a digilab FTS 7000 spectrophotometer in the spectral range 0-1000 cm⁻¹. The glass samples were excited with a Nd:YAG laser at 1064 nm with power of about 500 mW. The digital intensity data were recorded at intervals 1 cm⁻¹, with 64 scans, and at resolution 8 cm⁻¹ with a Ge detector cooled to liquid nitrogen temperature.

In fluorescence measurements, samples were excited with a 25-mW continuous-wave diode laser at 785 nm. After passing through a 0.5-m Czerny-Turner type monochromator, the fluorescence signal was detected with a PbS detector and amplified in two stages by using a preamplifier and a lock-in amplifier.

We also have investigated the variation of the luminescence strengths as a function of Tm³⁺ ion concentration in a new type of Tm³⁺ doped tellurite glass. Tm³⁺ doped glasses have two emission bands that peak around 1470 nm and 1800 nm in the near infrared.

Keywords: *Photonic material, laser amplifier, raman spectroscopy.*

Giriş

Telürit esaslı cam malzemeler nadir toprak iyonları ile katkılındığında, fotonik malzemeler olarak önemli teknolojik ve bilimsel uygulamalara sahiptir (Chowdari ve Kumari, 1998). Dolayısıyla, günümüzde optik haberleşme ve mikrofotonik uygulamalarında, dielektrik optik klavuzlayıcılara olan gereksinimler artmıştır. Bu nedenle, fotonik cihazların üretilmesinde, dalga klavuzlayıcılarının ve düşük kayıplı optik klavuzlayıcıların özelliklerinin bilinmesi üzerine araştırmalar hız kazanmıştır (Tong vd., 2004). Telürit fotonik malzemeleri, Er^{3+} ve Tm^{3+} iyonları ile katkılındığında fiber optik yükseltici ve fiber lazerler olarak yakın-kızılaltı (N-IR) bölgede kullanıma özelliğine sahiptir (Huang vd., 2004; Murugan ve Ohishi, 2005). Son zamanlarda, telürit fotonik malzemeleriyle katkılanan aktif iyonlar arasında ilginç etkileşmeler olması nedeniyle, cam matrisinin yapısal özelliklerinin de araştırılması devam etmektedir (Özen vd., 2003; Charton ve Armond, 2003).

Mevcut teknolojik üretimde kullanılan cam malzemeleri, oksitli, oksitli olmayan ve polimerik organik cam malzemeler olarak sınıflandırmak mümkündür (El-Malawany, 2002). Oksitli cam malzemeler arasında telürit esaslı cam malzemelerin termal özellikleri, mikroyapısal ve optik özellikleri üzerinde kompozisyonun etkisinin spektroskopik yöntemler ile araştırılması teknolojik uygulamalar açısından önemli olmaktadır. Mevcut teknolojik alanlarda kullanılan oksitli cam malzemeler olarak silikat esaslı malzemeler önemini korumaktadır. Ancak silika, borat ve fosfat gibi oksitli cam malzemelerin yüksek fonon enerjileri bulunmaktadır (Marjonavic vd., 2003). Yüksek fonon enerjili malzemelerde ise çoklu fonon geçişleri fazla olacağından lazer malzemeleri olarak kullanılması sınırlı hale gelmektedir. Diğer yandan, telürit gibi oksitli cam malzemelerin iyi derecede kimyasal ve mekanik özellikleri bulunmaktadır. Telürit fotonik malzemeleri, silikat, borat ve florit cam malzemeleri ile karşılaştırıldığında, lazer malzemelerine uygun olarak, düşük fonon enerjisi, yüksek kırılma indisi, yüksek dielektrik sabiti, düşük cam geçiş ve erime sıcaklığı, iyi derecede kızılaltı geçirgenliği (0.35-6 μ m arası)

ve yüksek oranlarda nadir toprak iyonlarıyla katkılanabilme gibi farklı ve ilginç fiziksel özellikleri bulunmaktadır (Materalli vd., 2005; Balda vd., 2005). Telürit fotonik malzemelerinin sahip olduğu yüksek kırılma indisi, doğrusal olmayan optik ve lazer uygulamaları için uygun özelliklerdir. Örneğin, düşük fonon enerjisi sonucu cam matrisindeki her bir nadir toprak iyonlarının yarı kararlı seviyeleri arasındaki ışısız geçiş olasılıkları azalmaktadır (Auzel, 1976). Buna ilave olarak, telürit fotonik malzemelerin geçirgenlik aralığı, yakın kızılaltı bölgeden orta kızılaltı spektrum bölgesine kadar uzanmaktadır (Sennaroğlu vd., 2006; Balda vd., 2005).

Oksitli camlar arasında, silikat esaslı cam malzemelerdeki iyonlar arasında oluşan kümelenmeler nedeniyle, bu cam malzemelerin nadir toprak iyonları için iyi bir cam matris ortamı oluşturmaması diğer bir dezavantaj olarak görülmektedir. Malzemedeki bu tür kümelenmelerin iyonlar arasındaki enerji transferini etkilediği ve bunun sonucu çapraz sönmeleri arttırdığı ortaya çıkmaktadır (Özen vd., 2001).

Yapısal özellikleri açısından, telür dioksit, silika gibi tek başına cam olma özelliği göstermemektedir. Ancak TeO_2 diğer cam modifiye edicilerle birlikte sentez edildiğinde cam olma özelliğini kazanmaktadır. Sekiya vd. (1994), Cenk vd. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda WO_3 - TeO_2 cam malzemesi, Charton vd. (2002) TeO_2 - Sb_2O_4 cam malzemesinin sentezini gerçekleştirmişlerdir.

Telürit esaslı malzemelerin daha iyi anlaşılması için, malzemenin termal ve mikroyapısal özelliklerinin detaylı araştırılması gereklidir. Bu nedenle, TeO_2 esaslı fotonik malzemeleri ilginç yapan, iki farklı yapısal özelliği bulunmaktadır. Silva vd. (2001), Kosuge vd., (2002) ve El-Mallawany (2002) tarafından yapılan araştırmalarda, bu iki farklı yapı TeO_4 trigonalbipiramit (tbp) ve TeO_3 trigonalpiramit (tp) yapısıdır. Yapılan araştırmalarda ikili cam sistemlerinde Te atomları cam modifiye edicilere ve cam kompozisyonuna sıkı bir şekilde bağlılık göstermektedir. Örneğin, TeO_2 matrisine alkali oksitli modifiye bileşen eklenince, TeO_4 yapısının

daki Te atomları koordinasyonu yer değiştirerek TeO₃ trigonalprimit (tp) yapısına geçmektedir. Silva ve diğerleri (2001) tarafından sentezlenen TeO₂-PbO cam malzemesinin termal özellikleri olarak cam matrisindeki PbO miktarı artıka, cam geçiş sıcaklığı, 281 den 231°C'ye kadar azalma göstermektedir. Benzer bir sonuçta, erime sıcaklığı 346°C'den 256°C'ye kadar düşmektedir. Agaki ve diğerleri (1999) tarafından sentezlenen K₂O-TeO₂ cam malzemesinin yapısal özellikleri Raman spektroskopisi kullanılarak araştırıldı. Agaki ve diğerlerine (1999) göre, sıcaklık ve kompozisyonun artışına bağlı olarak, K₂O-TeO₂ malzemesindeki yapı TeO₄'den TeO₃ yapısına dönüşmektedir.

Optik özellikleri bakımından, telürit esaslı cam malzemeler, nadir toprak iyonu Tm³⁺ ile katıldığına kızılaltı bölgede 1470 nm ve 1800 nm dalga boylarında ışımaya bandlarına sahip olması nedeniyle dikkat çekmektedir. 1470 nm dalga boyunda Tm³⁺ katkılı telürit esaslı malzemeler fiber yükseltici olarak kullanılma potansiyeline sahip özellikler göstermektedir. 1800 nm dalgaboyunda ise tıbbi uygulamalar için uygun fiber lazer olma özelliğine sahip görünmektedir. Aynı zamanda tulyum iyonunu 800 nm dalga boylu AlGaAs diyot lazeri ile uyarmak mümkündür.

Bu çalışmada, TeO₂-PbF₂ cam malzemesinin termal ve mikroyapısal özellikleri diferansiyel termal analiz (DTA), X-ışınları kırınımı (XRD), ve Raman spektroskopisi (FT-RAMAN); ve optik özellikleri ise 785 nm dalga boylu lazer diyot kullanılarak ışımaya bandları araştırıldı.

Materyal ve yöntem

(1-x)TeO₂-(x)PbF₂ telürit esaslı cam malzemelerin hazırlanmasında, TeO₂ (%99.999, saflıkta, Aldrich Kimyasal Şirketi) ve PbF₂ (%99.99, saflıkta, Aldrich Kimyasal Şirketi) kimyasal malzemeleri kullanılmıştır. Cam malzemelerden PbF₂ kompozisyon değerlerinde x=0.10, 0.15, 0.25 mol için cam malzemelerin sentezi gerçekleştirildi. Her bir set için 7g miktarında kimyasal hazırlandı, açık hava ortamında platin kroze içinde karıştırılan kimyasallar, elektrikli-zaman ayarlı fırında 60 dakika süreyle eritildi. 800°C de eritilen malzemeler, oda sıcaklığında iki gra-

fit kalıp arasında hızlıca soğutularak cam malzemeler elde edildi.

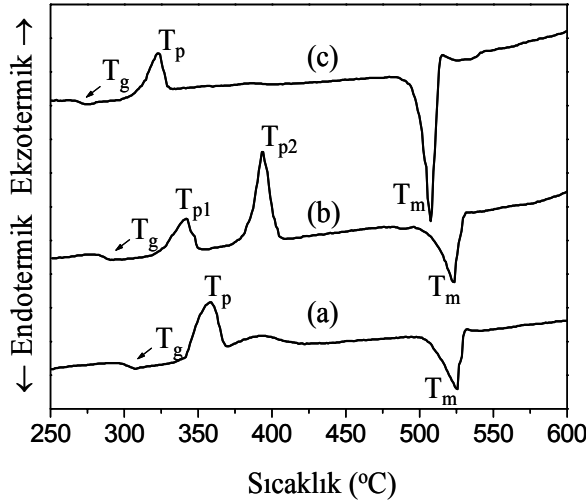
Sentezi gerçekleştirilen cam malzemelerin termal özellikleri, PTC-10A sıcaklık kontrollü Rigaku Thermoflex analizör kullanılarak araştırıldı. DTA sonuçları göz önüne alınarak, cam geçiş sıcaklığı, (T_g), ekzotermik kristallenme pik, (T_p), ve erime sıcaklıkları, (T_m), hesaplandı. DTA ölçümlerinde, 20 mg cam malzeme, sabit 10°C/dak ısıtma hızında, platin kroze içinde, 20 ile 600°C ye kadar ısıtıldı.

Cam malzemenin kristal faz yapılarının belirlenmesi için X-ışınları kırınımı, XRD, Philips™ Model PW3710 40kV ışımali CuK_α,40 mW gücünde 2θ değeri için 10° den 90° arasında oda sıcaklığında ölçüm alındı. XRD analizleri için cam malzemelerin tavlanması farklı sıcaklıklarda yapıldı ve malzeme 4g halinde toz olarak hazırlandı. Elde edilen XRD sonuçları, uluslararası kırınım dataları JSPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts) (42-1365, 37-1392) ile karşılaştırıldı. Malzemelerin raman spektrumları FT-Raman spektrofotometresi (Digilab-FTS 7000) kullanılarak, 0-1200 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. Raman spektrofotometresinde 1064-nm dalgaboylu Nd:YAG lazeri ile malzeme uyarılmıştır. Malzemenin saçılan ışınlar soğutmalı Ge detektörü ile 8 cm⁻¹ çözünürlükte kaydedildi. %0.2, 0.5 ve 1.0 mol Tm³⁺ iyonu katkılı (1-x)TeO₂-(x)PbF₂ cam malzemeleri x = 0.10 mol oranlarında sentezlendi. Malzemelerin floresans ölçümleri 0.5 m Czerny-Turner tipinde monokromatör ile 785 nm dalga boylu lazer diyot kullanılarak ölçüldü.

Deneysel çalışma sonuçları

Şekil 1(a), (b) ve (c)'de 0.9TeO₂-0.1PbF₂, 0.9TeO₂-0.1PbF₂ ve 0.9TeO₂-0.1PbF₂ cam malzemelerine ait, 10°C/dak da 250-600°C arasında elde edilen DTA sonuçları görülmektedir. Şekil 1(a), (b) ve (c)'de görülen termal parametreler sırasıyla, T_g, T_{p1}, T_{p2} ve T_m, cam geçişi sıcaklığı, birinci ve ikinci ekzotermik pik sıcaklıkları ve erime sıcaklıklarını ifade etmektedir. DTA verilerine göre, 0.1 mol, 0.15 mol ve 0.25 mol katkılı malzemelerin cam geçiş sıcaklıkları sırasıyla, 302, 293 ve 275°C dir.

Sentezlenen 0.1 mol, 0.15 ve 0.25 mol katkılı cam malzemelere ait termal parametrelerin verileri Tablo 1’de görülmektedir. Silva ve diğerleri (2001) tarafından DSC de $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında sentezlenen $0.9\text{TeO}_2-0.1\text{PbO}$, $0.7\text{TeO}_2-0.3\text{PbO}$ ve $0.5\text{TeO}_2-0.5\text{PbO}$ cam malzemelerinin cam geçiş sıcaklıkları sırasıyla 289, 262 ve 231°C olarak, kompozisyon oranı arttıkça azalan bir değerde bulunmuştur. Şekil 1’de görüldüğü gibi, 0.1 mol PbF_2 katkılı malzemenin DTA verilerinde 340 ile 370°C arasında bir adet ekzotermik kristalizasyon piki bulunmaktadır. Malzemedeki kompozisyon değeri 0.15 mol olarak artırıldığında, DTA verilerinde 0.1 mol PbF_2 katkılı malzemeye göre, 380 ile 415°C arasında ikinci bir ekzotermik kristalizasyon piki oluşmaktadır.



Şekil 1. (a) $0.9\text{TeO}_2-0.1\text{PbF}_2$, (b) $0.9\text{TeO}_2-0.1\text{PbF}_2$, (c) $0.9\text{TeO}_2-0.1\text{PbF}_2$ malzemelerine ait $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında alınan DTA verileri

Tablo 1. 0.10 mol PbF_2 , 0.15 mol PbF_2 ve 0.25 mol PbF_2 camlarının cam geçiş sıcaklığı (T_g), pik kristalizasyon (T_p) ve erime sıcaklığı (T_m)

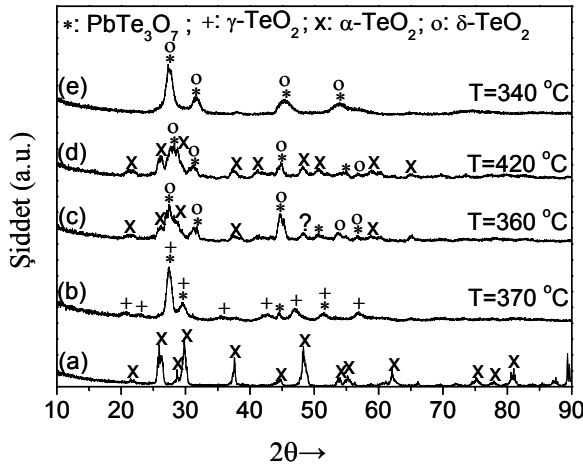
x, mol	PbF_2	$10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$		
		T_g	T_p	T_m
0.10	pik	302	355	523
	1.pik	293	344	523
0.15	2.pik	-	394	-
0.25	pik	275	322	507

Diğer yandan, 0.25 mol PbF_2 katkılı malzemenin DTA sonuçlarında, malzemenin tekrardan 305 ile 340°C arasında bir adet ekzotermik kristalizasyon piki kalmaktadır. DTA sonuçlarında pik değerlerinin altında kalan pik alanları yardımıyla malzemedeki gelecek kristallenme aktivasyon enerjilerinin hesaplanması yapılmaktadır (Kabalcı vd., 2005). Sentezi gerçekleştirilen cam malzemelerin belirli sıcaklıkta ısıtma işlemi tabii tutulmasıyla oluşan kristallenme fazlarının belirlenmesinde XRD tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. El-Mallawany ve diğerleri (2002) tarafından yapılan çalışmalarda TeO_2 esaslı malzemelerde, $\alpha\text{-TeO}_2$ ve $\beta\text{-TeO}_2$ gibi iki farklı kararlı-kristallenme fazları tespit edilmiştir. Blanchandin ve diğerleri (1999) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, kararlı $\alpha\text{-TeO}_2$ kristal fazına ilave olarak, yarı-kararlı $\gamma\text{-TeO}_2$ ve $\delta\text{-TeO}_2$ fazlarında malzemedeki görüldüğü tespit edilmiştir. Silva ve diğerleri (2002) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, sentezlenen $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ malzemesinin kristal fazında kübik- PbTe_3O_7 fazı olduğu tespit edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen 0.10 mol, 0.15 mol ve 0.25 mol PbF_2 katkılı cam malzemelerin XRD sonuçları Şekil 2’de görülmektedir. Sentezlenen malzemelerin XRD verilerindeki 2θ ve I/I_{mak} değerleri uluslararası kırınım sonuçlarıyla karşılaştırılarak meydana gelen kristal fazları belirlendi. Saf TeO_2 malzemesinin XRD sonuçları Şekil 2a’da görüldüğü gibi $\alpha\text{-TeO}_2$ kristal fazına karşılık gelmektedir. 0.10 mol PbF_2 malzemesi Şekil 1’deki DTA verilerine göre 370°C de 30 dak süreyle ısıtma işlemi tabii tutuldu. Isıtma işlemi tabii tutulan malzeme hızlı bir şekilde oda sıcaklığında soğutuldu ve toz haline getirildi. 0.10 mol PbF_2 katkılı telürit malzemesinin kristal faz yapısında kübik- PbTe_3O_7 fazı ile birlikte $\gamma\text{-TeO}_2$ fazı tespit edildi (Tromel vd., 1982). 0.15 mol PbF_2 katkılı malzemenin DTA verilerindeki birinci ve ikinci ekzotermik kristallenme piklerine göre 360 ve 420°C değerlerinde 30 dak süreyle ısıtma işlemi tabii tutuldu. 0.15 mol malzemenin birinci ekzotermik kristallenme pik değerleri için PbTe_3O_7 , $\alpha\text{-TeO}_2$ ve $\delta\text{-TeO}_2$ fazlarının oluştuğu görüldü. 0.15 mol PbF_2 katkılı malzemenin ikinci ekzotermik piki için birinci pikteki fazların farklı şiddetleri için kristal fazları kendini tekrar etmektedir. 0.25 mol PbF_2 katkılı malzemenin ısıtma işlemleri ve 340°C ’deki XRD sonuçlarına göre PbTe_3O_7 ve $\delta\text{-TeO}_2$ fazları tespit edildi. DTA eğrilerindeki ekzotermik pik

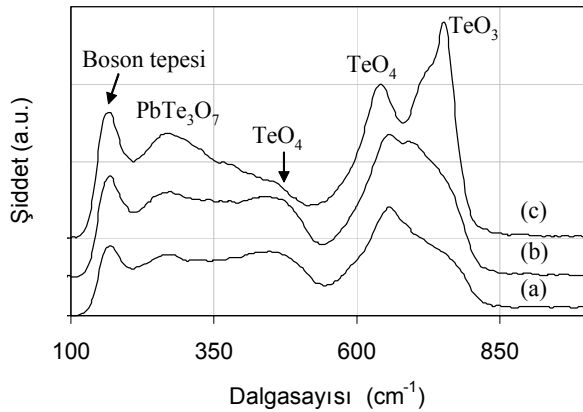
sıcaklıklarına göre, malzemeler ısı işleme tabii tutuldu ve yüzey özellikleri hakkında bilgiler OM ve SEM teknikleri kullanılarak, XRD verilerindeki kristal fazları tespit edildi. Kashchieva ve Dimitriev (1997) tarafından yapılan taramalı elektron mikroskopu sonuçlarına göre $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ malzemesi için böğürtlenimsi-kristallenme fazlarının olduğu tespit edilmiştir. PbTe_3O_7 kristal fazının XRD kırınımı için 2θ değerlerine karşılık gelen şiddetler ve Miller indisleri (h , k , l) Tablo 2’de verilmektedir (Tromel vd., 1982).

Tablo 2. PbTe_3O_7 kristal fazına ait XRD kırınım değerleri

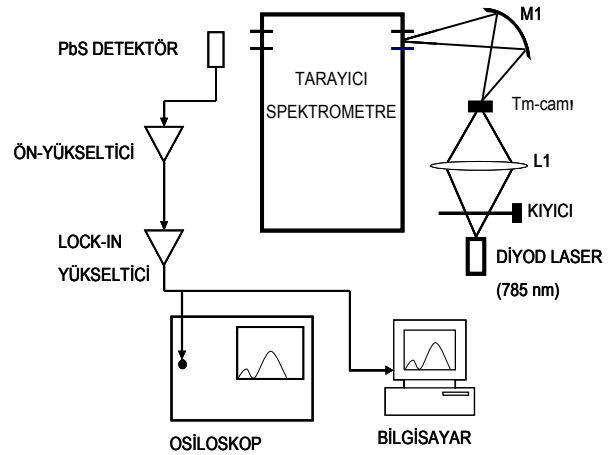
PbTe_3O_7				
2θ	Int.(%)	h	k	l
27.376	100	1	1	1
31.702	19	2	0	0
45.471	25	2	2	0
53.850	28	3	1	1
56.400	6	2	2	2
66.119	4	4	0	0
72.930	6	3	3	1
75.229	5	4	2	0
83.922	4	4	2	2
90.243	<1	5	1	1



Şekil 2. (a) 100 mol TeO_2 ; (b) 0.9 TeO_2 -0.1 PbF_2 , (c) 0.85 TeO_2 -0.15 PbF_2 malzemesinin birinci ekzotermik piki için; (d) 0.85 TeO_2 -0.15 PbF_2 malzemesinin ikinci ekzotermik piki için; (e) 0.75 TeO_2 -0.25 PbF_2 malzemelerine ait XRD verileri



Şekil 3. (a) 0.10 mol PbF_2 , (b) 0.15 mol PbF_2 , (c) 0.25 mol PbF_2 katkılı cam malzemelerin Raman spektrumları



Şekil 4. Floresans ölçümlerinin deneysel düzeneği (Koç Üniversitesi, Lazer Araş. Lab.).

0.10 mol PbF_2 , 0.15 mol PbF_2 ve 0.25 mol PbF_2 katkılı telürit esaslı cam malzemelerinin Raman spektrumları Şekil 3’te görülmektedir. Şekil 3’teki Raman spektrumlarında üç farklı spektrum bölgesi görülmektedir: Düşük frekans bölgesi ($\leq 200 \text{ cm}^{-1}$); orta frekans bölgesi (200 ile 550 cm^{-1} arası) ve yüksek frekans bölgesi ($> 600 \text{ cm}^{-1}$). Malzemedeki PbF_2 kompozisyon miktarı 0.15 mol’den 0.25 mol değerine arttığında Raman spektrumlarında aşağıdaki özellikler gözlemlendi: (i) Düşük frekanslarda Boson piklerinin şiddetleri artmakta ve Raman bandı sabit kalmaktadır. (ii) Orta spektrum bölgesinin 200 ile 312 cm^{-1} bölgesinde, raman şiddeti artmakta ve raman bandı genişlemektedir. Orta spektrumun ikinci bölgesinde 390 ile 450 cm^{-1} arasın-

da, 0.10 mol ve 0.15 mol PbF_2 katkılı malzemenin Raman şiddeti artmakta, fakat 0.25 mol PbF_2 katkılı malzemenin Raman şiddeti kaybolmaktadır. (iii) Yüksek frekans bölgesinde, 600 ile 800 cm^{-1} arasında, 0.10 mol ve 0.15 mol PbF_2 katkılı malzemenin Raman şiddeti artmakta ve Raman bandı genişlemektedir. Diğer taraftan, 0.25 mol PbF_2 için, 648 cm^{-1} ve 756 cm^{-1} de iki adet omuz şeklinde pik ortaya çıkmakta, bu piklerin şiddetleri ise ikinci omuzun birinci omuzdan daha büyük olduğu görülmektedir. Bütün bu spektral özellikler, TeO_2 esaslı malzemedeki yapısal değişimleri ifade etmektedir. Telürit malzemelerinin benzer Raman spektrumları, TeO_2-PbCl_2 için Lezal ve diğerleri (2002); $TeO_2-ZnO-ZnCl_2$ ve TeO_2-BiCl_3 için Wang ve diğerleri (2005); $TeO_2-Ga_2O_3$ için Charton ve diğerleri (2004) tarafından araştırılmıştır.

Tablo 3'te 0.10 mol, 0.15 mol ve 0.25 mol katkılı malzemelerin Raman spektrumlarına ait titreşim piklerinin özellikleri görülmektedir. Düşük frekans spektrumları için Boson pikleri, orta spektrum için $PbTe_3O_7$ ve $Te-O-Te$, yüksek frekans spektrum bölgesi için TeO_3 yapısının titreşim gerilimi olabileceği saptanmıştır.

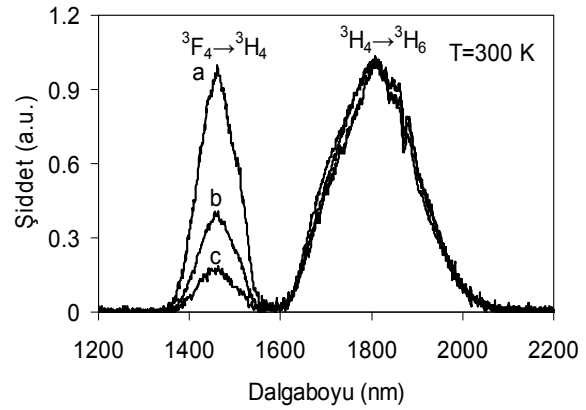
Fiber-optik yükseltici ve fiber lazer uygulamaları için önemli spektroskopik özellikler gösteren telürit esaslı cam malzemeleri Tm^{3+} iyonu ile katkılı olduğunda, 1470 nm ve 1800 nm dalga boylarında ışımaya bandlarına sahiptir.

Tablo 3. 0.10 mol, 0.15 mol ve 0.25 mol esaslı malzemelerin Raman spektrumları

Dalgasayısı (cm^{-1})	Titreşim modu
120-200	Boson bandlarına ait titreşim gerilimi
212-316	$PbTe_3O_7$ Titreşim gerilimi Te-O-Te or O-Te-O Titreşim gerilimi
455-465	TeO ₄ Titreşim gerilimi
640-675	TeO ₃ Titreşim gerilimi

0.90 TeO_2 -0.10 PbF_2 cam malzemesine farklı oranlarda %0.2, 0.5 ve 1.0 mol Tm^{3+} iyonu kat-

kılandığında, konsantrasyon miktarı arttıkça 1470 nm dalga boyundaki ışımaya bandı şiddetinin 1800 nm bandına göre azalma göstermektedir. 1470 nm dalga boyundaki ışımaya bandı şiddetinin azalma nedeni ise kompozisyon içindeki tulyum iyonu konsantrasyonu arttıkça, iyonlar arasındaki enerji transferi sonucu oluşan çapraz sönmülmenin etkisidir (Sennaroğlu vd., 2006). Şekil 4'te floresans ölçüm düzeneği ve Şekil 5'te ışımaya bandlarının konsantrasyonla değişimi görülmektedir.



Şekil 5. $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ve $^3F_4 \rightarrow ^3H_4$ geçişleriyle ilgili (a) 0.2 mol, (b) 0.5 ve (c) 1.0 mol Tm^{3+} iyonu için floresans ölçüm sonuçları

Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 0.9 TeO_2 -0.1 PbF_2 , 0.85 TeO_2 -0.15 PbF_2 , ve 0.75 TeO_2 -0.25 PbF_2 yeni fotonik malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiştir.
- Sentezi gerçekleştirilen malzemelerin DTA analizleri yapılarak, cam geçişi, T_g , ekzotermik kristalizasyon pik, (T_p), ve erime, (T_m), sıcaklıkları tespit edilmiştir. Malzemedeki artan kompozisyon miktarına bağlı olarak termal parametrelerde azalma olduğu saptanmıştır.
- X-ışınları analizi (XRD) yöntemi kullanılarak, malzemelerin yapısında kompozisyon ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen kristal fazlarının, kübik- $PbTe_3O_7$, α - TeO_2 , γ - TeO_2 ve δ - TeO_2 den meydana geldiği belirlenmiştir. Optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) sonuçları,

malzemenin yapısındaki kristal fazları hakkında açıklayıcı bilgiler vermiştir.

- Malzemelerin mikroyapısal özelliklerinin daha detaylı belirlenebilmesi için Raman spektrumları 0-2000 cm^{-1} aralığında ölçüldü.
- %0.2, 0.5 ve 1.0 mol Tm^{3+} katkılı cam malzemelerin floresans ölçümleri verilerine göre, 1470 nm'deki ışımaya bandı artan kompozisyon değerine bağlı olarak çapraz sönüm nedeniyle azalma göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Harran Üniversitesi (HÜBAK) 392 numaralı proje ve İTÜ 30899 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir. Raman ölçümleri, İTÜ-K 120750 numaralı DPT projesi kapsamında FTS-7000 Raman cihazı ile alınmıştır.

Kaynaklar

- Agaki, R., Handa, K., Ohtari, N., Hannon, A.C., Tatsumisago, M., Umesaki, N., (1999). High-temperature structure of $\text{K}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **256-257**, 111-118.
- Auzel, A., (1976). Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions, *Physical Review B*, **13**, 7, 2809-2817.
- Balda, R., Lacha, L.M., Fernandez, J., Fernandez-Navarro, J.M., (2005). Optical spectroscopy of Tm^{3+} ions in $\text{GeO}_2-\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ glasses, *Optical materials*, (In press).
- Blanchandin S., Marchet P., Thomas J.C., Champarnaud-Mesjard, B.F., (1999). New investigations within the TeO_2-WO_3 system: phase equilibrium diagram and glass crystallization, *Journal of Materials Science*, **34**, 4285-4292.
- Cenk, S., Dmirata, B., Öveçoğlu, M.L., Özen, G., (2001). Thermal properties and optical transition probabilities of Tm^{3+} doped TeO_3-WO_3 glass, *Spectrochimica Acta Part A*, **50**, 297.
- Charton, P., Armand, P., (2003). Glasses in the $\text{TeO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_4$ binary system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **315**, 189-197.
- Charton, P., Gengembre, L., Arman, P., (2002). TeO_2-WO_3 glasses: infrared, XPS and XANES structural characterization, *Journal of Solid State Chemistry*, **168**, 175-183.
- Charton, P., Armand, P., (2004). X-ray absorption and Raman characterizations of $\text{TeO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$

- glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **333**, 307-315.
- Chowdari, B.V.R., Kumari P.P., (1998). Studies on $\text{Ag}_2\text{O}.\text{M}_x\text{O}_y.\text{TeO}_2$ ($\text{M}_x\text{O}_y=\text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ and B_2O_3) ionic conducting glasses, *Solid State Ionics*, **113-115**, 665-675.
- El-Mallawany, R., (2002). *Tellurite Glasses Handbook physical properties and data*, CRS Press, Boca Raton D.C.
- Huang, L., Jha, A., Shen, S., Liu, X., (2004). Broadband emission in $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ codoped tellurite fibre, *Optics Express*, **12**, 11, 2429-2434.
- Kabalci, I., Özen G., Öveçoğlu, M.L., Sennaroğlu, A., (2005). Thermal study and linear optical properties of $(1-x)\text{TeO}_2-(x)\text{PbF}_2$ ($x=0.10, 0.15$ and 0.25 mol) glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, (In press).
- Kabalci, I., Özen G., Kurt A., Demirbaş Ü., and Sennaroğlu A., (2004). Spectroscopic properties of $\text{Tm}^{3+}:\text{TeO}_2-\text{PbF}_2$ glasses in the near infrared., *Proc. SPIE*, **5460**, 195-203.
- Kashchieva, E.P., Dimitriev, Y.B., (1997). Unusual immiscibility in tellurite glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 6, 1588-1590.
- Kosuge, T., Benino, Y., Dimitrov, V., Sato, R., Komatsu, T., (1998). Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{TeO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **242**, 154-164.
- Lezal, D., Bluska, J., Horak, J., Sklenar, A., Karamazov, S., Vlcek, M., (2002). Raman spectra of $\text{TeO}_2-\text{PbCl}_2$ glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, **43**, 296-299.
- Marjanovic, S., Toulouse, J., Jain, H., Sandmann, C., Dierolf, V., Kortan, A.R., Koylov, N., Ahrens, R.G., (2003). Characterization of new erbium-doped tellurite glasses and fibres, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **322**, 311-318.
- Mattarelli, M., Chiappini A., Montagna, M., Martucci, A., Ribaud, A., Guglielmi, M., Ferrari, A., Chiasera, A., (2005). Optical spectroscopy of $\text{TeO}_2-\text{GeO}_2$ glasses activated with Er^{3+} and Tm^{3+} ions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**, 1759-1763.
- Murugan, G.S., Ohishi, Y., (2005). Structural and physical properties of a novel $\text{TeO}_2-\text{BaO}-\text{SrO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ glass system for photonic device applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**, 364-371.
- Özen, G., Aydinli, A., Cenk, S., Sennaroğlu, A., (2003). Effect of composition on the spontaneous emission probabilities, stimulated emission cross-section and local environment of Tm^{3+} in TeO_2-

- WO₃ glass, *Journal of Luminescence*, **101**, 4, 293-306.
- Özen, G., Demirata, B., Öveçoğlu, M.L., (2001). Effect of te composition on the thermal properties and spontaneous emission probabilities of Tm³⁺ doped TeO₂-LiCl glass, *Journal of Materials Research*, **16**, 1381-1388.
- Powder Diffraction File, Card no. 42-1365, (1992). Database Edition, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swathmore, PA, U. S. A.
- Powder Diffraction File, Card no. 37-1392, (1992). Database Edition, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swathmore, PA, U. S. A.
- Sekiya, T., Mochida, N., Ogawa, S., (1994). Structural study of WO₃-TeO₂ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **176**, 105-115.
- Sennaroğlu, A., Kabalci, I., Kurt, A., Demirbaş, Ü., Özen, G., (2006). Spectroscopic properties of Tm³⁺:TeO₂-PbF₂ glasses, *Journal of Luminescence*, **116**, 79-86.
- Silva, M.A.P., Messaddeq, Y., Briois, V., Poulain, M., Villain, F., Ribeiro, S.J.L., (2002). Structural studies on lead-cadmium fluoride solid solutions, *Solid State Ionics*, **147**, 135-139.
- Silva, M.A.P., Messaddeq, Y., Ribeiro, S.J.L., Poulain M., Villain, F., Briois, V., (2001). Structural studies on TeO₂-PbO glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **62**, 1055-1060.
- Tong, L., Lou, J., Mazur, E., (2004). Single-mode guiding properties of subwavelength-diameter silica and silicon wire waveguides, *Optics Express*, **12**, 6, 1025-1035.
- Tromel, M., Burckhardt H-G., Heydarian H., Hutzler F.W., Munch E., (1982). *Acta Crystallog. A.*, **40**, 216.
- Wang, G., Zhang, J., Dai, S., Yang, J., Jiang, Z., (2005). Thermal analyses, spectral characterization and structural interpretation of Yb³⁺ doped TeO₂-ZnO-ZnCl₂ glasses, *Physics Letters A*, **341**, 285-290.
- Wang, G., Zhang, J., Dai, S., Wen, L., Yang, J., Jiang, Z., (2005). Structural investigation on TeO₂-BiCl₃ glassy system, *Journal of Molecular Structure*, **750**, 1-6.