**T.C.**
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ÜÇ BOYUTLU FAZ HOLOGRAM UYGULAMALARI İÇİN FOTO-TERMO-REFRAKTİF CAMLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

**ORHAN KIBRISLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**METALÜRJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**
**METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN**
**YRD. DOÇ. DR. ALİ ERÇİN ERSUNDU**

**İSTANBUL, 2017**

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ÜÇ BOYUTLU FAZ HOLOGRAM UYGULAMALARI İÇİN FOTO-TERMO-REFRAKTİF CAMLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Orhan KIBRISLI tarafından hazırlanan tez çalışması 08.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin ERSUNDU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla AYDIN

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2016-07-02-YL09 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

# ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bana olan desteğini ve güvenini hiçbir zaman esirgemeyerek bu zorlu yolda yürümeye devam edebilmemi sağlayan, her zaman en iyiyi ve en doğruyu öğretmeye çalışan ve bir araştırmacı olarak kendimi her açıdan geliştirmem adına bana yol gösteren çok sevgili ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin Ersundu'ya, bilimsel çalışmalarımın dışında günlük hayatımdaki olaylara da farklı bir bakış açısıyla bakabilmemi sağlayan, enerjisi, pozitif düşünceleri, bilgi birikimi ve tecrübeleri ile lisans ve yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bana olan desteğini hiç esirgemeyen çok sevgili ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Miray Çelikbilek Ersundu'ya, deneysel çalışmalarımın bir bölümünü gerçekleştirebilmem için laboratuvar ekipmanlarını kullanmama olanak sağlayan Prof. Dr. Süheyla Aydın'a, Prof. Dr. M. Hikmet Yükselici'ye, Yrd. Doç. Dr. Hakan Yılmazer'e, Şişecam Bilim ve Teknoloji Merkezi'ne ve Y.T.Ü. Merkez Laboratuvarı'na, lisans ve lisansüstü öğrenimim boyunca engin bilgilerinden yararlandığım Yıldız Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği öğretim üyelerine, lisansüstü eğitimimin büyük bir bölümünü birlikte geçirdiğim, karşılaştığım sorunları birlikte çözdüğüm, verdikleri fikirler ile çalışmalarımı tamamlamamda büyük katkıları bulunan, bitmeyen neşeleri ile en sıkıcı günleri bile eğlenceli hale getirebilen, birlikte çalışmaktan sonsuz keyif aldığım Met. Müh. M. Berkay Güven ve Met. Müh. Eren Doğan'a, lisans tez çalışmamdan beri birlikte çalıştığım, bu süreç boyunca benden yardımlarını hiç esirgemeyen, sakinliği ile çalışma ortamımızın enerjisini dengeleyen Met. Müh. Nuşik Gedikoğlu'na, deneysel çalışmalarımda büyük bir özveri ile bana yardımcı olan Met. Müh. A. Caner Kayaalp ve Met. Müh. Berkel Kayacan'a ve Y.T.Ü. Cam Araştırma Grubu üyelerine, lisansüstü çalışmalarım sırasında sağladıkları maddi destekten ötürü Türk Petrol Vakfı'na ve 116M210 no'lu proje kapsamında sağladıkları maddi destekten ötürü TUBİTAK'a, son olarak koşulsuz sevgi ve emekleri ile beni bugünlere getiren, verdiğim her kararda bana olan desteklerini esirgemeyen, çocukları olmaktan gurur duyduğum annem ve babam Miride ve Gürsel Kıbrıslı başta olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimle…

Haziran, 2017

Orhan KIBRISLI

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....vii

KISALTMA LİSTESİ.....viii

ŞEKİL LİSTESİ.....ix

ÇİZELGE LİSTESİ.....xi

ÖZET.....xii

ABSTRACT.....xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ.....1

1.1 Literatür Özeti.....1
1.2 Tezin Amacı.....2
1.3 Orijinal Katkı.....2

BÖLÜM 2

TEORİK BİLGİ.....4

2.1 Holografi.....4
2.2 Holografik Kayıt Malzemeleri.....10
2.2.1 Gümüş Halojenür Emülsiyonlar.....11
2.2.2 Dikromat Jelatinler.....12
2.2.3 Fototermoplastikler.....12
2.2.4 Fotorezistler.....13
2.2.5 Fotopolimerler.....14
2.2.6 Fotokromik Malzemeler.....14
2.2.7 Fotorefraktif Kristaller.....14
2.2.8 Holografik Kayıt Malzemelerinin Karşılaştırılması.....16
2.3 Foto-Termo-Refraktif Camlar.....17

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR ..... 22

3.1 Numunelerin Hazırlanması ..... 22
3.2 Numunelerin Optik Karakterizasyonu ..... 25
3.3 Numunelerin Isıl Karakterizasyonu ..... 27
3.4 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu ..... 27
3.5 Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi ..... 28
3.6 Numunelerin Kinetik İncelenmesi ..... 29

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR ..... 31

4.1 FTR Cam Numune ..... 31
4.2 Isıl İşlem Görmüş Numuneler ..... 34
4.2.1 550°C1sa-öç Numunesi ..... 34
4.2.2 650°C1sa Numunesi ..... 39
4.2.3 650°C2sa Numunesi ..... 42
4.2.4 650°C2sa+20dk Numunesi ..... 44
4.3 UV Pozlanmış ve Isıl İşlem Görmüş Numuneler ..... 47
4.3.1 550°C1sa-öç-UV5dk Numunesi ..... 47
4.3.2 650°C2sa-UV1dk Numunesi ..... 50
4.3.3 650°C2sa-UV5dk Numunesi ..... 52

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI ..... 56

5.1 Numunelerin Optik Özelliklerinin Yorumlanması ..... 56
5.2 Numunelerin Isıl ve Kinetik Özelliklerinin Yorumlanması ..... 58
5.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Özelliklerinin Yorumlanması ..... 61
5.4 Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin Yorumlanması ..... 66

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER ..... 67

KAYNAKLAR ..... 69

EK-A ..... 74

ÖZGEÇMİŞ ..... 75

## SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| A | Soğurma |
| β | Isıtma hızı |
| C | Toplam oksijen sayısı |
| d | Numune kalınlığı |
| GB | Gigabayt |
| Gb | Gigabit |
| h | Planck sabiti |
| in | İnç |
| k | Hız sabiti |
| m | Kristallenme mekanizması |
| M | Molekül ağırlığı |
| MB | Megabayt |
| n | Avrami sabiti |
| *n* | Kırılma indisi |
| nm | Nanometre |
| R | Gaz sabiti |
| ρ | Yoğunluk |
| s | Saniye |
| t | Zaman |
| T | Sıcaklık |
| Tb | Terabit |
| χ | Kristallenme veya dönüşüm oranı |

## KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| DTA | Diferansiyel termal analiz |
| DSC | Diferansiyel taramalı kalorimetre |
| $d_g$ | Ortalama desen aralığı |
| EDS | Enerji dispersif X-ışınları spektrometresi |
| $E_A$ | Aktivasyon Enerjisi |
| FTR | Foto-termo-refraktif |
| ICDD | International Center for Diffraction Data (Uluslararası Kırınım Veri Merkezi) |
| $M_i$ | Her bir *i* bileşeninin molekül ağırlığı |
| OPD | Oksijen paketlenme yoğunluğu |
| $R_m$ | Molar kırılma değeri |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| SLM | Uzaysal Işık Modülatörü |
| SSD | Katı Hal Disk |
| $T_g$ | Cam geçiş sıcaklığı |
| $T_c$ | Reaksiyon başlangıç (onset) sıcaklığı |
| $T_p$ | Reaksiyon pik sıcaklığı |
| UV | Mor ötesi |
| $v$ | Frekans |
| $V_M$ | Molar hacim |
| $V_O$ | Oksijen molar hacim |
| $W_{hava}$ | Havadaki ağırlık |
| $W_{su}$ | Sudaki ağırlık |
| $X_i$ | *i* bileşeninin mol kesri |
| XRD | X-ışını kırınım difraksiyonu |

# ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa


Şekil 2. 1 a) hologram kaydı b) kaydedilmiş bir hologram c) kaydedilen hologramdan görüntü oluşumu ..... 5
Şekil 2. 2 a) geçirgen hologramda görüntü oluşumu b) yansıma hologramında görüntü oluşumu ..... 6
Şekil 2. 3 a) eksen dışı holografik kayıt düzeni b) eksen dışı holografik okuma düzeni ..... 8
Şekil 2. 4 a) holografik veri kayıt düzeni b) holografik veri okuma düzeni ..... 9
Şekil 2. 5 Foto-termal proses sonucu NaF fazının oluşumu ..... 20
Şekil 3. 1 Harman hazırlama ..... 23
Şekil 3. 2 Ergitme döküm yöntemiyle FTR cam üretimi ..... 24
Şekil 3. 3 PG Instruments T80+ UV-VIS spektrofotometre cihazı ..... 26
Şekil 3. 4 Optik masa fırınının farklı açılardan görünüşleri ..... 26
Şekil 3. 5 Perkin Elmer™ Diamond TG/DTA cihazı ..... 27
Şekil 4. 1 Döküm sonrası FTR cam numune ..... 31
Şekil 4. 2 FTR cam numunenin dalga boyuna bağlı geçirgenlik değişimi ..... 32
Şekil 4. 3 FTR cam numunenin 250 - 350 nm dalga boyu aralığındaki soğurma değişimi ..... 32
Şekil 4. 4 FTR cam numunenin DTA analizi sonucu ..... 33
Şekil 4. 5 550°C1sa-öç numunesi ..... 34
Şekil 4. 6 550°C1sa-öç numunesinin XRD sonucu ..... 35
Şekil 4. 7 550°C1sa-öç numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 36
Şekil 4. 8 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılıp 550 °C sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirilmiş numunenin DTA sonucu ..... 37
Şekil 4. 9 20 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılıp 550 °C sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirilmiş numunenin DTA sonucu ..... 38
Şekil 4. 10 40 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılıp 550 °C sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirilmiş numunenin DTA sonucu ..... 39
Şekil 4. 11 650°C1sa numunesi ..... 40
Şekil 4. 12 650°C1sa numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 41
Şekil 4. 13 650°C1sa numunesinin kesit SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 42
Şekil 4. 14 650°C2sa numunesi ..... 42
Şekil 4. 15 650°C2sa numunesinin XRD sonucu ..... 43

Şekil 4. 16 650°C2sa numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 44
Şekil 4. 17 650°C2sa+20dk numunesi ..... 45
Şekil 4. 18 650°C2sa+20dk numunesinin XRD sonucu ..... 45
Şekil 4. 19 650C2+20dk numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 46
Şekil 4. 20 650°C2sa+20dk numunesinin kesit SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 47
Şekil 4. 21 550°C1sa-öç-UV5dk numunesi ..... 48
Şekil 4. 22 550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin XRD sonucu ..... 48
Şekil 4. 23 550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 40000x c) 60000x ..... 49
Şekil 4. 24 550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin kesit SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 50
Şekil 4. 25 650°C2sa-UV1dk numunesi ..... 51
Şekil 4. 26 650°C2sa-UV1dk numunesinin kesit SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 51
Şekil 4. 27 650°C2sa-UV5dk numunesi ..... 52
Şekil 4. 28 650°C2sa-UV5dk numunesinin XRD sonucu ..... 52
Şekil 4. 29 650°C2sa-UV5dk numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 40000x c) 40000x ..... 53
Şekil 4. 30 650°C2sa-UV5dk numunesinin kesitine SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x ..... 54
Şekil 5. 1 FTR cam numunenin 250 – 350 nm dalgaboyu aralığındaki soğurma değişimi a) literatür sonucu b) tez çalışması sonucu ..... 57
Şekil 5. 2 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları ile analiz edilen 550°C1sa-öç numunesinin DTA sonuçları ..... 59
Şekil 5. 3 550°C1sa-öç numunesine ait $ln[-ln1-x]-ln\beta$ değişimi ..... 59
Şekil 5. 4 550°C1sa-öç numunesine ait $\ln(T_p^2/\beta) - 1000/T_p$ değişimi ..... 60
Şekil 5. 5 Isıl işlem ve UV pozlama + ısıl işlem görmüş numunelerin XRD sonuçları ..... 61
Şekil 5. 6 a) 550°C1sa-öç, 20000x b) 550°C1sa-öç-UV5dk, 40000x c) 650°C2sa, 20000x d) 650°C2sa-UV5dk, 40000x numunelerinin yüzey SEM görüntüleri ..... 62
Şekil 5. 7 650°C2sa+20dk numunesinin SEM görüntüleri a) yüzey, 5000x b) kesit, 5000x ..... 63
Şekil 5. 8 650°C2sa-UV5dk numunesinin SEM görüntüleri a) yüzey, 5000x b) kesit, 5000x ..... 64
Şekil 5. 9 a) 650°C2sa-UV1dk, kesit, 20000x b) 650°C2sa-UV5dk, kesit, 20000x numunelerinin SEM görüntüleri ..... 64
Şekil 5. 10 650°C2sa+20dk numunesinin SEM görüntüleri a) tez çalışması b) literatür (NaF kristalleri oklar ile gösterilmiştir) ..... 65
Şekil 5. 11 $SiO_2$-$Na_2O$ sisteminin faz diyagramı ..... 65

# ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa


Çizelge 2. 1 Yaygın olarak kullanılan fotorefraktif kristallerin özellikleri ..... 16
Çizelge 2. 2 Holografik kayıt malzemelerinin özellikleri..... 16
Çizelge 2. 3 FTR camların özellikleri ..... 21
Çizelge 3. 1 FTR cam bileşimi ..... 23
Çizelge 3. 2 Numune isimleri ve özellikleri..... 25
Çizelge 3. 3 İzotermal olmayan analiz verilerinin yorumlanmasında kullanılan farklı yaklaşımlar ..... 29
Çizelge 3. 4 Farklı kristallenme mekanizmaları için n ve m değerleri ..... 30
Çizelge 4. 1 FTR cam numunenin kırılma indisi değerleri ..... 33
Çizelge 4. 2 FTR cam numunenin yoğunluk (ρ), molar hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$), oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri ..... 34
Çizelge 4. 3 650°C2sa-UV5dk numunesinin kırılma indisi değerleri ..... 54
Çizelge 4. 4 650°C2sa-UV5dk numunesinin yoğunluk (ρ), molar hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$), oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri ..... 55
Çizelge 5. 1 FTR cam numune ve 650°C2sa-UV5dk numunesinin kırılma indisi değerleri..... 57
Çizelge 5. 2 FTR cam numunenin yoğunluk (ρ), hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$), oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri..... 66

# ÖZET

## 3 BOYUTLU FAZ HOLOGRAM UYGULAMALARINA YÖNELİK FOTO-TERMO-REFRAKTİF CAMLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Orhan KIBRISLI

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ali Erçin Ersundu

Mor ötesi bölgede ışığa duyarlılık, yüksek görünür bölge ve yakın kızılötesi geçirgenliği, kimyasal kararlılık, mekanik dayanım ve işlenebilirlik, kolay, ucuz ve her boyutta üretilebilirlik, sıcaktan etkilenmeyen kırılma indisi ve yüksek optik zarar eşiği sayesinde yüksek güç lazer ışımalarından etkilenmeyen yapısı ile foto-termo-refraktif (FTR) camlar, fotonik uygulamaları için yüksek kullanım potansiyeline sahiptir.

Sodyum-çinko-alüminyum-silikat esaslı özel bir cam grubu olan foto-termo-refraktif camlar bileşimlerinde foton enerjisi soğurarak elektron vermesi için ışığa duyarlı $Ce^{+3}$, serbestleşen elektronları yakalamaları için $Ag^{+}$, $Sb^{5+}$, $Sn^{4+}$ ve kristalin faz oluşumunu sağlamaları için $F^{-}$ ve $Br^{-}$ iyonları içermektedir. Foto-termo-refraktif camlar uygulanan tek aşamalı foto-termal proses sonrası cam yapıda oluşan nano/mikro kristalin fazların etkisiyle bölgesel ve kalıcı olarak kırılma indisi değişimi göstermektedir. Cam matris ve kristalin fazların oluştuğu uyarılmış bölgeler arasındaki kırılma indisi farkı hacimsel Bragg ızgaralarının oluşumunu sağlamaktadır. Bragg ızgaraları, yüksek açı ve spektral seçicilik, yüksek kırılım verimliliği, yüksek mekanik ve optik dayanım, yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde ekstra dar bant filtreler, dalgalara ayrılmış multiplexing cihazlar, yüksek yoğunluklu ışık demeti birleştiriciler, cıvıltılı (chirped) Bragg ızgaralar, lazer diyotların spektral parlaklığını arttırmada kullanılan filtreler gibi çeşitli fotonik uygulamalarında kullanılabilmektedir.

Günümüzde bilgi üretim hızının katlanarak artması, üretilen bu bilgilerin depolandığı dijital ortamın da gün geçtikçe hızlı bir şekilde büyümesine neden olmaktadır. Katı hal

disk (SSD), optik ve manyetik veri depolama gibi yaygın olarak kullanılan veri depolama teknolojilerinin beklenen kapasite ve veri aktarım hızı değerlerini karşılayamaması bu teknolojilere alternatif teknolojilerin geliştirilmesi için yapılan çalışmaları tetiklemiştir. Bu çalışmalar sonucu geliştirilen holografik veri kayıt teknolojisi, sahip olduğu yüksek veri depolama kapasitesi ve veri aktarım hızı değerleriyle yüksek potansiyele sahip bir veri depolama teknolojisidir.

Holografik veri kayıt malzemelerinin ideal holografik kayıt malzemesinden beklenen özellikleri karşılayamaması, holografik veri kayıt teknolojisinin gelişmesinin önündeki en büyük engellerden birisidir. Foto-termo-refraktif camlar sahip oldukları üstün özellikler sayesinde ideal bir holografik veri kayıt malzemesi olmaya aday konumdadır. Literatürde foto-termo-refraktif camların çeşitli fotonik uygulamalarda kullanımına yönelik kapsamlı araştırmalar bulunmakta olup; veri depolamaya yönelik kullanımları incelenmemiştir. Bu tez çalışmasında foto-termo-refraktif camların ısıl, optik, faz ve mikroyapısal özellikleri incelenerek holografik veri kayıt malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Foto-termal prosesin değişkenleri olan UV pozlama ve ısıl işlem koşullarının foto-termo-refraktif camların optik, ısıl, fiziksel, faz ve mikroyapısal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ergitme döküm yöntemi ile üretilen FTR cam numunelere farklı UV pozlama ve ısıl işlem parametreleri ile foto-termal proses uygulanmıştır. Elde edilen numunelerin optik, ısıl, faz ve mikroyapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak molar hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri hesaplanmıştır. Döküm sonrası numunenin ısıl analizinden elde edilen veriler ile foto-termo-refraktif camların cam geçiş sıcaklığı ($T_g$), kristalizasyon onset sıcaklığı ($T_c$) ve kristalizasyon pik sıcaklığı ($T_p$) belirlenmiştir. Foto-termal proses sonrası gerçekleşen kırılma indisi değişimi elipsometrik ve interferometrik yöntemler ile belirlenmiştir. SEM ve XRD teknikleri ile foto-termal proses sonrası yapıda oluşan NaF kristalitlerinin faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. 550 °C sıcaklıkta ön çekirdeklendirilen foto-termo-refraktif cam numunenin kinetik incelemeleri 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları ile, diferansiyel termal analiz cihazında, izotermal olmayan yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bu bilgiler ışığında Avrami sabiti (n) ve kristalizasyon aktivasyon enerjisi ($E_A$) değerleri hesaplanmıştır.

Foto-termal proses sonucu NaF kristalitlerinin cam matris içerisinden oluştuğu tespit edilmiştir. Artan UV pozlama süresi, ısıl işlem sıcaklığı ve ısıl işlem süresi ile NaF kristalitlerinin boyutlarının arttığı gözlemlenmiş ve bunun sonucunda kırılma indisi değişiminin $10^{-2}$ seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, foto-termo-refraktif camların kalıcı kırılma indisi değişimi özelliği göstermeleri nedeniyle umut vaat eden bir holografik veri kayıt malzemesi olduğu görüşüne varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bragg ızgara, holografik veri depolama, FTR cam, kristalizasyon, kırılma indisi

## ABSTRACT

# DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF PHOTO-THERMO-REFRACTIVE GLASSES FOR THREE-DIMENSIONAL PHASE HOLOGRAM APPLICATIONS

Orhan KIBRISLI

Metallurgical and Materials Engineering

M.Sc. Thesis

Adviser: Asst. Prof. Dr. Ali Erçin Ersundu

Photo-thermo-refractive (PTR) glass is a promising photonic material due to its photosensitivity in UV region, high transmittance in visible and infrared region, chemical stability, high strength, processability, easy and economic producibility in wide dimensional range, temperature independent refractive index and high optical damage threshold properties.

Sodium-zinc-aluminum-silicate PTR glasses contain $Na_2O$, $Al_2O_3$, ZnO and $SiO_2$. Additionally PTR glasses contain $Ce^{+3}$ ions in order to give electrons after absorption of photon energy, $Ag^{+}$, $Sb^{5+}$, $Sn^{4+}$ ions in order to trap freed electrons by $Ce^{+3}$ ions, $F^{-}$ and $Br^{-}$ ions for the formation of crystalline phases. PTR glasses represent refractive index change owing to nano/micro crystalline phase formation in glass matrix after photo-thermal process. Refractive index difference between glass matrix and induced regions with crystalline phase leads to the formation of Bragg gratings. Bragg gratings have high spectral and angular selectivity, high diffraction efficiency, high optical and mechanical strength, and high thermal and chemical stability properties. Thanks to these properties Bragg gratings have several application areas such as, narrow-band spectral selectors, wavelength multiplexers, high density beam combiners, chirped Bragg gratings and filters for increasing the spectral brightness of laser diodes.

Exponential increase of information production speed bring about rapid grow of digital environment which stores all the information nowadays. Commonly used data storage technologies like solid state disc (SSD), optical and magnetic data storage technologies

can’t meet the expected capacity and transfer rate values. This insufficiency has been triggered studies to develop alternative data storage technologies. As a product of these studies, holographic data storage technology has a great potential with its high data storage capacity and transfer rate.

The insufficiency of holographic recording materials to meet the properties expected from the ideal holographic recording material is one of the most important drawbacks of holographic data storage technology. Photo-thermo-refractive glass is a candidate holographic recording material with its superior properties. Comprehensive researches on the use of photo-thermo-refractive glass in various photonic applications take place in the literature but its use for holographic data storage has not been investigated. In this thesis study, usability of photo-thermo-refractive glass as a holographic data recording material has been investigated by examining its thermal, optical, phase and microstructural properties.

In this work, effects of UV exposure and thermal treatment parameters on photo-thermo-refractive glass’ optical, thermal, physical, phase and microstructural properties have been investigated. For this purpose, different photo-thermal processes have been applied to photo-thermo-refractive glasses which have been prepared with conventional melt and quench technique. Densities of as-cast and photo-thermal processed samples have been measured and molar volume ($V_m$), oxygen molar volume ($V_O$), and oxygen packing density (OPD) values have been calculated. Optical, thermal, phase and microstructure characterizations have been performed on prepared samples. Glass transition ($T_g$), crystallization onset ($T_c$) and crystallization peak ($T_p$) temperatures have been determined by using the thermal analysis data of as-cast sample. Refractive index change after photo-thermal process have been measured by using interferometric and ellipsometric techniques. NaF crystals which causes the refractive index change have been investigated by scanning electron microscope and X-ray diffraction techniques. Kinetic investigations of samples pre-nucleated at 550 °C have been performed by using heating rates of 10, 20, 40 °C/min and non-isothermal technique in differential thermal anaylsis device. In the light of this information Avrami constant (n) and crystallization activation energy ($E_A$) have been calculated.

NaF crystallites have been located as a result of photo-thermal process. An increment in the size of NaF crystallites has been observed with the increasing heat treatment temperature and UV exposure and heat treatment time. As a result of that, refractive index change has been observed in the order of $10^{-2}$. By evaluation of these results, it is believed that PTR glass has great potential as a holographic data recording material due to its permanent refractive index change property.

**Keywords:** Bragg grate, holographic data storage, PTR glass, crystallization, refractive index

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

İnsanoğlu mağara duvarına ilk resmi çizdiği zamandan beri, edindiği bilgileri gelecek nesillere aktarmaktadır. Elde edilen bilginin kaydedilmesi ve gelecek nesillere aktarılması, insanoğlunun bilgi birikiminin sürekliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Zaman içerisinde, saklanmak istenen bilginin niceliğine ve niteliğine göre çeşitli veri kaydetme yöntemleri kullanılmıştır. Günümüzde veri depolamak için yaygın olarak optik (CD, DVD, Blu-Ray vb.), manyetik (Hard-Disk, manyetik bant vb.) ve SSD teknolojileri kullanılmaktadır. Bu teknolojiler verilerin dijital ortama kaydedilmesinde kullanılmaktadır. Atom altı parçacıkların çarpıştırılmasından elde edilen bilgiler, sosyal medya web sitelerine yüklenen her bir resim veya video, her gün ATM'lerde gerçekleştirilen bankacılık işlemlerinin kayıtları, havaalanlarının güvenlik kamerası görüntüleri ve telefon hatlarından yapılan görüşmeler gibi çeşitli veriler dijital ortamı oluşturmaktadır. Çağımızın bilgi üretim hızının sürekli artması, dijital ortamın gün geçtikçe inanılmaz bir hızla büyümesine neden olmaktadır. Bu hızlı büyüme sonucu, günümüzde kullanılan veri depolama teknolojileri istenilen kapasite ve hız değerlerini karşılayamayacak duruma gelmiştir. Buna bağlı olarak, kayıt malzemesinin yalnızca yüzeyini kullanarak kayıt yapan veri depolama teknolojilerinin kapasite sınırlarına ulaşması nedeniyle, holografik kayıt teknolojisi kullanılarak malzemenin tüm hacmine veri kaydetme çalışmaları önem kazanmıştır. Holografik veri depolama yüksek veri yoğunluğu, yüksek veri aktarım hızı, veriye rastgele erişim özelliği, düşük güç tüketimi, düşük fiyat/kapasite oranı ve uzun ömür gibi özellikleriyle, miktarı hızla artan dijital veriyi depolayabilmek için yüksek potansiyele sahip bir veri depolama teknolojisidir.

Holografik kayıt malzemesi olarak bugüne kadar gümüş halojenür emülsiyonlar, dikromat jelatinler, fototermoplastikler, fotorezistler, fotopolimerler, fotokromik malzemeler ve fotorefraktif kristaller kullanılmıştır. Holografik veri kayıt teknolojisinin günümüze kadar ticarileşememesinin başlıca nedeni, kullanılan kayıt malzemelerinin holografik kayıt için gerekli özellikleri karşılayamamasıdır. Holografik kayıt malzemeleri konusundaki bu problemi gidermek amacıyla yapılan araştırmalar, ışığa duyarlı FTR camların ideal bir holografik kayıt malzemesi olabileceğini ortaya çıkarmıştır. Bugüne kadar, foto-termo refraktif camlar; ekstra dar bant filtreler, dalgalara ayrılmış çoğullayıcı (multiplexing) cihazlar, yüksek yoğunluklu ışık demeti birleştiriciler, cıvıltılı ızgaralar ve lazer diyotların spektral parlaklığını arttırmada kullanılan filtreler gibi fotonik uygulamalarında kullanılmıştır. Yapılarında oluşturulan üç boyutlu Bragg ızgaralar sayesinde holografik veri depolama teknolojisinde kayıt malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip olan FTR camların bu özelliği daha önce incelenmemiştir.

### 1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, üç boyutlu faz hologram uygulamalarında kayıt malzemesi olarak yüksek kullanım potansiyeline sahip olan FTR camların geliştirilmesi ve ısıl, kinetik, optik, faz, fiziksel ve mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi ve holografik veri kayıt malzemesi olarak kullanılabilirliğinin değerlendirilmesidir.

### 1.3 Orijinal Katkı

Günümüzde yaygın olarak kullanılan holografik kayıt malzemeleri, belirli uygulamalar için önemli avantajlara sahip olmasına rağmen ideal holografik kayıt malzemesinden beklenen yüksek güç lazer ışımasına dayanıklılık, ısıl kararlılık, ticari lazerlerin dalga boyları ile eşleşen yüksek ışık duyarlılığı, yüksek optik kalite, proses sırasında boyut değiştirmeme, yüksek difraksiyon verimi ve yüksek çözünürlük gibi özelliklerin tümünü karşılayamamaktadır. Bu nedenle, holografik veri kayıt teknolojisinin gelişmesi adına oldukça önemli bir parametre olan kayıt malzemeleri üzerine yapılan çalışmalar günümüzde halen devam etmektedir. Foto-termo-refraktif camlar sahip oldukları üstün özellikler sayesinde ideal bir holografik veri kayıt malzemesi olmaya aday konumdadır. Literatürde, foto-termo-refraktif camlar üzerine yapılan çalışmalar bu camların çeşitli fotonik uygulamalarda kullanımı üzerine yoğunlaşmış olup; FTR camların holografik veri

kayıt malzemesi olarak kullanımı araştırılmamıştır. Bu tez çalışmasında, foto-termo-refraktif camların holografik veri kayıt malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla FTR camlar geliştirilmiş ve foto termal proses ile cam yapıda meydana gelen değişiklikler ısıl, optik, faz ve mikroyapı analizleri ile incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen verilerin, foto-termo-refraktif camların ideal bir holografik kayıt malzemesi olarak geliştirilmesi adına literatüre önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

# BÖLÜM 2

# TEORİK BİLGİ

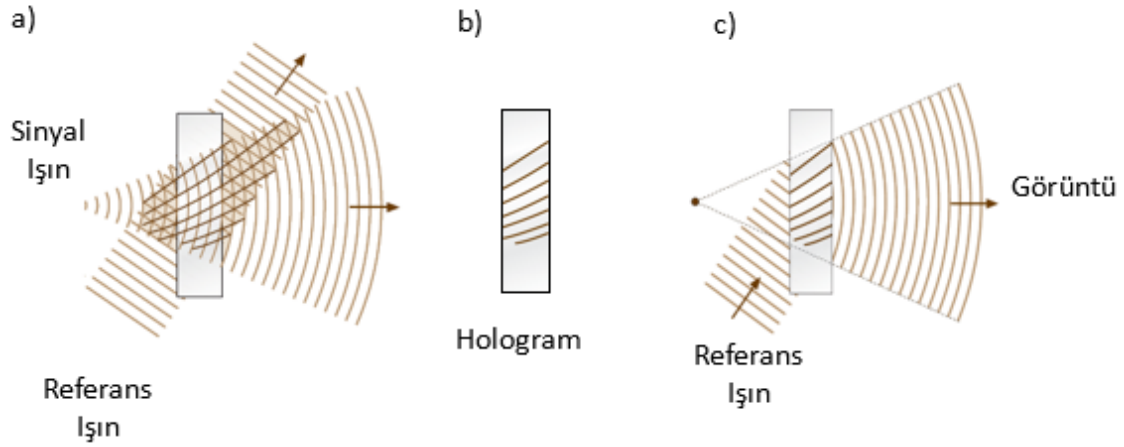
## 2.1 Holografi

Holografi terimi Yunanca kelimeler olan “ὅλος = holos = tüm” ve “γράφω = graphein = yazmak” kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır. Holografi, görüntünün veya dijital verinin 3 boyutlu olarak kaydedilmesi ve okunması anlamına gelmektedir.

1948 yılında Dennis Gabor elektron mikroskobunun çözünürlüğünü iyileştirmek üzerine çalışırken elektron demetlerinin 3 boyutlu görüntülerini kaydederek ilk holografik kayıt işlemini gerçekleştirmiş ve holografi terimini ilk defa kullanmıştır [1]. Ancak, Gabor’un uyguladığı yöntem (hat içi holografi) ile oluşturulan görüntülerin kalitesi, kayıt işlemi sırasında oluşan ve “ikiz görüntü” olarak adlandırılan sanal görüntünün, gerçek görüntü ile çakışması nedeniyle oldukça düşüktür. İkiz görüntü problemi, holografinin belli bir süre ilerleme kaydedememesinin en önemli nedeni olmuştur. 1960’ların başında yeni bir koherent ışık kaynağı olarak lazerin keşfedilmesiyle birlikte Leith ve Upatnieks eksen dışı (off-axis) holografi tekniğini geliştirerek ikiz görüntü problemini çözmüş ve holografinin yeniden doğuşuna öncülük etmişlerdir [2]. Holografinin bilimsel açıdan önemi Gabor’un 1971 yılında Nobel fizik ödülünü alması ile bir kez daha ortaya konmuştur.

Holografi teriminin (tümünü yazmak) anlamı, cisimden gelen ışık dalgalarının genliğinin ve fazının kaydedilmesidir. Genlik, ışık dalgasının şiddetini, faz ise dalganın izlediği yolu yani cismin şeklini ifade etmektedir. Sıradan bir fotoğraf kaydında, cisimden gelen ışık

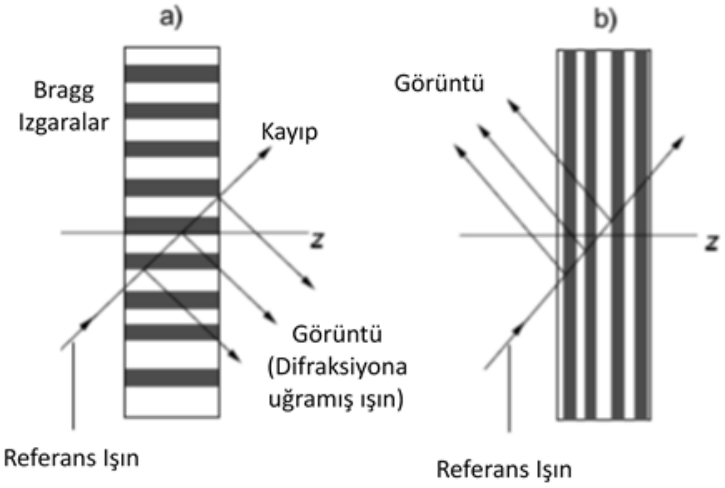
dalgaları lens tarafından fotoğraf filminin üzerine odaklanmakta, etkileşim sonucu ışığın şiddetine (genliğine) göre fotoğraf filminin farklı bölgeleri farklı şekilde değişime uğramakta ve ışık dalgasının genliği film üzerine kaydedilmektedir. Fotoğraf kaydında, ışık dalgasının fazının kayıt edilmemesi nedeniyle, oluşan görüntü 2 boyutlu olmaktadır. Hologram kaydında ise, lazer kaynağından çıkan ışın, ışın ayırıcı ile ikiye ayrılır. İkiye ayrılan ışın demetlerinden bir tanesi referans ışın olarak aynalar yardımı ile kayıt malzemesine doğru gönderilir. Diğer ışın demeti ise görüntüsü oluşturulacak cisimden yansıtılarak, geçirilerek veya uzaysal ışık modülatöründen geçirilerek kayıt malzemesine doğru gönderilir. Bu ışına veriyi taşıyan ışın veya sinyal ışını adı verilmektedir. Sinyal ışının ve referans ışının oluşturduğu girişim deseni kayıt malzemesi üzerine düşürülür (Şekil 2.1a). Bragg yasasının sağlandığı bölgelerde (aydınlık bölgeler) kayıt malzemesinin optik özellikleri değişir ve girişim deseni yani hologram kayıt malzemesi üzerine kaydedilmiş olur (Şekil 2.1b). Kaydedilen hologramın okunması için hologram aynı açı ve dalga boyuna sahip referans ışın ile tekrar aydınlatılır ve hologram, referans ışını difraksiyona uğratarak görüntüyü oluşturur (Şekil 2.1c) [3-11].




Şekil 2. 1 a) hologram kaydı b) kaydedilmiş bir hologram c) kaydedilen hologramdan görüntü oluşumu [11]

Bragg ızgaralar, kırılma indisinin veya geçirgenliğin periyodik olarak değiştiği ve üzerine düşürülen ışığı geliş açısına ya da dalga boyuna göre difraksiyona uğratarak filtreleyen yapılardır [12]. Bragg ızgaralar üzerlerine düşen ışığı, kırılma indisi farklı olan saçaklar yardımı ile difraksiyona uğratmaktadır (Şekil 2.2). Holografik yöntem ile oluşturulmuş

ve bir görüntü veya dijital veri taşıyan Bragg ızgaralar aynı zamanda hologram olarak adlandırılmaktadır.



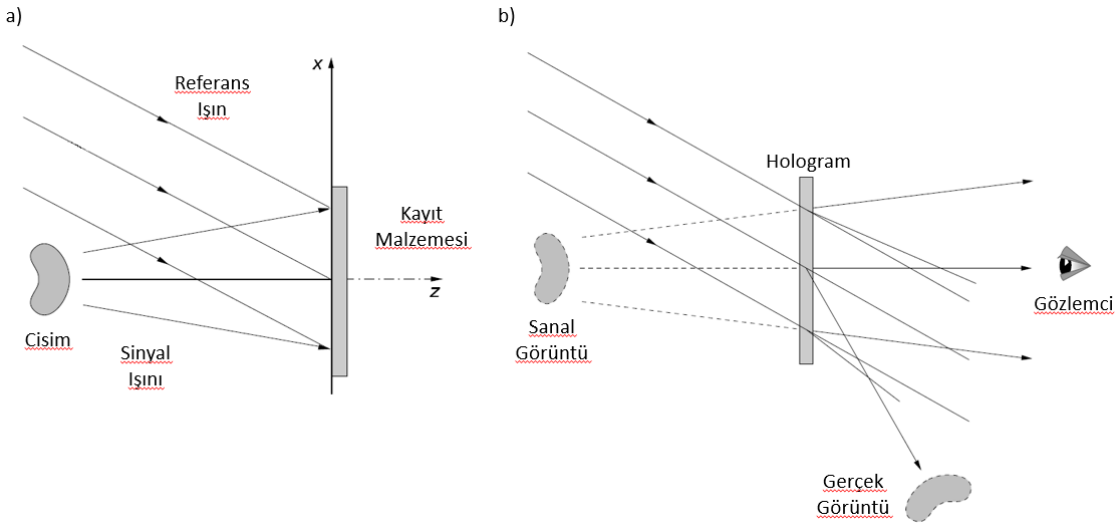

Şekil 2. 2 a) geçirgen hologramda görüntü oluşumu b) yansıma hologramında görüntü oluşumu [3]

Hologramlar sınıflandırılırken; geçirgen ve yansıma, genlik ve faz, ince ve kalın tanımları kullanılmaktadır. Geçirgen hologramlarda, referans ışın ile veriyi taşıyan ışının kayıt malzemesinin aynı yüzeyine düşürülmesi sonucu, kayıt malzemesi yüzeyinde dik girişim saçakları oluşmaktadır (Şekil 2.2a). Yansıma hologramlarında ise referans ışın ve sinyal ışının kayıt malzemesinin farklı yüzeylerine düşürülmesiyle birlikte yüzeye paralel girişim saçakları oluşmaktadır (Şekil 2.2b). Gökkuşağı hologramları dışındaki geçirgen hologramları okumak için referans ışın gerekli olmasına karşın, yansıma hologramlarını okumak için beyaz ışık yeterli olmaktadır [3]. Holografik kayıtta ışık dalgası bir bütün olarak kaydedilmektedir. Kayıt sırasında ışık dalgasının faz bilgisi kayıt malzemesinin geçirgenliği değiştirilerek kayıt edilmişse bu hologram genlik hologramı olarak isimlendirilmektedir. Genlik hologramları okunurken kayıt malzemesine gönderilen referans ışın difraksiyona uğramakta ve bir miktar soğrulmaktadır. Faz hologramlarında ise, faz bilgisi kayıt malzemesinin kırılma indisi değiştirilerek kaydedilmektedir. Kayıt sırasında kayıt malzemesinin geçirgenlik değeri neredeyse hiç değişmemektedir. Hologramı okumak için gönderilen referans ışın önceden kaydedilen girişim desenine göre difraksiyona uğramakta ve görüntüyü oluşturmaktadır. Kayıt malzemesinin geçirgenlik değeri neredeyse hiç değişmediği için faz hologramlarının difraksiyon verimi genlik hologramlarına göre daha yüksektir [7]. Kayıt ortamı kalınlığı (d) ortalama desen

aralığından ($d_g$) çok küçük olan hologramlar ($d<<d_g$) ince, çok büyük olan hologramlar ($d>>d_g$) ise kalın (hacim, 3 boyutlu) hologramlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu kalınlık farkı hologramların difraksiyon verimi açısından önemli bir fark yaratır. 3 boyutlu hologramların oluşturdukları görüntüler, ince hologramlara göre çok daha parlaktır ve difraksiyon verimleri yüksektir [13].

3 boyutlu faz hologramlarını oluşturmak için faz maskesi ile kayıt, nokta kayıt ve holografik kayıt teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Nokta kayıt ve faz maskesi ile kayıt teknikleri genellikle fiber Bragg ızgaraları oluşturmak için kullanılırken, holografik kayıt tekniği bulk malzeme içerisinde hacimsel Bragg ızgaraları oluşturmak için kullanılmaktadır. Oldukça esnek olan nokta kayıt tekniği rastgele desenlerin oluşturulmasına olanak sağlamasına rağmen uzun süreli bir proses olduğu için periyodu uzun olan Bragg ızgaraların oluşturulmasında kullanılmaktadır [14]. Difraksiyon verimi %80 ile sınırlı olan faz maskesi ile kayıt yöntemi ise kayıt edilecek desenin faz maskesinin deseni ile kısıtlı olması ve çeşitlilik gösterememesi nedeniyle genellikle fiber Bragg ızgaraların oluşturulmasında kullanılmaktadır [15]. Holografik kayıt yöntemi ile düşük kayıplı ve yüksek kaliteli hacimsel Bragg ızgaralar üretilebilmesi nedeniyle fotonik uygulamalarında kullanılacak hacimsel Bragg ızgaraları oluşturmak için holografik kayıt tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır [9].

Holografik kayıt; hat içi (in-line), eksen dışı, Fourier, Fraunhofer ve Denisyuk gibi farklı düzenekler ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu düzenekler arasında yaygın olarak kullanılan eksen dışı (off-axis) holografi düzeneğinde; ışık kaynağı, cisim ve holografik kayıt malzemesi aynı eksen üzerinde değildir (Şekil 2.3). Hat içi holografi düzeneğinden farklı olarak ışık kaynağından çıkan ışın demeti ışın ayırıcı ile ikiye ayrılarak referans ve sinyal ışını oluşturulur. Bu nedenle eksen dışı holografik kayıtta lazer gibi koherent bir ışık kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Gerçek ve sanal görüntünün holograma göre farklı açılarda oluşması ve dolayısıyla gözlem sırasında üst üste binmemesi nedeniyle görüntüde herhangi bir bozulma gerçekleşmez. Geniş bir kullanım alanına sahip olan eksen dışı holografi düzeneği, saydam olmayan cisimler ve uzaysal ışık modülatörü (SLM) gibi cihazların kullanımına da elverişlidir [3], [6], [7], [10].



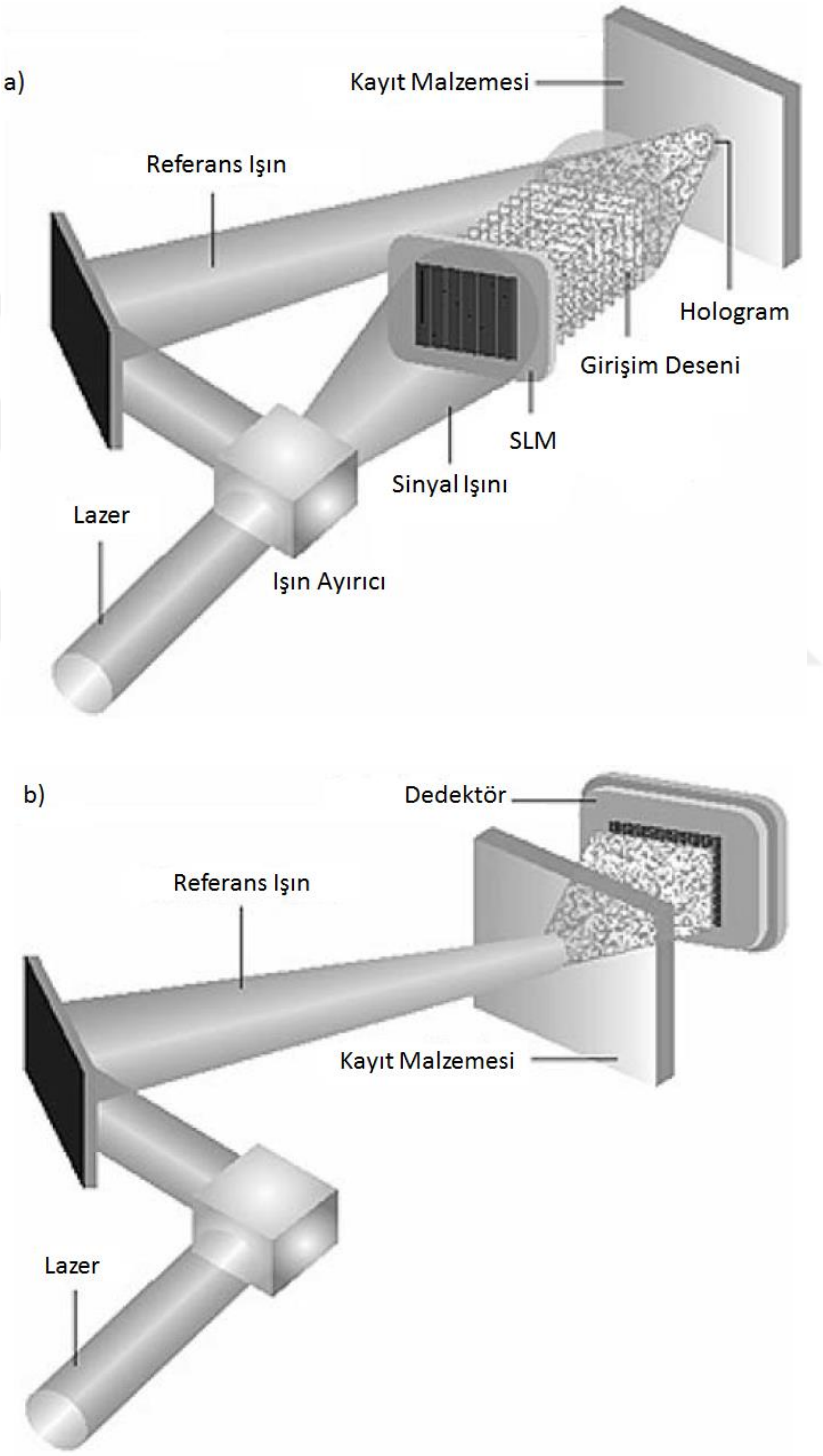

Şekil 2. 3 a) eksen dışı holografik kayıt düzeni b) eksen dışı holografik okuma düzeni [3]

Holografi, güvenlik amacı ile optik veri transferi, kredi kartları, banknotlar ve kimlik kartlarında, arkeolojik kazılardan elde edilen değerli buluntuların 3 boyutlu görüntülerinin kaydedilmesinde, cisimlerdeki hatalar ve boyut değişimlerinin hassas tespitinde, ışın yönlendirici ve manipüle edici optik elemanların yapımında ve holografik veri depolama teknolojisinde kullanılmaktadır [16-19].

Holografinin yüksek potansiyele sahip uygulama alanlarından birisi olan holografik veri depolama teknolojisi, ilk defa 1963 yılında P. J. Van Heerden tarafından ortaya atılmıştır [20]. Günümüzde holografik veri depolama teknolojisinin teoride 40 $Tb/in^2$ ve pratikte 712 $Gb/in^2$ veri yoğunluğuna sahip olduğu bilinmektedir. Mevcut olarak kullanılan optik veri depolama teknolojisinin en gelişmiş ürünü Blu-Ray disklerde, veri tek seferde 1 bit olmak üzere lineer bir şekilde kayıt edildiği için veri depolama yoğunluğu yalnızca 17 $Gb/in^2$, veri aktarım hızı 15 – 20 MB/s değerindedir. Holografik veri depolama teknolojisinde ise veri paralel olarak kaydedildiğinden 1 GB/s gibi yüksek veri aktarım hızlarına erişilebilmektedir. Holografik veri depolama teknolojisi yüksek veri yoğunluğu, yüksek veri aktarım hızı, veriye rastgele erişim özelliği, düşük güç tüketimi, düşük fiyat/kapasite oranı ve uzun ömür gibi özellikleriyle yüksek potansiyele sahip bir veri depolama teknolojisidir [6].

Holografik veri kaydı, veri taşıyan girişim deseninin ışığa duyarlı kayıt malzemesinin hacmine kayıt edilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.4a'da görülen holografik veri kayıt düzeneğinde lazer kaynağından çıkan ışın demeti ışın ayırıcı ile ikiye ayrılır. Işın

demetlerinden bir tanesi SLM'den geçirilerek ikilik sistemdeki dijital veri, karanlık (0) ve aydınlık (1) pikseller olarak ışın demetine işlenir ve kayıt malzemesine doğru gönderilir. Diğer ışın demeti ise referans ışın olarak kayıt malzemesine doğru gönderilir. Girişim deseninin aydınlık bölgelerine denk gelen kısımlarda kayıt malzemesinin kırılma indisi değişir ve veri, kayıt malzemesinin hacmine kaydedilmiş olur.




Şekil 2. 4 a) holografik veri kayıt düzeni b) holografik veri okuma düzeni [6]

Kaydedilen veriyi okumak için kayıt malzemesi sadece referans ışın ile aydınlatılır. Referans ışın, önceden kaydedilen girişim desenine uygun olarak difraksiyona uğrar ve görüntüyü oluşturur (Şekil 2.4b). Oluşan görüntü ise bir dedektör tarafından algılanır ve bilgisayara gönderilir. Son olarak dedektörün algıladığı sinyaller bilgisayarda işlenir ve veri okunmuş olur.

Holografik kayıt düzeneğinde önemli bir bileşen olan kayıt malzemesinin performansı; depolama kapasitesi, veriye ulaşım hızı ve kaydedilen verinin ömrü gibi parametreleri doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle holografi alanında yapılan çalışmaların önemli bir bölümü kayıt malzemeleri üzerine odaklanmış ve çeşitli holografik kayıt malzemeleri geliştirilmiştir.

## 2.2 Holografik Kayıt Malzemeleri

Kayıt malzemesinin özellikleri, holografik veri kayıt işleminin performansını doğrudan etkilediği için oldukça önemlidir. Günümüzde kullanılan holografik kayıt malzemelerinin çeşitli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Holografik uygulamalarda kayıt malzemesinden beklenen başlıca özellikler bu bölümde verilmiştir.

Yüksek güç lazer ışıması, yüksek sıcaklık veya nem ile boyut değiştiren kayıt malzemelerinde, hologramların bozulması sonucu görüntülerin optik kalitesi düşmektedir. Eğer boyut değişimleri yeterince küçük ise referans ışının dalgaboyu ve kayıt malzemesine geliş açısı değiştirilerek bu değişimler tolere edilebilmektedir. Fakat lazerler bu gibi ince ayar gerektiren durumları tolere edebilmek için limitli kapasitelere sahiptir. Bu nedenle, holografik kayıt malzemelerinin ışığa duyarlılıklarının yüksek ve hassas oldukları dalgaboylarının ticari olarak kullanılan lazerlerin dalgaboylarına denk gelmesi beklenmektedir. Kayıt malzemesinin ışığa duyarlılığının yüksek olması, çok daha az foton enerjisi soğurarak optik özelliklerini değiştirmesi anlamına gelmektedir. Holografik kayıt malzemesi olarak kullanılan birçok malzemenin düşük lazer ışıması toleransı ve sıcaklık ile boyut değişimi gibi özelliklere sahip olduğunu düşünürsek, ışığa duyarlılığın yüksek olması bu durumlardan kaçınmak için önemli bir parametre haline gelmektedir. Ayrıca, farklı dalga boyuna sahip lazerler ile kayıt, okuma ve silme çalışmaları yapılabilmesi açısından kayıt malzemesinin geniş bir spektral hassasiyete sahip olması beklenmektedir. İdeal holografik kayıt malzemesi etkileşime geçtiği ışık

demetini mümkün olduğunca az saçılıma uğratmalıdır. Kayıt malzemesi ile etkileşime geçtikten sonra saçılan lazer ışını holografik veriyi taşıyan girişim desenini etkileyerek kaydedilen hologramın bozulmasına neden olmaktadır. Lazer ışınının saçılması difraksiyon veriminin düşmesinin de en önemli sebeplerinden biridir. Kullanılan holografik kayıt malzemesinin yüksek optik kaliteye sahip olması ile kayıt sırasında gerçekleşecek kayıpları ve okuma sırasında oluşacak gürültüyü azaltmak mümkündür. Kayıt malzemesinin optik kalitesi yüksek oranda malzemenin yüzeyine ve yapısında bulunan safsızlıklara bağlıdır. Holografik kayıt malzemesinin yüksek miktarlarda ve ekonomik bir şekilde üretilebilir olması holografi uygulamalarının yaygınlaşması açısından önem taşımaktadır [3], [6], [7].

Holografik kayıt malzemesi olarak bugüne kadar en yaygın kullanılan malzemeler; gümüş halojenür emülsiyonlar, dikromat jelatinler, fototermoplastikler, fotorezistler, fotopolimerler, fotokromik malzemeler ve fotorefraktif kristallerdir. Bu malzemeler farklı holografik uygulamalar için farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir.

### 2.2.1 Gümüş Halojenür Emülsiyonlar

Fotografik kayıtta olduğu gibi holografik kayıtta da yoğun bir şekilde kullanılan gümüş halojenür emülsiyonlar yüksek ışığa duyarlılık ve spektral hassasiyetlerinin genişletilebilmesi gibi özelliklere sahiptir. Holografide kullanılan gümüş halojenür kristalleri (AgX: AgBr, AgCl ve AgI) 8 - 12 nm boyutlarındadır ve çözünürlükleri 5000/mm'den yüksek değerlere ulaşabilmektedir [10]. 5 ila 7 µm kalınlığa sahip jelatin katmanlar cam veya film gibi bir altlık malzemesine uygulandıktan sonra jelatinin içerisine gümüş halojenür biriktirilerek gümüş halojenür emülsiyonlar hazırlanmaktadır. Gümüş halojenür emülsiyonlara hologram kaydetme iki aşamalı bir süreçtir. İlk olarak gümüş halojenür kristaller ışığa maruz bırakılır ve bu sırada

$$AgX + h\gamma \longrightarrow Ag^{+} + X^{0} + e^{-} \qquad (2.1)$$

reaksiyonuna göre gizli görüntü (latent image) denilen görünmez bir değişime uğrarlar. Yeterli foton enerjisiyle birlikte gerçekleşen elektron transferi sonucu gümüş atomları birleşerek gümüş kümelerini oluşturur. Emülsiyon üzerine düşen ışığın daha şiddetli olduğu kısımlarda daha çok foton enerjisi soğurulur. Bunun sonucunda, bu bölgelerde çekirdeklenen ve büyüyen gümüş kümeleri, emülsiyonun bu bölgelerinin diğer

bölgelere göre daha opak olmasını sağlar. Gümüş kümelerinin oluşmasıyla birlikte gizli görüntü oluşumu tamamlanmış olur. Gizli görüntüyü görünür hale getirmek için ikinci aşama olarak kimyasal geliştirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Gümüş halojenür emülsiyona kaydedilen hologram, kayıt malzemesinin geçirgenliği değiştirilerek kaydedildiği için genlik hologramı olarak sınıflandırılmaktadır. Genlik hologramlarının çok düşük difraksiyon verimine sahip olması nedeniyle genelde ağartma tekniği ile faz hologramlarına dönüştürülmektedir [3], [10], [21], [22].

### 2.2.2 Dikromat Jelatinler

Yüksek kırılma indisi, yüksek çözünürlük, düşük soğurma ve saçılım değerleri gibi üstün özelliklere sahip olan dikromat jelatinler holografi uygulamalarında yüksek performans göstermektedir. Dikromat jelatinlerin 10 mJ/cm$^2$ dozajındaki lazer ışımasına duyarlılığı, gümüş halojenür emülsiyonların neredeyse 1000 katından fazladır ve difraksiyon verimi %100 olan teorik limite yakındır. Dikromat jelatinlerin, hazırlandıktan sonra tamamen karanlık ortamda bile bozulmaları ve neme karşı aşırı duyarlılık göstermeleri ise en büyük dezavantajlarıdır [3], [10], [22]. Dikromat jelatine 3 boyutlu faz hologramı kaydetmek için jelatin 488 nm dalga boyuna sahip $Ar^+$ lazerinin oluşturduğu girişim deseni ile pozlanır. Daha sonra 20 - 30 °C sıcaklığa sahip suda 10 dakika kadar yıkanır ve jelatin su çekerek şişer. Şişmiş jelatin izopropil alkol banyosuna alınarak su kaybetmesi sağlanır ve kurutulur. Bunun sonucunda yüksek difraksiyon verimli ve düşük saçılıma sahip 3 boyutlu faz hologramı kaydedilmiş olur [23].

### 2.2.3 Fototermoplastikler

Fototermoplastikler tekrar tekrar yazılıp silinebilme özelliği ile gerçek zamanlı holografik interferometre uygulamalarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Fototermoplastiklerin yapısı çeşitli katmanlardan oluşmaktadır. İlk katman olarak cam veya ince film üzerine uygulanmış negatif yüklü ince bir malzeme, ikinci katman olarak da 1 µm kalınlığında foto-iletken bir malzeme bulunmaktadır. En üstte ise 70°C'de sıvı hale geçen 0,7 µm kalınlığa sahip ve kayıt malzemesi olarak görev yapan termoplastik bir katman bulunmaktadır. Holografik kayıt işlemini gerçekleştirmeden önce termoplastik katman pozitif yüklenir. İndüksiyon sebebiyle elektronlar iletken katmanın alt kısmında birikirler. Daha sonra girişim deseni ile pozlama işlemi gerçekleştirilir. Işık

şiddeti yüksek olan bölgelere denk gelen yerlerde foto-iletken katmanın iletken hale geçmesiyle elektronlar termoplastik katmana doğru hareket ederler. Bu durumda pozitif ve negatif yükler birbirini nötrler ve holografik veriyi simgeleyen bir yük dağılımı meydana gelir. Termoplastik katman yumuşama sıcaklığına ısıtıldığında, katmanın yumuşaması sonucu ışık şiddetinin yüksek olduğu bölgelerdeki yük çiftleri elektrostatik kuvvetin etkisiyle katmanı sıkıştırır. Sistem tekrar soğutulduğunda termoplastik katman sertleşir ve ışık şiddetinin yüksek olduğu kısımlar kalın, düşük olduğu kısımlar ise göreceli olarak daha ince bir hal alır ve ince faz hologramı kaydedilmiş olur. Kaydedilen hologramı silmek için ise sistem yüksüz durumdayken termoplastik katman yumuşama sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır ve yumuşayan katman elektrostatik kuvvetlerin etkisinden de kurtulduğu için tekrar eski düz formuna döner [24]. Fototermoplastiklerin en büyük dezavantajı yüksek gürültü vermeleridir. Sahip oldukları çözünürlük ve difraksiyon verimi değerleri holografik interferometri için tatmin edici seviyededir fakat kaydedilen hologramların sıcaklık etkisi ile silinebilir ve difraksiyon veriminin %30 civarlarında olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır [3], [10], [22].

### 2.2.4 Fotorezistler

Fotorezistler genel olarak Bragg ızgaralar ve kabartmalı hologramların yüksek miktardaki üretiminde kullanılmaktadır. Işık ile uyarım sonucu çözülebilir (pozitif fotorezist) ve çözülemez (negatif fotorezist) olmak üzere iki çeşit fotorezist bulunmaktadır [25]. Hologram kaydında pozitif fotorezistler kullanılmaktadır. Fotorezistler elektromanyetik spektrumun UV ve mor bölgesine duyarlılık göstermektedir ve diğer holografik kayıt malzemelerine göre ışığa duyarlılıkları daha düşüktür. Bu nedenle argon veya He-Cd lazeri ile 100 $mJ/cm^2$ dozaj seviyelerinin üzerinde pozlanmaları gerekmektedir. Ticari olarak kullanılan argon ve He-Cd lazerlerinin güçleri düşünüldüğünde bu dozaj miktarına ulaşmak çok uzun zaman gerektirmektedir. Bu nedenle mekanik ve ısıl olarak kararlı düzenekler ile çalışılmalıdır. Fotorezistlerin girişim deseni ile pozlanması sonucu uyarılan bölgeler uygun bir çözücü yardımı ile uzaklaştırılır ve ince faz hologramı elde edilir [3], [10], [22].

### 2.2.5 Fotopolimerler

Fotopolimerler, polimer matriste dağılmış polimerize olabilen fotoreaktif sistemlerdir [6]. Holografik kayıt sırasında ışık şiddetinin yüksek olduğu bölgelerde polimerizasyon görülürken ışık şiddetinin düşük olduğu bölgelerde ise polimerizasyon görülmez. Işık şiddetinin yüksek olduğu bölgelerde gerçekleşen polimerizasyon sonucu bu bölgelerin kırılma indisi değişir ve böylece hologram kaydedilmiş olur [26]. Hologram kaydı sırasında gerçekleşen polimerizasyon kayıt malzemesinin boyutlarını değiştirdiğinden holograma zarar verir ve kontrol edilmesi gerekmektedir. Fotopolimerlerin başlıca avantajları dikromat jelatinlere kıyasla hologram kaydından sonra korunmasının çok zor olmaması, kimyasal geliştirme işlemine gerek duymaması ve %85'e varan difraksiyon verimine ulaşabilmesidir [3], [10], [22].

### 2.2.6 Fotokromik Malzemeler

Işık etkisi ile renklerini değiştiren fotokromik malzemeler yüksek çözünürlük (10000 çizgi/mm), düşük saçılım ve tekrar tekrar yazılıp okunabilme (> $10^9$ çevrim) gibi özelliklere sahiptir. Fotokromik malzemeler, kalın olduklarından bir çok hologram tek bir malzemenin hacmine kaydedilebilmektedir [27]. Ancak, difraksiyon verimlerinin % 1-2 seviyelerinde olması, fotokromik malzemelerin uygulama alanlarını oldukça kısıtlamaktadır [10], [22].

### 2.2.7 Fotorefraktif Kristaller

Fotorefraktif davranış ilk olarak Ashkin ve diğ. tarafından Fe katkılı $LiNbO_3$ kristallerinde keşfedilmiştir [28]. Günümüzde bazı elektro-optik kristaller ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$), ferrroelektrik kristaller ($BaTiO_3$, $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, $KNbO_3$, $KTa_{1-x}Nb_xO_3$), tungsten-bronz tipi $Ba_2NaNb_5O_{12}$ ve $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ kristalleri, ferroelektrik olmayan $Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$ ve $Bi_{12}GeO_{20}$ kristalleri ve bazı yarı iletkenlerin (GaAs, InP gibi) fotorefraktif etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Yarı iletken malzemelerin fotoiletkenlikleri ve fotoduyarlılıkları yüksek olmasına rağmen düşük elektro-optik sabit değerleri nedeniyle ışık altındaki kırılma indisi değişimleri diğer fotorefraktif kristallere göre daha düşüktür [11]. Fotorefraktif kristale hologram kaydetmek için kristal, girişim deseni ile pozlanır. Girişim deseninin aydınlık bölgelerine denk gelen kısımlarda elektronlar uyarılır ve

hareketli hale geçerler. Hareketlenen elektronlar girişim deseninin karanlık bölgelerine denk gelen yerlerdeki tuzaklar (Fe gibi katkı iyonları) tarafından yakalanır. Karanlık bölgelere yığılan elektronlarla aydınlık bölgedeki boşluklar arasında bir iç elektrik alan meydana gelir. Oluşan periyodik elektrik alan, lineer elektro-optik etkiden dolayı kristalin kırılma indisinde periyodik bir değişime neden olur. Bu kırılma indisi değişimi, girişim desenini simgelediğinden holografik veriyi taşımaktadır. Karanlık ve aydınlık bölgeler arasında $10^{-3}$ seviyelerinde kırılma indisi değişimi elde edilebilmektedir. Tuzaklar tarafından yakalanmış elektronlar homojen aydınlatma veya ısıl işlem ile dağıtılıp hologramlar silinebilmektedir [11]. Fotorefraktif kristallerdeki kırılma indisi değişimi tersinir olduğundan hologramlar tekrar tekrar yazılıp silinebilmektedir. Bu özellik sayesinde fotorefraktif kristaller, holografik veri depolama teknolojisinde en çok tercih edilen malzemeler arasındadır [29]. Aynı zamanda bu özellik, kaydedilen hologramların okuma işlemi sırasında silinmesi gibi bir dezavantajı da yanında getirmektedir. 1975 yılında Staebler ve diğ., Fe katkılı $LiNbO_3$ kristaline açısal çoğullama tekniği ile difraksiyon verimleri yaklaşık olarak % 2,5 olan ve ısıl olarak sabitlenmiş hologramlar kaydetmeyi başarmıştır [30]. Ferroelektrik kristaller için ısıl ve elektriksel sabitleme yöntemleri hologramların uzun süreli saklanmasına olanak sağlasa da ticari kullanım için uygun olmayan ekstra işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Fotorefraktif kristallere kaydedilen hologramların silinme sorununu çözmek amacıyla çift-foton kayıt yöntemi [31], [32] ve çift dalgaboyu kayıt yöntemi [33] gibi çalışmalar yapılmış, fakat bu çalışmalar holografik kayıt işleminin normalden daha da karmaşık hale gelmesine neden olmuştur [6].

Çizelge 2.1'de yaygın olarak kullanılan fotorefraktif kristallerin çeşitli özellikleri yer almaktadır. Verilen dalga boyu değerleri malzemenin duyarlı olduğu dalga boyunu belirtmektedir. Enerji yoğunluğu ve elektrik alan değerleri ise %1'lik difraksiyon verimi elde etmek için gerekli olan lazer ışıması ve elektrik alan miktarını belirtmektedir [3].

Çizelge 2. 1 Yaygın olarak kullanılan fotorefraktif kristallerin özellikleri [3]

| Fotorefraktif Kristal | Dalga Boyu (nm) | Enerji Yoğunluğu ($mJ/cm^2$) | Elektrik Alan (kV/cm) |
|---|---|---|---|
| $LiNbO_3$: Fe | 488 | 300 | - |
| $LiTaO_3$: Fe | 351 | 11 | 15 |
| $BaTiO_3$ | 458 | 1 – 10 | 10 |
| $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$: Ce | 488 | 1,5 | - |
| $Bi_{12}SiO_{20}$ | 514 | 0,3 | - |
| $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ | 350 | 0,05 – 0,1 | 10 |

* Elektrik alana ihtiyaç duymayan numuneler (-) ile belirtilmiştir.

### 2.2.8 Holografik Kayıt Malzemelerinin Karşılaştırılması

İdeal holografik kayıt malzemesinin yüksek güç lazer ışımasına dayanıklılık, ısıl kararlılık, ticari lazerlerin dalga boyları ile eşleşen yüksek ışık duyarlılığı, yüksek optik kalite, proses sırasında boyut değiştirmeme, yüksek difraksiyon verimi, yüksek çözünürlük, düşük gürültü, geri dönüştürülebilirlik ve göreceli olarak düşük maliyetle üretilebilme gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Holografik kayıt malzemesi olarak kullanılan organik malzemeler neme, yüksek dozda lazer ışımasına ve yüksek sıcaklığa karşı duyarlıdır. Ek olarak bu malzemelerin kayıt sırasında büzülmeleri beklenen özellikleri karşılayamamalarına neden olmaktadır. İnorganik malzemeler ise düşük difraksiyon verimleri ve çözünürlük değerlerine sahip olmaları nedeni ile beklenen özellikleri karşılayamamaktadır. Günümüzde yoğun olarak kullanılan holografik kayıt malzemelerinin başlıca özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir [3].

Çizelge 2. 2 Holografik kayıt malzemelerinin özellikleri [3]

| Kayıt Malzemesi | Hologram Tipi | Dalga Boyu (nm) | Çözünürlük (Çizgi/mm) | Difraksiyon Verimi (%) |
|---|---|---|---|---|
| Gümüş Halojenür Emülsiyonlar | Genlik/Faz | 400-700 | 3000-7000 | 5/>50 |
| Dikromat Jelatin | Faz | 350-580 | >10000 | 90 |
| Fototermoplastikler | Faz | 350-500 | 500-1200 | 30 |
| Fotorezistler | Faz | UV-500 | 3000 | 30 |
| Fotopolimerler | Faz | UV-650 | 200-1500 | 90 |
| Fotokromik Malzemeler | Genlik | 300-700 | >5000 | 2 |
| Fotorefraktif Kristaller | Faz | 350-500 | >1500 | 20 |

Yukarıda listelenen holografik kayıt malzemeleri, belirli uygulamalar için önemli avantajlara sahip olmasına rağmen ideal holografik kayıt malzemesinden beklenen özelliklerin tümünü karşılayamamaktadır. Bu nedenle, holografik kayıt malzemelerinden beklenen tüm özellikleri karşılayan bir malzemenin geliştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar günümüzde halen devam etmektedir. Işığa duyarlı camların özel bir türü olan FTR camlar, holografik kayıt malzemelerinden beklenen tüm özelliklere sahip olmaya aday bir malzemedir [34]. FTR camlar, sahip oldukları üstün özellikler sayesinde hologram uygulamaları için ideal kayıt malzemelerindendir.

### 2.3 Foto-Termo-Refraktif Camlar

Sodyum silikat esaslı ışığa duyarlı camlar, ilk defa 1949 yılında fotografik kayıt malzemesi olarak S. D. Stookey tarafından geliştirilmiştir [35]. Bu camlar yapılarında ışığa duyarlı bileşen olarak Ag, Au veya Cu, optik duyarlaştırıcı olarak Ce ve indirgeyici ajanlar olarak da Sb ve Sn içermektedir. S. D. Stookey uyguladığı foto-termal proses ile ışığa duyarlı camların soğurma ve saçılma özelliklerini bölgesel olarak değiştirerek bu camlar üzerine ilk görüntüyü kaydetmiştir [35]. Ancak daha sonra, S. D. Stookey tarafından ışığa duyarlı camlar ile ilgili çalışmaların kalıcı renk değişimi üzerine odaklanması sonucu 1978 yılında art arda iki kere gerçekleştirilen foto-termal proses ile görünür bölgedeki tüm renklerin oluşturulabildiği ışığa duyarlı camlar geliştirilmiştir.

Işığa duyarlı camlar üzerine görüntü kaydetmek amacı ile gerçekleştirilen foto-termal prosesin ilk aşamasında, ışığa duyarlı kayıt malzemesi UV ışın ile pozlanır. Bu pozlama sonucu ışığa duyarlı camlar, foton enerjisi soğurur ve ortama elektron veren $Ce^{+3}$ iyonları $Ce^{+4}$ iyonlarına dönüşür. $Ce^{+3}$ iyonlarından kopan elektronları yakalayan $Ag^{+}$ iyonları indirgenerek metalik hale geçer. Daha sonra uygulanan ısıl işlem sonucunda ise gümüş atomlarının kümeleşmesi ile renksiz görüntü oluşur. Isıl işlem sırasında daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça cam yapıda oluşturulan NaF kristalleri gümüş kümeleri üzerinde çökelir ve büyür. NaF kristallerinin büyümesiyle beyaz ve opak bir görüntü ışığa duyarlı cam üzerinde oluşur. Foto-termal prosesin ikinci aşamasında gerçekleştirilen UV pozlama sonucunda ise piramit şeklinde büyüyen NaF kristallerinin uç kısmında kümeleşen gümüş atomları tekrar bir renksiz görüntü oluşturur. Son olarak yapılan ısıl işlem ile büyüyen gümüş partikülleri renkli görüntünün oluşmasını sağlar.

İstenilen renkleri elde etmek için ise ilk aşamada yapılan UV ışın ile pozlamanın süresi değiştirilerek farklı boyutlarda gümüş partikülleri elde edilebilmektedir [36]. Işığa duyarlı camlar, dekoratif ve opal cam yapımında, yüksek sıcaklık dayanımına ihtiyaç duyulan füze radomlarında ve fotonik uygulamalarda kullanılmaktadır [37]. S. D. Stookey tarafından geliştirilen ve iki aşamalı foto-termal prosese tabi tutulan ışığa duyarlı camlar, holografik kayıt malzemesi olarak da kullanılabilmekte ancak proses sırasından renk değiştirme ve yüksek saçılım değerleri gibi problemler nedeniyle iyi sonuçlar vermemektedir [38].

1990'ların başında Glebov ve diğ. lityum-alüminyum-silikat ve sodyum-çinko-alüminyum-silikat esaslı ışığa duyarlı camlarda, tek aşamalı foto-termal proses ile herhangi bir renk değişimi gözlenmeden kırılma indisinin bölgesel ve kalıcı bir şekilde değiştirilebileceğini keşfetmişlerdir. Daha sonra aynı grup, çalışmalarını FTR camlar olarak adlandırdıkları sodyum-çinko-alüminyum-silikat esaslı camlar üzerine yoğunlaştırmıştır [39-41]. Bu camlar yapılarında ışığa duyarlı bileşen olarak Ag, optik duyarlaştırıcı olarak Ce, kristal yapıcı olarak F ve Br, duyarlaştırıcı ve rafinasyon ajanı olarak ise Sn ve Sb içermektedir. Stookey'den farklı olarak tek aşamalı foto-termal proses ile ışığa duyarlı camların kırılma indisini değiştirerek dijital veri içermeyen üç boyutlu faz hologramları kaydeden Glebov ve diğ., çalışmalarını FTR camların ekstra dar bant filtreler, dalgalara ayrılmış çoğullayıcı cihazlar, yüksek yoğunluklu ışık demeti birleştiriciler, cıvıltılı ızgaralar ve lazer diyotların spektral parlaklığını arttırmada kullanılan filtreler gibi çeşitli fotonik uygulamalarına yoğunlaştırmıştır.

FTR camlara 3 boyutlu faz hologramı kaydetmek için gerçekleştirilen foto-termal prosesin ilk aşamasında FTR cam, UV ışın ile oluşturulan girişim deseni ile pozlanmaktadır. Girişim sonucu maksimum ışık şiddetine sahip olan saçakların denk geldiği bölgelerde $Ce^{3+}$ iyonları

$$h\nu + Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^{-} \quad (2.2)$$

reaksiyonuna göre elektron vererek $Ce^{4+}$ iyonlarına dönüşmektedir. $Ce^{3+}$ iyonlarından kopan elektronlar

$$e^{-} + Ag^{+} \rightarrow Ag^{0} \quad (2.3)$$

$$e^{-} + Sn^{4+} \rightarrow Sn^{3+} \quad (2.4)$$

$e^- + Sb^{5+} \rightarrow Sb^{4+}$ (2.5)

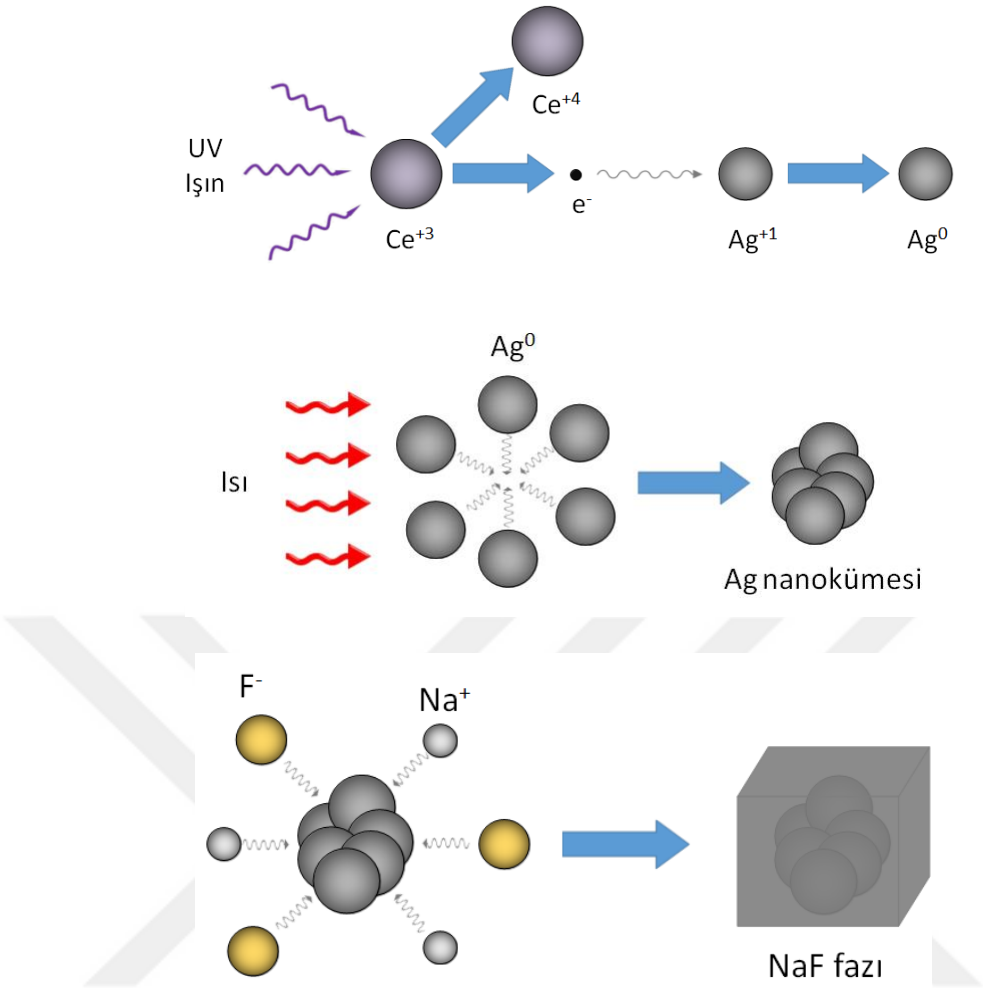
reaksiyonlarına göre $Ag^+$, $Sn^{+4}$ ve $Sb^{+5}$ iyonları tarafından yakalanmaktadır. $Sn^{+4}$ ve $Sb^{+5}$ iyonları iyonik halde kalırken, $Ag^+$ iyonları indirgenerek metalik hale geçmektedir. UV ışın ile uyarımın ardından foto-termal prosesin ikinci aşaması olan ısıl işlem uygulandığında, 150 - 250 °C sıcaklık aralığında $Ag^0$, $Sn^{3+}$ ve $Sb^{4+}$ iyonları yakaladıkları elektronları

$\approx 150^oC: kT + Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e^-$ (2.6)

$\approx 250^oC: kT + Sn^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + e^-$ (2.7)

$\approx 250^oC: kT + Sb^{4+} \rightarrow Sb^{5+} + e^-$ (2.8)

reaksiyonlarına göre tekrar ortama vermektedir [42]. 450 – 500 °C sıcaklık aralığında ortamdaki elektronlar tekrar $Ag^+$ iyonları tarafından yakalanır ve metalik hale indirgenerek Ag nano kümeciklerini oluşturur. Bu kümecikler ısıl işlemin son aşamasında (500 – 550 °C), yapıda nano boyutlu kübik NaF kristallerinin oluşması için çekirdeklenme merkezi olarak görev yapmaktadır [43]. Kırılma indisi 1,32 olan NaF kristalleri kırılma indisi yaklaşık olarak 1,5 olan cam matrisin üzerinde yapıcı girişim olan bölgelerde kristallenmektedir (Şekil 2.5). NaF fazının yapıdaki oranının yaklaşık olarak % 1 değerinden bile az olması nedeniyle, NaF fazının kristallendiği bölgelerdeki kırılma indisinin cam matrisin kırılma indisinden farkı yaklaşık olarak $10^{-3}$ mertebesindedir. Bu değerdeki kırılma indisi değişimi yüksek difraksiyon verimine sahip 3 boyutlu faz hologramlarının oluşturulması için yeterlidir.




Şekil 2. 5 Foto-termal proses sonucu NaF fazının oluşumu

FTR camlara kaydedilen hologramlar, yüksek açısal ve spektral seçicilik, yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık, yüksek difraksiyon verimi, yüksek mekanik ve optik dayanım gibi özelliklere sahiptir (Çizelge 2.3) [44].

Çizelge 2. 3 FTR camların özellikleri [38], [45], [46]

| | |
|---|---|
| Abbe numarası | 59,2 |
| Kırılma indisi (587,5 nm) | 1,49 – 1.50 |
| Isıl genleşme katsayısı | $8{,}5x10^{-6}$/K |
| Isıl iletkenlik katsayısı | 0,01 W/cm.K |
| Işığa duyarlı olduğu bölge | 280 - 350 nm |
| Saydam olduğu bölge | 350 - 2700 nm |
| Hologram tipi | Faz |
| Işığa duyarlılık | $1{,}5 \times 10^{-3}$ J/cm$^2$ |
| Hologramların kararlı olduğu maksimum sıcaklık | 400 °C |
| Difraksiyon verimi | % 99 |
| Spektral seçicilik | 0,01 nm |
| Açısal seçicilik | 2 mrad |
| Uzaysal frekans (çözünürlük) | 10000 çizgi/mm |

Çizelge 2.3'te verilen bu özellikler sayesinde FTR camlar; ekstra dar bant filtreler, dalgalara ayrılmış çoğullayıcı cihazlar, yüksek yoğunluklu ışık demeti birleştiriciler, cıvıltılı ızgaralar ve lazer diyotların spektral parlaklığını arttırmada kullanılan filtreler gibi çeşitli fotonik uygulamaları için ideal malzemelerdir [12], [45], [47], [48].

Holografik kayıt malzemelerinin istenilen özellikleri karşılayamaması sebebiyle holografik veri kayıt teknolojisi günümüzde henüz tam olarak ticarileşememiştir. Mor ötesi bölgede ışığa duyarlılık, yüksek görünür bölge ve yakın kızılötesi geçirgenliği, kimyasal kararlılık, ekonomik ve her boyutta üretilebilirlik, sıcaktan etkilenmeyen kırılma indisi ve yüksek güç lazer ışımalarından etkilenmeme gibi özellikleri ile FTR camlar, günümüzde kullanılan holografik kayıt malzemelerine göre oldukça üstün özelliklere sahiptir [34], [39]. FTR camların holografik veri kayıt malzemesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi; holografik veri kayıt teknolojisinin geliştirilerek günümüz dijital ortamının veri depolama ve veri aktarım hızı gibi önemli problemlerini aşmak adına oldukça önemli bir bilgi birikiminin oluşmasını sağlayacaktır.

# BÖLÜM 3

# DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında, holografik kayıt malzemesi olarak FTR cam numuneler hazırlanmıştır. FTR cam numunelerin ısıl, faz, mikroyapısal ve optik incelemeleri gerçekleştirilmiş ve numunelerin ölçülen yoğunluk değerlerinden hareketle molar hacim, oksijen molar hacim, oksijen paketlenme yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, izotermal olmayan kinetik çalışmalar gerçekleştirilerek FTR cam numunelerin kristalizasyon davranışları incelenmiştir. Üç boyutlu faz hologramı kaydı için uygulanan foto-termal proses ile FTR camlarda maydana gelen kırılma indisi değişimi ise elipsometrik ve interferometrik yöntemler ile belirlenmiştir.

## 3.1 Numunelerin Hazırlanması

FTR cam numunelerin hazırlanması amacıyla başlangıç malzemesi olarak yüksek saflıkta; $SiO_2$ (%99,5 saflıkta, Alfa Aesar Company), $Al_2O_3$ (%99,5 saflıkta Sigma Aldrich Company), ZnO (%99,9 saflıkta, Alfa Aesar Company), $CeO_2$ (%99,99 saflıkta, Alfa Aesar Company), $Ag_2O$ (%99 saflıkta, Sigma Aldrich Company), $SnO_2$ (%99,9 saflıkta, Alfa Aesar Company), $Sb_2O_3$ (%99,6 saflıkta, Alfa Aesar Company),$Na_2CO_3$ (%99,5 saflıkta, Alfa Aesar Company), NaF (%99+ saflıkta Acros Company) ve KBr (%99,92 saflıkta, Alfa Aesar Company) tozları kullanılmıştır. Cam harmanına $Na_2O$ eldesi için eklenen $Na_2CO_3$, ergitme işlemi sırasında kalsine olarak $Na_2O$'ya dönüşmektedir. Bu tez çalışmasında hazırlanan FTR cam numunelerin bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 FTR cam bileşimi

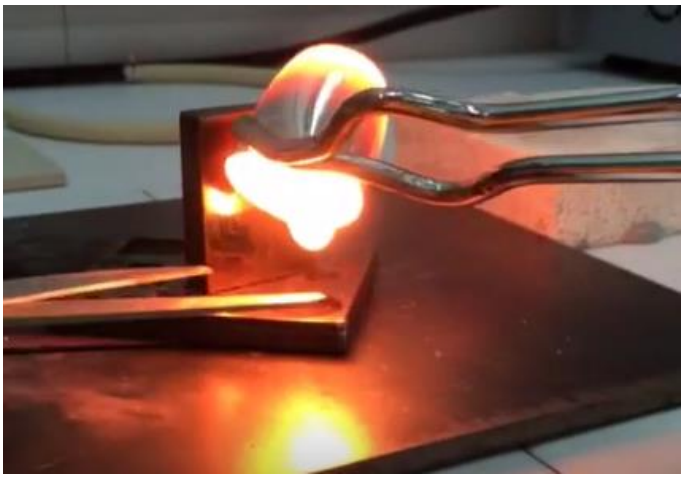
| Bileşen | Miktar (% mol) |
|---|---|
| $SiO_2$ | 70 |
| $Na_2O$ | 15 |
| $Al_2O_3$ | 4 |
| ZnO | 5 |
| NaF | 5 |
| KBr | 1 |
| $CeO_2$ | 0,01 |
| $Ag_2O$ | 0,01 |
| $SnO_2$ | 0,01 |
| $Sb_2O_3$ | 0,03 |

Çizelge 3.1'de verilen bileşime sahip 25 gramlık toz karşımları Precisa™ marka hasas terazide ($10^{-4}$ g hassasiyette) tartılarak hazırlanmış ve agat havan içerisinde 1 saat boyunca karıştırılarak homojen bir harman elde edilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1 Harman hazırlama

Ardından, FTR cam numuneler, platin pota içerisinde, 5 saat boyunca 1460 °C sıcaklıkta Protherm PLF 160/9 yüksek sıcaklık fırınında ergitilip, 460 °C sıcaklıktaki fırında bekletilmiş paslanmaz çelik kalıba dökülerek hazırlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3. 2 Ergitme döküm yöntemiyle FTR cam üretimi

Geleneksel ergitme döküm yöntemi ile üretilen numunelerin ısıl analiz sonucu cam geçiş sıcaklıkları belirlenmiş ve bu sıcaklığın altında olan 460 °C gerilim giderme sıcaklığı olarak seçilmiştir. Nabertherm kül fırın içerisinde, 460 °C sıcaklıkta, 2 saat gerilim giderme tavı uygulanan ve ardından fırın içerisinde kontrollü soğutulan numunelerin iç gerilmelerinin giderilmesi sağlanmıştır.

Oda sıcaklığına soğutulmuş ve iç gerilmeleri giderilmiş numunelerden UV pozlama işlemine tabi tutulacak olanlar 2000 W gücünde çalışan OSRAM marka HBO® 2001 W/CIL civa lamba ile pozlanmıştır. Pozlanmış ve pozlanmamış numunelerin ısıl işlemleri ise Nabertherm marka kül fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler, fırın ısıl işlem sıcaklığına ulaştığında fırına yerleştirilmiş ve ısıl işlem süresi tamamlandıktan sonra fırın dışına alınarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Numunelerin uygulanan ısıl işlem ve UV pozlama parametrelerine göre isimlendirilmesi Çizelge 3.2'de verilmiştir.

FTR camlara holografik kayıt için belirlenen ideal foto-termal proses parametrelerinin 0,9 – 1 J/cm$^2$ dozaj değerinde UV pozlama ve 520 °C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem olduğu literatürde belirtilmiştir [49]. Bu parametrelerle gerçekleştirilen foto-termal proses sonucu oluşan NaF kristalitleri yaklaşık olarak 40 – 50 nm boyutlarındadır [50]. Foto-termal proses sonrası FTR camda gerçekleşen değişimlerin belirgin bir şekilde gözlemlenmesi amacıyla 600 ve 650 °C gibi yüksek ısıl işlem sıcaklıkları seçilmiştir.

Çizelge 3. 2 Numune isimleri ve özellikleri

| Numune Adı | Açıklama |
|---|---|
| FTR Cam Numune | Döküm sonrası |
| **Isıl İşlem Görmüş Numuneler** | |
| 550°C1sa-öç | 550 °C sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirildikten sonra 650 °C sıcaklığa ısıtılmış numune |
| 650°C1sa | 650 °C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem görmüş numune |
| 650°C2sa | 650 °C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem görmüş numune |
| 650°C2sa+20dk | 650 °C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem + Oda sıcaklığına soğuduktan sonra tekrar 650 °C sıcaklıkta 20 dakika ısıl işlem görmüş numune |
| **UV Pozlama + Isıl İşlem Görmüş Numuneler** | |
| 550°C1sa-öç-UV5dk | 5 dakika UV pozlama + 550 °C sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirildikten sonra 650 °C sıcaklığa ısıtılmış numune |
| 650°C2sa-UV1dk | 1 dakika UV pozlama + 650 °C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem görmüş numune |
| 650°C2sa-UV5dk | 5 dakika UV pozlama + 650 °C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem görmüş numune |

* öç: Ön çekirdeklendirilmiş

Optik karakterizasyon ve mikroyapı analizi çalışmalarında kullanılmak üzere seçilen numunelerin yüzeyleri Metkon marka 120, 320, 600, 1200 ve 2500 numaralı SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Zımparalar arasında geçiş yapılırken numunelerin hareket yönü 90° değiştirilmiştir. Numuneler zımpara işlemi sonrasında 1 mikronluk elmas pasta ve keçe ile parlatılmıştır. Bu işlemler sonucunda 2 ila 3 mm kalınlığında ve iki yüzeyi de parlak numuneler elde edilmiştir.

### 3.2 Numunelerin Optik Karakterizasyonu

FTR camların karakterizasyonu amacıyla hazırlanan numunelerin kırılma indisi, optik homojenlik, geçirgenlik ve soğurma değerleri açısından incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan FTR cam numunelerin 190-1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik ve soğurma değerleri PG Instruments marka T80+ model UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir (Şekil 3.3). Sentech SE 800 elipsometre cihazı ile numunenin 4 farklı

noktasından gerçekleştirilen elipsometrik ölçümler ile kırılma indisleri belirlenmiş ve optik homojenlikleri test edilmiştir.




Şekil 3. 3 PG Instruments T80+ UV-VIS spektrofotometre cihazı

İnterferometrik kırılma indisi ölçümleri optik masa üzerinde, 632,8 nm dalga boyuna sahip He-Ne lazer, Thorlabs PM 120 dedektör ve özel tasarım optik masa fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen, maksimum 650 °C sıcaklıkta çalışabilen ve dört yönden ışık yolu açılmış optik masa fırınının görüntüleri Şekil 3.4'te, teknik resmi ise Ek-A'da verilmiştir.




Şekil 3. 4 Optik masa fırınının farklı açılardan görünüşleri

Optik masa fırını içerisine yerleştirilen döküm sonrası FTR cam numunelerin interferometrik ölçümleri optik masa fırını içerisinde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numune hiç hareket ettirilmeden Oriel marka 150 W gücünde çalışan civa lamba ile UV pozlama ve optik masa fırını ile 520°C sıcaklıkta ısıl işlem gerçekleştirilerek foto-termal

proses tamamlanmıştır. Foto-termal proses sonrası kırılma indisi değişimini saptamak amacıyla optik masa fırını içerisindeki numune hiç hareket ettirilmeden interferometrik yöntem ile kırılma indisi değişimi saptanmıştır.

### 3.3 Numunelerin Isıl Karakterizasyonu

Döküm sonrası elde edilen numunelerin cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği ile belirlenmiştir. Bu çalışma için PerkinElmer™ Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak 25 ±1 mg'lık toz numuneler, platin potalar içerisinde, 100 ml/dk Ar atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızı ile 800 °C'ye kadar ısıtılarak analiz edilmiştir (Şekil 3.5). Isıl analizler sonucunda numunelerin cam geçiş ($T_g$), ekzotermik pik onset ($T_c$) ve ekzotermik pik ($T_p$) sıcaklıkları belirlenmiştir.



Şekil 3. 5 Perkin Elmer™ Diamond TG/DTA cihazı

### 3.4 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Karakterizasyonu

Döküm sonrası ve ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin faz analizi X-ışınları difraksiyonu (XRD), mikroyapı analizi ise taramalı elektron mikroskopisi/enerji dispersif spektroskopisi (SEM/EDS) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları difraksiyon çalışmaları Philips/PANanalytical X'pert PRO XRD cihazı ile Cu-$K_\alpha$ ışıması kullanılarak, 45 kV ve 40 mA ayarlarında, $2\theta$ = 10° - 80° aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan XRD incelemeleri sonucu döküm sonrası numunelerin amorf yapıya sahip oldukları belirlenmiş, UV pozlama ve ısıl işlem sonrası oluşan

kristalin fazlar ise pik pozisyonları ve şiddetlerine göre ICDD verileri ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

XRD çalışmalarıyla tespit edilen fazların mikroyapı incelemeleri Zeiss EVO® LS 10 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, Enerji dispersif X-ışınları spektrometresi (EDS) analizi ise EDAX Element SDD cihazı kullanılarak 10 - 15 kV'de gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemeleri ve EDS analizleri öncesinde, HF ile dağlanmış cam numuneler Au kaplanmıştır.

### 3.5 Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

FTR cam numunelerin UV pozlama ve ısıl işlem sonucu yapılarında oluşan nano/mikro kristalitler ile birlikte cam yapısında gerçekleşen değişikliklerin yorumlanması amacıyla yoğunluk (ρ) değerlerinden hareketle molar hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümü distile su kullanılarak Arşimet prensibiyle oda sıcaklığında yapılan 5 tekrarlı ölçüm ile gerçekleştirilmiştir. Camların yoğunlukları denklem 3.1 [51] gereğince hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{W_{hava}}{W_{hava} - W_{su}} \tag{3.1}$$

Denklemdeki $\rho$, $W_{hava}$ ve $W_{su}$ değerleri sırası ile yoğunluk, cam numunenin havadaki ağırlığı ve cam numunenin sudaki ağırlığını ifade etmektedir. Camların molar hacim değerleri denklem 3.2 [51] gereğince hesaplanmıştır.

$$V_M = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \tag{3.2}$$

Denklemdeki $x_i$, $M_i$ ve $\rho$ değerleri sırasıyla her bir bileşenin mol kesrini, her bir numunenin molekül ağırlığını ve her bir numunenin yoğunluğunu belirtmektedir. Oksijen molar hacim değerleri denklem 3.3 [51] gereğince hesaplanmıştır.

$$V_O = \left(\frac{\sum x_i M_i}{\rho}\right)\left(\frac{1}{\sum x_i n_i}\right) \tag{3.3}$$

$x_i$ her bir bileşenin mol kesrini, $M_i$ numunenin molekül ağırlığını, ρ numunenin yoğunluğunu ve $n_i$'de her bir oksit bileşenindeki oksijen atomu sayısını ifade etmektedir. Numunelerin oksijen paketlenme yoğunlukları ise denklem 3.4 [51] gereğince hesaplanmıştır.

$$OPD = 1000C\left(\frac{\rho}{M}\right) \quad (3.4)$$

Denklemdeki C değeri her bir kompozisyondaki oksijen atomu sayısını, ρ değeri numunenin yoğunluğunu, M değeri ise numunenin molekül ağırlığını ifade etmektedir.

### 3.6 Numunelerin Kinetik İncelenmesi

Belirli bir ısıtma hızı ile ısıtılan numunenin bir referans malzemeye kıyasla entalpisinde meydana gelen değişimin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi, izotermal olmayan kinetik analiz olarak adlandırılmaktadır. İzotermal olmayan analiz yöntemi ile gerçekleştirilen kristalizasyon kinetiği incelemelerinde, farklı ısıtma hızlarında (β) gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen pikleri kesen ortak bir sıcaklık seçilerek bu sıcaklığa kadar olan kristallenme oranları (χ) hesaplanır. Bu tez çalışmasında izotermal olmayan analiz sonucu elde edilen verilerin incelenmesinde kullanılan yaklaşımlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3. 3 İzotermal olmayan analiz verilerinin yorumlanmasında kullanılan farklı yaklaşımlar [52]

| Yöntem | Yaklaşım |
|---|---|
| Ozawa | $\ln[-\ln(1-x)] = -n\ln\beta + sabit$ |
| Matusita ve diğ. tarafından modifiye edilmiş Kissinger | $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta^n}\right) = \frac{mE_A}{RT_p} + sabit$ |

Kinetik çalışmalar için toz haline getirilen FTR cam numune DTA cihazı içerisinde 10°C/dk ısıtma hızı ile 550 °C sıcaklığa ısıtılıp bu sıcaklıkta bir saat bekletilerek ön çekirdeklendirilmiştir. Daha sonra 10, 20 ve 40 °C ısıtma hızı ile 700 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Bu çalışmalar sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak farklı ısıtma hızı koşullarında FTR camların kristallenme oranları (χ) hesaplanmıştır. Avrami sabiti (n) Ozawa grafiğinin eğiminden faydalanılarak hesaplanmıştır. Kristalizasyon mekanizması (m) değeri ise elde edilen Avrami sabiti değerlerinden hareketle Çizelge 3.4'e göre hesaplanmıştır. Bu veriler ışığında FTR camların kristalizasyon aktivasyon enerjileri Matusita ve diğ. tarafından modifiye edilmiş Kissinger yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3. 4 Farklı kristallenme mekanizmaları için n ve m değerleri [52]

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

# BÖLÜM 4

# DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan döküm sonrası, ısıl işlem görmüş ve UV pozlama + ısıl işlem görmüş numunelere ait deneysel sonuçlar bu bölümde verilmiştir. Deney planı foto-termal prosesin adımları olan UV pozlama ve ısıl işlem parametrelerinin FTR cam numunenin ısıl, optik, faz ve mikroyapı özelliklerine ve holografik veri kayıt işlemine olan etkilerinin araştırılmasına uygun olarak belirlenmiştir.

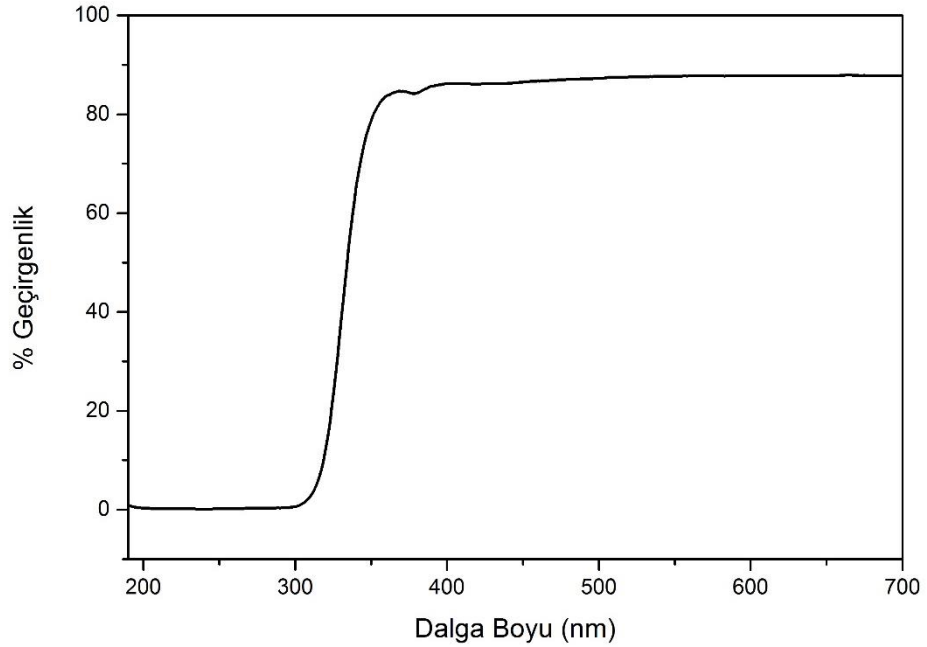
## 4.1 FTR Cam Numune

1460 °C sıcaklıktaki fırında 5 saat bekletildikten sonra paslanmaz çelik kalıba dökülerek hazırlanan numune şeffaf olarak elde edilmiştir (Şekil 4.1).



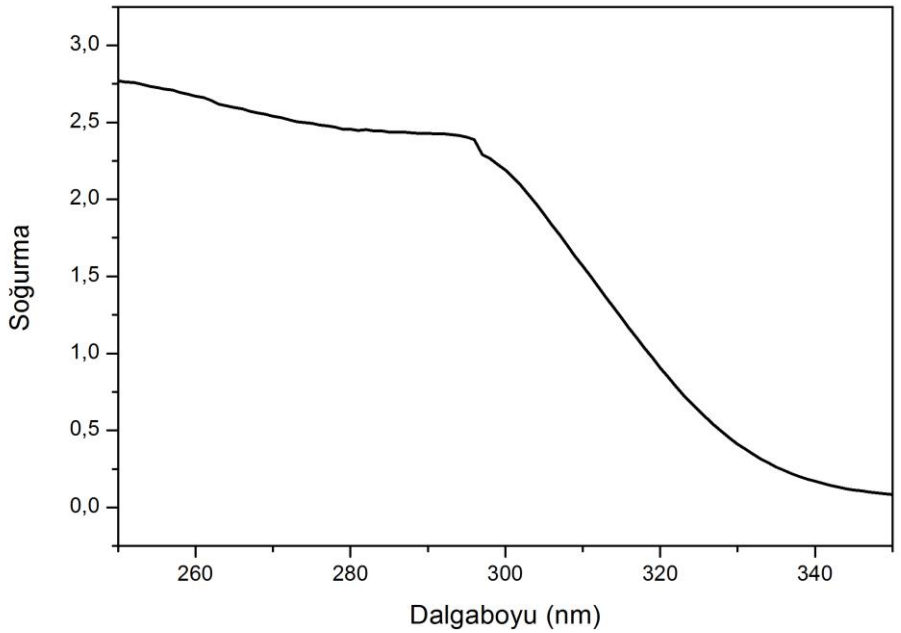
Şekil 4. 1 Döküm sonrası FTR cam numune

Döküm sonrası numunenin 190 – 700 nm dalgaboyu aralığında ölçülen geçirgenlik değerleri Şekil 4.2'de verilmiştir. FTR cam numunenin görünür bölgede yaklaşık % 87 geçirgenliğe sahip olduğu ve UV bölgede ise 300 nm dalga boyundan sonra geçirgenlik göstermediği görülmektedir.




Şekil 4. 2 FTR cam numunenin dalga boyuna bağlı geçirgenlik değişimi

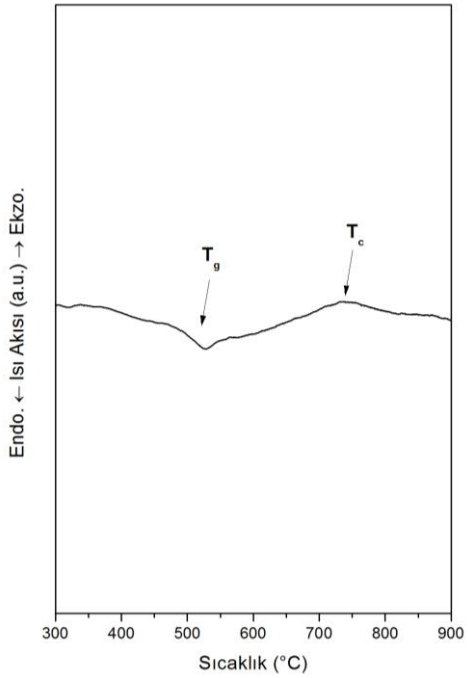
Döküm sonrası numunenin 250 – 350 nm aralığındaki soğurma değerleri Şekil 4.3'te verilmiştir. $Ce^{+3}$ iyonlarının 280 – 320 nm aralığında sahip olduğu soğurma bandı nedeniyle FTR camlar UV bölgede yüksek soğurma değerlerine sahiptir [34].




Şekil 4. 3 FTR cam numunenin 250 - 350 nm dalga boyu aralığındaki soğurma değişimi

Döküm sonrası numunenin ısıl özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan DTA analizinin sonucu Şekil 4.4'te verilmiştir. DTA analizi incelendiğinde cam geçiş sıcaklığı 490 °C

olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, 740 °C sıcaklıkta zayıf bir piki bulunan ekzotermik bir reaksiyon tespit edilmiştir. Bu reaksiyonun FTR cam numunede NaF fazının kristalizasyonuna ait olduğu düşünülmektedir.




Şekil 4. 4 FTR cam numunenin DTA analizi sonucu

Döküm sonrası numuneye uygulanan tekrarlı elipsometrik ölçümler sonucunda elde edilen kırılma indisi değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. İnterferometrik yöntem ile gerçekleştirilen kırılma indisi değerleri de benzer değerlerde elde edilmiştir. İnterferometrik yöntem ile yapılan çalışmalar halen devam etmekte olduğu için bu kısımda sadece elipsometrik sonuçlara yer verilmiştir. Ölçülen değerlerin ortalaması alınarak FTR cam numunenin kırılma indisi değeri ~1,51 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4. 1 FTR cam numunenin kırılma indisi değerleri

| **Ölçüm Numarası** | **Kırılma İndisi** |
|---|---|
| 1 | 1,5113 |
| 2 | 1,5098 |
| 3 | 1,5090 |
| 4 | 1,5096 |

FTR cam numunenin gerçekleştirilen ölçümler sonucu yoğunluk değeri 2,51 g/cm$^3$ olarak belirlenmiştir. Bu yoğunluk değeri kullanılarak hesaplanan molar hacim ($V_M$),

oksijen molar hacim ($V_O$) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

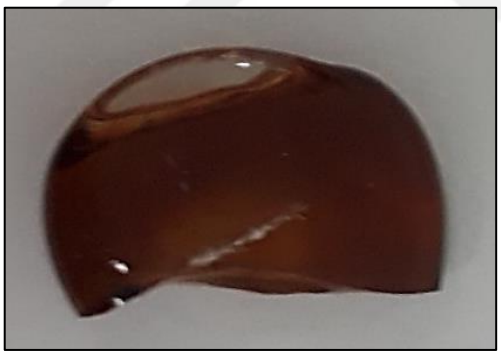
Çizelge 4. 2 FTR cam numunenin yoğunluk ($\rho$), molar hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$), oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

| **Numune** | **$\rho$ (g/cm$^3$)** | **$V_M$ (cm$^3$ mol$^{-1}$)** | **$V_O$ (cm$^3$ mol$^{-1}$)** | **OPD (mol L$^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|
| FTR Cam | 2,51 | 21,82 | 19,62 | 78,81 |

## 4.2 Isıl İşlem Görmüş Numuneler

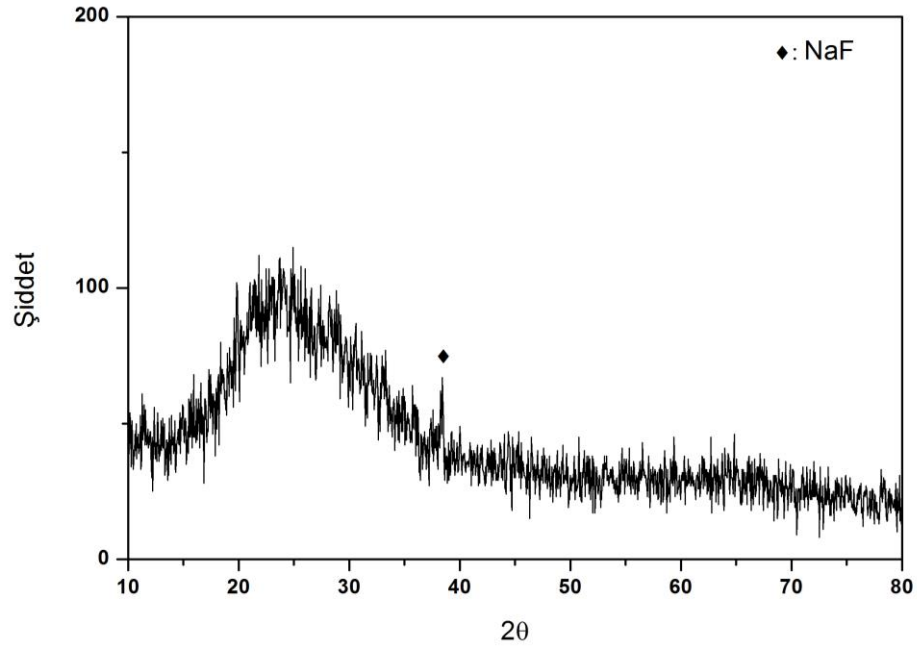
### 4.2.1 550°C1sa-öç Numunesi

550°C1sa-öç numunesi, fırın içerisinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 550 °C'ye ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirilmiş, daha sonra aynı ısıtma hızıyla 650 °C sıcaklığa ısıtılıp fırın içinde soğumaya bırakılmıştır. 550°C1sa-öç numunesi bu işlemler sonrasında koyu turuncu renkte homojen olarak elde edilmiştir. 550°C1sa-öç numunesinin makro görüntüsü Şekil 4.5'te verilmiştir. Numunenin kenarının şeffaf olarak gözükmesinin nedeni kalınlığın o kısımda daha ince olmasıdır.



Şekil 4. 5 550°C1sa-öç numunesi

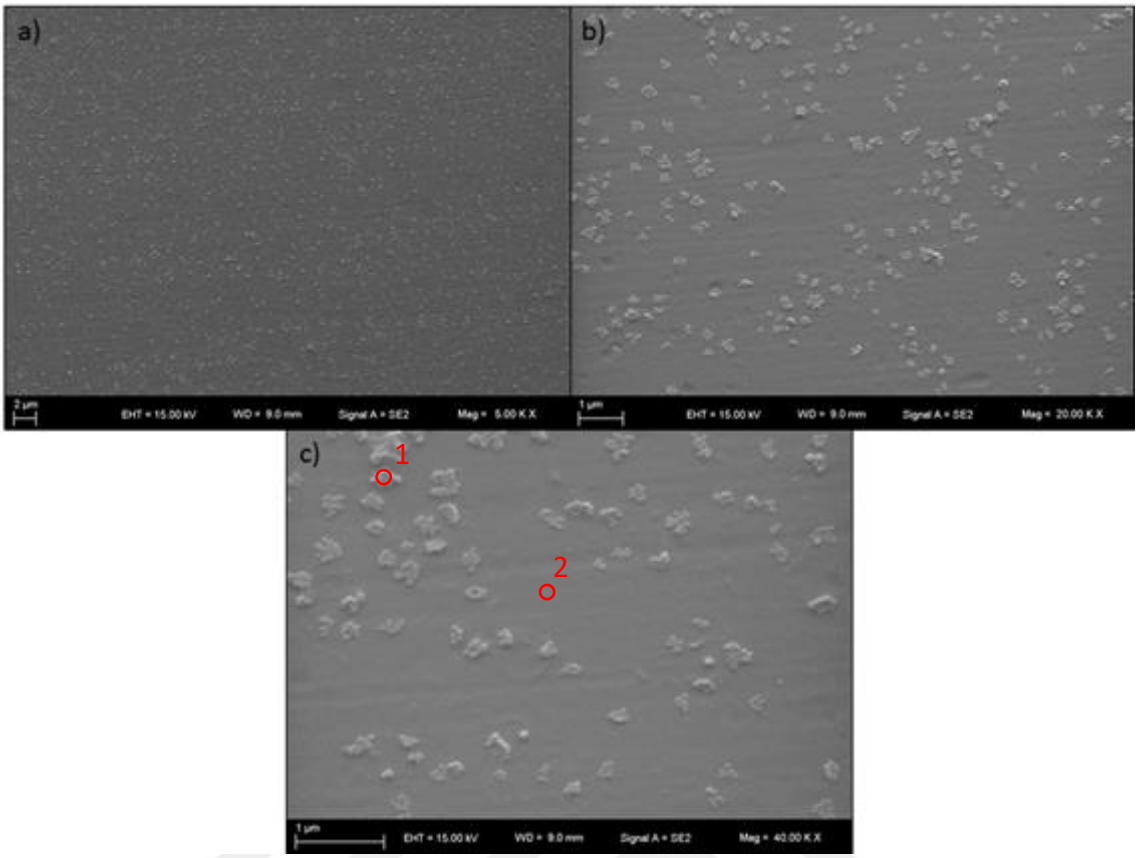
550°C1sa-öç numunesinin ısıl işlem neticesinde yapısında oluşan fazları incelemek amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi çalışmaları sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen XRD sonucuna göre numunede 2θ = 38°'de pik gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar 00 – 36 – 1455 numaralı ICDD kart dosyasıyla karşılaştırıldığında tespit edilen pikin NaF fazına ait en şiddetli pik olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen şiddet değerlerinin düşük olması nedeniyle NaF fazına ait olan 55 ve 69°'lerdeki piklerin tespit edilemediği düşünülmektedir.




Şekil 4. 6 550°C1sa-öç numunesinin XRD sonucu

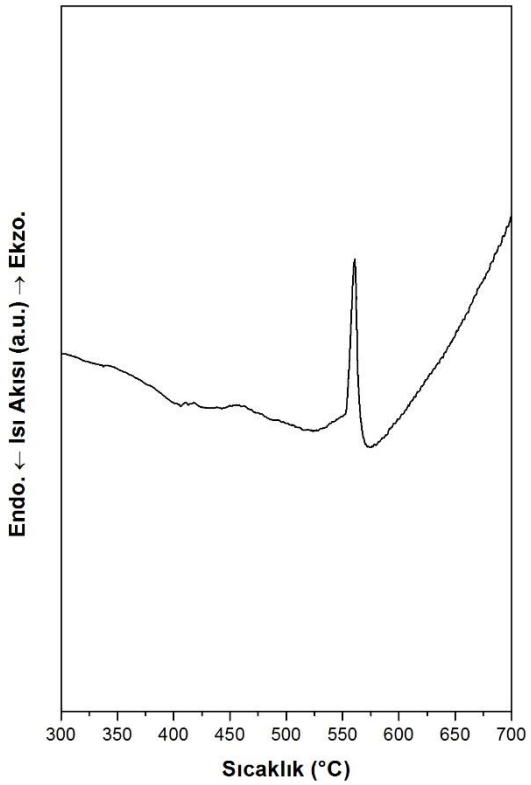
Isıl işlem sonucu 550°C1sa-öç numunesinde oluşan kristal yapıları incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM çalışmalarından elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Deney şartları nedeniyle numunenin kesitinden sağlıklı görüntü alınamadığından bu numune için sadece yüzeye ait görüntüler verilmiştir.

Şekil 4.7'de 200 – 400 nm boyutlarındaki kristalitlerin amorf cam matristen homojen bir şekilde kristallendiği görülmektedir. Tespit edilen kristalitlerin tayini için Şekil 4.7c'de görülen 1 ve 2 numaralı noktalara EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda kristalitin üzerinde işaretlenen 1 noktasındaki Na miktarının cam matris üzerinde işaretlenen 2 noktasındaki Na miktarından belirgin bir şekilde fazla olduğu tespit edilmiştir. Literatür bilgilerine [53] ve EDS analizlerinden elde edilen sonuçlara dayanarak bu kristalitlerin NaF kristalitleri olduğu belirlenmiştir.



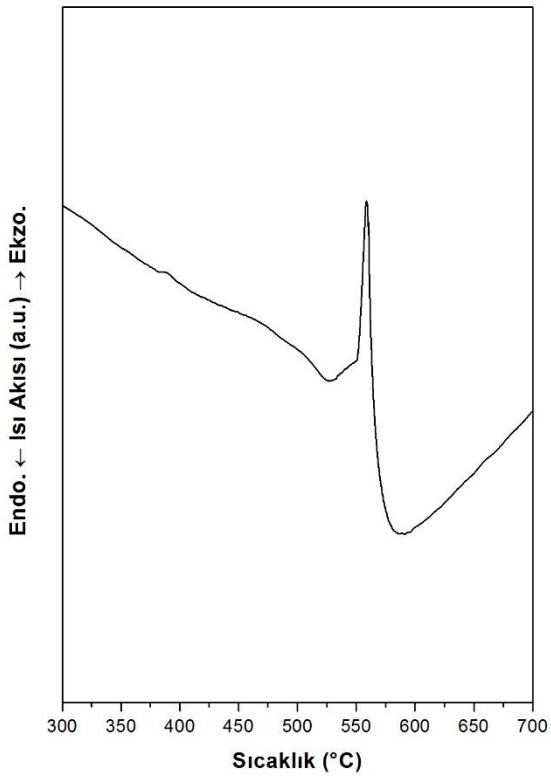

Şekil 4. 7 550°C1sa-öç numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

FTR camların kristalizasyon davranışını incelemek için 550°C1sa-öç numunesi seçilmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda ergitme döküm sonrası elde edilen numuneler toz hale getirildikten sonra DTA cihazı içerisinde 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları ile 550 °C sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirildikten sonra 700 °C sıcaklığa kadar analiz edilmiştir. 10, 20 ve 40 °C/dk ile ısıtılan numunelerin DTA sonuçları sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



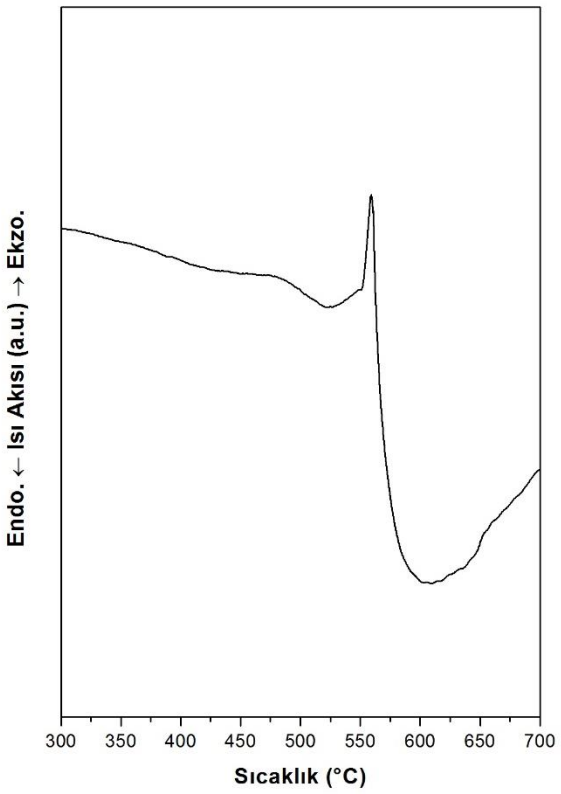

Şekil 4. 8 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılıp 550 °C sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirilmiş numunenin DTA sonucu

Literatür verileri ve 550°C1sa-öç numunesinin faz analiz sonuçlarına dayanarak, 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılan numunenin DTA termogramında görülen ekzotermik pikin NaF fazının kristalizasyonuna ait olduğu belirlenmiştir. Termogramın incelenmesi sonucu reaksiyonunun onset sıcaklığı ($T_c$) 551 °C ve kristalizasyon pik sıcaklığı ($T_p$) 554 °C olarak belirlenmiştir.




Şekil 4. 9 20 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılıp 550 °C sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirilmiş numunenin DTA sonucu

20 °C/dk ile ısıtılan numunenin ısıl analiz sonucu incelendiğinde NaF kristalizasyonuna ait olan pikin onset sıcaklığı ($T_c$) 552 °C ve pik sıcaklığı ($T_p$) 559 °C olarak belirlenmiştir.



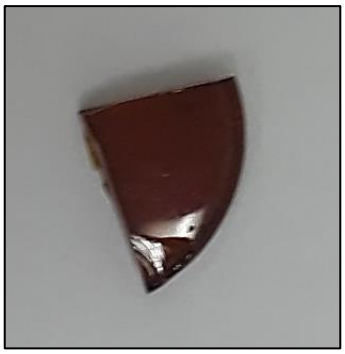

Şekil 4. 10 40 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılıp 550 °C sıcaklıkta 1 saat ön çekirdeklendirilmiş numunenin DTA sonucu

40 °C/dk ile ısıtılan numunenin DTA sonucunda görülen NaF kristalizasyonuna ait pikin onset sıcaklığı ($T_c$) 553 °C ve kristalizasyon pik sıcaklığı ($T_p$) 561 °C olarak belirlenmiştir.

10, 20 ve 40 °C/dk ile ısıtılan numunelerin DTA sonuçları karşılaştırıldığında, tespit edilen kristalizasyon reaksiyonlarının pik ($T_p$) ve onset ($T_c$) sıcaklıklarının artan ısıtma hızıyla daha yüksek sıcaklıklara ötelendiği görülmüştür. Benzer şekilde, kristalizasyon piklerinin altında kalan alanların da artan ısıtma hızı ile arttığı görülmüştür. Elde edilen bu veriler FTR camda NaF kristalizasyonunun kinetik incelenmesinde kullanılmıştır. Elde edilen kinetik sonuçlar Bölüm 5.3'te verilmiştir.

### 4.2.2 650°C1sa Numunesi

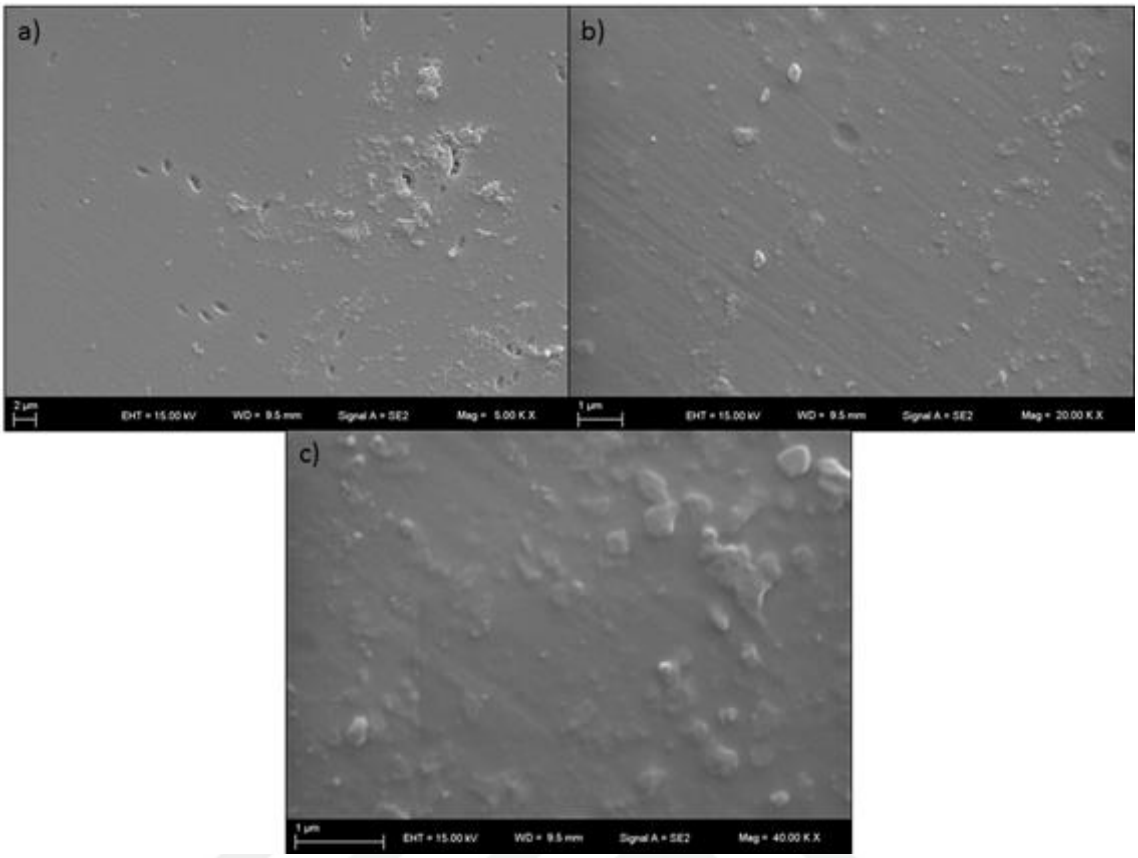
Döküm sonrası 650 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulan 650°C1sa numunesinin makro görüntüsü Şekil 4.11'de verilmiştir. Numunenin homojen bir şekilde koyu turuncu renk aldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4. 11 650°C1sa numunesi

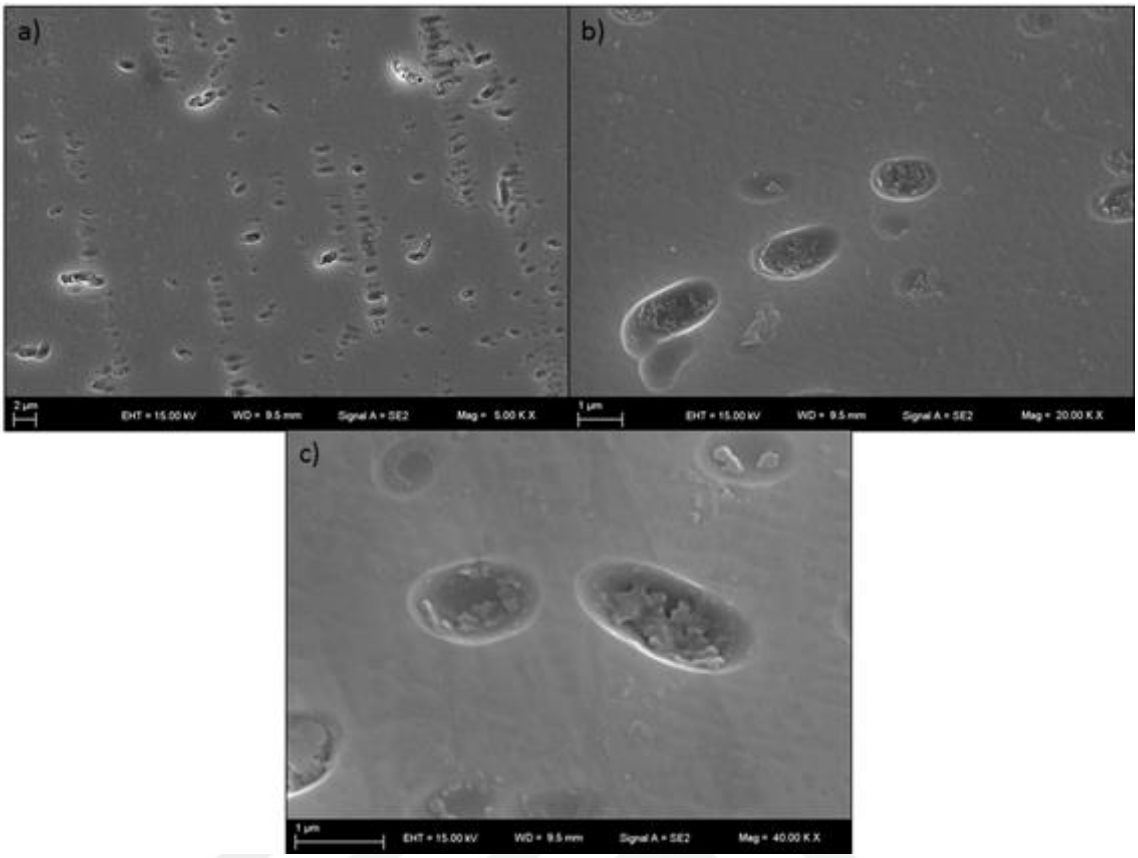
650°C1sa numunesinin mikroyapı özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu çalışmalarından elde edilen yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmiştir. 650°C2sa numunesinin XRD sonucuna benzerlik göstereceği düşünüldüğünden bu numuneye XRD analizi yapılmamıştır.

650°C1sa numunesinin yüzeyinde oluşan NaF kristalitlerinin cam matristen homojen bir şekilde kristallenmediği ve 100 – 500 nm boyutlarda oluştukları gözlemlenmektedir. Literatür bilgilerinden yararlanılarak, Şekil 4.12a'da belirgin bir şekilde görülen koyu renkli eliptik bölgelerin $SiO_2$-$Na_2O$ fazlarının ayrışması sonucu oluştuğu düşünülmektedir [54]. Faz ayrışması gözlenen eliptik bölgelerin az miktarda ve numune yüzeyine heterojen bir şekilde yayıldığı 5000x büyütmeli görüntüde gözlemlenebilmektedir.




Şekil 4. 12 650°C1sa numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

650°C1sa numunesinin kesitine ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde faz ayrışması gözlenen bölgelerin daha yoğun olduğu görülmektedir (Şekil 4.13). Numunenin yüzeyine ait mikroyapı görüntülerinden farklı olarak ise kesit görüntülerindeki faz ayrışması gözlenen eliptik bölgeler içerisinde NaF kristalitlerinin oluştuğu gözlemlenmektedir. Oluşan NaF kristalitlerinin boyutlarının 250 – 300 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.




Şekil 4. 13 650°C1sa numunesinin kesit SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

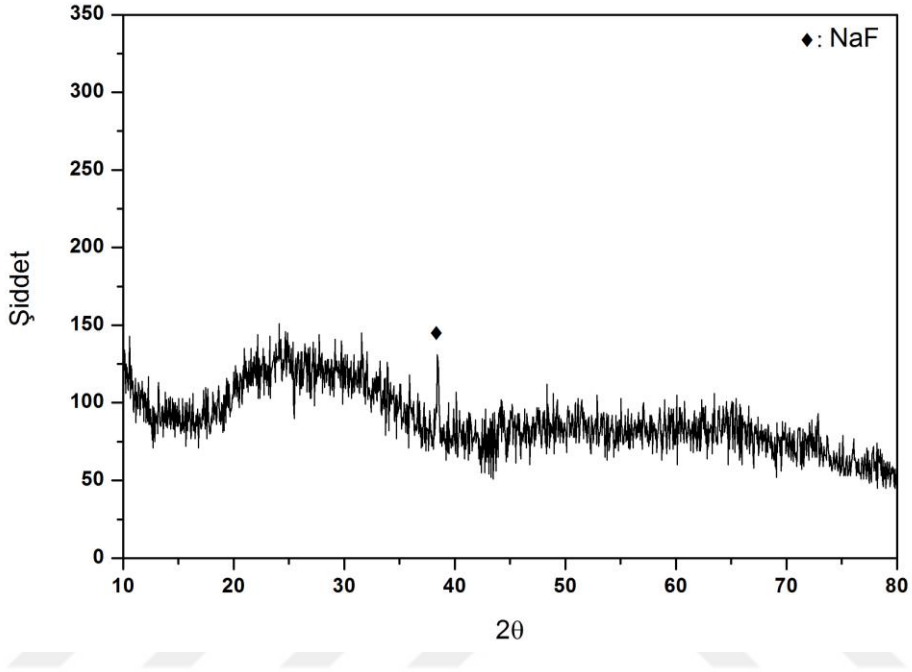
### 4.2.3 650°C2sa Numunesi

Döküm sonrası 650 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulan 650°C2sa numunesinin makro görüntüsü Şekil 4.14'te verilmiştir. Numunenin genel olarak kehribar renkli olduğu ve bazı bölgelerinde daha koyu renkli şeritlerin oluştuğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4. 14 650°C2sa numunesi

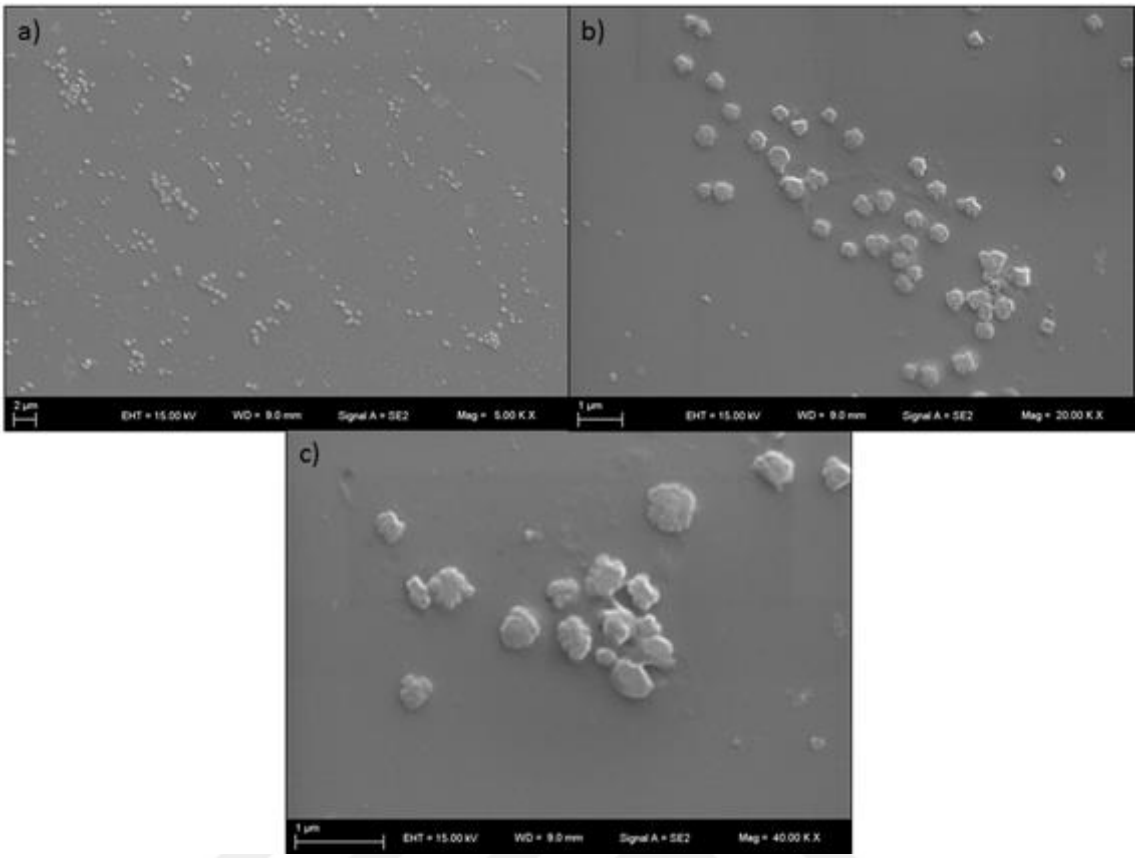
650°C2sa numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 4.15'te verilmiştir. Bu sonuç incelendiğinde 2θ = 38°'de 1 adet pik gözlemlenmiştir. 38 °'deki pikin NaF fazına ait olduğu (ICDD kart no: 00 – 36 – 1455) tespit edilmiştir. Şiddet değerlerinin oldukça düşük olması nedeniyle NaF fazına ait diğer piklerin gözlemlenemediği düşünülmektedir.




Şekil 4. 15 650°C2sa numunesinin XRD sonucu

650°C2sa numunesinin mikroyapısını incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM çalışmaları sonucunda elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Bu numunenin kesitinden sağlıklı sonuç alınamadığından sadece yüzeye ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir.

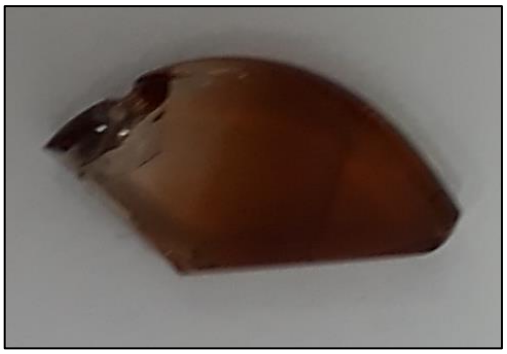
650°C2sa numunesinin yüzeyinde oluşan yuvarlak şekilli NaF kristalitlerinin yaklaşık 500 – 600 nm boyutlarında, yuvarlak şekilli ve cam matristen kısmen homojen olarak kristallendiği gözlemlenmektedir. Düşük büyütmeli mikroyapı görüntüsü (Şekil 4.16a) incelendiğinde diğerlerine göre daha büyük boyutlu olan NaF kristalitlerinin küçük gruplar halinde tercihli olarak kristallendiği görülmektedir.




Şekil 4. 16 650°C2sa numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

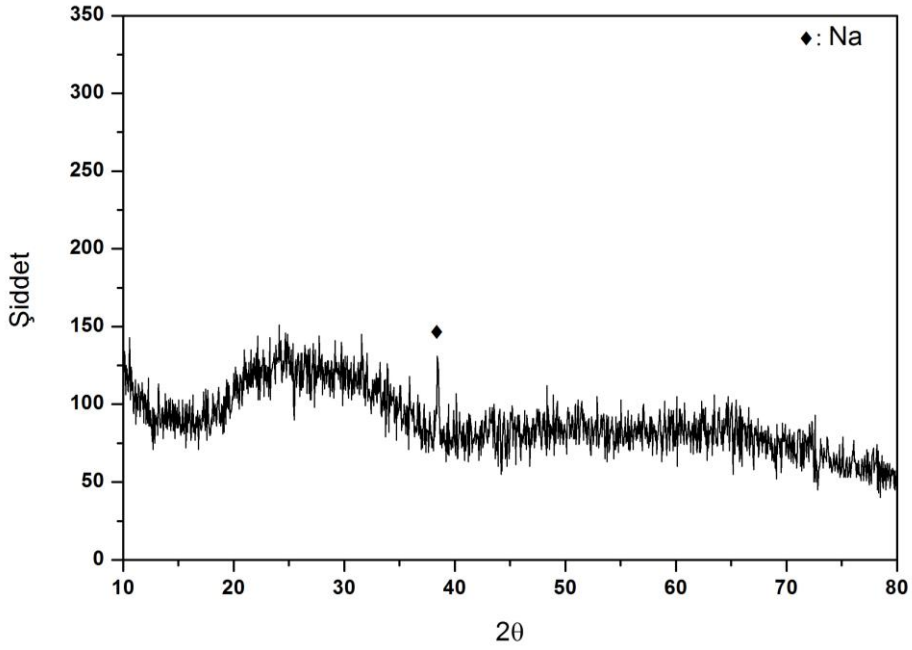
### 4.2.4 650°C2sa+20dk Numunesi

Döküm sonrası 650 °C sıcaklıktaki fırında 2 saat bekledikten sonra oda sıcaklığına soğutulup tekrar 650 °C sıcaklıktaki fırında 20 dakika bekletilen 650°C2sa+20dk numunesi koyu turuncu ve şeffaf renklerde heterojen olarak elde edilmiştir. Numunenin makro görüntüsü Şekil 4.17'de verilmiştir. Literatür verilerinden yararlanılarak uygulanan ısıl işlem rejiminin kristalit boyutlarını önemli ölçüde arttıracağı bilgisine ulaşılmıştır [53]. Mikroyapı incelemelerinde kolaylık sağlamak ve bu ısıl işlem rejiminin literatürden alınan verileriyle tez çalışmasında elde edilen sonuçların karşılaştırılabilmesi amacıyla 650°C2sa+20dk numunesi hazırlanmıştır.



Şekil 4. 17 650°C2sa+20dk numunesi

650°C2sa+20dk numunesinin yapısında oluşan fazların incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi sonucu Şekil 4.18'de verilmiştir. 2θ = 38°'de gözlenen pik ICDD kart dosyaları ile karşılaştırıldığında NaF fazına ait olduğu tespit edilmiştir (ICDD kart no: 00 – 36 – 1455). XRD analizi sırasında alınan şiddet değerlerinin düşük olması nedeniyle NaF fazına ait diğer piklerin tespit edilemediği düşünülmektedir.

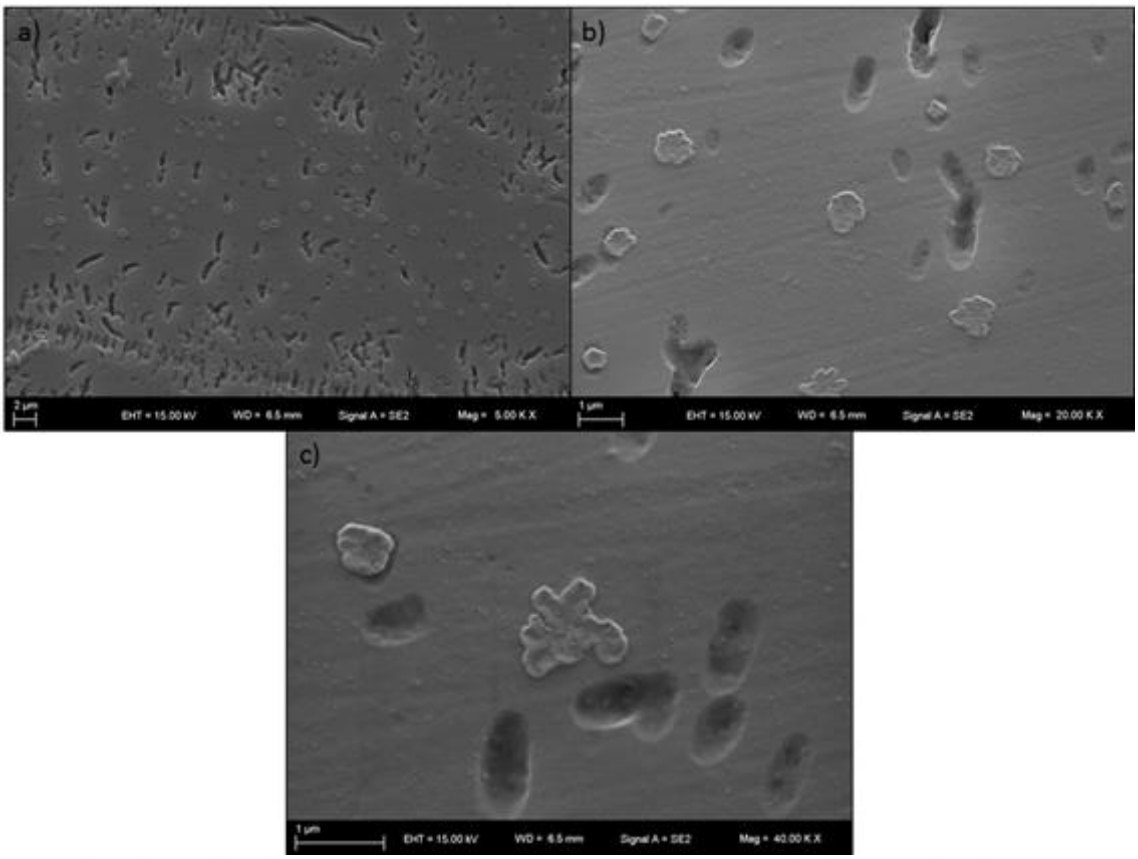



Şekil 4. 18 650°C2sa+20dk numunesinin XRD sonucu

650°C2sa+20dk numunesinin taramalı elektron mikroskobu analizinden elde edilen, numunenin yüzeyine ve kesitine ait mikroyapı görüntüleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir.

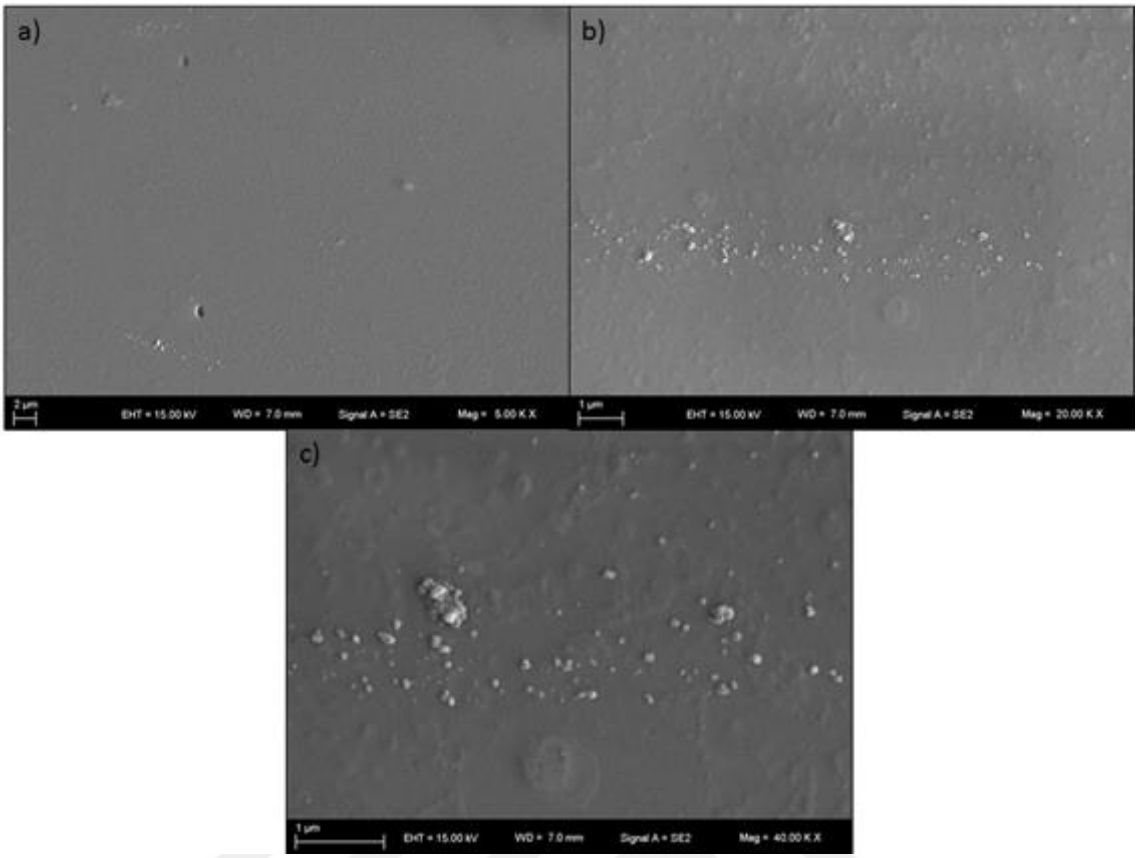
Yaklaşık 1 µm çapında yuvarlak şekilli NaF kristalitlerinin 650°C2sa+20dk numunesinin cam matrisinden homojen bir şekilde kristallendiği Şekil 4.19'da görülmektedir. Faz

ayrışması gözlenen eliptik bölgelerin 650°C2sa+20dk numunesinde yoğun olarak bulunduğu tespit edilmiştir.




Şekil 4. 19 650C2+20dk numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

650°C2sa+20dk numunesinin kesitine ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yapının amorf olduğu görülmektedir (Şekil 4.20). Yüksek büyütmeli görüntülerde tespit edilen partiküllerin kesit alınırken numuneden kopan parçalar olduğu düşünülmektedir.




Şekil 4. 20 650°C2sa+20dk numunesinin kesit SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

### 4.3 UV Pozlanmış ve Isıl İşlem Görmüş Numuneler

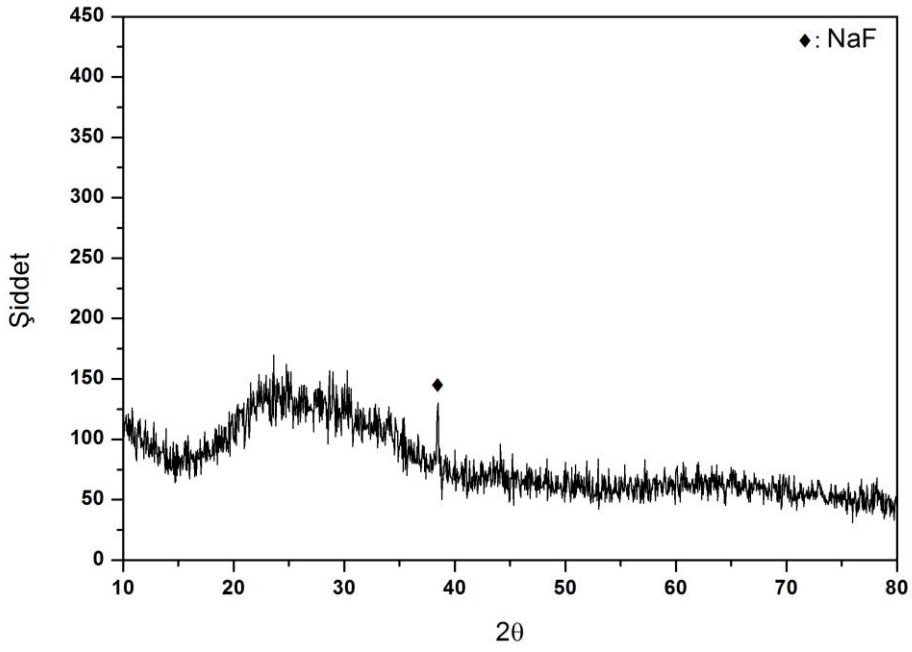
#### 4.3.1 550°C1sa-öç-UV5dk Numunesi

UV lamba ile 5 dk pozlandıktan sonra fırın içerisinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 550 °C'ye ısıtılıp bu sıcaklıkta ön çekirdeklendirilen 550°C1sa-öç-UV5dk numunesi daha sonra yine 10 °C/dk ısıtma hızı ile 650 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Genellikle şeffaf ve bazı bölgeleri açık turuncu lekeler ile elde edilen 550°C1sa-öç-UV5dk numunesine ait makro görüntü Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4. 21 550°C1sa-öç-UV5dk numunesi

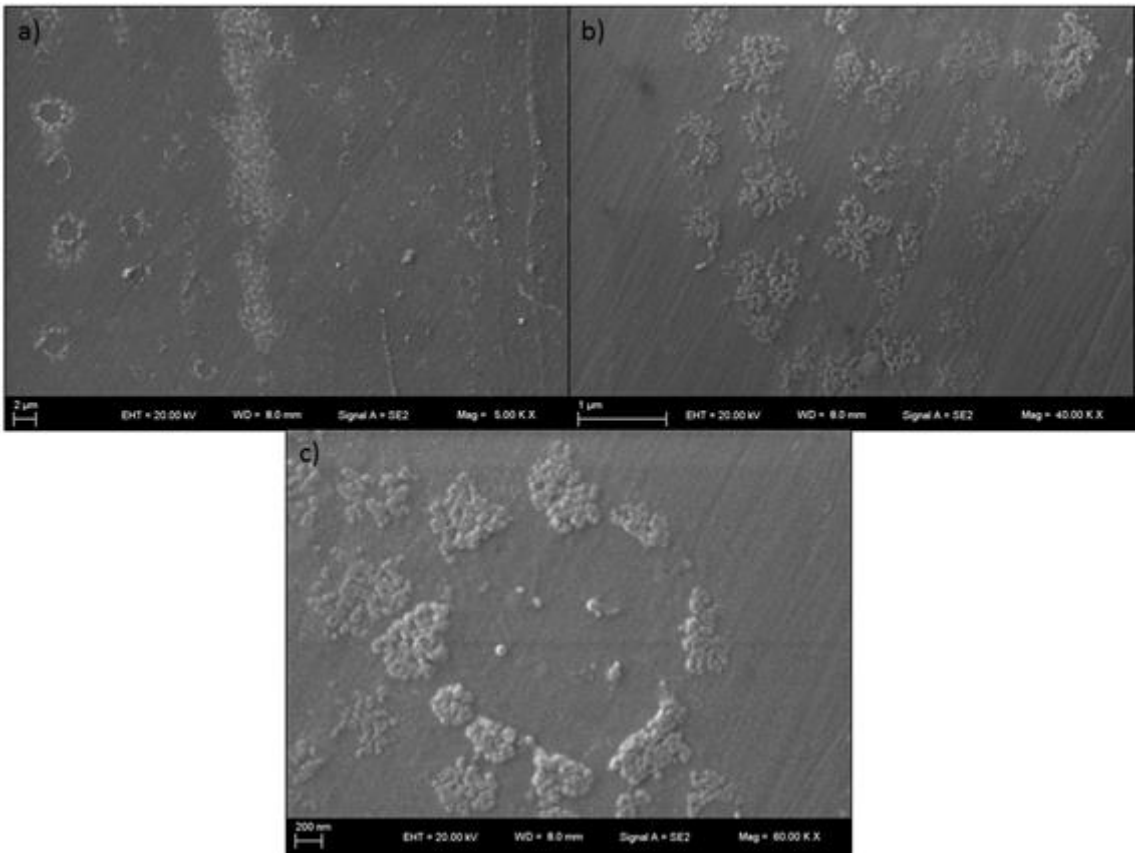
550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin ısıl işlem neticesinde yapısında oluşan fazları incelemek amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi çalışmaları sonucu elde edilen veriler Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen XRD sonucuna göre numunede 2θ = 38°'de bir pik gözlemlenmiştir. 38°'deki pikin NaF fazına ait olduğu (ICDD kart no: 00 – 36 – 1455) tespit edilmiştir. NaF fazına ait diğer piklerin gözlemlenememesinin sebebinin düşük şiddet değerleri olduğu düşünülmektedir.




Şekil 4. 22 550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin XRD sonucu

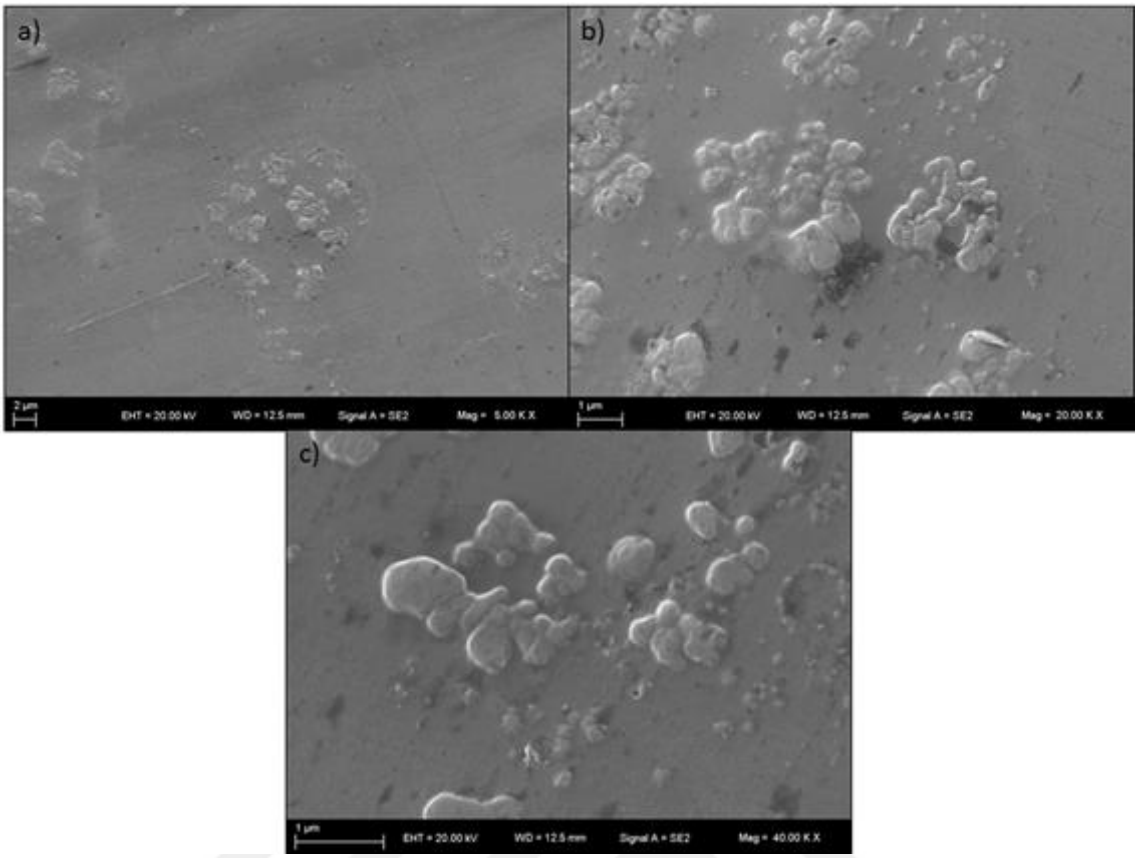
550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin mikroyapı incelemelerini gerçekleştirmek için yapılan SEM analizi sonucu elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir.

550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin yüzeyine ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde yaklışk 50 – 100 nm boyutlara sahip NaF kristalitlerinin, cam matrise kümeler halinde dağıldığı görülmektedir. Aynı zamanda 550°C1sa-öç-UV5dk numunesinde, etrafında yoğun bir şekilde kristalitlerin bulunduğu içi boş krater şeklinde yapılar gözlemlenmiştir. Kraterlerin orta kısmında $F^-$ iyonlarının tükenmesi sonuncu NaF kristalizasyonunun gerçekleşemediği düşünülmektedir [55].




Şekil 4. 23 550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 40000x c) 60000x

550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin kesitinde gözlemlenen yaklaşık 200 nm - 1 µm boyutlardaki NaF kristalitlerinin kesit boyunca kümeler halinde heterojen bir şekilde yayıldığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.24).




Şekil 4. 24 550°C1sa-öç-UV5dk numunesinin kesit SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

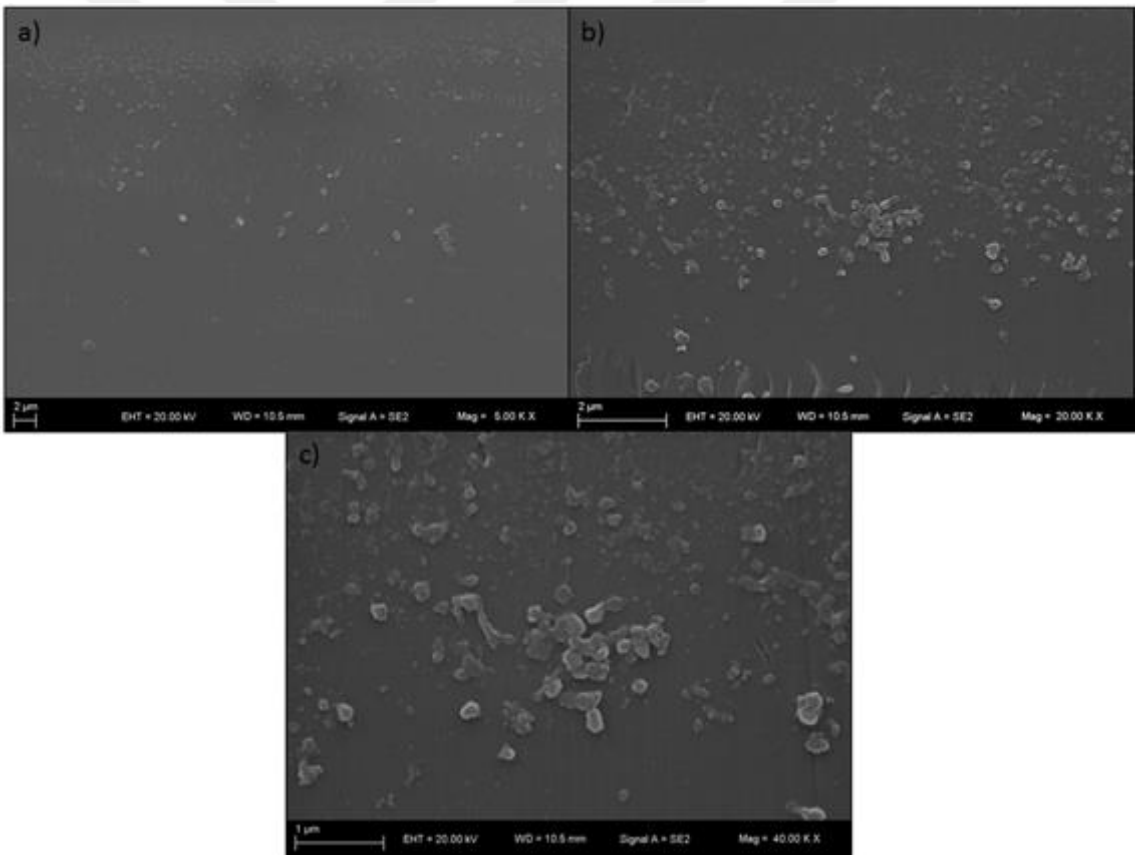
### 4.3.2 650°C2sa-UV1dk Numunesi

1 dakika UV lamba ile pozlandıktan sonra 650 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulan 650°C2sa-UV1dk numunesinin makro görüntüsü Şekil 4.25'te verilmiştir. 650°C2sa-UV1dk numunesinin XRD analizinin 650°C2sa-UV5dk numunesinin XRD analizine benzer olacağı düşünüldüğünden bu numuneye faz analizi çalışması yapılmamıştır. 650°C2sa-UV1dk numunesinin taramalı elektron mikroskobu çalışmalarından elde edilen kesit görüntüleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Bu numunenin yüzeyinden sağlıklı görüntü alınamadığından sadece kesit görüntüleri verilmiştir. XRD analiz sonucunun 650°C2sa-UV5dk numunesi ile benzerlik göstereceği düşünüldüğünden bu numuneye XRD analizi yapılmamıştır.



Şekil 4. 25 650°C2sa-UV1dk numunesi

650°C2sa-UV1dk numunesinin kesit görüntüleri incelendiğinde yapıda yaklaşık 100 – 400 nm boyutlara sahip NaF kristalitlerinin oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu kristalitlerin kesit boyunca heterojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir (Şekil 4.26).




Şekil 4. 26 650°C2sa-UV1dk numunesinin kesit SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

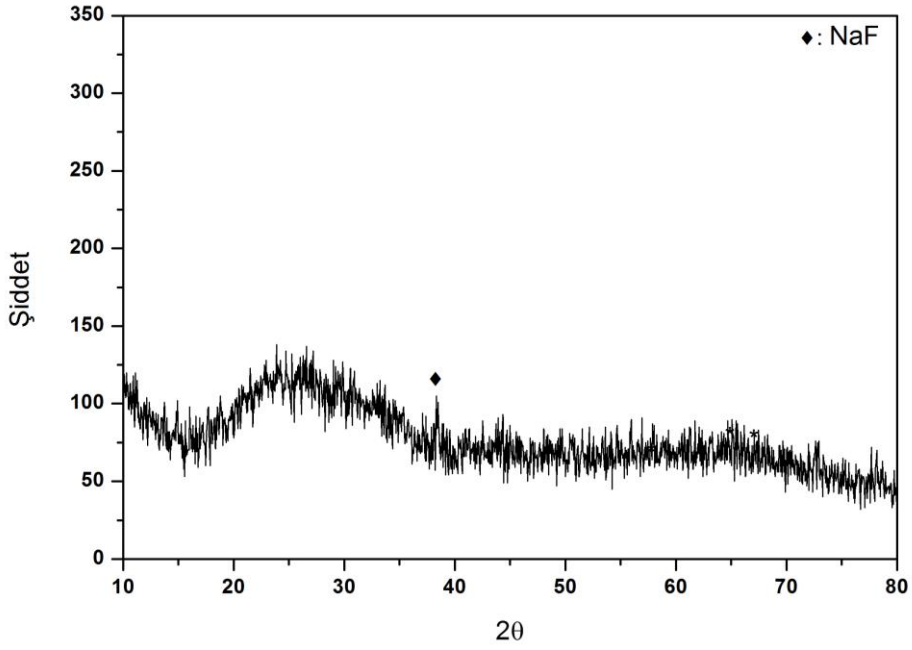
### 4.3.3 650°C2sa-UV5dk Numunesi

5 dakika UV lamba ile pozlandıktan sonra 650 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulan 650°C2sa-UV5dk numunesi fırından çıkarıldıktan sonra homojen, koyu turuncu bir renk almıştır. 650°C2sa-UV5dk numunesine ait makro görüntü Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4. 27 650°C2sa-UV5dk numunesi

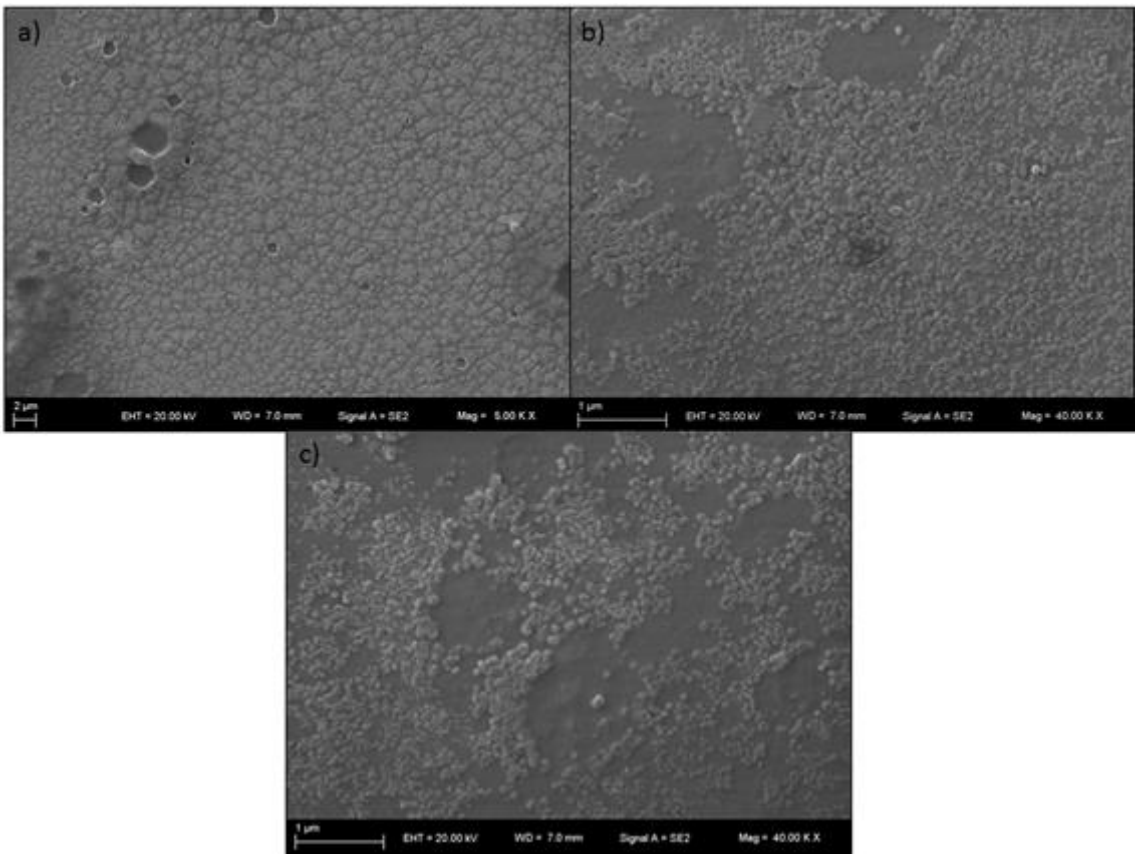
650°C2sa-UV5dk numunesine ait XRD analizi sonucu Şekil 4.28'de verilmiştir. Bu sonuç incelendiğinde 2θ = 38°'de gözlemlenen pikin NaF fazına ait olduğu (ICDD kart no: 00 – 36 – 1455) tespit edilmiştir. Elde edilen verilerdeki şiddet değerlerinin düşük olması nedeniyle NaF fazına ait diğer piklerin tespit edilemediği düşünülmektedir.




Şekil 4. 28 650°C2sa-UV5dk numunesinin XRD sonucu

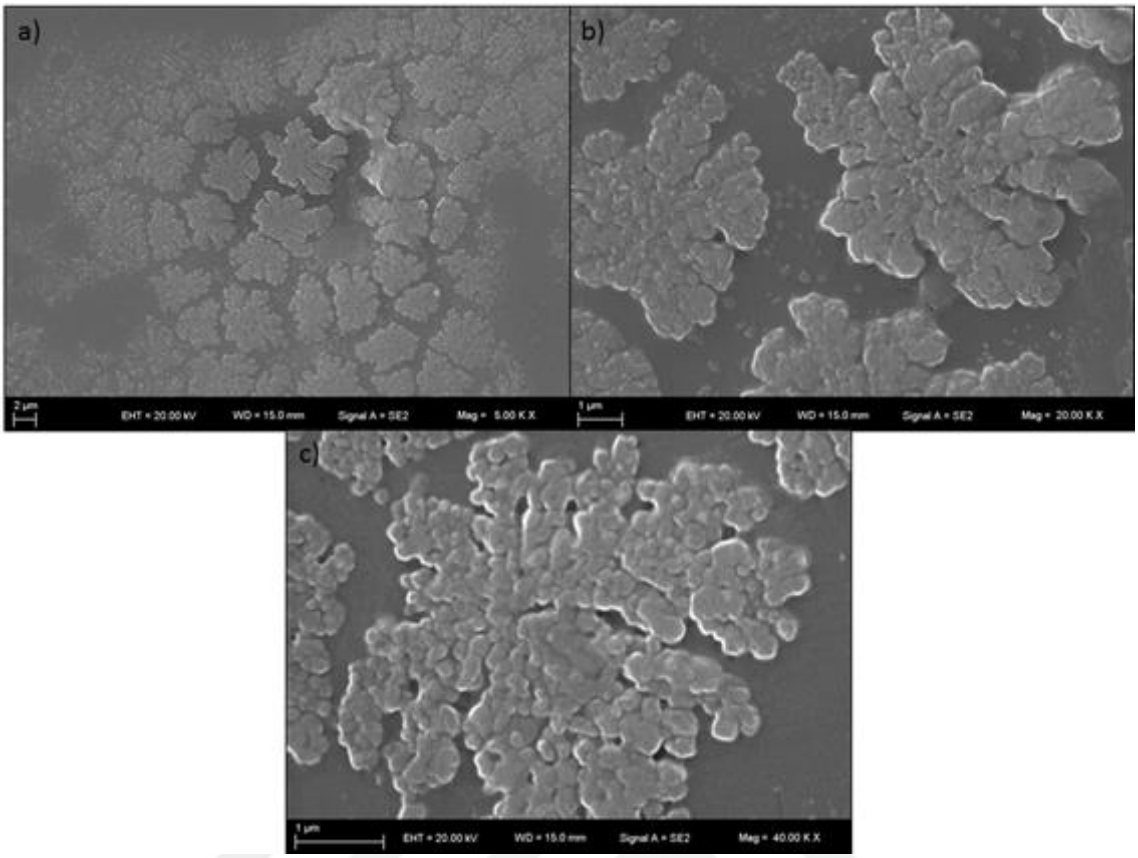
650°C2sa-UV5dk numunesinin SEM analizi sonuçları Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir.

UV pozlama ve ısıl işlem sonrası oluşan NaF kristalitlerinin 650°C2sa-UV5dk numunesinin cam matrisinin büyük bir bölümünü kapladığı görülmektedir. 100 nm altı boyutlara sahip NaF kristalitlerinin bir araya gelerek kar tanesi formu oluşturdukları Şekil 4.29a'da gözlemlenmektedir. Aynı zamanda kristalit oluşumunun görülmediği krater şeklindeki boşluklar da tespit edilmiştir.




Şekil 4. 29 650°C2sa-UV5dk numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) 5000x b) 40000x c) 40000x

650°C2sa-UV5dk numunesinin kesitine ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde daha küçük boyutlu NaF kristalitlerinin bir araya gelerek yaklaşık 3 – 5 µm boyutlara sahip daha büyük kristalleri oluşturduğu görülmektedir. Oluşan kristalitlerin boyut dağılım aralığının oldukça geniş olduğu 650°C2sa-UV5dk numunesinde, 200 – 300 nm boyutlarında NaF kristalitleri de gözlemlenmiştir (Şekil 4.30b).




Şekil 4. 30 650°C2sa-UV5dk numunesinin kesitine SEM görüntüleri a) 5000x b) 20000x c) 40000x

650°C2sa-UV5dk numunesinin mikroyapısı incelendiğinde, bu numuneye uygulanan foto-termal proses sonucu cam matristen oluşan NaF fazının büyüklüğü ve homojen dağılımı nedeniyle kırılma indisi değişiminin en yüksek olacağı ön görülmüştür. Bu nedenle kırılma indisi değişimini daha kolay saptamak adına, 650°C2sa-UV5dk numunesinin kırılma indisi değerleri elipsometrik yöntem ile ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir. İnterferometrik yöntem ile de benzer değerler elde edilmiştir. İnterferometrik yöntem ile gerçekleştirilen çalışmalar halen devam etmektedir.

Çizelge 4. 3 650°C2sa-UV5dk numunesinin kırılma indisi değerleri

| **Ölçüm Numarası** | **Kırılma İndisi** |
|---|---|
| 1 | 1,4927 |
| 2 | 1,4890 |
| 3 | 1,4901 |
| 4 | 1,4935 |

Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, büyük boyutlu ve homojen bir dağılıma sahip NaF kristalitlerinin oluştuğu 650°C2sa-UV5dk numunesi, foto-termal proses sonrası FTR camlardaki fiziksel özelliklerin değişiminin incelenmesi için seçilmiştir. 650°C2sa-UV5dk numunesinin yoğunluk değeri 2,51 g/cm$^3$ olarak hesaplanmıştır. FTR cam numune ile 650°C2sa-UV5dk numunesinin yoğunluk değerlerinin aynı olmasına bağlı olarak molar hacim ($V_m$), oksijen molar hacim ($V_o$) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerlerinde bir değişim olmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). Foto-termal proses sonrası FTR cam numunenin yoğunluğunda belirgin bir değişim görülmediği için diğer numunelere ait fiziksel özellik değerleri verilmemiştir.

Çizelge 4. 4 650°C2sa-UV5dk numunesinin yoğunluk ($\rho$), molar hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$), oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

| **Numune** | $\boldsymbol{\rho}$ **(g/cm$^3$)** | $\boldsymbol{V_M}$ **(cm$^3$ mol$^{-1}$)** | $\boldsymbol{V_O}$ **(cm$^3$ mol$^{-1}$)** | ***OPD*** **(mol L$^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|
| 650°C2sa-UV5dk | 2,51 | 21,82 | 19,62 | 78,81 |

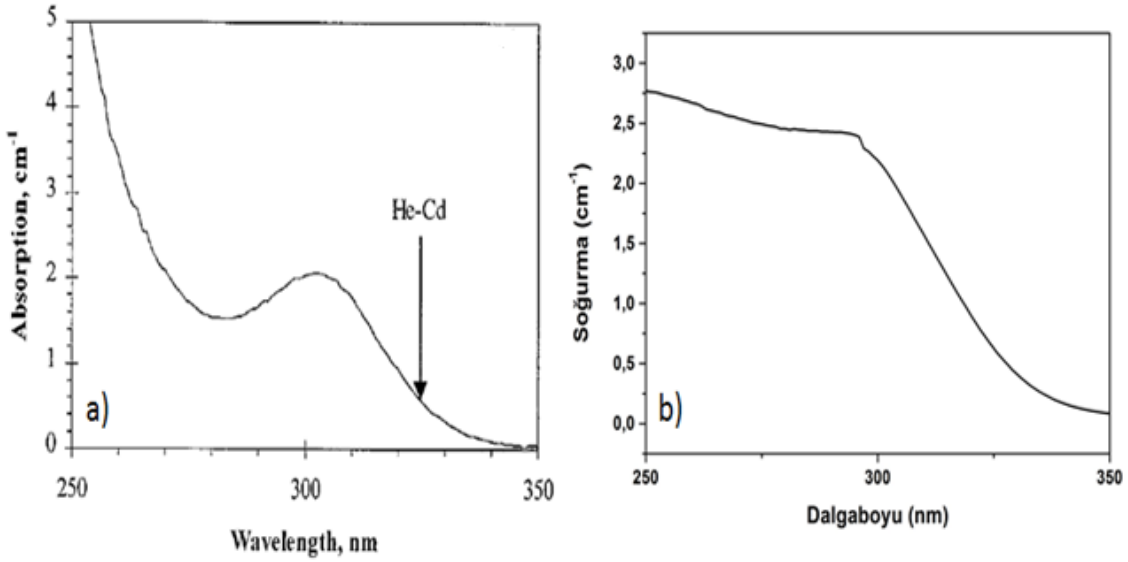
# BÖLÜM 5

## DENEYSEL SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Bu tez çalışması kapsamında, 3 boyutlu faz hologram uygulamalarına yönelik geliştirilen FTR camların, uygulanan farklı foto-termal proses parametreleri sonrası optik, ısıl, kinetik, faz, fiziksel ve mikroyapısal özellikleri incelenip yorumlanmıştır.

### 5.1 Numunelerin Optik Özelliklerinin Yorumlanması

Tez çalışması kapsamında hazırlanan FTR cam numunenin UV bölge soğurma değerleri Şekil 5.1'de literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olan (~ % 87) FTR cam numunenin yapısında bulunan $Ce^{+3}$ iyonlarının 280 – 320 nm aralığında gösterdiği soğurma davranışı nedeniyle UV bölgede yüksek soğurma değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu özelliği sayesinde FTR camlara UV bölge lazeri ile kaydedilen hologramlar farklı dalga boylarına sahip görünür bölge lazerleri ile okunabilmektedir. Görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olmaları nedeniyle, FTR camlara kaydedilen hologramlar okunurken soğurma sebebiyle gerçekleşen kayıplar oldukça düşük olmaktadır [34].




Şekil 5. 1 FTR cam numunenin 250 – 350 nm dalgaboyu aralığındaki soğurma değişimi a) literatür sonucu b) tez çalışması sonucu [34]

FTR cam numunede foto-termal proses sonrası meydana gelen kırılma indisi değişimini incelemek amacıyla FTR cam ve 650°C2sa-UV5dk numunelerinin elipsometre ile elde edilen kırılma indisi değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 FTR cam numune ve 650°C2sa-UV5dk numunesinin kırılma indisi değerleri

| **FTR Cam Numune** | |
|---|---|
| **Ölçüm Numarası** | **Kırılma İndisi** |
| 1 | 1,5113 |
| 2 | 1,5098 |
| 3 | 1,5090 |
| 4 | 1,5096 |
| Ortalama | 1,5099 |
| **650°C2sa-UV5dk Numunesi** | |
| **Ölçüm Numarası** | **Kırılma İndisi** |
| 1 | 1,4927 |
| 2 | 1,4890 |
| 3 | 1,4901 |
| 4 | 1,4935 |
| Ortalama | 1,4913 |

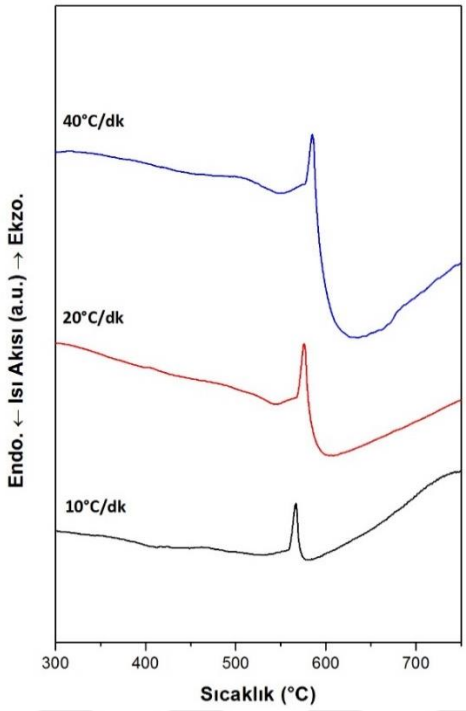
Uygulanan foto-termal proses sonucu 650°C2sa-UV5dk numunesinin kırılma indisi değerinde yaklaşık olarak $10^{-2}$ mertebesinde bir azalma olduğu ortalama değerler

kıyaslanarak tespit edilmiştir. Bu kırılma indisi değişiminin foto-termal proses sonrası yapıda oluşan NaF kristalitlerinden kaynaklandığı literatür incelemeleri ve deneysel çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir [34]. Tez çalışması kapsamında, foto-termal proses uygulanarak FTR camın kırılma indisinin kalıcı olarak değiştirilebildiği ispatlanmıştır. Bu bilgilere dayanarak elde edilen FTR cam numunelerin holografik veri kayıt malzemesi olarak kullanılabileceği düşünülmektedir pozlama + ısıl işlem görmüş numunelere ait deneysel sonuçlar bu bölümde verilmiştir. PTR camlara holografik kayıt için belirlenen ideal foto-termal proses parametrelerinin 0,9 – 1 J/cm$^2$ dozaj değerinde UV pozlama ve 520 °C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem olduğu literatürde belirtilmiştir. Bu tez çalışmasının bir sonraki adımı olarak, YTÜ Cam Araştırma ve Fotonik laboratuvarlarının imkânları kullanılarak UV bölge lazeri ve SLM gibi gerekli ekipmanlar aracılığıyla FTR cama holografik veri kayıt çalışmalarının gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.

### 5.2 Numunelerin Isıl ve Kinetik Özelliklerinin Yorumlanması

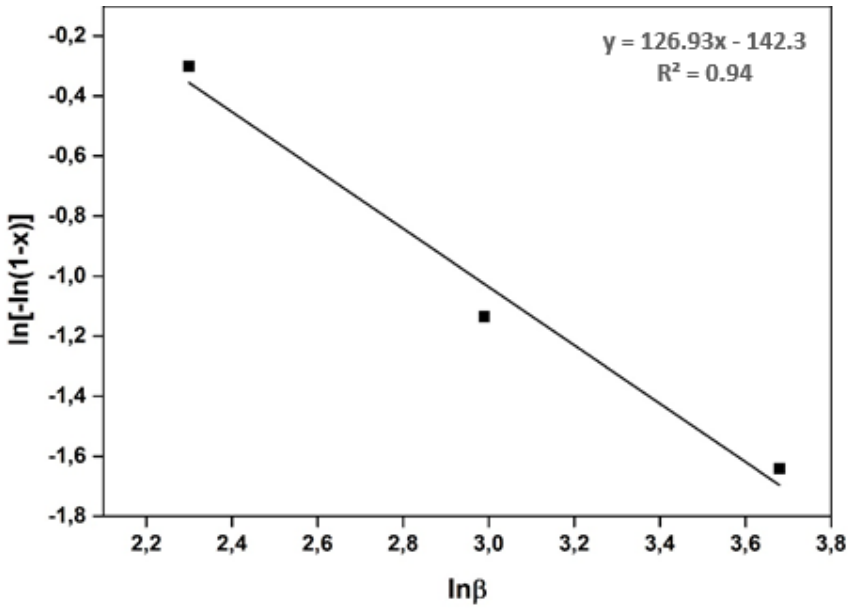
Döküm sonrası FTR cam numunenin ısıl incelemesi sonucunda 490 °C'de cam geçiş reaksiyonu ve 740 °C'de ekzotermik bir reaksiyon gösterdiği tespit edilmiştir. 740 °C'deki pikin NaF kristalizasyonuna ait olduğu düşünülmektedir.

FTR camda foto-termal proses sonucu oluşan NaF fazının kristalizasyon davranışının incelenmesi amacıyla 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları ile non-izotermal kinetik incelemeye tabi tutulan 550°C1sa-öç numunesinin DTA termogramları Şekil 5.2'de verilmiştir.




Şekil 5. 2 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları ile analiz edilen 550°C1sa-öç numunesinin DTA sonuçları

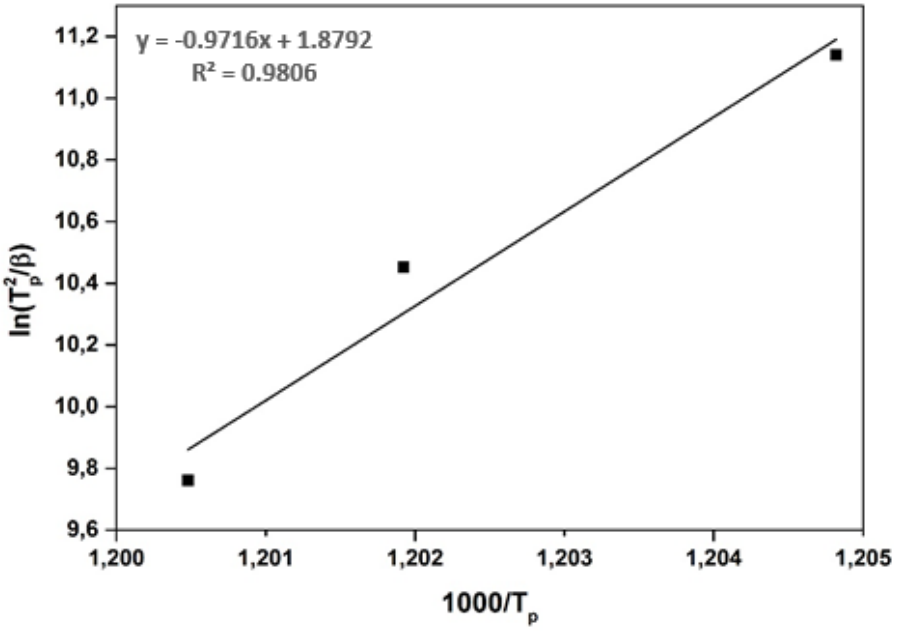
Şekil 5.2'deki farklı ısıtma hızlarında elde edilen kristalizasyon pikleri kullanılarak kristallenme oranları (χ) hesaplanmıştır. Hesaplanan (χ) ve ısıtma hızı (β) değerleri kullanılarak Ozawa denklemi aracılığıyla $\ln[-\ln(1-x)]$'in $\ln\beta$'ye göre değişimi çizilmiştir (Şekil 5.3).




Şekil 5. 3 550°C1sa-öç numunesine ait $ln[-ln(1-x)] - ln\,\beta$ değişimi

Şekil 5.3'te elde edilen grafiğin eğiminden Avrami sabiti (n) ve kristalizasyon mekanizması (m) değerleri 1 olarak belirlenmiştir. n ve m değerlerinin 1 olarak hesaplanması FTR camlarda yüzey kristalizasyonu gerçekleştiğini ifade etmektedir. Kinetik olarak elde edilen bu sonuçlar gerçekleştirilen SEM analizleri ile desteklenmiştir.

FTR camların kristalizasyon aktivasyon enerjilerini belirlemek için modifiye edilmiş Kissinger yöntemi kullanılarak $\ln(T_p^2/\beta)$ - $1000/T_p$ değişimi çizilmiştir (Şekil 5.4). Elde edilen grafiğin eğiminden kristalizayon aktivasyon enerjisi ($E_A$) 1055 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

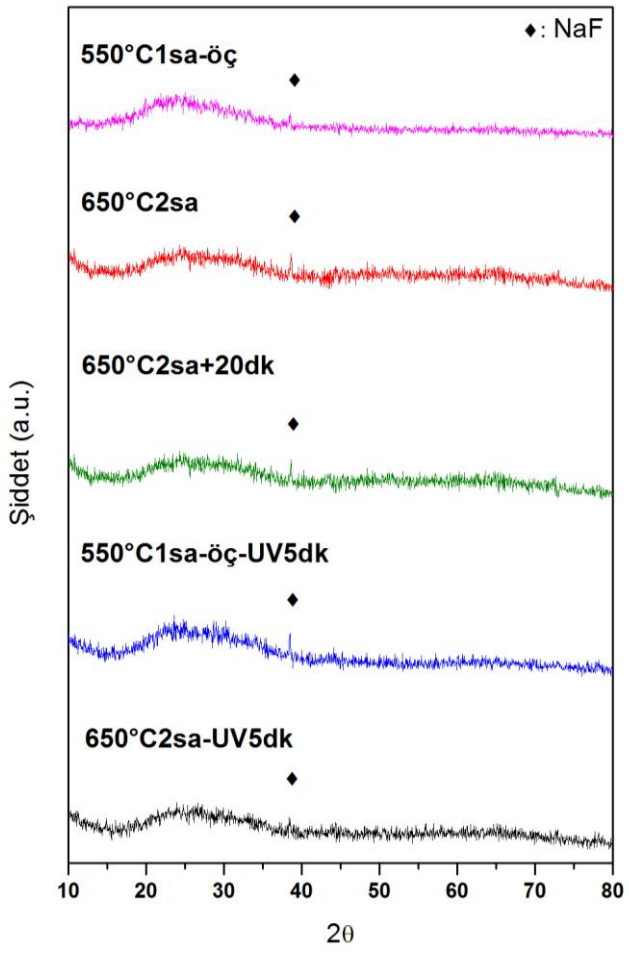



Şekil 5. 4 550°C1sa-öç numunesine ait $\ln(T_p^2/\beta) - 1000/T_p$ değişimi

Literatür verileri incelendiğinde FTR camlarda NaF kristalizasyonunun aktivasyon enerjisinin yaklaşık 600 kJ/mol değerinde tespit edildiği görülmektedir [56]. Aynı bileşime sahip farklı harmanlarla hazırlanan FTR camların kristalizasyon pik ve onset sıcaklıklarında, yapıdaki $F^-$'nin uçuculuğu nedeniyle 50 °C'lik bir değişim gözlenebileceği belirtilmektedir [57]. Buna bağlı olarak, tez çalışmasında hesaplanan ($E_A$) aktivasyon enerjisi değerinin literatürde verilen değerden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun tez çalışması kapsamında hazırlanan numunelerdeki $F^-$'nin uçuculuğuyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

### 5.3 Numunelerin Faz ve Mikroyapı Özelliklerinin Yorumlanması

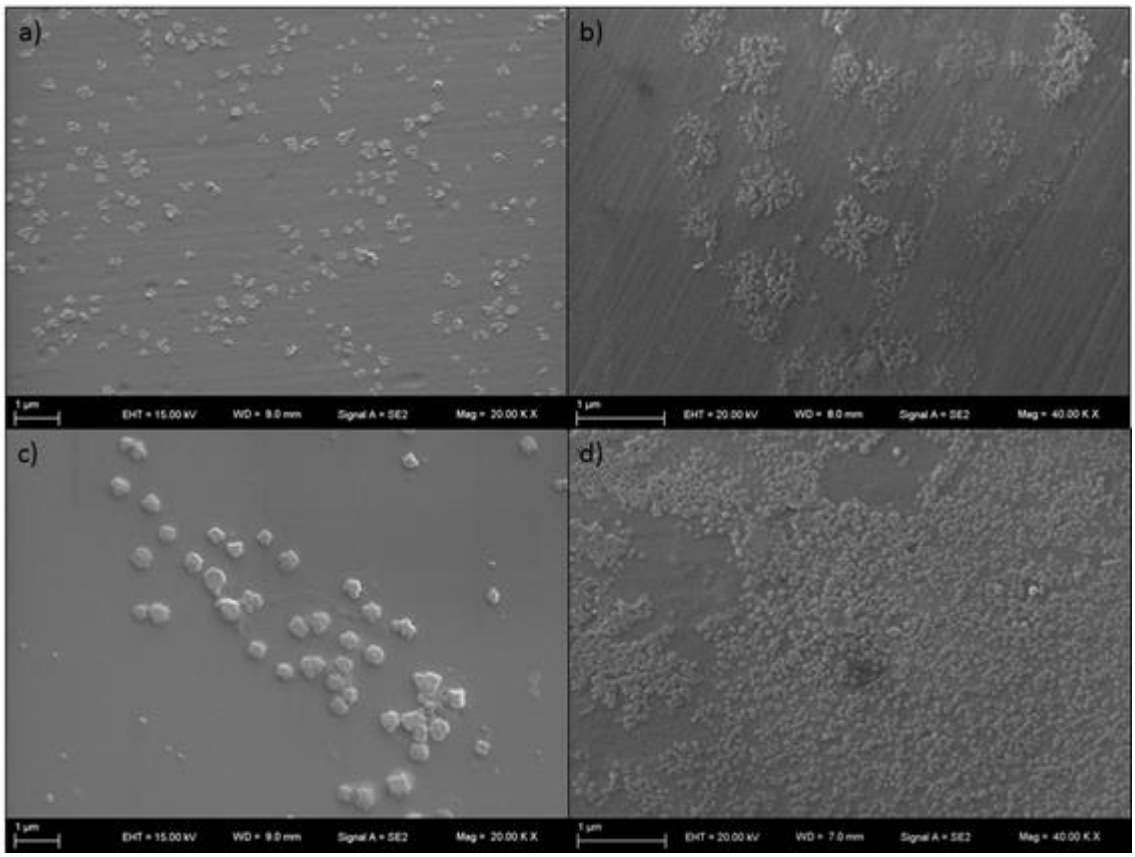
Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan FTR cam numunelerin ısıl işlem ve UV pozlama + ısıl işlem sonrası faz ve mikroyapı özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5.5'te toplu olarak verilmiştir. XRD sonuçları analiz edildiğinde 38°'de gözlemlenen pikin NaF fazına (ICDD kart no: 00 – 36 – 1455) ait olduğu belirlenmiştir. XRD analizi gerçekleştirilen numunelerin tamamında NaF fazı tespit edilmiştir. Literatürde NaF fazına ait diğer açılarda tespit edilen piklerin görülememesinin sebebinin amorf matristen kaynaklanan düşük şiddet değerleri olduğu düşünülmektedir.




Şekil 5. 5 Isıl işlem ve UV pozlama + ısıl işlem görmüş numunelerin XRD sonuçları

Isıl işlem görmüş ve UV pozlama + ısıl işlem görmüş numunelerin mikroyapı özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla seçilen numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.6'da verilmiştir. 550°C1sa-öç (Şekil 5.6a) ve 550°C1sa-öç-UV5dk (Şekil 5.6b) numunelerinin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde UV pozlanmış numunede cam

matristen oluşan NaF kristalitlerinin sadece ısıl işlem görmüş numuneye kıyasla daha küçük boyutlu olduğu görülmektedir (Şekil 5.6a). 550°C1sa-öç numunesinde görülen 200 – 400 nm boyut aralığındaki NaF kristalitleri cam matrise homojen olarak dağılmışken, 550°C1sa-öç-UV5dk numunesinde görülen yaklaşık 100 nm boyutlardaki NaF kristalitlerinin cam matriste kümeler halinde bulunduğu gözlemlenmektedir. NaF kristalitlerinin sadece ısıl işlem görmüş numunede UV pozlanmış ve ısıl işlem görmüş numuneye göre daha homojen şekilde yapıda bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durumun UV pozlama işleminin homojen olarak gerçekleştirilememesi ve $F^-$'nin uçuculuğuyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

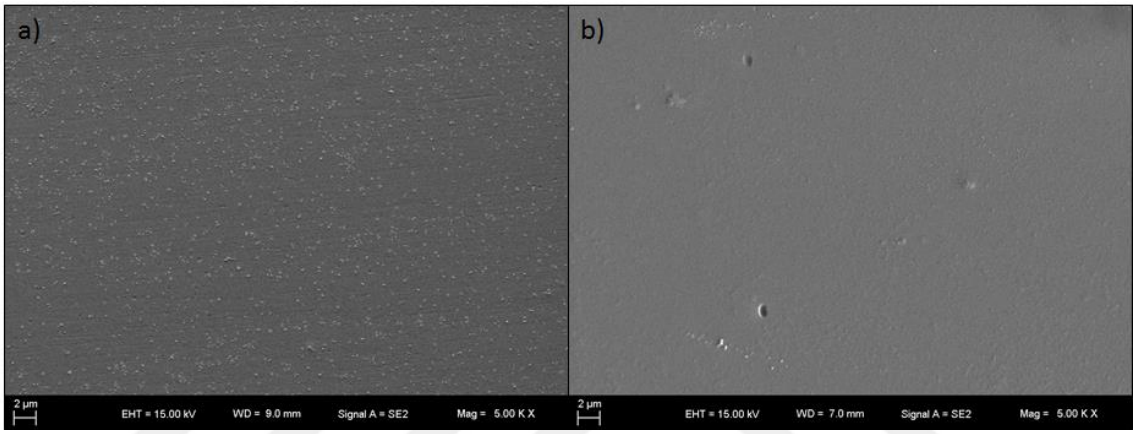



Şekil 5. 6 a) 550°C1sa-öç, 20000x b) 550°C1sa-öç-UV5dk, 40000x c) 650°C2sa, 20000x d) 650°C2sa-UV5dk, 40000x numunelerinin yüzey SEM görüntüleri

650°C2sa (Şekil 5.6c) ve 650°C2sa-UV5dk (Şekil 5.6d) numuneleri incelendiğinde UV pozlamanın yapıdaki kristalitlerin miktarını arttırdığı görülmektedir. 650°C2sa numunesinde görülen 300 – 500 µm boyutlarındaki NaF kristaliteri UV pozlamanın etkisiyle 650°C2sa-UV5dk numunesinde daha küçük boyutlarda (yaklaşık 100 nm) gözlemlenmiştir. Şekil 5.6'dan UV pozlanmış numunelerde ısıl işlem sıcaklığının kristalit boyutlarına önemli bir etkisinin olmadığı, UV pozlanmamış numunelerde ise artan ısıl

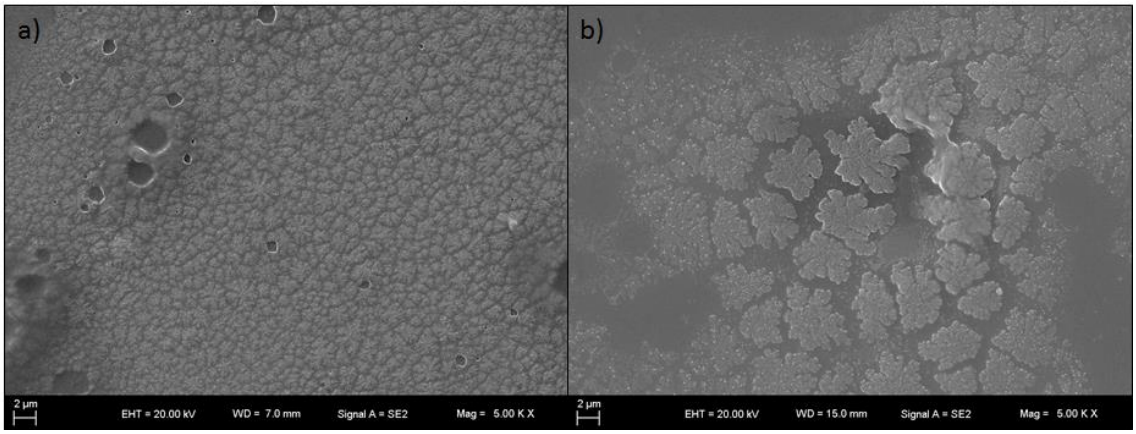
işlem sıcaklığıyla birlikte kristalitlerin boyutlarının belirgin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.7'de 650°C2sa+20dk numunesinin yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Numunenin yüzeyinde yaklaşık 1 µm boyutunda NaF kristalitleri gözlemlenirken kesit görüntüsünde yapının tamamen amorf olduğu görülmektedir. Sadece ısıl işlem görmüş FTR camda yüzey kristalizasyonu gerçekleştiği kinetik incelemeler ile tespit edilmiştir. Şekil 5.7'de verilen sadece ısıl işlem görmüş numunenin yüzey ve kesit görüntüleri elde edilen bu sonucu desteklemektedir.



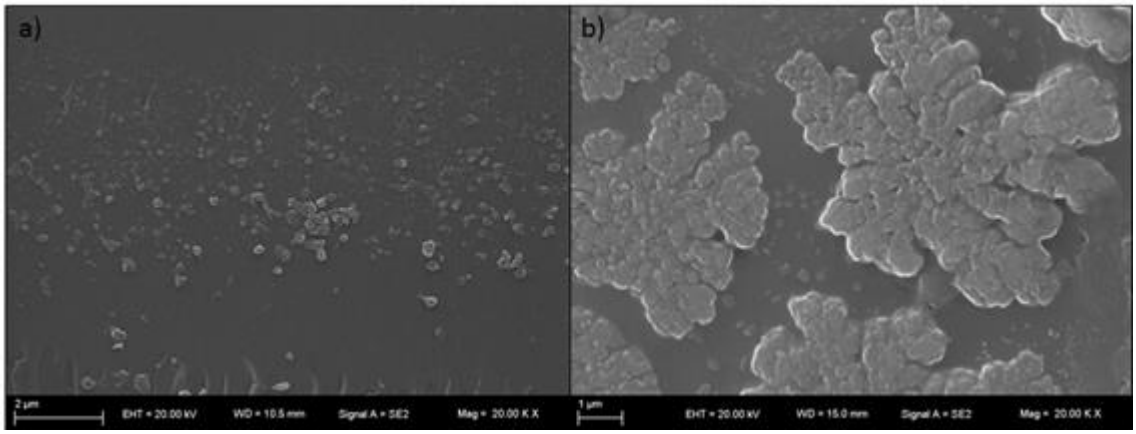

Şekil 5. 7 650°C2sa+20dk numunesinin SEM görüntüleri a) yüzey, 5000x b) kesit, 5000x

650°C2sa-UV5dk numunesinin yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 5.8'de verilmiştir. UV pozlama + ısıl işlem görmüş numunelerde, sadece ısıl işlem görmüş numunelerden farklı olarak hem yüzey hem hacim kristalizasyonu gerçekleştiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar ile UV pozlamanın FTR camlarda hacim kristalizasyonuna neden olduğu tespit edilmiştir.



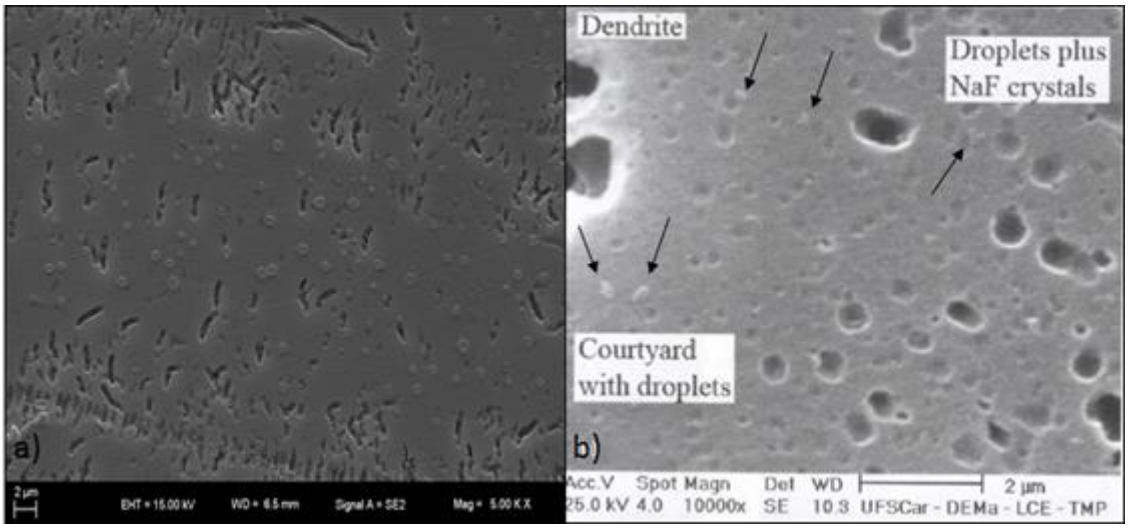

Şekil 5. 8 650°C2sa-UV5dk numunesinin SEM görüntüleri a) yüzey, 5000x b) kesit, 5000x

650°C2sa-UV5dk numunesinde oluşan NaF kristalitlerinin (3 – 5 µm) 650°C2sa-UV1dk numunesindeki (300 – 400 nm) kristalitlere göre oldukça büyük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.9). Artan UV pozlama süresinin FTR cam numunenin kristalizasyon aktivasyon enerjisini düşürdüğü literatürde belirtilmiştir [58]. Bu bilgi dikkate alınarak, UV pozlanmış numunelerde oluşan NaF kristallerinin çekirdeklenip büyümek için daha düşük ısıl enerjiye ihtiyaç duyduğu düşünülmektedir. Aynı sıcaklıkta ısıl işlem gören 650°C2sa-UV1dk ve 650°C2sa-UV5dk numuneleri karşılaştırıldığında, 650°C2sa-UV5dk numunesinde oluşan NaF kristalitlerinin daha büyük olduğunun görülmesi literatür verilerini destekler niteliktedir.



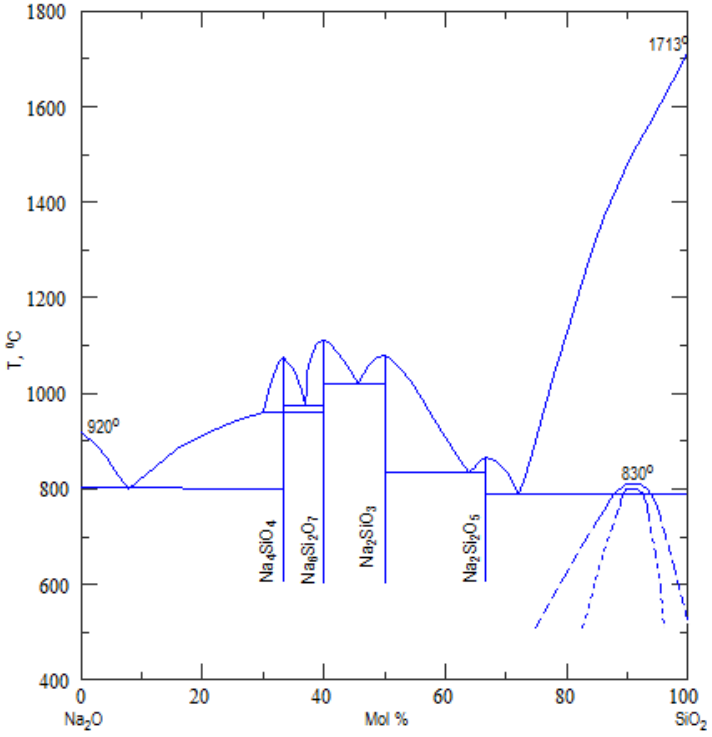

Şekil 5. 9 a) 650°C2sa-UV1dk, kesit, 20000x b) 650°C2sa-UV5dk, kesit, 20000x numunelerinin SEM görüntüleri

650°C2sa+20dk numunesinin Şekil 5.10'da bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen SEM çalışmaları sonucu elde edilen mikroyapı görüntüsü aynı bileşimdeki numunenin literatürde elde edilen mikroyapı sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak verilmiştir [53].




Şekil 5. 10 650°C2sa+20dk numunesinin SEM görüntüleri a) tez çalışması b) literatür (NaF kristalleri oklar ile gösterilmiştir)

İki mikroyapı görüntüsünde de yapıda oluşan NaF kristalitleri belirgin bir şekilde görülmektedir. Literatürde aynı bileşimdeki FTR camlarda 650°C2sa+20dk koşulunda gözlemlenen faz ayrışması $SiO_2$-$Na_2O$ sistemindeki karışmazlık bölgesinden kaynaklandığı belirlenmiştir [54]. $SiO_2$-$Na_2O$ sisteminin faz diyagramı Şekil 5.11'de verilmiştir [59]. $SiO_2$-$Na_2O$ sisteminde faz ayrışmasının görüldüğü bölge kesikli çizgilerle belirtilmiştir.




Şekil 5. 11 $SiO_2$-$Na_2O$ sisteminin faz diyagramı [59]

Bu bilgilerden yararlanılarak $Na_2O$ bakımından zengin olan damlacık şeklindeki yapıların HF ile dağlama sırasında numuneden uzaklaşıp geride boşluklarını bıraktıkları düşünülmektedir [54]. İki görüntüde de boşluklar eliptik ve oval şeklindeki koyu renkli kısımlar olarak gözlemlenmektedir. Bu çalışmada 650 °C'den düşük sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerde faz ayrışması tespit edilmemiştir.

### 5.4 Numunelerin Fiziksel Özelliklerinin Yorumlanması

FTR cam numunenin yoğunluk ($\rho$), molar hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$) ve oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen farklı foto-termal prosesler sonrası numunelerin yoğunluklarında herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu bilgiye dayanarak UV pozlama ve ısıl işlem sonucu FTR cam numunenin fiziksel özelliklerinde belirgin bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle sadece FTR cam numuneye ait fiziksel özellik değerleri verilmiştir. FTR camlar için hesaplanan fiziksel özellik değerleri literatürdeki silika cam sistemleri ile karşılaştırıldığında benzer değerlerin elde edildiği görülmüştür [60-62].

Çizelge 5. 2 FTR cam numunenin yoğunluk ($\rho$), hacim ($V_M$), oksijen molar hacim ($V_O$), oksijen paketlenme yoğunluğu (OPD) değerleri

| **Numune** | **$\rho$ (g/cm$^3$)** | **$V_M$ (cm$^3$ mol$^{-1}$)** | **$V_O$ (cm$^3$ mol$^{-1}$)** | **$OPD$ (mol L$^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|
| FTR Cam | 2,51 | 21,82 | 19,62 | 78,81 |
| Silika cam [60-62] | 2,3 – 2,6 | 23 – 25 | - | - |

# BÖLÜM 6

## GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu tez çalışması kapsamında, üç boyutlu faz hologram uygulamalarına yönelik olarak geliştirilen FTR camların uygulanan farklı foto-termal proses parametrelerine bağlı olarak fiziksel, optik, ısıl, kinetik, faz ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucu elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. FTR camlar, yapılarında çok sayıda bileşen içeren ışığa duyarlı özel bir cam türüdür. Cam harmanında bulunan $F^-$ ve $Br^-$ gibi uçucular nedeniyle ergitme ve ısıl işlem koşullarının hassas olarak kontrolü gerekmektedir.
2. FTR cam numunenin cam geçiş sıcaklığı ($T_g$) 490 °C olup; 740 °C'de NaF fazının kristalizasyonuna ait ekzotermik bir reaksiyon tespit edilmiştir.
3. FTR cam numunelerin görünür bölgede yaklaşık %87 geçirgenlik değerine sahip olduğu ve 300 nm ve daha düşük dalga boylarında yüksek soğurma davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.
4. FTR camlarda NaF kristalizasyonunun yüzey kristalizasyonu şeklinde gerçekleştiği belirlenmiş ve kristalizasyon aktivasyon enerjisi değeri 1055 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
5. Foto-termal proses sonrası FTR camda NaF fazının oluştuğu XRD analizi ile tespit edilmiştir.
6. Foto-termal proses parametreleri değiştirilerek FTR camda oluşan NaF kristalitlerinin boyutlarının ve cam matristeki dağılımlarının kontrol edilebildiği tespit edilmiştir ve UV pozlama işleminin FTR camda hacim kristalizasyonuna neden olduğu gözlemlenmiştir.

7. Tez çalışmasında PTR camda oluşan NaF kristalitlerinin daha büyük boyutlarda elde edilip taramalı elektron mikroskobu ile gözlemlenebilir hale getirilmesi amacıyla 550 ve 650 °C sıcaklıkları seçilmiştir.
8. $SiO_2$-$Na_2O$ sisteminin karışmazlık bölgesinde bulunan FTR cam bileşiminde görülen faz ayrışması FTR camların homojen olarak üretilmesini oldukça zorlaştırmaktadır. 650 °C'nin altında ısıl işlem gören numunelerde bu durumun gözlenmemesi nedeniyle ideal holografik kayıt için belirlenen ısıl işlem sıcaklığında (520 °C) bu durumun etkilerinin görülmeyeceği düşünülmektedir.
9. UV pozlama koşullarının daha iyi kontrol edilebilmesi için UV pozlama işleminin UV bölge lazeri ile gerçekleştirilmesi önerilmektedir.
10. FTR cam numunenin kırılma indisi değeri ~1,51 olarak tespit edilmiş olup; uygulanan foto-termal proses (5 dk UV pozlama + 650 °C'de 2 saat ısıl işlem) sonrası kırılma indisi değerinin ~1,49 olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, FTR camların foto-termal proses sonrası $10^{-2}$ mertebesinde kalıcı kırılma indisi değişimi gösterdiği tespit edilmiştir. FTR camların holografik veri depolama uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek potansiyele sahip bir holografik kayıt malzemesi olduğu düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR


[1] Gabor, D., (1948). "A New Microscopic Principle", Nature, 161: 777-778.

[2] Leith, E.N. ve Upatnieks, J., (1962). "Reconstructed Wavefronts and Communication Theory", Journal of the Optical Society of America, 52: 1123-1130.

[3] Ackermann, G.K. ve Eichler, J., (2007). Holography A Practical Approach, Berlin, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[4] Benton, S.A., (2008). Holographic Imaging, New York, John Wiley & Sons.

[5] Caulfield, H.J., (1979). Handbook of Optical Holography, New york, Academic Press.

[6] Curtis, K., Dhar, L., Hill, A.J., Wilson, W.L. ve Ayres, M.R., (2010). Holographic Data Storage From Theroy to Practical Systems, Longmont, CO, USA, John Wiley & Sons Ltd.

[7] Hariharan, P., (2002). Basics of Holography, New york, Cambridge University Press.

[8] Soroko, L.M., (1980). Holography and Coherent Optics, New York, Plenum Press.

[9] Syms, R.R., (1990). Practical Volume Holography, Oxford, UK, Clarendon Press.

[10] Toal, V., (2012). Introduction to Holography, Boca Raton, FL, USA, CRC Press Taylor & Francis Group.

[11] Brinkmann, M., Hayden, J., Letz, M., Reichel, S., Click, C., Mannstadt, W., Schreder, B., Wolff, S., Ritter, S., Davis, M.J., Bauer, T.E., Ren, H., Fan, Y.-H., Wu, S.-T., Bonrad, K., Krätzig, E., Buse, K. ve Paquin, R.A., (2007). Optical Materials and Their Properties, *Handbook of Lasers and Optics*, F. Träger, ed. Stürtz AG, Würzburg, Springer Science+Business Media.

[12] Anderson, B.M., (2015). Transverse Mode Selection and Brightness Enhancment in Laser Resonators by Means of Volume Bragg Gratings, Doktora Tezi, University of Central Florida College of Optics and Photonics, Orlando, Florida.

[13] Kılıç, M., (2014). Çift Merkeze Dayalı Holografik Bilgi Saklama Yönteminde Etkili Olan Parametreler, Doktora Tezi, İstanbul.

[14] Martinez, A., Dubov, M., Khrushchev, I. ve Bennion, I., (2004). "Direct Writing of Fibre Bragg Gratings by Femtosecond Laser", Electronics Letters, 40: 19-20.

[15] Hill, K.O. ve Meltz, G., (1997). "Fiber Bragg Grating Technology Fundamentals and Overview", Journal of Lightwave Technology, 15: 1263-1276.

[16] Sheffer, D.B., Loughry, W., Somasundaram, K., Chawla, S.K. ve Wesolovski, P.J., (1994). "Phase-Shifting Holographic Interferometry for Breast Cancer Detection", Applied Optics, 33: 5011.

[17] Dreesen, F. ve Bally, G.v., (2000). High Resolution Color-Holography for Archaelogical and Medical Applicaitons, Optics within Life Sciences, *Optics within Life Science*, C. Fotakis, ed. Berlin, Heidelberg, Springer.

[18] Tajahuerce, E., Matoba, O., Verral, S.C. ve Javidi, B., (2000). "Optoelectronic Information Encryption with Phase-Shifting Interferometry", Applied Optics, 39: 2313.

[19] Dufresne, E.R., Spalding, G.C., Dearing, M.T., Sheets, S.A. ve Grier, D.G., (2001). "Computer-Generated Holographic Optical Tweezer Arrays", Review of Scientific Instruments, 72: 1810.

[20] Heerden, P.J.v., (1963). "Theory of Optical Information Storage in Solids", Applied Optics, 2: 393-400.

[21] Gurney, R.W. ve Mott, N.F., (1938). "The Theory of the Photolysis of Silver Bromide and the Photographic Latent Image", Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 164: 151-167.

[22] Smith, H.M., (1977). Holographic Recording Materials, *Topics in Applied Physics*, H.K.V. Lotsch, ed. New York, Springer.

[23] Chang, B.J. ve Leonard, C.D., (1979). "Dichromated Gelatin for the Fabrication of Holographic Optical Elements", Applied Optics, 18: 2407-2417.

[24] Lin, L.H. ve Beauchamp, H.L., (1970). "Write-Read-Erase in situ Optical Memory Using Thermoplastic Holograms", Applied Optics, 9: 2088-2092.

[25] Bartolini, R.A., (1977). Photoresists, *Holographic Recording Materials*, H.M. Smith, ed. Berlin, Springer-Verlag.

[26] Colburn, W.S. ve Haines, K.A., (1971). "Volume Hologram Formation in Photopolymer Materials", Applied Optics, 10: 1636-1641.

[27] Blume, H., Bader, T. ve Luty, F., (1974). "Bi-directional Holographic Information Storage Based on the Optical Reorientation of $F_A$ Centers in KCl: Na", Optics Communications, 12: 147-151.

[28] Ashkin, A., Boyd, G.D., Dziedzic, J.M., Smith, R.G. ve Ballman, A.A., (1966). "Optically Induced Refractive Index Inhomogenities in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$", Applied Physics Letters, 9: 72-74.

[29] Chen, F.S., LaMacchia, J.T. ve Fraser, D.B., (1968). "Holographic Storage in Lithium Niobate", Applied Physics Letters, 13: 223-225.

[30] Staebler, D.L., Burke, W.J., Phillips, W. ve Amodei, J.J., (1975). "Multiple Storage and Erasure of Fixed Holograms in Fe-doped $LiNbO_3$", Applied Physics Letters, 26: 182-184.

[31] Linde, D.v.d., Glass, A.M. ve Rodgers, K.F., (1974). "Multiphoton Photorefractive Processes for Optical Storage in $LinbO_3$", Applied Physics Letters, 25: 155-157.

[32] Vormann, H. ve Krätzig, E., (1984). "Two Step Excitation in $LiTaO_3$: Fe for Optical Data Storage", Solid State Communications, 49: 843-847.

[33] McRuer, R., Wilde, J., Hesselink, L. ve Goodman, J., (1989). "Two-Wavelength Photorefractive Dynamic Optical Interconnect", Optics Letters, 14: 1174-1176.

[34] Efimov, O.M., Glebov, L.B., Glebova, L.N., Richardson, K.C. ve Smirnov, V.I., (1999). "High-Efficiency Bragg Gratings in Photothermorefractive Glass", Applied Optics, 38: 619-627.

[35] Stookey, S.D., (1949). "Photosenstive Glass - A New Photographic Medium", Industrial and Engineering Chemistry, 41: 856-861.

[36] Stookey, S.D., (1978). "Full-Color Photosenstive Glass", Journal of Applied Physics, 49: 5114-5123.

[37] İyiel, A., (2009). Işığa Duyarlı Soda Kireç Camların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul.

[38] Siiman, L.A., (2001). Ultrashort Laser Pulse Interaction with Photo-Thermo-Refractive Glass, Doktora Tezi, Orlando, Florida.

[39] Glebov, L.B., (2002). Encylopedia of Smart Materials Volume 1 and Volume 2, M. Schwartz, ed. New York, John Wiley and Sons.

[40] Borgman, V.A., Glebov, L.B., Nikonorov, N.V., Petrovskii, G.T., Savvin, V.V. ve Tsvetkov, A.D., (1989). "Photo-Therma refractive Effect in Silicate Glasses", Soviet Physics-Doklady, 34: 1011-1013.

[41] Glebov, L.B., Nikonorov, N.V., Panysheva, E.I., Petrovskii, G.T., Savvin, V.V., Tunimanova, I.V. ve Tsekhomskii, V.A., (1990). "Polychromic Glasses - A New Material for Recording Volume Phase Holograms", Soviet Physics-Doklady, 35: 878 - 880.

[42] Efimov, A.M., Ignatiev, A.I., Nikonorov, N.V. ve Postkinov, E.S., (2015). "Photo-Thermo-Refractive Glasses: Effects of Dopants on Their Ultraviolet Absorption Spectra", International Journal of Applied Glass Science, 6: 109 - 127.

[43] Lumeau, J., Chamma, K., Glebova, L. ve Glebov, L.B., (2014). "X-Ray Diffraction Study of NaF Nano-Crystals in Photo-Thermo-Refractive Glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 405: 188 - 195.

[44] Zhang, X., Gao, F., Feng, J., Zou, K. ve Yuan, X., (2014). "Near Field Angular Filtering with Volume Bragg Gratings in Photothermorefractive Glass", Proceedings of SPIE, San Franscisco, California.

[45] Glebov, L.B., (2008). "Volume Holographic Elements in a Photo-Thermo-Refractive Glass", Journal of Holography and Speckle, 5: 1 - 8.

[46] Jain, A., (2012). Applications of Volume Holographic Elements in High Power Fiber Lasers, Doktora Tezi, University of Central Florida College of Optics and Photonics, Orlando, Florida.

[47] Glebov, L.B., (2002). "Volume Hologram Recording in Inorganic Glasses", International Workshop on Glass and the Photonics Revolution, 28-29 May 2002, Bad Soden.

[48] Efimov, O.M., Glebov, L.B. ve Smirnov, V.I., (2004). "High Efficiency Volume Diffractive Elements Photo-Thermo-Refractive Glass", United States Patent 6,673,497.

[49] Lumeau, J., Glebova, L. ve Glebov, L.B., (2008). "Influence of UV-exposure on the crystallization and optical properties of photo-thermo-refractive glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 354: 425-430.

[50] Serbena, F.C., Souza, G.P., Zanotto, E.D., Lumeau, J., Glebova, L. ve Glebov, L.B., (2011). "Internal Residual Stresses in Partially Crystallized Photo-Thermo-Refractive Glass", Journal of the American Ceramic Society, 94: 671-674.

[51] Çelikbilek, M., Ersundu, A.E. ve Aydin, S., (2013). "Preparation and Characterization of TeO2–WO3–Li2O Glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 378: 247-253.

[52] Çelikbilek, M., Ersundu, A.E. ve Aydın, S., (2012). "Investigation of Glass Formation and Structural Properties in the $TeO_2$-$WO_3$-$Na_2O$ System", Materials Science and Technology Conference and Exhibition, Pittsburgh, Pennslyvania.

[53] Souza, G.P., Fokin, V.M., Zanotto, E.D., Lumeau, J., Glebova, L. ve Glebov, L.B., (2009). "Micro and Nanostructures in Partially Crystallised Photothermorefractive glass", European Journal of Glass Science and Technology Part B Physics and Chemistry of Glasses, 50.

[54] Souza, G.P., Fokin, V.M., Rodrigues, C.F., Rodrigues, A.C.M., Zanotto, E.D., Lumeau, J., Glebova, L. ve Glebov, L.B., (2011). "Liquid-Liquid Phase Separation in Photo-Thermo-Refractive Glass", Journal of the American Ceramic Society, 94: 145-150.

[55] Lumeau, J., Glebova, L., Golubkov, V., Zanotto, E.D. ve Glebov, L.B., (2009). "Origin of Crystallization-Induced Refractive Index Changes in Photo-Thermo-Refractive Glass", Optical Materials, 32: 139-146.

[56] Lumeau, J. ve Glebov, L.B., (2013). "Modeling of the Induced Refractive Index Kinetics in Photo-Thermo-Refractive Glass", Optical Materials Express, 3: 95-104.

[57] Lumeau, J., Sinitskii, A., Glebova, L., Glebov, L.B. ve Zanotto, E.D., (2009). "Method to Assess the Homogeneity of Partially Crystallized Glasses: Application to a Photo-Thermo-Refractive Glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 355: 1760-1768.

[58] Glebova, L., Lumeau, J., Klimov, M., Zanotto, E.D. ve Glebov, L.B., (2008). "Role of Bromine on the Thermal and Optical Properties of Photo-Thermo-Refractive Glass", Journal of Non-Crystalline Solids, 354: 456-461.

[59] Kim, S.S. ve Sanders, T.H., (1991). "Thermodynamic Modeling of Phase Diagrams in Binary Alkali Silicate Systems", Journal of the American Ceramic Society, 74: 1833-1840.

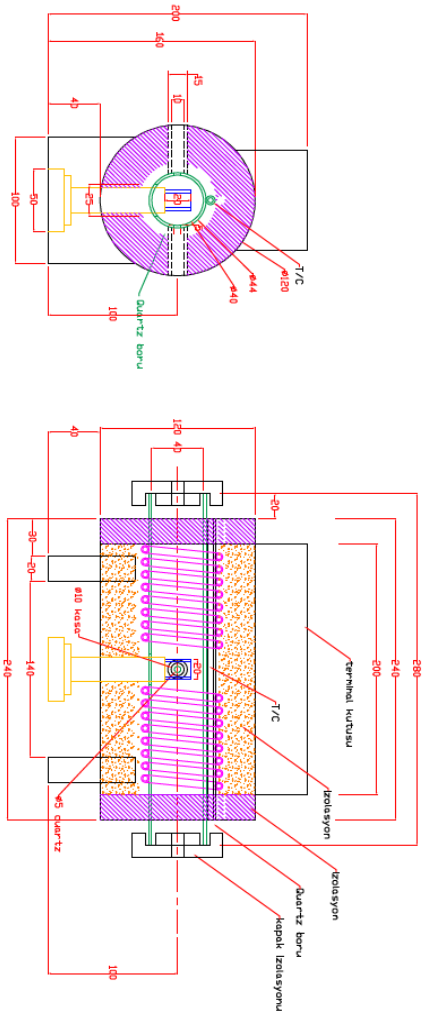
[60] Morsi, R.M.M., Basha, M.A.F. ve Morsi, M.M., (2016). "Synthesis and Physical Characterization of Amorphous Silicates in the System SiO2-Na2O– RO (R = Zn, Pb or Cd)", Journal of Non-Crystalline Solids, 439: 57-66.

[61] Kaewjaeng, S., Kaewkhao, J., Limsuwan, P. ve Maghanemi, U., (2012). "Effect of BaO on Optical, Physical and Radiation Shielding Properties of SiO2-B2O3-Al2O3-CaO-Na2O Glasses System", Procedia Engineering, 32: 1080-1086.

[62] Sukenaga, S., Haruki, S., Nomoto, Y., Saito, N. ve Nakashima, K., (2011). "Density and Surface Tension of CaO–$SiO_2$–$Al_2O_3$–$R_2O$ (R=Li, Na, K) Melts", ISIJ International, 51: 1285-1289.

# EK-A

## OPTİK MASA FIRININ TEKNİK RESMİ



# ÖZGEÇMİŞ



**KİŞİSEL BİLGİLER**

**Adı Soyadı** : Orhan KIBRISLI

**Doğum Tarihi ve Yeri** : 23/07/1992 - Konak

**Yabancı Dili** : İngilizce

**E-posta** : orhankibrisli@gmail.com

**ÖĞRENİM DURUMU**

| **Derece** | **Alan** | **Okul/Üniversite** | **Mezuniyet Yılı** |
|---|---|---|---|
| Lisans | Metalurji ve Malzeme Mühendisliği | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2015 |
| Lise | Fen Bilimleri | Bornova Anadolu Lisesi | 2010 |

**YAYINLARI**

**Bildiri**

1. Kıbrıslı O., Çelikbilek Ersundu M., Ersundu A. E., “Investigation of Crystallization Behavior of Photo-Thermo-Refractive (PTR) Glasses,” 12th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2017, Segovia, İspanya.
2. Kıbrıslı O., Çelikbilek Ersundu M., Ersundu A. E., “Holografik Kayıt Malzemeleri,” Ulusal Holografi Kongresi, 2016, İstanbul, Türkiye.

**Proje**

1. 3 Boyutlu Faz Hologram Uygulamalarına Yönelik Foto-Termo-Refraktif Camların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, YÜLAP, 2016 – 2018