GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOPİ (TEM) TEKNİKLERİ İLE SiAlON ESASLI MALZEMELERİN ATOMİK ÖLÇEKTE KARAKTERİZASYONU

Hilmi YURDAKUL

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart–2012

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı (BİDEB) tarafından 2214 kodlu Yurt Dışı Araştırma Burs Programı (Doktora Öğrencileri İçin) kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hilmi YURDAKUL' un **"Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM) Teknikleri ile SiAlON Esaslı Malzemelerin Atomik Ölçekte Karakterizasyonu"** başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 23.02.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

		Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	**:**	**Prof. Dr. Servet TURAN**	**……**
Üye	**:**	**Prof. Dr. Ender SUVACI**	**……**
Üye	**:**	**Prof. Dr. Ferhat KARA**	**……**
Üye	**:**	**Doç. Dr. Oğuz GÜLSEREN**	**……**
Üye	**:**	**Yrd. Doç. Dr. Erman BENGÜ**	**……**

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOPİ (TEM) TEKNİKLERİ İLE SiAlON ESASLI MALZEMELERİN ATOMİK ÖLÇEKTE KARAKTERİZASYONU

Hilmi YURDAKUL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN
2012, 335 sayfa

Bu tez çalışmasının amacı, çeşitli geçirimli elektron mikroskobu (TEM) teknikleri ile SiAlON esaslı malzemeleri atomik ölçekte karakterize etmektir. Literatürde ilk defa, sonuçlar göstermiştir ki: *(i)* Yb ve Ce atomları kendilerine özgü olan ara-yer kafes pozisyonlarında tercihli olarak β-SiAlON kristal yapısı içerisine girmişlerdir. Ayrıca Yb'un bu özel ara-yer boşluklarında Ce'dan daha fazla çözünülürlüğe sahip olduğu belirlenmiştir; *(ii)* Daha açıklayıcı olarak, Yb atomları iki hegzagonal halka arasında yer alırken, Ce atomlarının çoğunluğu ise hegzagonların içerisinde bulunmaktadır; *(iii)* Bu gözlem aynı zamanda Yb-Ce ikili katyon sisteminde de doğrulanmıştır; *(iv)* Herhangi bir yardımcı katyon ilavesi olmaksızın Ce atomları α-SiAlON birim hücresinin üçgensel şekilli ara-yer sitelerinde bulunmaktadır; *(v)* Yb ve Ce atomları kalınlığı yalnızca 1 nanometreden daha az olan tanelerarası filmlerin (IGFs) yapısında tamamıyla amorf olmayan ve yarı-kristalin bir yapı oluşumuna karşılık gelen düzenli ve farklı bir şekilde sıralanmışlardır; *(vi)* Yb ve Ce atomları aynı zamanda kristalin/amorf (α-β SiAlON'lar/üçlü noktalar) arasındaki ara-yüzeylerde atomların bir küme haline gelerek sıralandığı geçiş bölgesi oluşturmuşlardır; *(vii)* Fe, Cr ve Ti atomları temel $(Si,Al)(O,N)_4$ tetrahedronlarında bir yer değiştirme mekanizması yardımıyla β-SiAlON kristal yapısı içerisine girmişlerdir ve *(viii)* Yb ve Ce katkılı β-SiAlON kafeslerinde yüksek lüminesans karakterin belirlenmesi güçlü bir şekilde β-SiAlON:Yb^{+2} ve β:SiAlON:Ce^{+3} fosforlarının sentezlenmesini önermektedir. Kısaca, burada sunulan ileri TEM bulguları bireysel nadir toprak ve geçiş metal atomlarının α- ve β-SiAlON kafesleri, IGF'ler ve ara-yüzeylerde açık bir şekilde görüntülenmesi ve belirlenmesini göstermektedir. Bu kapasite SiAlON esaslı yeni nesil yapısal ve optik malzemelerin her ikisinin tasarımında nasıl uygun katkı atomları ve ana SiAlON polimorflarının seçilmesi gerektiği hakkında yeni atomik seviye mühendislik yaklaşımları sunmaktadır. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların, aynı zamanda farklı uygulama alanlarında kullanılan nadir toprak ve geçiş metal atomları ile katkılanmış malzemelere öncülük etmesi beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atomik Ölçek, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), karakterizasyon, malzemeler, seramik, SiAlON

ABSTRACT

PhD Dissertation

ATOMIC SCALE CHARACTERIZATION OF SiAlON BASED MATERIALS THROUGH TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM) TECHNIQUES

Hilmi YURDAKUL

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program
Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN
2012, 335 pages

The goal of this thesis is to characterize the SiAlON based materials at atomic scale through a variety of transmission electron microscopy (TEM) techniques. For the first time in the literature, the results demonstrate that: *(i)* Yb and Ce atoms are preferentially incorporated into the β-SiAlON crystal structure at the atom-specific interstitial lattice locations, yielding higher solubility for Yb than Ce; *(ii)* More expressly, Yb atoms take place in between two hexagonal rings, whereas Ce atoms mostly exist in the middle of hexagons; *(iii)* This observation is also confirmed in the Yb-Ce co-doped system; *(iv)* Ce atoms without any co-doped cation are present in the triangular-like host sites of α-SiAlON unit-cell, accommodating much more atoms than interstitial hexagons in β-SiAlON; *(v)* Yb and Ce atoms are periodically and differently arranged in the structure of intergranular films (IGFs) with only less than 1 nanometer thickness, explaining that they are in semi-crystalline nature, not completely amorphous; *(vi)* Yb and Ce atoms also constitute a clustered atomic transition-zone between the crystalline/amorphous interfaces, i.e., α-β SiAlONs/triple junctions; *(vii)* the Fe, Cr and Ti atoms enter in the β-SiAlON crystal structure, leading a substitution mechanism in basic $(Si,Al)(O,N)_4$ tetrahedrons, and *(viii)* the determination of highly luminescent character in Yb and Ce doped β-SiAlON lattices strongly suggests the synthesis of β-SiAlON:Yb^{+2} and β:SiAlON:Ce^{+3} phosphors. Shortly, advanced TEM findings presented herein clearly show the visualization and identification of individual rare-earth and transition metal atoms in α- and β-SiAlON lattices, IGFs and interfaces. This capability offers new atomic-level engineering insights into how appropriate doping atoms and host SiAlON polymorphs should be chosen for tailoring of both next-generation SiAlON based structural and optical materials. It is also anticipated that the obtained results in this thesis will be applicable as guidelines for many kinds of rare-earth and transition metal atom doped materials using in different applications.

Keywords: Atomic scale, ceramic, characterization, materials, SiAlON, transmission electron microscopy (TEM)

TEŞEKKÜR

Her şey bir armutla başladı! Evet, yanlış duymadınız armut. Yaklaşık tam sekiz yıl önce (Mayıs, 2004) yüksek lisans tez savunmamda tanıştık Servet Hocamla. "Hilmi, bu SiAlON tanelerine kesin olarak Ce girdiğini tespit edebilmen için TEM yapman lazım, aksi takdirde istediğin kadar SEM yaparsan yap, armuttan dolayı kesin olarak bir sonuç söyleyemezsin" sözü hala kulaklarımda. O zamanlar hocamın ağzından çıkan armut, SEM ve TEM terimleri, mikroskobu hayatında sadece ortaokulda veya lisede soğan zarı incelemek için gören birisi olarak aslında ne kadar da uzak ifadelerdi bana. Ama bir taraftan da işte tam o an karar verdim bu armut ve arkadaşlarının peşine düşmeye. O günden itibaren onlar kaçtı ben kovaladım ve tam olarak göz açıp kapayıncaya kadar hiç anlamadığım neredeyse 8 koca yıl geçip gitti. İşte bu süreçte, öncelikle hayatıma bu yeni terimlerin girmesine vesile olan ve hemen sonrasında bölümümüzdeki SEM ve TEM'lerin sorumluluğunu bana vererek doktoradaki her anımın yalnızca mikroskopi ile geçmesine zemin hazırlayan, ayrıca Dünya'daki en iyi mikroskobi gruplarından birisi olan ORNL-STEM grubu ile çalışma fırsatı yakalamamı sağlayan ve son olarak gerektiği anda maddi-manevi her zaman desteğini esirgemeyen danışmanım *Sayın Prof. Dr. Servet Turan Hocam'a* çok teşekkür ederim.

Doktora tez izlemelerim boyunca yapmış oldukları değerli katkılar ve yorumlarından dolayı *Sayın Prof. Dr. Ferhat Kara ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Erman Bengü Hocalarım'a* ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında kullanılan numunelerin temini için MDA İleri Teknoloji Seramikleri (Eskişehir) yetkilileri ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Çitos ve kraker olarak isimlendirdiğimiz numunelerden ihtiyaç duyduğum her anda bana büyük bir özveri ile TEM numunesi hazırlayan dostum Dr. Orkun Tunçkan'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimdeki lüminesans ölçümlerini gerçekleştiren Malzeme Bilimi ve Mühendisi Erkul Karacaoğlu'na teşekkür ederim.

Tez yazımım esnasında başım her sıkıştığında engin bilgisayar deneyiminden yararlandığım arkadaşım Dr. Erhan Ayas'a teşekkür ederim.

Yurtdışı çalışmalarıma destek sağlayan TÜBİTAK, Anadolu Üniversitesi, Oak Ridge National Laboratory (ORNL) ve JEOL Ltd.' ye teşekkür ederim.

Ayrıca doktora süresi boyunca desteklerini esirgemeyen bütün aile fertlerime çok teşekkür ederim.

Son olarak, doktora tezinin başlangıcından bitişine kadarki her anında benimle birlikte olan meslektaşım ve eşim Arife Yurdakul'a çok teşekkür ediyor ve bu tezi çok kısa bir zaman önce hayata merhaba diyen kızım Lina'ya ve eşime armağan ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET…… i

ABSTRACT……. ii

TEŞEKKÜR…… iii

İÇİNDEKİLER……... v

ŞEKİLLER DİZİNİ…… viii

ÇİZELGELER DİZİNİ…….. xxx

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……. xxxi

1. GİRİŞ 1

2. AMAÇ VE ÖNEM 10

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 13

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Numuneler…….. 13

3.2. X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile Faz Analizi…….. 14

3.3. Mikroskopi için Numune Hazırlama…….. 15

3.3.1. SEM incelemeleri için numune hazırlama…….. 15

3.3.2. TEM incelemeleri için numune hazırlama…….. 16

3.4. SEM Teknikleri ile Karakterizasyon…….. 18

3.5. TEM Teknikleri ile Karakterizasyon…….. 19

3.6. TEM Veri Analizi için Kullanılan Çeşitli Programlar……... 21

3.7. Fotolüminesans Ölçümü……. 22

4. GEÇİŞ METAL ELEMENTLERİNİN (Fe ve Cr) β-SiAlON KRİSTAL YAPISI İÇERİSİNE GİRME OLASILIĞININ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (TEM) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ 23

4.1. Giriş…… 23

4.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma…….. 24

4.3. Özet…… 50

5. TİTANYUM (Ti) ELEMENTİNİN β-SiAlON KRİSTAL YAPISI İÇERİSİNE GİRME OLASILIĞININ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (TEM) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ 52

5.1. Giriş…… 52

5.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma…….. 53

5.3. Özet…… 81

6. Yb_2O_3 İLAVELİ SiAlON SERAMİKLERİNİN GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (TEM) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ 83

6.1. Giriş…… 83

6.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma…….. 84

6.2.1. Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON seramiklerinden elde edilen sonuçlar…… 84

6.2.2. Yb_2O_3 ilaveli β/SiAlON seramiklerinden elde edilen sonuçlar…… 98

6.3. Özet…… 127

7. ARA-YER VE YER-ALAN ATOMLARIN Cs-STEM İLE β-SiAlON KAFESİNDE GÖRÜNTÜLENMESİ 128

7.1. Giriş…… 128

7.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma…….. 132

7.2.1. Yb-katkılı β-SiAlON……... 132

7.2.2. Ce-katkılı β-SiAlON……..... 158

7.2.3. Yb-Ce katkılı β-SiAlON……. 177

7.2.4. Fe ve Cr katkılı β-SiAlON……..... 198

7.2.5. Ti katkılı β-SiAlON……. 204

7.3. Özet…… 214

8. SERYUM (Ce) ARA-YER ATOMLARININ Cs-STEM İLE α-SiAlON KAFESİNDE GÖRÜNTÜLENMESİ 217

8.1. Giriş…… 217

8.2. Deneysel sonuçlar ve tartışma…… 230

8.3. Özet…… 243

9. Yb ve Ce ATOMLARININ TANELERARASI FİLMLERDE Cs-STEM İLE GÖRÜNTÜLENMESİ 246

9.1. Giriş…… 246

9.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma…….. 254

9.2.1. Tek katyon katkılı Yb sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF' in atomik düzeyde incelenmesi…. 254

9.2.2. Tek katyon katkılı Ce sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF ve [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinin atomik düzeyde incelenmesi…….. 262

9.2.3. Çift katyon katkılı Yb-Ce sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF ve [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinin atomik düzeyde incelenmesi…….. 270

9.2.4. Tek katyon katkılı Ce sisteminde α-SiAlON/IGF ve α-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinin atomik düzeyde incelenmesi……... 281

9.3. Özet…… 286

10. Yb ve Ce KATKILI SiAlON SERAMİKLERİNİN LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ 291

10.1. Giriş…… 291

10.2. Deneysel sonuçlar ve tartışma…… 293

10.3. Özet…… 296

11. GENEL SONUÇLAR 297

12. GELECEĞE YÖNELİK ÇALIŞMALAR VE ÖNERİLER 306

KAYNAKLAR…… 308

EK-Akademik Çıktılar……... 329

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. (a) Kesit parlatma işleminin kademeleri, (b) kesit parlatma yapılmış yüzeyin detaylı görüntüsü [60]…… 16

3.2. TEM için şematik numune hazırlama kademeleri ve her bir kademe için hedeflenen kalınlık değerleri [60]…… 17

4.1. Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den elde edilen toz XRD grafiği (içerideki küçük XRD verisi kırmızı renkli kutu ile işaretlenmiş $42,5^o$–$45,5^o$ arasının detaylı gösterimidir)……... 25

4.2. Sinterleme sonrasında SiAlON bünyelerden elde edilen toz XRD grafiği (içerideki küçük XRD verisi kırmızı renkli kutu ile işaretlenmiş 20^o–40^o arasının detaylı gösterimidir)……. 25

4.3. Metalik safsızlık içeren α-β/SiAlON seramiklerinin değişken basınç (VP) altında taramalı elektron mikroskobu-geri yansıyan elektron görüntüsü (SEM-BSEI)……... 26

4.4. Metalik safsızlık içeren α-β/SiAlON seramiklerinden elde edilen, (a ve c) STEM-HAADF, (b ve d) STEM-BF görüntüleri……... 27

4.5. Metalik safsızlık içeren α-β/SiAlON seramiklerindeki Fe_5Si_3-demir silisit ikincil fazları olduğu düşünülen bölgelerin, (a ve c) STEM-HAADF, (b ve d) STEM-BF görüntüleri…… 29

4.6. (a-b) Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den GPS yöntemi ile sinterlenmiş α-β/SiAlON seramiklerinde Fe_5Si_3-demir silisit fazı olduğu düşünülen bölgelerden STEM modunda kaydedilmiş EDX spektrumları (Her bir EDX spektrumunun içerisindeki HAADF görüntüleri üzerinde işaretlenen bölgeler analizin nereden gerçekleştirildiğini göstermektedir)……. 31

4.7. (a-b) Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den GPS yöntemi ile sinterlenmiş α-β/SiAlON seramiklerinde kristalin/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları olduğu düşünülen bölgelerden STEM modunda kaydedilmiş EDX spektrumları (Her bir EDX spektrumunun içerisindeki HAADF görüntüleri üzerinde işaretlenen bölgeler

analizin nereden gerçekleştirildiğini göstermektedir)……. 32

4.8. (a) Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilen α-β/SiAlON seramiklerinin EFTEM sıfır enerji kaybı görüntüsü, (b) Si-K (1839 eV), (c) Al-K (1560 eV), (d) O-K (532 eV), (e) N-K (401 eV), (f) Y-$L_{2,3}$ (2080 eV), (g) Sm-$M_{4,5}$ (1080 eV), (h) Ca-$L_{2,3}$ (346 eV) ve (i) Fe-$L_{2,3}$ (708 eV) kenarlarına ait EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçları……. 35

4.9. Şekil 4.8 (b ve i)'de sarı renkli kesikli çizgi boyunca Si-K ve Fe-$L_{2,3}$ kenarlarına ait haritalardan kaydedilen görüntü şiddet profilleri…… 37

4.10. (a) Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilen α-β/SiAlON seramiklerinde STEM-SI-EELS elementel haritalamanın gerçekletildiği bölgeyi gösteren STEM-HAADF görüntüsü, (b) Si-K (1839 eV), (c) Al-K (1560 eV), (d) O-K (532 eV), (e) N-K (401 eV), (f) Y-$L_{2,3}$ (2080 eV), (g) Sm-$M_{4,5}$ (1080 eV), (h) Ca-$L_{2,3}$ (346 eV) ve (i) Fe-$L_{2,3}$ (708 eV) ve (k) Ti-$L_{2,3}$ (456 eV) kenarlarına ait EELS haritaları……... 39

4.11. (a) SiAlON numunesinin mikroyapısını gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü, (b) şekil 4.11 (a) üzerinde "1" ile işaretlenmiş dikdörtgen bölgeden elde edilen [0001] düşük indeks zon eksenine yönlendirilmiş β-SiAlON tanesinin HRTEM görüntüsü, (c) aynı taneden kaydedilen β-SiAlON'un seçilmiş alan elektron difraksiyon paterni (SAEDP) ve (d) [0001] düşük indeks zon ekseni boyunca β-SiAlON tanesinin kinematik SAEDP simülasyonu……..... 42

4.12. Şekil 4.11 (a)'daki Z-kontrast STEM görüntüsü üzerinde "1" ile işaretlenmiş β-SiAlON tanesinden kaydedilen STEM-EDX spektrumu…… 43

4.13. Şekil 4.11 (a)'da "1" ile gösterilen β-SiAlON tanesinden kaydedilen EEL spektrumu (Ortadaki kırmızı ve en alttaki mavi ile gösterilen EEL spektrumları sırasıyla Fe_2O_3 ve Cr'a ait referans elektron enerji kaybı (EEL) spektrumlarına karşılık gelmektedir)…….. 45

4.14. (a) h-BN kalıntı fazını gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü,

(b) h-BN kalıntısından kaydedilen EEL spektrumu (içteki küçük görüntü) ve h-BN'ın N-K kenarının 400-800 eV arasındaki enerji kaybı aralığının detaylı görüntüsü ve (c) h-BN kalıntı fazı ile bitişik β-SiAlON tanesinin EEL spektrumu (h-BN kalıntısı ve β-SiAlON tanesi için kaydedilen EEL spektrumlarında elektron demetinin pozisyonları ayrıca şekil 4.14 (a) üzerinde gösterilmiştir)…….. 47

4.15. (a) EELS analizlerinin kaydedildiği STEM elektron demetinin pozisyonlarını ("1" β-SiAlON tanesi ve "2" boşluğun içi) gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü, (b) "1" β-SiAlON tanesi ve "2" boşluğun içinden kaydedilen EEL spektrumları…….. 48

5.1. Sinterlenmiş β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinin toz XRD analiz grafiği…… 54

5.2. (a-c) Sinterlenmiş β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinin TEM-BF görüntüleri……..... 55

5.3. (a-c) Sinterlenmiş β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinin farklı bölgelerinden kaydedilen değişik büyütmelerdeki Z-kontrast STEM görüntüleri……... 56

5.4. β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinden (a) Si-K, (b) Al-K, (c) O-K, (d) N-K + Ti-L, (e) Y-L ve (f) Ti-K karakteristik X-ışınlarını kullanarak kaydedilen STEM-EDX elementel harita görüntüleri……... 58

5.5. (a) TiN tanesi, (b) amorf tanelerarası ikincil fazından kaydedilen STEM-EDX nokta analizi sonuçları, (c) β-SiAlON tanesinden kaydedilen STEM-EDX nokta analizi sonucu (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüleri üzerinde EDX spektrumlarının hangi noktadan toplandığı ayrıca gösterilmiştir) ve (d) şekil 5.5 (a-c)'deki spektrumların 0–5 keV arasının karşılaştırmalı detay sunumu (mor çizgi: TiN, kırmızı çizgi: amorf tanelerarası ikincil fazı ve siyah çizgi: β-SiAlON)……. 60

5.6. β-SiAlON:Ti tanelerinin % miktarsal kompozisyonunu gösteren STEM-EDX analiz sonuçları (5 farklı β-SiAlON tanesinden

kaydedilen sonuçların ortalamasını göstermektedir)……... 64

5.7. (a) Sıfır enerji kaybı (± 10 eV) görüntüsü, (b) Si-$L_{3,2}$ (99 eV), (c) N-K (401 eV), (d) Ti-$L_{3,2}$ (456 eV), (e) O-K (532 eV), (f) Al-K (1560 eV) ve (g) Y-$L_{3,2}$ (2080 eV) kenarlarına ait EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçları……... 66

5.8. (a) EFTEM-SI veri küpünü oluşturmak üzere 300–700 eV arasında 5 eV aralıklarla toplanan 80 adet EFTEM görüntüsü, (b) elde edilen EFTEM-SI görüntüsü, (c) şekil 5.8 (b)'de "1" ile gösterilen noktadan çıkartılan EEL spektrumu, (d-e) Sırasıyla şekil 5.8 (b)'de "2" ve "3" ile gösterilen noktalardan çıkartılan EEL spektrumu ve (f) şekil 5.8 (c-e)'deki EEL spektrumlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi…….. 68

5.9. (a) 300-700 eV aralığında kaydedilen EFTEM-SI veri küpü, (b) şekil 5.9 (a) üzerinde "1" ile gösterilen β-SiAlON tanesinden çıkartılan EEL spektrumu, (c) 400-420 eV, (d) 455-475 eV, (e) 535-555 eV aralıklarının EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritaları ve (f) şekil 5.9 (c-e)'deki haritaların RGB (RedGreenBlue) kompozit haritası…….. 71

5.10. Niceleyici (a) N-K, (b) Ti-$L_{3,2}$, (c) kompozit harita ve (d) şekil 5.10 (c)'de TiN tanesi üzerinde A-B doğrusu boyunca kaydedilen atomca % miktar analizi……... 73

5.11. Si-$L_{3,2}$ kenarlarını referans olarak kullanılmak üzere STEM modunda (a) β-SiAlON, (b) amorf tanelerarası ikincil fazından kaydedilen EEL spektrumları (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüleri üzerindeki kırmızı renkli içi boş halkalar EELS sinyallerinin nereden toplandığını göstermektedir), (c) Si-$L_{3,2}$ kenarını görmek için TiN tanesinden kaydedilen EEL spektrumu, (d) Al-K ve Si-K kenarlarını referans olarak kullanmak üzere β-SiAlON'dan kaydedilen EEL spektrumu, (e) Al-K ve Si-K kenarlarını görmek için TiN tanesinden kaydedilen EEL spektrumu (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüleri üzerindeki kırmızı renkli içi boş halkalar EELS sinyallerinin nereden toplandığını

göstermektedir)…… 75

5.12. β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinden kaydedilen (a) TEM-BF görüntüsü, (b) STEM-HAADF görüntüsü, (c) şekil 5.12 (a ve b)'de "β-SiAlON" olarak gösterilen taneden [0001] zon ekseni boyunca kaydedilen SAEDP görüntüsü, (d) şekil 5.12 (a)'da "1" ile gösterilen bölgeden kaydedilen HRTEM görüntüsü, (e) β-SiAlON'dan kaydedilen STEM-EDX spektrumu ve (f) β-SiAlON ve TiN'den STEM modunda kaydedilen EEL spektrumları (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüleri üzerindeki kırmızı renkli içi boş halkalar EDX ve EELS analizlerinin nereden gerçekleştirildiğini göstermektedir)……. 78

6.1. (a) Kesit parlatma yapılmış yüzeyi gösteren düşük büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü, (b) Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON seramiklerinin genel mikroyapısını gösteren kesit parlatma yapılmış yüzeyden kaydedilen SEM-BSE görüntüsü……. 85

6.2. α/β-SiAlON numunesinde sırasıyla α (spektrum 1), β (spektrum 2) ve üçlü nokta tane sınırı ikincil faz (spektrum 3) kompozisyonlarından elde edilen EDX spektrumları…….. 86

6.3. Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinin STEM-HAADF görüntüsü.. 87

6.4. (a) α-SiAlON, (b) β-SiAlON ve (c) üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen EDX spektrumları…….. 88

6.5. Sinterleme ilavesi olarak kullanılan Yb_2O_3 tozu ve üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen EDX spektrumlarının karşılaştırılması…… 90

6.6. (a-f) Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinin EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları…… 92

6.7. (a-f) Üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesinden elde edilen EELS analizi sonuçları……... 93

6.8. (a) İyon inceltme yapılmış α-β/SiAlON numunesinde oluşan elektron transparan bölgeler, (b) elektron transparan bölgeden elde dilen SEM-BSE görüntüleri, (c) üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen eş zamanlı SEM/EDX-WDX spektrumları..... 95

6.9. Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinden elde edilen HRTEM görüntüsü..... 96

6.10. Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinden elde edilen XRD analizi sonuçları…….. 97

6.11. Yb_2O_3 ilaveli sinterlenmiş bir numunenin β-SiAlON ve J ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) katı çözeltisi fazlarını içerdiğini gösteren XRD analizi grafiği……. 98

6.12. Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON'un VP modunda elde edilen SEM-BSE görüntüsü……. 99

6.13. (a-b) Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden kaydedilen TEM-BF görüntüleri……... 100

6.14. (a-b) Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden elde edilen Z-kontrast STEM görüntüleri…… 102

6.15. (a) Şekil 6.14 (b)'de "1" ile gösterilen bölgenin HRTEM görüntüsü, (b-c) Şekil 6.14 (b)'de sırasıyla "2" ve "3" ile gösterilen bölgelerin HRTEM görüntüsü. Lütfen her bir HRTEM görüntüsü içerisindeki FFT (Fast Fourier Transform) görüntülerinin β-SiAlON'un hangi düşük zon ekseni boyunca yönlendirildiğini gösterdiğine dikkat ediniz……... 103

6.16. Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON seramiklerinin kristalin üçlü nokta ikincil fazından elde edilen EDX spektrumu (İçerideki küçük STEM-HAADF görüntüsü EDX analizinin nereden yapıldığını göstermektedir)…… 105

6.17. Şekil 6.16'daki EDX spektrumunda gösterilen N-K_α ve O-K_α karakteristik X-ışınları çizgilerinin detaylı görünümü…… 106

6.18. (a-f) STEM modunda Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden elde edilen EDX elementel haritalama sonuçları…… 108

6.19. (a ve b) STEM modunda Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden elde edilen EDX çizgi analizi sonuçları…….. 110

6.20. Yb_2O_3 katkılı β-SiAlON numunesinde, referans Yb_2O_3 tozu ile kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonundan elde

edilen STEM-EDX nokta analizlerinin karşılaştırmalı olarak gösterimi…….. 112

6.21. (a-f) Yb_2O_3 katkılı β-SiAlON numunesinden kaydedilen EFTEM-3 pencere elementel haritalama kimyasal analiz sonuçları……. 114

6.22. (a) STEM-SI analizinin nereden yapıldığını gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü, (b) şekil 6.22 (a)'da yeşil kare ile gösterilen bölgenin STEM-SI görüntüsü, (c) şekil 6.22 (a-b)'de J-fazı üzerinde kırmızı halka ile gösterilen noktadan kaydedilen EELS verisi, (d) referans Yb_2O_3'in EELS verisi, (e) referans Al_2O_3'in EELS verisi ve (f) MLLS uygunluk spektrumu……. 116

6.23. Şekil 6.22 (b)'deki SI'dan çıkartılan (a) Yb-M, (b) Yb-N, (c) Si-K, (d) Si-L, (e) Al-K, (f) Al-K (MLLS uygulanmış), (g) O-K ve (h) N-K kenarlarından elde edilmiş EELS haritaları……... 117

6.24. Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinde, STEM modunda β-SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu (İçerideki küçük spektrum 7-9 keV arasının detaylandırılmış görüntüsünü ve Z-kontrast STEM görüntüsü üzerindeki kırmızı renkle gösterilen içi boş halka ise STEM-EDX nokta analizinin nereden kaydedildiğini göstermektedir)…… 120

6.25. Referans olarak kristalin J-katı çözelti tanelerarası ikincil fazı ve β-SiAlON tanesinden STEM modunda kaydedilen EEL spektrumları (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüsü üzerindeki sırasıyla siyah ve kırmızı renklerle gösterilen içi boş halkalar J-fazı ve β-SiAlON tanesinin neresinden sinyal toplandığını göstermektedir)…… 121

6.26. Amorf (mavi) ve referans J-katı çözelti (kırmızı) tanelerarası ikincil fazlarından elde edilen STEM-EDX nokta analizi sonuçları (İçerideki küçük spektrum yaklaşık 0-2 keV arasının detaylandırılmış görüntüsünü ve Z-kontrast STEM görüntüsü üzerindeki mavi ve kırmızı renkle gösterilen içi boş halkalar ise sırasıyla STEM-EDX nokta analizlerinin amorf ve J-katı çözelti fazlarından kaydedildiğini göstermektedir)……. 123

6.27. Amorf (mor renkli EEL spektrumları) ve J-katı çözelti (yeşil renkli EEL spektrumları) tanelerarası ikincil fazlarından kaydedilen (a) Si-$L_{2,3}$ ve Yb-$N_{4,5}$, (b) N-K ve O-K , (c) Yb-$M_{5,4}$ + Al-K ve (d) Si-K ve Yb-M_3 kenarları……. 124

7.1. [0001] β-SiAlON kristal yapısında (a) Al ve O'nin c ekseni boyunca bir kolonda sıralanması ve hegzagonal şekilli bir kanal oluşturması ve (b) Al ve O'nin yapı içerisinde özel bir atomik site tercih etmeyerek rasgele dağılması. Kesik çizgiler ile gösterilen paralel kenarların her biri β-SiAlON birim hücresini göstermektedir……. 129

7.2. (a) Siyah çizgi ile çerçeve içerisine alınmış dikdörtgen, [0001] β-SiAlON kristal yapısından kaydedilen herhangi bir filtreleme işlemi uygulanmamış ham UHR-STEM ADF (halkasal karanlık alan) görüntüsünü göstermektedir. Burada beyaz ok ile gösterilen hegzagonal halkanın tam ortasında Eu atomunun bulunduğu söylenmiştir. (b) Şekil 7.2 (a)'daki ham görüntünün ters evrişim (deconvolution) yapılmış UHR-STEM ADF görüntüsü, (c) Beyaz kesikli çizgi içerisine alınmış dikdörtgen içerisindeki alan ise simülasyon UHR-STEM ADF görüntüsüdür. Ayrıca β-SiAlON birim hücresi paralel kenar ile gösterilmiş ve Si atom kolonları ise siyah yuvarlak küreler ile modellenmiştir ([53]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır)……. 131

7.3. [0001] yönünde β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ([0001] yönündeki β-Si_3N_4'ın kristal yapısını gösteren atomik küre modeli ayrıca görüntü üzerine yerleştirilmiştir. Paralelkenar β-Si_3N_4/β-SiAlON'un birim hücresini göstermektedir)…….. 133

7.4. β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde bulunan altı silisyum (Si) atomundan elde edilen görüntü şiddetleri ve standart sapma değerleri (Görüntü analizi şekil 7.3'deki 300 farklı (Si)-6h atomik sitelerinden elde edilmiştir)……. 135

7.5. β-SiAlON kristal yapısının 2c sitelerinde bulunan iki azot (N)

atomundan elde edilen görüntü şiddetleri ve standart sapma değerleri (Görüntü analizi şekil 7.3'deki 100 farklı (N2)-2c atomik sitelerinden elde edilmiştir…….. 137

7.6. Şekil 7.3'de AA' ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları ve β-SiAlON kristal yapısındaki muhtemel ara-yer atom pozisyonları…… 138

7.7. (a) [0001] β-SiAlON kafes yapısında yeni bir ara-yer atomun varlığını gösteren büyültülmüş Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü, (b) şekil 7.7 (a)'da X-X' noktalarından geçen bir doğru üzerinden elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları…….. 140

7.8. [0001] yönünde Yb katkılı β-SiAlON tanesinden elde edilen proses edilmemiş ve herhangi bir filtreleme programı kullanılmamış Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü…….. 142

7.9. (a-b) Şekil 7.8'de x ve y ile gösterilen bölgelerin büyültülmüş Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüleri ve (c-d) bu noktalardaki atomlara ait görüntü şiddet analizleri (ara-yer atomlarını daha belirgin hale getirmek için ham görüntüye maksimum entropi ters evrişim [156] görüntü analiz tekniği uygulanmıştır. Ancak burada verilen görüntü şiddet analizleri şekil 7.8 üzerinden yani ham veri kullanılarak gerçekleştirilmiştir)…… 143

7.10. β-SiAlON kafesinde ADF şiddeti ölçülen 50 adet ara-yer atomlarının pozisyonları…….. 145

7.11. β-SiAlON kafesinde şekil 7.10'daki ADF şiddeti ölçülen ara-yer atomları ile kristallografik olarak simetri olan ve ADF şiddeti ölçülen 50 adet ara-yer atomu içermeyen atomik sitelerin pozisyonları……. 145

7.12. β-SiAlON kafesinde ara-yer atomu içeren ve içermeyen atomik sitelerden elde edilen toplam 100 adet ADF görüntü şiddetlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi..... 146

7.13. β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için ortalama gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerleri (*Fazla şiddet değeri*

= Dolu atomik sitelerin ADF görüntü şiddeti – 194468806,7)…….. 146

7.14. β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerlerinin histogram üzerinde gösterimi……... 146

7.15. [0001] β-SiAlON kristal yapısında bulunan muhtemel ara-yer atom pozisyonları. Mavi halkalar literatürde sıkça bahsedilen hegzagonal kanalların oluşturduğu ara-yer atom pozisyonu, mor halkalar ise şimdiye kadar hemen hemen hiç bahsedilmemiş ve iki hegzagonal kanal arasında kalan ara-yer atom pozisyonu ([146]'dan alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır)……. 148

7.16. (a) β-SiAlON kafesinde Yb ara-yer atomlarının bulunduğu atomik siteler göz önüne alınarak 6 adet β-SiAlON birim hücresini kapsayacak şekilde spektrum görüntüleme (SI) alanının belirlenmesi, (b) yaklaşık 1 x 1 nm^2'lik alandan elde edilen SI ve (c) SI'deki bütün pikselleri kapsayan 1 nolu ilgili alandan elde edilen EEL spektrumu (içerideki 100 eV – 200 eV arasının detaylandırılmış EEL spektrumundaki Yb-$N_{4,5}$ kenarı referans Yb_2O_3 tozundan kaydedilmiştir)…….. 150

7.17. (a) β-SiAlON kafesinde Yb ara-yer atomlarının bulunduğu atomik siteyi kapsayacak şekilde spektrum görüntüleme (SI) alanının belirlenmesi, (b) yaklaşık 1,25 x 0,25 nm^2'lik alandan elde edilen SI ve (c) SI'deki bütün pikselleri kapsayan 1 nolu ilgili alandan elde edilen EEL spektrumu (içerideki 100 eV – 200 eV arasının detaylandırılmış EEL spektrumundaki Yb-$N_{4,5}$ kenarı referans Yb_2O_3 tozundan kaydedilmiştir)…….. 151

7.18. Ce-Si-Al-O-N sisteminde [0001] yönündeki β-SiAlON'un her hangi bir filtreleme işlemi uygulanmamış ve proses edilmemiş atomik ölçekteki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü……. 158

7.19. [0001] yönünde Ce-katkılı β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ([0001] yönündeki β-Si_3N_4'ın kristal yapısını gösteren atomik küre modeli ayrıca görüntü üzerine yerleştirilmiştir. Paralelkenar

β-Si_3N_4/β-SiAlON'un birim hücresini göstermektedir)…….. 160

7.20. (a) Şekil 7.19'daki kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış hegzagonal halkaların büyütülmüş UHR-STEM HAADF görüntüsü, (b) AA′, (c) BB′ ve (d) CC′ doğrularından elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları……. 161

7.21. [100] yönündeki zon ekseni boyunca model (a) CeN ve (b) Ce_2O_3 kristal yapılarındaki karşılaştırılabilir Ce-N ve Ce-O bağ uzunluklarının gösterilmesi……. 163

7.22. [0001] yönünde farklı bir Ce-katkılı β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ([0001] yönündeki β-Si_3N_4'ın kristal yapısını gösteren atomik küre modeli ayrıca görüntü üzerine yerleştirilmiştir. Paralelkenar β-Si_3N_4/β-SiAlON'un birim hücresini göstermektedir)…….. 165

7.23. (a) Şekil 7.22'deki kesikli çizgiye sahip dikdörtgen ile belirlenmiş alanın büyütülmüş UHR-STEM HAADF görüntüsü, (b) AA′ ve (c) BB′ doğrularından elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları…….. 166

7.24. (a) β-SiAlON birim hücresinin [110] yönündeki model görüntüsü, (b) şekil 7.24 (a)'daki model görüntünün "c" ekseni boyunca saat yönünde 45^o çevrilmesi ile elde edilen yeni model görüntü…… 168

7.25. [0001] kristallografik yönünde β-SiAlON:Ce^{+3}'ün UHR-STEM HAADF görüntüsü. Beyaz oklar Ce atomlarının gözlemlendiği sırasıyla A, B ve D ile işaretlenmiş ara-yer atomik sitelerini göstermektedir. C ve E ile gösterilen boş hegzagonal halkalar ise ara-yer atomlarının gözlemlendiği A, B ve D ile kristallografik olarak tamamen özdeş olan atomik sitelerdir. Ara-yer Ce atomlarını içeren model β-SiAlON kristal yapısı ayrıca deneysel görüntü üzerinde eşleştirilmiştir. Model yapı üzerindeki kesikli beyaz çizgi ile gösterilen paralelkenar bir β-SiAlON kafesine karşılık gelmektedir…….. 171

7.26. (a) Şekil 7.26'de ara-yer Ce atomlarının gözlemlendiği bölgeden elde edilen maksimum entropi ters evrişim [156] görüntüleri,

(b) Şekil 7.26 (a)'da gösterilen karşılıklı oklar boyunca elde edilen ADF görüntü şiddet analizleri. Burada boş, C ve E hegzagonal halkaları doldurulmuş A, B ve D ara-yer atomik siteleri ile kristallografik olarak tamamen özdeştir. Ayrıca (g.b.); göreceli birim anlamına gelmektedir……. 172

7.27. β-SiAlON kafesinde ADF şiddet ölçümü gerçekleştirilen 55 adet ara-yer hegzagonal halkaların pozisyonları. Kırmızı ile işaretlenmiş numaralar boş ara-yer atomik sitelerini gösterirken pembe ile işaretlenmiş numaralar ise dolu ara-yer atomik sitelerine karşılık gelmektedir…….. 173

7.28. β-SiAlON kafesinde ara-yer atomu içeren ve içermeyen atomik sitelerden elde edilen toplam 55 adet ADF görüntü şiddetlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi……... 173

7.29. β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için ortalama gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerleri (*Fazla şiddet değeri = Dolu atomik sitelerin ADF görüntü şiddeti – 705965164,8*)……... 174

7.30. β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerlerinin histogram üzerinde gösterimi……... 174

7.31. Şekil 7.25'deki Ce-katkılı β-SiAlON'un kristal yapısını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü üzerinde Si-6h ve N2-2c sitelerinde bulunan atomların ADF görüntü şiddetleri…… 176

7.32. (a) [0001] yönünde Yb-Ce katkılı β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ([0001] yönündeki β-Si_3N_4'ın kristal yapısını gösteren atomik küre modeli ayrıca görüntü üzerine yerleştirilmiştir. Paralelkenar β-Si_3N_4/β-SiAlON'un birim hücresini göstermektedir), (b) Aynı β-SiAlON tanesinin farklı bir bölgesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ……... 177

7.33. Ce-Yb sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisindeki ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonunu hesaplamak için belirlenen 127 adet atomik sitenin gösterilmesi……..... 179

7.34. Yb-Ce sisteminde β-SiAlON kristal yapısında ara-yer atomu içeren ve içermeyen hegzagonal atomik sitelerden elde edilen toplam 127 adet ADF görüntü şiddetlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi… 180

7.35. Yb-Ce sisteminde [0001] β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için ortalama gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerleri (*Fazla şiddet değeri = Dolu atomik sitelerin ADF görüntü şiddeti – 9317,12*)…… 181

7.36. Yb-Ce sisteminde [0001] β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerlerinin histogram üzerinde gösterimi…….. 181

7.37. (a) Alan spektrum görüntülemenin elde edildiği Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON'un UHR-STEM görüntüsü. Kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomu bulunmaktadır. (b) Analiz tamamlandıktan sonra elde edilen spektrum görüntüsü (SI). SI üzerinde 1 ile gösterilen kırmızı bölge; EELS analizinin bütün alan boyunca SI'dan çıkartılacağını ifade etmektedir. (c) SI tamamlandıktan sonra elde edilen ADF görüntüsü. Burada net bir şekilde görülen hegzagonal halkalar herhangi bir elektron demeti kayması olmadan analizin başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir. (d) şekil 7.37 (b)'de 1 ile gösterilen alandan elde edilen EEL spektrumu. Burada içerideki küçük EEL spektrumu 400–1000 eV arasının detaylandırılmış görüntüsüdür…… 184

7.38. (a) Çizgi spektrum görüntülemenin elde edildiği Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON'un UHR-STEM görüntüsü. Kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomu bulunmaktadır. (b) Spektrum görüntüleme (SI) üzerinde 1 ile gösterilen kırmızı bölge; EELS analizinin sadece hegzagonal halka içerisindeki ara-yer atomundan çıkartılacağını ifade etmektedir. (c) şekil 7.38 (b)'de 1 ile gösterilen ara-yer atomundan elde edilen EEL spektrumu. Burada 883 eV–901 eV arasında Ce-$M_{5,4}$ kenarına rastlanamamıştır…….. 185

7.39. (a) Çizgi spektrum görüntülemenin elde edildiği Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON'un UHR-STEM görüntüsü. Kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomu bulunmaktadır. (b) Spektrum görüntüleme (SI) üzerinde 1 ile gösterilen kırmızı bölge; EELS analizinin sadece hegzagonal halka içerisindeki ara-yer atomundan çıkartılacağını ifade etmektedir. (c) SI tamamlandıktan sonra elde edilen ADF görüntü şiddet grafiği. Burada kırmızı ok ile gösterilen yüksek şiddetteki pik, hegzagonal halkanın ortasındaki ara-yer atomuna karşılık gelmektedir. (d) şekil 7.39 (b)'de 1 ile gösterilen ara-yer atomundan elde edilen EEL spektrumu. (e) şekil 7.39 (d)'deki EEL spektrumunun 400–1100 eV arasının detaylandırılmış görüntüsü. Burada 883 eV–901 eV arasında Ce-$M_{5,4}$ kenarına rastlanamamıştır…… 186

7.40. Şekil 7.32'(a) daki UHR-STEM görüntüsünde ara-yer atomlarının gözlemlendiği ve bunlara komşu olan ara-yer atomlarının gözlemlenmediği 31 adet hegzagonal halkayı oluşturan toplam 186 adet 6h-Si(Al) sitelerinin pozisyonlarının ADF görüntü şiddet analizi için numaralandırılıp sonrasında ilgili halkaların harfler ile gösterilmesi. Burada A, B, C, D, E, F, G, I, İ, K ve L harfleri ile gösterilen hegzagonal halkalar içerisinde ara-yer atomları gözlemlenmiştir. Diğer komşu A1, A2, B1, C1, D1, D2, E1, E2, F1, G1, H1, I1, I2, İ1, İ2, K1, K2, L1 ve L2 harfleri ile gösterilen hegzagonal halkalar ise ara-yer atomları içermemektedir…….. 188

7.41. Şekil 7.40'daki UHR-STEM görüntüsünde ara-yer atomlarının gözlemlendiği ve bunlara komşu olan ara-yer atomlarının gözlemlenmediği 31 adet hegzagonal halkayı oluşturan toplam 186 adet 6h-Si(Al) sitelerinden elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları. Burada A, B, C, D, E, F, G, I, İ, K ve L harfleri; ara-yer atomlarının gözlemlendiği hegzagonları oluşturan 6h-Si(Al) atomlarından elde edilen ADF görüntü şiddetlerini göstermektedir. Diğer A1, A2, B1, C1, D1, D2, E1, E2, F1, G1, H1, I1, I2, İ1, İ2, K1, K2, L1 ve L2 harfleri; ara-yer atomlarının gözlemlenmediği

komşu hegzagonları oluşturan 6h-Si(Al) atomlarından elde edilen ADF görüntü şiddetlerine karşılık gelmektedir……... 189

7.42. (a) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisindeki (kesik çizgili daireler ile işaretlenen bölgeler) ve iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda (mavi ok ile işaretlenen bölge) ara-yer atomlarının atomik-ölçekte gösterilmesi, (b) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisindeki (kesik çizgili daireler ile işaretlenen bölgeler) ve iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda (siyah ok ile işaretlenen bölge) ara-yer atomlarının atomik-ölçekte gösterilmesi. Şekil 7.42 (b), β-SiAlON kristal yapısındaki ara-yer atomlarını daha belirgin bir şekilde gösterebilmek amacı ile şekil 7.42 (a)'nın üzerinde orijinal veriler korunarak görsel modifikasyon yapılmış halidir……. 190

7.43. (a) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısının UHR-STEM HAADF görüntüsü, (b) AA′ ve (c) BB′ doğrularından elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları. Kesikli çizgi ile daire içine alınmış bölgeler, hegzagonal halkalar içerisindeki ara-yer atomlarına karşılık gelmektedir…… 192

7.44. (a) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [11-20] yönünde β-SiAlON kristal yapısını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü (β-SiAlON'un [11-20] yönündeki model görüntüsü ayrıca sol üst tarafta gösterilmiştir), (b) AA′ ve (c) BB′ noktaları boyunca geçen bir doğru üzerinde bulunan atomlardan elde edilen ADF görüntü şiddet analizi sonuçları…… 194

7.45. Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON'dan 200 kV elektron demeti altında zamana bağlı olarak elde edilen ardışık UHR-STEM HAADF görüntüleri. Ok ile gösterilen noktada hegzagonal halkalar içerisindeki ara-yer atomları net bir şekilde görülebilmektedir…… 196

7.46. STEM modunda EELS analizi sonrasında Yb-Ce ikili katyon

sisteminde [0001] β-SiAlON'dan elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü. Kesikli çizgi ile gösterilen hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomu bulunmaktadır…….. 197

7.47. (a-b) Fe ve Cr geçiş metal element safsızlıkları içeren [0001] β-SiAlON tanesinden elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü. Burada görüntü üzerinde işaretlenmiş paralel kenar bir β-SiAlON birim hücresini göstermektedir. Ayrıca bu görüntü, ham UHR-STEM görüntüsünün FFT (Fast Fourier Transform) paternine dairesel maskeleme uygulanarak elde edilen yeni filtrelenmiş FFT paterninin IFFT (Inverse Fast Fourier Transform)'si alınarak oluşturulmuştur…… 199

7.48. Fe ve Cr geçiş metal element safsızlıkları içeren [0001] β-SiAlON tanesinin farklı bir bölgesinden elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü. Burada görüntü üzerinde işaretlenmiş paralel kenar bir β-SiAlON birim hücresini göstermektedir. Ayrıca bu görüntü, ham UHR-STEM görüntüsünün FFT (Fast Fourier Transform) paternine dairesel maskeleme uygulanarak elde edilen yeni filtrelenmiş FFT paterninin IFFT (Inverse Fast Fourier Transform)'si alınarak oluşturulmuştur…… 202

7.49. (a-b) Fe ve Cr geçiş metal element safsızlıkları içeren [0001] β-SiAlON tanesinde hegzagonal halkalar içerisinde ara-yer atomlarını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüleri. Burada ara-yer atomlarını daha belirgin hale getirmek için ham görüntüye herhangi bir veri kaybı ve/veya veri eklemesi olmaksızın maksimum entropi ters evrişim [156] görüntü analiz tekniği uygulanmıştır……... 203

7.50. (a) Titanyum (Ti) içeren [0001] β-SiAlON tanesinden elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü, (b) Şekil 7.50 (a)'daki ham Ti katkılı [0001] β-SiAlON tanesini gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsünün FFT (Fast Fourier Transform) paternine dairesel maskeleme uygulanarak elde edilen yeni filtrelenmiş FFT

paterninin IFFT (Inverse Fast Fourier Transform)'si alınarak elde edilen yeni UHR-STEM HAADF görüntüsü. Burada, β-SiAlON birim hücresi içerisinde yer-alan atom olarak gözlemlenen Ti atomları model kristal yapı içerisinde kırmızı atom ile gösterilmiştir……..... 205

7.51. Şekil 7.50 (a)'daki ham UHR-STEM HAADF görüntüsünde parlak olarak gözükmeyen rasgele seçilmiş 20 adet 6h-Si(Al) atomik kolonu ile birlikte sarı renkli daireler içerisinde oldukça parlak olarak gözüken yer-alan Ti atomlarının bulunabileceği düşünülen 3 adet 6h-Si(Al) atomik kolonundan elde edilen ortalama ADF görüntü şiddet analiz değerlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi…….. 207

7.52. (a) Ti içeren [0001] β-SiAlON tanesinde hegzagonal halkalar içerisinde (A) ve iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda (B) ara-yer atomlarını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüleri. Burada ara-yer atomlarını daha belirgin hale getirmek için ham görüntüye herhangi bir veri kaybı ve/veya veri eklemesi olmaksızın maksimum entropi ters evrişim [156] görüntü analiz tekniği uygulanmıştır. (b ve c) Şekil 7.52 (a)'daki UHR-STEM HAADF görüntüsü üzerinde gösterilen oklar boyunca elde edilen ADF görüntü şiddet analizleri…….. 209

7.53. (a) TiN tanesi, [0001] β-SiAlON tanesi ve mavi çizgi boyunca spektrum görüntülemenin kaydedildiği hattı gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü, (b) şekil 7.53 (a)'daki spektrum görüntüleme üzerinde sırasıyla TiN ve β-SiAlON fazlarına karşılık gelen kırmızı ve siyah noktalardan elde edilen EEL spektrumları. Burada içeride verilen küçük EELS resmi 380 eV–505 eV arasının detaylandırılmış görüntüsüdür…… 212

7.54. Bu tez çalışmasında UHR-STEM HAADF görüntüleme tekniğinin kullanılması ile [0001] β-SiAlON kristal yapısında tespit edilen *ara-yer* ve *yer-alan* atomların bulunduğu atomik pozisyonlar. (1) İki hegzagonal halka arasında kalan ara-yer atom boşluğu,

(2) hegzagonal halka içindeki ara-yer atom boşluğu ve (3) 6h-Si(Al) sitesindeki yer-alan atom pozisyonu……... 216

8.1. Siyah ok ile gösterilen C eksenine dik konumda bir hata yapısı (iki kırmızı ok arasında kalan bölge) içeren α-SiAlON'un [100] yönündeki HRTEM görüntüsü. Ekli küçük resim A ile işaretlenmiş bölgenin daha yüksek büyütmede kaydedilen HRTEM görüntüsünü göstermektedir ([189]'dan alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır)……. 228

8.2. Üçgen şekilli domain sınırlarının gözlemlendiği α-SiAlON tanesinden elde edilen [2-1-10] HRTEM görüntüsü ([198]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır)…….. 229

8.3. [0001] α-SiAlON tanesini gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü……. 230

8.4. [0001] α-SiAlON tanesini gösteren daha yüksek büyütmedeki UHR-STEM HAADF görüntüsü…… 231

8.5. [0001] α-SiAlON'un daha yüksek bir gerçek büyütme değerindeki UHR-STEM HAADF görüntüsü ile aynı kristallografik yöndeki model kristal yapısının gösterimi. Model yapıdaki mavi atomlar Si(Al), sarı atomlar N(O), kavuniçi atomlar ara-yer Ce atomlarına karşılık gelmekle birlikte, kesik çizgili paralel kenar ise bir α-SiAlON birim hücresini göstermektedir…….. 233

8.6. (a) Şekil 8.5'de "F" ile gösterilen üçgensel boşluklarda bulunan ara-yer Ce atomlarını çok daha belirgin bir şekilde gösteren maksimum entropi ters evirişim [156] görüntüsü. Burada, "G" atomik sitesinin "F" ile kristallografik açıdan tamamen özdeş olduğunu ve ara-yer Ce atomlarını içermediğine lütfen dikkat ediniz, (b) şekil 8.6 (a)'da gösterilen karşılıklı kırmızı ve yeşil oklar boyunca bulunan atomlardan elde edilen ADF görüntü şiddet grafiklerinin karşılaştırmalı olarak gösterimi……... 235

8.7. İstatistiksel ölçümlerde kullanılmak üzere [0001] Ce/α-SiAlON kristal yapısındaki 107 adet üçgensel şekilli ara-yer boşluklarının

belirlenmesi……. 236

8.8. [0001] Ce/α-SiAlON kristal yapısında ara-yer atomu içeren ve içermeyen üçgensel şekilli atomik sitelerden elde edilen toplam 107 adet ADF görüntü şiddetlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi…….. 237

8.9. [0001] Ce/α-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için ortalama gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerleri (*Fazla şiddet değeri = Dolu atomik sitelerin ADF görüntü şiddeti – 329,20*)……. 238

8.10 [0001] Ce/α-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerlerinin histogram üzerinde gösterimi…… 238

8.11. (a) Atomik çözünürlükte EELS analizinin gerçekleştirildiği alan ve odaklanmış STEM elektron demetinin A-B doğrultusundaki tarama yönünü gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü, (b) şekil 8.11 (a)'da kırmızı üçgen içerisinde gösterilen parlak noktaa karşılık gelen EEL spektrumu…….. 241

8.12. [0001] Ce/α-SiAlON'dan 300 kV elektron demeti altında zamana bağlı olarak elde edilen ardışık UHR-STEM HAADF görüntüleri. Kırmızı renkli kare içerisindeki ara-yer atomları parlak noktalar olarak net bir şekilde görülebilmektedir…….. 242

8.13. Bu tez çalışmasında UHR-STEM HAADF görüntüleme tekniği ve atomik çözünürlükte EELS analizinin kullanılması ile [0001] α-SiAlON kristal yapısında tespit edilen Si(Al) ve N(O) atomik kolonları ile birlikte ara-yer Ce atomlarının model olarak gösterilmesi…….. 245

9.1. (a) La katkılı β-Si_3N_4'de IGF'in yapısını gösteren HAADF-STEM görüntüsü, (b) IGF boyunca ADF görüntü şiddet grafiği ([15]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır)…… 249

9.2. (a) Kristal β-Si_3N_4 ve Lu katkılı oksinitrür üçlü nokta cam fazı arasındaki bir ara yüzeyden elde edilen C_s-düzeltmeli Z-kontrast

STEM görüntüsü, (b) ara-yüzey boyunca kaydedilen ADF görüntü şiddet analiz profili ([17]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır)…… 251

9.3. Isıl işlem sonrasında iki SiAlON tanesi arasında yaklaşık 2 nm kalınlığa sahip tamamen amorf karakterde olduğu bildirilen IGF'in HRTEM görüntüsü. İçerideki küçük resim ok ile gösterilen bölgenin büyütülmüş halidir ([54]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır)…….... 253

9.4. (a) İki β-SiAlON tanesi arasında oluşan taneler arası filmin (IGF), (b) şekil 9.4 (a)'da görülen sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş atomik ölçekteki Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri…. 255

9.5. IGF'in yapısını gösteren (a) Yb oksit ilaveli β-SiAlON, (b) La, Sm, Er, Yb ve Lu oksit katkılı β-Si_3N_4 [24] ve (c) Ce (IV) oksit katkılı β-Si_3N_4 [16]'dan elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüleri (orijinal resimler korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır)…….. 257

9.6. Şekil 9.4 (b)'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü üzerinden 3 nm uzunluğundaki XX'noktaları boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları…… 260

9.7. Şekil 9.4 (b)'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü üzerinden 7 nm uzunluğundaki YY'noktaları boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları…… 261

9.8. CeO_2 ilaveli tek katyon sisteminde, (a) [0001] β-SiAlON/IGF'in, (b) şekil 9.8 (a)'da görülen sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş atomik ölçekteki Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri…. 262

9.9. (a) Atomik-çözünürlükte STEM-SI-EELS kimyasal çizgi analizinin gerçekleştirildiği hattı gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü, (b) şekil 9.9 (a) üzerinde 1 ve 2 ile işaretlenen noktalardan elde edilen EEL spektrumları (İçteki küçük model resim 1 numaralı noktanın yeşil ile gösterilen "E" atomik sitesindeki Ce atomlarına karşılık geldiğini anlatmaktadır)…… 263

9.10. CeO_2 ilaveli (a) [0001] β-SiAlON/IGF, (b ve c) [0001] β-Si_3N_4/IGF

(sırasıyla [16] ve [20]'den alınıp orijinal resimler korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır) yapılarını karşılaştırmalı olarak gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri…… 264

9.11. CeO_2 ilaveli tek katyon sisteminde, (a) [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyin, (b-c) şekil 9.11 (a)'da görülen sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş atomik ölçekteki Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri……. 268

9.12. Yb-Ce ikili katyon sisteminde üçlü nokta tane sınırı fazı, ikili nokta tane sınırı fazı ve β-SiAlON kristal yapısını gösteren atomik ölçekteki Z-kontrast STEM görüntüsü…… 271

9.13. Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF'in yapısını gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü……... 272

9.14. Yb-Ce ikili katyon sisteminde (a) [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyin, (b) şekil 9.14 (a)'da görülen sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş atomik ölçekteki Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri…… 273

9.15. (a) Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON/IGF'de atomik çözünürlükte alan spektrum görüntülemenin nereden elde edildiğini gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü (Yeşil kare ile gösterilen bölge analizin gerçekleştirildiği 2 x 2 nm^2'lik alana karşılık gelmektedir), (b) SI tamamlandıktan sonra kaydedilen ADF görüntüsü. Atomik çözünürlükte (c) Ce-N (126 eV), (d) Yb-N (185 eV), (e) N-K (401 eV), (f) O-K (532 eV), (g) Ce-M (880 eV), (h) Yb-M+Al-K (1532 eV+1560 eV) ve (i) Si-K (1839 eV) kenarlarına ait EELS haritaları……... 274

9.16. (a) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF boyunca ADF görüntü şiddet analizinin gerçekleştirildiği 1–16 ile numaralandırılmış "A" ve "E" atomik sitelerinin gösterimi, (b) 1–16 numaralı atomik sitelerden kaydedilen ADF görüntü şiddet analiz değerleri……... 279

9.17. CeO_2 ilaveli tek katyon sisteminde [0001] α-SiAlON/IGF ve [0001]

α-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyini gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü (Beyaz üçgenler α-SiAlON kafesi içerisine giren Ce atomlarını göstermektedir). ……. 281

9.18. CeO_2 ilaveli tek katyon sisteminde (a) [0001] α-SiAlON/IGF'in yapısını gösteren büyütülmüş Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü, (b) [0001] α-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyini gösteren büyütülmüş Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü (Beyaz üçgenler α-SiAlON kafesi içerisine giren Ce atomlarını göstermektedir)…… 283

9.19. (a) [0001] Ce-α-SiAlON/IGF'de atomik düzeyde STEM-SI-EELS çizgi analizinin nereden gerçekleştirildiğini gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü ("A" ve "B" noktaları arasındaki kesikli çizgi spektrum görüntülemenin kaydedildiği toplam mesafeye karşılık gelmektedir), şekil 9.19 (a)'da kaydedilen SI'den çıkartılan (b) Si-$L_{2,3}$ (99 eV), (c) N-K (401 eV), (d) O-K (532 eV) ve (e) Ce-$M_{5,4}$ (880 eV) kenarlarına ait EELS haritaları…….. 285

9.20. Yb katkılı sistemde [0001] β-SiAlON/IGF'ün model görüntüsü…... 287

9.21. Ce katkılı sistemde [0001] β-SiAlON/IGF'ün model görüntüsü…... 289

10.1. Yb_2O_3 ilaveli % 100 β-SiAlON fazı içeren numunenin, (a) PL spektrumu ("EX" ve "EM" sırasıyla uyarılma ve yayınım dalga boyu anlamına gelmektedir), (b) görünür ışık ve (c) UV ışık altındaki görsel görüntüleri…….. 293

10.2. CeO_2 ilaveli % 96 β-SiAlON ve % 4 α-SiAlON fazı içeren numunenin [158], (a) PL spektrumu ("EX" ve "EM" sırasıyla uyarılma ve yayınım dalga boyu anlamına gelmektedir), (b) görünür ışık ve (c) UV ışık altındaki görsel görüntüleri……... 295

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sinterlenmiş SiAlON numuneleri... 13

4.1. Fe ve Si içeren tanelerin miktarsal STEM-EDX sonuçları (Her bir element için sunulan sayısal veriler aynı özellikteki 10 adet taneden kaydedilen sonuçların ortalamasıdır)……... 33

4.2. EFTEM–3 pencere elementel haritalama analizinde kullanılan kenarların tipleri ve bu kenarlara ait elektron enerji kaybı değerleri…… 35

4.3. β-SiAlON tanelerinin miktarsal kompozisyonunu gösteren STEM-EDX analiz sonuçları…….**.....** 44

6.1. Si, Al ve Yb elementlerine ait ana ve mini elektron enerji kaybı değerleri (eV) [130]…….. 91

6.2. MLLS uygunluk yöntemi analiz sonuçları……... 118

7.1. Yb^{+2} ve Eu^{+2}'nin farklı koordinasyondaki iyonik yarıçapları [96], Yb, Eu, O ve N'un Pauling elektronegatiflik değerleri ile anyon ve katyonlar arasındaki elektronegatiflik farkı değerleri [167]…… 157

7.2. Ce^{+3}'ün farklı koordinasyondaki iyonik yarıçapları [96], Ce, O ve N'un Pauling elektronegatiflik değerleri, Ce ile O ve N arasındaki elektronegatiflik farkı değerleri [167]…….. 164

7.3. Ce ve Yb esaslı çeşitli bileşiklerdeki bağ tipleri ve bağ uzunluklarının gösterilmesi…….. 169

7.4. Sm, Yb, Ce, Ca ve Y elementlerinin altılı koordinasyonda değerliklerine bağlı olarak değişen iyonik yarıçapları [96]……. 201

7.5. Ti, Si ve Al elementlerinin değerlik ve koordinasyona bağlı olarak iyonik yarıçapları [96]…….. 208

8.1. Ce^{+3}'ün koordinasyon tipine bağlı olarak değişen iyonik yarıçap değerleri [96]…… 232

9.1. Yb, Ce ve Sm elementlerinin değerliklerine bağlı olarak iyonik yarıçapları [96]……. 259

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ADF	:	Halkasal karanlık alan
Al	:	Alüminyum
AlN	:	Alüminyum nitrür
Al_2O_3	:	Alüminyum oksit
Ar	:	Argon
B	:	Bor
BF	:	Aydınlık alan
BSE	:	Geri yansıyan elektron
C	:	Santigrat
Ca	:	Kalsiyum
CaO	:	Kalsiyum oksit
Ce	:	Seryum
CeN	:	Seryum nitrür
Ce_2O_3	:	Seryum (III) oksit
CeO_2	:	Seryum (IV) oksit
CIF	:	Kristallografik bilgi dosyaları
CL	:	Katodolüminesans
cm	:	Santimetre
CO	:	Karbon monoksit
Cr	:	Krom
Cr_2O_3	:	Krom (III) oksit
Cu	:	Bakır
C_s	:	Küresel mercek hatası
dk	:	Dakika
EDS	:	Enerji saçınım spektrometresi
EDX	:	Enerji saçınımlı X-ışını
EEL	:	Elektron enerji kaybı
EELS	:	Elektron enerji kaybı spektrometresi
EFTEM	:	Enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu
ELNES	:	Enerji kaybı kenar yakınındaki yapı
Er	:	Erbiyum

EXELFS	:	Geniş enerji kaybı detay yapısı
Eu	:	Evropiyum
EuN	:	Evropiyum nitrür
EuO	:	Evropiyum oksit
eV	:	Elektron volt
Fe	:	Demir
FEG	:	Alan yayınımlı elektron tabancası
FFT	:	Fast Fourier Transform
Fe_2O_3	:	Demir (III) oksit
g.b.	:	Göreceli birim
Gd	:	Gadolinyum
GPa	:	Gigapaskal
GPS	:	Gaz basınçlı sinterleme
HAADF	:	Yüksek açılı halkasal karanlık alan
h-BN	:	Hegzagonal bor nitrür
HRTEM	:	Yüksek ayırma güçlü geçirimli elektron mikroskobu
I	:	Şiddet
IGF	:	Tanelerarası film
IGFs	:	Tanelerarası filmler
K	:	Kelvin
keV	:	Kilo elektron volt
kV	:	Kilovolt
La	:	Lantanyum
LED	:	Işık yayan araç
LEDs	:	Işık yayan araçlar
Li	:	Lityum
Lu	:	Lutesyum
m	:	Metre
mA	:	Mili amper
MLLS	:	Çoklu liner en küçük kareler
mm	:	Milimetre
Mg	:	Magnezyum
MPa	:	Megapaskal

N	:	Azot
Ni	:	Nikel
nm	:	Nanometre
O	:	Oksijen
PL	:	Fotolüminesans
pm	:	Pikometre
Pr	:	Praseodmiyum
RGB	:	RedGreenBlue
SAED	:	Seçilmiş alan elektron difraksiyonu
SAEDP	:	Seçilmiş alan elektron difraksiyon paterni
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
Si	:	Silisyum
SI	:	Spektrum görüntüleme
SiC	:	Silisyum karbür
Si_3N_4	:	Silisyum nitrür
Sm	:	Samaryum
Sm_2O_3	:	Samaryum oksit
sn	:	Saniye
Sr	:	Stronsiyum
STEM	:	Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
Tb	:	Terbiyum
Ti	:	Titanyum
TiN	:	Titanyum nitrür
TiO_2	:	Titanyum dioksit
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
UHR	:	Yüksek ayırma gücü
UV	:	Ültraviyole
Xe	:	Ksenon
XRD	:	X-ışını difraksiyonu
W	:	Watt
WDX	:	Dalga boyu saçınımlı X-ışını
WLEDs	:	Beyaz ışık yayan araçlar
V	:	Vanadyum

VP	:	Değişken basınç
Y	:	İtriyum
YAG	:	İtriyum alüminyum garnet
Yb	:	İterbiyum
Yb_2O_3	:	İterbiyum oksit
Y_2O_3	:	İtriyum oksit
Z	:	Atom numarası
ZnS	:	Çinko sülfit
Zr	:	Zirkonyum
Å	:	Angström
α	:	Alfa
β	:	Beta
π	:	Pi
Ω	:	Ohm
γ	:	Gama
%	:	Yüzde
Θ	:	Teta
^{o}	:	Derece
e^-	:	Elektron
Δ	:	Delta
μm	:	Mikrometre

1. GİRİŞ

Üç boyutlu bir yapıya sahip olan malzeme içerisindeki bütün atomların doğrudan görüntülenmesi ve yerlerinin kimyasal olarak belirlenmesi oldukça güçlü analiz teknikleri ve araçların kullanımını gerektirmektedir [1]. Bu noktada, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), tek bir atom hassasiyetinde elektronik yapı ve elementel kompozisyon üzerinde bilgi sağlayabilecek farklı görüntüleme ve kimyasal analiz tekniklerini birlikte sunabilme özelliği göstermesi sebebiyle, atomik düzeydeki yapıların karakterizasyonu için günümüzde çok önemli cihazlar konumuna gelmiştir [2]. Aslında elektron mikroskopları üzerine odaklanmış bugünkü ilginin oluşmasında Richard Feynman'ın özellikle 1959 yılında söylediği meşhur *"Aşağıda Çok Sayıda Oda Var"* sözünün [3] etkili bir rol oynadığından bahsedilebilir. Çünkü bu söz *Nanoteknoloji Çağı*'nı önceden tahmin etmenin yanı sıra, o günkü elektron mikroskoplarının ayırma gücünün de *küçük şeyleri* görebilmek için açık bir şekilde 100 kat daha iyileştirilmesi gerektiğini öngörmektedir [2]. Bununla birlikte, elektron mikroskoplarının ayırma gücünün temel olarak görüntü oluşturan manyetik objektif merceklerden kaynaklanan *içsel küresel hatalar* tarafından kısıtlandığı ve ayrıca küresel mercek hatasının dönen bir şekilde simetrik manyetik alanlardan dolayı kaçınılmaz olduğu anlaşılmıştır [2,4]. Fakat bu konu üzerindeki Feynman'ın yorumu yine basitçe *"Neden Manyetik Alan Simetrik Olmak Zorunda?"* şeklinde olmuştur [4]. Böylece, günümüzde Feynman'ın önerdiği gibi mercek hatalarının temelde döngüsel simetrinin yuvarlak olmayan merceklerin kullanılmasıyla oluşturulan elektron-optik sistemler yardımıyla kırılması sonucunda başarılı bir şekilde düzeltildiği görülmüş ve bunun sonucunda 0,5 Å civarlarında bir ayırma gücü değerine ulaşılmasının da mümkün kılındığı açıklanmıştır [2,4–6]. Bu nedenle, elektron mikroskopi ve nano-bilimde eş zamanlı olarak ortaya çıkan bu buluşların birbirini etkilemesi, aslında bilimin farklı alanlarında atomik düzeyde *küçük şeyleri* arayan araştırmacıları farkında olmadan TEM kullanımına yöneltmiştir.

Silisyum nitrür (Si_3N_4) seramikleri sahip oldukları mükemmel mekanik özelliklerden dolayı son 40 yıl içerisinde yaygın bir şekilde yapısal mühendislik malzemeleri olarak kullanılmışlardır [7]. Ancak Si ve N atomları arasındaki güçlü

kimyasal kovalent bağlanma Si_3N_4 seramiklerinin endüstriyel boyutta üretimini olumsuz bir şekilde kısıtlamıştır [8]. Bundan dolayı bu dönem esnasındaki endüstriyel üretim sorunları ile birleşen araştırma-geliştirme (AR-GE) bilgileri önemli bir soru olan *tamamen yoğunlaşmış Si_3N_4 seramiklerinin büyük ölçeklerde fakat en düşük maliyet ile nasıl üretilebileceği* üzerine odaklanmıştır. Böylece gerçekleştirilen çok sayıdaki araştırma, en uygun yöntem olarak sinterleme sıcaklığında yoğunlaştırmayı kolaylaştıran ekstra ilaveler olarak nadir toprak element oksitlerinin kullanımını adres göstermişlerdir [9]. Bu nedenle, verilen bu bilgi göz önüne alındığında, sinterlenmiş son ürünün yapı-özellik ilişkileri üzerinde nadir toprak element oksit katkılarının etkilerini incelemek, Si_3N_4 teknolojisi için ilgi çeken bir konu haline gelmiş ve çok ayrıntılı bir şekilde farklı çalışmalarda tartışılmıştır [10–11].

Bu noktada sinterlenmiş ürünlerin son mikroyapıları değerlendirildiğinde genel bir görüş olarak, nadir toprak elementlerinin iki tanenin birleşim noktalarındaki taneler arası filmlerde (IGFs) ve üç tanenin kesiştiği amorf bölgelerde bulundukları ancak β-Si_3N_4 kristal yapısı içerisinde kesinlikle yer almadıkları kabul edilmiştir [12–13]. Ayrıca, bu görüş daha ileriye götürülerek nadir toprak element atomlarının prizmatik β-Si_3N_4 yüzeylerine tutunması hakkındaki teorik bir çalışma ile desteklenmiştir [14]. Buna göre, lantanyum (La) gibi büyük iyonik yarıçapa sahip olan nadir toprak elementleri kullanıldığında, tane-sınır bağlanma mukavemetinin zayıflamasının bir sonucu olarak, daha yüksek oda sıcaklığı tokluğunun elde edilmesine neden olan β-Si_3N_4'deki tane büyümesi mekanizmasının anlaşılmasıyla ilgili yeni bir yaklaşım sunulmuştur [14]. Nihayetinde bu yaklaşım literatürde ilk kez yıllardır eksik olan β-Si_3N_4 prizmatik yüzeylerine yakın olan IGF yapısında lantanyum (La) atomlarının atomik-ölçekte küresel mercek hatası düzeltme sistemine sahip Z (atom numarası)-kontrast taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) kullanılarak görüntülenmesi ile doğrulanmıştır [15]. Böylece, Si_3N_4 teknolojisi oldukça yeni bir terim olan *"Atomik-Seviye Mühendisliği"* ile tanışmıştır.

Daha sonraki yıllarda yeni bir akım olarak farklı araştırma grupları tarafından yürütülen çok sayıdaki araştırma, sinterlenmiş β-Si_3N_4 seramiklerinin yoğunlaştırılmasında kullanılan lântanit oksit çeşitlerine bağlı olarak nadir toprak

katkılarının özellikle IGF ve amorf/kristalin ara-yüzeylerdeki adsorpsiyonunun nasıl değiştiğini bulmayı amaçlamıştır [16–25]. Bu çalışmalardaki atomik-seviye Z-kontrast STEM görüntüleri açık bir şekilde ara-yüzeylerde nadir toprak element atomlarının kullanılan lantanit elementine bağlı olarak belirli bir atomik siteyi tercihli bir şekilde seçtiklerini göstermiştir [16–25]. Böylece, Z-kontrast STEM ile artık sinterlenmiş β-Si_3N_4 seramiklerinde oda-sıcaklığı kırılma tokluğu ve sinterleme katkılarının doğası arasındaki ilişki atomik düzeyde çok daha iyi bir şekilde anlaşılabilir düzeye ulaşmıştır. Fakat her ne kadar nadir toprak elementleri oda-sıcaklığı kırılma tokluğunun gelişimi üzerinde önemli bir role sahip olsalar da, sinterleme sonrasında cam oluşturan bu tip ilavelerin aynı zamanda sinterlenmiş β-Si_3N_4 seramiklerinin kırılma mukavemeti, sürünme performansı ve oksidasyon direnci gibi yüksek sıcaklık mekanik, termo-mekanik ve kimyasal özelliklerini son derece olumsuz bir şekilde etkilediği açıkça bilinmektedir [26–27]. Bu kötüleşmenin temel nedeni olarak, nadir toprak yoğunlaştırma ilavelerinin sinterleme kademesinde sıvı faz oluşumunu azaltabilmek amacı ile β-Si_3N_4 kristal yapısı içerisine hiçbir zaman girememesi gösterilmiştir [7–8]. Aynı zamanda, bu görüş birçok farklı nadir toprak elementi katkılı β-Si_3N_4 seramiklerinde geçekleştirilen atomik ölçekteki Z-kontrast STEM çalışmaları ile de kanıtlanmıştır [16–25]. Bu nedenle, β-Si_3N_4 seramiklerinin yüksek sıcaklık uygulamalarındaki performansını iyileştirmeye yönelik çalışmalar devam etse de [28–29], β-Si_3N_4'ün bu alandaki endüstriyel kullanımı sınırlıdır. Dolayısı ile bu problemin üstesinden gelebilmek için en kolay yollardan birisi, Si_3N_4 kristal kafes yapılarına göre kendi kafeslerine nadir toprak elementlerinin girmesine izin vererek sinterleme esnasında *kendiliğinden sıvı faz oluşumunu azaltma ve/veya yok etme mekanizması* gösteren SiAlON üretimidir.

Si_3N_4-esaslı seramik ailesinin katı çözelti üyesi olarak isimlendirilen α- ve β-SiAlON'lar, kristallografik olarak eş yapıya sahip oldukları α- ve β-Si_3N_4'den türemişlerdir [30]. Sahip oldukları üstün mekanik, termo-mekanik, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı, SiAlON seramikleri son zamanlarda birçok endüstriyel uygulama için gelecek vadeden ileri mühendislik malzemeleri olarak dikkat çekmektedirler [31]. Daha ötesinde, bu seramikler yıllardır kendi isimlerine uluslararası düzeyde konferanslar düzenlenecek kadar bilimsel olarak iyi

çalışılmış malzemelerdir [32–33]. Yapısal seramikler alanında SiAlON'ların Si_3N_4 seramikleri ile nasıl bir rekabet içerisinde olduğunu anlayabilmek için ilk olarak onların monolitik şekillerini göz önünde bulundurmamız gerekmektedir. Buna göre, β-SiAlON'lar her zaman basınç gerektirmeyen kolay sinterlenebilirlik sunmaktadırlar. Çünkü başlangıç kompozisyonunda yer alan ekstra Al_2O_3 ve/veya AlN sinterleme sıcaklığını azaltarak β-Si_3N_4 seramikleri ile karşılaştırıldığında daha kolay bir yoğunlaşma sağlamaktadır [34]. Bununla birlikte, sinterlenmiş β-SiAlON'lar iğnemsi görünüşe sahip taneler şeklinde elde edilerek, tıpkı β-Si_3N_4 seramiklerine benzer bir şekilde kendiliğinden toklaştırma mekanizması göstermektedirler [34].

Diğer taraftan, α-SiAlON'lar ise genellikle eş-eksenli tanelerden oluşan bir morfolojiye sahip olduklarından dolayı, β-SiAlON ve β-Si_3N_4'e göre daha düşük tokluk değerine sahiptirler [35]. Ancak α-SiAlON'lar farklı kristallografik yapıya sahip olduklarından β-SiAlON ve β-Si_3N_4'ün her ikisinden de daha yüksek sertlik göstermektedirler [36]. Daha ötesinde α-SiAlON'ların tokluk problemi, β-SiAlON ve β-Si_3N_4'e benzer iğnemsi şekilli uzamış α-SiAlON tanelerinin elde edilmesi ile kolay bir şekilde aşılabilmekte ve böylece aynı anda hem sert hem de tok olan üstün özellikli seramiklerin üretilmesi sağlanabilmektedir [37]. Buna göre, bu şekilde üretilen toklaştırılmış bir α-SiAlON seramiği β-Si_3N_4'den % 40 daha serttir [37]. Dolayısıyla α-Si_3N_4'ün sinterleme kararsızlığından dolayı Si_3N_4 seramiklerinde bu değeri elde etmek neredeyse imkânsızdır [37]. Daha avantajlı bir şekilde, SiAlON'ların monolitik şekilleri α-SiAlON'un sertliği ve β-SiAlON'un tokluğundan faydalanmaya olanak sağlayarak çeşitli mekanik performans uygulamaları için son ürün özellikleri kolayca ayarlanabilir α-β/SiAlON kompozitlerinin üretimini sağlamaktadır [34]. Bu noktada karşılaştığımız önemli soru ise *α- ve β-SiAlON fazlarından istenilen bu özellikleri kazanabilmek için itici gücün ne olduğudur*?

Bu sorunun temel cevabı α- ve β-Si_3N_4 yapılarından farklı olarak [38–39], nadir toprak elementlerinin α- ve β-SiAlON kafes yapıları içerisindeki davranışlarının tamamıyla anlaşılması ile ilgilidir. Daha açık bir ifadeyle, yüksek atom numaralı nadir toprak element oksitlerinin sinterleme ilavesi olarak kullanılması durumunda, Al'un Si ve N'un O ile eş zamanlı yer değiştirmesi ile

birlikte nadir toprak elementlerinin yoğun bir şekilde α-Si_3N_4 kristal yapısında absorbe edildikleri söylenmektedir [40]. Böylece sinterleme esnasında kullanılan nadir toprak element oksitlerine bağlı olarak α-$Ln_xSi_{12(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ (Ln=Nadir toprak elementleri; La, Ce, Pr ve Eu hariç) fazının kararlılığından bahsedilebilmektedir [40]. Bu absorpsiyon oluşumu, Si_3N_4 seramiklerine göre kendiliğinden nadir toprak element azaltma mekanizması yardımıyla minimum tane sınırı fazı içeren mikro-yapıların oluşması ile sonuçlanmaktadır [39]. Bu mekanizma, α-SiAlON seramiklerinin yüksek sıcaklıklarda iyi kırılma mukavemeti göstermesinin yanı sıra aynı zamanda üstün sürünme performansı ve oksidasyon direncine de sahip olmasının nedeni olarak gösterilebilir [40–43]. Daha ötesinde, nadir toprak element absorplama mekanizmasının miktarına bağlı olarak, bu şekilde gelişen mikro-yapıların Si_3N_4 seramiklerinden farklı bir şekilde saydam ve/veya yarı-saydam özelliğe sahip optik α-SiAlON seramiklerinin üretimine olanak sağladığı bilinmektedir [34,44–46]. Bu nedenle, α-SiAlON'lar Si_3N_4 seramiklerinin sahip olduğu özeliklerin çok üzerinde özellikle yüksek sıcaklıklarda istenilen mekanik ve kimyasal özellikleri birlikte taşımanın yanı sıra günümüzde ayrıca sinterlenmiş fonksiyonel seramikler olarak ta dikkat çekici malzeme konumuna gelmiştir [34,44].

Çok daha etkileyici bir şekilde, Si_3N_4 seramiklerinden farklı olarak nadir toprak elementlerinin α-SiAlON kafes yapısı içerisine absorpsiyonu, bu malzemelerin potansiyel yeni-nesil beyaz ışık yayan (LED) araçlar olarak kullanılabilmesi için lüminesans özellik sağlamaktadır [47–48]. Bu durum kesinlikle nadir toprak element katkılama elementlerinin kontrol edilebilir dalga boyları ve onların α-SiAlON kristal yapısı içerisindeki çözünürlük sınırları ile ilgili olduğu bilinmektedir [49]. Nadir toprak elementlerinin α-SiAlON kafesi içerisine absorpsiyonu, birçok uygulama alanında yeni malzemelerin gelişimi ve yapı-özellik arasındaki ilişkinin kesin olarak anlaşılabilmesi için çok önemli bir mekanizma olmasına rağmen, ancak bu mekanizma hakkında atomik seviyedeki bilgi, *örneğin α-SiAlON kristal yapısı içerisinde nadir toprak elementlerin varlığı, yeri ve miktarı,* 1978 yılında α-SiAlON'ların ilk keşfinden [36] günümüze kadar geçen süre içerisinde ne yazık ki mevcut olmamakla birlikte, ayrıca bilimsel çevrede yanıtlanması gereken bir soru olarak ta hala beklemektedir.

Sinterlenmiş yapısal β-SiAlON seramikleri durumunda yaygın bir görüş olarak literatürde gerçekleştirilen çok sayıdaki çalışma, β-SiAlON kafes yapısı içerisindeki nadir toprak elementlerinin absorpsiyonunun β-Si_3N_4'e oldukça benzer olduğunu göstermiştir [50]. Diğer bir deyişle, nadir toprak katkıları onların atomik numarasına bakılmaksızın β-SiAlON kristal yapısı içerisinde yer almazlar [50]. Bu iki yapı arasındaki tek farklılık, Si-N atomlarının β-Si_3N_4 kristal yapısı içerisinde Al-O atomlarının eş değer miktarı ile yer değiştirmesiyle β-$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ fazını oluşturmalarıdır [7,50]. Böylece β-Si_3N_4 kafesindeki bu yer değiştirme, sahip oldukları karakteristik mekanik özelliklerini koruyarak onlara ayrıca ayarlanabilir yüksek termal ve kimyasal kararlılık kazandırmaktadır [51]. Bu iyileşme esas alınarak, tamamen sinterlenmiş seramik bünyeler ile karşılaştırıldığında oldukça farklı özellik gösteren toz formundaki β-SiAlON'lar, son zamanlarda nadir toprak elementleri ile aktive edilmiş lüminesans malzemeleri için matris kafes yapıları olarak üretilmek amacıyla sentezlenmektedirler [52]. Bu şekildeki bir malzemede, evropiyum (Eu) nadir toprak katkı atomu taramalı geçirimli elektron mikroskobu yardımı ile β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal sürekli kanalları içerisinde gösterilmiştir [53]. Bununla birlikte, her ne kadar bu çalışma özellikle β-SiAlON kristal yapısındaki Eu atomlarının çözünürlüğünün düşük seviyede olduğunu bildirse de [53], aslında α-SiAlON'lara benzer kendiliğinden nadir toprak element atomlarını β-SiAlON kafesine absorplayan bir mekanizma olabilir. Ayrıca bu mekanizma belki de tamamen sinterlenmiş β-SiAlON seramiklerinin son özelliklerini önemli bir şekilde etkilemektedir. Bu nedenle, tamamen sinterlenmiş β-SiAlON seramiklerinin kafes yapıları içerisinde nadir toprak elementlerinin atomik seviyedeki davranışlarını incelemek, şimdiye kadar β-SiAlON'lar ile ilgili *inanılan yaygın bilimsel anlayışın doğru olup olmadığını* ispatlamak açısından oldukça önemli bir fırsattır.

Bununla birlikte, daha önce bahsedildiği gibi, IGF'lerin ve üçlü nokta tane sınırı fazlarının kompozisyonları ve yapıları sinterlenmiş α- ve β-SiAlON seramiklerinin oda ve yüksek sıcaklık özelliklerinin kontrol edilmesinde önemli bir role sahiptir [54–55]. Bu durum, β-Si_3N_4 seramiklerinde yapılan yüksek ayırma güçlü Z-kontrast STEM çalışmalarında [15–25] olduğu gibi benzer şekilde

α- ve β-SiAlON fazlarına ait olan prizmatik tane yüzeyleri ile IGF ve üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki geçiş bölgelerinde nadir toprak element atomlarının atomik ölçekteki düzenlenmeleri ile ilgili olabilir. Fakat sinterlenmiş α- ve β-SiAlON seramiklerinde *bu öngörüyü atomik-seviyede destekleyen* herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle nadir toprak element atomlarının α- ve β-SiAlON seramiklerinde ki IGF'lerin ve üçlü nokta tane sınırı fazlarının geçiş bölgelerinde nasıl bir bağlanma özelliklerine sahip olduğunun doğrudan tespit edilmesi, SiAlON seramikleri ile ilgilenen hem bilimsel hem de endüstriyel çevrelerde yeni malzeme tasarımı açısından yanıtlanması gereken önemli bir konudur.

Geçiş metal elementleri ve/veya geçiş metal oksitleri Si_3N_4/SiAlON esaslı seramik malzemelerin üretim sürecinde nadir toprak element oksitleri kadar tercih edilen sinterleme ilaveleri değillerdir. Çünkü üretim sıcaklığına bağlı olarak kullanılan bu tür ilaveler sinterleme tamamlandıktan sonra mikroyapıda geçiş metali içeren istenmeyen silisitler ve/veya nitrürler olarak kalabilmektedirler [50]. α-SiAlON seramiklerinin kararlılığı üzerine Fe_2O_3 ve Cr_2O_3'in etkilerini belirlemek amacı ile yapılan bir çalışmada [56], mikroyapıda yoğun bir şekilde Fe ve Cr içeren silisit oluşumları gözlemlenirken Fe ve Cr'un α-SiAlON'u kararlı kılmadıkları tespit edilmiş ve bu tip ilavelerin α-SiAlON stabilizatörleri olarak kullanılamayacakları bildirilmiştir. Bununla birlikte, gününüze kadar gelen SiAlON literatürü dikkatli bir şekilde gözden geçirildiğinde ise *geçiş metallerinin α- ve β-SiAlON içerisinde varlığını gösteren doğrudan hiçbir delilin bulunmadığı* görülmüştür. Ancak çok daha ilginç olanı aslında SiAlON'un mucitlerinden birisi olan Jack'in [7] 1976 yılında söylemiş olduğu bir cümlede gizlidir: *"Çok yakında diğer metal atomlarının SiAlON'ların yapısına girebileceği fark edilecek ve (Si, Al) (O, N)$_4$ yapısal birimleri bu malzemeleri genelleyici bir biçimde (Si, M) (O, N)$_4$ şeklinde gösterilebilecektir"*. Dolayısı ile bu noktadan hareketle, geçiş metallerinin SiAlON kristal yapıları içerisine katılıp katılamayacağının atomik ölçekte gösterilmesi, yaklaşık 35 yıl önce dolaylı olarak söylenen bir öngörünün olabilirliğini kanıtlamak açısından oldukça büyük önem arz etmektedir.

Bazen günlük hayatta fotoğraf makinesi ile elde edilen bir resim bile binlerce kelime değerinde olabilir. Bununla birlikte, kimi zaman atomik dünyadan TEM yardımıyla kaydedilen bir görüntü ise tamamıyla beklenmedik ve o ana kadar hiç düşünülmemiş bir yapının veya olayın keşfedilmesini açığa çıkartabilir [2]. Bu nedenle, hem makro hem de atomik ölçekte *"Görmek İnanmaktır"* düşüncesi ile yola çıkmak, çoğunlukla araştırmacılara yeni başlangıç noktaları sağlarken, aslında şimdiye kadar inanılan doğruların bazen de gerçek olmadığını ortaya koyabilir. Dolayısıyla tam bu noktada, yaklaşık 30 yılı aşkın bir süre önce keşfedildiği bilinen SiAlON esaslı seramik malzemelerin öncelikle üretimi ve sonrasında performanslarını etkileyen fiziksel, kimyasal, mekanik, termal ve elektriksel özellikleri üzerine çok sayıda çalışmanın gerçekleştirildiğinden bahsedilmiştir. Ancak bu özelliklerin iyi ya da kötü yönde gelişimini doğrudan etkilediği bilinen α- ve β-SiAlON fazları, birkaç nanometre kalınlığındaki taneleararası film (IGF) ve üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeylerinin yapıları hakkında TEM esaslı analitik teknikler kullanılarak atomik seviyede elde edilen bilgi sayısı ise neredeyse yok denecek kadar azdır. Bununla beraber, mevcut kaydedilmiş bu az sayıdaki verilerin doğruluğu ise teknolojinin TEM'lerin gelişimine yaptığı yeniliklerin paralelinde bütünüyle sorgulanabilir bir duruma gelmiştir. Bu nedenle, *bu tez çalışmasında SiAlON esaslı malzemelerde teknolojideki en son gelişmeleri yansıtan TEM'ler kullanılarak öncelikle atomik düzeyde α- ve β-SiAlON kafes yapılarını, IGF ve ara-yüzey özelliklerini doğrudan görüntülemek ve sonrasında bu fazların her birinin kimyasal özelliklerini atomik çözünürlükte açığa çıkartmak* hedeflenmiştir.

Bu doğrultuda tezin organizasyonuna bakıldığında, burada yapılan problem tanımlanmasından sonra, ikinci bölümde; tezin detaylı amaç ve öneminden bahsedilmektedir. Üçüncü bölümde; deneysel çalışmalarda kullanılan numune özellikleri, ilgili teknikler, yöntem ve cihazlar açıklanmıştır. Dördüncü bölümde; metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilen α-β/SiAlON seramiklerinde Fe ve Cr gibi geçiş metal element atomlarının β-SiAlON kristal yapısı içerisine girme olasılıkları araştırılmıştır. Beşinci bölümde; bir β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinde, Ti atomlarının β-SiAlON kristal yapısı içerisine girme olasılığı incelenmiştir. Altıncı bölümde; Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON ve

β-SiAlON seramikleri karakterize edilmiştir. Yedinci bölümde; ara yer ve yer alan atomların Cs-STEM'ler kullanılarak β-SiAlON kafesinde görüntülenmesi incelenmiştir. Sekizinci bölümde; Ce ara yer atomlarının Cs-STEM ile α-SiAlON kristal yapısında görüntülenmesi araştırılmıştır. Dokuzuncu bölümde; Yb ve Ce atomlarının taneleraası filmler ve ara-yüzeylerdeki bağlanma özelliklerine Cs-STEM ile incelenmiştir. Onuncu bölümde; Yb ve Ce katkılı SiAlON numunelerinin lüminesans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler atomik ölçekteki Cs-STEM sonuçları ile yapı-özellik ilişkisi açısından ilişkilendirilmiştir. Onbirinci bölümde; bu tez kapsamında SiAlON esaslı malzemelerin çeşitli TEM teknikleri ile atomik seviyede incelenmesiyle kaydedilen bütün sonuçlar genel olarak özetlenmiştir. Son olarak onikinci bölümde; geleceğe yönelik çalışmalar ve öneriler verilmiştir.

2. AMAÇ VE ÖNEM

Bu tez çalışmasının temel amacı; teknolojideki en son gelişmeleri yansıtan TEM'leri kullanarak, SiAlON esaslı malzemelerin temel mikroyapı bileşenlerini oluşturan α- ve β-SiAlON fazları, birkaç nanometre kalınlığındaki tanelerarası film (IGF) ve üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeylerinin yapılarını atomik ölçekte karakterize etmektir.

Ana kristal yapıların yabancı atomlar ile katkılanmasının değişik malzemelerin yapı-özellik ilişkileri üzerinde çok önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Fakat buradaki zorluk, katkı atomlarının miktarlarının çok düşük olması sebebiyle onların ana kafes yapıları içerisindeki pozisyonlarının atomik seviyede kesin olarak belirlenememesidir. Bu noktada, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) esaslı görüntüleme ve kimyasal analiz teknikleri ile çeşitli katı malzemeler içerisindeki bireysel atomlar kolayca tespit edebilmektedir.

SiAlON esaslı malzemelerin durumunda, temel olarak iki farklı α- ve β-SiAlON kafes tiplerinin nadir toprak element atomlarını içlerine alabilecek değişik büyüklükte ara-yer atom boşluklarını içerdiği bilinmektedir. Böylece, nadir toprak element atomlarıyla α- ve β-SiAlON kafes yapılarının katkılanması kütle halindeki SiAlON esaslı malzemelerin üstün lüminesans ve mekanik özellikler göstermesini sağlamaktadır. Ancak, günümüze kadarki eksik bilgi katkı atomlarının α- ve β-SiAlON ana kafes yapıları içerisinde hangi pozisyonlarda ve ne kadar miktarda bulunduğudur. Bu nedenle, bu tez çalışmasının amaçlarından birisi; TEM esaslı çeşitli görüntüleme ve kimyasal analiz tekniklerini kullanarak, nadir toprak element katkı atomlarının α- ve β-SiAlON kafes yapıları içerisindeki pozisyonlarının atomik ölçekte net bir şekilde gösterilmesi ve ayrıca miktarlarının da hesaplanmasıdır. Buradan elde edilecek atomik ölçekteki sonuçların öncelikle SiAlON esaslı yeni özellikte yüksek lüminesans ve mekanik özellik gösteren seramiklerin tasarım ve üretiminde farklı mühendislik yaklaşımları oluşturacağına inanılmaktadır. Sonrasında buradan kaydedilecek verilerin yalnızca SiAlON literatürüne oldukça önemli katkılar yapmayacağı, aynı zamanda malzeme biliminde katı hal fiziği ve kristal kimyası ile ilgilenen araştırmacılara da yeni kapılar açacağı beklenmektedir.

Bununla birlikte SiAlON kafes yapılarının temelde $(Si,Al)(O,N)_4$ tetrahedral yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle oluştuğu söylenebilir. Çok ilginç bir şekilde, bazı geçiş metal elementlerinin silikat veya alüminat esaslı çeşitli doğal ve sentetik malzemelerin kristal yapılarının $(Si,Al)(O)_4$ tetrahedral temel yapı birimlerinde Si veya Al ile yer değiştirdikleri bilinmektedir. Dolayısıyla bu yapısal benzerlikten hareketle, geçiş metal elementlerinin β-SiAlON kristal yapısı içerisinde yer-alan atomlar olarak bulunabileceği düşünülmüştür. Daha ötesinde, literatürde geçiş metal element atomlarını veya herhangi bir yer-alan atomu β-SiAlON kafesi içerisinde doğrudan gösteren herhangi bir TEM çalışması bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu tez çalışmasının diğer bir amacı; TEM esaslı teknikler kullanılarak yer-alan geçiş metal atomlarını β-SiAlON kafesi içerisinde atomik ölçekte doğrudan görüntülemek ve ayrıca kimyasal olarak ta belirlemektir. Buradan elde edilecek atomik ölçekteki sonuçların, SiAlON literatürüne katkı sağlamasının yanı sıra özellikle termal, elektriksel ve manyetik özellik gösteren yeni malzemelerin üretiminde de önemli mühendislik yaklaşımları getireceği tahmin edilmektedir.

Birçok malzemede tane sınırları filmi (IGF) ve ara-yüzeylerin atomik yapılarının belirlenmesi mekanik ve fonksiyonel özelliklerin anlaşılabilmesi için oldukça kritik bir işlemdir. Fakat IGF ve kristalin/amorf ara-yüzeyler içerisinde bireysel katkı atomlarını doğrudan görüntülemek ve kimyasal olarak tespit etmek, bu yapıların yalnızca birkaç nanometre kalınlığa sahip olan bölgelerde yer almaları sebebiyle son derece zordur. SiAlON esaslı seramik malzemelerde, IGF ve ara-yüzey yapılarının malzemenin özellikle tokluk ve sürünme direnci gibi özelliklerini doğrudan etkilediği bilinmektedir. Bununla birlikte, bu malzemelerde tane sınırı yapılarının tamamen amorf karakterde olduğuna inanılmaktadır. Dolayısıyla SiAlON esaslı malzemelerde günümüze kadar bireysel katkı atomlarını IGF veya ara-yüzeylerde doğrudan veya kimyasal olarak atomik ölçekte gösteren bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenlerle, tez çalışmasının son amacı; teknolojideki en son gelişmeleri yansıtan TEM'lerin kullanılması yardımıyla bireysel katkı atomlarının IGF veya ara-yüzeylerde doğrudan veya kimyasal olarak atomik ölçekte gösterilmesi olarak açıklanabilir. Buradan elde

edilecek sonuçların, ileride yüksek sıcaklık performansı gösteren SiAlON esaslı malzemelerin geliştirilmesinde etkin rol oynayacağı düşünülmektedir.

Ayrıca bu tez çalışmasının genelinde ana kafes (α- ve β-SiAlON) ve tane sınırı (IGF ve ara-yüzey) yapıları içerisindeki katkı atomlarından elde edilecek atomik ölçekteki deneysel verilerin ileride bu yapılar hakkında gerçekleştirilecek teorik çalışmalara ışık tutacağı beklenmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Numuneler

Bu tez çalışmasında, temel olarak MDA İleri Teknoloji Seramikleri (Eskişehir-TÜRKİYE) tarafından patentli [57] özel bir kompozisyonda üretilen tamamıyla yoğunlaşmış SiAlON esaslı seramik malzemeler atomik düzeyde incelenmişlerdir. Burada kullanılan numunelerin öncelikle kompozisyonel tasarımı, sonrasında başlangıç kompozisyonlarındaki oksit ve nitrür esaslı hammaddelerin özellikleri ve ağırlıkça yüzde miktarları, süreç parametreleri ve yoğunlaştırma yöntemiyle ilgili oldukça detaylı bilgilere referans [57]'den kolaylıkla ulaşılabilmektedir. Bununla birlikte, tez çalışmasında incelenen numuneler, yalnızca kompozisyonlarında kullanılan sinterleme ile ikincil takviye faz ilavelerinin isimleri ve nihai üründe α- ve β-SiAlON fazlarını içerip içermedikleri göz önünde bulundurularak çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sinterlenmiş SiAlON numuneleri.

Numune numarası	Sinterleme ilavesi	İkincil takviye faz ilavesi	İçerdiği SiAlON fazları	
			α	β
1	$Y_2O_3 + Sm_2O_3 + CaO$	-	✓	✓
2	Y_2O_3	TiN	-	✓
3	Yb_2O_3	-	✓	✓
4	Yb_2O_3	-	-	✓
5	CeO_2	-	✓	✓
6	$Yb_2O_3 + CeO_2$	-	✓	✓

Çizelge 3.1'de verilen tamamıyla yoğunlaşmış SiAlON numunelerinin yanı sıra, ayrıca toz halinde bulunan iterbiyum nadir toprak element oksidi (Yb_2O_3) referans malzeme olarak kullanılmak üzere incelenmiştir.

3.2. X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile Faz Analizi

Atomik ölçekte mikroskopi çalışmaları öncesinde sinterlenmiş SiAlON malzemelerinin mikroyapılarında gelişen fazlar hakkında bir ön bilgiye ulaşmak için X-ışını difraksiyon (XRD) analizi kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, sinterlenmiş SiAlON numuneleri mikroyapıdaki muhtemel kristalin fazların yönlenme etkilerinden kaçınmak için öncelikle halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Sonrasında, toz homojenliğini sağlamak üzere 63 μm'lik elekten geçirilen SiAlON numuneleri, X-ışını difraktometresinden kaynaklı cihazsal sapmaları da görebilmek amacıyla ağırlıkça % 20 oranında bir içsel standart olarak kullanılan metalik Si tozu ile karıştırılmıştır. Daha sonra, toz karışımları Rigaku Rint 2000 marka ve model X-ışınları difraktometresinde 40 kV hızlandırma voltajı ve 40 mA akım uygulanarak üretilen Cu-$K_{\alpha 1}$ (1,54056 Å) karakteristik X-ışını radyasyonu ile $2\Theta=0{,}02^{o}$ genişliğindeki bir adımı 1 sn bekleyerek $5\text{-}90^{o}$ arasındaki bütün kırınım açılarının taranması sonucunda karakterize edilmiştir. Bununla birlikte, mikroyapıda oluşan α- ve β-SiAlON fazları arasındaki oran, α-SiAlON için (102) ve (210) düzlemlerinden toplanan kırınım pik şiddetleri ile β-SiAlON için (101) ve (210) düzlemlerinden elde edilen kırınım pik şiddetleri değerlerinin kullanılması yardımıyla aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır [58].

$$I_{\beta}/(I_{\alpha} + I_{\beta}) = 1 / \{1 + K[(1/W_{\beta})-1]\} \quad (3.1)$$

Bu formülde, I_{α} ve I_{β} sırasıyla α- ve β-SiAlON fazlarından kaydedilen şiddet değerlerini, W_{β}; β-SiAlON'un ağırlık kesrini ve K ($=K_{\alpha}/K_{\beta}$) ise sırasıyla aşağıdaki 3.2 ve 3.3 denklemlerindeki sabitlerden elde edilen bir birleşik orantı sabitidir.

$$I_{\beta} = K_{\beta} \text{ X } W_{\beta} \quad (3.2)$$

$$I_{\alpha} = K_{\alpha} \text{ X } W_{\alpha} \quad (3.3)$$

Buna göre, $\beta_{(101)}$-$\alpha_{(102)}$ ve $\beta_{(210)}$-$\alpha_{(210)}$ kırınımları için K değeri sırasıyla 0,518 ve 0,544 olarak verilmiştir.

3.3. Mikroskopi için Numune Hazırlama

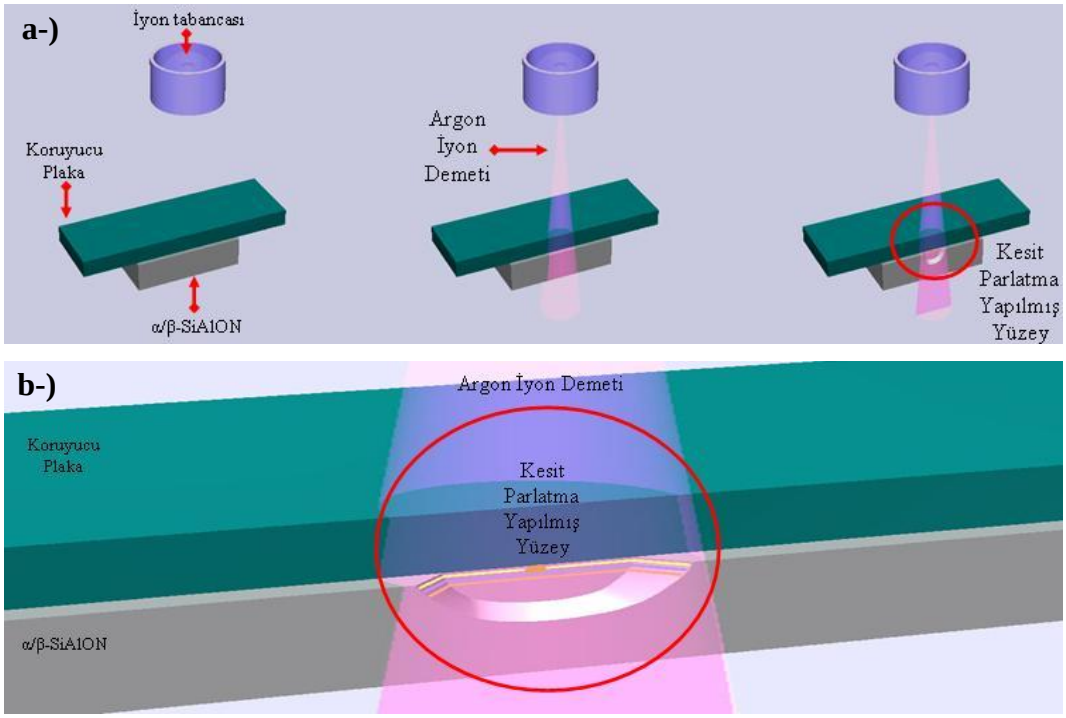
Bu tez çalışmasında mikroskopi için kullanılan numune hazırlama işlemleri aşağıdaki şekilde iki alt ana başlık altında toplanabilmektir.

- ✓ Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri için numune hazırlama
- ✓ Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) incelemeleri için numune hazırlama

3.3.1. SEM incelemeleri için numune hazırlama

Yoğun kütle halinde üretilen sinterlenmiş SiAlON malzemelerinden öncelikle bütün numuneyi temsil edecek şekilde Buehler Isomet 1000/11–2180 marka ve model hassas kesme cihazı kullanılarak uygun boyuta indirilmiş karakteristik parçalar elde edilmiştir. Sonrasında, bu parçalar kesme işleminden sonra gerçekleştirilecek manüel veya otomatik bir parlatma işlemi esnasında numunelerin kolay bir şekilde tutulabilmesi ve üzerlerine homojen bir kuvvetin uygulanabilmesi amacıyla, polimer esaslı reçineler kullanılarak *soğuk* ve ayrıca iletken bakalit toz ile Struers Labopress 3 marka ve model cihaz yardımıyla da *sıcak* kalıplama işlemleri yapılmıştır. Kalıplanmış numuneler daha sonra, kesme işlemi esnasında yüzeylerinde oluşan çizikler ve çeşitli kesme hatalarını ortadan kaldırmak için Struers Tegrapol-25 marka ve model otomatik parlatma cihazında sırasıyla kabadan inceye doğru sıralanmış aşındırıcı diskler ve süspansiyonlar kullanılarak parlatılmışlardır. Son olarak, parlatılan numunelerin yüzeyleri ultrasonik banyoda temizlenip kurulandıktan sonra SEM incelemeleri için hazır hale getirilmiştir.

Ayrıca bu tez çalışmasında, sinterlenmiş numuneler yalnızca hassas kesme cihazında (Buehler Isomet) 10x10x2 mm ebatlarında kesildikten sonra, yukarıda bahsedilen geleneksel numune hazırlama (kaba kesme, kalıba alma ve parlatma) yöntemlerinden farklı olarak şekil 3.1 (a-b)'de gösterildiği gibi Ar iyonlarının yardımı ile Jeol SM-09010 marka ve model kesit parlatma cihazı kullanılarak SEM incelemeleri için hazırlanmışlardır. Kesit parlatma yöntemi ile ilgili detaylı bilgiye referans [59]'dan ulaşılabilir.

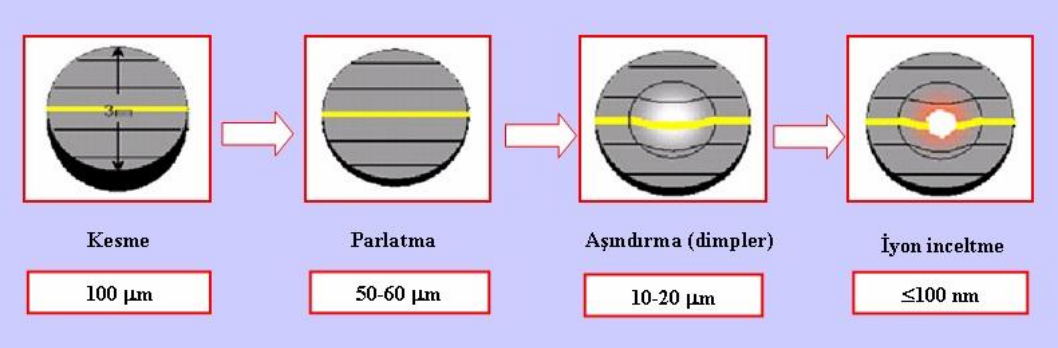


Şekil 3.1. (a) Kesit parlatma işleminin kademeleri, **(b)** kesit parlatma yapılmış yüzeyin detaylı görüntüsü [60].

3.3.2. TEM incelemeleri için numune hazırlama

Sinterlenmiş SiAlON numunelerden öncelikle Buehler Isomet 1000/11–2180 marka ve model hassas kesme cihazı kullanılarak yaklaşık ≅ 500 μm kalınlığında bütün numuneyi temsil eden karakteristik parçalar alınmıştır. Sonrasında, kesilen numuneler SiC zımpara kâğıtları yardımıyla aşındırılarak yaklaşık ≅ 100 μm kalınlığa ulaşılana kadar inceltilmişlerdir. Daha sonra, South Bay Technology–380 marka ve model ultrasonik disk kesici ile bu malzemeler 3 mm çapında kesilerek dairesel şekilli numuneler elde edilmiştir. 3 mm çapında ve yaklaşık ≅ 100 μm kalınlığındaki dairesel SiAlON seramikler sonrasında tripod tekniği kullanılarak 30, 15, 9, 6, 3, 1 ve 0,5 μm boyutlarında aşındırıcı taneler içeren özel parlatma filmleri ile yaklaşık ≅ 50–60 μm kalınlık değerleri elde edilene kadar tekrar inceltilmişlerdir. Yaklaşık ≅ 50–60 μm inceliğe ulaşan numuneler South Bay Technology–515 CE marka ve model dimpler ismindeki bir cihaz ile numune yüzeyinin dönen bir disk ve eş zamanlı olarak uygulanan süspansiyonlar yardımıyla aşındırılması suretiyle yaklaşık ≅ 10–20 μm

kalınlık değerlerine kadar inceltilmişlerdir. Son olarak, yaklaşık ≅ 10–20 μm kalınlığındaki numuneler Leica Microsystems EM RES 101 marka ve model iyon inceltme cihazını kullanarak, değişik hızlandırma voltajlarında elde edilen Ar iyon demetinin çeşitli açılarda numune üzerine gönderilmesi sonucunda yüzeyden atomların kopartılması ile gerçekleşen bir aşındırma işlemi ile elektron transparan (≤100 nm) oluncaya kadar inceltilmişlerdir. En sonunda, elektron transparan numuneler yine aynı iyon inceltme cihazı içerisinde TEM incelemeleri esnasında seramiklerin genellikle yalıtkan doğalarından kaynaklı şarjlaşma problemini en az düzeye indirmek için birkaç nanometre kalınlığında ince bir karbon film ile kaplanmışlardır. Şekil 3.2'de TEM için şematik numune hazırlama kademeleri ile birlikte her bir kademe için hedeflenen kalınlıklar görülebilmektedir.



Şekil 3.2. TEM için şematik numune hazırlama kademeleri ve her bir kademe için hedeflenen kalınlık değerleri [60].

Toz halinde bulunan numunelerin TEM incelemeleri için hazırlanması, sinterlenmiş SiAlON seramiklerinin numune hazırlama işleminden oldukça farklılık göstermektedir. Bu tez çalışmasında, toz şeklindeki Yb_2O_3'den alınan numuneler ilk önce isopropil alkol ile karıştırılarak bir süspansiyon elde edilmektedir. Daha sonra, elde edilen süspansiyonun homojenliğini artırmak için süspansiyon yaklaşık olarak 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmaktadır. En sonunda, çok iyi bir şekilde karışmış süspansiyondan pipet yardımıyla alınan damlalar 3 mm çapında karbon destek filmli bir bakır gritin üzerine damlatılarak toz şeklindeki numuneler TEM incelemeleri için hazır hale getirilmektedir.

3.4. SEM Teknikleri ile Karakterizasyon

TEM incelemeleri öncesinde, SiAlON seramiklerin mikroyapısında bulunan α, β, tanelerarası ikincil ve takviye fazlarının dağılımlarını tespit etmek ve ilgili fazların kimyasal kompozisyonları hakkında genel bir fikre sahip olabilmek için geleneksel numune hazırlama ve kesit parlatma yapılmış SiAlON esaslı malzemeler, Oxford Instruments 7430 marka ve model enerji saçınımlı X-ışını (EDX) ve Oxford Instruments INCA Wave marka ve model dalga boyu saçınımlı X-ışını (WDX) spektrometreleri ilaveli alan yayınımlı elektron tabancası (FEG)'na sahip maksimum 30 kV hızlandırma voltajında çalıştırılabilen Zeiss Supra 50 VP marka ve model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile değişken basınç (VP) modunda genellikle geri yansıyan elektron (BSE) görüntüleme ve EDX kimyasal analiz tekniklerini kullanarak incelenmişlerdir.

SEM'de VP altında çalışmak, numune yüzeyinin herhangi bir iletken malzemeyle kaplanmasını gerektirmediğinden dolayı, özellikle BSE görüntüleme esnasında kaplamadan kaynaklanan kontrast kaybını önlemenin yanısıra, çoğunlukla EDX ile gerçekleştirilen nokta kimyasal analizi esnasında numunede mevcut olan elementlerin karakteristik X-ışını çizgileri ile kaplama malzemesine ait karakteristik X-ışını çizgilerinin çakışmasını da engellemektedir. Daha ötesinde, sistemde hala çakışan karakteristik X-ışınları var ise bu durumda WDX kimyasal analizi kullanılarak bu pikler kolay bir şekilde ayırt edilmişlerdir.

Bununla birlikte eğer WDX analizi gerçekleştirilecekse, geleneksel numune hazırlama yöntemi ile hazırlanmış SiAlON numuneleri özel bir SEM numune tutucusuna yerleştirilerek, Leica Microsystems EM RES 101 marka ve model iyon inceltme cihazı içerisinde veya Leica Microsystems EM MED 020 yüksek vakum kaplama sistemi ile yalnızca birkaç nanometre kalınlığında kaplanmak suretiyle yüzey iletkenlikleri sağlanmıştır.

SEM esaslı görüntüleme ve kimyasal analiz teknikleri hakkında detaylı bilgiye referans [61]'den ulaşılabilir.

3.5. TEM Teknikleri ile Karakterizasyon

Elektron transparan SiAlON numunelerini atomik ölçekte inceleyebilmek için değişik özellikte TEM cihazları ve teknikleri kullanılmıştır.

SiAlON seramiklerinin öncelikle nano ölçekte genel mikroyapı incelemeleri, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Elektron Mikroskopları Laboratuarı'na kurulmuş 200 kV hızlandırma voltajında çalıştırılan Fischione 3000 marka ve model taramalı geçirimli elektron mikroskobu-yüksek açılı halkasal karanlık alan (STEM-HAADF) detektörü, Gatan^{TM} STEM Pack marka ve model STEM halkasal karanlık alan/aydınlık alan (ADF/BF) detektörleri, Gatan^{TM} GIF Tridiem marka ve model enerji filtresi ile birlikte elektron enerji kaybı spektrometresi (EELS) ve Jeol JED 2300T marka ve model EDX spektrometresine sahip Jeol 2100F marka ve model analitik aksesuarlarla donatılmış FEG-TEM yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Jeol 2100F'in nokta görüntüsündeki ayırma gücü 0,19 nm'dir [62].

SiAlON seramiklerinin sonrasında atomik ölçekte görüntülenmesi ve kimyasal analizlerinin çoğunluğu, Amerika Birleşik Devletleri'nin Tennessee eyaletinde yer alan Oak Ridge Ulusal Laboratuarı Malzeme Bilimi Bölümü Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM) Grubu'ndaki 300 kV hızlandırma voltajında çalıştırılan Nion marka küresel mercek hatası (Cs)-düzeltme sistemi ve Gatan^{TM} Enfina marka ve model yüksek ayırma güçlü EELS spektrometresi ile donatılmış VG-HB603U marka ve model özel olarak üretilmiş STEM ile yapılmıştır. Bu özel STEM'in 300 kV'da UHR modunda <112> zon ekseni boyunca silisyumdan kaydedilmiş nokta görüntüsündeki ayırma gücünün 0,78 Å olduğu bildirilmiştir [2,4]. Bununla birlikte, SiAlON numunelerinden bazıları yine Oak Ridge Ulusal Laboratuarı ShaRe Elektron Demeti Mikrokarakterizasyon Merkezi bünyesinde bulunan 300 kV hızlandırma voltajında çalıştırılan CEOS marka mercek hatası düzeltme sistemi ve Gatan^{TM} GIF Quantum marka ve model enerji filtresi-EELS spektrometresi ile donatılmış FEI Titan S 80–300 marka ve model, ayrıca Japonya'nın başkenti Tokyo'da bulunan Jeol Ltd. Merkezi'ndeki 200 kV hızlandırma voltajında çalıştırılan Cs-düzeltme sistemi ve Gatan^{TM} GIF Quantum marka ve model enerji filtresi-

EELS spektrometresi ile donatılmış JEM ARM 200F marka ve model FEG-TEM'lerin STEM detektörleri kullanılarak UHR modunda incelenmişlerdir. Her iki mikroskobunda STEM UHR modundaki nokta görüntü ayırma güçlerinin 78 pm civarında olduğu açıklanmıştır [63–64].

Bu tez çalışmasında kullanılan TEM esaslı görüntüleme, kimyasal analiz ve difraksiyon teknikleri ayrıca aşağıda belirtilmiştir.

- ✓ Geçirimli elektron mikroskobu aydınlık alan (TEM-BF) görüntüleme
- ✓ Yüksek ayırma güçlü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleme
- ✓ Enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu (EFTEM) görüntüleme
- ✓ Enerji filtreli geçirimli elektron mikroskobu spektrum görüntüleme (EFTEM-SI)
- ✓ Taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) atom numarası (Z) kontrastı görüntüleme
- ✓ Taramalı geçirimli elektron mikroskobu-yüksek ayırma güçlü (STEM-UHR) atom numarası (Z) kontrastı görüntüleme
- ✓ Taramalı geçirimli elektron mikroskobu aydınlık alan (STEM-BF) görüntüleme
- ✓ Taramalı geçirimli elektron mikroskobu spektrum görüntüleme (STEM-SI)
- ✓ STEM modunda EDX nokta kimyasal analizi
- ✓ STEM modunda EDX çizgi kimyasal analizi
- ✓ STEM modunda EDX elementel haritalama ile kimyasal analiz
- ✓ EFTEM–3 pencere elementel haritalama ile kimyasal analiz
- ✓ EFTEM-SI-EELS elementel haritalama ile kimyasal analiz
- ✓ EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritalama ile kimyasal analiz
- ✓ EFTEM-SI-EELS niceleyici elementel haritalama ile kimyasal analiz
- ✓ STEM modunda EELS nokta kimyasal analizi
- ✓ STEM-SI-EELS elementel haritalama ile kimyasal analiz
- ✓ STEM-SI-EELS çizgi kimyasal analizi
- ✓ STEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritalama ile kimyasal analiz
- ✓ Seçilmiş alan elektron difraksiyonu (SAED)

Yukarıda bahsedilen TEM esaslı teknikler ile ilgili detaylı bilgilere referans [65–68]'den ulaşılabilir.

3.6. TEM Veri Analizi için Kullanılan Çeşitli Programlar

Atomik düzeyde TEM incelemeleri öncesinde α- ve β-SiAlON'un kristal yapısını daha iyi anlayabilmek için teorik model kafes görüntüleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu teorik çalışmalarda α- ve β-SiAlON'un kristal yapısını kolay bir şekilde ortaya koyabilmek için öncelikle kristallografik bilgi dosyaları (CIF) sayesinde atomik pozisyonları iyi bir şekilde bilinen α- ve β-Si_3N_4'ün kristal yapı modellerinden faydalanılmıştır [69–72]. Çünkü α- ve β-SiAlON'un α- ve β-Si_3N_4 ile aynı kristal yapı özelliklerine sahip katı çözeltiler olduğu bilinmektedir [7,36,73]. Bu nedenle α- ve β-Si_3N_4'ün birim hücresinde bulunan atomların özel pozisyonları esas alınarak VESTA ve Jmol programlarının [74–75] kullanılması ile teorik model kafes görüntüleme çalışmaları yapılmıştır.

β-SiAlON, taneleraası film (IGF) ve ara-yüzey yapılarını açıklamak için elde edilen atomik ölçekteki Z-kontrast STEM görüntülerinde, atomların ADF görüntü şiddetleri ve atomlar arasındaki mesafeler ayrıca ImageJ yazılımı [76] yardımı ile ölçülmüştür.

Elde edilen yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntülerinde küresel mercek hataları ve/veya elektron demeti oluşturan mercekleri sınırlayan açıklılardan (difraksiyon hataları) kaynaklanan hataları ortadan kaldırmak için HREM Research Inc. firması tarafından geliştirilmiş Maksimum Entropi Yöntemi (MEM) veya Richardson-Lucy algoritmalarının (RLA) esas alındığı DeConvHAADF isimli bir program [77] kullanılmıştır.

β-SiAlON'un [0001] düşük zon ekseni boyunca kinematik teorik seçilmiş alan elektron difraksiyon patern (SAEDP) simülasyonu internet elektron mikroskopi uygulamaları programı (WebEMAPS) [78] yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

3.7. Fotolüminesans Ölçümü

Nadir toprak element oksitleri katkılı sinterlenmiş SiAlON numunelerinin uyarılma ve dalga boyu ölçümleri bir katı numune tutucusu yardımıyla Perkin Elmer marka LS55 model fosforesans spektrofotometre cihazında hızlandırma kaynağı olarak 150 W bir ksenon (Xe) lamba kullanarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle numunelerin 200–900 nm dalga boyu aralığındaki ön-tarama fotolüminesans ölçümlerinden kaydedilen sonuçlara göre her bir numune için maksimum şiddetteki uyarılma dalga boyu değerleri tespit edilmiştir. Sonrasında, bu dalga boyu değerlerinde SiAlON numunelerinin tekrar uyarılması ile her bir numune için karakteristik olan yayınım dalga boyu değerleri fotolüminesans spektrumları üzerinde belirlenmiştir.

4. GEÇİŞ METAL ELEMENTLERİNİN (Fe ve Cr) β-SiAlON KRİSTAL YAPISI İÇERİSİNE GİRME OLASILIĞININ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (TEM) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

4.1. Giriş

SiAlON seramikleri sahip oldukları olağanüstü mekanik özellikler, üstün termal kararlılık, yüksek sürünme direnci ve iyi oksidasyon/korozyon performansından dolayı son zamanlarda gelecek vadeden mühendislik malzemeleri olarak artan bir ilgi çekmektedir [43,79]. SiAlON'lardan istenilen bütün bu özelliklerin temelde iki farklı polimorf (α-SiAlON ve β-SiAlON) ve ikincil fazlardan oluşan mikroyapının değiştirilmesi ile kontrol edilebileceği bilinmektedir [43,79]. Birçok alkali, toprak alkali ve nadir toprak elementlerinin yaygın bir şekilde α-SiAlON kristal yapısı içerisine girdikleri bilinirken [36,80], bu elementlerin hiçbirinin β-SiAlON'da bulunmadıkları söylenmektedir [7,43]. Buna karşılık, son zamanlarda Eu^{+2} ve Ce^{+3} gibi nadir toprak iyonlarının β-SiAlON kristal yapısına girebileceklerini gösteren çalışmalar ile bu düşüncenin değiştiği görülmektedir [53,81]. Daha ötesinde, Li^{+}, Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi alkali ve toprak alkali iyonlarında β-SiAlON kafesi içerisine katılabileceklerinden bahsedilmiştir [82].

Geçiş metal oksitleri (Cr_2O_3 ve Fe_2O_3) sinterlenmiş SiAlON seramiklerinin üretiminde α-SiAlON fazını kararlı kılmak amacı ile yoğunlaştırma ilaveleri olarak kullanılmışlardır [56,83]. Fakat Cr_2O_3 ve Fe_2O_3'in α-SiAlON fazını kararlı kılmadığı gözlemlenmiştir [56,83]. İlave olarak, Cr- ve Fe-silisit fazlarının oluşumu kaydedilmiş, fakat Cr ve Fe'in β-SiAlON yapısına girebileceği hakkında herhangi bir bilgiden bahsedilmemiştir [56,83]. Diğer taraftan, Fe_2O_3 içeren uçucu küllerden ve kömür üstü killerinden β-SiAlON tozunun üretilmesine yönelik gerçekleştirilen birkaç çalışmada [84–85], enerji saçınımlı X-ışını (EDX) spektrometresi ilaveli taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılması ile fiber ve küresel şekilli β-SiAlON tanelerinin kimyasal kompozisyonlarında Fe gözlemlenmiştir [84–85]. Fakat SEM-EDX analizi kalın numunelerde büyük elektron demeti genişlemesinden dolayı güvenilir değildir [61]. Bunun bir sonucu

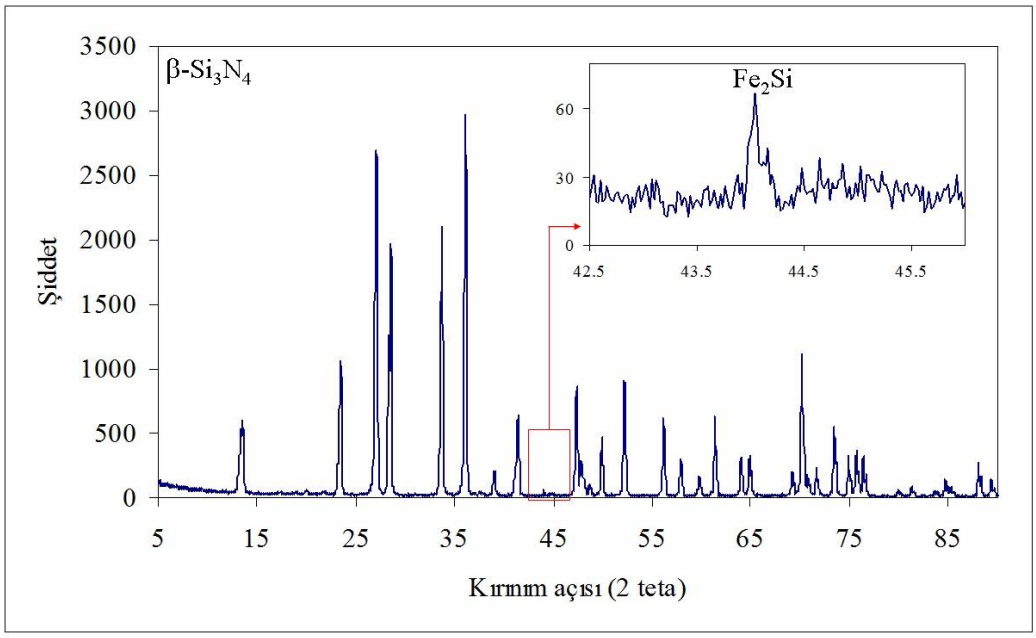
olarak, bu çalışmalarda [84–85] Fe'in β-SiAlON yapısı içerisine girdiği hakkında doğrudan bir iddia bulunmamaktadır. Aynı zamanda, Fe içeren kilden üretilmiş β-SiAlON ile ilgili bir Mössbauer spektroskopi çalışması Fe'in β-SiAlON yapısında olmadığını açıklamıştır [86]. Daha ötesinde, β-SiAlON yapısında Cr'un bulunması ile ilgili kaydedilmiş herhangi bir veri şu ana kadar mevcut değildir.

Bu nedenle, tezin bu bölümünün amacı Fe ve Cr içeren β-Si_3N_4 başlangıç tozlarının kullanımı ile üretilmiş bir SiAlON malzemesinde daha güvenilir TEM tekniklerinin kullanılması ile β-SiAlON yapısı içerisine geçiş metallerinin (Cr ve Fe) girme olasılığının incelenmesidir.

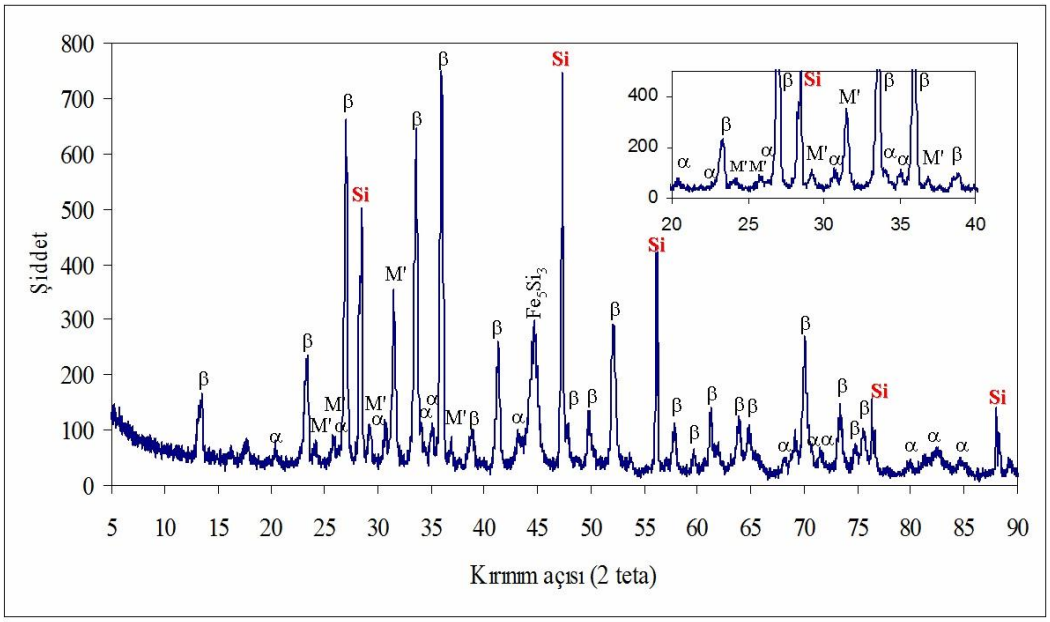
4.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Tez çalışmasının bu bölümünde TEM incelemeleri gerçekleştirilen SiAlON seramikleri, Si_3N_4 ve AlN temel başlangıç tozları ile birlikte itriyum oksit (Y_2O_3), samaryum oksit (Sm_2O_3) ve kalsiyum oksit (CaO) çoklu katyon yoğunlaştırma ilaveleri ile gaz basınçlı sinterleme fırınında 22 bar azot atmosferi altında 1940 ^{o}C'de 1 saat sinterlenmiş malzemelerdir. SiAlON seramiklerinin üretim yöntemi ve kompozisyonu hakkında çok daha detaylı bilgiye daha önce gerçekleştirilen çalışmalardan ulaşılabilir [57,87]. Buradaki tek fark, yüksek saflıktaki α-Si_3N_4 yerine daha ucuz maliyetli SiAlON seramiklerini üretebilmek için geçiş metal element (başlıca Fe ve Cr) safsızlıklarını içeren daha az saflıktaki β-Si_3N_4 tozunun kullanılmış olmasıdır. Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'e ait toz X-ışını kırınım (XRD) grafiği şekil 4.1'de verilmiştir. Burada, ana fazın β-Si_3N_4 olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, şekil 4.1'in içerisindeki $42,5^{o}$–$45,5^{o}$ arasını detaylı bir şekilde gösteren XRD verisi incelendiğinde ise safsızlık olarak Fe_2Si-demir silisit bileşiğinin β-Si_3N_4 tozunda yer aldığı gözlemlenmiştir. β-Si_3N_4 tozu içerisindeki Fe ve Cr'un birlikteki toplam miktarının ise ağırlıkça % 1 civarında olduğu bildirilmiştir [87]. Arşimet prensibi ile sinterleme sonrasında neredeyse tam yoğunluğa (% 99,5) ulaştığı belirlenen SiAlON bünyelerin toz XRD sonuçları şekil 4.2'de gösterilmiştir. Buna göre, başlangıç β-Si_3N_4 tozunun α- ve β-SiAlON fazlarına dönüştüğü belirlenmiştir. α:β oranı ise 8:92 olarak

hesaplanmıştır. Aynı zamanda, ikincil fazlar olarak melilit ($M'=Ln_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$) ve demir silisit ($Fe_5Si_3$) oluştuğu tespit edilmiştir.

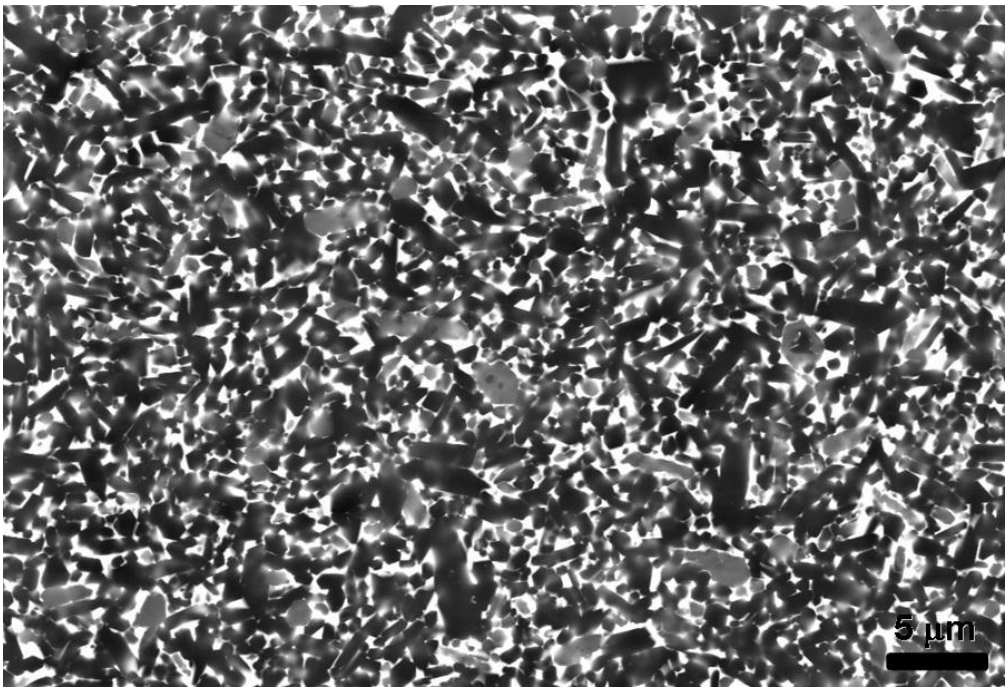


Şekil 4.1. Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den elde edilen toz XRD grafiği (içerideki küçük XRD verisi kırmızı renkli kutu ile işaretlenmiş 42,5°–45,5° arasının detaylı gösterimidir).



Şekil 4.2. Sinterleme sonrasında SiAlON bünyelerden elde edilen toz XRD grafiği (içerideki küçük XRD verisi kırmızı renkli kutu ile işaretlenmiş 20°–40° arasının detaylı gösterimidir).

Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilen α-β/SiAlON seramiklerinin TEM incelemeleri öncesinde malzemeyi mikro-ölçekte tanıyabilmek için kesit parlatma yöntemi kullanılarak hazırlanmış numune, geri yansıyan elektron (BSE) görüntüleme tekniği yardımıyla değişken basınç (VP) altında taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Buna göre, α-β/SiAlON seramiklerinin genel mikroyapısı şekil 4.3'de gösterilmiştir.

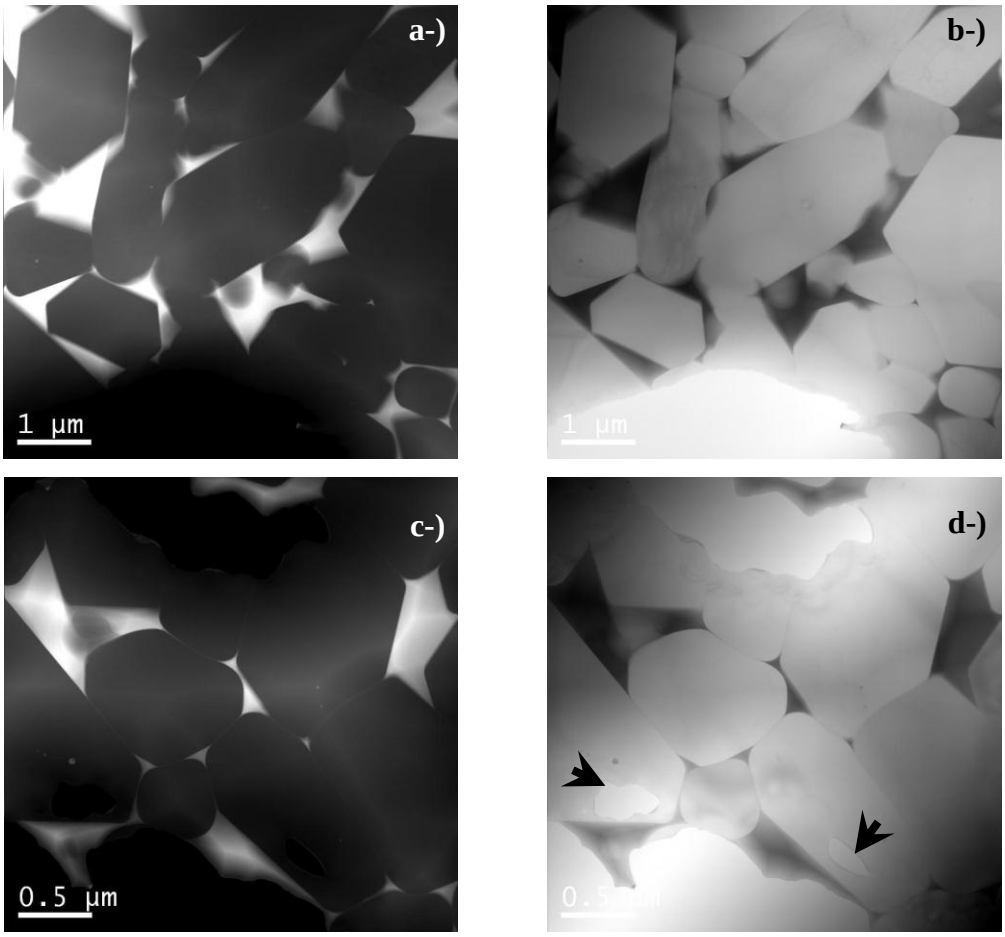


Şekil 4.3. Metalik safsızlık içeren α-β/SiAlON seramiğinin değişken basınç (VP) altında taramalı elektron mikroskobu-geri yansıyan elektron (SEM-BSE) görüntüsü.

Şekil 4.3'de verilen SEM-BSE görüntüsü incelendiğinde, gri ve siyah renkte görülen çubuksu ve hekzagonal şekilli tanelerin sırasıyla α- ve β-SiAlON fazlarına ve beyaz renkte görülen bölgelerin ise üçlü nokta tane sınırı ikincil fazları veya demir silisit (Fe_5Si_3) fazına ait olabileceği düşünülmüştür. Çünkü SEM-BSE görüntülemede, yüksek atom numarasına sahip nadir toprak element veya geçiş metal elementlerini içeren fazlar çok daha fazla BSE saçınımı göstermelerinden dolayı [61] mikroyapıdaki diğer fazlara göre daha açık bir kontrast seviyesinde görülmeleri gerekmektedir. Ancak SEM-BSE görüntülemede her nekadar atom numarası (Z) kontrastı baskın mekanizma olsada, SEM'de

1 μm'den daha kalın bir numune incelendiğinden dolayı numune içerisindeki kalınlık farkından veya üçüncü boyutta bulunan fazların etkisiyle oluşabilecek ekstra BSE saçınımı mikroyapıdaki mevcut fazların olması gerekenden daha beyaz olarak görülmesine neden olabilir. Bu nedenle, SEM'deki kalınlık etkisi sebebi ile ortaya çıkan olumsuzlukları gidermek için metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilmiş α-β/SiAlON seramiklerinden elektron transparan numuneler hazırlanmış ve çeşitli geçirimli elektron mikroskobu (TEM) esaslı teknikler yardımı ile incelenmişlerdir.

Bu amaç doğrultusunda metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilen α-β/SiAlON seramiklerinin genel mikroyapısını gösteren taramalı geçirimli elektron mikroskobu-yüksek açılı halkasal karanlık alan ve aydınlık alan (STEM-HAADF ve STEM-BF) görüntüleri şekil 4.4 (a-d)'de verilmiştir.

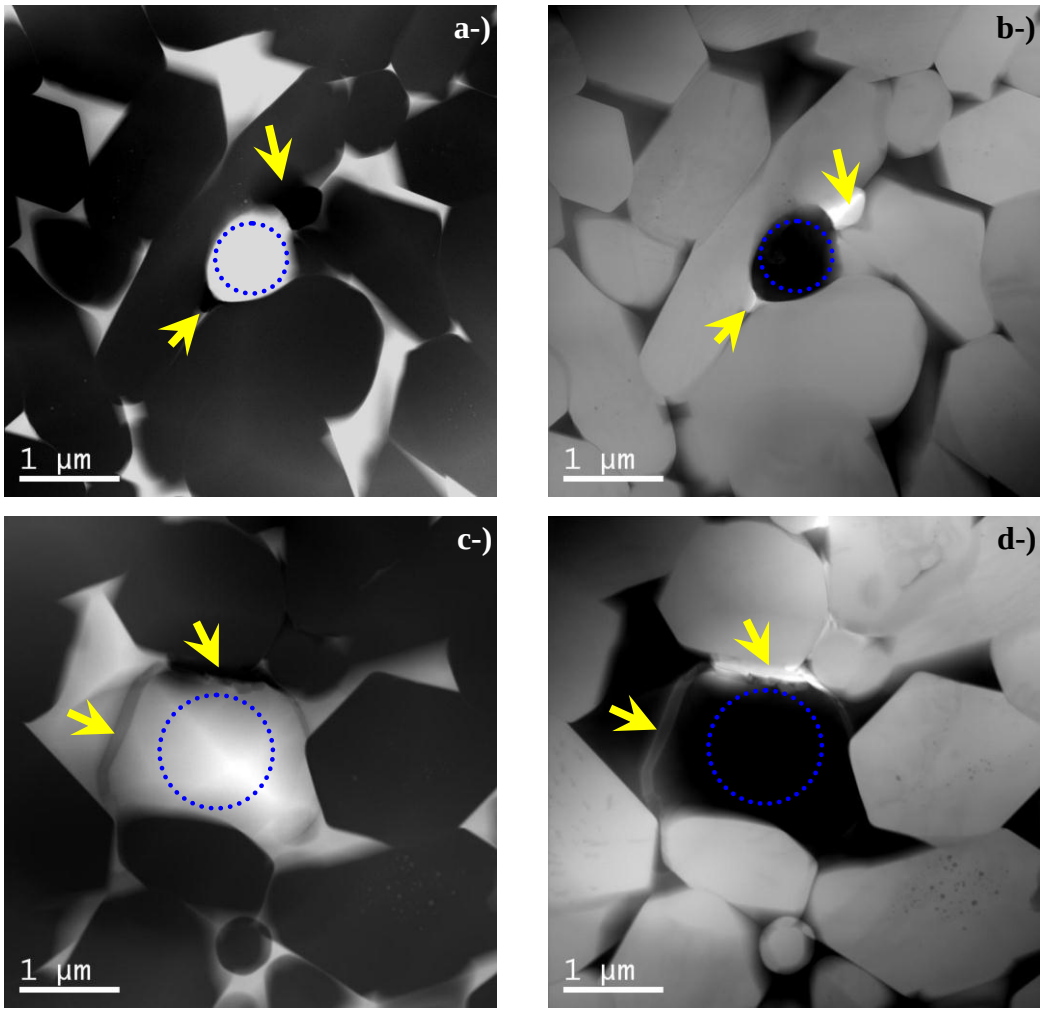


Şekil 4.4. Metalik safsızlık içeren α-β/SiAlON seramiklerinden elde edilen, **(a ve c)** STEM-HAADF, **(b ve d)** STEM-BF görüntüleri.

Şekil 4.4 (a ve c)'deki STEM-HAADF görüntüleri incelendiğinde, siyah olarak görülen bölgelerin β-SiAlON, beyaz olarak görülen bölgelerin ise kristalin melilit ($M'=Ln_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$) veya amorf karakterdeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazları olduğu nitel olarak söylenebilmektedir. Çünkü β-SiAlON'un atom numarasının, bu çalışmada sinterleme ilavesi olarak kullanılan Y, Sm, Ca gibi yüksek atom numarasına sahip olan elementlerin Si, Al, O ve N ile birlikte başlangıç β-Si_3N_4 tozundan gelen Fe ve Cr gibi geçiş metal elementleriyle birleşerek oluşturacağı bir üçlü nokta tane sınırı ikincil fazının atom numarasından daha küçük olacağı bilinmektedir. Dolayısıyla numune içerisinde yüksek atom numarasına sahip olan bölgelerdeki yüksek açıda elastik olmayarak saçılan elektronlar ile elastik olarak saçılan elektronlar arasındaki şiddet farkı daha yüksek olacağından dolayı [88], bu bölgeler Z-kontrast mekanizması sebebiyle beyaz olarak görülmekte ve kristalin melilit ($M'=Ln_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$) veya amorf karakterdeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazları olarak tanımlanabilmektedirler. Şekil 4.4 (b ve d)'de ise STEM-BF görüntüleri ise yüksek açıda elastik olmayan elektronların tersine, numune yüzeyinden taranarak herhangi bir şekilde enerjilerini kaybetmeden direkt olarak geçen elektronların görüntülenmesi sonucunda elde edilmektedirler [2,4]. Bu nedenle, STEM-HAADF görüntülerinden farklı olarak STEM-BF görüntülerinde difraksiyon kontrastının baskın olduğu zıt bir kontrast meydana gelmektedir [2,4]. Şekil 4.4 (a-d)'de sunulan STEM-HAADF ve STEM-BF görüntülerinin birlikte değerlendirilmesi durumunda, mikro yapıdaki detayların çok daha kesin bir şekilde tespit edilebileceği görülmektedir. Örneğin, şekil 4.4 (d)'de ok ile gösterilen β-SiAlON tanelerinin içerisinde, numune hazırlama aşamalarından kaynaklanan boşlukların bulunduğu açık bir şekilde fark edilebilmektedir. Oysaki aynı bölgenin STEM-HAADF görüntüsüne (şekil 4.4 (c)) bakıldığında ise bu boşlukların daha az belirgin olduğu gözlemlenmektedir. Buradan hareketle genel mikroyapı analizinde STEM-HAADF ve STEM-BF görüntülerinin eş zamanlı olarak kaydedilmesinin oldukça önemli avantajlar sunduğu anlaşılmıştır. Böylece, β-SiAlON tanelerinin içerisinde görülen boşluklu bölgelerin yardımıyla aslında elektron transparan numunelerde hacimsel etkinin neredeyse yok kabul edilebileceğinden bahsedilebilmektedir. Nitekim şekil 4.4 (a ve c)'de verilen

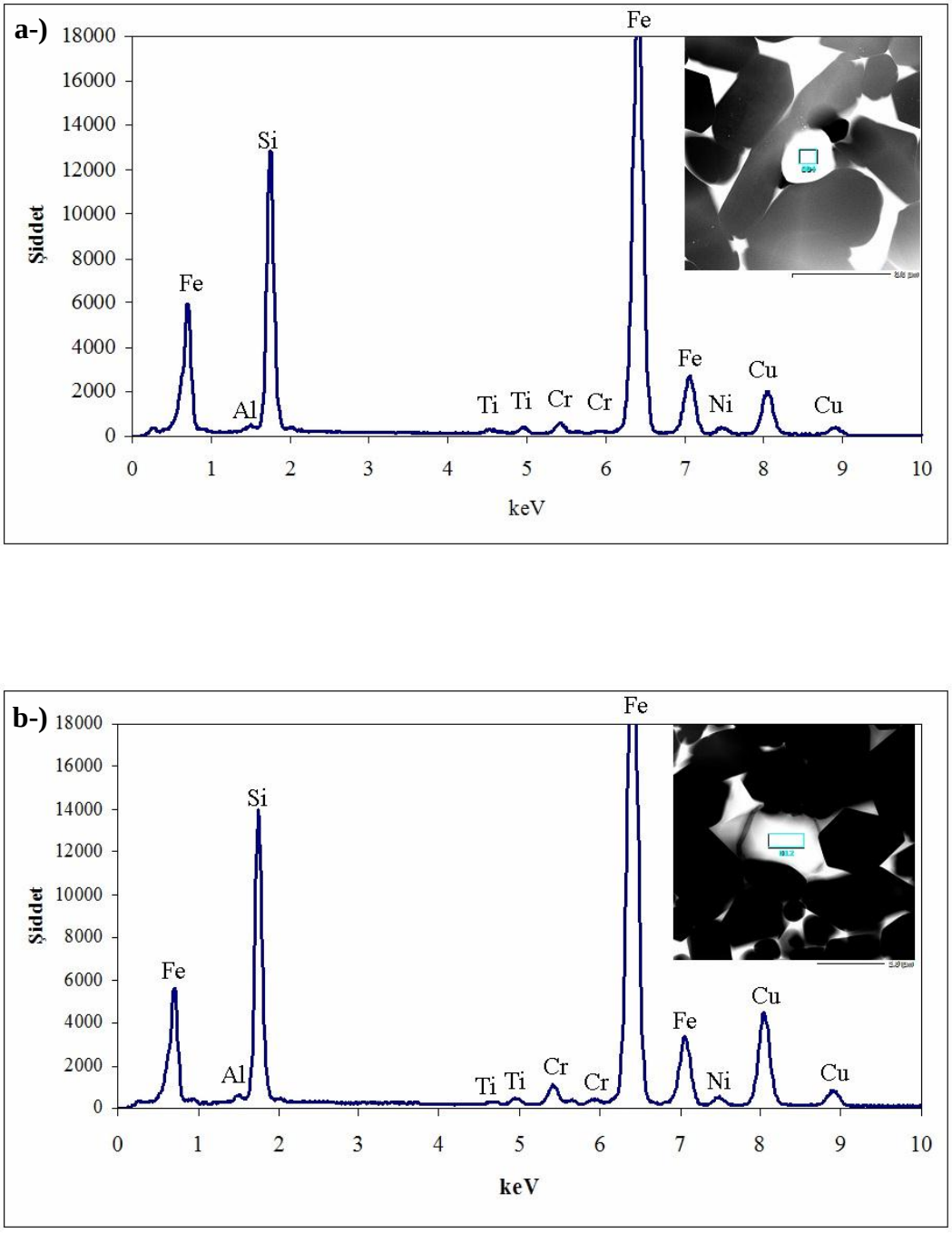
STEM-HAADF görüntülerinde, şekil 4.3'de sunulan SEM-BSE görüntüsündeki gibi gri olarak görülen ve α-SiAlON olduğu düşünülen tanelerin gözlemlenmediği tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonucun, şekil 4.2'deki sinterlenmiş α-β/SiAlON numunesinin XRD verilerine dayanarak hesaplanan 8:92 oranındaki α:β faz oranı ile de oldukça uyumlu olduğu söylenebilmektedir.

Bununla birlikte, şekil 4.2'deki XRD analizine göre ikincil fazlar olarak tespit edilen Fe_5Si_3-demir silisitlerin mikroyapı içerisindeki dağılımlarını belirleyebilmek için α-β/SiAlON numunesinin farklı bölgelerinden kaydedilen STEM-HAADF ve STEM-BF görüntüleri şekil 4.5 (a-d)'de gösterilmiştir.

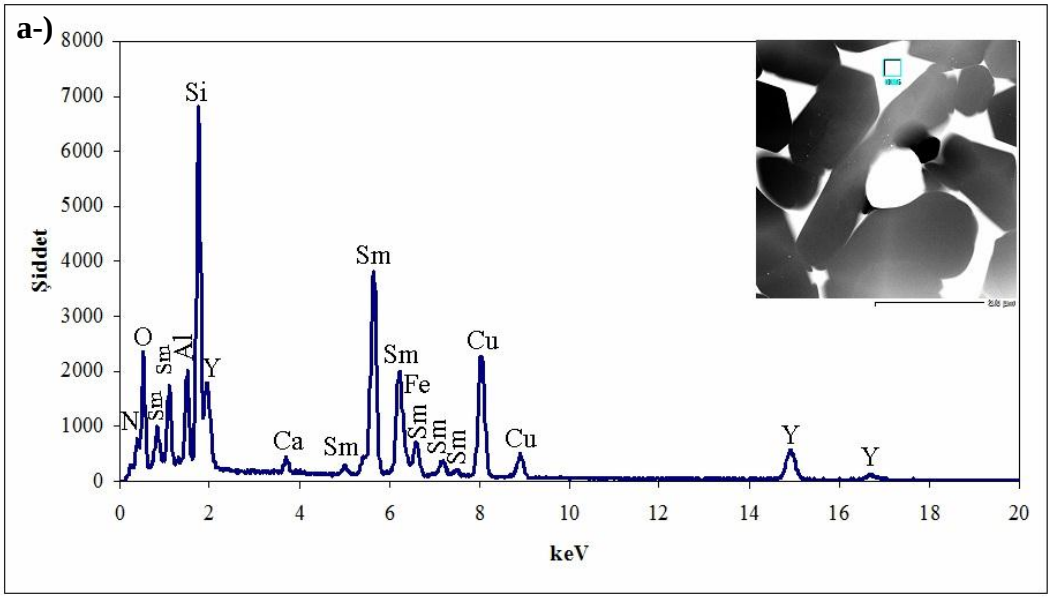


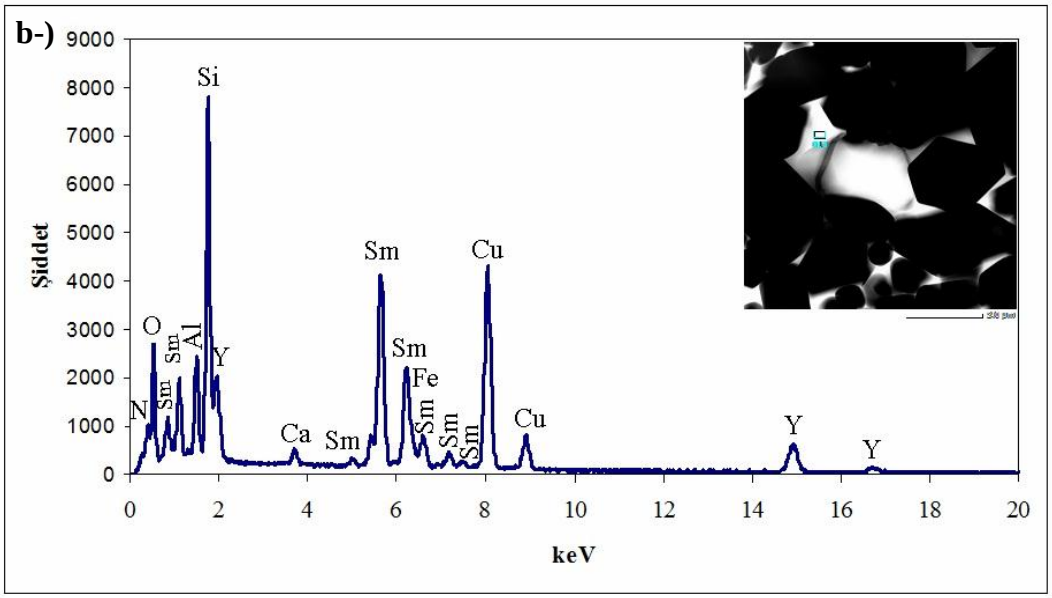
Şekil 4.5. Metalik safsızlık içeren α-β/SiAlON seramiklerindeki Fe_5Si_3-demir silisit ikincil fazları olduğu düşünülen bölgelerin, **(a ve c)** STEM-HAADF, **(b ve d)** STEM-BF görüntüleri.

Şekil 4.5 (a-d)'de verilen STEM-HAADF ve STEM-BF görüntüleri incelendiğinde, kristalin melilit veya amorf karakterdeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının morfolojik özelliklerinden farklı olarak mavi kesikli çizgi ile gösterilen daireler içerisinde kalan bölgelerde beyaz görünümlü ancak boyutları ≅ 500 nm-2 μm arasında değişen yeni tipte fazların bulunduğu görülebilmektedir. Çok daha ilginç bir şekilde, bu fazların etrafında sarı renkli oklar ile gösterilen noktalarda nano ölçekli boşlukların ve mikro çatlakların oluştuğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu fazların Fe_5Si_3-demir silisit fazlarına ait olması oldukça muhtemeldir. Çünkü literatürde Fe_5Si_3'ün termal genleşme katsayısının Si_3N_4'e göre altı kat daha fazla olduğu bildirilmiştir [89]. Böylece, sinterleme prosesi esnasında bir sıvı faz olarak oluşan Fe_5Si_3, sonrasında soğuyup katılaştığı zaman matrisi oluşturan β-SiAlON fazına göre termal genleşme katsayısı farklılıklarından dolayı çok daha fazla bir şekilde küçülme davranışı gösterip mikroyapı içerisinde büyük miktarda atık gerilmelerin oluşumuna neden olacaktır [89]. Daha sonrasında bu gerilmelerin serbest kalması sonucunda şekil 4.5 (a-d)'de görülen nano boyutlu boşluklar ve mikro çatlakların ortaya çıktığı düşünülebilir. Düşük kalitede silikon tozunu kullanarak silisyum nitrür üretimine yönelik gerçekleştirilen bir çalışmada [89], Fe-Si fazı olduğu söylenen tanenin civarından kaydedilmiş TEM-BF görüntüsünde benzer boşluklar ve çatlakların tespit edilmesi, şekil 4.5 (a-d)'deki bu fazların Fe_5Si_3-demir silisit olmasını oldukça muhtemel kılmaktadır. Ancak, bu bölgelerin kristalin melilit veya amorf karakterde bulunan üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarına mı yoksa bu fazlardan tamamen farklı özellikteki Fe_5Si_3-demir silisit gibi yeni bir faza mı ait olduğunu söylemek, sadece STEM esaslı HAADF ve BF görüntüleme tekniklerinin yardımı ile oldukça zordur. Bu nedenle, şekil 4.5 (a-d)'de kesikli çizgiyle gösterilen mavi renkli daireler içerisindeki fazların kesin kompozisyonunu belirleyebilmek için yüksek uzamsal (spatial) çözünürlük sağlayan STEM modunda enerji saçınımlı X-ışını (EDX) kimyasal analizi [65] gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6 (a-b)'de sadece morfolojiye bakarak Fe_5Si_3-demir silisit fazı olduğu düşünülen bölgelerden, şekil 4.7 (a-b)'de ise kristalin/amorf üçlü nokta tane sınırı ikincil fazı olduğu düşünülen bölgelerden toplanan EDX sinyallerine ait spektrumlar verilmiştir.



Şekil 4.6. **(a-b)** Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den GPS yöntemi ile sinterlenmiş α-β/SiAlON seramiklerinde Fe_5Si_3-demir silisit fazı olduğu düşünülen bölgelerden STEM modunda kaydedilmiş EDX spektrumları (Her bir EDX spektrumunun içerisindeki HAADF görüntüleri üzerinde işaretlenen bölgeler analizin nereden gerçekleştirildiğini göstermektedir).





Şekil 4.7. **(a-b)** Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den GPS yöntemi ile sinterlenmiş α-β/SiAlON seramiklerinde kristalin/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları olduğu düşünülen bölgelerden STEM modunda kaydedilmiş EDX spektrumları (Her bir EDX spektrumunun içerisindeki HAADF görüntüleri üzerinde işaretlenen bölgeler analizin nereden gerçekleştirildiğini göstermektedir).

Şekil 4.6 (a-b)'de sunulan EDX spektrumlarına bakıldığında, şekil 4.5 (a ve c)'deki STEM-HAADF görüntülerinde beyaz kontrastta görülen fakat morfolojik olarak üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarından farklı olan bölgelerin temel olarak Fe ve Si elementlerini ve çok az miktarda da Cr, Ni, Ti ve Al elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, başlangıç tozunda metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den gelen Fe'in sinterleme esnasında ortamdaki Si ile reaksiyonu sonucu yeni bir ikincil faz olarak demir silisitleri oluşturduğunu [56] ve Cr, Ni, Ti ve Al elementlerinin de demir silisitlerin yapısında safsızlıklar olarak bulunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, temelde demir silisit olduğu belirlenen fazlardan Cliff-Lorimer standartsız miktar belirleme yöntemi [65] kullanılarak elde edilen miktarsal sonuçlar ayrıca çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Fe ve Si içeren tanelerin miktarsal STEM-EDX sonuçları (Her bir element için sunulan sayısal veriler aynı özellikteki 10 adet taneden kaydedilen sonuçların ortalamasıdır).

Element	Kullanılan X-ışını çizgisi	Atomca % miktar
Fe	K	**64,06 ± 0,05**
Si	K	**32,37 ± 0,02**
Cr	K	1,38 ± 0,12
Ni	K	1,01 ± 0,19
Ti	K	0,48 ± 0,31
Al	K	0,70 ± 0,29
Toplam		100,00

Çizelge 4.1 incelendiğinde, Fe ve Si'un atomca % miktarlarının şekil 4.2'de XRD analizi ile tespit edilen Fe_5Si_3-demir silisit fazındaki Fe ve Si'un sırasıyla % 62,50 ve % 37,50 oranlarında olması gereken atomca % teorik miktarlarına oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçla birlikte, başlangıç tozu olarak kullanılan β-Si_3N_4'den gelen metalik safsızlıkların sinterleme

sonrasında boyutları yalnızca birkaç mikron civarında olan Fe_5Si_3-demir silisit fazının kimyasal bileşimde yer aldıkları söylenebilmektedir.

Şekil 4.7 (a-b)'de verilen EDX spektrumları incelendiğinde, şekil 4.5 (a ve c)'deki STEM-HAADF görüntülerinde yine beyaz kontrastta görülen ve genellikle β-SiAlON taneleri arasında kalmış olan bölgelerin Y, Sm, Ca, Fe, Si, Al, O ve N elementlerinden oluşan bir kimyasal kompozisyona sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu nedenle, elde edilen EDX kimyasal analiz verileri, incelenen bölgelerin kristalin melilit veya amorf karakterde bulunan üçlü nokta tane sınırı ikincil fazları olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, üçlü nokta tane sınırı fazlarından kaydedilen EDX sonuçları, yüksek saflıkta α-Si_3N_4 başlangıç tozu kullanılarak üretilen α-β/SiAlON seramiklerinin mikroyapısal incelemeleri üzerine gerçekleştirilen daha önceki bir çalışmada [90], üçlü Y-Sm-Ca sinterleme ilavelerinin hepsinin birlikte kristalin melilit ve/veya amorf karakterdeki üçlü nokta tane sınırı fazlarının kompozisyonlarında belirlenmesiyle büyük benzerlik göstermektedir. Burada çok daha ilginç olan nokta ise sinterleme sonrasında demirin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının kompozisyonunda gerçekten yer alıp almadığının belirlenmesidir. Çünkü şekil 4.6 (a-b)'de sunulan EDX spektrumlarına tekrar dikkatli bir şekilde bakıldığında, Fe-K_α (6398 eV) ve Sm-L_β (6200 eV)'ya ait olan karakteristik X-ışınları çizgilerinin birbirine çok yakın oldukları görülmektedir. Dolayısıyla, tez çalışmasının bu bölümünde kullanılan EDX sisteminin 143 eV ölçülen pik ayırma gücüne [91] sahip olduğunun bilinmesi sebebiyle, sadece STEM-EDX analizi kullanılarak bu soruya tatmin edici bir yanıt bulmanın oldukça güç olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, Fe'i üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunda tespit edebilmek için elementlerin düşük enerji seviyelerindeki sinyallerini toplamaya izin veren enerji filtreli (EF) TEM ve elektron enerji kaybı spektroskopi (EELS) [66–68] esaslı tekniklerin kullanılması gerektiği görülmüştür.

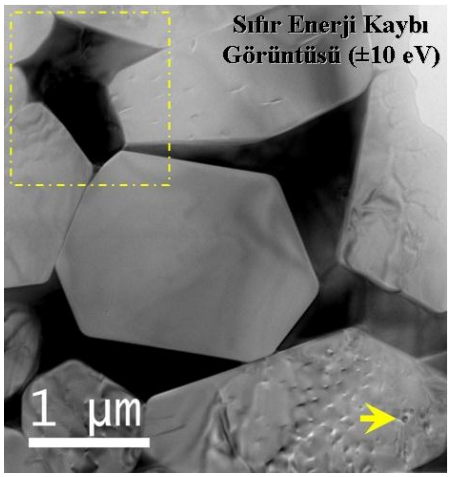
Bu amaç doğrultusunda EFTEM–3 pencere elementel haritalama [66–68] analizinde kullanılacak kenarların tipleri ve bu kenarlara ait elektron enerji kaybı değerleri çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. EFTEM–3 pencere elementel haritalama analizinde kullanılan kenarların tipleri ve bu kenarlara ait elektron enerji kaybı değerleri.

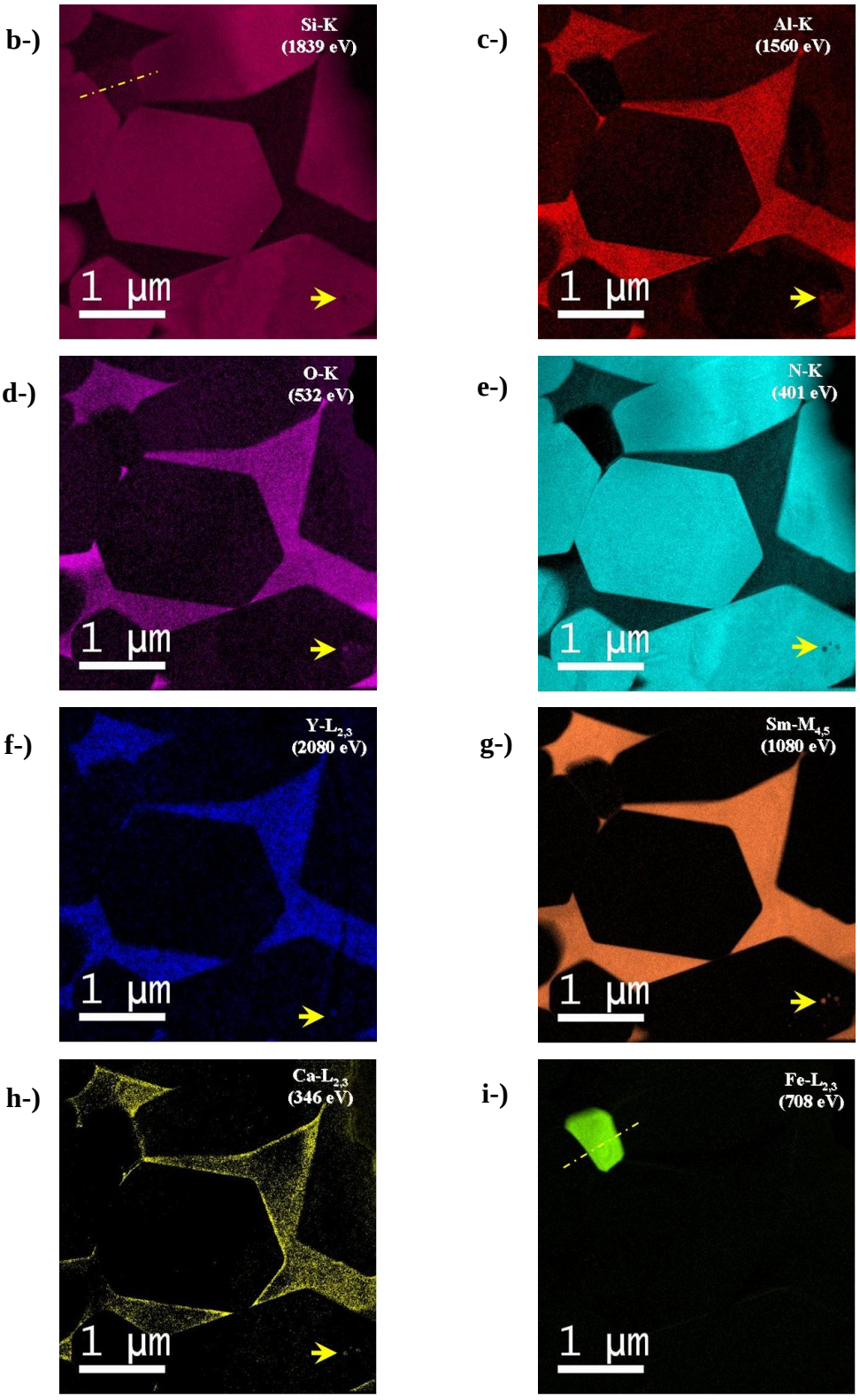
Kenar Tipi	Elektron Enerji Kaybı Değeri (eV)
Ca-$L_{2,3}$	346
N-K	401
O-K	532
Fe-$L_{2,3}$	708
Sm-$M_{4,5}$	1080
Al-K	1560
Si-K	1839
Y-$L_{2,3}$	2080

Çizelge 4.2'de sunulan kenar tipleri ve her bir kenara ait elektron enerji kaybı değerleri, ayrıca kenarlar arasında herhangi bir çakışma olmaması kriteri dikkate alınarak seçilmiştir. Buna göre, metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilen α-β/SiAlON seramiklerinin genel mikroyapısı EFTEM–3 pencere elementel haritalama tekniği kullanılarak şekil 4.8 (a-i)'de gösterilmiştir.

a-)

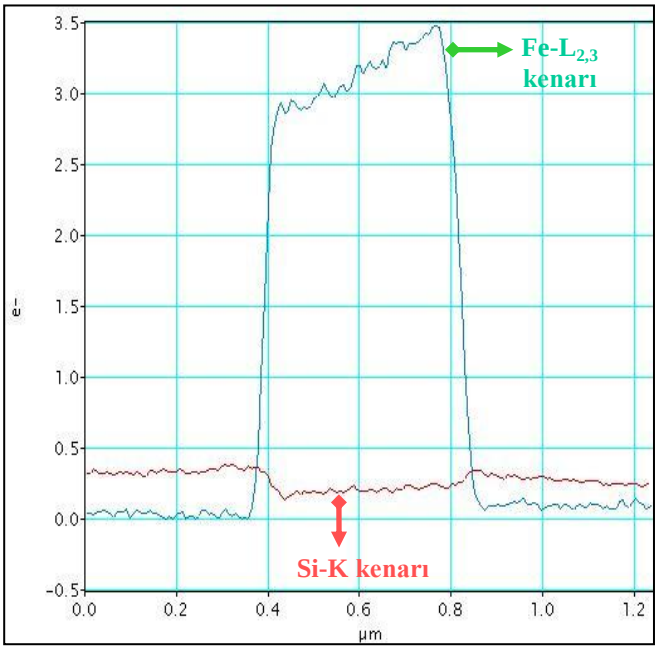


Şekil 4.8. (a) Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilen α-β/SiAlON seramiklerinin EFTEM sıfır enerji kaybı görüntüsü.



Şekil 4.8. (Devamı) (b) Si-K (1839 eV), **(c)** Al-K (1560 eV), **(d)** O-K (532 eV), **(e)** N-K (401 eV), **(f)** Y-$L_{2,3}$ (2080 eV), **(g)** Sm-$M_{4,5}$ (1080 eV), **(h)** Ca-$L_{2,3}$ (346 eV) ve **(i)** Fe-$L_{2,3}$ (708 eV) kenarlarına ait EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçları.

Şekil 4.8 (a-i)'de verilen EFTEM–3 pencere elementel haritalarına bakıldığında, Y, Sm, Ca, Al ve O elementlerinin ağırlıklı olarak kristalin veya amorf karakterde bulunabilen üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının kompozisyonlarında yer aldığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, şekil 4.7 (a-b)'deki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarından kaydedilen EDX spektrumlarındaki verileri tamamen doğrular niteliktedir. Bununla birlikte, Si ve N elementlerinin şiddetlerinin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından ziyade SiAlON tanelerinde çok daha fazla olduğu görülebilmektedir. Şekil 4.8 (a)'daki EFTEM sıfır enerji kaybı görüntüsü üzerinde sarı kesikli çizgi ile gösterilen alan incelendiğinde, bu bölgenin ilk bakışta üçlü nokta tane sınırı ikincil fazına ait olabileceği söylenebilir. Ancak şekil 4.8 (b ve i)'deki sırasıyla Si-K (1839 eV) ve Fe-$L_{2,3}$ (708 eV) kenarlarına ait haritalara bakıldığında ise bu bölgenin aslında sadece üçlü nokta tane sınırı ikincil fazına ait olmadığı ve Fe ile Si'ca zengin muhtemelen Fe_5Si_3-demir silisit ikincil fazının da bu bölgede olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Daha ötesinde, şekil 4.8 (b ve i)'de sarı renkli kesikli çizgi boyunca Si-K ve Fe-$L_{2,3}$ kenarlarına ait haritalardan kaydedilen görüntü şiddet profilleri karşılaştırmalı olarak şekil 4.9'da gösterilmiştir.

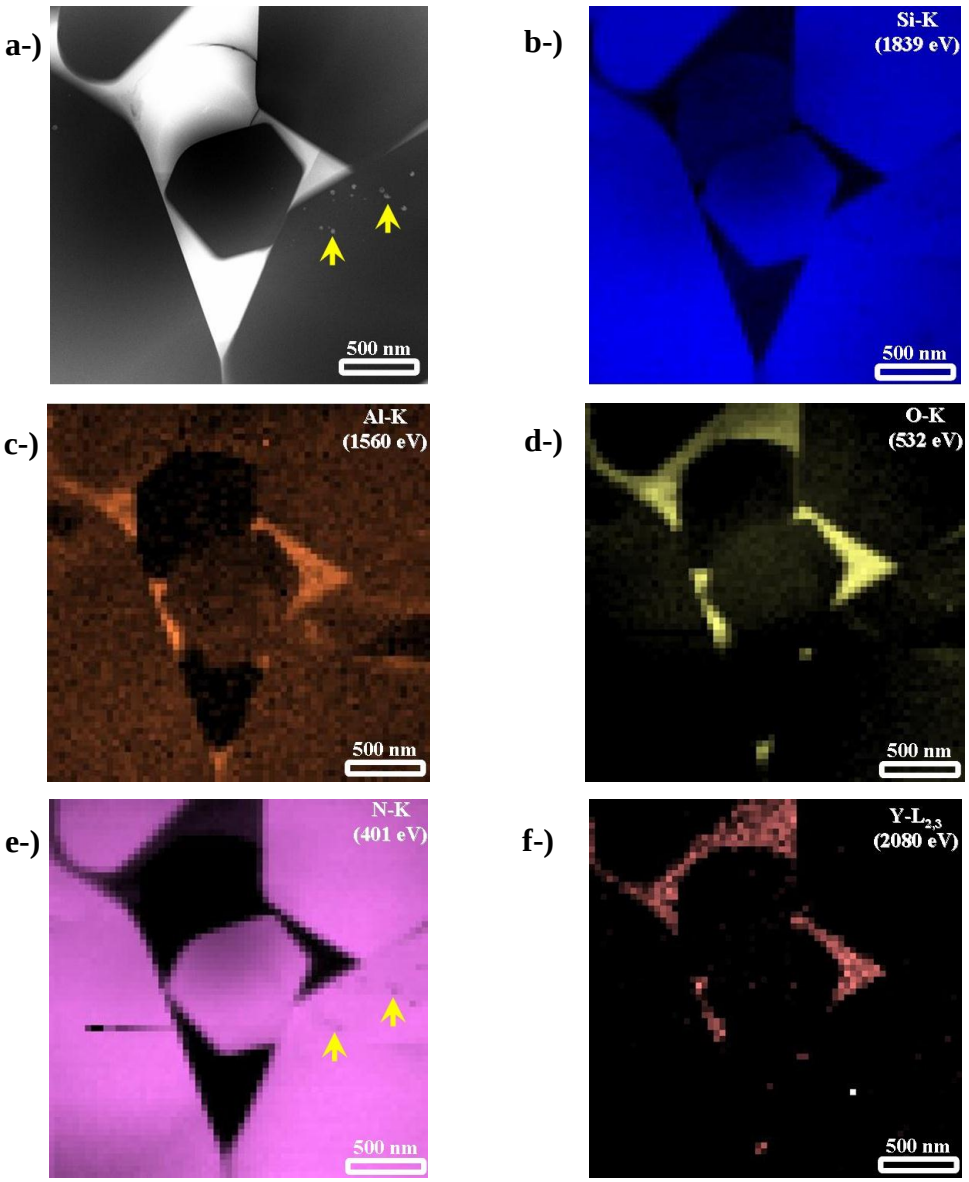


Şekil 4.9. Şekil 4.8 (b ve i)'de sarı renkli kesikli çizgi boyunca Si-K ve Fe-$L_{2,3}$ kenarlarına ait haritalardan kaydedilen görüntü şiddet profilleri.

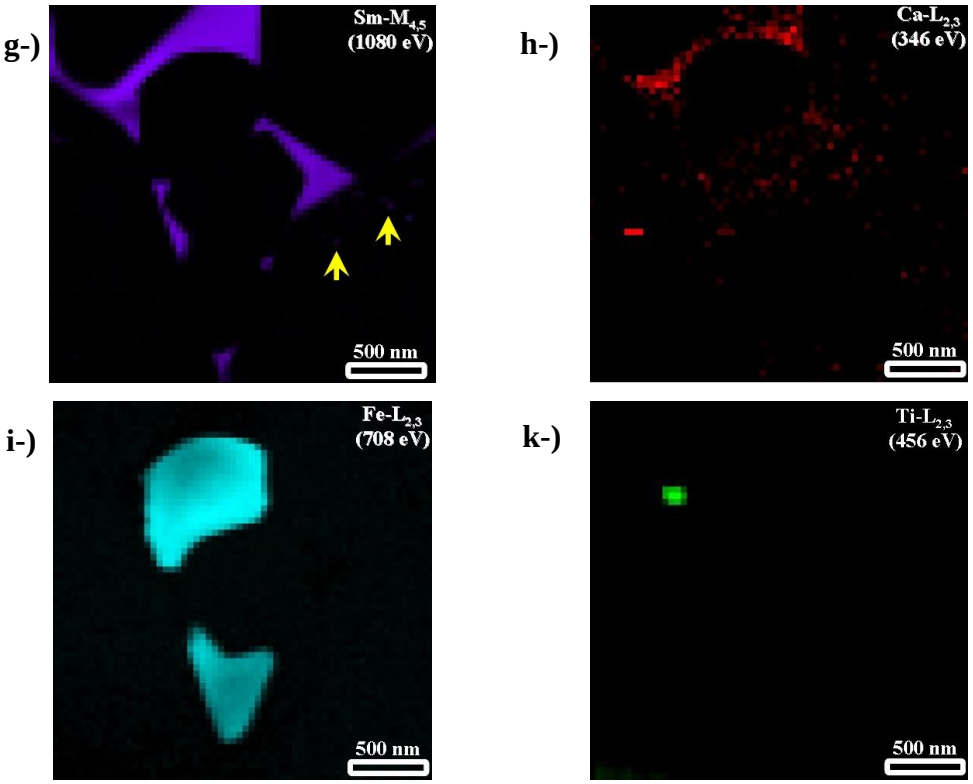
Buna göre, şekil 4.9 incelendiğinde, Si-K ve Fe-$L_{2,3}$ kenarlarına ait görüntü şiddet analizi profillerinin şekil 4.8 (a)'da kesikli sarı renkli çizgi ile gösterilen alan içerisinde üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından başka yaklaşık ≅ 400 nm genişliğinde diğer bir ikincil fazın (Fe_5Si_3) daha bu bölgede bulunduğunu kanıtlamaktadır. Böylece, EFTEM–3 pencere elementel haritalama tekniğinin kullanılması ile normalde mikroyapı içerisinde fark edilemeyen fazların kolay bir şekilde tespit edilebileceği görülmüştür. Daha ötesinde, şekil 4.8 (a-h)'de sarı renkli ok ile gösterilen nokta dikkatli bir şekilde incelendiğinde, sıfır enerji kaybı görüntüsünde (şekil 4.8 (a)) fark edilemeyen Sm, Y, Ca, O ve Al elementlerince zengin nano boyuttaki çökeltilerin EFTEM–3 pencere elementel haritalama ile kolay bir şekilde saptanabildiği söylenebilmektedir. Bu çökelti fazların kimyasal kompozisyonunun şekil 4.7 (a-b)'de verilen üçlü nokta tane sınırı fazlarının kompozisyonlarına oldukça benzemesinden dolayı, nano boyutlu bu fazların sinterleme esnasında meydana gelen tane büyümesi nedeniyle SiAlON taneleri içerisinde kalan sıvı fazlar olduğu düşünülmektedir.

Demirin kristalin/amorf karakterdeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının kimyasal kompozisyonlarındaki varlığını belirleyebilmek için şekil 4.8 (i)'de verilen Fe-$L_{2,3}$ haritası tekrar dikkatli bir şekilde incelendiğinde, üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarındaki Fe sinyallerinin, EFTEM Fe-$L_{2,3}$ haritasında çok şiddetli bir şekilde görülen Fe_5Si_3-demir silisit ikincil fazı ile kıyaslandığında daha az şiddette olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuç, Fe'in az miktarda da olsa üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonlarında yer aldığını belirtmektedir. Ayrıca bu noktada, üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonlarındaki Fe miktarının, bu fazların kristalin veya amorf karakterde olabilme olasılığı ile de değişebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, şekil 4.8 (i)'deki Fe-$L_{2,3}$ haritasında çok daha şaşırtıcı olan nokta ise harita içerisindeki muhtemelen β-SiAlON olduğu düşünülen bütün tanelerde Fe-$L_{2,3}$ sinyallerinin fark edilebilir bir seviyede gözlemlenmesidir. Başka bir ifadeyle, şekil 4.8 (i)'de sunulan EFTEM Fe-$L_{2,3}$ haritası Fe'in β-SiAlON kompozisyonunda yer aldığını göstermektedir. Bu noktada cevaplanması gereken soru, *Fe'in gerçekten β-SiAlON kristal yapısı içerisine girip girmediğinin* açıklanmasıdır.

Bu nedenle, şekil 4.8 (a-i)'de sunulan EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçlarına dayanarak demirin hem kristalin/amorf üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarında hem de β-SiAlON içerisindeki varlığını doğrulamak için aynı numunenin farklı bir bölgesinden STEM modunda spektrum görüntüleme (SI) esaslı EELS haritalama analizi [66–68] gerçekleştirilmiştir. Buna göre, elde edilen sonuçlar şekil 4.10 (a-k)'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. **(a)** Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4'den üretilen α-β/SiAlON seramiklerinde STEM-SI-EELS elementel haritalamanın gerçekletildiği bölgeyi gösteren STEM-HAADF görüntüsü, **(b)** Si-K (1839 eV), **(c)** Al-K (1560 eV), **(d)** O-K (532 eV), **(e)** N-K (401 eV), **(f)** Y-$L_{2,3}$ (2080 eV) kenarlarına ait EELS haritaları.



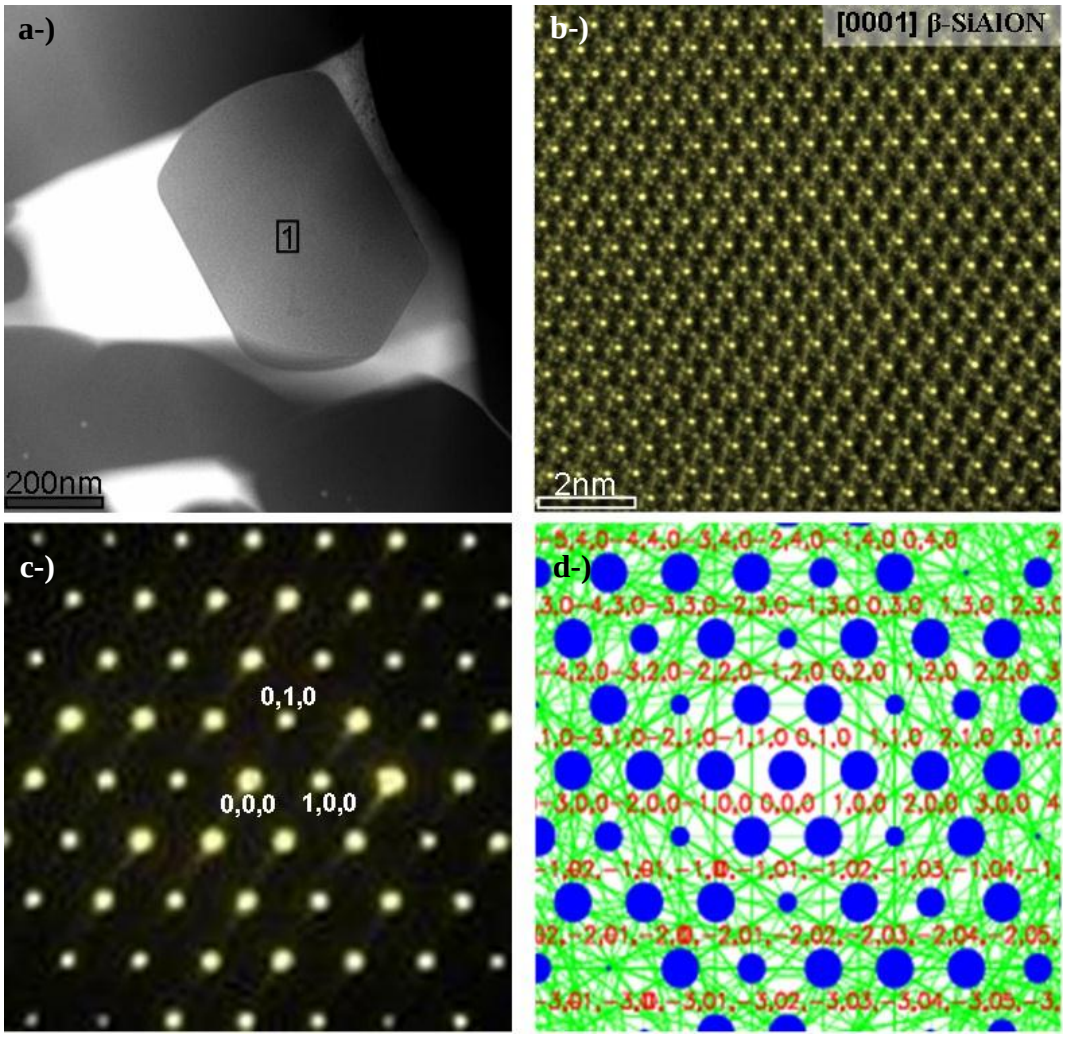
Şekil 4.10. (Devamı) (g) Sm-$M_{4,5}$ (1080 eV), **(h)** Ca-$L_{2,3}$ (346 eV) ve **(i)** Fe-$L_{2,3}$ (708 eV) ve **(k)** Ti-$L_{2,3}$ (456 eV) kenarlarına ait EELS haritaları.

Şekil 4.10 (a-k)'de verilen STEM-HAADF görüntüsü ve STEM-SI analizinden çıkartılmış EELS haritalarına bakıldığında, kristalin/amorf karakterdeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazların kompozisyonlarının Y, Sm, Ca, Al ve O elementlerince zengin oldukları açık bir şekilde görülebilmektedir. Bununla birlikte, Si ve N elementlerinin ise muhtemelen β-SiAlON olarak farz edilen tanelerde çok daha yüksek şiddette oldukları tespit edilmiştir. Bu noktada elde edilen sonuçların, şekil 4.8'de sunulan EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçlarını tamamen doğrular nitelikte olduğu söylenebilmektedir. Daha ötesinde, şekil 4.10 (a)'da β-SiAlON taneleri üzerinde sarı renkli ok ile gösterilen bölgelerde üçlü nokta tane sınırı fazları ile aynı kontrastta olan nano boyutlu çökelti fazların tıpkı şekil 4.8'deki EFTEM haritalarında olduğu gibi özellikle şekil 4.10 (e ve g)'deki sırasıyla N-K ve Sm-$M_{4,5}$ kenarlarına ait EELS haritalarında da başarılı bir şekilde ayırt edildiği gözlemlenmiştir. Bu sonuç ile şekil 4.10'da sunulan STEM-SI-EELS elementel haritalama analizi kullanılarak burada yüksek güvenilirlikte veri elde edildiğinden bahsedilebilmektedir. Buna

ilave olarak, şekil 4.10 (k)'daki Ti-$L_{2,3}$ kenarına ait EELS haritasına bakıldığında, muhtemelen metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4 başlangıç tozundan gelen yaklaşık ≅ 100 nm boyutundaki Ti elementince zengin bir çökelti fazın net bir şekilde mikroyapı içerisinde ayırt edilebildiği tespit edilmiştir. Oysaki şekil 4.10 (a)'da verilen STEM-HAADF görüntüsü üzerinde bu fazın bulunduğu bölgeye karşılık gelen nokta incelendiğinde, ilgili bölgede Ti'ca zengin bir çökelti fazın olduğunu söylemek neredeyse imkânsızdır. Dolayısıyla, özellikle EELS Ti-$L_{2,3}$ haritası için burada kaydedilen sonuç, şekil 4.10'da sunulan diğer EELS haritalarının doğruluğu hakkında bir iç standart olarak kullanılabilir. Buna göre, şekil 4.10 (i)'deki EELS Fe-$L_{2,3}$ haritası incelendiğinde, her ne kadar Fe sinyallerinin Fe_5Si_3-demir silisit fazının olduğu bölgelerde yoğunlaştığı görülse de, ayrıca harita üzerindeki β-SiAlON ve üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarına ait bölgelerinde Fe sinyallerini içerdiği açık bir şekilde söylenebilmektedir. Bu nedenle, Fe için burada elde edilen sonuçların şekil 4.8'de verilen EFTEM sonuçlarını doğruladığı saptanmıştır. Bu noktada, artık Fe'in hem kristalin/amorf üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının hem de β-SiAlON'un kimyasal bileşiminde yer aldığı daha güçlü bir şekilde ortaya konulabilmektedir.

Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4 tozundan üretilen α-β/SiAlON seramiklerinde EFTEM–3 pencere ve STEM-SI-EELS kimyasal analiz teknikleri yardımıyla gerçekleştirilen genel mikroyapı analiz sonuçlarına göre, Fe'in şaşırtıcı bir şekilde β-SiAlON tanelerinin kompozisyonlarında tespit edilmesi sonucu üzerinde daha detaylı TEM çalışmalarının yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu amaç doğrultusunda, β-SiAlON tanesi içeren bir bölgeden kaydedilen Z-kontrast STEM görüntüsü, bu bölgede yer alan bir β-SiAlON tanesinin yüksek ayırma güçlü (HR) TEM görüntüsü, bu β-SiAlON tanesinin 0001 yönünden elde edilen deneysel ve teorik seçilmiş alan elektron difraksiyon paternleri (SAEDP) sırasıyla şekil 4.11 (a-d)'de gösterilmiştir.

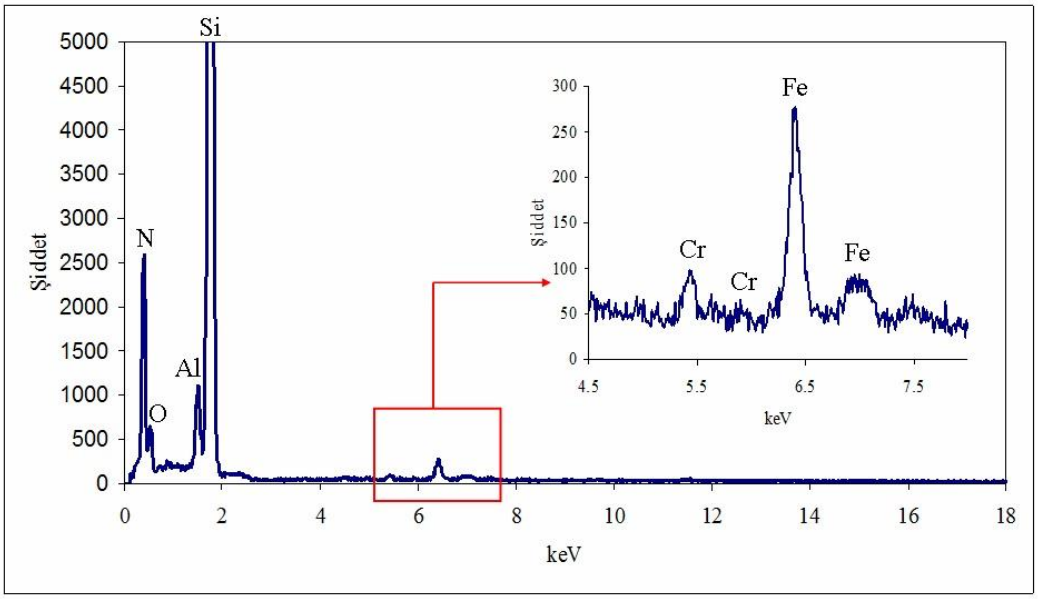
Şekil 4.11 (a)'da verilen Z-kontrast STEM görüntüsü göz önüne alındığında, β-SiAlON taneleri ile karşılaştırıldığında kristalin veya amorf karakterde olabilen nadir toprak elementlerince zengin silisyum-alüminyum-oksinitrür fazlarının beyaz bölgeler olarak gözlemlendiği açık bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 4.11. **(a)** SiAlON numunesinin mikroyapısını gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü, **(b)** şekil 4.11 (a) üzerinde "1" ile işaretlenmiş dikdörtgen bölgeden elde edilen [0001] düşük indeks zon eksenine yönlendirilmiş β-SiAlON tanesinin HRTEM görüntüsü, **(c)** aynı taneden kaydedilen β-SiAlON'un seçilmiş alan elektron difraksiyon paterni (SAEDP) ve **(d)** [0001] düşük indeks zon ekseni boyunca β-SiAlON tanesinin kinematik SAEDP simülasyonu.

Bununla birlikte, şekil 4.11 (a)'daki Z-kontrast STEM görüntüsü üzerinde "1" ile işaretlenmiş β-SiAlON tanesi üzerinden difraksiyon esaslı TEM tekniklerini kullanarak kaydedilen ve şekil 4.11 (b-d)'de sunulan sırasıyla HRTEM, deneysel ve teorik SAEDP sonuçlarına bakıldığında, [0001] yönünde incelenen tanenin β-SiAlON fazına ait olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kristallografik açıdan incelenen bu β-SiAlON tanesinden kaydedilecek ekstra bir kimyasal analizin, geçiş metal elementlerinin β-SiAlON yapısında olup olmadığı

hakkında şüphesiz bir veri sağlayacağı düşünülmüştür. Bu nedenle, şekil 4.11 (a)'daki Z-kontrast STEM görüntüsü üzerinde "1" ile işaretlenmiş β-SiAlON tanesinden elde edilen STEM-EDX kimyasal analiz sonucu şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Şekil 4.11 (a)'daki Z-kontrast STEM görüntüsü üzerinde "1" ile işaretlenmiş β-SiAlON tanesinden kaydedilen STEM-EDX spektrumu.

Şekil 4.12'de gösterilen EDX spektrumu incelendiğinde, Y, Sm ve Ca gibi α-SiAlON fazını kararlı kılan elementlere ait karakteristik X-ışını çizgilerinin spektrumda görünür olmamaları sebebiyle bu tane kimyasal açıdan da β-SiAlON fazı olarak tanımlanabilmektedir. Diğer taraftan, çok daha şaşırtıcı bir şekilde, spektrumda β-SiAlON elementlerinden beklenen piklerin yanı sıra yaklaşık 5,4 keV ve 6,4 keV'da sırasıyla Cr-K_α ve Fe-K_α karakteristik X-ışını çizgilerine karşılık gelen iki belirgin pikin daha gözlemlendiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu piklerin görüldüğü kırmızı renkli dikdörtgen ile işaretlenen 4,5 keV-7,5 keV arasındaki bölge büyütülerek şekil 4.12 içerisinde detay EDX spektrumu olarak gösterilmiştir. Buna göre, bu detay EDX spektrumu Fe ve Cr'un β-SiAlON bileşiminde olduklarını net bir şekilde söylemektedir. Aynı zamanda, şekil 4.12'de sunulan sonuçları doğrulamak için çok sayıda β-SiAlON tanesinden

STEM-EDX analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar miktarsal kompozisyon olarak çizelge 4.3'de verilmiştir.

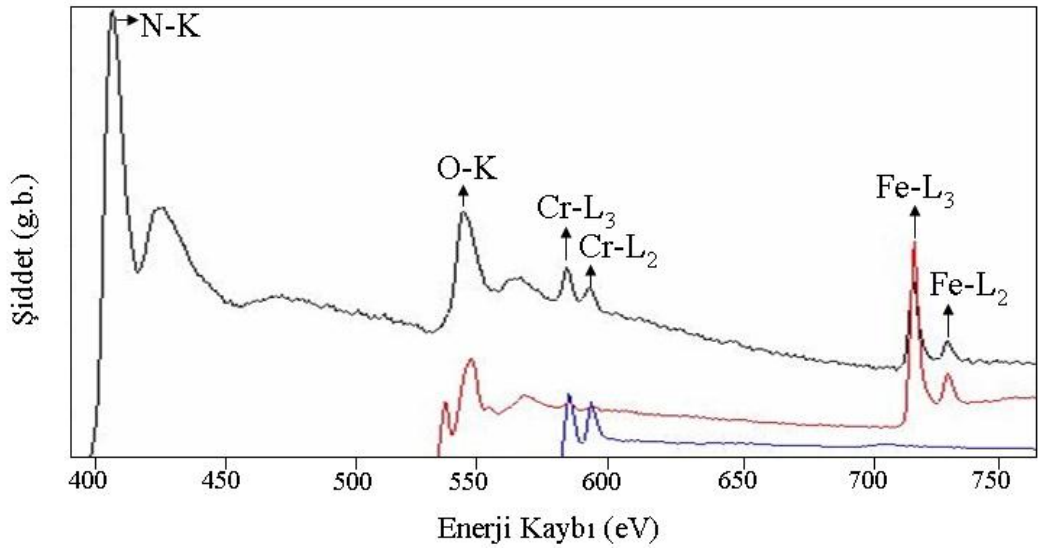
Çizelge 4.3. β-SiAlON tanelerinin miktarsal kompozisyonunu gösteren STEM-EDX analiz sonuçları.

β-SiAlON	Elementler (atomca %)						Kompozisyon
	Fe	Cr	Si	Al	O	N	
Tane–1	0,83	0,16	50,28	3,52	6,75	38,47	$Fe_{0,83}Cr_{0,16}Si_{50,28}Al_{3,52}O_{6,75}N_{38,47}$
Tane–2	0,82	0,18	54,06	3,27	3,91	37,76	$Fe_{0,82}Cr_{0,18}Si_{54,06}Al_{3,27}O_{3,91}N_{37,76}$
Tane–3	0,81	0,14	54,53	3,79	4,71	35,98	$Fe_{0,81}Cr_{0,14}Si_{54,53}Al_{3,79}O_{4,71}N_{35,98}$
Tane–4	0,80	0,19	49,22	2,82	5,27	41,25	$Fe_{0,80}Cr_{0,19}Si_{49,22}Al_{2,82}O_{5,27}N_{41,25}$
Tane–5	0,58	0,24	43,36	2,95	11,68	41,20	$Fe_{0,58}Cr_{0,24}Si_{43,36}Al_{2,95}O_{11,68}N_{41,20}$
Tane–6	0,55	0,17	56,60	0,65	6,53	35,61	$Fe_{0,55}Cr_{0,17}Si_{56,60}Al_{0,65}O_{6,53}N_{35,61}$
Tane–7	0,52	0,17	45,82	3,08	6,35	44,06	$Fe_{0,52}Cr_{0,17}Si_{45,82}Al_{3,08}O_{6,35}N_{44,06}$
Tane–8	0,33	0,14	41,49	3,55	9,09	45,40	$Fe_{0,33}Cr_{0,14}Si_{41,49}Al_{3,55}O_{9,09}N_{45,40}$
Tane–9	0,28	0,17	44,25	3,02	6,68	45,41	$Fe_{0,28}Cr_{0,17}Si_{44,25}Al_{3,02}O_{6,68}N_{45,41}$
Tane–10	0,18	0,11	51,33	3,09	5,29	40,01	$Fe_{0,18}Cr_{0,11}Si_{51,33}Al_{3,09}O_{5,29}N_{40,01}$
Ortalama	0,58 ±0,24	0,18 ±0,03	49,08 ±5,17	2,97 ±0,87	6,67 ±2,24	40,52 ±3,62	$\mathbf{Fe_{0,58}Cr_{0,18}Si_{49,08}Al_{2,97}O_{6,67}N_{40,52}}$

Çizelge 4.3'deki veriler değerlendirildiğinde, Fe ve Cr elementlerinin analiz edilen bütün β-SiAlON tanelerinin kompozisyonlarında bulunduğu görülebilmektedir. Daha ötesinde, Fe ve Cr içeren β-SiAlON tanelerinin ortalama kompozisyonu Cliff-Lorimer standartsız miktar belirleme yöntemi [65] kullanılarak $Fe_{0,58}Cr_{0,18}Si_{49,08}Al_{2,97}O_{6,67}N_{40,52}$ (atomca %) olarak hesaplanmıştır.

STEM-EDX analizleri ile elde edilen sonuçları yine de kesinleştirmek için şekil 4.11 (a)'daki "1" ile gösterilen aynı β-SiAlON tanesinden STEM modunda EELS analizi gerçekleştirilmiştir. Böylece, β-SiAlON tanesinden kaydedilen ve

Gatan Digital Micrograph^{TM} yazılımının veritabanından alınan Fe_2O_3 ve Cr'a ait referans elektron enerji kaybı (EEL) spektrumları karşılaştırmalı olarak şekil 4.13'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Şekil 4.11 (a)'da "1" ile gösterilen β-SiAlON tanesinden kaydedilen EEL spektrumu (Ortadaki kırmızı ve en alttaki mavi ile gösterilen EEL spektrumları sırasıyla Fe_2O_3 ve Cr'a ait referans elektron enerji kaybı (EEL) spektrumlarına karşılık gelmektedir).

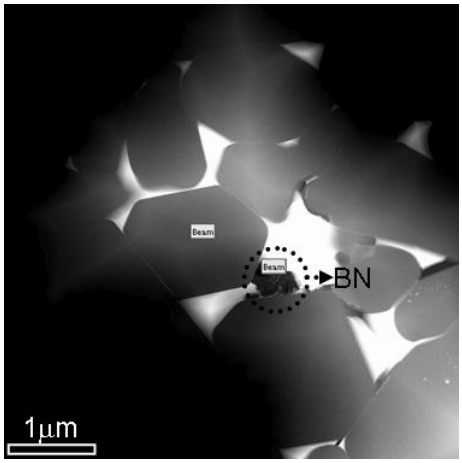
Şekil 4.13'ün en üstünde siyah renkle görülen β-SiAlON tanesinden kaydedilen EEL spektrumu incelendiğinde, Cr ve Fe'in β-SiAlON tanesi içerisinde bulunduğunu ortaya çıkartan Cr-$L_{3,2}$ ve Fe-$L_{3,2}$ kenarlarının N-K ve O-K kenarları ile birlikte açık bir şekilde görüldüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, β-SiAlON'da gözlemlenen Cr-$L_{3,2}$ ve Fe-$L_{3,2}$ kenarları referans EEL spektrumları ile detaylı bir şekilde karşılaştırıldığında, onların kenar tipleri ve pozisyonları gibi özelliklerinin metalik Cr ve Fe_2O_3'e ait referans EEL spektrumları ile neredeyse aynı oldukları belirlenmiştir. Bu nedenle, elde edilen bu veriler β-SiAlON yapısı içerisinde Cr ve Fe'in bulunduğunu ayrıca gösteren bir kanıt olarak sunulabilmektedir. Dolayısıyla bu noktada, *Cr ve Fe'in β-SiAlON yapısına girdiğinden* bahsedilebilir. Ancak, EDX ve EELS analizleri kullanılarak Cr ve Fe'in β-SiAlON yapısında olduğu belirlense de, burada cevaplanması gereken başka bir soru, spektrumlarda tespit edilen Cr ve Fe sinyallerinin

mikroskop kolonunun parçalarından veya numune taşıyıcıdan toplanan *bir hata* olup olmadığının belirlenmesidir.

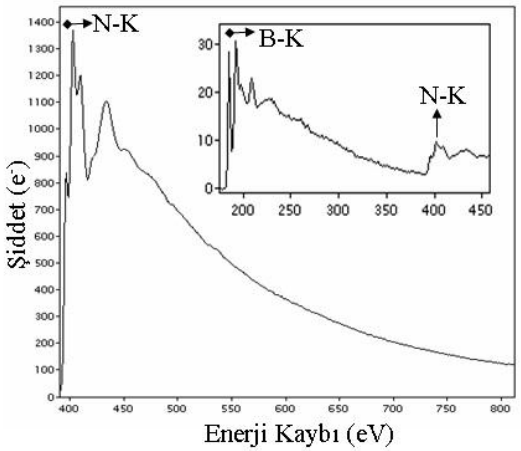
Bu soruya açıklık getirmek için öncelikle şanslı bir şekilde sinterleme öncesi yüzeyi kaplamada kullanılan BN spreyinden kirlilik olarak numune içerisinde arta kalan bir hegzagonal bor nitrür (h-BN) kalıntı fazı [92] tespit edilmiştir. Sonrasında, bu h-BN kalıntı fazından kaydedilecek bir EEL spektrumunun Cr ve Fe'in β-SiAlON tanesinde gerçekte hata sinyali olarak toplanıp toplanmadığı probleminin çözümünde bir *iç standart* olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. Bu amaç doğrultusunda şekil 4.14 (a-c)'de sırasıyla iç standart olarak kullanılan h-BN fazını gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü ve h-BN kalıntısı ile bitişikteki β-SiAlON tanesinden kaydedilen EEL spektrumları verilmiştir.

Şekil 4.14 (a)'da gösterilen Z-kontrast STEM görüntüsüne bakıldığında, siyah kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış bölgede koyu bir kontrasta sahip olan h-BN kalıntı fazı hemen dikkati çekmektedir. STEM modunda h-BN kalıntı fazının tam üzerine elektron demetini getirerek kaydedilen ve şekil 4.14 (b)'de küçük gösterim olarak sunulan EEL spektrumu incelendiğinde, sırasıyla yaklaşık 188 eV ve 401 eV'da gözlemlenen kenarların B ve N elementlerine ait olduğu tespit edilmiştir. Daha ötesinde, şekil 4.14 (b)'de B ve N için belirlenen kenarların tipleri ve enerji kaybı pozisyonlarının daha önceki çalışmalarda h-BN fazından kaydedilen EEL spektrumları [93–94] ile oldukça benzer olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, şekil 4.14 (b)'deki 570–740 eV arasındaki enerji kaybı bölgesine dikkatli bir şekilde bakıldığında, burada Cr-$L_{3,2}$ ve Fe-$L_{3,2}$ kenarlarına ait herhangi bir sinyal gözükmemektedir. Oysaki şekil 4.14 (c)'de hemen h-BN kalıntı fazının bitişiğindeki β-SiAlON tanesinden elde edilen EEL spektrumun aynı enerji aralığı incelendiğinde ise Cr-$L_{3,2}$ ve Fe-$L_{3,2}$ kenarları oldukça net bir şekilde görülebilmektedir. Bu sonuç, Cr ve Fe sinyallerinin kesinlikle β-SiAlON kompozisyonundan toplandığını ve hata sinyalleri olarak EEL spektrumunda gözlemlenmediğini kanıtlamaktadır.

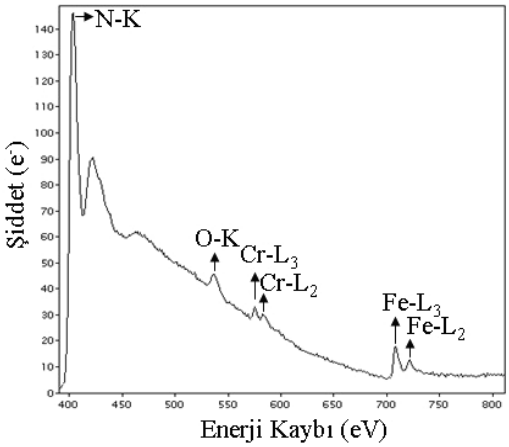
a-)



b-)



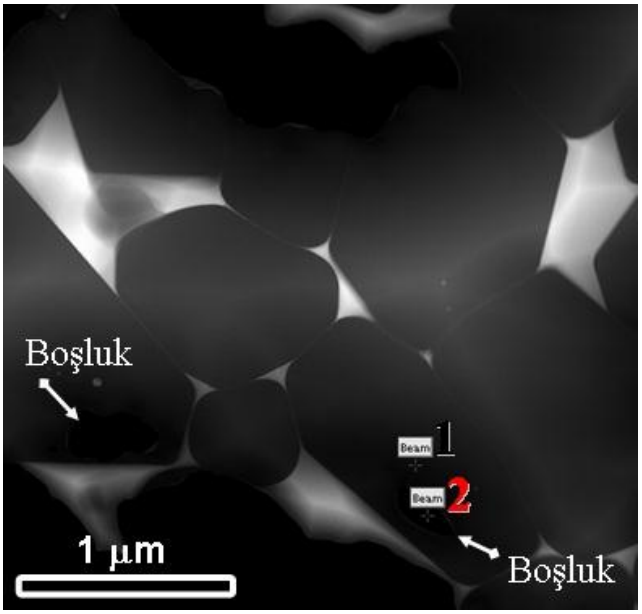
c-)



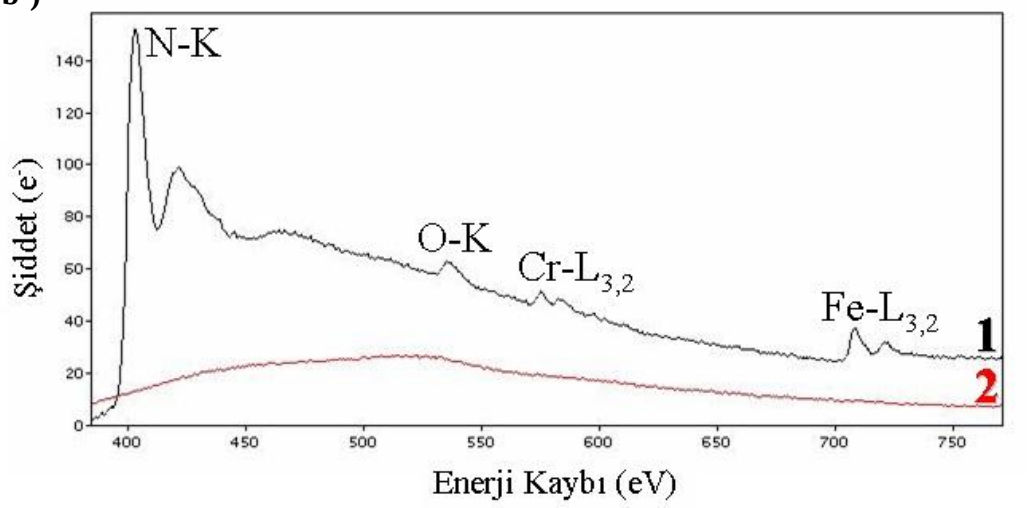
Şekil 4.14. (a) h-BN kalıntı fazını gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü, **(b)** h-BN kalıntısından kaydedilen EEL spektrumu (içteki küçük görüntü) ve h-BN'ın N-K kenarının 400–800 eV arasındaki enerji kaybı aralığının detaylı görüntüsü, **(c)** h-BN kalıntı fazı ile bitişik β-SiAlON tanesinin EEL spektrumu (h-BN kalıntısı ve β-SiAlON tanesi için kaydedilen EEL spektrumlarında elektron demetinin pozisyonları ayrıca şekil 4.14 (a) üzerinde gösterilmiştir).

Bu konudaki son bir kanıt ise numune hazırlama esnasında β-SiAlON taneleri içerisinde oluşan boşluklar ve β-SiAlON tanelerinden kaydedilen EELS analizleri yardımıyla elde edilmiştir. Şekil 4.15 (a-b)'de sırasıyla EELS analizinde kullanılan STEM elektron demetinin pozisyonlarını gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü ve EELS spektrumları verilmiştir.

a-)



b-)



Şekil 4.15. **(a)** EELS analizlerinin kaydedildiği STEM elektron demetinin pozisyonlarını ("1" β-SiAlON tanesi ve "2" boşluğun içi) gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü, **(b)** "1" β-SiAlON tanesi ve "2" boşluğun içinden kaydedilen EEL spektrumları.

Şekil 4.15 (a-b)'de sunulan veriler birlikte değerlendirildiğinde, "1" ile işaretlenmiş noktaya karşılık gelen β-SiAlON tanesinden kaydedilmiş EEL spektrumunda Cr-$L_{3,2}$ ve Fe-$L_{3,2}$ kenarları oldukça açık bir şekilde görülebilirken, "2" ile gösterilen boşluktan toplanmış EEL spektrumunda ise sadece gürültü sinyalleri tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, Fe ve Cr sinyallerinin kesinlikle β-SiAlON tanesinden toplandığını ortaya koymaktadır. Çünkü eğer toplanan Cr-$L_{3,2}$ ve Fe-$L_{3,2}$ sinyalleri β-SiAlON'dan değil de mikroskop kolonu veya numune tutucudan gelen bir hata olsaydı bu sinyallerin boşluğa ait EEL spektrumunda da gözlemlenmeleri gerekmekteydi. Böylece ortaya konulan bu yeni kanıt ile birlikte *Fe ve Cr'un β-SiAlON kristal yapısına girdiği* söylenebilmektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen deneysel sonuçlar göz önüne alındığında, Cr ve Fe geçiş metal elementlerinin değişebilen iyonik yarıçaplarının nasıl bu elementlerin β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebileceğini anlamak için anahtar bir faktör olduğu düşünülmektedir. Bu olayı basitçe açıklamada, β-SiAlON kristal yapısı $(Si,Al)(O,N)_4$ tetrahedronlarından [95] oluştuğundan dolayı öncelikle dörtlü koordinasyondaki Si^{+4} (26 pm) ve Al^{+3} (39 pm)'ün iyonik yarıçaplarına [96] bakılarak, sonrasında bu değerlerin dörtlü koordinasyondaki Cr ve Fe'in örneğin, Cr^{+4} (41 pm), Cr^{+6} (26 pm), Fe^{+3} (49 pm) ve Fe^{+6} (25 pm) gibi çeşitli iyonik yarıçapları [96] ile karşılaştırılması yeterlidir. Bu noktada, iyonik yarıçap karşılaştırmasının bir sonucu olarak β-SiAlON kristal yapısı içerisine Cr ve Fe'in $(Si,Al)(O,N)_4$ tetrahedronlarındaki bir yer değiştirme mekanizması ile girebileceğinden bahsedilebilir. Aslında bu görüş teorik bir çalışmada tartışılmış ve 3d-metal elementlerinin silikon oksinitrür (Si_2N_2O) yapısına bir katyon yer değiştirme mekanizması ile girebileceği açıklanmıştır [97]. Daha ötesinde, koordinasyon numarasına bağlı olarak 117–135 pm arasında bir iyonik yarıçapa sahip olan Eu^{+2}'nin β-SiAlON kristal yapısının c-ekseni boyunca oluşan hegzagonal kanallar içerisine tek bir ara-yer atomu olarak girebileceği gösterilmiştir [53]. Benzer bir şekilde, Cr ve Fe atomları da β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal ara-yer boşluklarında bulunabilirler. Çünkü Cr^{+2} (altılı koordinasyonda 80 pm) ve Fe^{+2} (altılı koordinasyonda 78 pm)'nin iyonik yarıçapları Eu^{+2} (altılı koordinasyonda 117 pm)'den daha küçüktür [96]. Fakat

β-SiAlON kristal yapısı içerisinde Cr ve Fe'in değerliklerini tam olarak belirlemek ve onların kristal yapının hangi özel atomik pozisyonlarında bulunduğuna karar vermek için yüksek ayırma gücünde oldukça hassas EELS analizleri, atomik-ayırma gücünde Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüleme ve ileri teorik çalışmaların gerçekleştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4 tozundan üretilen α-β/SiAlON seramiklerinin TEM incelemeleri sonucunda kaydedilen verilerin ileride farklı uygulamalarda kullanılacak üstün özellikli yeni nesil SiAlON esaslı malzemelerin tasarımına ve geliştirilmesine ışık tutacağı beklenmektedir. Çünkü nadir toprak elementlerinin β-SiAlON kristal yapısı içerisine tek ara-yer atomu olarak girmesi [53] bile, bu tür malzemelere son zamanlarda beyaz ışık yayan diyot (LED) uygulamalarında kullanımları açısından büyük bir potansiyel yaratmıştır. Dolayısıyla benzer şekilde burada sunulan TEM sonuçları, ileride geçiş metal element atomları ile katkılanmış termal, elektriksel ve manyetik açıdan iyi özellik gösteren β-SiAlON seramiklerinin üretimi için bir başlangıç noktası olarak değerlendirilebilir. Çünkü tıpkı tez çalışmasının bu bölümünde ortaya konulan Fe_5Si_3-demir silisit ikincil fazı içeren bir α-β/SiAlON malzemesinin oldukça iyi manyetik özellik gösterdiği bildirilmiştir [83]. Elde edilen manyetik özelliğin kaynağı olarak ta mikroyapıda oluşan Fe_5Si_3 fazı gösterilmiştir [83]. Ancak belki de bu tür bir malzemede Fe'in SiAlON kafeslerine girmesi, elde edilen manyetik özelliğin nedenlerinden birisi olarak görülebilir.

Burada, Fe ve Cr'un aynı zamanda α-SiAlON taneleri içerisine girip girmediği araştırılmıştır. Ancak genel mikroyapı içerisinde α-SiAlON fazının yalnızca % 8 gibi düşük bir miktarda olması sebebiyle TEM incelemelerinde α-SiAlON tanesi bulunamadığından dolayı maalesef bu konuda herhangi bir veri elde edilememiştir.

4.3. Özet

Tez çalışmasının bu bölümünde, metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4 tozundan elde edilen α-β/SiAlON seramiklerinde genel mikroyapı incelemeleri çeşitli TEM

tekniklerinin kullanılması ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Özellikle Z-kontrast STEM görüntüleme, STEM-EDX, EFTEM–3 pencere elementel haritalama ve STEM-SI-EELS haritalama yöntemlerinin birbirlerini tamamlayıcı teknikler olarak birlikte kullanılması sonucu kaydedilen sonuçlar, öncelikle β-Si_3N_4 başlangıç tozundan gelen özelikle Fe gibi metalik safsızlıkların kristalin melilit (M'=$Ln_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$) veya amorf karakterdeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının yapılarında bulunduğunu göstermiştir. Sonrasında, bu metalik safsızlıkların mikroyapıda ikincil fazlar olarak maksimum boyutları yalnızca birkaç mikrometre olan Fe_5Si_3-demir silisit fazını oluşturdukları tespit edilmiştir. Bununla birlikte, başlangıç β-Si_3N_4 tozundan gelen diğer Ti, Cr ve Ni gibi metalik safsızlıklarında Fe_5Si_3-demir silisit fazı içerisinde yer aldıkları gözlemlenmiştir. Daha ötesinde, burada kaydedilen en çarpıcı ve ilginç sonuç ise Fe ve Cr geçiş metal elementlerinin β-SiAlON kristal yapısının kompozisyonunda beklenmedik bir şekilde tespit edilmesidir. Dolayısı ile bilimsel açıdan oldukça önemli olan bu sonuç kristallografik ve analitik TEM tekniklerinin birlikte kullanılması ile birçok defa doğrulanmıştır. Böylece, Fe ve Cr gibi geçiş metal element atomlarının β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebilecekleri açıklanmıştır.

Tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen TEM sonuçları ile birlikte ileride farklı uygulamalarda kullanılacak üstün özellikli geçiş metal element katkılı β-SiAlON esaslı malzemelerin üretilebileceği beklenmektedir.

5. TİTANYUM (Ti) ELEMENTİNİN β-SiAlON KRİSTAL YAPISI İÇERİSİNE GİRME OLASILIĞININ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (TEM) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

5.1. Giriş

β-SiAlON, sinterleme sonrasında kendiliğinden gelişen iğnemsi bir mikroyapı oluşturduğundan dolayı özellikle SiAlON esaslı seramik malzemelerin kırılma tokluğunu artırmak açısından halen en önemli faz olarak değerlendirilmektedir [8]. Bununla birlikte, β-SiAlON kristal yapısının Eu^{+2} [53], Ce^{+3} [81] ve Yb^{+2} [98] gibi nadir toprak element iyonları tarafından ayrıca aktive edilebileceğinin gözlemlenmesi, β-SiAlON esaslı fosfor tozlarını son zamanlarda ışık yayan araçların (LEDs) üretiminde oldukça önemli malzemeler konumuna getirmiştir [99]. Bununla birlikte, Li^{+}, Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi alkali ve toprak alkali iyonların da ayrıca β-SiAlON kafesi içerisine katılabileceklerine inanılması [82], bu elementler ile katkılanmış β-SiAlON'ların LED uygulamalarında oldukça farklı özellikler gösterebileceğinden söz edilmektedir. Çok daha ilginç bir şekilde, tez çalışmasının dördüncü bölümünde gerçekleştirilen TEM çalışmaları sonucunda elde edilen detaylı sonuçlar [100] ise, Fe ve Cr gibi geçiş metal elementlerinin β-SiAlON kristal yapısı içerisine girme olasılıklarının oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla bu noktadan hareketle, tez çalışmasının bu bölümünde özellikle *geçiş metal elementlerinden Ti'un β-SiAlON kristal yapısı içerisine girme olasılığını incelemek için çeşitli TEM tekniklerinin kullanılması amaçlanmıştır*.

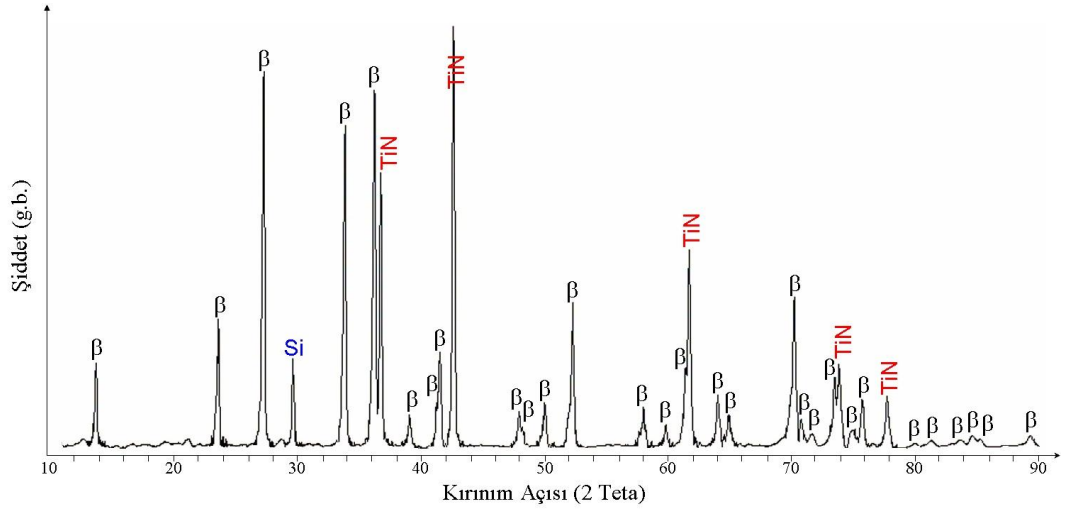
Bu amaç doğrultusunda, TiN taneleri ile güçlendirilmiş bir β-SiAlON matris kompozit malzemesi incelenmek üzere özellikle seçilmiştir. Titanyum nitrür (TiN), 2950 ^{o}C gibi yüksek ergime noktası, 18–21 GPa arasında sertlik değeri, 21 ± 1 W/m K termal iletkenlik ve 3,34 x 10^{-7} Ω cm düşük oda sıcaklığı direnci gibi olağanüstü özelliklerinden dolayı önemli bir teknoljik malzemedir [101]. Bununla birlikte, mikroyapıya göreceli olarak yüksek tokluk (7–8 $MPam^{1/2}$) ve mukavemet (≥800 MPa) özelliği kazandıran [90] uzamış şekilli β-SiAlON ($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$; $0<z<4,2$) taneleri içerisindeki Al_2O_3 çözünürlüğünün kontrol

edilebilmesi, aynı zamanda iyi bir oksidasyon direncinin de beraberinde sağlanmasını getirmektedir [102]. Bu nedenle, β-SiAlON-TiN kompozit malzemesi karakteristik olarak yüksek termal iletkenlik, kırılma tokluğu, sertlik ve oksidasyon direnci gösterebilmektedir [103]. Böylece, bu tipteki bir β-SiAlON-TiN kompoziti genellikle yüksek sıcaklıktaki çalışma şartları altında absorplanan ısıyı kolayca üzerinden dışarıya atabilme ve gelen darbelere karşı da kimyasal ve mekanik açıdan oldukça dayanıklı olmayı gerektiren kesme işlemi uygulamalarında kullanılacak araçlar için oldukça iyi bir malzeme olarak görülmektedir [104]. Daha ötesinde, TiN ilavesinden dolayı β-SiAlON-TiN kompozitleri monolitik SiAlON esaslı malzemelere göre daha üstün elektrik iletkenlik özelliğine sahiptir [105]. Bu durum, β-SiAlON-TiN kompozit malzemesi üzerinde kolayca elektrik deşarj işleme (EDM) yönteminin kullanılmasını sağlayarak, ısıtma bujisi, ateşleme bujisi ve çeşitli ısıtıcılar gibi karmaşık şekilli parçaların, son ürününden istenilen özelliklerde herhangi bir kötüleşme olmaksızın üretilmesine imkân sunmaktadır [106–107].

Böylesi önemli özellikler gösteren SiAlON-TiN kompozitlerinde yapı-özellik ilişkisini açıklamak üzere birkaç TEM çalışması [108–109] gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, maalesef şimdiye kadar sinterleme sonrasında Ti elementinin β-SiAlON kristal yapısı içerisinde bulunup bulunmadığı hakkında herhangi bir bilgi mevcut değildir. Bu nedenle, tez çalışmasının bu bölümünde *TiN ilavesinin β-SiAlON matris mikroyapısı üzerindeki etkileri*, TEM esaslı çeşitli mikroskopi teknikleri kullanılarak ortaya konulmuştur.

5.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

β-SiAlON-TiN kompozitlerinin üretim detayları hakkındaki geniş bilgiye daha önce gerçekleştirilen benzer bir çalışmadan [110] kolay bir şekilde ulaşılabilmektedir. Burada açıklanması gereken nokta ise yoğunlaşmayı artırmak için sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3'in kullanıldığıdır. Sinterleme sonrasında kompozit malzemenin mikroyapısında oluşan fazları kristallografik açıdan tespit edebilmek amacı ile gerçekleştirilen toz XRD analizi sonucu şekil 5.1'de sunulmuştur.



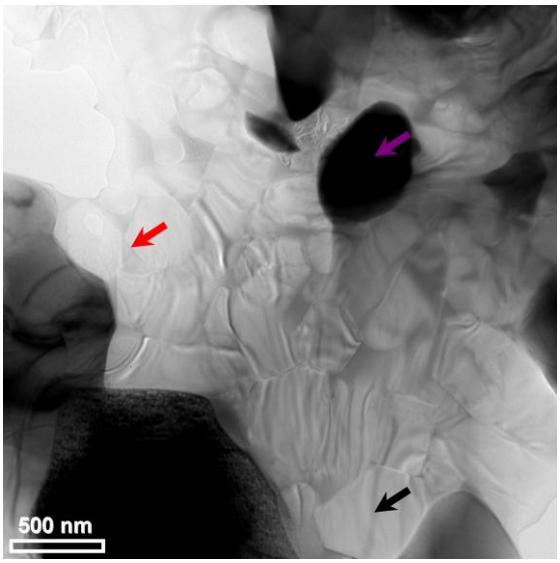
Şekil 5.1. Sinterlenmiş β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinin toz XRD analiz grafiği.

Şekil 5.1'de verilen XRD grafiği detaylı bir şekilde incelendiğinde, kompozit malzemenin temel olarak β-SiAlON ve TiN fazlarından oluştuğu görülebilmektedir. Bununla birlikte, sinterleme sonrasında herhangi bir kristalin tanelerarası ikincil fazına ait kırınım pikinin gözlemlenmediği açıkça söylenebilmektedir.

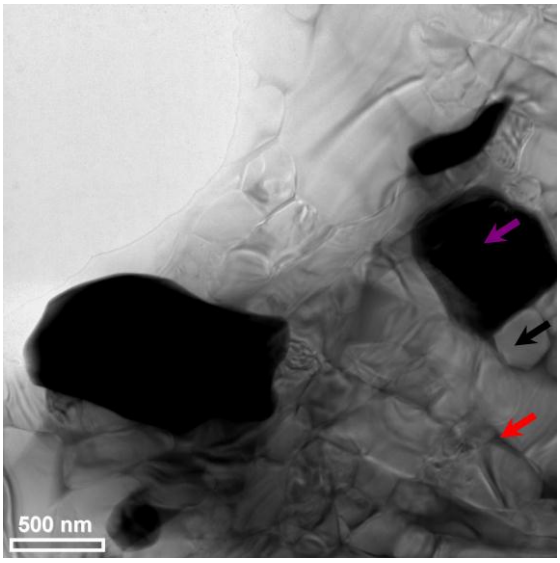
XRD analizi ile tespit edilen β-SiAlON ve TiN fazlarının mikroyapı içerisindeki dağılımını belirlemek amacıyla numunenin değişik bölgelerinden kaydedilen TEM-BF görüntüleri şekil 5.2 (a-c)'de verilmiştir.

Şekil 5.2 (a-c)'deki TEM-BF görüntüleri göz önüne alındığında, TiN taneleri; Ti atomlarının güçlü elektron-saçınımlarından dolayı [109] mor renkli oklar ile işaretlenen koyu renkli kontrasta sahip noktalarda kolay bir şekilde fark edilebilmektedir. Bununla birlikte, yuvarlak şekilli ve büyük boyutlu TiN tanelerinin genellikle siyah ve kırmızı renkli oklar ile gösterilen sırasıyla hegzagonal/uzamış β-SiAlON taneleri ve nano ölçekteki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazları arasına yerleştikleri görülebilmektedir. Ayrıca TiN tanelerinin β-SiAlON matrisi (üçlü nokta ikincil fazları da dâhil) içerisindeki bu dağılımlarını kompozisyonel olarak ta görüntüleyebilmek için öncelikle Z-kontrast tekniğinin kullanılması yardımıyla numunenin farklı bölgelerinden değişik büyütmelerde elde edilen STEM-HAADF görüntüleri şekil 5.3 (a-c)'de gösterilmiştir.

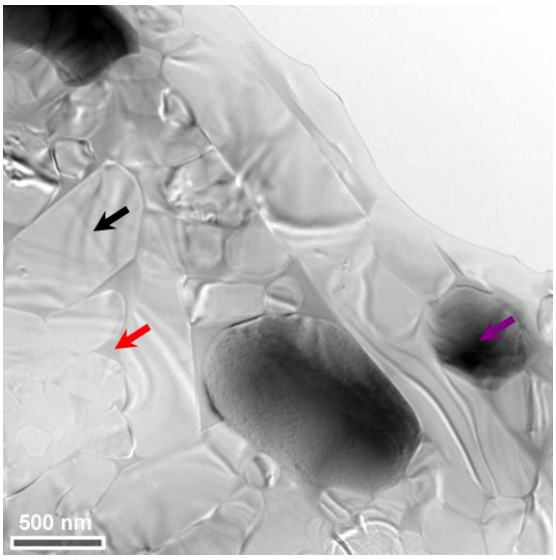
a-)



b-)

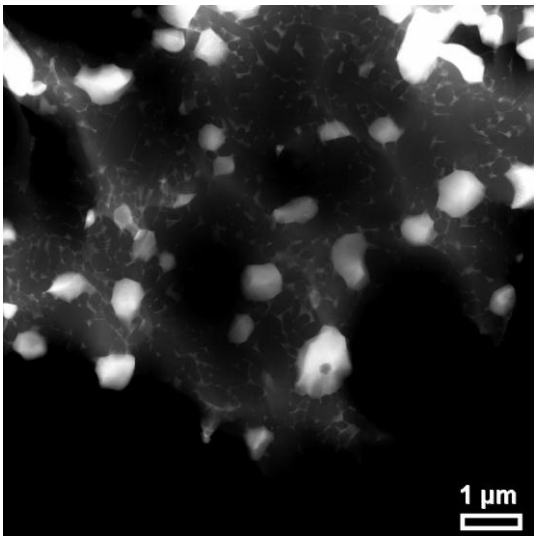


c-)

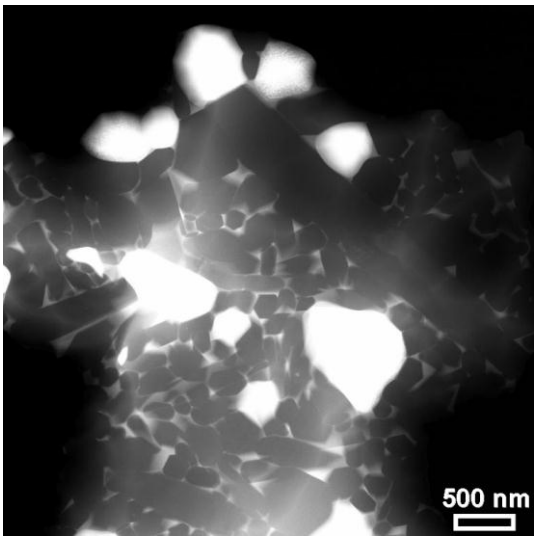


Şekil 5.2. (a-c) Sinterlenmiş β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinin TEM-BF görüntüleri.

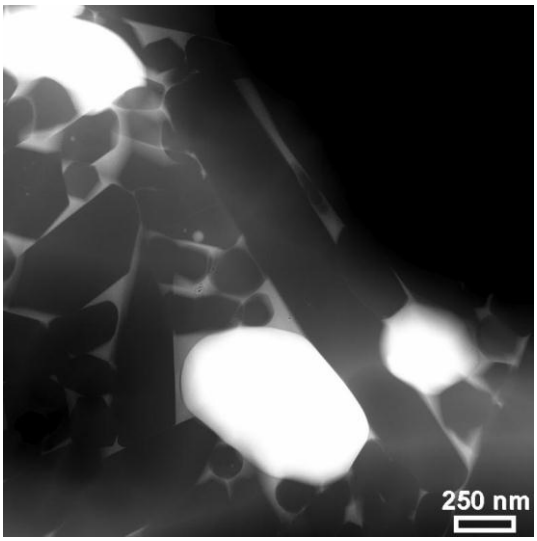
a-)



b-)



c-)

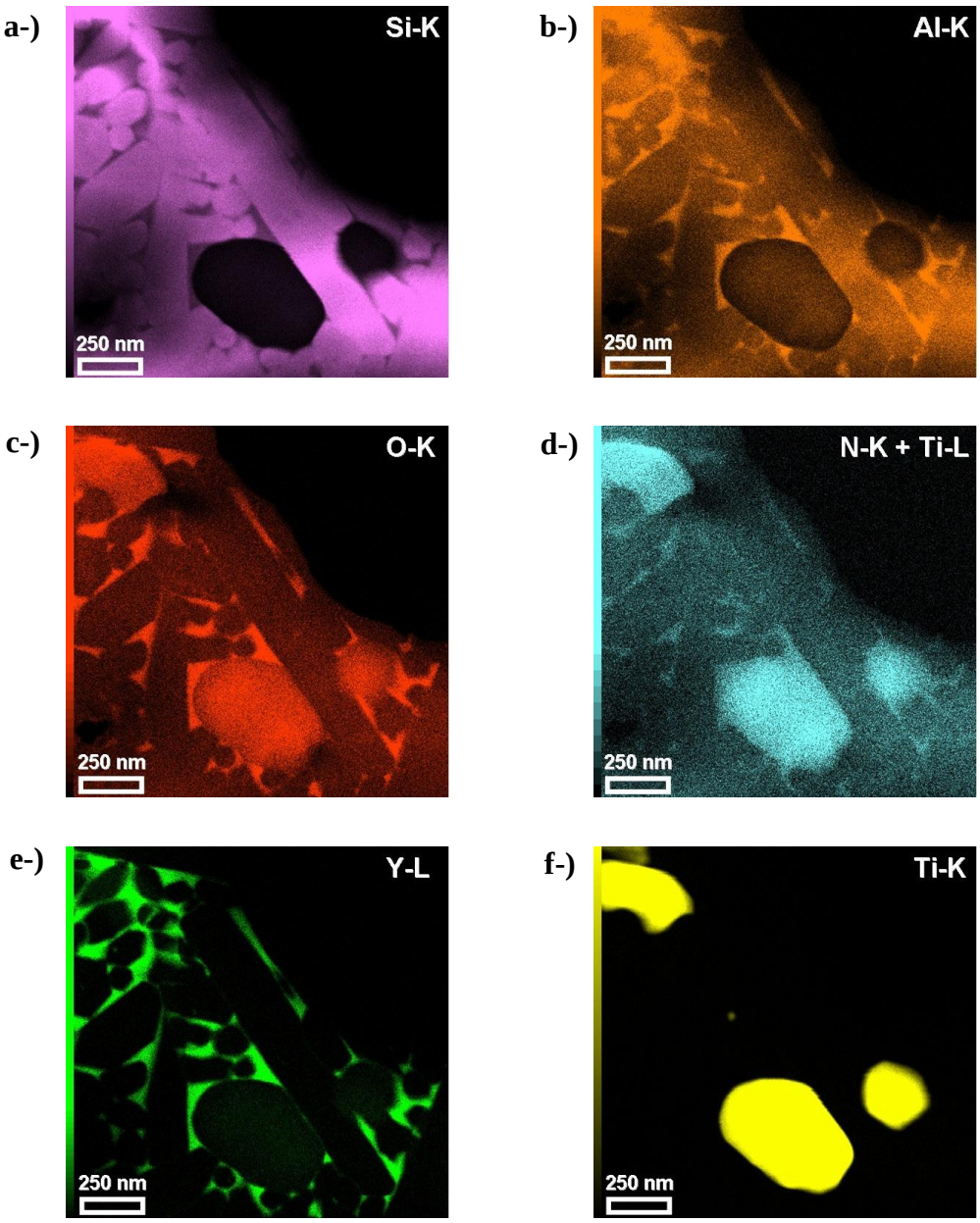


Şekil 5.3. (a-c) Sinterlenmiş β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinin farklı bölgelerinden kaydedilen değişik büyütmelerdeki Z-kontrast STEM görüntüleri.

Şekil 5.3 (a-c)'de verilen Z-kontrast STEM görüntüleri incelendiğinde, titanyumun yüksek atom numarasından (Ti:22) dolayı, ilk bakışta TiN tanelerinin mikroyapıdaki koyu renkli β-SiAlON matris fazına göre oldukça parlak bir beyaz kontrastta görülebildikleri açıkça fark edilebilmektedir. Bununla birlikte, şekil 5.2 (a-c)'de sunulan TEM-BF görüntülerini tamamen doğrular nitelikte, çoğunlukla küresel şekilli ve büyük boyutlu TiN tanelerinin homojen bir şekilde β-SiAlON ve tane sınırı ikincil fazları arasında dağıldıkları tespit edilmiştir. Dolayısıyla mikroyapıda elde edilen bu homojen TiN dağılımının, ayrıca nihai ürünün tokluk değeri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan uzamış şekilli β-SiAlON tanelerinin oluşmasında [8] da oldukça önemli bir katkı yaptığı özellikle şekil 5.3 (b-c)'den görülebilmektedir. Daha ötesinde, muhtemelen yüksek atom numaralı itriyum (Y:39) elementini içerdiğinden dolayı açık gri kontrastta görülen taneleraası ikincil fazların mikroyapıda oldukça az bir seviyede olacak şekilde bulundukları söylenebilir. Şekil 5.1'de verilen XRD analizi sonucuna dayanarak, eğer bu ikincil fazların amorf oldukları kabul edilirse, bu şekildeki minimum amorf ikincil faz içeren bir mikroyapı tasarımının malzemenin yüksek sıcaklık özelliklerini olumlu yönde geliştireceğinden bahsedilebilmektedir [111]. Bu noktada, kompozit malzemenin sinterleme sonrasındaki mikroyapısını oluşturduğu tespit edilen β-SiAlON, TiN ve taneleraası ikincil fazların kompozisyonlarını ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilen STEM-EDX elementel haritalama sonuçları şekil 5.4 (a-f)'de gösterilmiştir.

Şekil 5.4 (a-f)'de sunulan STEM-EDX elementel haritalama sonuçlarına bakıldığında, öncelikle β-SiAlON, TiN ve taneleraası ikincil fazların mikroyapı içerisindeki dağılımları sırasıyla Si-K, Ti-K ve Y-L karakteristik X-ışınları görüntülerine bakılarak kesin bir şekilde ayırt edilebilmektedir. Bununla birlikte, şekil 5.1'de verilen XRD analizi sonucuna dayanarak amorf karakterde olduğu farz edilen üçlü nokta taneleraası ikincil fazların temelde Y, Al ve O'ce zengin olduğu açıkça görülebilmektedir. Burada STEM-EDX elementel haritalama tekniğini kullanarak amorf taneleraası ikincil fazların kompozisyonları hakkında elde edilen bu sonuç, Y-katkılı α-SiAlON-TiN kompozit malzemesi üzerine gerçekleştirilen bir TEM çalışmasında [109], üçlü nokta camsı fazların Y ve O'ce

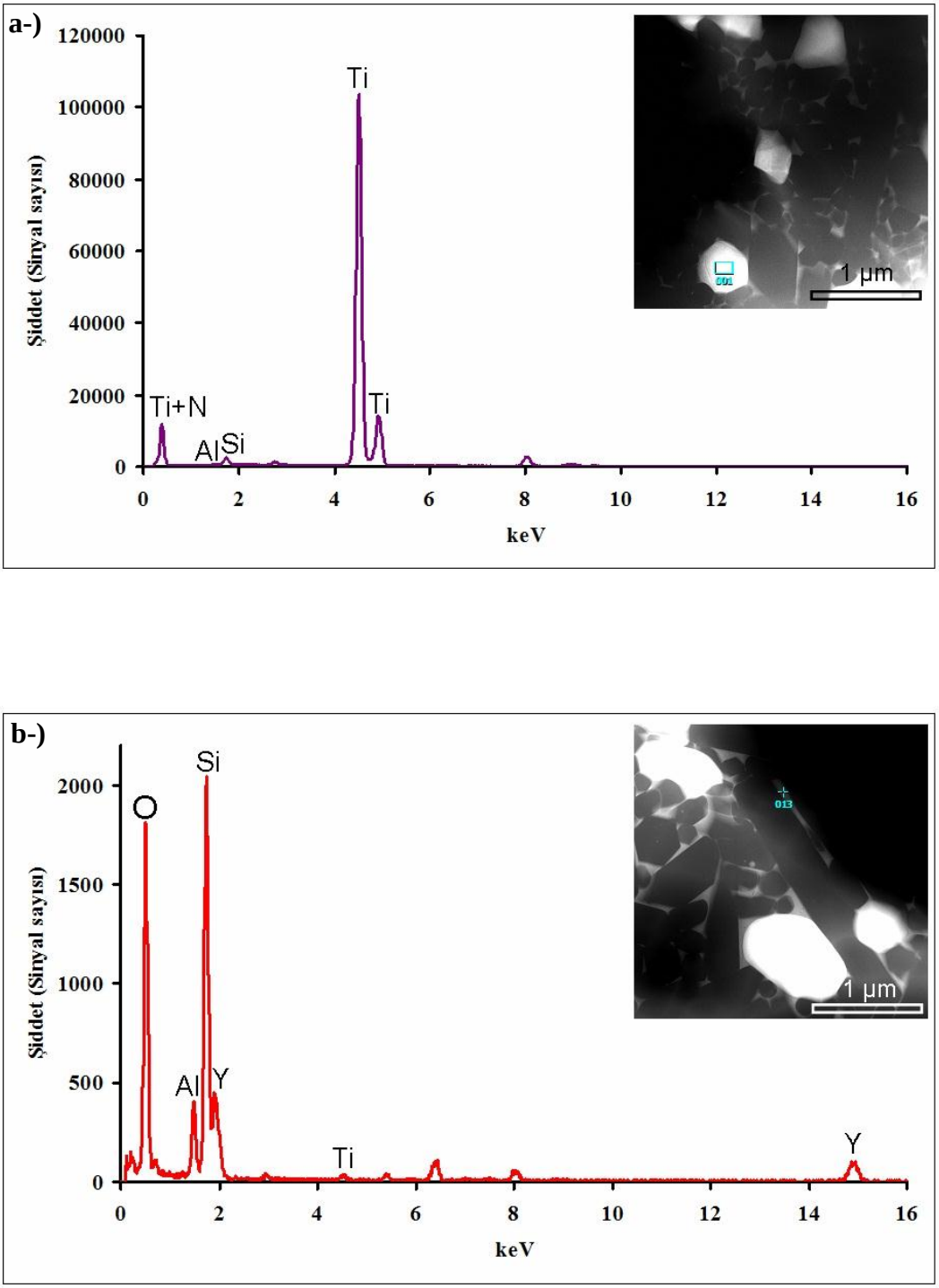
zengin oldukları sonucu ile oldukça benzerlik göstermektedir. Dolayısıyla bu noktada, yoğunlaştırmayı kolaylaştırmak için başlangıç kompozisyonunda kullanılan Y_2O_3 ve Al_2O_3'in sinterleme sonrasında taneler arasında katılaşarak arta kalan camsı ikincil fazların kompozisyonlarında bulunmayı tercih ettiklerinden bahsedilebilmektedir.



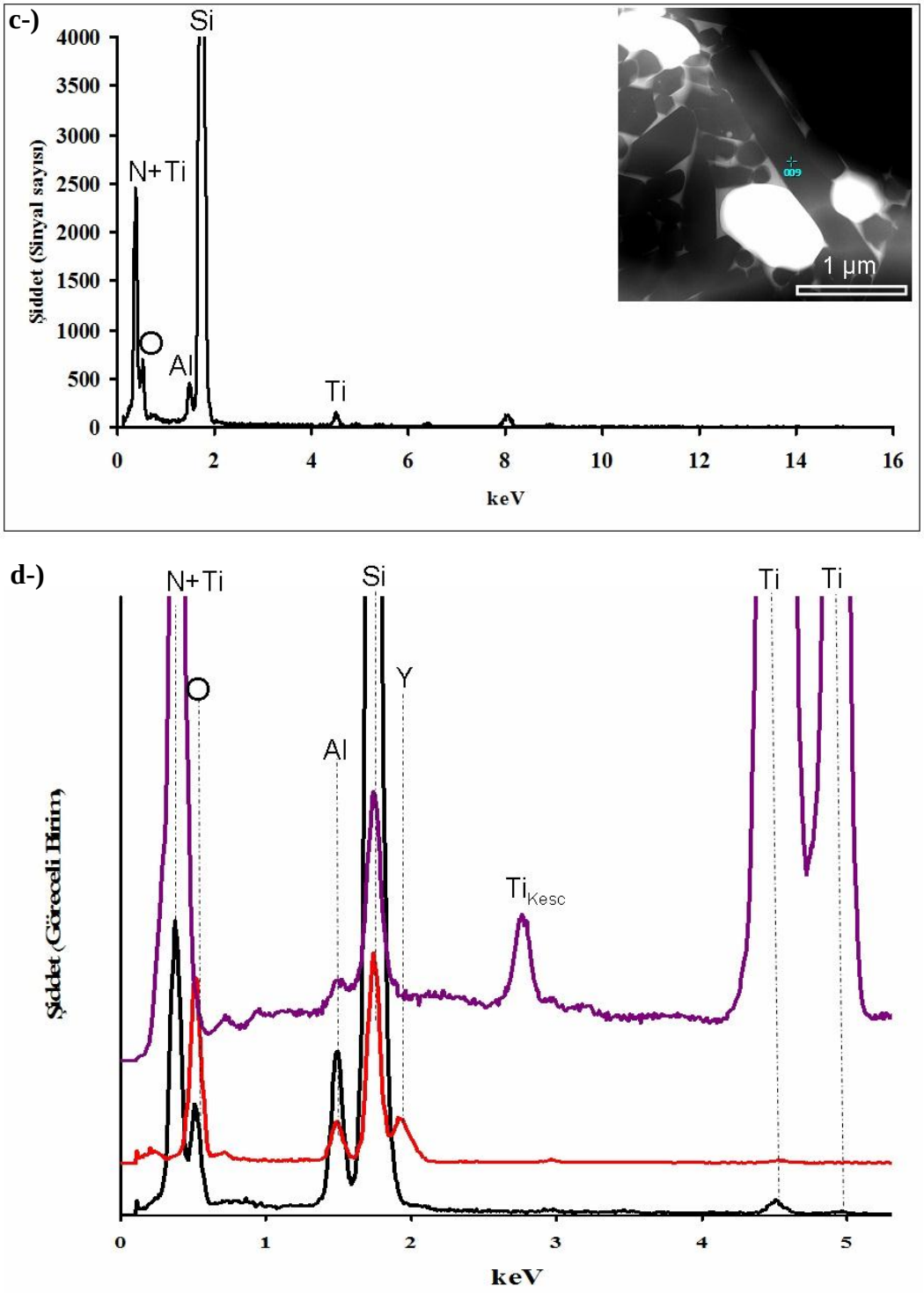
Şekil 5.4. β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinden **(a)** Si-K, **(b)** Al-K, **(c)** O-K, **(d)** N-K + Ti-L, **(e)** Y-L ve **(f)** Ti-K karakteristik X-ışınlarını kullanarak kaydedilen STEM-EDX elementel harita görüntüleri.

Bununla birlikte, O-K haritası daha dikkatli bir şekilde incelendiğinde, TiN tanelerinin yüzeylerinde oksijen yoğunlaşmasının olduğu görülebilmektedir. Bunun nedeni olarak, TiN tane yüzeylerinde çoğunlukla bir miktar bulunan yüzey TiO_2'i gösterilebilir [109]. Daha ötesinde, N-K haritası tekrar göz önüne alındığında, azotun da amorf taneleraras ikincil fazların kompozisyonunda yer aldığı sonucu çıkarılabilir. Ancak N-K_α (401 eV) ile O-K_α (532 eV) arasındaki enerji fakının 131 eV ve tez çalışmasının bu bölümünde kullanılan EDX spektrometresinin teorik ayırma gücünün de 143 eV [91] olduğu göz önüne alınırsa, aslında amorf üçlü nokta taneleraras ikincil fazlarından toplanan N-K'ya ait X-ışını sinyalleri, yaklaşık ≅ 2 saat süren yüksek kazanım haritalama süresinden dolayı O-K'dan da toplanmış olabilir. Benzer şekilde, Ti-K haritasına ilk bakışta Ti'un camsı ikincil faz ve β-SiAlON taneleri içerisinde bulunmadığı söylenebilir. Fakat Ti-K haritasının sol tarafında yer alan X-ışını şiddet ölçeği dikkate alındığında, belki de camsı ikincil faz ve β-SiAlON taneleri içerisindeki Ti miktarının seviyesi TiN tanelerine göre oldukça düşük olduğundan dolayı Ti-K haritasında fark edilebilir seviyede görülemiyor olabilir. Bu nedenle, bazen bu gibi durumlarda fazların kesin kompozisyonlarını belirlemek açısından STEM-EDX nokta analizi gerçekleştirmek çok daha doğru sonuçlar ortaya koyabilmektedir. Bundan dolayı, TiN tanesi, amorf taneleraras ikincil fazı ve β-SiAlON tanesinden elde edilen STEM-EDX nokta analizleri sırasıyla şekil 5.5 (a-c)'de verilmiş ve ayrıca sonuçları daha iyi inceleyebilmek için her bir spektruma ait 0–5 keV arası detaylandırılarak, şekil 5.5 (d)'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Şekil 5.5 (a)'da gösterilen STEM-EDX nokta analizi sonucuna bakıldığında, öncelikle TEM-BF (şekil 5.2) ve STEM-HAADF (şekil 5.3) görüntülerinde genellikle büyük boyutlu ve küresel şekilli görülen tanelerin başlıca Ti ve N elementlerini içerdiği açıkça görülebilmektedir. Dolayısıyla elde edilen bu kimyasal sonuç, şekil 5.1'de verilen XRD analizi verilerini doğrulayarak incelenen tanelerin TiN fazı olduğunu kanıtlamaktadır. Bununla birlikte, TiN tanelerinin kimyasal kompozisyonunda ayrıca çok az miktarda Si ve Al elementlerinin de bulunduğu tespit edilmiştir. Bu noktada iki farklı senaryo ortaya konulabilmektedir.



Şekil 5.5. (a) TiN tanesi, **(b)** amorf tanelerarası ikincil fazından kaydedilen STEM-EDX nokta analizi sonuçları.



Şekil 5.5. (Devamı) (c) β-SiAlON tanesinden kaydedilen STEM-EDX nokta analizi sonucu (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüleri üzerinde EDX spektrumlarının hangi noktadan toplandığı ayrıca gösterilmiştir) ve **(d)** şekil 5.5 (a-c)'deki spektrumların 0–5 keV arasının karşılaştırmalı detay sunumu (mor çizgi: TiN, kırmızı çizgi: amorf taneleraası ikincil fazı ve siyah çizgi: β-SiAlON).

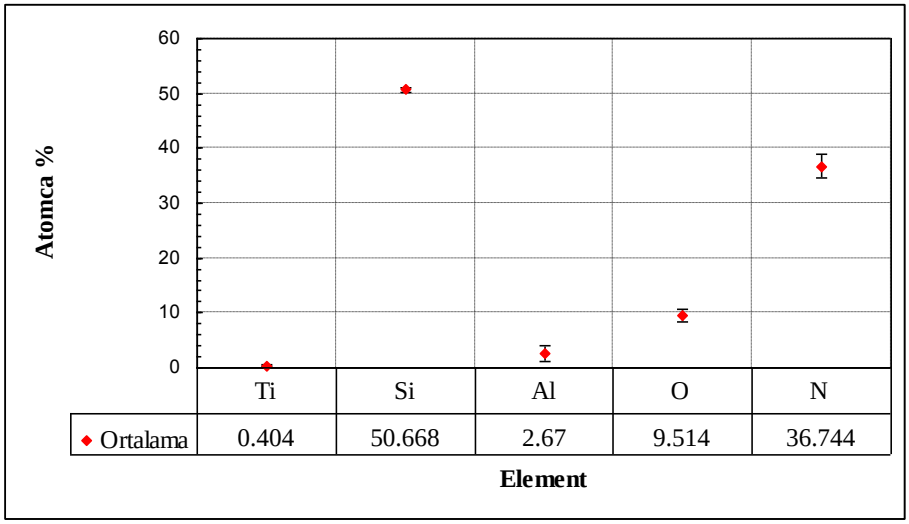
Bunlardan birincisinde, sinterlemenin herhangi bir kademesinde Si ve Al elementlerinin TiN kafesi içerisine difüzyonundan bahsedilebilmektedir. Nitekim bu öngörü, TiN matrisi içerisine Si ve Al elementlerinin katılımıyla $Ti_{1-x}Al_xN$ [112–113] ve $Ti_{1-x}Si_xN$ [114] bileşiklerinin kolaylıkla üretilebileceğinin bilinmesinden dolayı kendisine destek bulabilmektedir. Fakat ikinci senaryoda ise Si ve Al'un aslında TiN kompozisyonundan değil STEM-EDX nokta analizi esnasında oluşabilecek flüoresans ve/veya absorpsiyon gibi etkilerden [65] dolayı spektrumda görülebilme ihtimalidir. Dolayısıyla, bu ihtimalin doğruluğunu ortaya koyabilmek için flüoresans ve/veya absorpsiyon gibi etkilerin neredeyse hiç olmadığının kabul edildiği EELS analizinin [66–68] TiN taneleri üzerinden gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Şekil 5.5 (b)'de amorf tanelerarası ikincil fazından kaydedilen EDX spektrumu göz önüne alındığında, cam kompozisyonunun Y-Si-Al-Ti-O şeklinde olduğu belirlenmiştir. Al^{+3} ve Ti^{+4} iyonlarının cam ağı içerisinde hem ağ oluşturucu hem de ağ düzenleyici olarak yer aldıkları bilinmektedir [115]. Bununla birlikte, TiN'ün yüzeyinde oksidasyondan kaynaklanan ince TiO_2 filminin sinterleme ile birlikte TiO_4 yapısal birimleri şeklinde tanelerarası cam fazının yapısına geçebileceği açıklanmıştır [116]. Daha ötesinde, Ti^{+4} iyonlarının SiN_xO_{4-x} ve AlN_xO_{4-x} tetrahedralarında yer değiştirebileceğinden bahsedilmiştir [116]. Böylece, soğutma esnasında Ti^{+4} iyonlarının AlN_xO_{4-x}'den çok daha kararlı bir şekilde TiN_xO_{4-x} yapısal birimleri olarak cam ağı içerisine girebilecekleri söylenmiştir [116]. Ayrıca bir Y-Al-Ti-Si-O-N camı içerisindeki TiN_xO_{4-x} birimlerinin camı kararlı kıldığı ve bu camın kristalleşmesini engellediği bildirilmiştir [116]. Dolayısıyla, şekil 5.1'deki XRD grafiğinde herhangi bir kristalin tanelerarası ikincil fazına rastlanılmamış olmasının nedeni, belki de Y-Si-Al-Ti-O kompozisyonundaki camsı faz içerisinde titanyumun TiN_xO_{4-x} yapısal birimleri şeklinde bulunmasından kaynaklanıyor olabilir. Bunlara ilave olarak, Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 karışımlarını kullanarak Si_3N_4 seramiklerinin sıvı faz kaynaklanması üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada [117], elementlerin difüzyonlarına bağlı olarak ara yüzeyde Y-Si-Al-Ti-O camının oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 5.5 (b)'deki bir diğer ilginç nokta ise Y-Si-Al-Ti-O cam kompozisyonunda N'un bulunmamasıdır. Aslında bu sonuç, sinterleme esnasında

N'un neredeyse tamamının β-SiAlON yapısı içerisine girdiğini ifade etmektedir. Fakat bu sonuç üzerinde mikroskopi açısından durulması gereken diğer bir önemli nokta, şekil 5.5 (b)'deki EDX sinyallerinin toplandığı bölgenin hemen yanında N kaynağı olarak bir β-SiAlON tanesi olmasına rağmen, spektrumda herhangi bir N pikine rastlanılmamış olmasıdır. Bu durum, tez çalışmasının bu bölümünde STEM modunda gerçekleştirilen EDX analizinin uzamsal ayırma gücünün oldukça iyi olduğu ve analiz esnasında odaklanmış elektron demetinden kaynaklanan bir genişlemenin olmadığı anlamına gelmektedir.

Şekil 5.5 (c)'de β-SiAlON tanesinden kaydedilen STEM-EDX spektrumu incelendiğinde, oldukça şaşırtıcı bir şekilde β-SiAlON'un kompozisyonundan beklenen Si, Al, O ve N elementlerinin yanı sıra yaklaşık ≅ 4,5 keV civarında Ti-K karakteristik X-ışınlarına karşılık gelen ekstra bir pik daha belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç, *Ti elementinin literatürde ilk defa açıkça β-SiAlON kristal yapısına girebileceğini* söylemektedir. Bununla birlikte, küçük miktarlarda TiN ilavesinin silisyum nitrürün mikroyapısal değişimleri üzerinde yaptığı etkiyi belirlemek üzere gerçekleştirilen bir çalışmada [118], Ti iyonlarının bir Ti-yer alan β-Si_3N_4 katı çözeltisi oluşturmak üzere β-Si_3N_4 taneleri içerisine girdiğinden bahsedilmiştir. Ancak ilgili çalışmada [118], Ti'un β-Si_3N_4 içerisinde bulunduğu sonucuna TEM-EDS analizi kullanılarak ulaşıldığından bahsedilse de, çalışma içerisinde oldukça ilginç bir şekilde bu sonucu doğrulayacak herhangi bir TEM-EDS verisi bulunmamaktadır. Daha ötesinde, Ti'un β-Si_3N_4 kristal yapısı içerisine yer değiştirerek girmesinin yapı-özellik ilişkisi bakımından β-Si_3N_4'ün "a" ve "c" kristal kafes parametrelerinin termal genleşme katsayılarında bir azalmaya neden olduğu açıklanmıştır [118]. Ayrıca first-principles moleküler orbital hesaplamalarını kullanarak gerçekleştirilen bir teorik çalışmada [119], +4 değerliğinde olduğu zaman Ti ve Ni arasındaki 3d geçiş metal elementlerinin β-Si_3N_4 içerisinde katı çözünürlük gösterebileceklerinden bahsedilmiştir. Ancak 3d geçiş metal atomlarının β-SiAlON içerisinde bir çözünürlüğe sahip olup olmadıklarının açıklanması hakkında şu an için literatürde mevcut olan bir teorik çalışma bulunmamaktadır.

Şekil 5.5 (d)'de TiN tanesi, amorf taneleraras ikincil fazı ve β-SiAlON tanesinden elde edilen EDX spektrumlarının karşılaştırmalı olarak 0–5 keV arasında gösterildiği detay görüntü incelendiğinde, amorf taneleraras ikincil fazın kompozisyonunda N'un bulunmadığı ve TiN tanesindeki Ti-K karakteristik X-ışını çizgileri referans olarak alındığında β-SiAlON tanesinin kompozisyonunda Ti'un olduğu net bir şekilde görülebilmektedir. Dolayısıyla, β-SiAlON:Ti için tespit edilen bu çarpıcı sonucu doğrulamak için ayrıca çok sayıda β-SiAlON tanesinden STEM-EDX nokta analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar % miktarsal kompozisyon olarak şekil 5.6'da sunulmuştur.



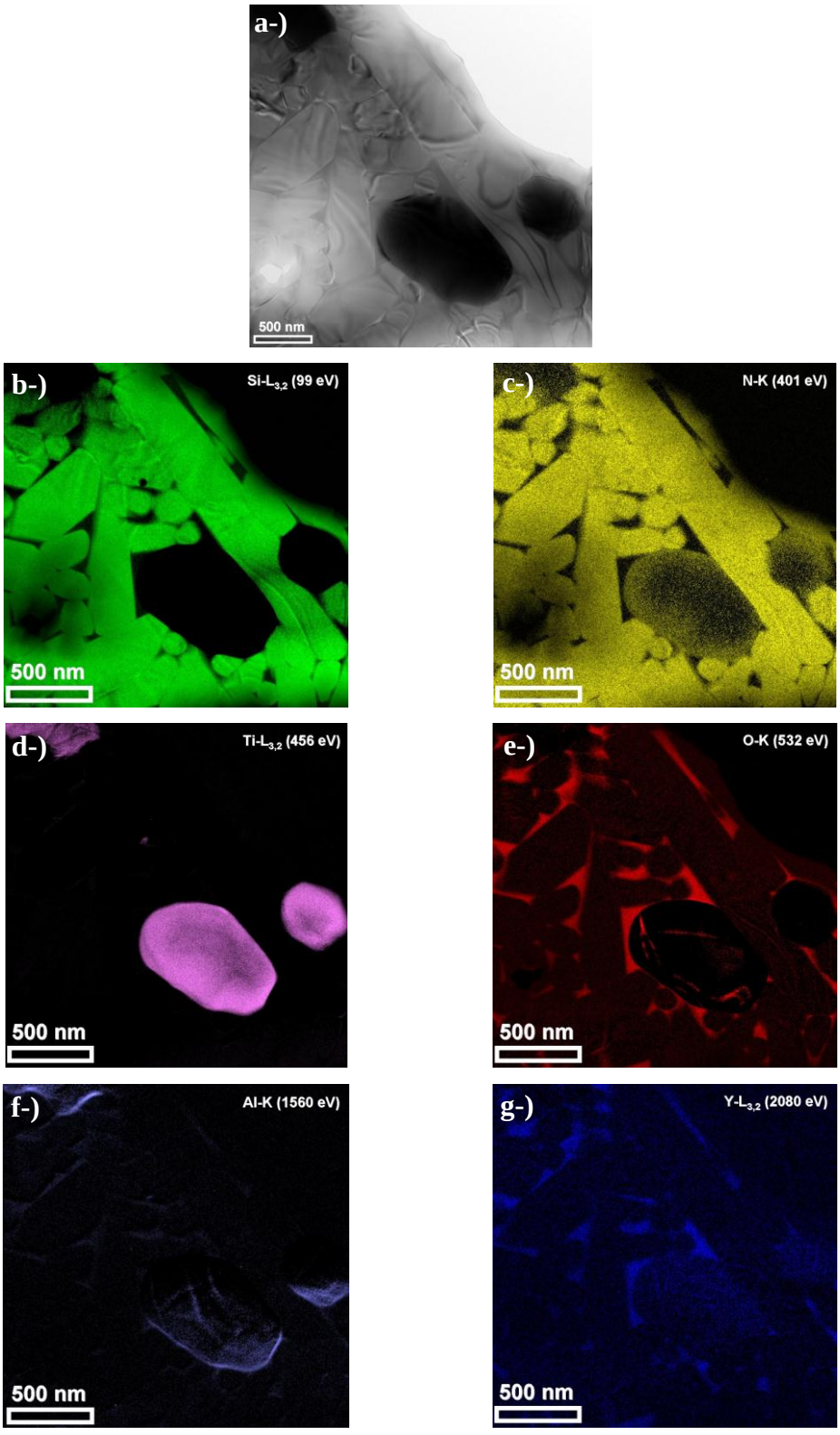
Şekil 5.6. β-SiAlON:Ti tanelerinin % miktarsal kompozisyonunu gösteren STEM-EDX analiz sonuçları (5 farklı β-SiAlON tanesinden kaydedilen sonuçların ortalamasını göstermektedir).

Şekil 5.6'da gösterilen veriler değerlendirildiğinde, Ti elementinin EDX nokta analizinin gerçekleştirildiği bütün β-SiAlON tanelerinin kompozisyonlarında bulunduğu tespit edilmiş ve bunun sonucunda β-SiAlON:Ti tanelerinin ortalama kompozisyonu Cliff-Lorimer standartsız miktar belirleme yöntemi [65] kullanılarak $Ti_{0,40}Si_{50,67}Al_{2,67}O_{9,51}N_{36,74}$ (atomca %) olarak hesaplanmıştır.

β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinde TEM-BF, Z-kontrast görüntüleme ve STEM-EDX analizlerine dayanarak şimdiye kadar elde edilen bu ilk sonuçların

doğruluğunu kontrol etmek amacı ile bir sonraki adımda enerji filtreli (EF) TEM esaslı analiz teknikleri kullanılmıştır. Buna göre β-SiAlON-TiN malzemesinden kaydedilen EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçları şekil 5.7 (a-g)'de verilmiştir.

Şekil 5.7 (a-g)'de verilen EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçları incelendiğinde, öncelikle amorf tanelerarası ikincil fazların temel olarak Y, Al ve O'ce zengin oldukları açıkça görülebilmektedir. Bunun yanı sıra, şekil 5.7 (c)'deki N-K (401 eV) haritasına bakıldığında ise amorf tanelerarası ikincil fazların N'ca fakir bölgeler oldukları net bir şekilde söylenebilmektedir. Oysaki aynı bölgenin şekil 5.4 (d) gösterilen STEM-EDX haritası göz önüne alındığında, amorf tanelerarası ikincil fazların kompozisyonlarında N'un bulunduğu belirlenmiştir. Ancak STEM-EDX elementel haritalamada üçlü nokta amorf fazlarında görülen N-K sinyallerinin aslında düşük spektrometre ayırma gücünden dolayı O-K karakteristik X-ışınlarından toplanabileceği ihtimalinden daha önce bahsedilmiştir. Dolayısıyla burada gerçekleştirilen EFTEM–3 pencere N-K haritası (şekil 5.7 (c)) ile bu düşüncenin aslında tamamen doğrulandığı görülmüştür. Bu noktada, bu numune için de düşük enerji aralığında bulunan sinyallerin kaydedilmesinde EFTEM–3 pencere elementel haritalama yönteminin STEM-EDX haritalamaya göre daha güvenilir sonuçlar verdiği şüphesiz bir şekilde açıklanabilmektedir [66–68]. Benzer şekilde, düşük enerji kaybı bölgesinde yer alan Si-$L_{3,2}$ (99 eV) kenarından yalnızca 1 sn sürede sinyal toplanarak elde edilen EFTEM–3 pencere haritası değerlendirildiğinde (şekil 5.7 (b)), Si'ca zengin olan β-SiAlON tanelerinin kolaylıkla TiN ve üçlü nokta tane sınırı fazlarından ayırt edilebildiği görülebilmektedir. Oysaki yüksek enerji bölgesinde yer alan Si-K (1839 eV) karakteristik X-ışınlarını kullanarak şekil 5.7 (b)'deki Si-$L_{3,2}$ (99 eV) haritası ile benzer ayırma gücünde elde edilen bir STEM-EDX elementel haritası (şekil 5.4 (a)) yaklaşık ≅ 2 saat sürede kaydedilmiştir. Bununla beraber, şekil 5.7 (d)'de verilen Ti-$L_{3,2}$ (456 eV) haritası incelendiğinde, TiN fazlarının β-SiAlON matrisi içerisinde homojence dağıldıkları görülebilirken, Ti sinyallerinin ayrıca çok az seviyede de olsa amorf tanelerarası ve β-SiAlON fazlarında da fark edilebilir oldukları söylenebilmektedir.



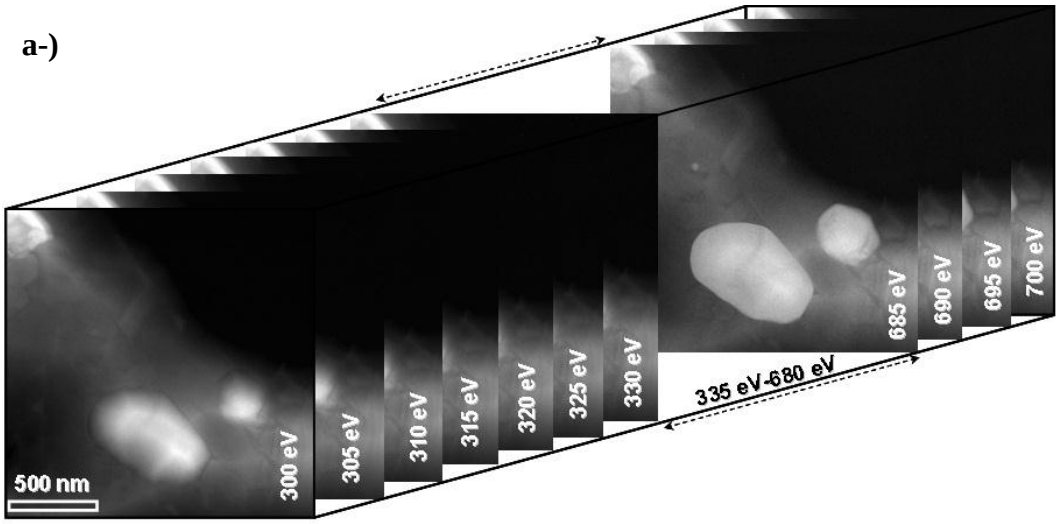
Şekil 5.7. **(a)** Sıfır enerji kaybı (± 10 eV) görüntüsü, **(b)** Si-$L_{3,2}$ (99 eV), **(c)** N-K (401 eV), **(d)** Ti-$L_{3,2}$ (456 eV), **(e)** O-K (532 eV), **(f)** Al-K (1560 eV) ve **(g)** Y-$L_{3,2}$ (2080 eV) kenarlarına ait EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçları.

Dolayısıyla bu sinyallerin varlığını EEL spektrumlarında görebilmek için şekil 5.8 (a)'da gösterilen 300–700 eV arasındaki enerji kaybı bölgesi 5 eV açıklık kullanılarak 80 adet EFTEM görüntüsünün kaydedilmesi yardımıyla öncelikle bir EFTEM-SI (spektrum görüntüleme) veri küpü [66–68] oluşturulmuştur. Sonrasında, şekil 5.8 (b)'de verilen EFTEM-SI veri küpü üzerinde "1", "2" ve "3" ile işaretlenen sırasıyla TiN, β-SiAlON ve amorf tanelerarası fazlara karşılık gelen noktalardan EEL spektrumları çıkartılmıştır. Buna göre, TiN, β-SiAlON ve amorf tanelerarası fazları için elde edilen EELS verileri sırasıyla şekil 5.8 (c-e)'de gösterilmiştir. Bununla birlikte, sonuçları daha iyi karakterize edebilmek için her bir EEL spektrumu şekil 5.8 (f)'de ayrıca karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

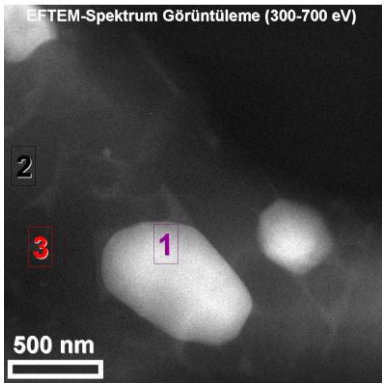
Şekil 5.8 (a-f)'deki veriler birlikte değerlendirildiğinde, öncelikle şekil 5.8 (b)'de "1" ile numaralandırılan küresel şekilli tanelerden elde edilen EEL spektrumundaki oldukça belirgin Ti-$L_{3,2}$ ve N-K kenarları (şekil 5.8 (c)), bu fazların TiN olduklarını doğrulamaktadır. Bununla birlikte, şekil 5.8 (b)'de "2" ile gösterilen β-SiAlON tanesinden çıkartılan EEL spektrumunda beklenen N-K ve O-K kenarlarının yanı sıra, Ti-$L_{3,2}$ kenarı da açıkça görülebilmektedir (şekil 5.8 (d)). Bu sonuç, *Ti'un β-SiAlON yapısı içerisine girdiğini* göstermektedir. Bu noktada, şekil 5.8 (d)'de β-SiAlON içerisinde tespit edilen Ti-$L_{3,2}$ kenarının, aslında şekil 5.5 (c)'deki STEM-EDX nokta analizinde β-SiAlON kompozisyonunda Ti-K karakteristik X-ışının görülmesi sonucunu tamamen destekleyici özellikte olduğu söylenebilmektedir.

Şekil 5.8 (b)'de "3" ile gösterilen amorf tanelerarası ikincil fazından çıkartılan EEL spektrumuna (şekil 5.8 (e)) bakıldığında, bu fazın O'ce zengin olduğu ve Ti'unda muhtemelen sinterlemenin herhangi bir kademesinde meydana gelen difüzyon sonucunda cam fazın kompozisyonuna geçtiği görülebilmektedir. EFTEM-SI-EELS yardımı ile tanelerarası cam fazından kaydedilen bu veri, şekil 5.5 (b)'de gösterilen STEM-EDX nokta analizi sonucunu desteklemektedir. Ancak buradaki tek farkın, çok az miktarda da olsa N'un şekil 5.8 (e)'de sunulan EEL spektrumunda fark edilebilir olmasıdır. Bu sonuç, STEM-EDX ile saptanması oldukça zor olan düşük enerji bölgesindeki az konsantrasyonda bulunan elementlerin bile EFTEM-SI-EELS analizi ile kolaylıkla saptanabileceğini göstermiştir.

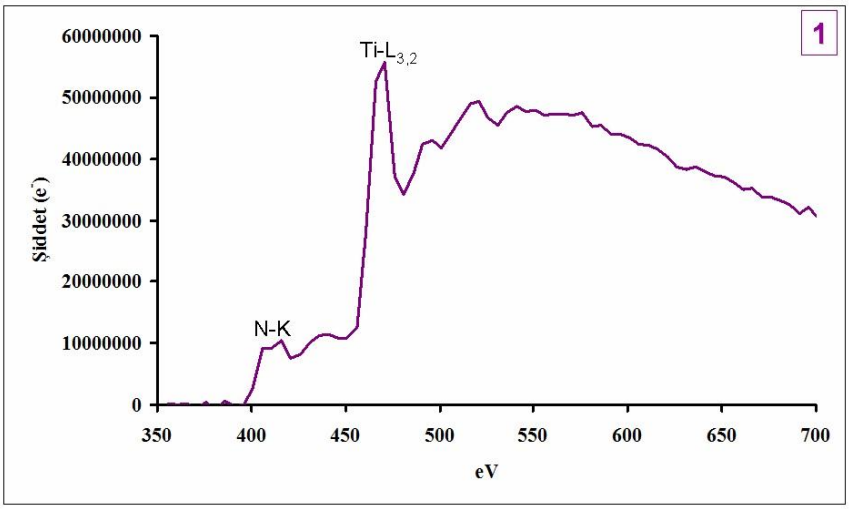
a-)



b-)

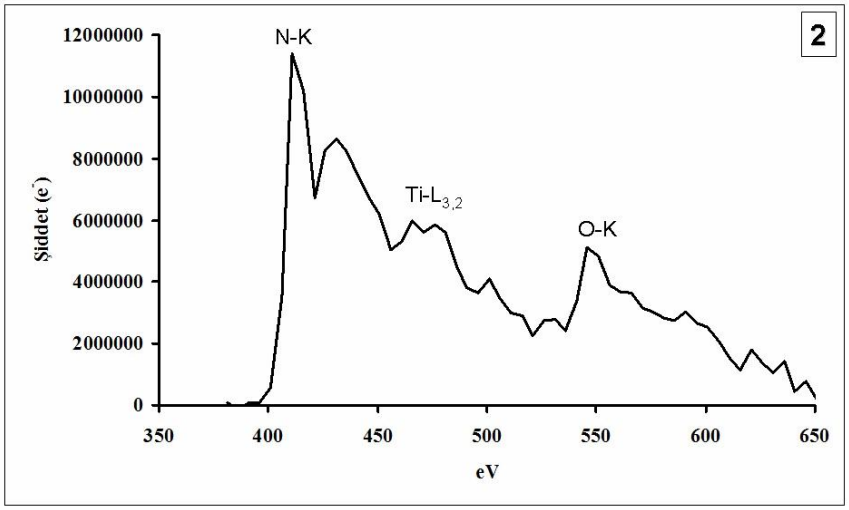


c-)

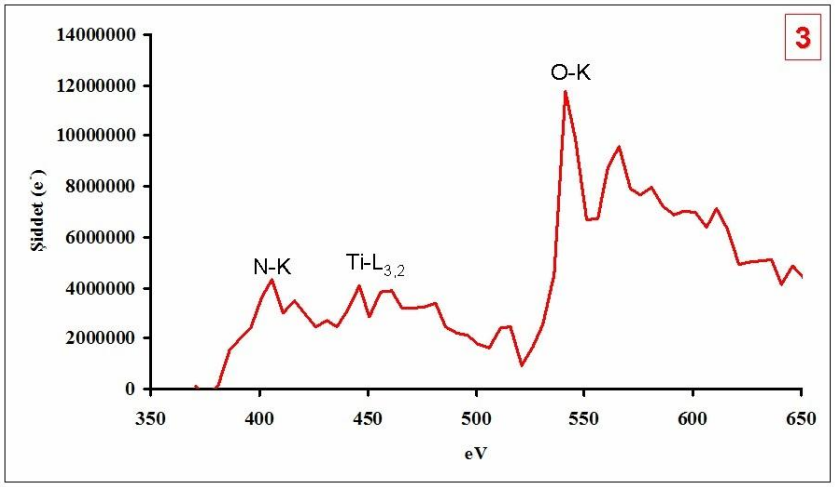


Şekil 5.8. (a) EFTEM-SI veri küpünü oluşturmak üzere 300–700 eV arasında 5 eV aralıklarla toplanan 80 adet EFTEM görüntüsü, **(b)** elde edilen EFTEM-SI görüntüsü, **(c)** şekil 5.8 (b)'de "1" ile gösterilen noktadan çıkartılan EEL spektrumu.

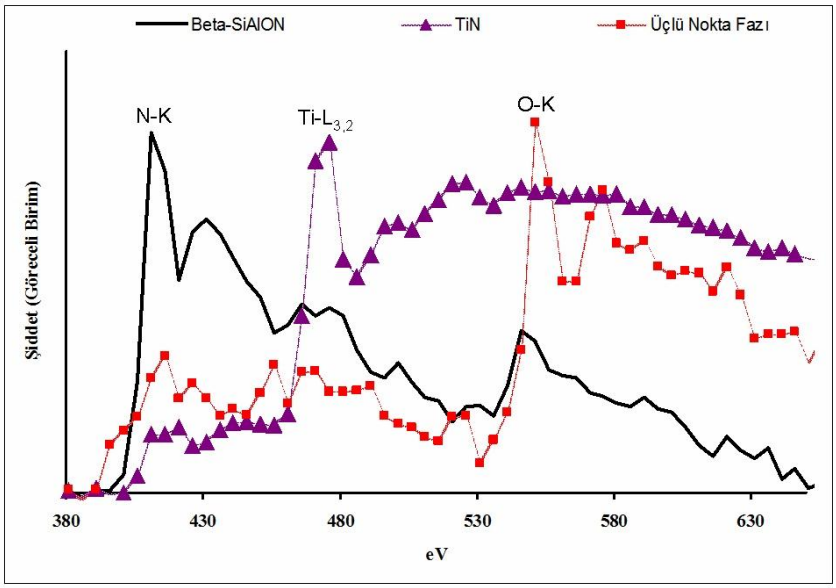
d-)



e-)



f-)



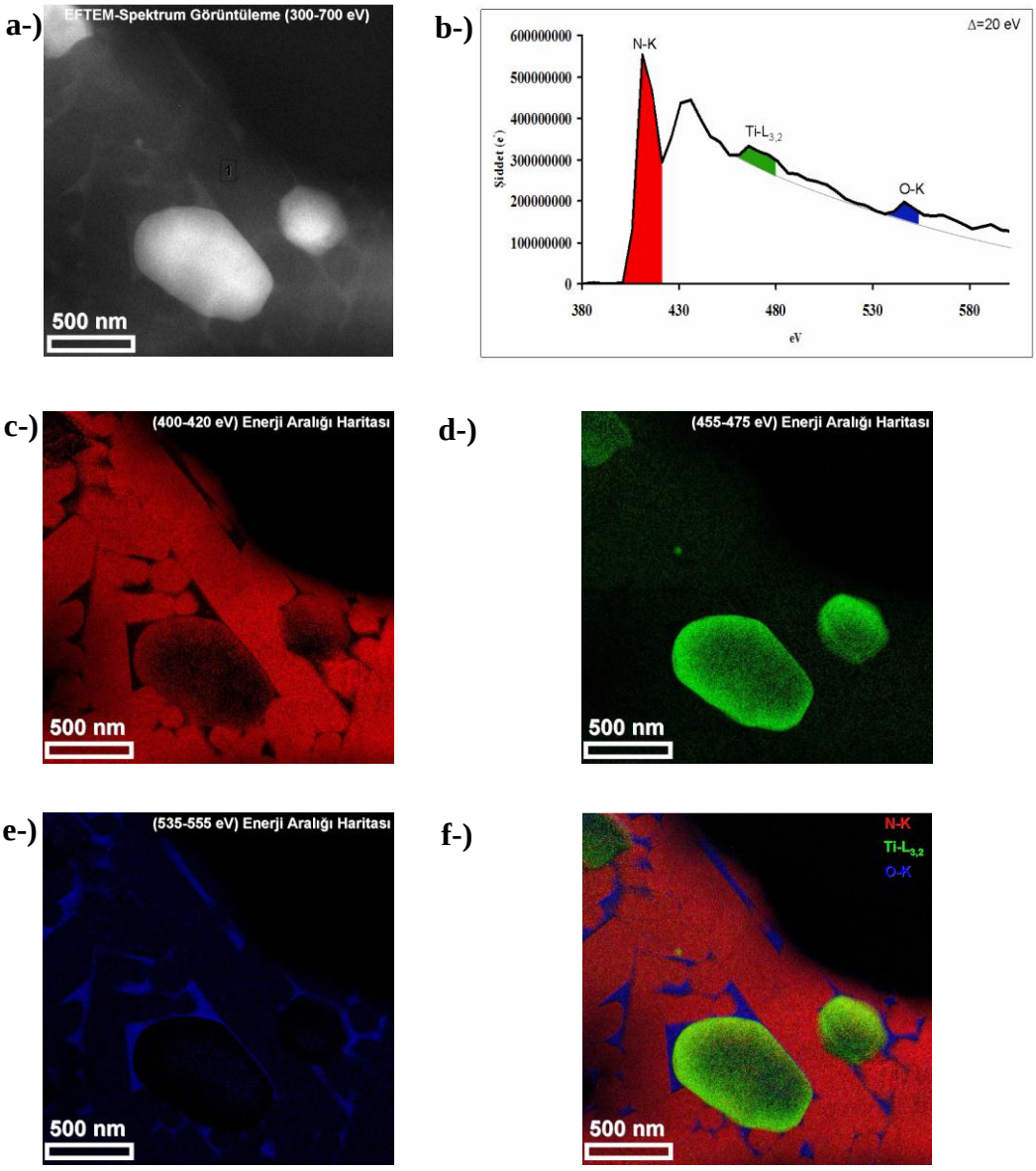
Şekil 5.8. (Devamı) (d-e) Sırasıyla şekil 5.8 (b)'de "2" ve "3" ile gösterilen noktalardan çıkartılan EEL spektrumu ve **(f)** şekil 5.8 (c-e)'deki EEL spektrumlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi.

Şekil 5.8 (b)'deki "1", "2" ve "3" ile işaretlenen bölgelere karşılık gelen sırasıyla TiN, β-SiAlON ve amorf tanelerarası fazlardan çıkartılan EEL spektrumlarının şekil 5.8 (f)'deki karşılaştırmalı gösterimi dikkate alındığında, *tez çalışmasının bu bölümünün en çarpıcı sonucu olan Ti'un β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiği sonucu*, TiN'den kaydedilen Ti-$L_{3,2}$ kenarının bir içsel standart olarak kullanılması ile daha net bir şekilde anlaşılmaktadır.

β-SiAlON içerisindeki Ti sinyallerinin bütün mikroyapı boyunca dağılımlarını görüntüleyebilmek için bir sonraki adımda EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritalama yöntemi [66–68] kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle şekil 5.9 (a)'da gösterilen EFTEM-SI üzerinde "1" ile işaretlenen uzamış şekilli β-SiAlON tanesinden EEL spektrumu çıkartılmış ve elde edilen spektrum şekil 5.9 (b)'de ayrıca sunulmuştur. Sonrasında, gürültü sinyallerinin Power-kanunu fonksiyon modeline [68] göre uzaklaştırıldığı β-SiAlON'a ait EEL spektrumunda N-K, Ti-$L_{3,2}$ ve O-K'ya ait kenarlardan 20 eV entegrasyon genişliğinde seçilen sinyaller daha sonra şekil 5.9 (a)'daki EFTEM-SI veri küpünden çıkartılmışlardır. Bu işlemin sonucunda elde edilen N-K, Ti-$L_{3,2}$, O-K ve RGB (RedGreenBlue) kompozit EELS haritaları sırasıyla şekil 5.9 (c-f)'de gösterilmiştir.

Şekil 5.9'da sunulan veriler birlikte değerlendirildiğinde, öncelikle şekil 5.9 ((c) ve (e))'de gösterilmiş sırasıyla N-K ve O-K kenarlarına karşılık gelen 400–420 eV ve 535–555 eV enerji aralıklarında kaydedilen EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritalarında, amorf tanelerarası ikincil fazların O'ce zengin ve N'ca fakir oldukları açık bir şekilde görülebilmektedir. Elde edilen bu sonuçların, ayrıca şekil 5.7 ((c) ve (e))'de gösterilen sırasıyla N-K ve O-K kenarlarından elde edilen EFTEM–3 pencere elementel haritalama sonuçları ile karşılaştırıldığında, oldukça benzer oldukları söylenebilmektedir. Dolayısıyla bu karşılaştırma, aslında EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritalarının güvenirliği hakkında iyi bir referans olarak ta kullanılabilmektedir. Bu noktada, şekil 5.9 (d)'de Ti-$L_{3,2}$ kenarına karşılık gelen 455–475 eV enerji aralığındaki EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritası incelendiğinde, Ti'un β-SiAlON tanelerinin kompozisyonlarında bulunduğu belirgin bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Bu

sonuç, şekil 5.5 (c) ve şekil 5.8 (d)'deki sırasıyla β-SiAlON tanelerinden kaydedilen STEM-EDX ve EFTEM-SI-EELS analiz sonuçlarını tamamen doğrular niteliktedir. Bu nedenle, EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritalama yönteminin kullanılması sonucunda bir kez daha *Ti'un β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiği* açıklanabilmektedir.



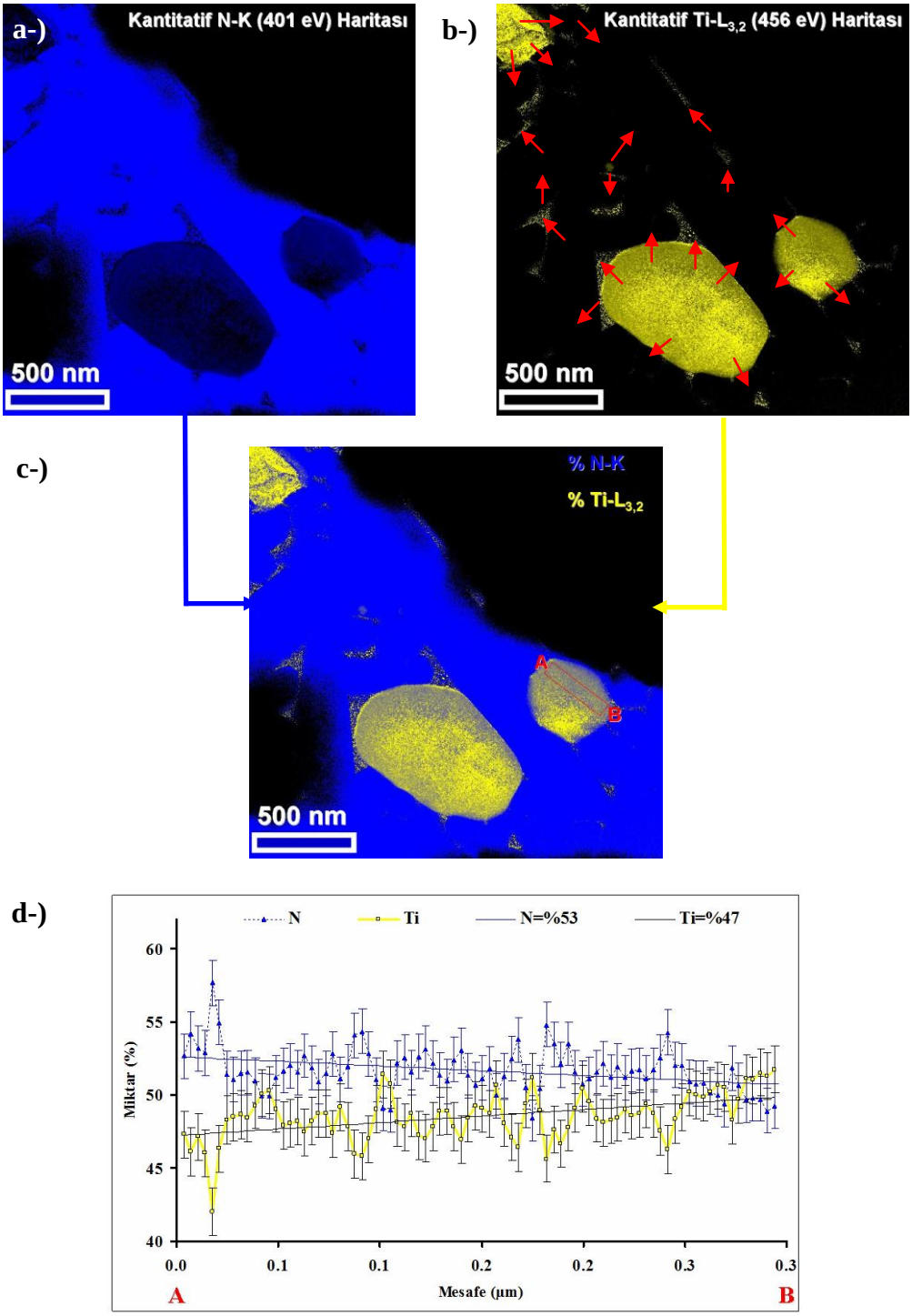
Şekil 5.9. (a) 300-700 eV aralığında kaydedilen EFTEM-SI veri küpü, **(b)** şekil 5.9 (a) üzerinde "1" ile gösterilen β-SiAlON tanesinden çıkartılan EEL spektrumu, **(c)** 400-420 eV, **(d)** 455-475 eV, **(e)** 535-555 eV aralıklarının EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritaları ve **(f)** şekil 5.9 (c-e)'deki haritaların RGB (RedGreenBlue) kompozit haritası.

Bununla birlikte, ayrıca şekil 5.9 (c-e)'de gösterilen her bir EFTEM-SI-EELS entegrasyon haritasının bir araya getirilmesiyle oluşturulan RGB (RedGreenBlue) kompozit entegrasyon haritasına şekil 5.9 (f)'de bakıldığında, sırasıyla Ti, N ve O'ce zengin TiN, β-SiAlON ve amorf taneleraası ikincil fazların mikroyapı içerisindeki dağılımları açık bir şekilde ayırt edilebilmektedir.

β-SiAlON tanelerinin kompozisyonunda tespit edilen Ti elementinin, sinterlemenin herhangi bir kademesinde TiN tanelerinden difüz olan Ti atomlarınca gerçekleştirildiği düşünülmektedir. Özellikle amorf taneleraası ikincil fazların kompozisyonlarında da Ti elementine rastlanılması, bu düşüncenin olasılığını oldukça artırmaktadır. Bu nedenle, sinterleme sonrasında TiN ve taneleraası cam fazlarındaki Ti'un miktarsal olarak görüntülenmesi, bu öngörünün doğruluğu hakkında önemli ipuçları sağlayacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle, şekil 5.8 (b)'de verilen EFTEM-SI veri küpü esas alınarak, N ve Ti elementleri arasında göreceli miktar belirleme yöntemi [68] kullanılarak N-K ve Ti-$L_{3,2}$ kenarları için niceleyici EFTEM-SI-EELS haritaları elde edilmiştir. Şekil 5.10 (a-d)'de sırasıyla niceleyici N-K, Ti-$L_{3,2}$, kompozit harita ve TiN tanesi boyunca kaydedilen atomca % miktar analizi gösterilmektedir.

Şekil 5.10 (a)'da verilen N-K kenarına ait niceleyici EFTEM-SI-EELS haritası incelendiğinde, N'un mikroyapı içerisindeki atomca % miktarının *β-SiAlON>TiN>amorf taneleraası ikincil fazı* olacak şekilde dağıldığı açıkça görülebilmektedir. Bununla birlikte, şekil 5.10 (b)'de gösterilen Ti-$L_{3,2}$ kenarına ait niceleyici EFTEM-SI-EELS haritası göz önüne alındığında, Ti'un mikroyapı içerisindeki atomca % miktarının *TiN>amorf taneleraası ikincil fazı>β-SiAlON* şeklinde dağıldığı tespit edilmiştir. Özellikle β-SiAlON:Ti için şekil 5.10 (b)'de gözlemlenen bu sonuç, şekil 5.6'daki STEM-EDX nokta analizi ile β-SiAlON içerisindeki Ti miktarının 0,40 (atomca %) gibi düşük bir miktarda saptanması ile oldukça benzerlik göstermektedir. Daha ötesinde, şekil 5.10 (b)'de sunulan niceleyici Ti-$L_{3,2}$ haritasındaki dikkate değer daha ilginç olan nokta ise mikroyapıdaki bütün amorf taneleraası ikincil fazlarda Ti'un belirgin bir şekilde görünür olmasıdır. Bunun anlamı, şekil 5.10 (b) üzerinde kırmızı oklarla

gösterilen muhtemel bir difüzyon yolu boyunca Ti'un özelikle amorf tanelerarası fazların yardımı ile taşınarak bütün β-SiAlON tanelerine ulaştığıdır.



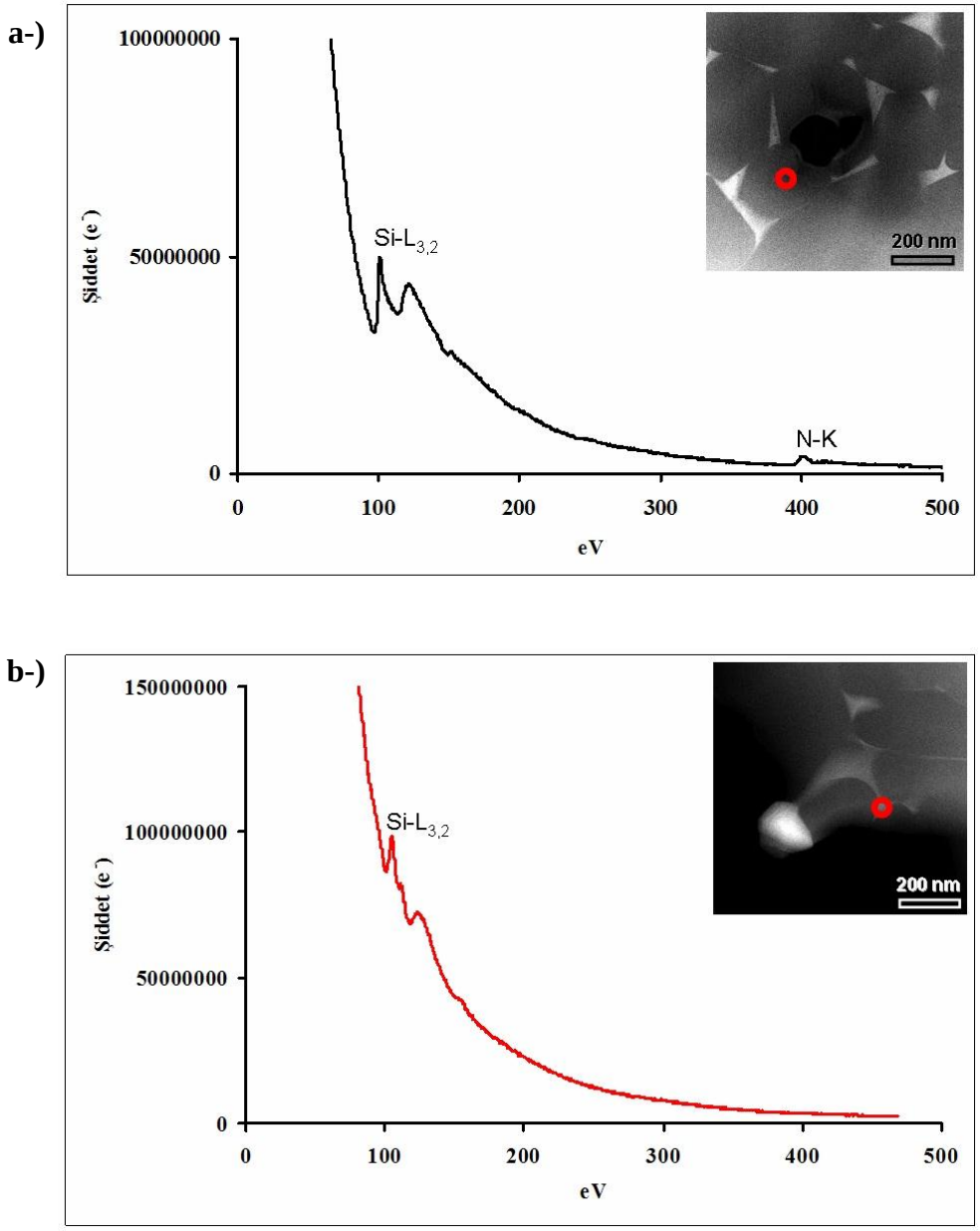
Şekil 5.10. Niceleyici **(a)** N-K**, (b)** Ti-$L_{3,2}$, **(c)** kompozit harita ve **(d)** şekil 5.10 (c)'de TiN tanesi üzerinde A-B doğrusu boyunca kaydedilen atomca % miktar analizi.

Bununla birlikte, şekil 5.10 (a-b)'deki N-K ve Ti-$L_{3,2}$ niceleyici EFTEM-SI-EELS haritaları tek bir kompozit harita üzerinde birleştirilerek şekil 5.10 (c)'de sunulmuştur. Buna göre, bu niceleyici kompozit harita üzerindeki bir TiN tanesinden A-B doğrusu boyunca atomca % N ve % Ti miktarları hesaplanarak şekil 5.10 (d)'de ayrıca bir grafik şeklinde verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sinterleme sonrasında TiN tanesindeki ortalama N ve Ti miktarlarının sırasıyla atomca % 53 ve % 47 olduğunu göstermiştir.

Şekil 5.5 (a)'da TiN tanesinden kaydedilen STEM-EDX nokta analizi sonucunda, TiN'ün kompozisyonunda çok az miktarda Si ve Al elementlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum, sinterleme ile birlikte Si ve Al'un TiN'e doğru difüzyonundan kaynaklanabileceği gibi STEM-EDX analizi esnasında ortaya çıkan flüoresans veya absorpsiyon gibi olumsuz etkilerden [65] dolayı da meydana gelmiş olabilir. Bu nedenle, β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinin sinterlenmesi esnasında TiN tanelerine doğru herhangi bir Si ve Al difüzyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini ortaya çıkartmak için bu olumsuz etkilerin neredeyse yok kabul edildiği STEM modunda EELS analizi [66–68], TiN tanesinden ve ayrıca referans olarak kullanılmak üzere de β-SiAlON ve amorf tanelerarası ikincil fazlarından kaydedilmiştir. Buna göre, elde edilen sonuçlar şekil 5.11 (a-e)'de gösterilmiştir.

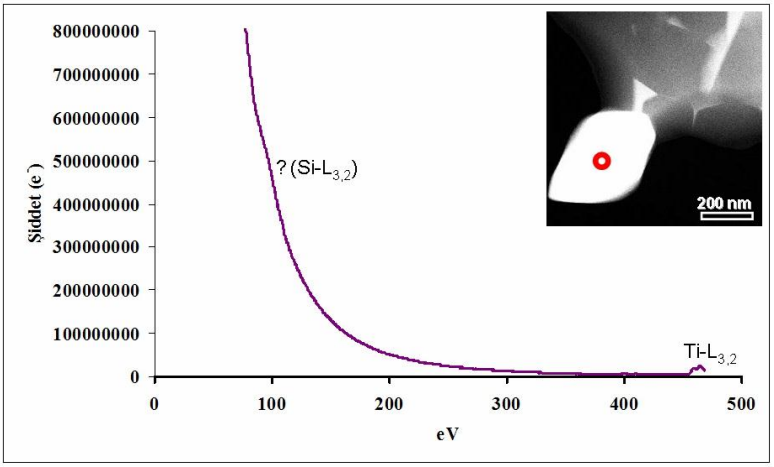
Şekil 5.11 (a-b)'de sırasıyla referans olarak kullanılmak üzere β-SiAlON ve amorf tanelerarası ikincil fazlarından kaydedilen EEL spektrumları incelendiğinde, Si-$L_{3,2}$ kenarı açık bir şekilde görülebilmektedir. Oysaki aynı deneysel şartlarda TiN'den kaydedilen ve şekil 5.11 (c)'de verilen EEL spektrumu göz önüne alındığında, TiN tanesinde herhangi bir Si-$L_{3,2}$ sinyalinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde, şekil 5.11 (d)'de yine referans olarak kullanmak için β-SiAlON'dan kaydedilen EEL spektrumuna bakıldığında, Al-K ve Si-K kenarları net bir şekilde görülebilirken, fakat şekil 5.11 (e)'de aynı deneysel şartlarda TiN tanesinden toplanan EEL spektrumunda ise hiçbir şekilde Al-K ve Si-K kenarlarına rastlanılmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, sinterleme sonrasında TiN tanesine doğru herhangi bir Si ve Al difüzyonunun gerçekleşmediğini göstermektedir. Dolayısıyla, şekil 5.5 (a)'daki TiN tanesinden

kaydedilen STEM-EDX nokta analizinde gözlemlenen Si ve Al elementlerinin muhtemel bir flüoresans veya absorpsiyon etkisinden kaynaklandığı söylenebilir.

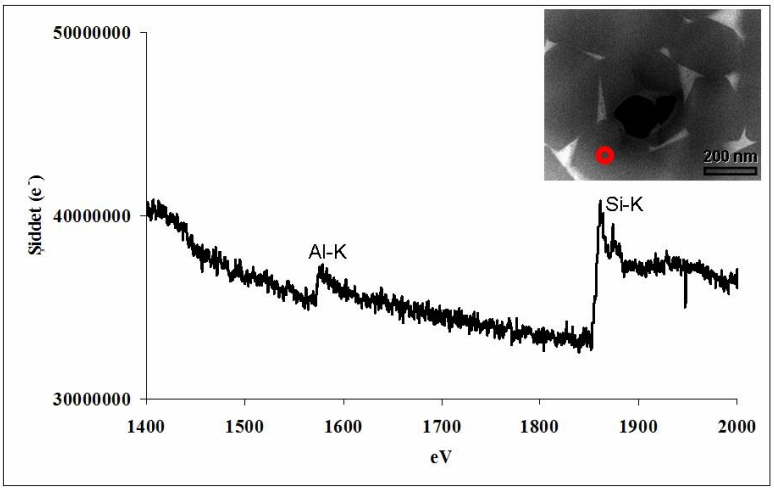


Şekil 5.11. Si-$L_{3,2}$ kenarlarını referans olarak kullanılmak üzere STEM modunda **(a)** β-SiAlON, **(b)** amorf tanelerarası ikincil fazından kaydedilen EEL spektrumları (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüleri üzerindeki kırmızı renkli içi boş halkalar EELS sinyallerinin nereden toplandığını göstermektedir).

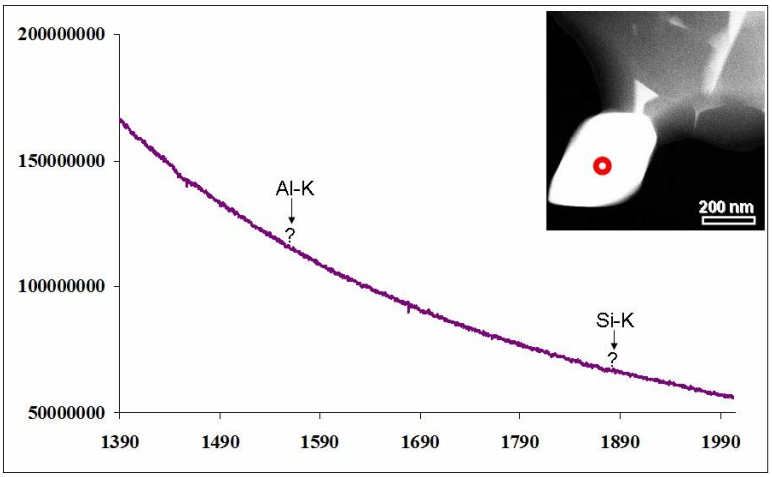
c-)



d-)



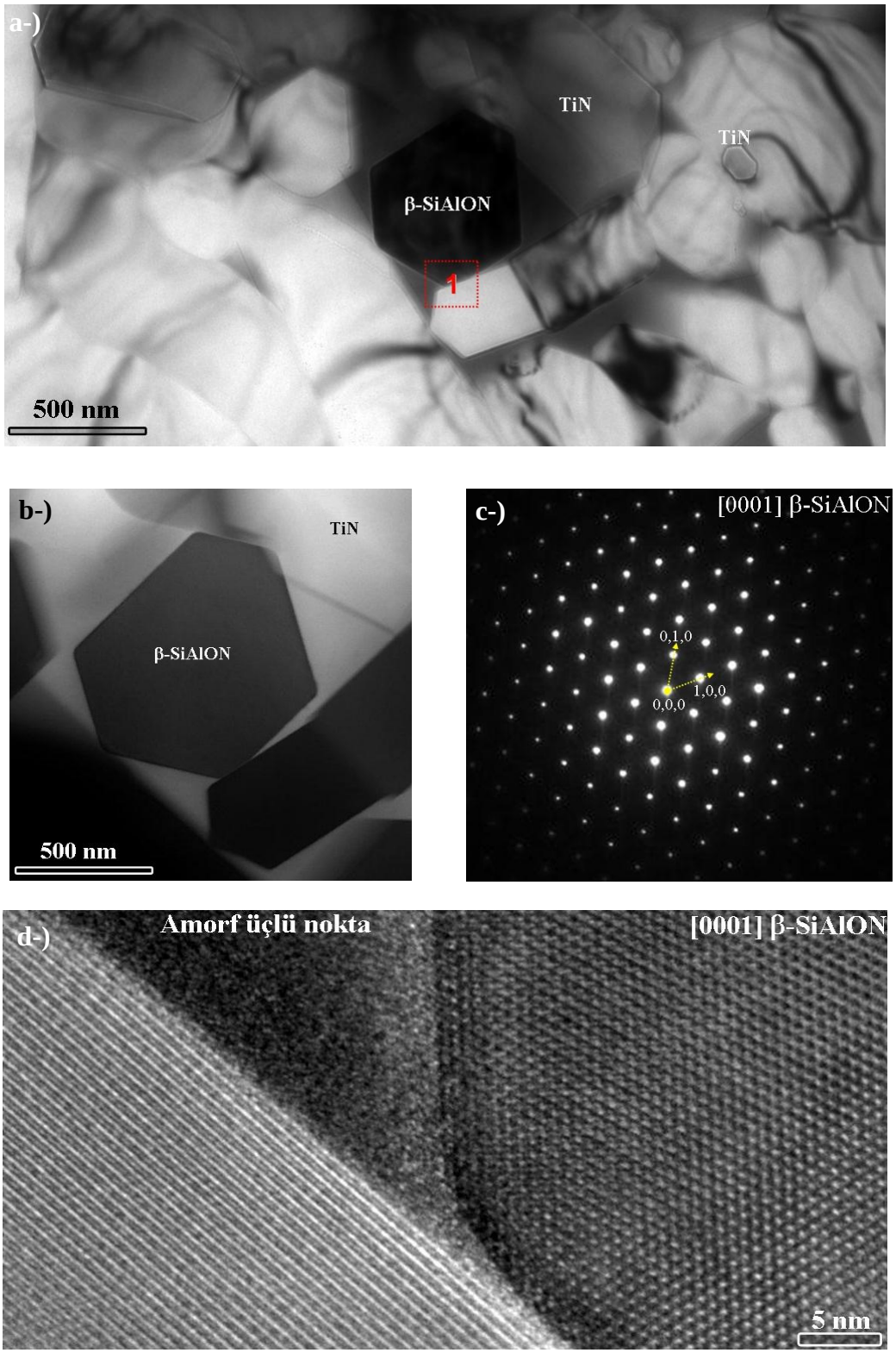
e-)



Şekil 5.11. (Devamı) (c) Si-$L_{3,2}$ kenarını görmek için TiN tanesinden kaydedilen EEL spektrumu, **(d)** Al-K ve Si-K kenarlarını referans olarak kullanmak üzere β-SiAlON'dan kaydedilen EEL spektrumu, **(e)** Al-K ve Si-K kenarlarını görmek için TiN tanesinden kaydedilen EEL spektrumu (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüleri üzerindeki kırmızı renkli içi boş halkalar EELS sinyallerinin nereden toplandığını göstermektedir).

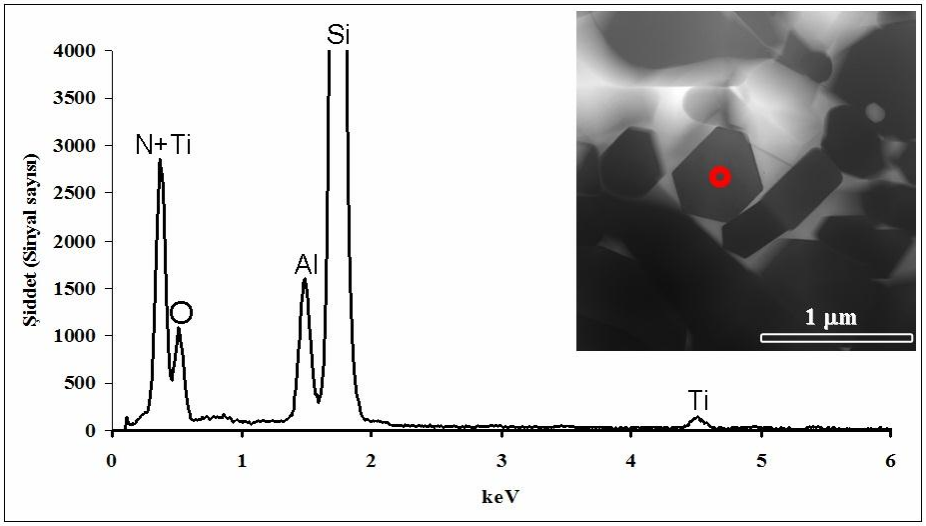
Buraya kadar gerçekleştirilen analitik TEM teknikleri net bir şekilde Ti elementinin β-SiAlON tanelerinin kimyasal kompozisyonunda yer aldığını göstermiştir. Ancak şekil 5.1'de verilen XRD grafiği mikroyapı içerisinde SiAlON fazlarından sadece β-SiAlON'un bulunduğunu açıklasa da, Ti'un tespit edildiği tanelerin gerçekten β-SiAlON olup olmadığı hakkında küçük bir şüphe akla gelebilir. Bu nedenle, bu olumsuz ihtimali de ortadan kaldırmak için seçilmiş alan elektron difraksiyon (SAED) tekniği yardımıyla kristallografik olarak β-SiAlON olduğu tespit edilen bir tane üzerinden STEM modunda EDX ve EELS analizleri yapılması gerekliliği düşünülmüştür. Dolaysıyla bu amaç doğrultusunda elde edilen TEM-BF, STEM-HAADF, SAEDP, HRTEM, STEM-EDX ve STEM-EELS analiz sonuçları sırasıyla şekil 5.12 (a-f)'de gösterilmiştir.

Şekil 5.12 (a)'da verilen TEM-BF görüntüsü incelendiğinde, [0001] zon ekseni boyunca difraksiyon şartlarına getirilen hegzagonal şekilli bir β-SiAlON tanesinin mikroyapıdaki diğer tanelere göre oldukça koyu bir kontrastta görülebildiği fark edilebilmektedir. Şekil 5.12 (b)'deki Z-kontrast STEM görüntüsü de dikkate alındığında, bu difraksiyon şartındaki β-SiAlON tanesinin TiN ve taneleraası ikincil fazlar ile çevrelendiği açıkça görülebilmektedir. Bununla birlikte, şekil 5.12 (a-b)'de "β-SiAlON" olarak işaretlenen taneden kaydedilen SAEDP görüntüsüne (şekil 5.12 (c)) bakıldığında, kristallografik olarak bu tanenin [0001] zon ekseni boyunca yönlenmiş β-SiAlON fazı olduğu söylenebilmektedir. Daha ötesinde, [0001] yönündeki β-SiAlON tanesinden elde edilen kinematik SAEDP simülasyonunun [100] burada kaydedilen elektron difraksiyon paterni ile oldukça uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.12 (b)'de "1" ile gösterilen noktadan kaydedilen HRTEM görüntüsü (şekil 5.12 (d)) dikkate alındığında, β-SiAlON taneleri arasındaki ikincil fazların amorf karakterde oldukları görülebilmektedir. Dolayısıyla elde edilen bu sonuç, şekil 5.1'deki XRD analizi sonucu mikroyapıda herhangi bir kristalin taneleraası ikincil fazın tespit edilmediği verisini doğrulamaktadır. Buna göre, kristallografik olarak β-SiAlON fazı olduğu saptanmış taneden kaydedilen STEM modunda EDX analizi sonucuna (şekil 5.12 (e)) bakıldığında, β-SiAlON'u oluşturan Si, Al, O ve N elementlerinin yanı sıra Ti'un da spektrumda net bir şekilde görünür olduğu belirlenmiştir.

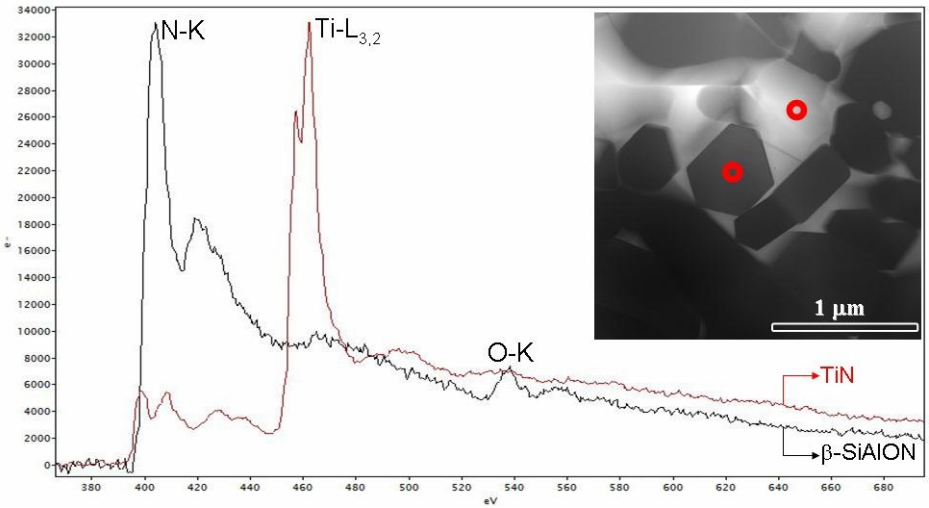


Şekil 5.12. β-SiAlON-TiN kompozit malzemesinden kaydedilen **(a)** TEM-BF görüntüsü, **(b)** STEM-HAADF görüntüsü, **(c)** şekil 5.12 (a ve b)'de "β-SiAlON" olarak gösterilen taneden [0001] zon ekseni boyunca kaydedilen SAEDP görüntüsü, **(d)** şekil 5.12 (a)'da "1" ile gösterilen bölgeden kaydedilen HRTEM görüntüsü.

e-)



f-)



Şekil 5.12. (Devamı) (e) β-SiAlON'dan kaydedilen STEM-EDX spektrumu ve **(f)** β-SiAlON ve TiN'den STEM modunda kaydedilen EEL spektrumları (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüleri üzerindeki kırmızı renkli içi boş halkalar EDX ve EELS analizlerinin nereden gerçekleştirildiğini göstermektedir).

Daha ötesinde, β-SiAlON ve içsel referans olarak kullanılmak üzere TiN fazlarından STEM modunda kaydedilen EEL spektrumları incelendiğinde (şekil 5.12 (f)), Ti-$L_{3,2}$ kenarının çok az şiddette de olsa β-SiAlON'da görünür olduğu tespit edilmiştir. Bu noktada, gerçekleştirilen bu son analizler ile birlikte *Ti'un β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiği* söylenebilmektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen deneysel sonuçlar dikkate alındığında, Ti^{+4}'ün Si^{+4} ve Al^{+3} ile oldukça benzer iyonik yarıçap değerine sahip olması Ti'un nasıl β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiğini anlamak açısından

oldukça önemli bir anahtar faktör olarak değerlendirilebilir. Bu noktada, β-SiAlON kristal yapısının $(Si,Al)(O,N)_4$ tetrahedronlarından oluştuğu [95] düşünüldüğünde, dörtlü koordinasyondaki Si^{+4} (26 pm) ve Al^{+3} (39 pm)'ün iyonik yarıçaplarının [96] yine dörtlü koordinasyondaki Ti^{+4} (42 pm)'ün iyonik yarıçapıyla [96] karşılaştırılması yeterlidir. Bu durumda, iyonik yarıçapların karşılaştırılması göz önüne alındığında, Ti'un β-SiAlON kristal yapısı içerisine $(Si,Al)(O,N)_4$ tetrahedronlarında bir yer-değiştirme mekanizması yardımıyla girebileceğinden bahsedilebilir. Aslında Ti^{+4} iyonlarının SiN_xO_{4-x} ve AlN_xO_{4-x} tetrahedralarında yer değiştirebileceğinin açıklanması [116] bu öngörüyü ayrıca desteklemektedir. Daha ötesinde, bu görüş teorik bir çalışmada tartışılmış ve 3d-metal elementlerinin silikon oksinitrür (Si_2N_2O) yapısına bir katyon yer değiştirme mekanizması ile girebileceği söylenmiştir [97]. Ayrıca first-principles moleküler orbital hesaplamalarını kullanarak gerçekleştirilen başka bir teorik çalışmada [119] ise +4 değerliğinde olduğu zaman Ti ve Ni arasındaki 3d geçiş metal elementlerinin β-Si_3N_4 içerisinde katı çözünürlük gösterebileceklerinden söz edilmiştir. Bununla birlikte, Ti'un zeolit ve müllit gibi değişik alüminyum silikatların kristal yapısı içerisine yer değiştirme mekanizması ile girdiği bilinmektedir [120–121]. Bu nedenle, temel yapı birimleri açısından alüminyum silikatlar ile oldukça benzerlik gösteren bir silisyum alüminyum oksinitrür bileşiği olan β-SiAlON kristal yapısı içerisine de Ti'un girmesi oldukça muhtemeldir. Bununla birlikte, 117 pm (altılı koordinasyon) iyonik yarıçap değerine sahip olan Eu^{+2}'nin β-SiAlON kristal yapısının c-ekseni boyunca oluşan hegzagonal kanallar içerisine tek bir ara-yer atomu olarak girebileceği gösterilmiştir [53]. Benzer bir şekilde, Ti atomları da β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal ara-yer boşluklarında bulunabilirler. Çünkü Ti^{+4} (altılı koordinasyonda 60 pm) ve Ti^{+3} (altılı koordinasyonda 67 pm)'ün iyonik yarıçapları Eu^{+2} (altılı koordinasyonda 117 pm)'den daha küçüktür [96]. Fakat β-SiAlON kristal yapısı içerisinde Ti'un değerliğini tam olarak belirlemek ve kristal yapının hangi özel atomik pozisyonlarında bulunduğuna karar vermek için yüksek ayırma gücünde oldukça hassas EELS analizleri, atomik-ayırma gücünde Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüleme ve ileri teorik çalışmaların gerçekleştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

β-SiAlON-TiN malzemesinin değişik TEM tekniklerini kullanarak incelenmesi sonucunda elde edilen verilerin ileride farklı uygulamalarda kullanılacak üstün özellikli yeni nesil SiAlON esaslı kompozit malzemelerin tasarımına ve geliştirilmesine yön vereceği beklenmektedir. Çünkü nadir toprak elementlerinin β-SiAlON kristal yapısı içerisine tek ara-yer atomu olarak girmesi [53] bile, SiAlON easaslı malzemelere son zamanlarda beyaz ışık yayan diyot (LED) uygulamalarında kullanımları açısından büyük bir potansiyel yaratmıştır. Dolayısıyla benzer şekilde burada kaydedilen TEM sonuçları, ileride geçiş metal element atomları ile katkılanmış termal ve elektriksel açıdan iyi özellik gösteren β-SiAlON esaslı seramikler ve kompozitlerin üretimi için bir başlangıç noktası olarak değerlendirilebilir. Çünkü tıpkı tez çalışmasının bu bölümünde incelenen TiN ikincil takviye fazı ile güçlendirilmiş bir β/SiAlON (β-Si_3N_4) kompozit malzemesinin oldukça iyi elektriksel ve termal özellikler sergilediği bildirilmiştir [105,122]. Özellikle iyi termal özelliğin kaynağı olarak ta, Ti'un β-Si_3N_4 kristal yapısı içerisine bir yer-değiştirme mekanizması ile girmesi sonucunda kafes parametrelerinin termal genleşme katsayılarında tespit edilen azalma gösterilmiştir [118]. Bununla beraber, bu tür kompozit malzemelerin elektrik iletkenliğinin yüksek olmasının sebebi olarak, her zaman sisteme ilave edilen TiN fazı üzerine odaklanılmıştır. Ancak belki de TiN'den difüz olup β-SiAlON kafesine giren Ti atomları, son üründen elde edilen elektrik iletkenliğe olumlu yönde katkı sağlayan nedenlerden birisi olarak gösterilebilir. Bu nedenle, tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen sonuçların, ayrıca şu an için literatürde mevcut olmayan β-SiAlON kristal yapısı içerisine 3d-geçiş metal elementlerinin girme olasılığının araştırılmasına ve elde edilecek sonuçların da yapı-özellik ilişkisi bakımından irdelenmesine yön verecek ilk teorik çalışmalara zemin hazırlayacağı beklenmektedir.

5.3. Özet

Tez çalışmasının bu bölümünde, β-SiAlON-TiN kompozit malzemesi XRD, TEM-BF görüntüleme, Z-kontrast STEM görüntüleme, STEM-EDX nokta analizi, STEM-EDX elementel haritalama, EFTEM–3 pencere elementel

haritalama, EFTEM-SI görüntüleme, EFTEM-SI-EELS analizi, EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritalama, EFTEM-SI-EELS niceleyici haritalama, STEM-EELS, SAEDP ve HRTEM tekniklerini kullanarak başarılı bir şekilde karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kompozit malzemenin sinterleme sonrasında temel olarak β-SiAlON matris fazı içerisinde homojen olarak dağılmış TiN tanelerinden oluştuğunu göstermiştir. Bununla birlikte, mikroyapıda herhangi bir kristalin taneleraras ikincil fazına rastlanılmamış ve üçlü nokta fazlarının amorf karakterde olduğu HRTEM görüntüsü ile doğrulanmıştır. Ayrıca sinterleme ile birlikte TiN tanelerine doğru herhangi bir difüzyon görülmemiştir. Fakat çok ilginç bir şekilde, amorf taneleraras ikincil fazların ve β-SiAlON tanelerinin kimyasal kompozisyonlarında Ti elementinin varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu oldukça şaşırtıcı sonucun nedeni olarak, sinterleme esnasında TiN'den amorf taneleraras ikincil fazlar ve β-SiAlON tanelerine doğru gelişen bir Ti difüzyonu gösterilmiştir. Özellikle β-SiAlON tanelerinde Ti elementinin gözlemlenmesi, birçok kez farklı tanelerden kaydedilen analizler ile doğrulanmıştır. Bunun sonucunda, Ti elementinin β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebileceği açıklanmıştır.

Tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen TEM sonuçları ile ileride farklı uygulamalarda kullanılacak özellikle yüksek termal ve elektrik iletkenliğine sahip Ti katkılı β-SiAlON esaslı monolitik veya kompozit malzemelerin üretilebileceği beklenmektedir.

6. Yb_2O_3 İLAVELİ SiAlON SERAMİKLERİNİN GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (TEM) TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

6.1. Giriş

SiAlON seramikleri, termomekanik özelliklerini doğrudan etkileyen kompozisyonlarında yapılabilen değişiklikler ve ısıl işlem sonrasında mikroyapılarında oluşabilecek kristalin fazların kolay bir şekilde düzenlenebilmesinden dolayı son zamanlarda mühendislik malzemeleri içerisindeki popüleritesini artırmıştır [60,90,100]. Sinterlenme sonrasında mikroyapılarında bulunan α- ve β-SiAlON fazlarının oranı bu malzemelerin sertlik ve tokluk gibi özelliklerini önemli bir şekilde etkilemektedir [60,90,100]. Ayrıca sinterleme ve/veya ısıl işlem sonrasında bu malzemelerin mikroyapılarında oluşabilecek ikincil fazların yapısı, miktarı, kompozisyonu ve mikroyapı içerisindeki dağılımları ise malzemenin oksidasyon ve sürünme direnci gibi kimyasal ve termokimyasal özellikleri üzerinde büyük bir öneme sahiptir [60,90,100]. Bu noktada, SiAlON seramiklerinin üretimi esnasında sıvı faz oluşumunu sağlayan sinterleme ilavelerinin seçimi kompozisyon dizaynı açısından dikkat edilmesi gereken bir parametredir.

Sinterleme ilavesi olarak nadir toprak element oksitlerinin kullanımı, sinterleme sıcaklığında bir nadir toprak alüminasilikat sıvı fazının oluşumuna yardımcı olmakta ve genellikle sinterleme sonrasında ise üçlü taneler arasında katılaşmaktadır [123]. Sinterleme ilavelerinden nadir toprak iterbiyum (Yb) elementinin α-SiAlON için en yavaş dekompozisyon hızını verdiği bilinmektedir [124]. Bununla birlikte, Yb'un α-SiAlON fazı içerisinde Yb^{+2} ve Yb^{+3} şeklinde değişebilen değerliklerde bulunabileceği kaydedilmiştir [30]. Aslında Yb'un her iki değerlikte düşük iyonik yarıçaplara (Yb^{+2};0.930 Å - Yb^{+3};0.858 Å) sahip olması, Yb-α-SiAlON için en geniş faz kararlılık bölgesinin elde edilmesine neden olmaktadır [123–124]. Daha ötesinde, Yb-α-SiAlON'un oksidasyon direncinin diğer nadir toprak element katkılı α-SiAlON'ların oksidasyon direncine göre önemli bir şekilde daha iyi olduğu bildirilmiştir [125]. Dolayısı ile bu çalışmada sinterleme ilavesi olarak seçilen Yb_2O_3'in, sinterleme sonrasında

SiAlON seramiklerinin taneler arası üçlü nokta bölgelerinde farklı tipte oluşturacağı amorf ve/veya kristalin ikincil fazlarının mikro ve nano ölçekte incelenmesi, SiAlON seramiklerinin performansı açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir.

Bu nedenle tez çalışmasının bu bölümünün amacı, TEM esaslı analitik teknikleri kullanarak öncelikle Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON seramiklerinde malzemenin performansını belirleyen üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonlarını incelemek ve sonrasında Yb_2O_3 ilaveli sadece β-SiAlON fazını içeren numunede neden α-SiAlON fazının kararlı kılınamadığını açıklamaktır.

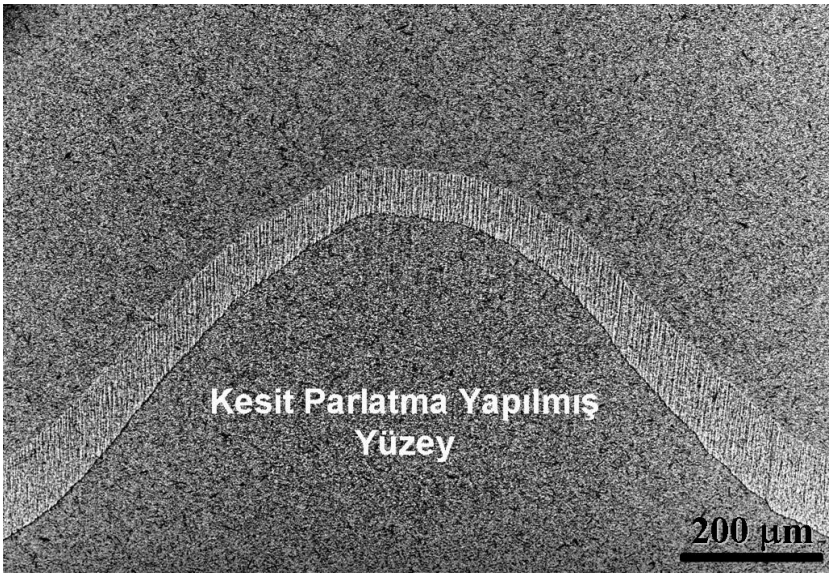
6.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

6.2.1. Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON seramiklerinden elde edilen sonuçlar

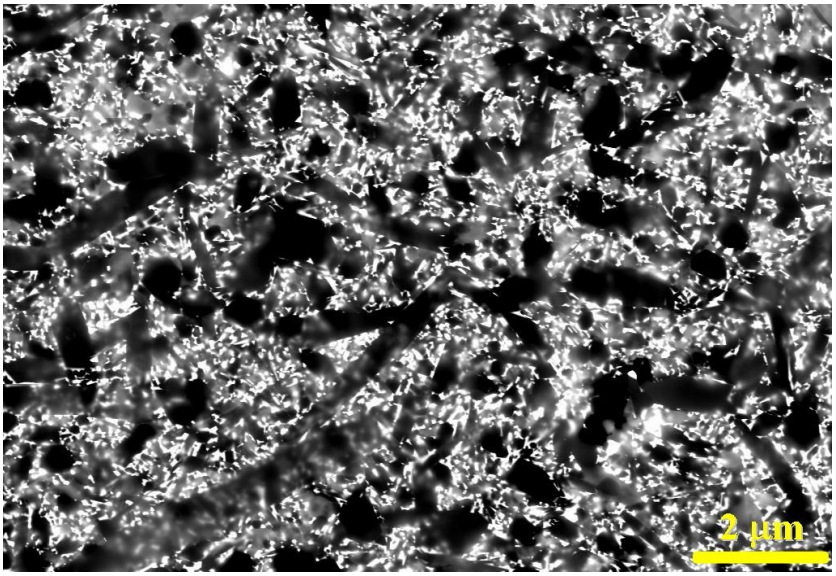
Sinterleme sonrasında SiAlON seramiklerinin mikroyapısında bulunan α-SiAlON, β-SiAlON ve üçlü nokta taneler arası ikincil fazların dağılımlarını mikro ölçekte görmek ve bu fazların kimyasal kompozisyonları hakkında analitik TEM analizleri öncesinde genel bir fikre sahip olabilmek için SEM incelemelerinin yapılması gerekmektedir. Şekil 6.1 (a-b)'de kesit parlatma yöntemi ile hazırlanmış numunelerin VP altında elde edilmiş BSE görüntüleri gösterilmektedir.

Şekil 6.1 (a), Ar iyonları yardımıyla kesit parlatma yapılmış numune yüzeyini göstermektedir. Kesit parlatma yapılmış numune yüzeyinin BSE görüntüsü detaylı bir şekilde incelendiğinde (şekil 6.1 (b)), mikroyapıda herhangi bir tane çıkması hatasına rastlanmadığı görülmektedir. Burada, atomik kontrast (Z) farkından dolayı siyah renkte görülen çubuksu ve hekzagonal şekilli taneler β-SiAlON'u, beyaz renkte görülen bölgeler üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarını ve gri renkte görülen hekzagonal ve çubuksu şekilli taneler ise α-SiAlON'u belirtmektedir. Böylece, kesit parlatmanın alternatif bir hazırlama yöntemi olarak kulllanılması durumunda Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON numunesinde herhangi bir tane çıkması hatası olmaksızın gerçek mikroyapının SEM ile başarılı bir şekilde karakterize edilebileceği tespit edilmiştir.

a-)

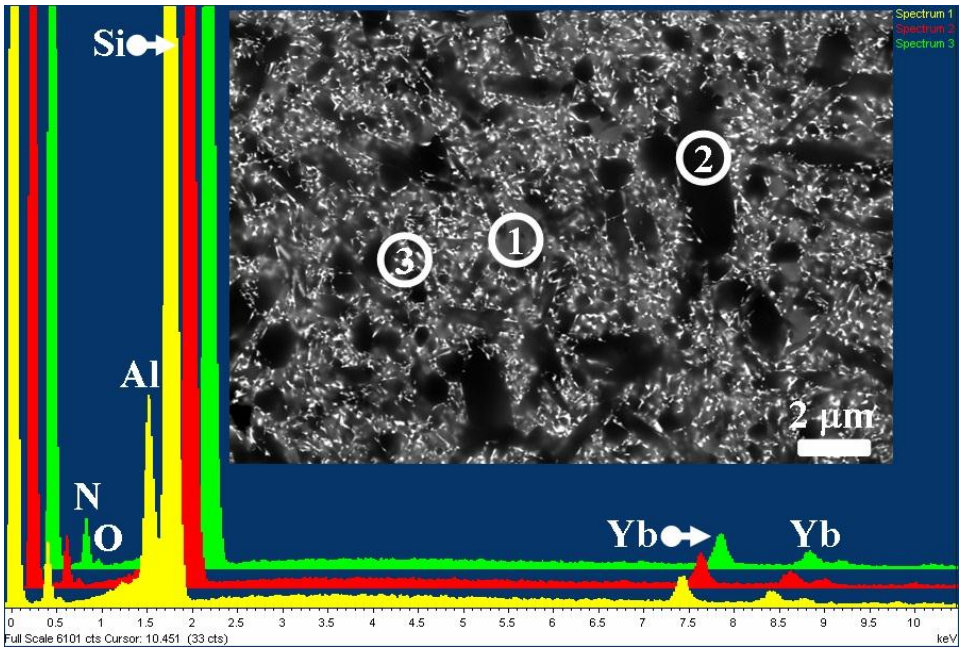


b-)



Şekil 6.1. (a) Kesit parlatma yapılmış yüzeyi gösteren düşük büyütmedeki SEM-BSE görüntüsü ve **(b)** Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON seramiklerinin genel mikroyapısını gösteren kesit parlatma yapılmış yüzeyden kaydedilen SEM-BSE görüntüsü.

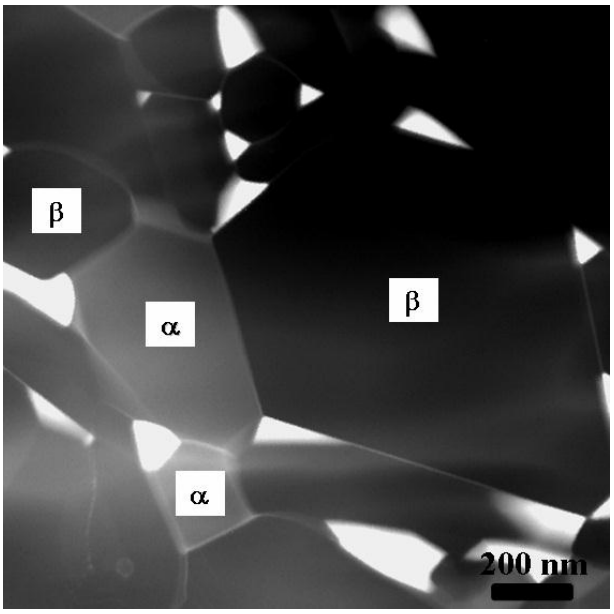
Analitik TEM çalışmaları öncesinde α-SiAlON, β-SiAlON ve üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının kimyasal kompozisyonları hakkında ön bilgiye sahip olabilmek için SEM'de VP modunda EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2'de, α-β/SiAlON numunesinde α-SiAlON, β-SiAlON ve üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonlarından elde edilen EDX spektrumları verilmiştir.



Şekil 6.2. α/β-SiAlON numunesinde sırasıyla α (spektrum 1), β (spektrum 2) ve üçlü nokta tane sınırı ikincil faz (spektrum 3) kompozisyonlarından elde edilen EDX spektrumları.

α- ve β-SiAlON tanelerinden elde edilen EDX spektrumları incelendiğinde (şekil 6.2), her iki fazında aynı şiddette Yb, Si, Al, O ve N elementlerini içerdikleri görülmektedir. Oysaki kimyasal kompozisyonu $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ ($0 \leq z \leq 4$) şeklinde olan β-SiAlON fazının [7,73] kompozisyonunda Yb'un olmaması beklenmektedir. β-SiAlON fazına ait EDX spektrumunda Yb'un görülmesinin nedeni olarak, SEM'de gelen elektron demeti numune arasındaki etkileşim sonucu oluşan karakteristik X-ışını sinyallerinin yaklaşık 1 μm^3'lük bir alandan elde edilmesi şeklinde açıklanabilmektedir [61]. Benzer şekilde üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonuna bakıldığında, bu fazında Yb, Si, Al, O ve N elementlerini içerdiği görülmektedir. Dolayısı ile bu elementlerin gerçekten üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonuna mı ait oldukları yoksa elektron demetinin numune içerisinde geniş bir hacimden sinyal üretmesinden dolayı mı elde edildiğini SEM/EDX analizi ile açıklamak oldukça zordur. Bu sebeplerden dolayı detaylı analitik TEM çalışmalarına gerek duyulmaktadır.

Bu amaç doğrultusunda yapılan analitik TEM çalışmalarından birincisi STEM-HAADF görüntüleme tekniği ile birlikte EDX analizidir (şekil 6.3 ve şekil 6.4 (a-c)).

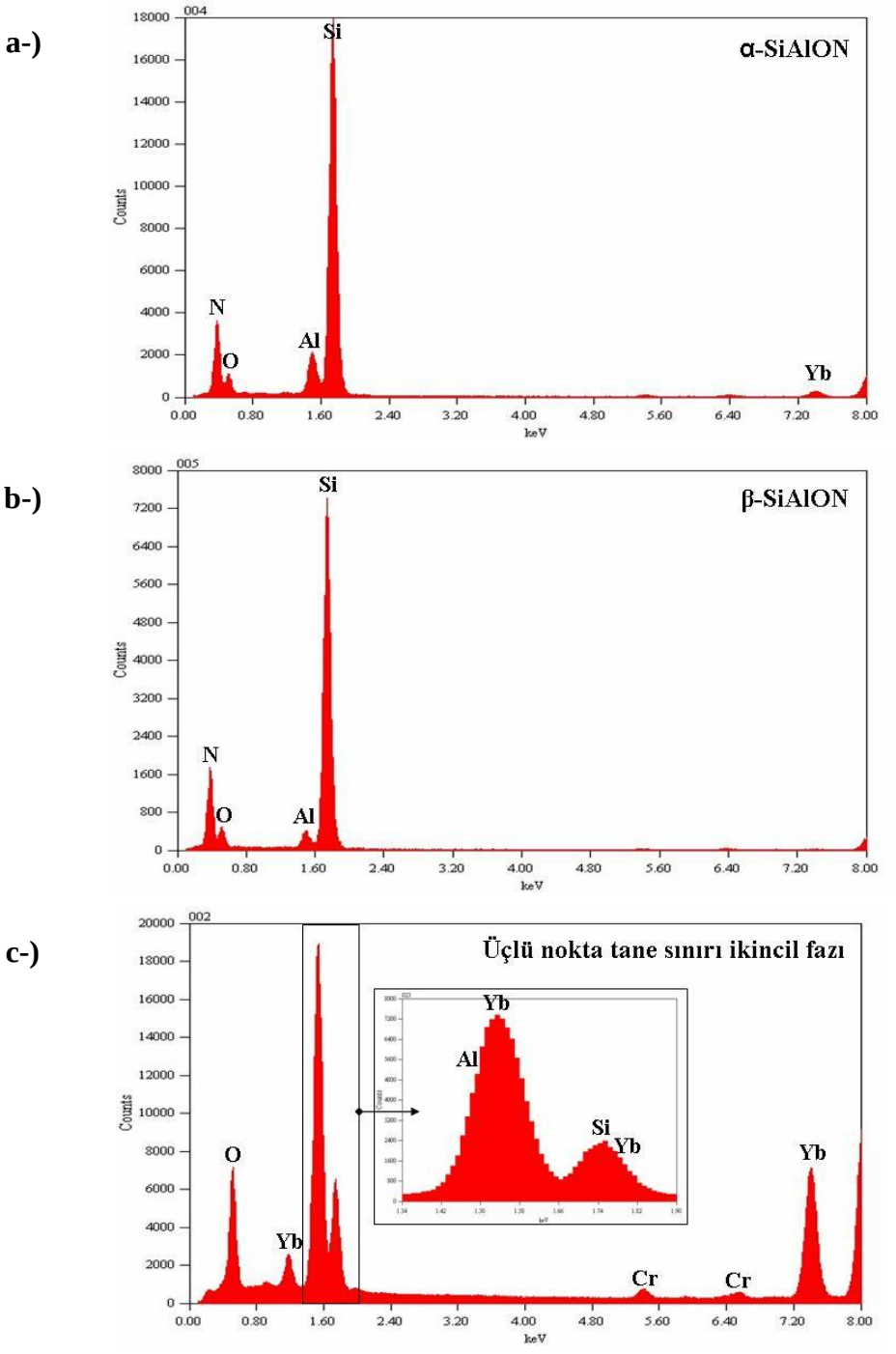


Şekil 6.3. Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinin STEM-HAADF görüntüsü.

Şekil 6.3 incelendiğinde, SEM'deki geri yansıyan elektron (BSE) görüntüleme tekniğine benzer şekilde koyu renkli taneler β-SiAlON fazını, gri renkli taneler α-SiAlON fazını ve beyaz olarak görülen bölgeler ise üçlü nokta tane sınırı ikincil fazını göstermektedir. Çünkü STEM-HAADF dedektörüne sahip bir TEM'de görüntüler, yüksek açı (birkaç derece veya daha fazla) ile saçılan elektronların toplanması ile elde edilmektedir. Elektronların çok daha küçük açıda elastik (Bragg) olarak saçılması sonucu oluşan sinyalden elde edilen normal karanlık alan (DF) görüntülemenin tersine, STEM-HAADF sinyali daha yüksek açılarda elektronların inelastik saçılımının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek açılar için numune içerisindeki atomlar ve gelen elektronlar arasındaki elastik ve inelastik etkileşimler görüntü kontrastı meydana getirmektedir. İnelastik saçılım bir atomdaki elektronların sayısına bağlı olduğundan dolayı, saçılımın şiddeti atom numarası ile değişmektedir. Bu nedenle bir STEM-HAADF görüntüsünde, daha parlak olarak görülen bölgeler (beyaz) yüksek atom numarasına sahip olan fazları gösterirken daha az şidetli olarak görülen bölgeler (siyah) ise düşük atom numarasına sahip olan fazları göstermektedir [126].

Şekil 6.3'deki STEM-HAADF görüntüsünde atomik kontrast (Z) farkına dayanarak α-SiAlON, β-SiAlON ve üçlü nokta tane sınırı ikincil fazı olarak öngörülen fazların kompozisyonlarını belirlemek için STEM modunda EDX

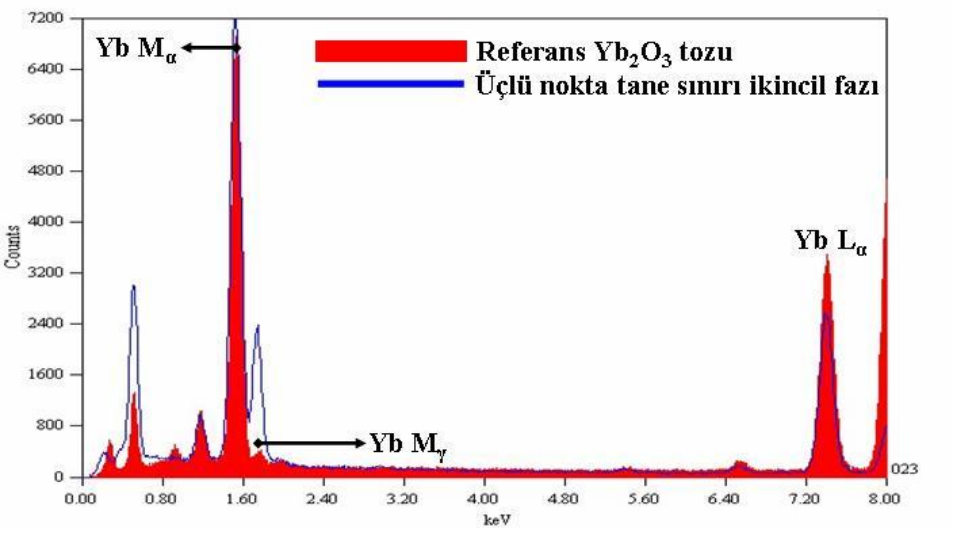
analizi yapılmıştır. Şekil 6.4 (a-c)'de sırasıyla α-SiAlON, β-SiAlON ve üçlü nokta tane sınırı ikincil fazları olarak öngörülen bölgelerden elde edilen EDX spektrumları verilmiştir.



Şekil 6.4. (a) α-SiAlON, **(b)** β-SiAlON ve **(c)** üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen EDX spektrumları.

Şekil 6.4 (a ve b) incelendiğinde, α-SiAlON fazının kimyasal bileşimini oluşturan elementlerin Yb-Si-Al-O-N ve β-SiAlON fazının kimyasal bileşimini oluşturan elementlerin ise Si-Al-O-N şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, SEM-EDX analizinden farklı olarak iterbium (Yb) elementinin, α-SiAlON fazının yapısında bulunurken, β-SiAlON fazının yapısında yer almadığı görülmüştür. α-SiAlON ve β-SiAlON fazlarının kimyasal bileşimlerinin sırasıyla $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ (M:katyon, $x\approx0,35$ ve $n\leq1,35$) ve $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ ($0\leq z\leq4$) olduğu göz önüne alındığında [36], SEM-EDX kombinasyonu ile çözümlenmesi çok zor olan bu fazların (şekil 6.2), STEM modunda EDX analizi ile güvenilir bir şekilde ayırt edilebildiği görülmektedir. Çünkü FEG-TEM'lerde elektron demetinin numune içerisinde genişlemesi yalnızca ≅ 1-10 nm olmaktadır [65]. Şekil 6.4 (c)'deki EDX spektrumundan, Yb ve O'nin kesin olarak üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunda olduğu söylenebilirken Si, Al ve N'un varlığı hakkında kesin bir yargıya varılamamaktadır. Çünkü EDX spektrumunda Al-K_α (1,486 keV) ile Yb-M_α (1,5 keV) ve Si-K_α (1,739 keV) ile Yb-M_γ (1,7 keV) karakteristik X-ışını çizgileri çakışmaktadır (şekil 6.4 (c)). Bununla beraber, N-K_α (0,401 keV)'ın şiddeti ise şekil 6.4 (a ve b)'de α-SiAlON ve β-SiAlON fazlarından elde edilen N-K_α'nın şiddeti ile karşılaştırıldığında yok denecek kadar azdır. Dolayısı ile üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunda Al (alüminyum) ve Si (silisyum) elementinin olup olmadığını kesin olarak kanıtlayabilmek için EDX analizinin temel alındığı iki farklı yöntem düşünülmüştür. İlk yöntem olarak, EDX çizgi analizinde Yb-M_α yerine Yb-L_α (7,400 keV) kullanılarak çakışan Al-K_α ile Yb-M_α karakteristik çizgilerinin belirli bir seviyeye kadar ayırt edildiği bildirilmiştir [127]. Ancak bu yöntem dikkate alındığında, çizgi analizinde Yb-M_α yerine Yb-L_α kullanıldığında zaten Yb-M_α en şiddetli karakteristik X-ışını çizgisi olduğundan [128], Yb-L_α'nın şiddeti EDX spektrumunda düşük olacaktır. Buradaki önemli problem Al-K_α (1,486 keV) ile Yb-M_α (1,5 keV) karakteristik çizgilerini ayırt etmektir. Dolayısı ile çizgi analizinde sadece Yb-M_α yerine Yb-L_α'nın kullanılmasına bakarak Al'un üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonun da kesin olarak bulunduğunu söylemek oldukça zordur. İkinci yöntem olarak, sinterleme ilavesi olarak kullanılan Yb_2O_3 tozu ile üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonun EDX

analizleri aynı mikroskobik şartlar altında yapılmış ve her iki faza ait EDX spektrumlarından Yb-L_α/Yb-M_γ ve Yb-L_α/Yb-M_α şiddet oranları hesaplanmıştır. Üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunun Yb-L_α/Yb-M_γ şiddet oranının Yb_2O_3 tozunun Yb-L_α/Yb-M_γ şiddet oranı ile karşılaştırılması ikincil fazlardaki Si hakkında, üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunun Yb-L_α/Yb-M_α şiddet oranın Yb_2O_3 tozunun Yb-L_α/Yb-M_γ şiddet oranı ile karşılaştırılması ise ikincil fazlardaki Al varlığı hakkında bilgi elde etmek amacı ile kullanılmıştır (şekil 6.5).



Şekil 6.5. Sinterleme ilavesi olarak kullanılan Yb_2O_3 tozu ve üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen EDX spektrumlarının karşılaştırılması.

Yb_2O_3 tozundaki [I_{Yb2O3} Yb-L_α/I_{Yb2O3}Yb-M_γ] değerinin yaklaşık 8,2 olduğu bulunmuştur. Üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından (ÜNTSİF) elde edilen [$I_{ÜNTSİF}$ Yb-L_α/$I_{ÜNTSİF}$Yb-M_γ] değeri ise yaklaşık 0,9 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin (0,9), Yb_2O_3 tozundaki değerden (8,2) oldukça küçük olması 1,739 keV değerinde bulunan Si-K_α X-ışınlarının Yb-M_γ'nın şiddet değerine yapmış olduğu katkıdan kaynaklanmaktadır. Bu sonuca göre, silisyum elementinin (Si) üçlü nokta tane sınırı ikincil fazında olduğu açıkca söylenebilmektedir. Benzer şekilde, Yb_2O_3 tozundaki [I_{Yb2O3} Yb-L_α/I_{Yb2O3}Yb-M_α] değerinin yaklaşık 0,5 olduğu tespit edilmiştir. Üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen [$I_{ÜNTSİF}$ Yb-L_α/$I_{ÜNTSİF}$ Yb-M_α] değeri ise yaklaşık 0,4 olarak kaydedilmiştir (şekil 6.5). Si için kullanılan yaklaşım gözönüne alındığında alüminyum (Al)'un da üçlü nokta tane sınırı

ikincil fazında bulunabileceği söylenebilir. Ancak şiddet oranlarından elde edilen verilerin birbirine çok yakın olmasından dolayı Al'un kesin olarak üçlü nokta tane sınırı ikincil fazında yer aldığını söylemek STEM-EDX analizi ile zordur.

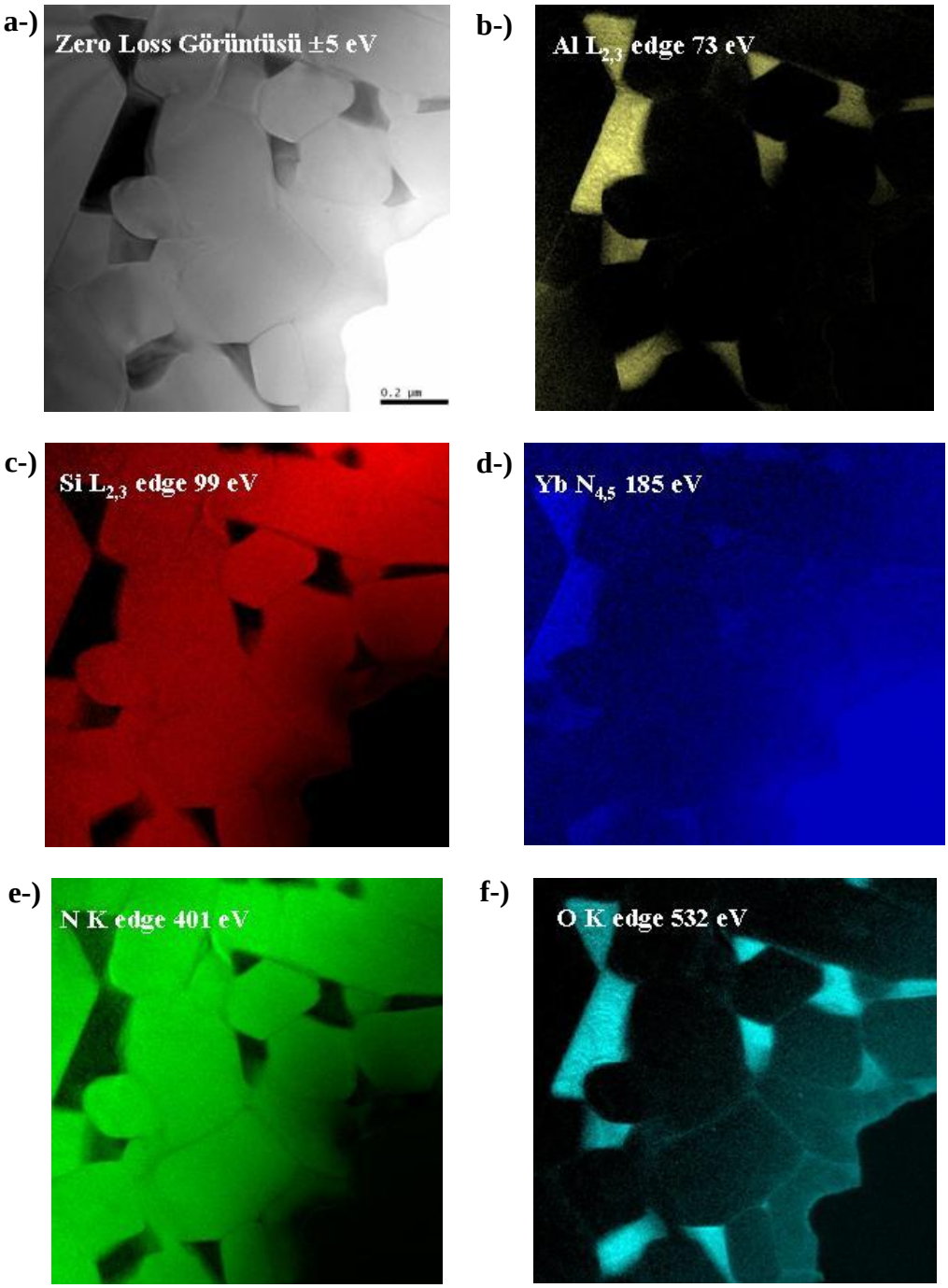
Alüminyumun üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarında yer alıp almadığını açıklamak için EFTEM ve EELS gibi alternatif analitik TEM teknikleri kullanılmıştır. Bu tekniklerden birincisi EFTEM-3 pencere elementel haritalamadır [129]. Doğru ve güvenilir bir EFTEM-3 pencere elementel haritalama analizi yapabilmek için öncellikle numunenin kimyasal bileşiminde bulunduğu öngörülen elementlere ait enerji kaybı değerlerinin haritalama yapmaya başlamadan önce gözden geçirilmesi gerekmektedir. Buna göre, üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının kompozisyonunu belirlemek açısından oldukça önemli olan Si, Al ve Yb elementlerine ait ana ve mini elektron enerji kaybı değerleri çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Si, Al ve Yb elementlerine ait ana ve mini elektron enerji kaybı değerleri (eV) [130].

Ana Kenarlar (eV)					
Si		**Al**		**Yb**	
$L_{2,3}$	99	$L_{2,3}$	73	$N_{4,5}$	185
K	1839	K	1560	M_5	1528
				M_4	1576
Mini Kenarlar (eV)					
Si		**Al**		**Yb**	
L_1	149	L_1	118	$N_{2,3}$	343
				N_1	487
				M_3	1950
				M_2	2173
				M_1	2398

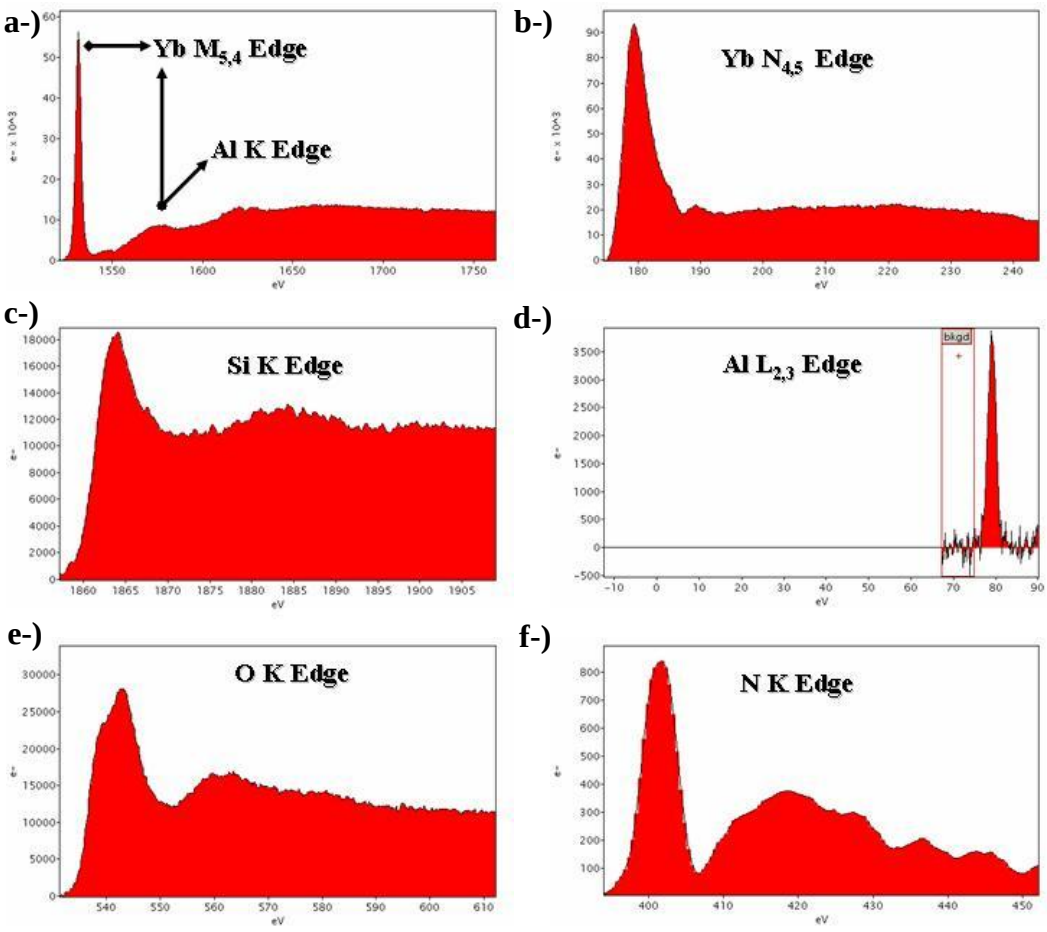
Çizelge 6.1'de verilen enerji kaybı değerleri göz önüne alındığında, Al-K (1560 eV) ile Yb-M_4 (1576 eV) kenarlarının birbirine yakın olması nedeniye EFTEM elementel haritalama için Yb-$N_{4,5}$ (185 eV) ve Al-$L_{2,3}$ (73 eV) kenarları kullanılmıştır. Silisyumun elementel haritalaması için yüksek enerji kaybı bölgesinde yer alan ve düşük sinyal/gürültü oranına sahip Si-K (1839 eV) kenarı

tercih edilmemiş bunun yerine düşük enerji kaybı bölgesinde yer alan Si-$L_{2,3}$ kenarı (99 eV) tercih edilmiştir. Ayrıca oksijen için O-K (532 eV), azot için ise N-K (401 eV) kenarları elementel haritalamada kullanılmışlardır (şekil 6.6 (a-f)).



Şekil 6.6. (a-f) Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinin EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları.

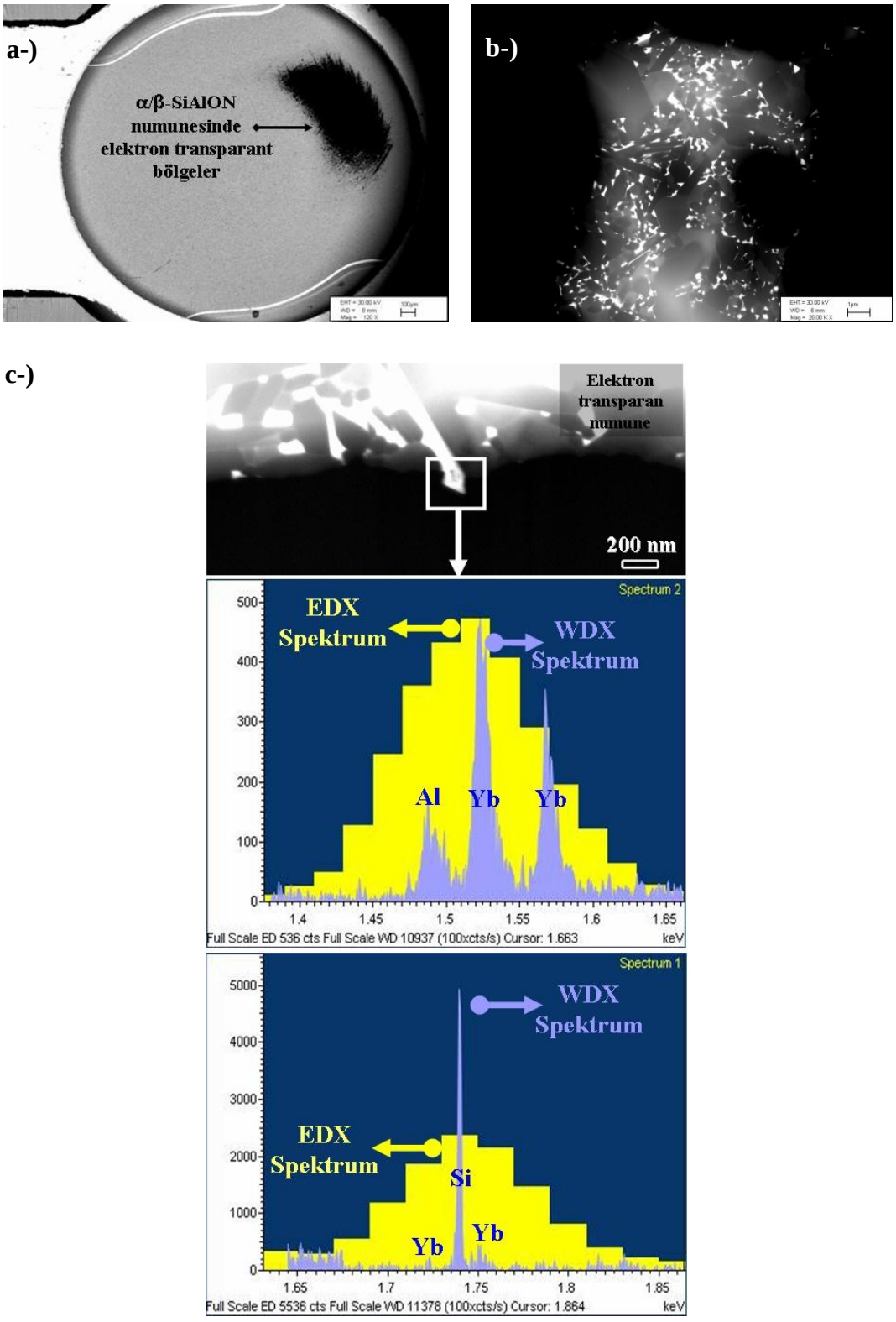
Şekil 6.6 (a-f)'deki EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçlarına göre, üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgelerinde Yb, Al ve O elementlerinin bulunduğu açık bir şekilde görülmektedir. Elde edilen bu sonuç, alüminyumun ilk kez üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunda olabileceğinin bir kanıtı olarak değerlendirilebilmektedir. Ayrıca Si ve N elementlerinin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesindeki şiddetlerinin, SiAlON tanelerinin bulunduğu bölgelere göre çok az olduğu tespit edilmiştir. Dolayısı ile Si ve N'un üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgelerinde kesin varlığını teyit etmek için EELS analizi yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Şekil 6.7 (a-f), STEM modunda üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesinden elde edilen EELS analizi sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 6.7. (a-f) Üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bölgesinden elde edilen EELS analizi sonuçları.

Şekil 6.7 (a)'da verilen EEL spektrumu incelendiğinde, üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarında bulunan Yb-$M_{5,4}$ (1528-1576 eV) ve Al-K (1560 eV) kenarlarının çakıştığı görülmektedir. Bu nedenle, EFTEM analizlerine benzer şekilde Yb-$N_{4,5}$ (180 eV), Si-K (1839), Al-$L_{2,3}$ (73 eV), O-K (532 eV) ve N-K (401 eV) kenarları, üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunu belirleyebilmek için EELS analizinde kullanılmıştır. Şekil 6.7 (b-e)'de elde edilen EELS analizi sonuçlarına göre, üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonun Yb-Si-Al-O-N şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, eğer sistemde iterbium (Yb) var ise STEM-EDX ile tespit edilmesi çok zor olan Al'un ve EDX spektrumunda şiddetinin yok denecek kadar az olduğu görülen N'un (şekil 6.4 (c)), EELS analizi kullanılarak üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bileşimde bulundukları belirlenmiştir.

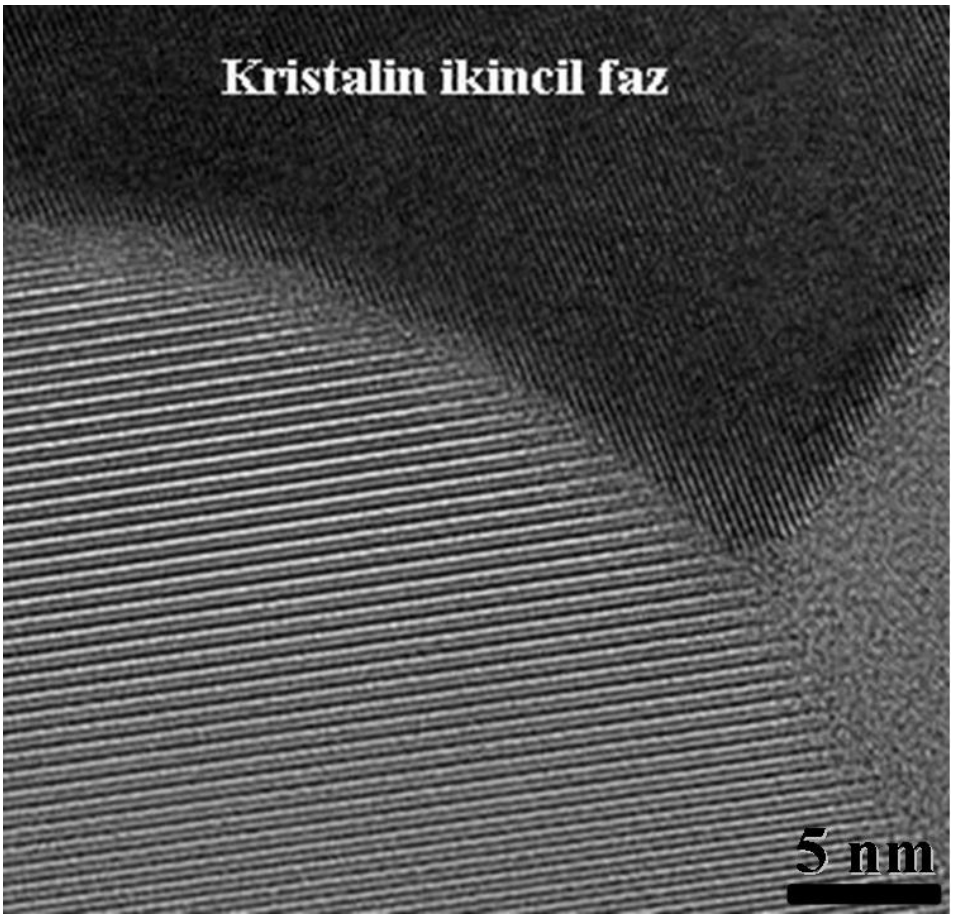
Üçlü nokta tane sınırı ikincil fazının EDX spektrumunda (şekil 6.4 (c)) çakıştığı görülen Al-K_α (1,486 keV) ile Yb-M_α (1,5 keV) ve Si-K_α (1,739 keV) ile Yb-M_γ (1,7 keV) karakteristik X-şını çizgilerini ayırt edebilmek için kullanılan diğer bir yöntem ise TEM için hazırlanan elektron transparan numunelerin SEM' de dalga boyu saçınımlı X-ışını (WDX) spektrometresi ile incelenmesidir. Burada elektron transparan numune kullanılmasındaki amaç, elektron demetinin numune içerisinde difüz edebileceği hacmi azaltmak ve üçüncü boyutta yer alabilecek farklı bir fazdan X-ışını sinyali elde edilmesini engellemektir. Bu amaç doğrultusunda, şekil 6.8 (a-b)'deki SEM-BSE görüntülerinde sırasıyla iyon inceltme yapılmış Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON numunesinde oluşan elektron transparan bölgeler ve bu bölgelerdeki faz dağılımları (siyah taneler: β-SiAlON, gri taneler: α-SiAlON ve beyaz bölgeler: tane sınırı ikincil üçlü nokta fazı) gösterilmektedir. Bununla birlikte, şekil 6.8 (c)'de ise eş zamanlı SEM/EDX-WDX analizinin gerçekleştirildiği üçlü nokta tane sınırı ikincil fazını gösteren SEM-BSE görüntüsü ile bu noktadan aynı anda kaydedilen EDX ve WDX spektrumları verilmiştir.



Şekil 6.8. **(a)** İyon inceltme yapılmış α-β/SiAlON numunesinde oluşan elektron transparan bölgeler, **(b)** elektron transparan bölgeden elde dilen SEM-BSE görüntüleri, **(c)** üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen eş zamanlı SEM/EDX-WDX spektrumları.

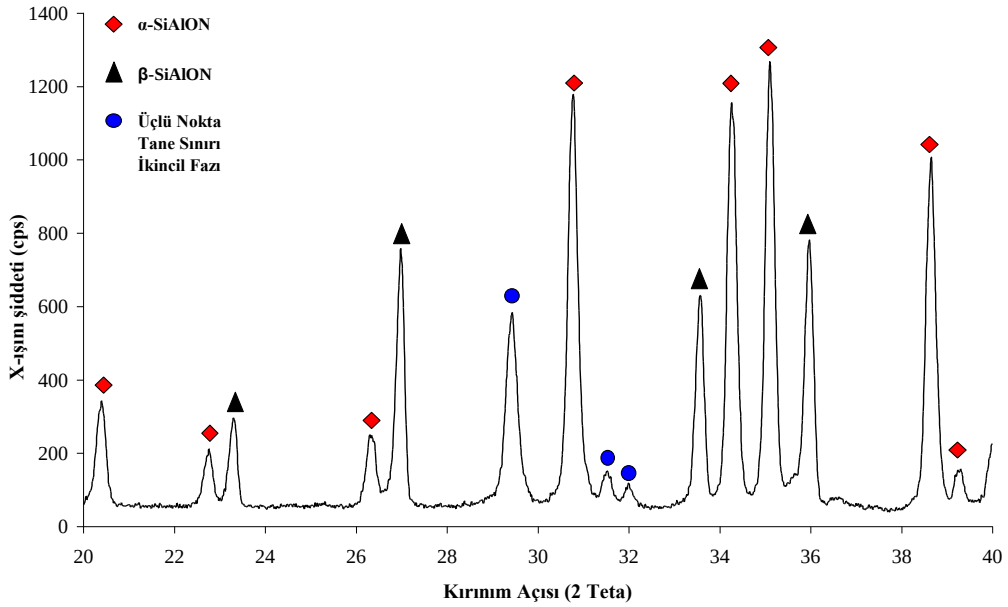
Üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen EDX/WDX spektrumları incelendiğinde (şekil 6.8 (c)), EDX spektrumunda çakışan Al-K_α (1,486 keV) ile Yb-M_α (1,5 keV) ve Si-K_α (1,739 keV) ile Yb-M_γ (1,7 keV) karakteristik X-ışını çizgileri WDX spektrumunda kolay bir şekilde ayırt edilmiştir. Çünkü çalışma prensibi Bragg Kanunu'na dayanan WDX spektrumunda, pikler için 2-20 eV ayırma gücü elde edilebilirken EDX'de bu değer 120 eV'nin üzerindedir [131]. Böylece alternatif bir yöntem olarak elektron transparant numunede SEM-WDX analizi kullanılarak, üçlü nokta tane sınırı ikincil faz bileşiminde Al ve Si'un bulunduğu açık bir şekilde gösterilmiştir.

Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinde üçlü nokta tane sınırı ikincil fazının amorf veya kristalin olup olmadığını anlamak için HRTEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6.9, Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinden elde edilen HRTEM görüntüsünü göstermektedir.



Şekil 6.9. Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinden elde edilen HRTEM görüntüsü.

Şekil 6.9'daki HRTEM görüntüsü incelendiğinde, üçlü nokta tane sınırı ikincil fazının kristalin olduğu elde edilen görüntüde düzlemleri temsil eden düzenli çizgilerden kolay bir şekilde anlaşılmaktadır. Kristalin olduğu belirlenen üçlü nokta tane sınırı ikincil fazının hangi bileşiği ait olduğunu belirlemek için yapılan XRD analizinin sonucu şekil 6.10'da gösterilmektedir.

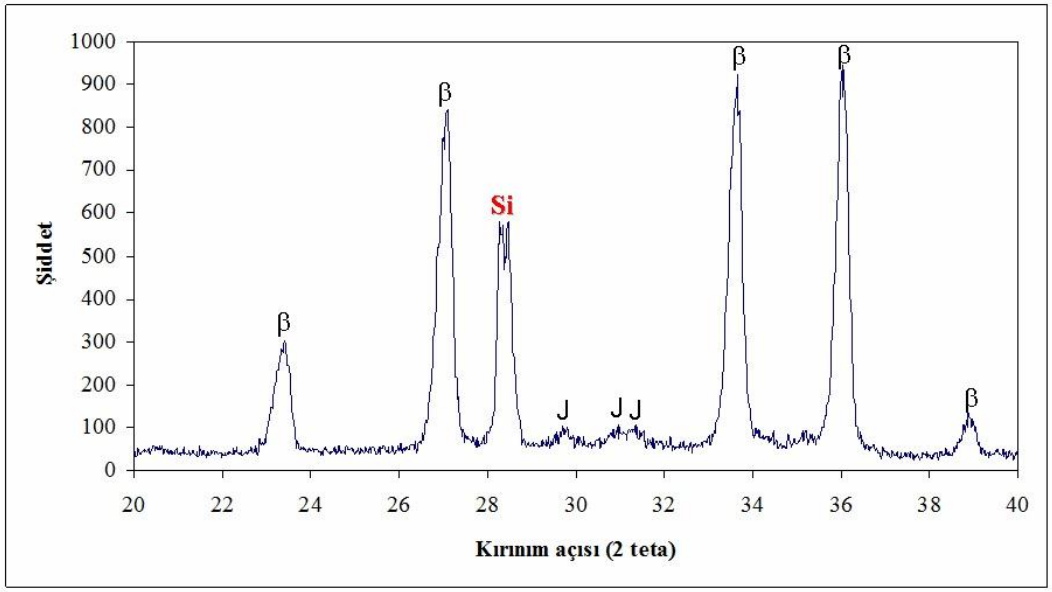


Şekil 6.10. Yb_2O_3 ilaveli α/β-SiAlON numunesinden elde edilen XRD analizi sonuçları.

Şekil 6.10'da verilen XRD analizi sonucuna göre, α- ve β-SiAlON fazlarından farklı olarak en yüksek kırınım açısının $2\theta=29,4^{o}$'de gözlemlendiği üçüncü bir faz daha tespit edilmiştir. Bu faz, HRTEM analizi (şekil 6.9) ile de kristalin olduğu belirlenen üçlü nokta tane sınırı ikincil fazıdır. Analitik TEM ve SEM/WDX analizlerine göre Yb-Si-Al-O-N kompozisyonunda olan üçlü nokta tane sınırı ikincil fazının Yb-Si-Al-O-N sisteminde oluşabilecek bütün muhtemel ikincil fazlar gözönüne alındığında, $Yb_4Si_2N_2O_7$ ve $Yb_4Al_2O_9$ fazları arasındaki bağ doğrusu üzerinde yer alan $J_{ss}= Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$ şeklinde bir katı çözelti olduğu saptanmıştır [132].

6.2.2. Yb_2O_3 ilaveli β/SiAlON seramiklerinden elde edilen sonuçlar

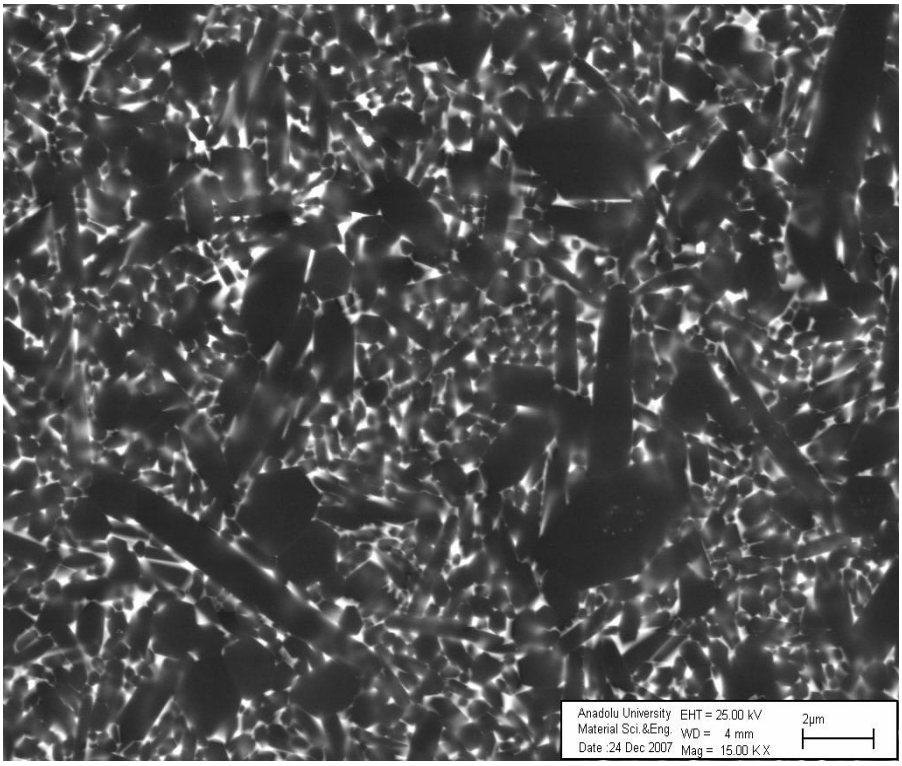
Başlangıç kompozisyonunda Yb_2O_3'in sinterleme ilavesi olarak kullanıldığı ve referans [57] esas alınarak son ürünün mikroyapısı % 25 α-SiAlON ve % 75 β-SiAlON fazlarını içerecek şekilde tasarlanan ve GPS yöntemi ile sinterlenmiş bir SiAlON numunesinden elde edilen XRD analizi sonuçları şekil 6.11'de gösterilmiştir.



Şekil 6.11. Yb_2O_3 ilaveli sinterlenmiş bir numunenin β-SiAlON ve J ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) katı çözeltisi fazlarını içerdiğini gösteren XRD analizi grafiği.

Şekil 6.11'de verilen XRD analizi sonuçları incelendiğinde, oldukça şaşırtıcı bir şekilde, en iyi α-SiAlON stabilizatörü olarak bilinen Yb_2O_3 [124]'in sinterleme ilavesi olarak kullanıldığı bu numunede, *α-SiAlON fazının kararlı kılınamadığı* ve sadece β-SiAlON fazı ile birlikte "J" ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) katı çözelti [132] üçlü nokta tane sınırı fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Oysaki bu numune şekil 6.10'daki XRD analizi verilerine göre, α-SiAlON fazının kararlı kılındığı ve üçlü nokta tane sınırı fazları olarak "J" fazının oluştuğunun görülebildiği numune ile tamamen aynı şartlar altında üretilmiştir. Bu noktada açıklanması gereken soru *neden α-SiAlON fazının bu sistemde elde edilemediğidir*. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilecek analitik esaslı TEM

incelemeleri öncesinde numuneyi mikro ölçekte daha iyi tanıyabilmek için VP modunda elde edilen SEM-BSE görüntüsü şekil 6.12'de sunulmuştur.

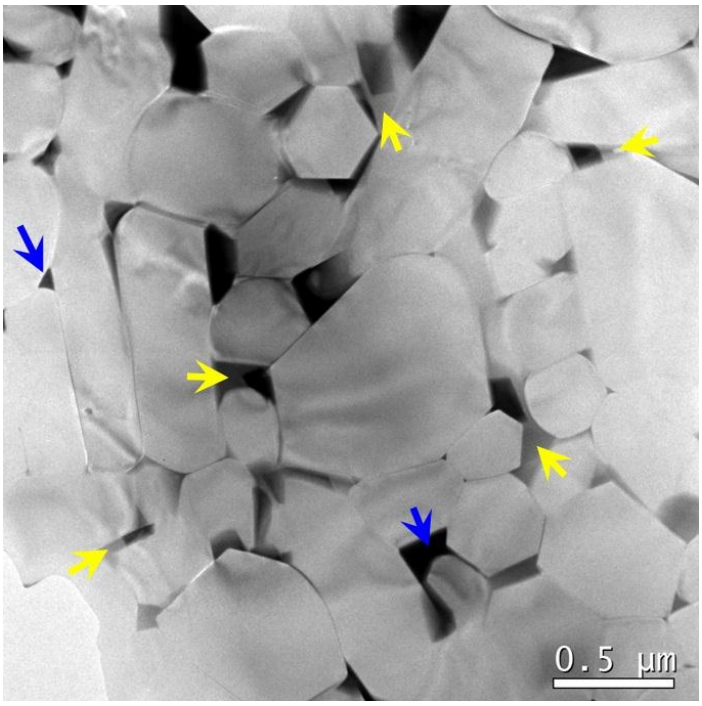


Şekil 6.12. Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON'un VP modunda elde edilen SEM-BSE görüntüsü.

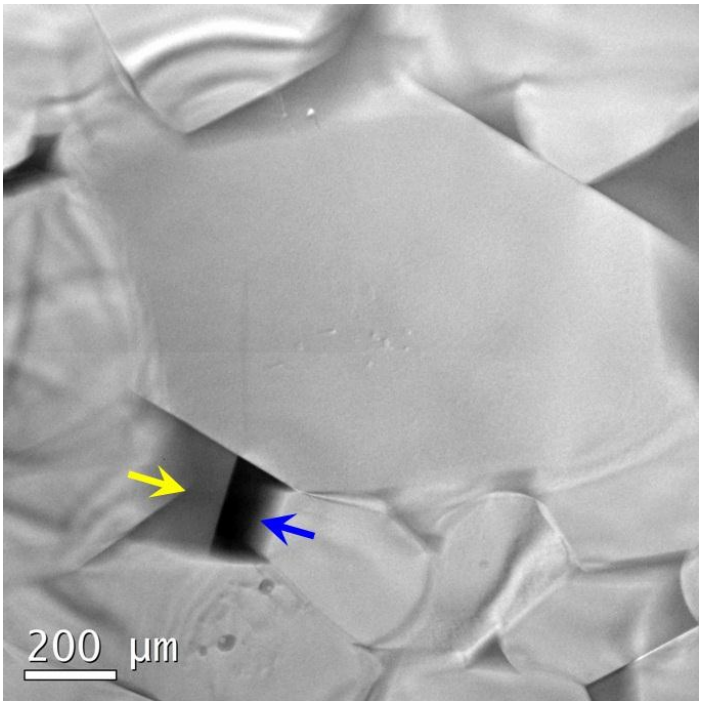
Şekil 6.12'de verilen SEM-BSE görüntüsüne bakıldığında, mikroyapıda siyah ve beyaz olmak üzere sırasıyla β-SiAlON ve J-üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarına karşılık gelen iki keskin kontrastın bulunduğu görülebilmektedir. Burada J-fazının β-SiAlON'a göre daha beyaz gözükmesinin nedeni ise içermiş olduğu yüksek atom numarasına sahip iterbiyum (Yb:70) elementinden dolayı daha yüksek miktarda geri yansıyan elektronların J-fazından toplanmasıdır. Bununla birlikte, daha önce şekil 6.1 (b)'de gösterilen ve α-SiAlON fazına ait olduğu açıklanan gri renkte kontrasta sahip tanelerin şekil 6.12'deki SEM-BSE görüntüsü üzerinde gözlemlenmediği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, bu noktada şekil 6.12'de gösterilen SEM-BSE görüntüsünün şekil 6.11'de verilen XRD analizi sonuçlarını görsel olarak ta doğruladığı söylenebilmektedir. Ancak maalesef şekil 6.12'deki SEM-BSE görüntüsüne bakarak neden α-SiAlON fazının oluşmadığı hakkında bir ipucu elde etmek mümkün değildir. Bu nedenle, bu soruya tatmin edici bir yanıt

bulabilmek için TEM incelemelerine gereksinim duyulmuştur. Böylece, Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinin farklı bölgelerinden kaydedilen TEM-aydınlık alan (BF) görüntüleri şekil 6.13 (a-b)'de gösterilmiştir.

a-)



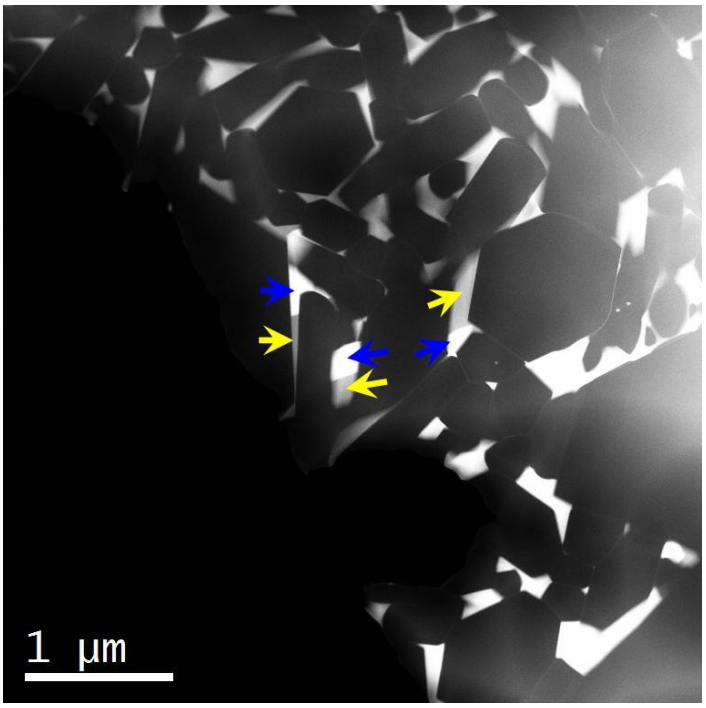
b-)



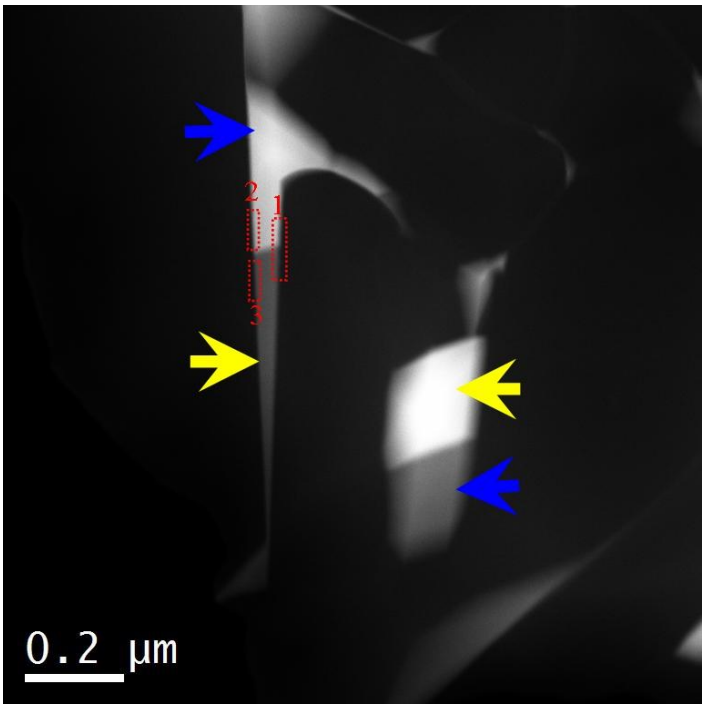
Şekil 6.13. (a-b) Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden kaydedilen TEM-BF görüntüleri.

Şekil 6.13 (a-b)'de verilen TEM-BF görüntüleri incelendiğinde, öncelikle gri kontrasta sahip olan hegzagonal ve çubuksu şekilli β-SiAlON tanelerinin mikroyapıyı oluşturan ana fazı temsil ettikleri söylenebilmektedir. Sonrasında, β-SiAlON taneleri arasında üçlü ve dörtlü noktalarda yer alan ve görüntü üzerinde mavi renkli oklar ile gösterilmiş siyah kontrasttaki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazları net bir şekilde görülebilmektedir. Bu ikincil fazların, kristalizasyonun etkilerini gösteren bir morfolojiye sahip olmaları sebebiyle de, muhtemelen şekil 6.11'de XRD analizi yardımıyla tespit edilen "J" ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) katı çözeltisine karşılık geldiği düşünülmektedir. Daha açık bir ifadeyle, boyutları yaklaşık olarak ≅ 100-250 μm arasında değişen siyah kontrasttaki bu ikincil fazların bazı bölgelerde toparlanmış küçük adacıklar şeklinde görülmesi, amorf bir fazdan kristalin bir faza geçiş esnasındaki hacimsel farklılıktan dolayı oluşan şekil değişimi şeklinde de yorumlanabilir. Nitekim J-fazının Si_3N_4 easaslı seramik malzemelerin sinterlenmesinin soğutma kademesinde sıvı fazdan çok kolay bir şekilde kristallenebildikleri bildirilmiş ve böylece kontrollü soğutma veya ısıl işlem yardımıyla camların devitrifikasyonundan elde edilecek bir kristalleşmeden çok daha büyük miktarlarda ve hızlı bir şekilde mikroyapıda oluşacağından bahsedilmiştir [132]. Dolayısla, özellikle şekil 6.13 (a)'da bu tip siyah kontrasttaki ikincil fazların görülme sıklığının çok olması, bu fazların sinterlenmenin soğutma kademesinde nadir toprak elementlerince zengin amorf karakterdeki oksinitrür fazlarından kristalleşen J-fazı olma olasılığını oldukça güçlendirmektedir. Bununla birlikte, şekil 6.13 (a-b)'deki çok daha ilginç olan nokta ise görüntüler üzerinde sarı renkli oklar ile gösterilen taneler arası bölgelerde gri renkte başka bir ikincil fazın daha fark edilebilir olmasıdır. Özellikle şekil 6.13 (b)'deki daha yüksek büyütmede kaydedilen TEM-BF görüntüsü tekrar dikkatli bir şekilde incelendiğinde, yaklaşık ≅ 100 μm boyutlarındaki sarı ve mavi renkle gösterilen iki farklı kontrasta sahip ikincil fazın yan yana yer aldıkları görülebilmektedir. Dolayısıyla bu noktada, farklı kontrasttaki bu iki fazın kristallografik doğası ve kimyasal kompozisyonunun açık bir şekilde belirlenmesi ile bu sistemde neden α-SiAlON fazının oluşmadığı hakkında önemli bir ipucu sağlanabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle, Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden kaydedilen Z-kontrast STEM görüntüleri şekil 6.14 (a-b)'de gösterilmiştir.

a-)



b-)

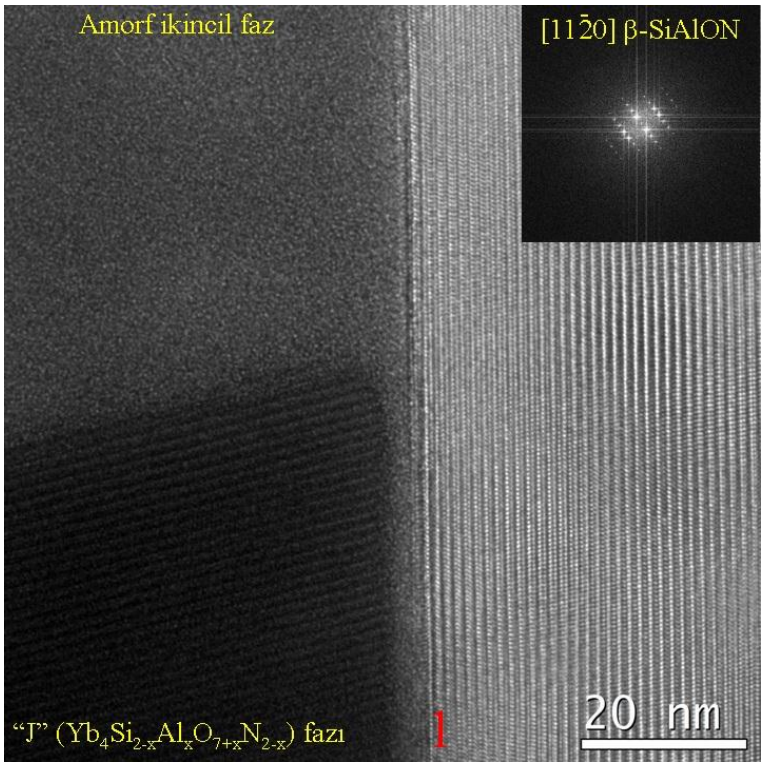


Şekil 6.14. (a-b) Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden elde edilen Z-kontrast STEM görüntüleri.

Şekil 6.14 (a-b)'de verilen Z-kontrast STEM görüntüleri incelendiğinde, hegzagonal ve çubuksu şekilli düşük atom numarasına sahip elemetleri içeren

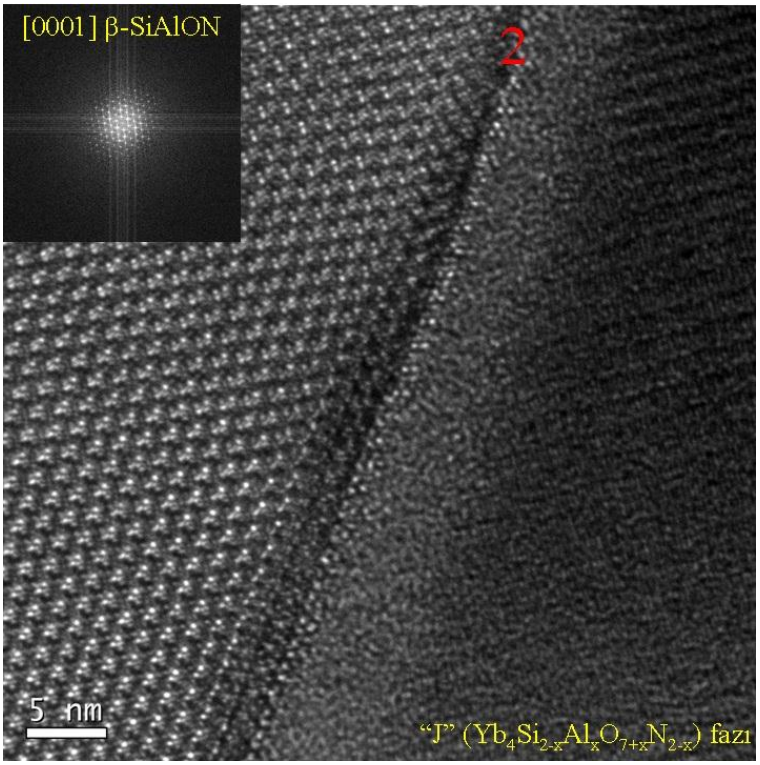
β-SiAlON tanelerinin siyah renkte oldukları görülebilmektedir. Bununla birlikte, tıpkı şekil 6.13'deki TEM-BF görüntülerinde olduğu gibi burada da, sarı ve mavi renkli oklarla gösterilen bölgelerde iki farklı kontrasta sahip taneler arası ikincil fazların bulunduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek büyütmede kaydedilen şekil 6.14 (b)'deki Z-kontrast STEM görüntüsüne bakıldığında, bu ikincil fazlardan biri oldukça beyaz görülürken, diğerinin ise daha gri bir kontrasta sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 6.11 ve şekil 6.13'deki sırasıyla XRD ve TEM-BF görüntülerinden elde edilen sonuçlar ile birlikte değerlendirildiğinde, burada beyaz olarak görülen fazların kristalin J-üçlü nokta tanelerarası ikincil fazı olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla farklı kontrastta görülen bu fazlardan kimyasal analiz gerçekleştirmeden önce, ilk olarak bu fazların kristallografik doğasının ortaya konulması gerektiği düşünülmüştür. Bu nedenle, şekil 6.14 (b)'de kesikli çizgi ile gösterilen "1", "2" ve "3" numaralı bölgelerden elde edilen HRTEM görüntüleri şekil 6.15 (a-c)'de sunulmuştur.

a-)

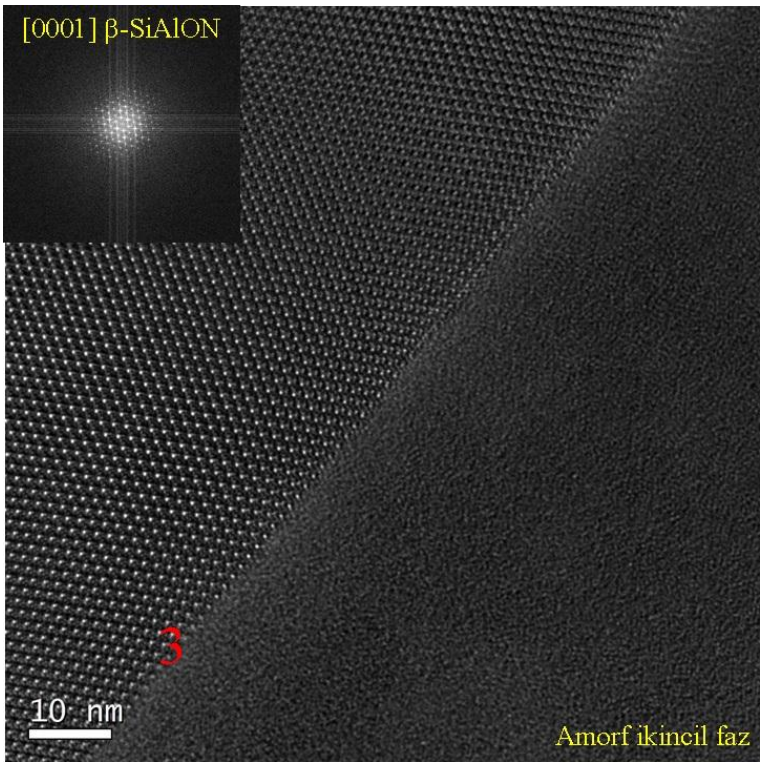


Şekil 6.15. (a) Şekil 6.14 (b)'de "1" ile gösterilen bölgenin HRTEM görüntüsü.

b-)

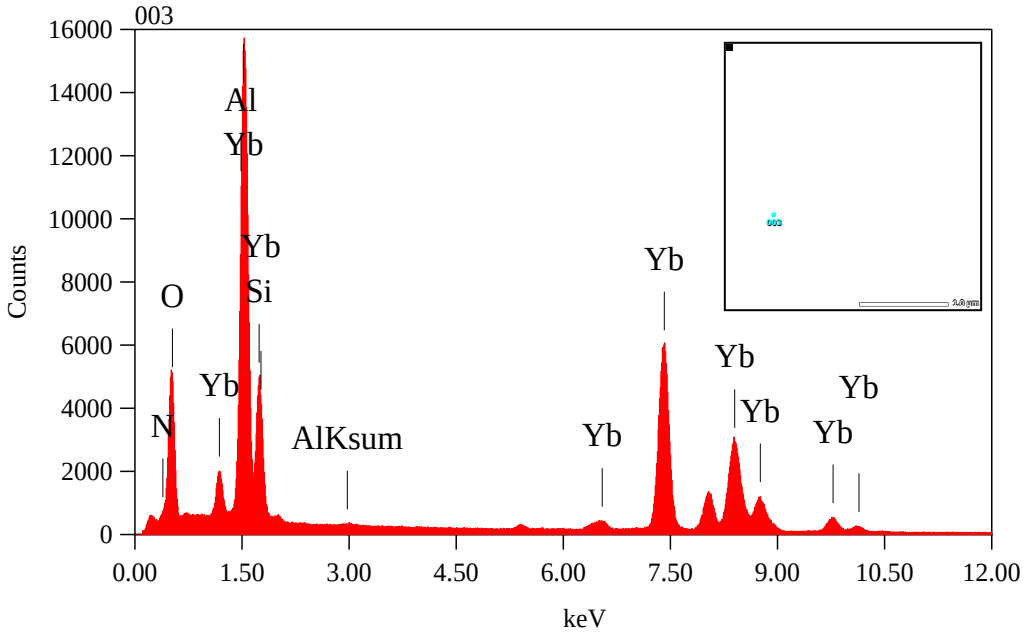


c-)



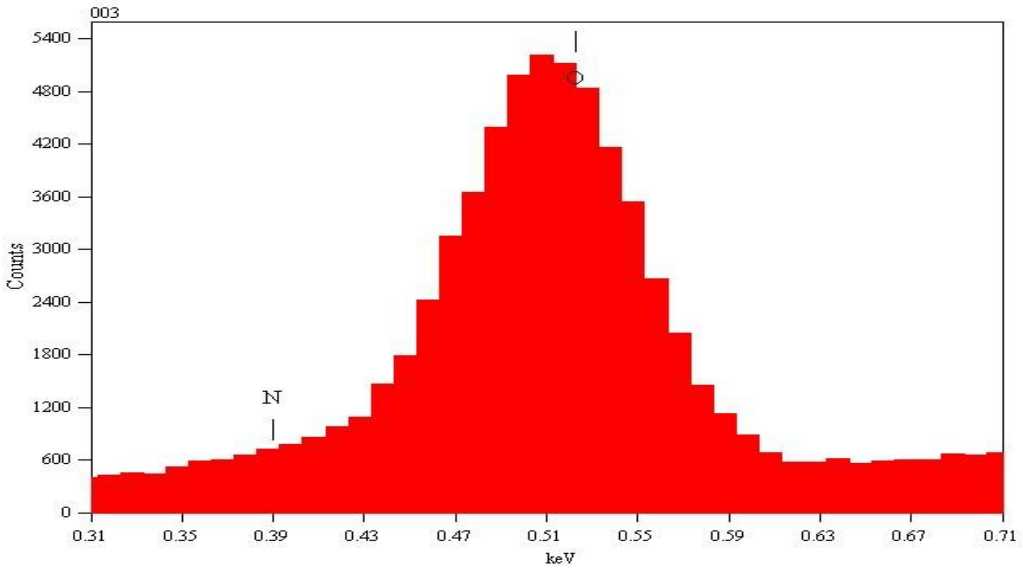
Şekil 6.15. (Devamı) (b-c) Şekil 6.14 (b)'de sırasıyla "2" ve "3" ile gösterilen bölgelerin HRTEM görüntüsü. Lütfen her bir HRTEM görüntüsü içerisindeki FFT (Fast Fourier Transform) görüntülerinin β-SiAlON'un hangi düşük zon ekseni boyunca yönlendirildiğini gösterdiğine dikkat ediniz.

Şekil 6.15 (a-c)'de verilen HRTEM görüntüleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, şekil 6.13 ve şekil 6.14'deki sırasıyla TEM-BF ve Z-kontrast STEM görüntüleri üzerinde mavi renkli oklar ile gösterilen bölgelerin kristalin, sarı renkli oklar ile gösterilen bölgelerin ise amorf karakterdeki tanelerarası üçlü nokta ikincil fazları olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, şekil 6.11'de verilen XRD verisi esas alınarak, şekil 6.15 (a ve b)'deki HRTEM görüntülerinde kafes düzlemleri görülebilen üçlü nokta tane sınırı fazı kristalin "J" ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) fazı olarak tanımlanmıştır. Buna göre, şekil 6.15 (a-c)'deki HRTEM görüntüleri referans alındığında, bundan sonra Z-kontrast STEM görüntüleri üzerinde çok parlak şekilde beyaz kontrastta görülen fazlar kristalin J-fazı ve gri kontrasta görülen fazlar ise amorf taneler arası ikincil fazı olarak kabul edilebilir. Dolayısıyla bu noktada, Yb_2O_3 katkılı β/SiAlON seramiklerinde gözlemlenen kristalin ve amorf karakterdeki tanelerarası üçlü nokta fazlarına ait kimyasal kompozisyonların belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda kristalin tanelerarası ikincil fazdan STEM modunda elde edilen EDX spektrumu şekil 6.16'da gösterilmiştir.



Şekil 6.16. Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON seramiklerinin kristalin üçlü nokta ikincil fazından elde edilen EDX spektrumu (İçerideki küçük STEM-HAADF görüntüsü EDX analizinin nereden yapıldığını göstermektedir).

Şekil 6.16'da verilen EDX spektrumu incelendiğinde, kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazına ait kimyasal kompozisyonun Yb-(Al,Si)-O-(N) elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonucun, şekil 6.11 ve şekil 6.15'de sunulan sırasıyla XRD ve HRTEM analizleri yardımıyla $Yb_4Si_2N_2O_7$ ve $Yb_4Al_2O_9$ fazları arasındaki bağ doğrusu üzerinde yer aldığı bilinen kristalin tanelerarası J-katı ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) çözelti fazının [132] genel kompozisyonundaki elementler ile oldukça benzer olduğu görülebilmektedir. Ancak burada, Al ve Si'un parantez içinde yazılmasının nedeni, EDX spektrumunda Yb-M_α (1521 eV) ile Al-K_α ve Yb-M_γ (1765 eV) ile Si-K_α (1739 eV) karakteristik X-ışınları çizgilerinin çakışmasıdır. Dolayısı ile kristalin üçlü nokta tanelerarası J-ikincil fazının özellikle son ürünün oksidasyon direncini [132] oldukça önemli bir şekilde etkileyen Al veya Si' ca zengin olup olmadığını belirlemek konusunda sadece STEM-EDX spot analizini kullanarak karar vermenin oldukça zor olduğu söylenebilmektedir. Bununla birlikte, şekil 6.16'da kristalin tanelerarası üçlü nokta fazından elde edilen sonuca dayanarak genel kompozisyonun gösteriminde N' un parantez içerisinde yazılmasının nedeni, şekil 6.17'de verilen EDX spektrumunda detaylı bir şekilde görülebildiği gibi N-K_α karakteristik X-ışını çizgisinin neredeyse gözükmemesinden dolayıdır.

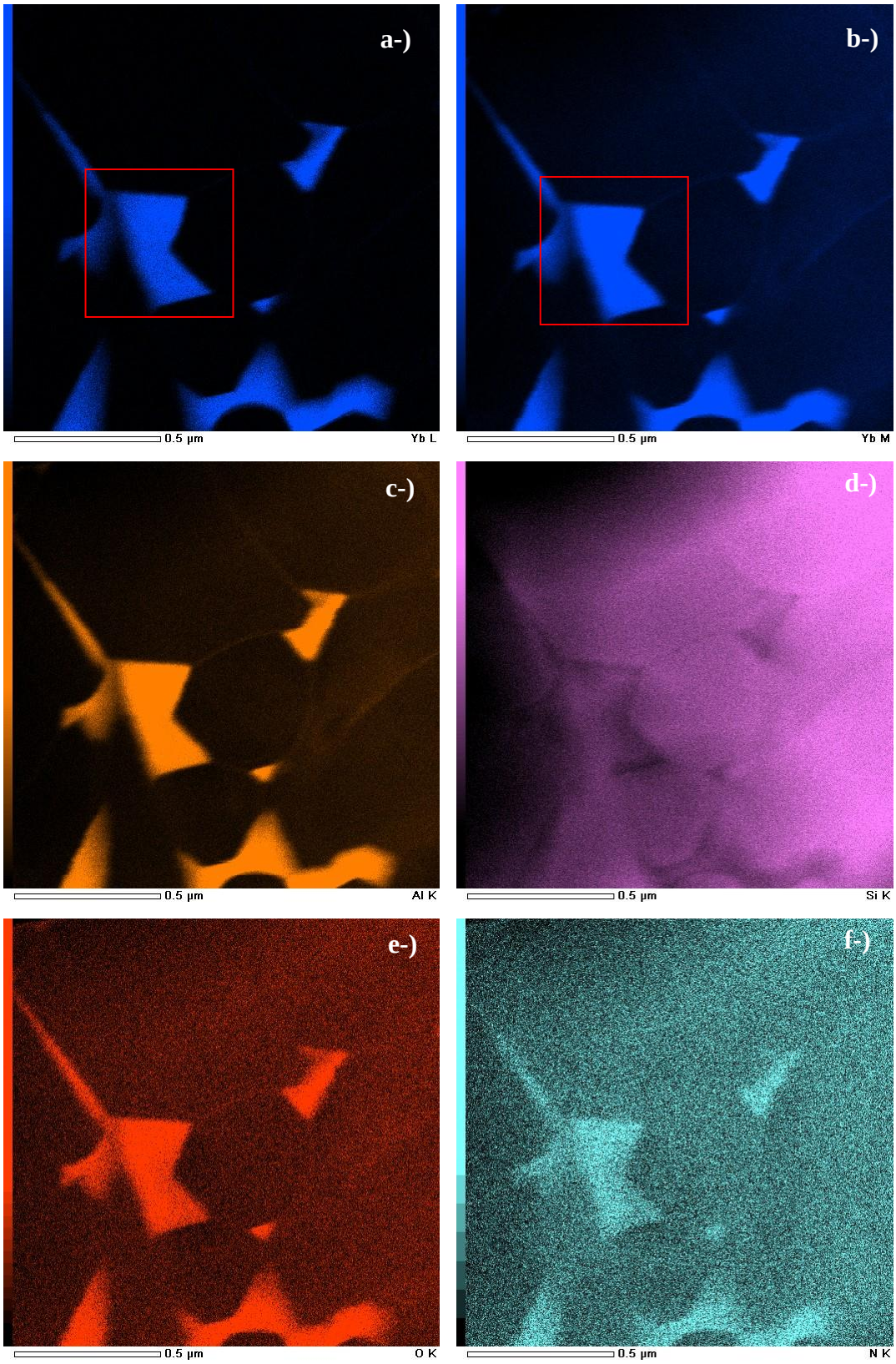


Şekil 6.17. Şekil 6.16'daki EDX spektrumunda gösterilen N-K_α ve O-K_α karakteristik X-ışınları çizgilerinin detaylı görünümü.

Aslında şekil 6.17'de kristalin tanelerarası ikincil fazından kaydedilen N-K_α ve O-K_α karakteristik X-ışını çizgilerini gösteren detay EDX spektrumunda O/N oranının oldukça yüksek bir seviyede olduğunun net bir şekilde görülmesi, J-katı ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) çözeltisinin kompozisyonel olarak $Yb_4Si_2N_2O_7$ ve $Yb_4Al_2O_9$ fazları arasındaki bağ doğrusu üzerinde [30] alüminyum ve oksijence zengin $Yb_4Al_2O_9$ tarafına daha yakın bir bölgede yer aldığı anlamına gelmektedir. Dolayısıyla Al ve O'ce zengin bir J-katı çözeltisinin tanelerarasında kristalin ikincil faz olarak bulunması daha öncede belirtildiği gibi SiAlON esaslı malzemenin oldukça iyi bir oksidasyon direnci göstermesini sağlayacaktır [132]. Bu noktada, her ne kadar şekil 6.16'daki kristalin tanelerarası ikincil fazından kaydedilen STEM-EDX spot analizindeki O/N oranına bakılarak J-katı çözeltisinin Al'ca zengin olduğuna karar verilsede, bu sonucun ayırıca TEM esaslı farklı analitik teknikler yardımı ile de doğrulanması gerekmektedir.

Bu nedenle, özellikle şekil 6.16'daki STEM-EDX spot analizi sonrasında EDX spektrumunda çakıştığı görülen Yb-M_α (1521 eV) ile Al-K_α ve Yb-M_γ (1765 eV) ile Si-K_α (1739 eV) karakteristik X-ışınlarını ayırt etmek için Yb'un farklı bir karakteristik X-ışını çizgisini kullanarak EDX elementel haritalama ve çizgi analizi tekniklerini uygulama fikri ortaya çıkmıştır. Böylece, STEM-EDX elementel haritalama ve çizgi analizlerinde Yb-M_α yerine Yb-L_α (7400 eV) kullanılarak çakışan Al-K_α ile Yb-M_α karakteristik X-ışını çizgilerinin ayırt edilebileceği beklenmiştir.

Buna göre, bu amaç doğrultusunda sırasıyla Yb-L, Yb-M, Al-K, Si-K, O-K ve N-K karakteristik X-ışınları çizgilerini kullanarak STEM modunda elde edilen EDX elementel haritalama sonuçları şekil 6.18 (a-f)'de gösterilmiştir. STEM-EDX elementel haritalamada yüksek sinyal/gürültü oranını sağlayabilmek için numune üzerine odaklanmış elektron demetinin çapı yaklaşık ≅ 2 nm olarak seçilmiştir. Bununla birlikte, STEM-EDX elementel haritaların kalitesini artırmak amacıyla fokuslanmış elektron demeti yaklaşık ≅ 1,5 μm^2'lik bir alanı 10 defa tarayarak toplam 1 saate karşılık gelen bir sürede sinyal toplamıştır. Bu süre içerisinde ayrıca numune ve/veya elektron demetinin çeşitli nedenlerden dolayı yer değiştirmesine bağlı olarak oluşabilecek görüntü kaymalarını engellemek için analiz boyunca sürüklenme düzelticisi kullanılmıştır.

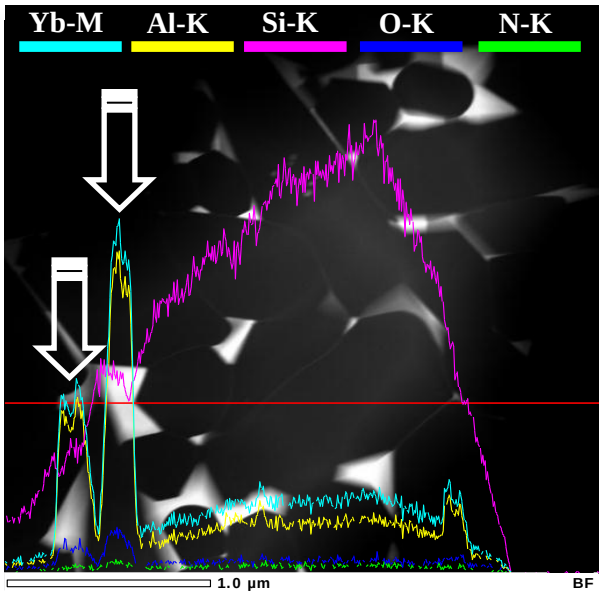


Şekil 6.18. (a-f) STEM modunda Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden elde edilen EDX elementel haritalama sonuçları.

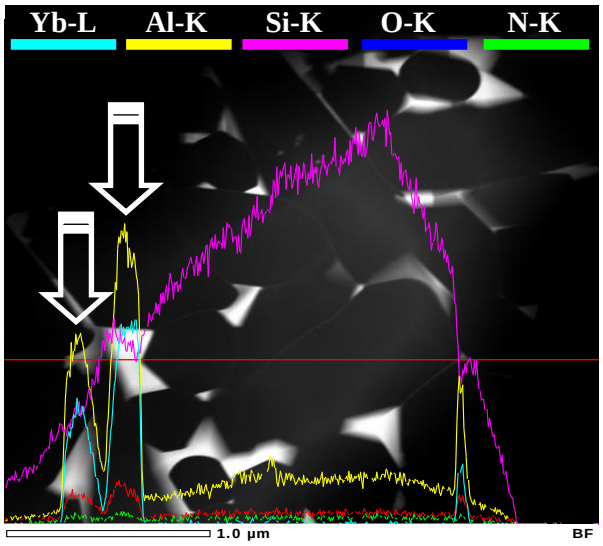
Şekil 6.18 (a-f)'de verilen STEM-EDX elementel haritalama sonuçları değerlendirildiğinde, Yb-M_α yerine Yb-L_α'nın kullanılması durumunda EDX elementel haritalarında oluşan değişimler açık bir şekilde görülebilmektedir. Özellikle şekil 6.18 (b ve c)'deki sırasıyla çakışan Yb-M_α ve Al-K_α karakteristik X-ışını çizgilerinin kullanılmasıyla elde edilen EDX elementel haritalar dikkatli bir şekilde incelendiğinde, iki elementel harita arasında hiçbir farkın olmadığı kolayca gözlemlenebilmektedir. Çünkü bu çalışmada kullanılan EDX yazılımı her ne kadar şekil 6.18 (b ve c)'deki elementel haritaları Yb-M ve Al-K olarak ayrı bir şekilde tanımlasa da, aslında bu haritaların her ikisi de Yb-M + Al-K karakteristik X-ışını sinyallerinden birlikte toplanan haritalardır. Bununla birlikte, şekil 6.11'deki XRD analizi sonucuna dayanarak temel SiAlON fazlarından yalnızca β-SiAlON fazını içerdiği bilinen bu numunede, genel kanı olarak Yb'un β-SiAlON taneleri içerisinde bulunmaması beklenmektedir [7,73]. Ancak Yb-M_α karakteristik X-ışını kullanılarak elde edilen EDX haritasına bakıldığında (şekil 6.18 (b)), bu haritanın en solunda bulunan X-ışını şiddet ölçeğinin de dikkate alınması sonucunda Yb'un çok ilginç bir şekilde β-SiAlON tanelerinin içerisinde olduğu görülmektedir. Bu tip bir EDX görüntülemenin oluşmasında, çakışan Yb-M_α ve Al-K_α karakteristik X-ışınlarının önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Çünkü Yb'a ait olduğu sanılan sinyallerin aslında β-SiAlON kompozisyonunda olduğu kesinlikle bilinen Al'dan toplandığı oldukça muhtemeldir. Bununla birlikte, Yb-M_α yerine Yb-L_α'nın kullanılmasıyla kaydedilen EDX elementel harita (şekil 6.18 (a)) göz önünde bulundurulduğunda, Yb'un β-SiAlON taneleri içerisindeki sinyal miktarının şekil 6.18 (b)'deki Yb-M_α için verilen EDX elementel haritalama sonucuna göre oldukça düşük bir seviyeye azaldığı görülebilmektedir. Daha ötesinde, Yb-L_α'ya ait EDX elementel haritada (şekil 6.18 (a)) kırmızı renkle gösterilen kare alan içerisindeki kristalin tanelerarası çözelti fazın şiddetinin Yb-M_α EDX elementel haritasına (şekil 6.18 (b)) göre önemli bir şekilde azaldığı görülebilmektedir. Bu durum Al'un kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunda bulunabileceği anlamına gelmektedir. Yb'un şiddetinde gözlemlenen bu azalmanın etkisini daha kesin bir şekilde tespit edebilmek için şekil 6.18 (a ve b)'de kesikli kırmızı renkle

gösterilen kare alanı kapsayacak şekilde STEM-EDX çizgi analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar şekil 6.19 (a ve b)'de gösterilmiştir.

a-)



b-)



Şekil 6.19. (a ve b) STEM modunda Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinden elde edilen EDX çizgi analizi sonuçları.

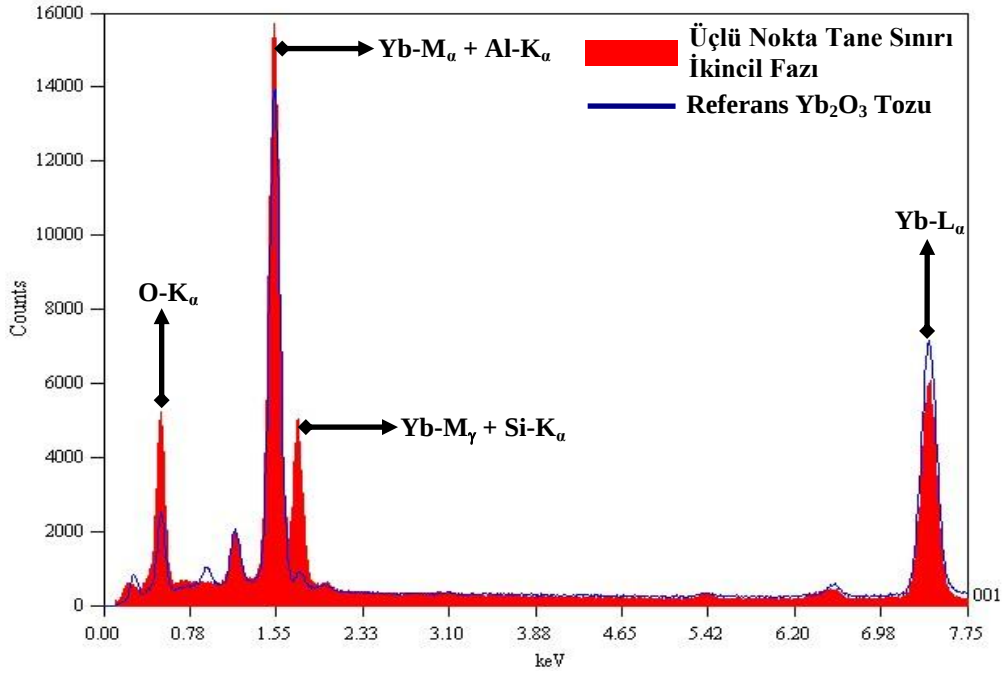
Şekil 6.19 (a ve b)'de verilen STEM-EDX çizgi analizleri incelendiğinde, Yb-M_α yerine Yb-L_α' nın kullanılması durumunda, kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazında bulunan Yb'a ait X-ışınları şiddetinin tıpkı şekil 6.18 (a)'da sunulan Yb-L EDX elementel haritasındaki gibi düştüğü tespit edilmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi, Yb'un şiddetinin azalması Al'un kristalin üçlü nokta tane

sınırı ikincil faz kompozisyonunda bulunabileceği yorumunu güçlendirmesine rağmen bu noktada çok dikkatli düşünülmesi gerekmektedir. Çünkü çizgi analizinde Yb-M_α yerine Yb-L_α kullanıldığında zaten Yb-M_α en şiddetli karakteristik X-ışını çizgisi olduğundan [128], Yb-L_α'nın şiddetinin EDX spektrumunda düşük olması beklenmektedir. Dolayısı ile Yb-L_α gibi sistemde bulunan diğer elementler ile hiçbir şekilde çakışmayan karakteristik X-ışınlarının STEM-EDX elementel haritalama ve çizgi analizinde kullanımı ile Al'un kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonun da kesin olarak bulunduğunu söylemek oldukça zordur.

Bununla beraber, şekil 6.16'daki STEM-EDX spot analizinde, N-K_α karakteristik X-ışını çizgisi spektrumda belirgin bir şekilde görünür olmamasına rağmen, şekil 6.18 (f) ve şekil 6.19 (a ve b)'deki sırasıyla STEM-EDX elementel haritalama ve STEM-EDX çizgi analizindeki kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazının kompozisyonunda net bir şekilde görünmektedir. Bunun nedeni olarak, STEM-EDX elementel haritalama ve STEM-EDX çizgi analizinin, STEM-EDX spot analizine göre çok daha yüksek kazanım zamanında elde edilmesi gösterilebilir. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleştirildiği EDX spektrometresinin teorik ayırma gücünün 143 eV olduğu [91] ve N-K_α (401 eV) ile O-K_α (532 eV) arasındaki enerji fakının da ($\Delta E=E_{OK\alpha}-E_{NK\alpha}$) 131 eV olduğu göz önüne alınırsa, STEM-EDX elementel haritalama ve çizgi analizinde kristalin üçlü nokta tanelerarası ikincil fazından toplanan N-K_α'ya ait X-ışını sinyallerinin aslında O-K_α'nın yüksek kazanım süresiyle beraber yaptığı katkı olduğu söylenebilir. Bu noktada, kristalin üçlü nokta tanelerarası ikincil fazında az da olsa bulunbilecek bir N' un varlığını STEM-EDX esaslı teknikler ile söylemek maalesef oldukça zordur.

Şekil 6.18 (d) ve şekil 6.19 (a ve b)'deki sırasıyla Si-K_α EDX elementel haritalama ve çizgi analizi sonuçları değerlendirildiğinde, Si'un kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunda bulunabileceği söylenebilmektedir. Şekil 6.16'daki EDX spektrumunda Yb-M_γ (1765 eV) ile Si-K_α (1739 eV) pikleri çakışmasına rağmen, Yb-M_γ'nın karakteristik X-ışını şiddeti Si-K_α'a göre daha az olacağından dolayı [128], EDX spektrumunda yaklaşık $\cong$ 1700 eV civarında

görülen pik Si-K_α olarak yorumlanabilir. Ancak bu sonucu doğrulamak için tıpkı Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON malzemesinde şekil 6.5'de ortaya konulan *referans bir malzemenin kullanılması yaklaşımının* burada da uygulanması gerekmektedir. Dolayısı ile kristalin üçlü nokta tane sınırı ikinci faz kompozisyonunda Si'un olup olmadığını kontrol etmek için sinterleme ilavesi olarak kullanılan Yb_2O_3 tozu daha öncede olduğu gibi tekrar referans malzeme olarak seçilmiştir. Kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazı ile Yb_2O_3 tozunun STEM-EDX spot analizleri aynı mikroskobik şartlar altında incelenerek, ilgili karakteristik X-ışınları çizgilerinin şiddet oranları hesaplanmıştır. Böylece kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunun [(Yb-L_α)/(Yb-M_γ+Si-K_α)] şiddet oranı, referans Yb_2O_3 tozunun [(Yb-L_α)/(Yb-M_γ)] şiddet oranı ile karşılaştırıldığında, doğrudan *kristalin ikincil fazlardaki Si hakkında bilgi* elde edilebilmektedir. Şekil 6.20'de referans Yb_2O_3 tozu ile kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonundan elde edilen STEM-EDX spot analizleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



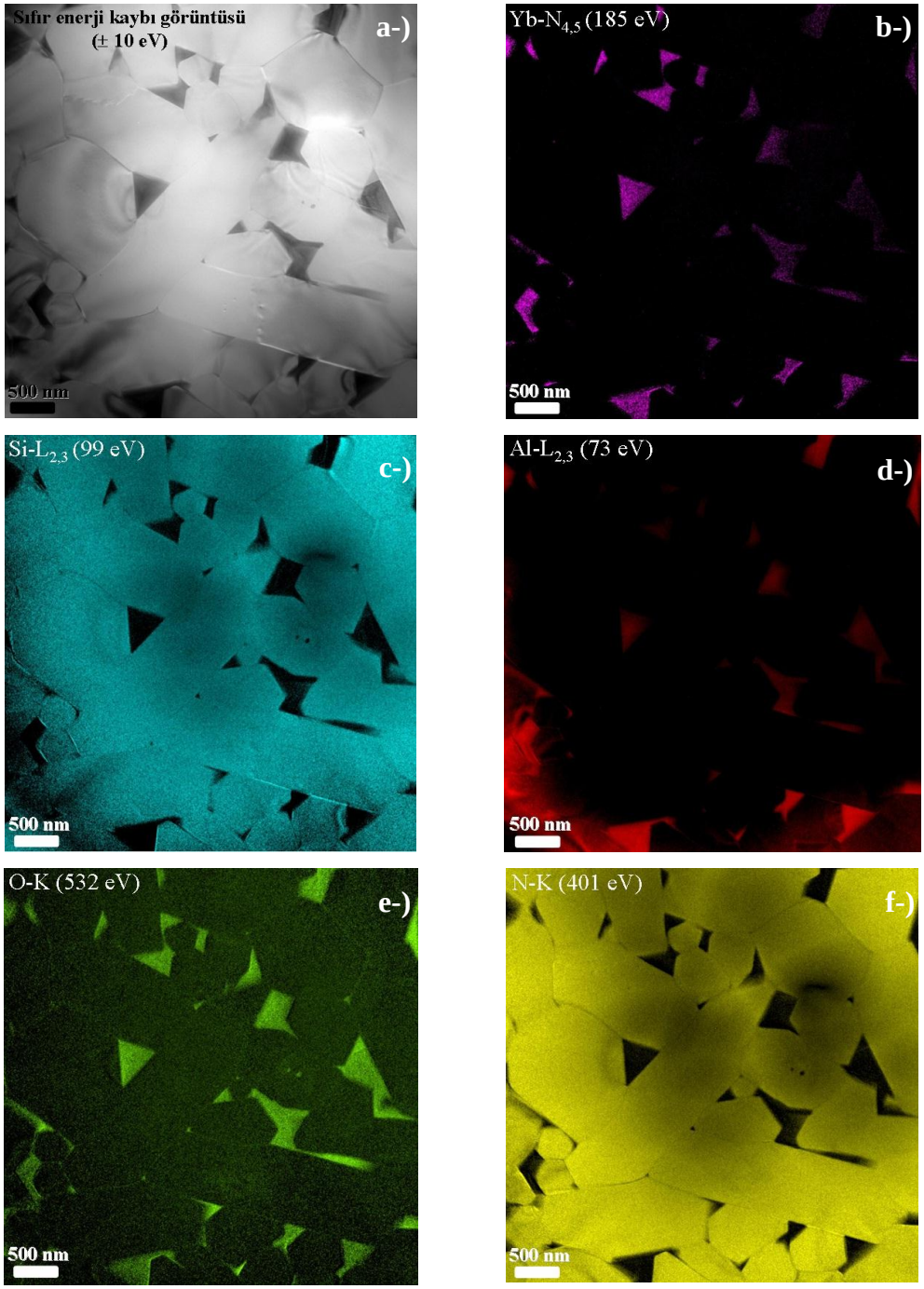
Şekil 6.20. Yb_2O_3 katkılı β-SiAlON numunesinde, referans Yb_2O_3 tozu ile kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonundan elde edilen STEM-EDX spot analizlerinin karşılaştırmalı olarak gösterimi.

Şekil 6.20'de karşılaştırmalı olarak verilen EDX spektrumları incelendiğinde, Yb_2O_3 tozundaki [($I_{(Yb\text{-}L\alpha)}$ 7151)/($I_{(Yb\text{-}M\gamma)}$ 898)] şiddet değerleri oranı 7,96 olarak bulunmuştur. Kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen [($I_{(Yb\text{-}L\alpha)}$ 6010)/($I_{(Yb\text{-}M\gamma+Si\text{-}K\alpha)}$ 4982)] şiddet değeri oranı ise 1,21 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin (1,21), Yb_2O_3 tozundaki değerden (7,96) oldukça küçük olması, 1739 eV değerinde bulunan Si-K_α karakteristik X-ışınlarının Yb-M_γ'nın şiddet değerine yapmış olduğu katkıdan dolayı kaynaklanmaktadır. Bu sonuca göre, silisyum elementinin (Si) kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazında olduğu açıkca söylenebilmektedir. Dolayısı ile elde edilen bu sonuç, şekil 6.18 (d) ve şekil 6.19 (a ve b)'deki sırasıyla Si-K_α karakteristik X-ışınlarına ait STEM-EDX elementel haritalama ve STEM-EDX çizgi analizi sonuçlarını doğrulamaktadır.

Benzer bir yaklaşım Al'un kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonundaki varlığının belirlenmesinde de kullanılabilir. Bu durumda, kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil faz kompozisyonunun [(Yb-L_α)/(Yb-M_α+Al-K_α)] şiddet oranı, Yb_2O_3 tozunun [(Yb-L_α)/(Yb-M_α)] şiddet oranı ile karşılaştırıldığında, *doğrudan ikincil fazlardaki Al hakkında bilgi* elde edilecektir. Şekil 6.20'deki EDX spektrumlarına göre, Yb_2O_3 tozundaki [($I_{(Yb\text{-}L\alpha)}$ 7151)/($I_{(Yb\text{-}M\alpha)}$ 13946)] şiddet oranı değerinin 0,51 olduğu tespit edilmiştir. Kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazından elde edilen [($I_{(Yb\text{-}L\alpha)}$ 6010)/($I_{(Yb\text{-}M\alpha+Al\text{-}K\alpha)}$ 15727)] şiddet oranı değeri ise 0,38 olarak kaydedilmiştir. Si için kullanılan yaklaşım gözönüne alındığında, alüminyum (Al)'un da üçlü nokta tane sınırı ikincil fazında bulunabileceği söylenebilir. Ancak şiddet oranlarından elde edilen verilerin birbirine çok yakın olmasından dolayı Al'un STEM-EDX analizi ile kesin olarak kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazında yer aldığını söylemek zordur.

Gerçekleştirilen detaylı STEM-EDX analizleri sonrasında Al ve N'un kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarındaki varlığını göstermek için EFTEM ve EELS easaslı tamamlayıcı analitik TEM tekniklerine ihtiyaç duyulduğu bir kez daha görülmüştür. Buna göre, çizelge 6.1'de sunulan Si, Al ve Yb elementlerine ait majör ve minor elektron enerji kaybı değerleri tekrar göz önünde bulundurulduğunda, Al-$L_{2,3}$ (73 eV), Si-$L_{2,3}$ (99 eV), Yb-$N_{4,5}$ (185 eV),

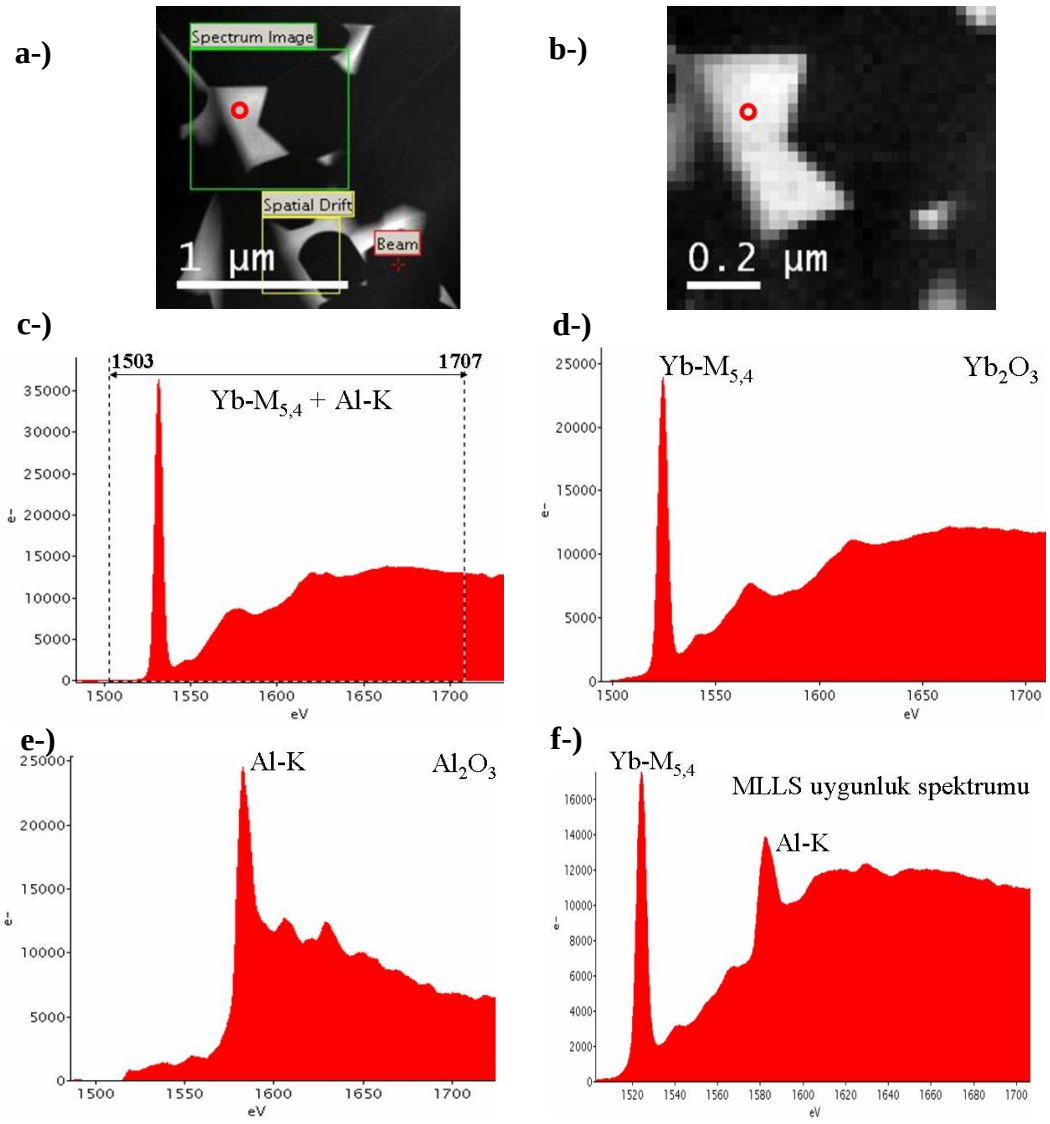
N-K (401 eV) ve O-K (532 eV) kenarları kullanılarak çoğunlukla kristalin üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının bulunduğu ve β-SiAlON tanelerini kapsayacak şekilde seçilen bir bölgeden EFTEM-3 pencere elementel haritalama analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar şekil 6.21 (a-f)'de sunulmuştur.



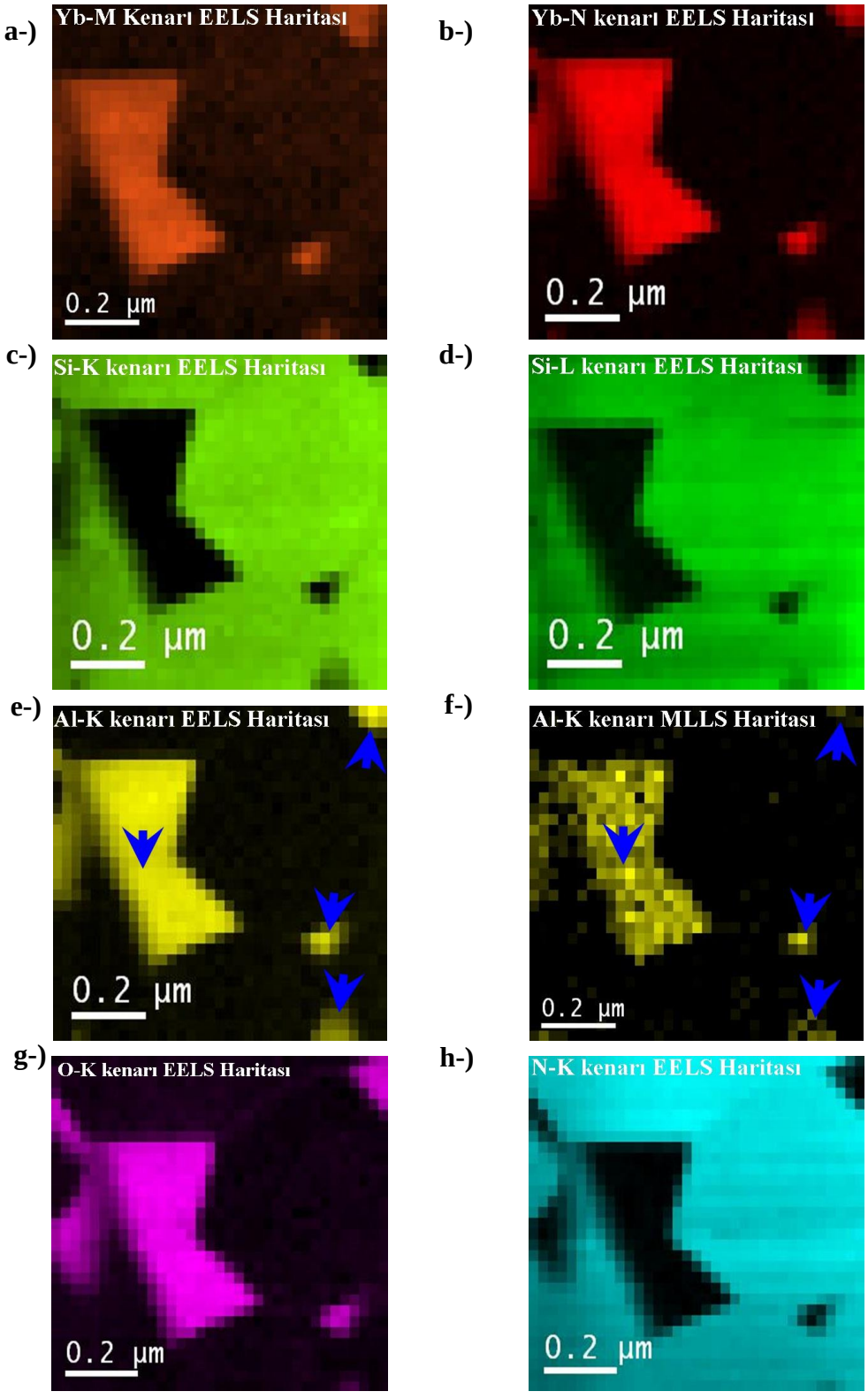
Şekil 6.21. (a-f) Yb_2O_3 katkılı β-SiAlON numunesinden kaydedilen EFTEM-3 pencere elementel haritalama kimyasal analiz sonuçları.

Şekil 6.20 (a-f)'deki EFTEM-3 pencere elementel haritalama sonuçları incelendiğinde, kristalin J-katı ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) çözelti fazındaki Si ve N'a ait EEL sinyal şiddetlerinin β-SiAlON tanelerinin bulunduğu bölgelere göre çok az olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca J-katı çözelti fazının Yb, Al ve O elementlerince zengin olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Elde edilen bu sonuç, şekil 6.17'deki detay EDX spektrumunda görülebilen yüksek O/N oranına dayanarak, J-katı çözelti fazının O ve Al'ca zengin olması gerektiği görüşünü tamamen doğrulamaktadır. Bununla birlikte, STEM-EDX analizlerinde düşük enerji kaybı bölgesinde bulunması sebebiyle saptanması çok zor olan Al-$L_{2,3}$ sinyallerinin burada EFTEM yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde haritalanması, çalışma boyunca J-katı ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) çözelti fazının Al'ca zengin olduğu konusunda ilk kez doğrudan kesin bir kanıt sunmaktadır. Çünkü şimdiye kadar Yb ve Al'un birlikte yer aldığı Si_3N_4 esaslı sistemlerde, Al'un Yb'a ait karakteristik X-ışını çizgileri ile çakışmasından dolayı bu tip malzemeler içerisinde analiz edilemeyeceği bildirilmiştir [133]. Daha ötesinde, EDX analizindeki Al-K_α=1,478 keV ve Yb-M_α=1,521 keV çakışmasının EELS analizi esnasında da Al-K=1560 eV ve Yb-M_4=1576 eV kenarları arasında gözlemleneceğinden dolayı Al'un saptanabilirliğinin oldukça zor olduğu söylenmiştir [133]. Bu nedenle, amorf üçlü nokta tanelerarası cam kompozisyonunda Al'un bulunduğu farz edilmiş ve tane sınırı kimyası hakkında Al konsantrasyonunun muhtemel bir etkisinin tamamıyla belirlenemeyeceği ve miktarsal olarakta ölçülemeyeceği açıklanmıştır [133]. Ancak EELS analizlerinde karşılaşılan kenar çakışması problemlerinin alternatif bir yöntem olarak çoklu liner en küçük kareler (MLLS) uygunluk yönteminin kullanılması ile kolay bir şekilde çözümlenebileceği bildirilmiştir [68,134]. Ayrıca STEM-SI-EELS haritaları üzerinde de MLLS uygunluk yönteminin başarılı bir şekilde uygulanabileceği gösterilmiştir [135]. Daha ötesinde, MLLS uygunluk yönteminde her bir element için kaydedilen uygunluk katsayılarının birbirlerine oranlanması sonucu elde edilecek değerin doğrudan numune içerisindeki ilgili elementlerin atomca miktarları ile orantılı olduğu belirtilmiştir [68,134]. Dolayısıyla, kristalin J-katı ($Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$) çözelti fazı için Yb ve Al elementleri referans alınarak uygulanacak bir MLLS analizinde elde edilecek

Yb/Al uygunluk katsayılarının oranı doğrudan J-fazının formülündeki "x" değerini başka bir ifadeyle J-fazı içerisindeki atomca Al miktarını verecektir. Böylece, kristalin üçlü nokta tanelerarası J-katı çözelti fazının bileşenlerini oluşturan Si, Al, O ve N elementlerinin miktarları tam olarak belirlenebilecektir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen, MLLS ve STEM-SI-EELS elementel haritalama analizlerinin sonuçları sırasıyla şekil 6.22 (a-f) ve şekil 6.23 (a-h)'de gösterilmiştir.



Şekil 6.22. **(a)** STEM-SI analizinin nereden yapıldığını gösteren Z-kontrast STEM görüntüsü, **(b)** şekil 6.22 (a)'da yeşil kare ile gösterilen bölgenin STEM-SI görüntüsü, **(c)** şekil 6.22 (a-b)'de J-fazı üzerinde kırmızı halka ile gösterilen noktadan kaydedilen EELS verisi, **(d)** referans Yb_2O_3'in EELS verisi, **(e)** referans Al_2O_3'in EELS verisi ve **(f)** MLLS uygunluk spektrumu.



Şekil 6.23. Şekil 6.22 (b)'deki SI'dan çıkartılan **(a)** Yb-M, **(b)** Yb-N, **(c)** Si-K, **(d)** Si-L, **(e)** Al-K, **(f)** Al-K (MLLS uygulanmış), **(g)** O-K ve **(h)** N-K kenarlarından elde edilmiş EELS haritaları.

Şekil 6.22 (a) incelendiğinde, sınırları yeşil renkli kare ile belirlenen alan boyunca STEM-SI analizinin gerçekleştirildiği bölge görülebilmektedir. Şekil 6.22 (b)'de ise şekil 6.22 (a)'da gösterilen yeşil renkli kare alan içerisinden yaklaşık ≅ 2 nm çapında fokuslanmış STEM elektron demetinin her bir pikselde 12 saniye bekleyerek 25 nm/piksel ayırma gücünde toplamış olduğu EEL sinyallerinden oluşan STEM-SI görüntüsü verilmiştir. Ayrıca şekil 6.22 (a-b)'de J-katı çözelti taneleraası ikincil fazı üzerinde kırmızı halka ile gösterilen noktadan kaydedilen EELS verisi şekil 6.23 (c)'de sunulmuştur. Burada EEL spektrumunda görülen sinyaller çakışan Yb-$M_{5,4}$ + Al-K kenarlarının toplamına aittir. Bu noktada, şekil 6.23 (c)'deki çakışan Yb-$M_{5,4}$ ve Al-K kenarlarını ayırt etmek için 1503-1707 eV arasındaki EEL kaybı bölgesi esas alınarak MLLS uygunluk yöntemi analizi gerçekleştirilmiştir. Buna göre, öncelikle MLLS uygunluk yönteminde referans EEL spektrumları olarak kullanılmak üzere Yb_2O_3 ve Al_2O_3'den kaydedilen Yb-$M_{5,4}$ ve Al-K kenarları sırasıyla şekil 6.23 (d-e)'de verilmiştir. Sonrasında, DigitalMicrograph^{TM} içerisinde yer alan MLLS uygunluk programı şekil 6.23 (d-e)'deki Yb-$M_{5,4}$ ve Al-K referans kenarlarını kullanarak şekil 6.24 (f)'de gösterilen bir model EELS fonsiyonu oluşturmuştur. Böylece, model ve deneysel olarak elde edilen EEL spektrumları arasındaki sapmanın karesini en aza indirmek (en küçük kareler uygunluk parametresi, x^2 [136]) için uygunluk katsayılarının ayarlanması yardımı ile şekil 6.23 (c)'de J-katı çözelti taneleraası fazından kaydedilen deneysel EEL spektrumu model fonsiyona yerleştirilmiştir. Bunun sonucunda, Yb-$M_{5,4}$ ve Al-K kenarları için uygunluk katsayıları sayısal olarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 6.2'de sunulmuştur.

Çizelge 6.2. MLLS uygunluk yöntemi analiz sonuçları.

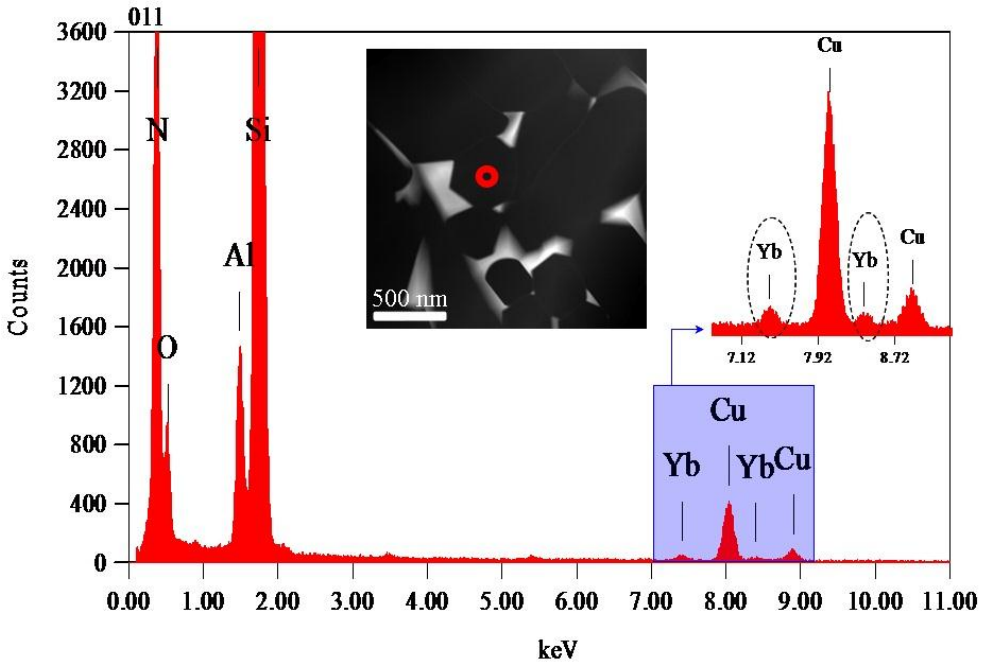
$F(E)=AE^{-r} + B_{Yb}S_{Yb}(E) + B_{Al}S_{Al}(E) +...$ F(E)=Uygunluk spektrumu, AE^{-r}=Power-kanununa göre gürültü fonksiyonu, $S_{Yb}(E)$=Referans Yb_2O_3' ün EEL spektrumu, $S_{Al}(E)$=Referans Al_2O_3' ün EEL spektrumu, $B_{Yb=}$Yb' un uygunluk katsayısı ve $B_{Al=}$Al' un uygunluk katsayısı	
B_{Yb}	$0,026\pm2,18e^{-005}$
B_{Al}	$0,012\pm2.27e^{-005}$

Çizelge 6.2'de Yb ve Al için verilen MLLS uygunluk katsayıları göz önüne alındığında, B_{Yb}/B_{Al} oranının 2,16 olduğu kolay bir şekilde bulunabilmektedir. Elde edilen bu değer, tanelerarası J-katı çözelti fazının genel formülü olan $Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$'de yerine konulduğunda buradan "x" değeri 1,85 olarak hesaplanabilmektedir. Bu durumda, Yb_2O_3 katkılı β-SiAlON numunesinde kristalin olarak taneler arasında oluşan J-katı çözelti fazının bileşenlerini oluşturan elementlerin atomca yüzdeleri $Yb_4Si_{0,15}Al_{1,85}O_{8,85}N_{0,15}$ şeklinde tespit edilmiştir. Bu sonuç, kristalin taneler arası J-katı çözelti fazının şekil 6.16'daki STEM-EDX spot analizinde O'ce zengin N'ca fakir ve şekil 6.21'deki EFTEM-3 pencere elementel haritalamada Al ve O'ce zengin Si ve N'ca fakir olduğunun bildirildiği niteleyici gözlemleri ayrıca miktarsal olarakta doğrulamıştır.

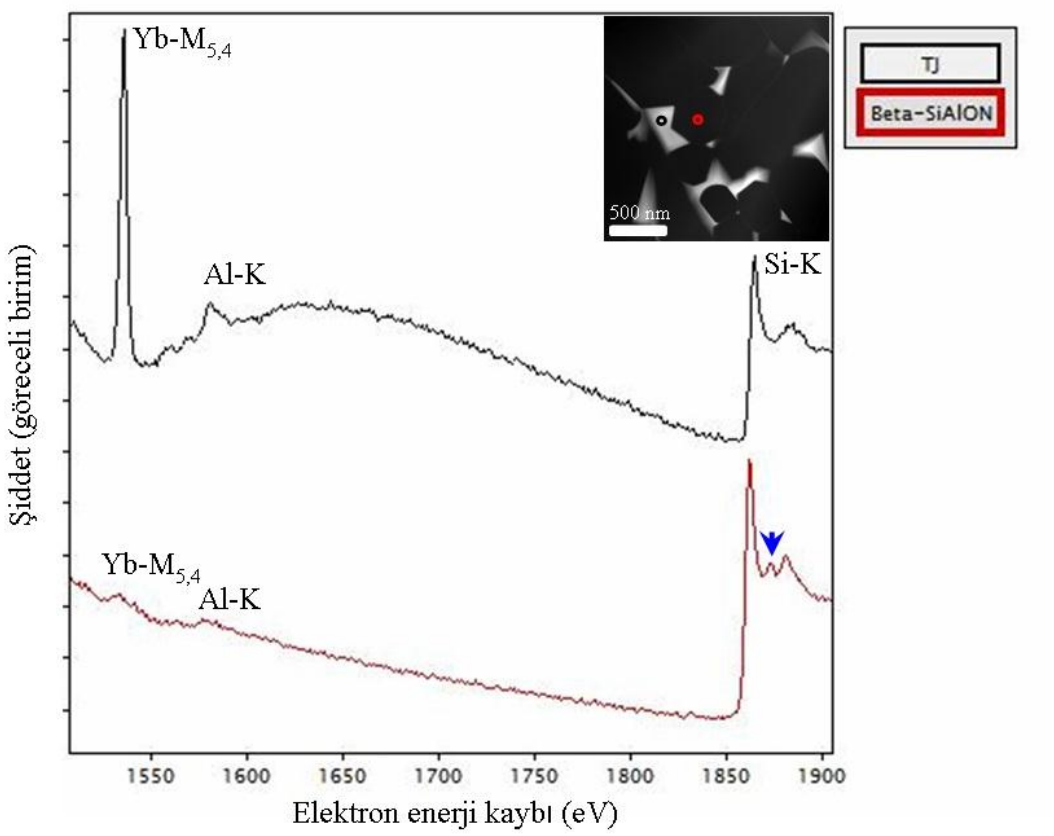
Bununla birlikte, şekil 6.23 (a-h)'de şekil 6.22 (b)'de görülen STEM-SI veri küpünden [66-68] çıkartılan EELS haritaları ve Al-K kenarı için MLLS yönteminin STEM-SI üzerinde uygulanması ile elde edilen Al-K kenarı MLLS haritası sunulmuştur. Buna göre, şekil 6.23 ((b-d) ve (g-h))'de verilen EELS haritaları incelendiğinde, J-katı çözelti fazının Yb ve O'ce zengin Si ve N'ca fakir olduğu sonucuna bir kez daha nanometre düzeyinde ayırma gücüne sahip farklı bir kimyasal görüntüleme tekniğinin kullanılması yardımıyla da ulaşılabileceği görülmüştür. Daha ötesinde, şekil 6.23 ((a) ve (e))'de verilen sırasıyla Yb-$M_{5,4}$ ve Al-K kenarlarına ait EELS haritalarına bakıldığında, her ikisininde neredeyse aynı oldukları kolayca gözlemlenebilmektedir. Ancak MLLS yönteminin uygulanması sonrasında Al-K kenarına ait şekil 6.23 (f)'de gösterilen MLLS haritası incelendiğinde, mavi oklar ile gösterilen noktalar ve bölgelerde şekil 6.23 (e)'deki Al-K haritası ile karşılaştırıldığında önemli seviyede bir şiddet azalmasının olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu şiddet azalması Al'un J-katı çözelti fazının kimyasal kompozisyonunda kesin olarak bulunduğuna işaret etmektedir. Nitekim V-$L_{2,3}$ ve O-K çakışan kenarları üzerine gerçekleştirilen bir MLLS uygunluk yöntemi çalışmasında [137], bu çalışmaya benzer şekilde V-$L_{2,3}$ kenarı üzerinde MLLS haritasının STEM-SI verisininden çıkartılması ve elde edilen yeni MLLS haritası üzerindeki piksellerin şiddetlerinin gözlemlenmesi sayesinde V içeren

nano boyutlu çökeltilerin başarılı bir şekilde mikroyapıda saptanabileceği bildirilmiştir.

Bununla beraber, şekil 6.23 (b)'de gösterilen Yb-N kenarına ait EELS haritası tekrar dikkatli bir şekilde incelendiğinde, Yb sinyallerinin β-SiAlON tanelerinin içerisinde de fark edilebilir oldukları tespit edilmiştir. Bu noktada elde edilen bu şaşırtıcı sonuç, sinterlemenin herhangi bir kademesinde Yb'un α-SiAlON fazı oluşturmak yerine *β-SiAlON yapısı içerisine mi girdiği* sorusunun ilk defa çalışma boyunca düşünülmesine sebep olmuştur. Çünkü Z-kontrast UHR-STEM görüntüleme tekniğinin kullanılması ile Eu'un β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiği gösterilmiştir [53]. Benzer şekilde Yb'da β-SiAlON yapısında olabilir. Bu nedenle, Yb'un β-SiAlON taneleri içerisinde bulunup bulunmadıklarına açıklık getirmek için STEM modunda EDX ve EELS spot analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar sırasıyla şekil 6.24 ve şekil 6.25' de sunulmuştur.



Şekil 6.24. Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinde, STEM modunda β-SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumu (İçerideki küçük spektrum 7-9 keV arasının detaylandırılmış görüntüsünü ve Z-kontrast STEM görüntüsü üzerindeki kırmızı renkle gösterilen içi boş halka ise STEM-EDX spot analizinin nereden kaydedildiğini göstermektedir).



Şekil 6.25. Referans olarak kristalin J-katı çözelti tanelerarası ikincil fazı ve β-SiAlON tanesinden STEM modunda kaydedilen EEL spektrumları (İçerideki Z-kontrast STEM görüntüsü üzerindeki sırasıyla siyah ve kırmızı renklerle gösterilen içi boş halkalar J-fazı ve β-SiAlON tanesinin neresinden sinyal toplandığını göstermektedir).

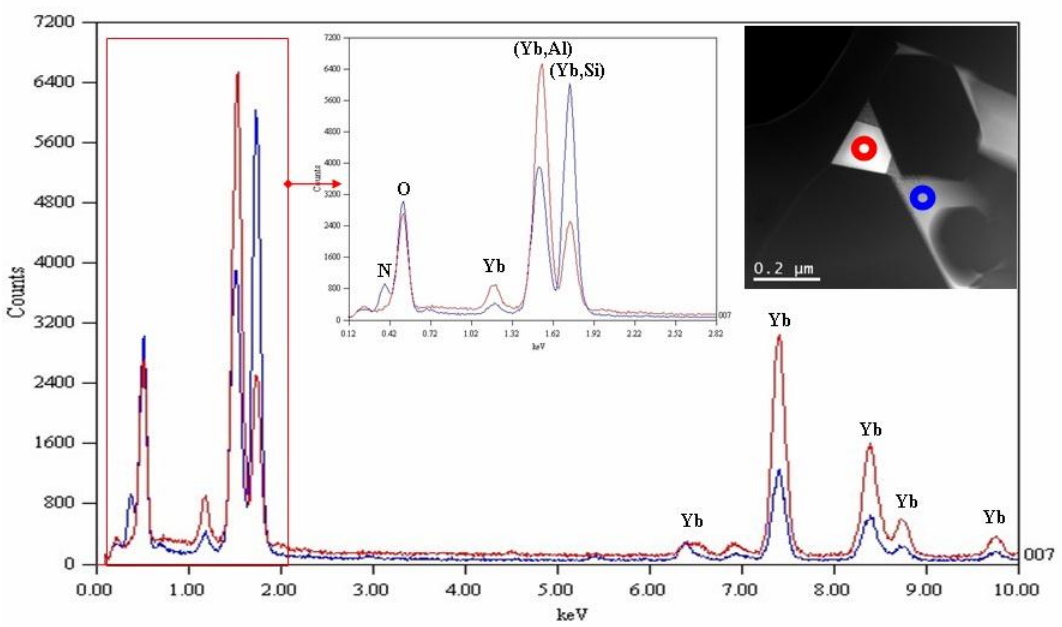
Şekil 6.24'de β-SiAlON tanesinden kaydedilen STEM-EDX spektrumu incelendiğinde, çok ilginç bir şekilde spektrum üzerinde mavi renkle gösterilen alan içerinde Yb-L karakteristik X-ışını çizgilerinin net bir şekilde görülebildiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, Yb'un β-SiAlON yapısında bulunduğuna işaret etmektedir. Ancak bu noktada, β-SiAlON tanesinden kaydedilen STEM-EDX spektrumundaki Yb-L sinyallerinin belkide elektron demeti genişlemesinin veya absopsiyonun bir sonucu olarak hemen yandaki J-fazından da elde edilebileceği düşünülebilir. Fakat bu düşünce doğru olsaydı β-SiAlON tanesinin yanındaki bu J-fazından kaydedilen ve şekil 6.16'da gösterilen EDX spektrumunda da elektron demetinin bir genişlemesi olarak N'un da en az şekil 6.24'de saptanan Yb-L karakteristik X-ışınlarının şiddeti kadar EDX spektrumunda görünür olması gerekirdi. Oysaki şekil 6.17'de J-fazı için sunulan

detay EDX spektrumunda N'un şiddetinin neredeyse yok seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, şekil 6.24'deki STEM-EDX spektrumunda saptanan Yb-L karakteristik X-ışınları sinyallerinin kesinlikle β-SiAlON'un kimyasal kompozisyonundan toplandığı düşünülmektedir.

Yinede tez çalışmasının bu bölümünde neden α-SiAlON fazının kararlı kılınamadığını açıklamak açısından oldukça değerli olan bu şaşırtıcı sonucun güvenilirliğini doğrulamak için β-SiAlON tanesi ve referans olarak J-fazından STEM modunda gerçekleştirilen EELS analizleri karşılaştırmalı olarak şekil 6.25'de sunulmuştur. Buna göre, β-SiAlON tanesi ve J-fazından kaydedilen EEL spektrumları incelendiğinde, β-SiAlON'daki Yb-$M_{5,4}$ kenarının şiddeti J-fazına göre oldukça az olsa da, Yb' un görünür bir şekilde β-SiAlON'da bulunduğu söylenebilmektedir. Bununla birlikte, β-SiAlON'a ait EEL spektrumunda mavi renkli ok ile gösterilen noktadaki Si-K enerji kaybı kenar yakınındaki yapının (ELNES) J-fazına ait EEL spektrumunda görülmemesi, Yb-$M_{5,4}$ sinyallerinin kesinlikle β-SiAlON'dan toplandığının bir kanıtı olarakta değerlendirilebilir.

Bu noktada, şekil 6.24 ve şekil 6.25'deki STEM modunda kaydedilen EDX ve EELS analizleri açıkça Yb sinyalllerinin kimyasal olarak β-SiAlON tanesinden toplandığını söylemektedir. Son zamanlarda, ışık yayan araçların (LEDs) üretimine yönelik gerçekleştirilen bir çalışmada [98], Yb^{+2} katkılı β-SiAlON fosfor tozlarının üretildiği bildirilmiştir. Burada çok daha ilginç olan nokta ise Yb' unda tıpkı Eu gibi β-SiAlON kristal yapısının c-ekseni boyunca oluşan sürekli kanallar içerisine girebileceğinin iddia edilmesidir [98]. Dolayısıyla, tez çalışmasının bu bölümünde incelenen numunede de sinterleme koşullarına bağlı olarak benzer bir durum gerçekleşmiş olabilir. Başka bir ifadeyle, başlangıç kompozisyonu esas alındığında son üründe % 25 oranında α-SiAlON oluşturması gereken Yb elementi, sinterlemenin herhangi bir kademesinde meydana gelen $Yb^{+3} \rightarrow Yb^{+2}$ indirgenmesi sonucu β-SiAlON yapısına girerek α-SiAlON oluşumunu engellemiş olabilir. Nitekim bu numunede çok ilginç bir şekilde taneleraası ikincil fazların bir kısmının amorf bir kısmının ise kristalin J-katı çözelti fazı şeklinde görülmesi muhtemelen bu senaryonun

sinterlemenin soğutma kademesinde gerçekleştiği olasılığını güçlendirmektedir. Daha ötesinde, sinterleme esnasında oda sıcaklığına fırının yavaş soğutulmasından dolayı SiAlON seramiklerinde tamamıyla α→β faz dönüşümünün de gerçekleşebileceği bildirilmiştir [138]. Dolayısıyla bu noktada, β-SiAlON taneleri arasında gözlemlenen amorf karakterdeki ikincil fazların kimyasal kompozisyonlarını belirlemek, neden bu numunede α-SiAlON fazı oluşmadığı hakkında yeni ipuçları yakalamak açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle, amorf ve referans olarak J-katı çözelti tanelerarası ikincil fazlarından kaydedilen STEM-EDX analizleri karşılaştırmalı olarak şekil 6.26'da verilmiştir.

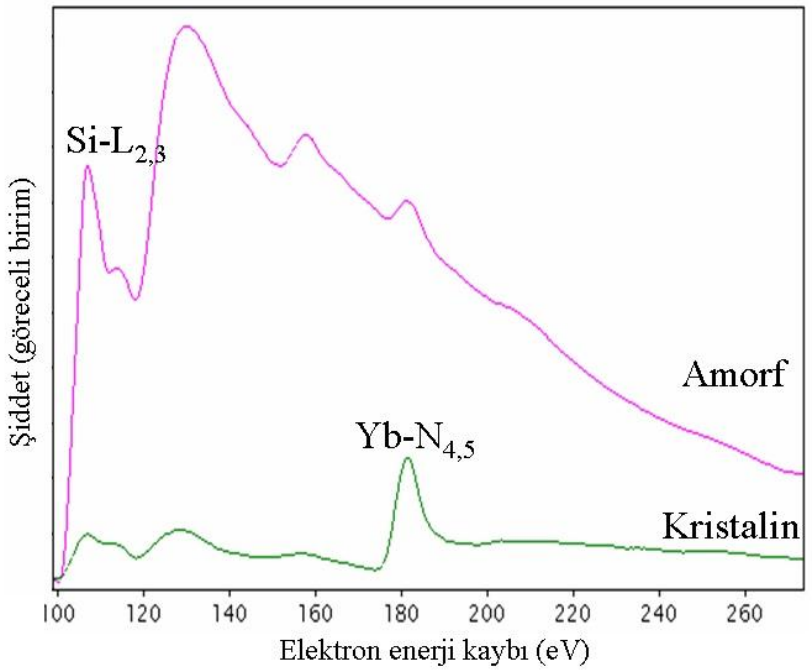


Şekil 6.26. Amorf (mavi) ve referans J-katı çözelti (kırmızı) tanelerarası ikincil fazlarından elde edilen STEM-EDX spot analizi sonuçları (İçerideki küçük spektrum yaklaşık 0-2 keV arasının detaylandırılmış görüntüsünü ve Z-kontrast STEM görüntüsü üzerindeki mavi ve kırmızı renkle gösterilen içi boş halkalar ise sırasıyla STEM-EDX spot analizlerinin amorf ve J-katı çözelti fazlarından kaydedildiğini göstermektedir).

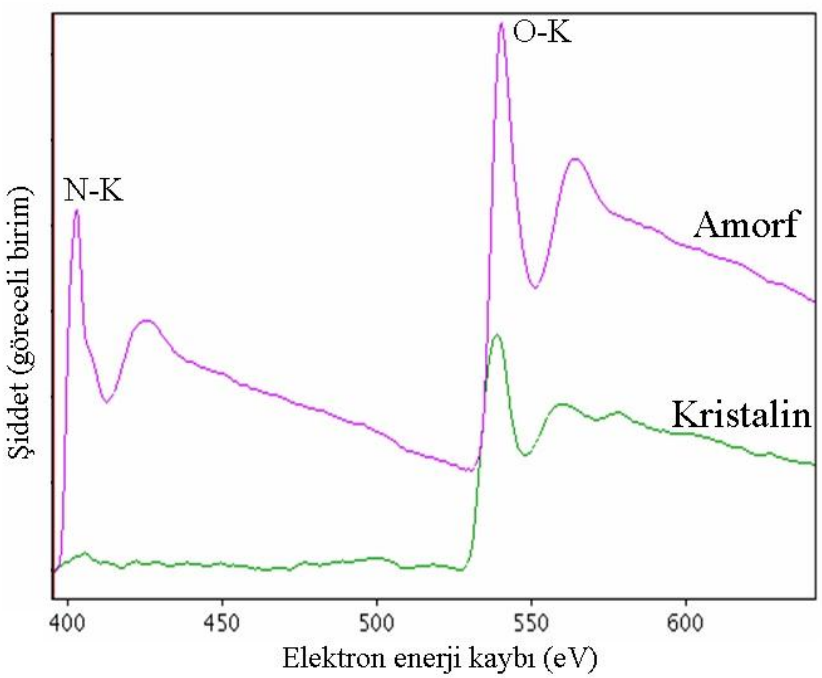
Şekil 6.26'da verilen amorf ve referans olarak J-katı çözelti tanelerarası ikincil fazlarından kaydedilen STEM-EDX spektrumlarına bakıldığında, oldukça şaşırtıcı bir şekilde amorf tanelerarası ikincil faz kompozisyonunun J-katı çözelti fazına göre Si ve N'ca zengin bir nadir toprak elemet katkılı oksinitrür camı içerdiği görülmüştür. Elde edilen bu sonucun güvenilirliğini doğrulamak üzere

şekil 6.26'daki Z-kontrast STEM görüntüsündeki aynı amorf ve J-katı çözelti fazlarından STEM modunda kaydedilen karşılaştırmalı EELS analizlerinin sonuçları ayrıca şekil 6.27 (a-d)'de gösterilmiştir.

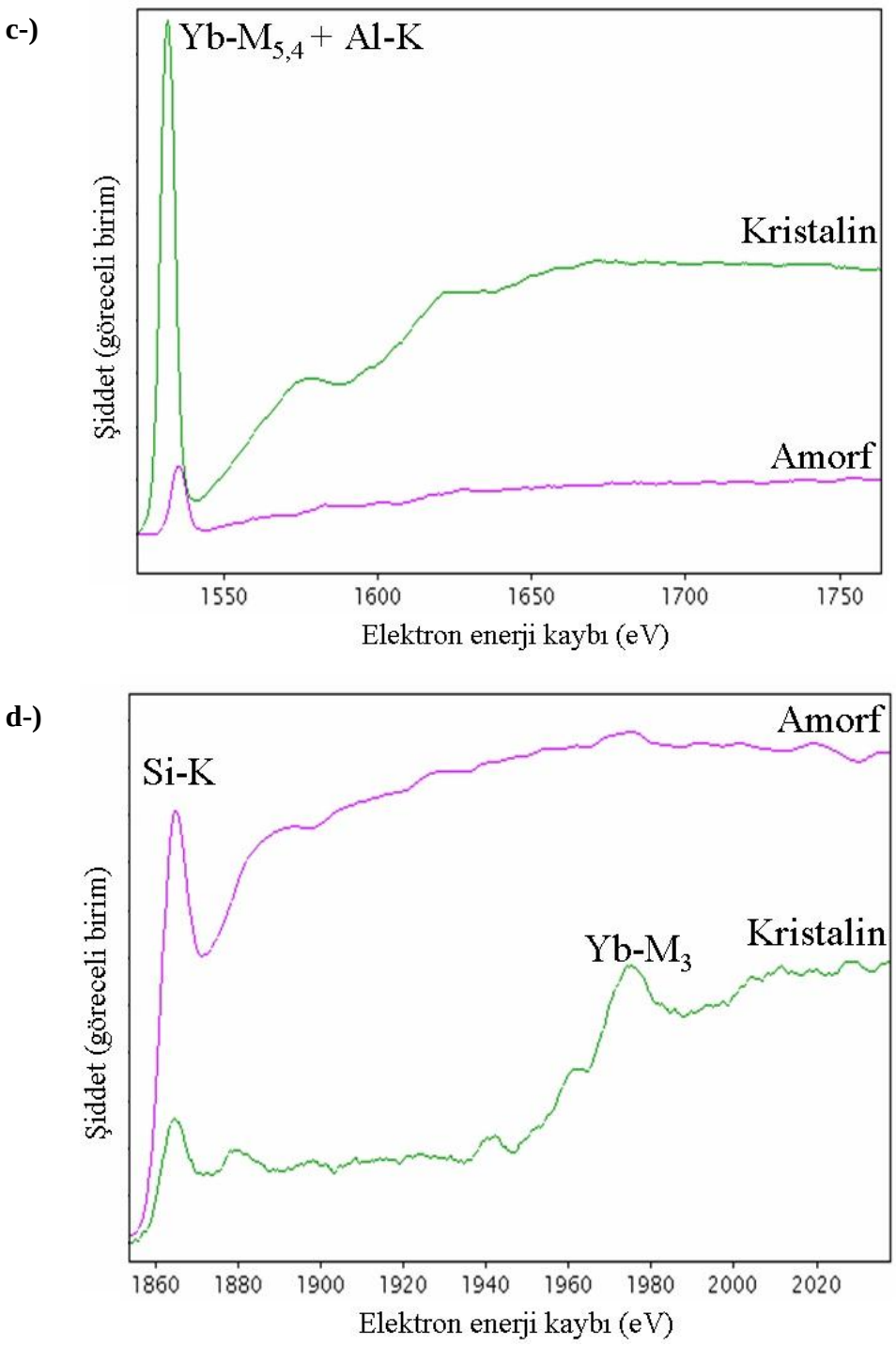
a-)



b-)



Şekil 6.27. Amorf (mor renkli EEL spektrumları) ve J-katı çözelti (yeşil renkli EEL spektrumları) taneleararası ikincil fazlarından kaydedilen **(a)** Si-$L_{2,3}$ ve Yb-$N_{4,5}$, **(b)** N-K ve O-K kenarları.



Şekil 6.27. (Devamı) (c) Yb-$M_{5,4}$ + Al-K ve **(d)** Si-K ve Yb-M_3 kenarları.

Şekil 6.27 (a-d)'de verilen EEL spektrumları incelendiğinde, Si ve N konsantrasyonunun kristalin J-fazından ziyade amorf karakterdeki taneleraras oksininitrür cam fazında yoğunlaştığı açıkça görülebilmektedir. Bu noktada elde

edilen EELS sonuçlarının şekil 6.26'daki EDX verilerini tamamen doğrular nitelikte olduğu söylenebilmektedir.

Yb_2O_3 katkılı β-SiAlON numunesinin mikroyapısında gözlemlenen amorf ve kristalin J-katı çözelti fazlarının kompozisyonel olarak tamamen birbirinden farklı olduğunun burada tespit edilmesi, neden bu sistemde α-SiAlON oluşmadığı hakkında yeni senaryoların düşünülmesine yardımcı olmaktadır. Buna göre, öncelikle sinterleme sıcaklığında düşük viskoziteye sahip bir Yb-Si-Al-O-N kompozisyonundaki nadir toprak element katkılı oksinitrür cam eriyiği [139] içerisinde yeniden çökelme mekanizması yardımıyla [8] α- ve β-SiAlON fazlarının her ikisi de oluşmuş olabilir. Ancak sinterleme sıcaklığından soğumaya geçilmesiyle birlikte meydana gelen bir $Yb^{+3} \rightarrow Yb^{+2}$ indirgenmesi tamamıyla α-SiAlON→β-SiAlON faz dönüşümünün gerçekleşmesine ve bunun sonucunda da Yb^{+2} iyonları ile aktive edilmiş β-SiAlON fazının kararlı kılınmasına neden olmuş olabilir. Bununla birlikte, α→β faz dönüşümü esnasında bir miktar Si ve N oksinitrür cam eriyiği içerisine difüz olarak Yb-Si-Al-O-N camının Si ve N'ca doygunluğa ulaşmasını sağlamış olabilir. Bu nedenle, amorf karakterdeki tanelerarası ikincil fazların kristalizasyonu sonucu oluşan kristalin J-katı çözelti ($Yb_4Si_{0,15}Al_{1,85}O_{8,85}N_{0,15}$) fazı Al ve O'ce daha zengin olmaktadır.

Tez çalışmasının bu bölümünde bu senaryoya destek veren en çarpıcı sonuç, EDX ve EELS analizleri yardımıyla Yb'un *literatürde ilk defa mikroskopik analiz teknikleri yardımıyla* β-SiAlON tanelerinin içerisinde tespit edilmesidir. Bu sonuç dolaylı yoldan Yb'un β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiğini söylemektedir. Ancak böylesi bir verinin mutlaka yüksek ayırma güçlü Z-kontrast STEM görüntüleme tekniği kullanılarak doğrulanması ve daha ötesinde Yb atomlarının β-SiAlON kafesi içerisindeki atomik pozisyonlarının da detaylandırılması gerekmektedir. Böylece, bu amaç doğrultusunda elde edilecek bir verinin ileride fonsiyonel amaçlarda kullanılmak üzere tasarlanacak β-SiAlON:Yb^{+2} fosfor malzemelerinin [98] üretiminde yeni bir kapı açacağı beklenmektedir. Ayrıca son ürünün sürünme ve oksidasyon performaslarını [43,132] doğrudan etkileyen amorf ve kristalin karakterdeki ikincil fazlara ait kimyasal kompozisyonların burada net bir şekilde tespit edilmesi, ileride yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılacak üstün özellikli SiAlON easaslı yapısal

malzemelerin hangi tipte ikincil fazlar ile birlikte seçilmesi gerektiği konusunda önemli faydalar sağlayacağına inanılmaktadır.

6.3. Özet

Tez çalışmasının bu bölümünde Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON ve β-SiAlON numuneleri TEM esaslı görüntüleme ve kimyasal analiz teknikleri ile incelenmişlerdir.

Öncelikle α-β/SiAlON numunesinden STEM-EDX, STEM-EELS, EFTEM ve SEM-EDX/WDX analizleri kullanılarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, SiAlON taneleri arasında oluşan ikincil fazların kimyasal bileşimlerinin Yb, Si, Al, O ve N elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, HRTEM görüntüleme ve kristallografik esaslı yardımcı XRD analizi sonuçlarına göre, bu ikincil fazların çoğunlukla kristalin karakterde ve Yb-Si-Al-O-N sisteminde J=$Yb_4Si_2N_2O_7$ ve YAM=$Yb_4Al_2O_9$ fazları arasındaki bağ doğrusu üzerinde yer alan J_{ss}= $Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$ şeklinde bir katı çözelti olduğu belirlenmiştir.

Sonrasında, β/SiAlON numunesinde TEM-BF, Z-kontrast STEM ve HRTEM görüntüleme teknikleri, STEM-EDX spot, çizgi ve elementel haritalama analizleri, STEM-EELS spot, STEM-SI-EELS ve EFTEM–3 pencere elementel haritalama, MLLS uygunluk analizi ve XRD yöntemlerinin kullanılması sonucunda, β-SiAlON taneleri arasında oluşan ikincil fazların hem amorf hem de kristalin karakterde oldukları tespit edilmiştir. Amorf taneleraras ikincil fazın temelde Si ve N'ca zengin bir nadir toprak element katkılı oksinitür camı olduğu belirlenirken, kristalin taneleraras ikincil fazının ise Al ve O'ce zengin (atomca %) $Yb_4Si_{0,15}Al_{1,85}O_{8,85}N_{0,15}$ kompozisyonuna sahip J-katı çözeltisi olduğu görülmüştür. Çok daha ilginç bir şekilde β-SiAlON tanelerinin kompozisyonunda Yb'un bulunduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla elde edilen bu sonuçlar ile birlikte muhtemelen sinterlemenin soğuma kademesinde oluştuğu düşünülen bir $Yb^{+3} \rightarrow Yb^{+2}$ indirgenme reaksiyonu, bu numunede α-SiAlON fazının oluşmamasının nedenleri olarak düşünülmüştür.

7. ARA-YER VE YER-ALAN ATOMLARIN Cs-STEM İLE β-SiAlON KAFESİNDE GÖRÜNTÜLENMESİ

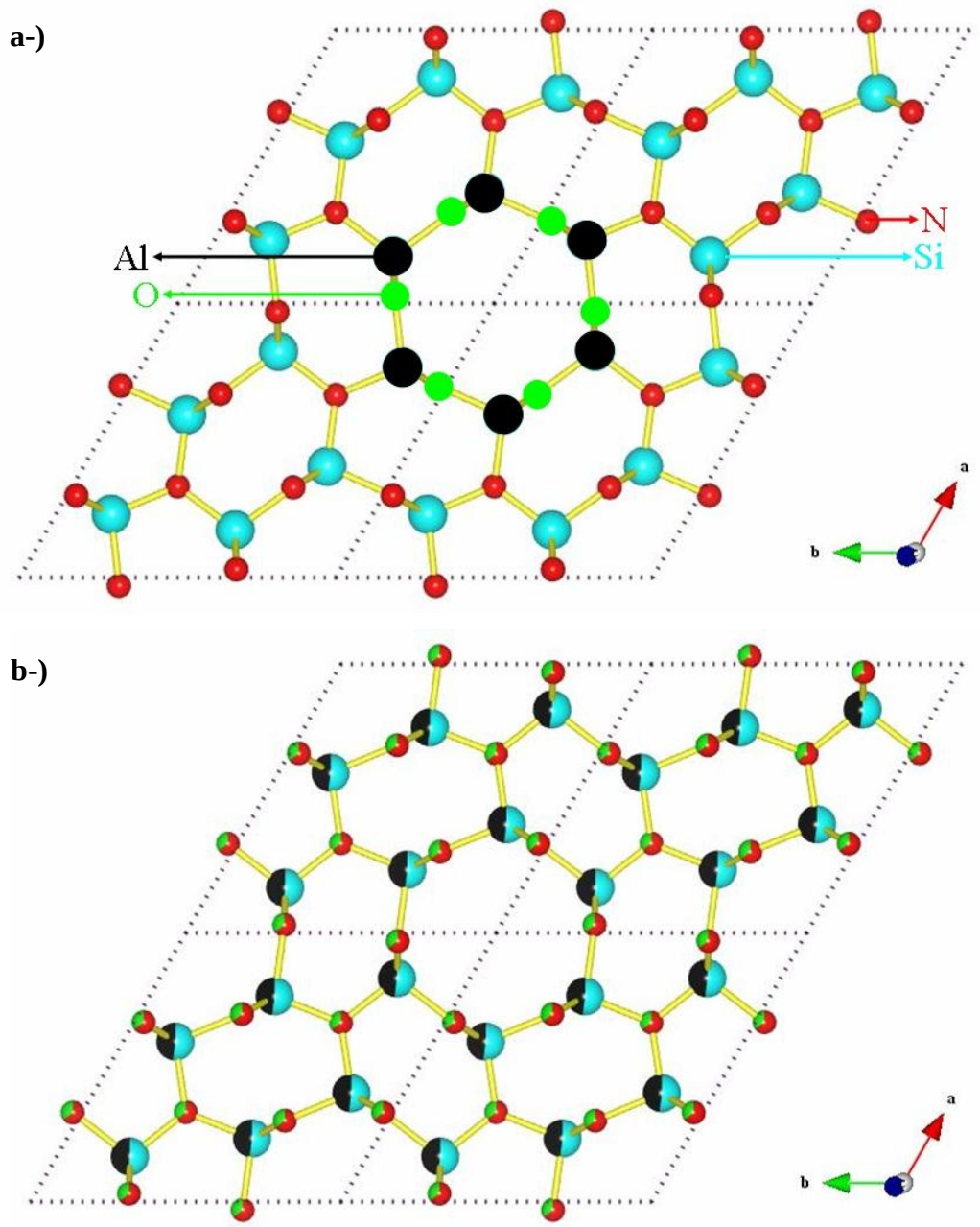
7.1. Giriş

β-SiAlON, Al-O atomlarının Si-N atomları ile β-Si_3N_4 kristal yapısında eş zamanlı olarak aynı miktarda yer değiştirmesiyle oluşan hegzagonal kristal yapının $P6_3$ veya $P6_3/m$ uzay grubuna ait bir katı çözeltisidir [7,69]. Genel kimyasal formülü $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ şeklinde gösterilmektedir [7]. Burada z değeri Si-N bağları ile yer değiştiren Al-O atom çiftlerini göstermekte ve genellikle 0–4,2 değerleri arasında değişmektedir [7].

Literatürde Al ve O atomlarının β-SiAlON kristal yapısı içerisindeki özel pozisyonlarını tespit etmek için birbirinden farklı teknikleri kullanan çok sayıda teorik ve deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir [51,95,140–152]. Bu çalışmalar dikkatlice gözden geçirildiğinde en çok kullanılan teorik tekniklerin *Ab initio ve first-principles* [51,140–147] tabanlı sayısal hesaplamalar, deneysel tekniklerin ise *nötron difraksiyonu (ND)* [148–149], *nükleer manyetik rezonans (NMR)* [150], *magic angle-spinning (MAS) nükleer manyetik rezonans* [95,151] ve *genişletilmiş X-ışını absorspsiyonu (EXAFS)* [152] olduğu görülmektedir. Ancak bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, Al ve O atomlarının β-SiAlON kristal yapısında nerelerde bulunduğu hakkında kesin bir sonucun olmadığı ve bununla ilgili farklı teorilerin olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, bu teorilerden en yaygın olanları aşağıdaki gibidir.

1) Birim hücrenin c ekseni boyunca Al ve O atomlarının bir kolonda sıralanması ve bu sıralanmaya bağlı olarak c ekseni boyunca sadece Al ve O atomlarını içeren hegzagonal şeklinde bir kanal oluşumu [51,144],
2) Birim hücrenin c ekseni boyunca Al ve O atomlarının bir kolon oluşturmayarak rasgele dağılması [141].

Yukarıda bahsedilen 1 ve 2 nolu teoriler görsel olarak ayrıca sırasıyla şekil 7.1 (a ve b)'de gösterilen modeller ile de ifade edilebilmektedir.

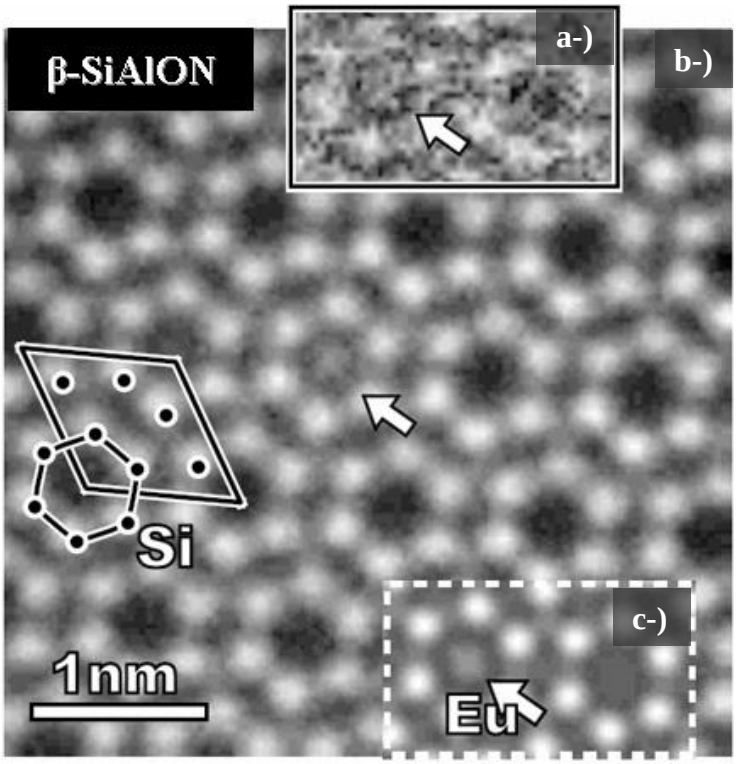


Şekil 7.1. [0001] β-SiAlON kristal yapısında **(a)** Al ve O'nin c ekseni boyunca bir kolonda sıralanması ve hegzagonal şekilli bir kanal oluşturması ve **(b)** Al ve O'nin yapı içerisinde özel bir atomik site tercih etmeyerek rasgele dağılması. Kesik çizgiler ile gösterilen paralel kenarların her biri β-SiAlON birim hücresini göstermektedir.

Bu noktada, tez çalışmasının bu bölümünün amaçlarından bir tanesi, literatürde şimdiye kadar kullanılan tekniklerden tamamen farklı olarak C_s düzeltme sistemine sahip bir yüksek ayırma güçlü STEM mikroskobunda

Z-kontrast görüntüleme tekniğini [88] kullanarak Al ve O atomlarının β-SiAlON'un kristal yapısında nerelerde bulunabileceğine cevap aramaktır.

β-SiAlON'un kimyasal formülü tekrar göz önüne alındığında, yapıda "Si", "Al", "O" ve "N" ana oluşturucularından başka ilave beşinci bir elementin bulunmadığı görülmektedir [7,73]. Bununla beraber, β-SiAlON kristal yapısına farklı bir metal elementinin katılabileceği düşüncesi aslında SiAlON dünyasında yıllar boyunca süregelen bir olgudur. Bu konudaki ilk iddialar, Mg'un β-SiAlON'un Si ve Al atomik sitelerinde rasgele dağılması sonucu yapıda çok az miktarda bir çözünürlüğe sahip olduğu ile ilgilidir [50,153]. Bu öngörüden yıllar sonra, Mg'un β-SiAlON yapısında bulunabileceği ayrıca gerçekleştirilen teorik hesaplamalar ile de desteklenmiştir [147]. Fakat şu an literatürde Mg'un β-SiAlON kristal yapısında yer aldığına dair doğrudan bir delil henüz bulunmamaktadır. SiAlON'ların düşük miktarda sinterleme ilavesi ile basınçsız sinterlenmesine yönelik gerçekleştirilen bir çalışmada [154], çok ilginç bir şekilde β-SiAlON'ların kimyasal kompozisyonları $Si_{2,6}Al_{0,393}Y_{0,007}O_{0,4}N_{3,6}$ ve $Si_{2,6}Al_{0,384}Y_{0,014}O_{0,4}N_{3,6}$ şeklinde gösterilmiştir. Burada dolaylı olarak, Y'un β-SiAlON taneleri içerisinde bulunduğu ima edilmiş olabilir [154]. Ancak literatürde Y'un β-SiAlON taneleri içerisinde bulunabileceğini gösteren dolaylı veya doğrudan başka hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Bununla birlikte, beyaz ışık yayan araçların (WLEDs) üretiminde kullanılmak üzere son zamanlarda Eu^{+2}, Ce^{+3} ve Yb^{+2} ile aktive edilmiş β-SiAlON fosfor tozları hakkında önemli sentezleme çalışmalarının gerçekleştirildiği görülmektedir [52,81,98]. Burada Eu^{+2}, Ce^{+3} ve Yb^{+2} iyonlarının β-SiAlON'un yapısındaki c ekseni boyunca oluşan hegzagonal şekilli kanalların içerisine girdiği öngörülmektedir [52,81,98]. Deneysel olarak ifade edilen bu düşüncenin aslında çok önce gerçekleştirilen teorik hesaplamalar ile de destek bulduğu görülmektedir [38]. Ayrıca bu şekildeki WLED malzemelerinde, Li^{+}, Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi alkali ve toprak alkali iyonlarının β-SiAlON'un kafes yapısı içerisine sokulabileceği söylenmektedir [82]. Ancak beşinci bir elementin β-SiAlON kristal yapısında yer alması ile ilgili literatürde şimdiye kadarki doğrudan tek kanıt, yüksek ayırma güçlü (UHR) STEM kullanılarak Eu^{+2}'in β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal kanalları içerisinde görüntülenmesi ile elde edilmiştir (şekil 7.2) [53].



Şekil 7.2. (a) Siyah çizgi ile çerçeve içerisine alınmış dikdörtgen, [0001] β-SiAlON kristal yapısından kaydedilen herhangi bir filtreleme işlemi uygulanmamış ham UHR-STEM ADF (halkasal karanlık alan) görüntüsünü göstermektedir. Burada beyaz ok ile gösterilen hegzagonal halkanın tam ortasında Eu atomunun bulunduğu söylenmiştir. **(b)** Şekil 7.2 (a)'daki ham görüntünün ters evrişim (deconvolution) yapılmış UHR-STEM ADF görüntüsü, **(c)** Beyaz kesikli çizgi içerisine alınmış dikdörtgen içerisindeki alan ise simülasyon UHR-STEM ADF görüntüsüdür. Ayrıca β-SiAlON birim hücresi paralel kenar ile gösterilmiş ve Si atom kolonları ise siyah yuvarlak küreler ile modellenmiştir ([53]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır).

Şekil 7.2'deki UHR-STEM ADF görüntüsünün ham veri kısmı (şekil 7.2 (a)) detaylı bir şekilde incelendiğinde, hegzagonal kanal içerisindeki Eu atomlarına ait olduğu söylenen piksellerin oldukça gürültülü olduğu fark edilebilmektedir. Buna ilave olarak, yaklaşık 4x4 nm^2'lik bir alana sahip olan STEM ADF görüntüsünde sadece tek bir hegzagon içerisinde Eu atomlarının gözlemlenmesi, dolaylı olarak toz formunda üretilmiş β-SiAlON taneleri içerisinde çözünen nadir toprak element konsantrasyonunun oldukça düşük olduğu anlamına gelmektedir. Ancak elde edilen bu görüntü, tamamıyla yoğunlaştırılmış β-SiAlON seramiklerinde kullanılan nadir toprak element

atomlarının sinterleme sonrasında β-SiAlON'un kafes yapısı içerisinde yer alabileceği hakkında oldukça önemli bir ipucu vermektedir.

Bu noktada, dolayısı ile tez çalışmasının bu bölümünün diğer bir amacı, gaz basınçlı sinterleme yöntemi kullanılarak tekli (Yb ve Ce) ve çoklu (Yb-Ce) katyon sistemlerinde tam yoğunluğa ulaştırılmış SiAlON seramiklerinde, öncelikle nadir toprak element atomlarının β-SiAlON kafes yapısı içerisine girip girmediğini C_s düzeltme sistemine sahip yüksek ayırma güçlü STEM yardımı ile atomik düzeyde araştırmaktır. Sonrasında şayet giriyorlar ise bu atomların kafes yapısı içerisinde nerelerde yer aldığı ve ne kadar çözündüğünü tespit etmektir.

Nadir toprak element atomlarının β-SiAlON kafes yapısı içerisine girme olasılığından farklı olarak, Yurdakul ve Turan [100] literatürde ilk kez analitik TEM teknikleri ile geçiş metallerinin (Cr ve Fe) β-SiAlON kristal yapısında bulunabileceklerini göstermişlerdir. Benzer şekilde tez çalışmasının beşinci bölümünde, Ti'un β-SiAlON kafesine yerleşebileceği detaylı bir şekilde analitik TEM yardımı ile mikro ölçekte açıklanmıştır.

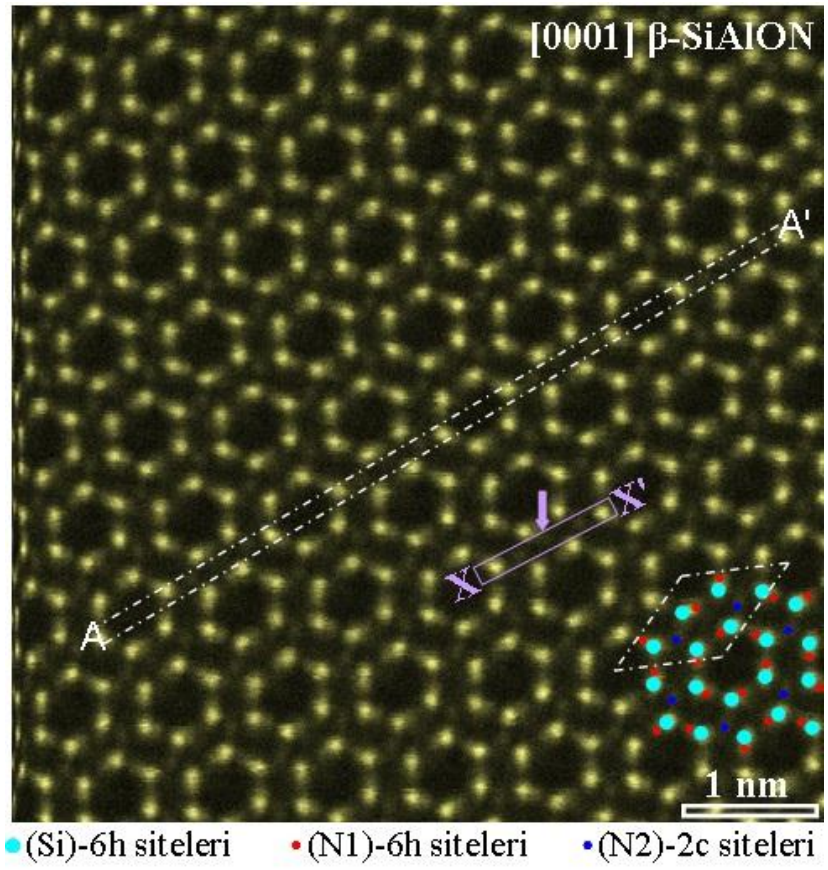
Dolayısı ile tez çalışmasının bu bölümünün son amacı, Fe, Cr ve Ti gibi geçiş metal element atomlarının β-SiAlON kristal yapısında bulunma olasılıklarını C_s düzeltme sistemine sahip yüksek ayırma güçlü STEM ile atomik düzeyde incelemek ve ayrıca geçiş metal atomlarının β-SiAlON kafes yapısının hangi özel pozisyonlarında bulunduğunu ortaya çıkartmaktır.

7.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

7.2.1. Yb-katkılı β-SiAlON

Sinterleme ilavesi olarak nadir toprak element oksitlerinden yalnızca Yb_2O_3'in başlangıç kompozisyonunda kullanıldığı ve mikroyapıda SiAlON polimorflarından sadece β-SiAlON fazını içeren Yb-Si-Al-O-N numunesi öncelikli olarak atomik düzeyde incelenmiştir. Şekil 7.3'de β-SiAlON kristal yapısının birim hücresinde alüminyum (Al) ve oksijen (O) atomlarının atomik pozisyonlarını göstermek amacı ile literatürde ilk kez Yb_2O_3 ile tam yoğunluğa sinterlenmiş bir SiAlON seramiğinden elde edilen atom numarası (Z) kontrastına

sahip yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü proses edilmemiş ve herhangi bir filtreleme programı kullanılmamış şekli ile gösterilmektedir.



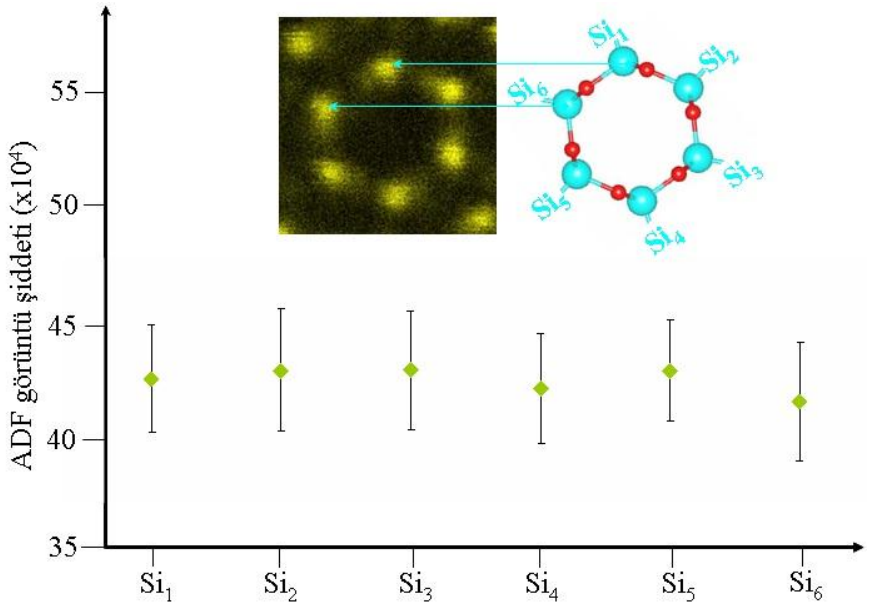
Şekil 7.3. [0001] yönünde β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ([0001] yönündeki β-Si_3N_4'ın kristal yapısını gösteren atomik küre modeli ayrıca görüntü üzerine yerleştirilmiştir. Paralelkenar β-Si_3N_4/β-SiAlON'un birim hücresini göstermektedir).

Şekil 7.3'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsünü elde edebilmek için öncelikle β-SiAlON tanesi, Al ve O atomlarının β-Si_3N_4 birim hücresinde silisyum (Si) ve azot (N) atomları ile yer değiştirebileceği muhtemel pozisyonlar olan (6Si;N1)-6h ve (N2)-2c atomik sitelerini görüntüleyebilmek için [0001] yönündeki düşük indeks zon ekseni elektron demetine paralel olacak şekilde yönlendirilmiştir. Şekil 7.3 incelendiğinde, β-SiAlON kristal yapısının öncelikle, [0001] yönünde her bir birim hücrenin 6h atomik sitelerinde yer alan muhtemel (Si;Al) katyonları ve (N;O) anyonları arasındaki bağlanma ile meydana gelmiş birbirini izleyen

hegzagonal halkalardan oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, bu yapının oluşumu [0001] yönünde her bir birim hücrenin 2c atomik sitelerini dolduran muhtemel (N;O) anyonlarının paylaşılması ile birbirlerine bağlandığı bir ağ örgüsü şeklinde olduğu görülmüştür. β-SiAlON'da ağ örgüsü şeklinde gözlemlenen bu yapı, daha önceki çalışmalarda Z-kontrast STEM-HAADF görüntüleme tekniği kullanılarak [0001] yönündeki düşük indeks zon ekseninde elde edilen β-Si_3N_4'ün kristal yapısına oldukça benzemektedir [15–25]. Bu nedenle, β-SiAlON yapısının anlaşılmasını kolaylaştırmak için şekil 7.3'de görülen 6h ve 2c spesifik atomik siteler literatürdeki β-Si_3N_4'ün kristal yapısına [72] göre küre modelleri ile birlikte gösterilmiştir. Bunun nedeni, spesifik 6h ve 2c atomik sitelerindeki değişken anyon (N;O) ve katyon (Si;Al) bulunma olasılıklarının iki sistemli Si-N sistemine göre dört bileşenli Si-Al-O-N sisteminde çok daha karmaşık olmasından dolayıdır.

Literatürdeki β-Si_3N_4 ile ilgili çalışmalar incelendiğinde [15–25], hegzagonal halkaları oluşturan ve 6h-atomik sitelerinde yer alan parlak spotların Si atomları olduğu açıklanmıştır. Bunun nedeni, yüksek atom numarasına sahip olan silisyum (Si=14) atomlarının daha düşük atom numarasına sahip olan azot (N=7) atomlarına göre gelen elektron demeti altında daha fazla elastik olmayan saçınım göstermelerinden dolayıdır. Bu çalışmada şekil 7.3'de gösterilen β-SiAlON kristal yapısındaki (Si)-6h atomik siteleri, Si'un Si-Al-O-N sisteminde en yüksek atom numarasına (Z=14) sahip olmasından dolayı β-Si_3N_4 kristal yapısındaki gibi parlak spotlar olarak görülmüşlerdir. Bununla birlikte, β-SiAlON kristal yapısında (Si)-6h atomik sitelerinde bulunan Si atomlarının tümü veya altı Si atomundan herhangi birinin Al atomları ile yer değiştirme olasılığı bulunduğundan dolayı [7,73], β-SiAlON kristal yapısında (Si)-6h atomik sitelerinde bulunan atomlar arasında herhangi bir görülebilir şiddet farkının olup olmadığının araştırılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Böylece, β-SiAlON kristal yapısında 6h atomik sitelerinde yer alan Si atomlarının aynı sitelerde Al atomları ile yer değiştirip değiştirmediğine kolay bir şekilde karar verilebilecektir. Ancak şekil 7.3'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsüne bakıldığında, ilk görünüşte görsel olarak β-SiAlON kristal yapısında (Si)-6h atomik sitelerinde önemli bir şiddet farkının olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni alüminyumun atom numarasının (Al=13), silisyumun atom numarasına

(Si=14) oldukça yakın olmasıdır. Elde edilen bu sonuç, Al'un (Si)-6h atomik sitelerinde bulunan altı Si atomundan her hangi biri ile tercihli olarak yer değiştirmediği ve Al'un (Si)-6h atomik sitelerindeki bütün atomlar ile rasgele yer değiştirmiş olabileceği anlamına gelmektedir. Şekil 7.3'deki görüntüye bakılarak elde edilen bu sonucu doğrulamak için β-SiAlON'un kristal yapısının 6h atomik sitelerinde bulunan altı Si atomunun şiddetleri ImageJ yazılımı [76] kullanılarak yeni bir yaklaşım ile istatistiksel olarak ölçülmüştür. (Si)-6h atomik sitelerine karşılık gelen spotlardan elde edilen ortalama görüntü şiddet ve standart sapma ölçümleri kantitatif olarak şekil 7.4'de gösterilmiştir.



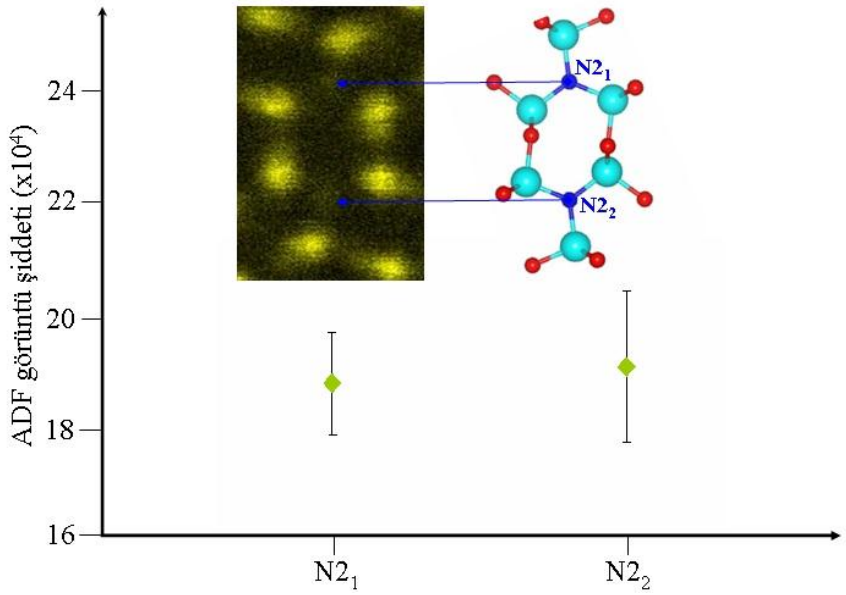
Şekil 7.4. β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde bulunan altı silisyum (Si) atomundan elde edilen görüntü şiddetleri ve standart sapma değerleri (Görüntü analizi şekil 7.3'deki 300 farklı (Si)-6h atomik sitelerinden elde edilmiştir).

Şekil 7.4'de elde edilen grafikteki istatistiksel sonuçlara bakıldığında, β-SiAlON'un kristal yapısının 6h atomik sitelerinde bulunan altı Si atomunun ortalama şiddet ve standart sapma değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ve değerler arasında önemli bir değişimin olmadığı görülebilmektedir. Elde edilen bu sonuç, Al atomlarının özel bir site seçmeksizin 6h atomik sitelerinde bulunan Si atomlarının tümü ile rasgele yer değiştirebileceği anlamına gelmektedir. Diğer taraftan, N atomlarının β-SiAlON'un kristal yapısının (N1)-6h sitelerinde O

atomları ile yer değiştirip yer değiştirmediğini incelemek için (N1)-6h sitelerine benzer şiddet ölçümleri yapmaktan kaçınılmıştır. Bunun nedeni, (Si)-6h ve (N1)-6h sitelerinde bulunan Si ve N atomları arasındaki mesafesinin yaklaşık ≅ 0,94 Å [155] ve bu değerin ayrıca çalışmanın gerçekleştirildiği mikroskobun ayırma gücüne (0,78 Å [2,4]) çok yakın olmasından dolayıdır.

Şekil 7.3'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsünde β-SiAlON'un kristal yapısının (N1)-6h siteleri (Si,Al) spotlarından daha az şiddette parlak noktalar olarak açık bir şekilde görülebilmektedir. β-Si_3N_4 kristal yapısı Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF tekniği ile birçok çalışmada [15–25] görüntülenmiş olmasına rağmen, β-Si_3N_4 kristal yapısındaki (N1)-6h sitelerinin bu çalışmalarda şekil 7.3'de β-SiAlON kristal yapısını gösteren görüntüdeki gibi kesin bir şekilde gözlemlenemediği ve ayırt edilemediği dikkati çekmektedir. Bunun nedeni olarak, azotun atom numarasının (N=7) oksijenin atom numarasından (O=8) daha düşük olması gösterilebilmektedir. Bu sebepten dolayı, O atomlarının β-SiAlON'un kristal yapısının (N1)-6h sitelerine yerleşebileceği sonucuna varılabilmektedir.

Şekil 7.3'de küreler ile model olarak gösterilen [0001] yönündeki β-Si_3N_4 kristal yapısı tekrar göz önüne alındığında, β-Si_3N_4 kristal yapısında bulunan diğer önemli bir atomik sitenin ise (N2)-2c atomik siteleri olduğu görülebilmektedir. Bu siteler, β-Si_3N_4 kristal yapısını açıklamaya yönelik yapılmış literatürdeki daha önceki çalışmalarda hiçbir zaman açık bir şekilde görüntülenememişlerdir [15–25]. Ancak, β-SiAlON'un kristal yapısındaki (N2)-2c atomik siteleri şekil 7.3'de açık renkli spotlar olarak, yukarıda belirtildiği gibi oksijenin atom numarasının (O=8) azotun atom numarasından (N=7) daha yüksek olması nedeniyle bu tez çalışmasında kolay bir şekilde tespit edilmişlerdir. Bununla birlikte, β-SiAlON'un kristal yapısındaki (N2)-2c atomik sitelerinde bulunan bütün atomların saçınım şiddetlerinin şekil 7.3'de belirgin şekilde değişmediği gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonucu doğrulamak için şekil 7.4'de görülebildiği gibi (Si)-6h sitelerine uygulanan istatistiksel yaklaşım β-SiAlON kristal yapısındaki (N2)-2c atomik siteleri içinde tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ise şekil 7.5'de verilen grafikte gösterilmiştir.

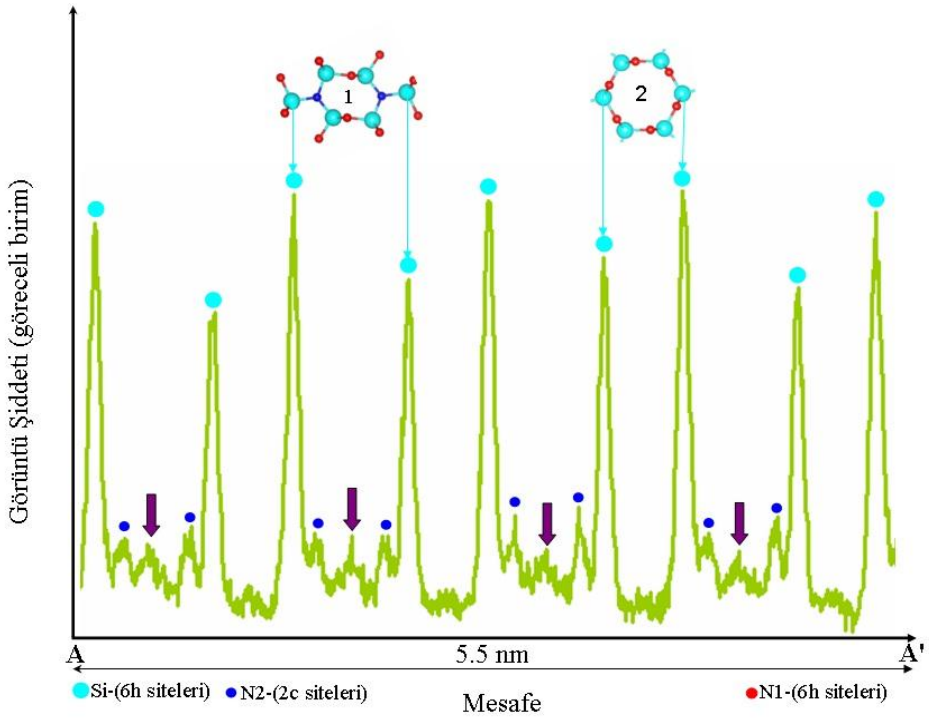


Şekil 7.5. β-SiAlON kristal yapısının 2c sitelerinde bulunan iki azot (N) atomundan elde edilen görüntü şiddetleri ve standart sapma değerleri (Görüntü analizi şekil 7.3'deki 100 farklı (N2)-2c atomik sitelerinden elde edilmiştir.

Şekil 7.5'deki grafik incelendiğinde, β-SiAlON kristal yapısının (N2)-2c atomik sitelerinde bulunan iki N atomunun ortalama şiddet ve standart sapma değerlerinin birbirlerine çok yakın oldukları belirlenmiştir. Bu durumda, cevaplanması gereken soru, O atomlarının β-SiAlON kristal yapısının (N2)-2c atomik sitelerinde N atomları ile yer değiştirip değiştirmediğidir. Aslında, bu soru literatürde β-SiAlON'un kristal yapısını açıklamaya yönelik başka teknikler ile yapılmış daha önceki çalışmalarda [95,148–152] tartışılmış olmasına rağmen, bu konuda kesin bir sonuca varılamamakla birlikte tartışmaların hala devam ettiği görülmektedir. Ancak son zamanlarda, first-principles hesaplama yöntemlerini kullanarak β-SiAlON kristal yapısını açıklamaya yönelik yapılan bir çalışmada [142], nötron difraksiyon çalışmalarında [148–149] da söylendiği gibi O atomlarının (N2)-2c atomik sitelerinde bulunabileceğinden bahsedilmektedir. Bu çalışmada, Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF tekniği kullanılarak β-Si_3N_4 kristal yapısında hiçbir zaman görüntülenemeyen (N2)-2c atomik sitelerinin oldukça belirgin bir şekilde gözlemlenmiş olması β-SiAlON'un nötron difraksiyon çalışmaları [148–149] ve first-principles hesaplamaları [142]

ile elde edilen O atomlarının (N2)-2c atomik sitelerinde bulunabileceği sonuçlarını güçlendirir niteliktedir.

Bu tez çalışmasında kaydedilen şekil 7.3'deki görüntü dikkatlice incelendiğinde, literatürde ilk kez 6h sitelerindeki atomların birbiriyle bağlanması ile meydana gelen hegzagonal halkalardan farklı bir şekilde, bu halkaların 2c sitelerindeki atomları ortak kullanarak oluşturdukları diğer bir altıgen yapının (eşit eksenli olmayan) birim hücrenin c ekseni boyunca tekrar etmesiyle ortaya çıkaracağı sürekli kanallarda muhtemel ara-yer atomlarının olabileceği görülebilmektedir. Dolayısı ile β-SiAlON'un kristal yapısında şimdiye kadar bildirilen sitelerin dışında başka bir ara-yer atomu olup olmadığını anlamak için şekil 7.3'de AA'ile gösterilen yaklaşık ≅ 5 nm uzunluğundaki çizgi boyunca görüntü şiddet analizi yapılmıştır. AA'çizgisi boyunca elde edilen sonuçlar ile birlikte β-SiAlON'un kristal yapısındaki muhtemel ara-yer atom pozisyonları [0001] Si_3N_4'a ait küre modelleri üzerinde 1 ve 2 olarak kodlanıp şekil 7.6'da gösterilmiştir.



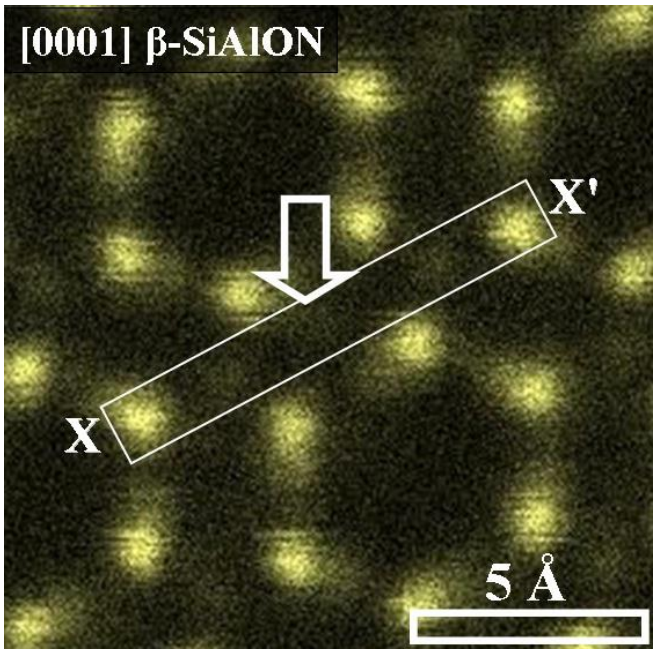
Şekil 7.6. Şekil 7.3'de AA'ile gösterilen çizgi boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları ve β-SiAlON kristal yapısındaki muhtemel ara-yer atom pozisyonları.

Şekil 7.6'daki görüntü şiddet analizi sonuçları incelendiğinde; AA'çizgisi boyunca dört farklı bölgeden elde edilen sonuçlara göre, 2c atomik siteleri arasındaki 1 nolu bölgeye karşılık gelen noktada 2c atomik sitelerinde olduğu kadar ilave bir şiddetin (bordo renkli kalın oklar) olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, β-SiAlON'un kristal yapısında 1 nolu noktada muhtemel yeni bir ara-yer atomun daha olduğunu göstermektedir. 2 nolu noktaya karşılık gelen bölgelerde ise çok hafif bir şiddet artışı olmasına rağmen, bu bölgenin şiddet değeri gürültü şiddet değerine çok yakın olduğundan dolayı muhtemel bir atom olarak değerlendirilmemiştir. Ayrıca, şekil 7.6'daki (Si)-6h siteleri arasında gözlemlenen şiddet farkını ise bu sitelerde Si'un Al ile yer değiştirmesi şeklinde yorumlamak yanlış olacaktır. Çünkü şekil 7.6'daki AA' çizgisi boyunca sonuçların güvenilirliği için dört faklı bölgeden analiz alınmak istendiğinden dolayı, maalesef 5 nm uzunluğundaki AA' çizgisi bazı yerlerde resim geometrisi sebebiyle 6h sitelerindeki atomların tam ortasından geçmesi mümkün olmamaktadır. Bu sebeplerden dolayı, hem şekil 7.6'da elde edilen sonuçları doğrulamak hem de 2c atomik siteleri yalnızca iki 6h atomik siteleri arasında olacak şekilde yeniden görüntü şiddet analizi yapılmasına karar verilmiştir.

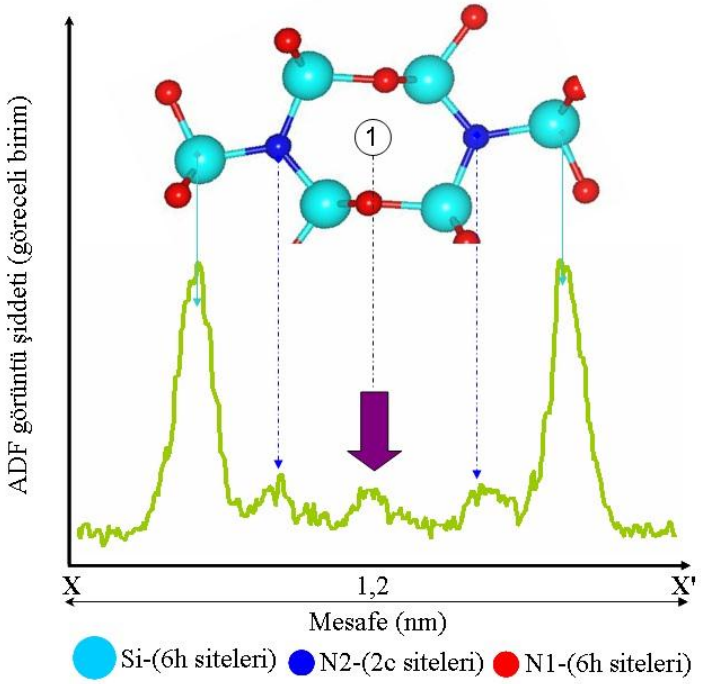
Bu amaç doğrultusunda şekil 7.3'de XX' ile gösterilen bölgenin büyültülmüş Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ve X-X' noktalarından geçen bir doğru boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları sırasıyla şekil 7.7 (a-b)'de gösterilmektedir. Şekil 7.7 (a) incelendiğinde, [0001] β-SiAlON kristal yapısında 2c atomik siteleri arasında ok ile gösterilen bölgede, (Si)-6h atomik sitelerine göre daha az parlaklıkta ilave bir ara-yer atomunun bulunduğu kesin bir şekilde görülebilmektedir. Şekil 7.7 (b)'de bu bölgeye karşılık gelen ve X-X'noktalarından geçen bir doğru üzerinden elde edilen görüntü şiddet analizine bakıldığında ise ok ile gösterilen ve model yapıda 1 nolu bölgeye karşılık gelen atomik pozisyondaki ara-yer atomunun şiddetinin 2c atomik sitelerinde bulunan atomlarının şiddetine yakın bir değerde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca görüntü şiddet analizinde X-X'noktalarından geçen doğru tamamen (Si)-6h atomik sitelerinde bulunan atomları içerecek şekilde seçildiğinden dolayı (Si)-6h atomik sitelerindeki atomların şiddetlerinin birbirine oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, şekil 7.7 (a)'da

(Si,N)-6h sitelerinin birbiriyle bağlanması sonucu oluşan hegzagonal halkaların içerisine bakıldığında, herhangi bir atomun bu bölgelerde görünür olmadığı belirlenmiştir.

a-)



b-)

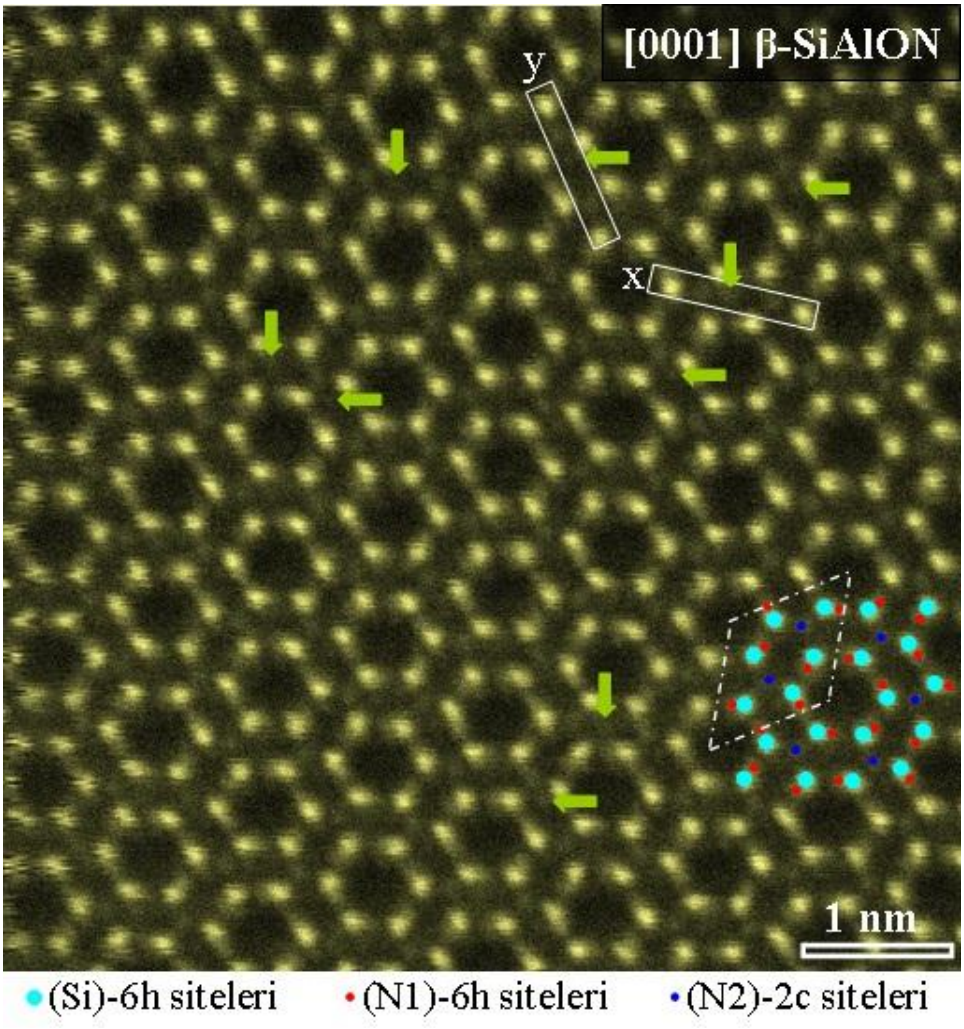


Şekil 7.7. (a) [0001] β-SiAlON kafes yapısında yeni bir ara-yer atomun varlığını gösteren büyültülmüş Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü, **(b)** şekil 7.8 (a)'da X-X' noktalarından geçen bir doğru üzerinden elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları.

Elde edilen bu sonuçlar, şekil 7.6'daki bulguları tamamen doğrular niteliktedir. Böylece, bu çalışmada uygulanan Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüleme tekniği ile birlikte görüntü şiddet analizi sonuçlarına göre, (Si,N)-6h hegzagonal halkaların 2c sitelerindeki atomları ortak kullanarak oluşturdukları diğer altıgen yapının (eşit eksenli olmayan) birim hücrenin c ekseni boyunca tekrar etmesiyle meydana getireceği sürekli kanallarda *literatürde ilk kez yeni bir ara-yer atomu* tespit edilmiştir.

Bununla birlikte, şekil 7.3'de β-SiAlON kristal yapısı içerisinde tespit edilen yeni ara-yer atomun sadece atomik ayırma güçlü STEM görüntüsü üzerinde birkaç noktada bulunduğu ve bu noktaların da STEM elektron demetinin tarama yönüyle aynı bölgelerde olduğu belirlenmiştir. Bu noktada, bu yeni ara-yer atomunun Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüsünü kayıt etme esnasında oluşabilecek bir hata olup olmadığı konusunda bazı şüpheleri beraberinde getirmiştir. Dolayısı ile bu şüpheleri ortadan kaldırmak ve β-SiAlON kristal yapısında gözlemlenen bu yeni ara-yer atomun varlığını teyit etmek için numunenin farklı bölgesinde bulunan başka bir [0001] β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü şekil 7.8'de gösterilmiştir.

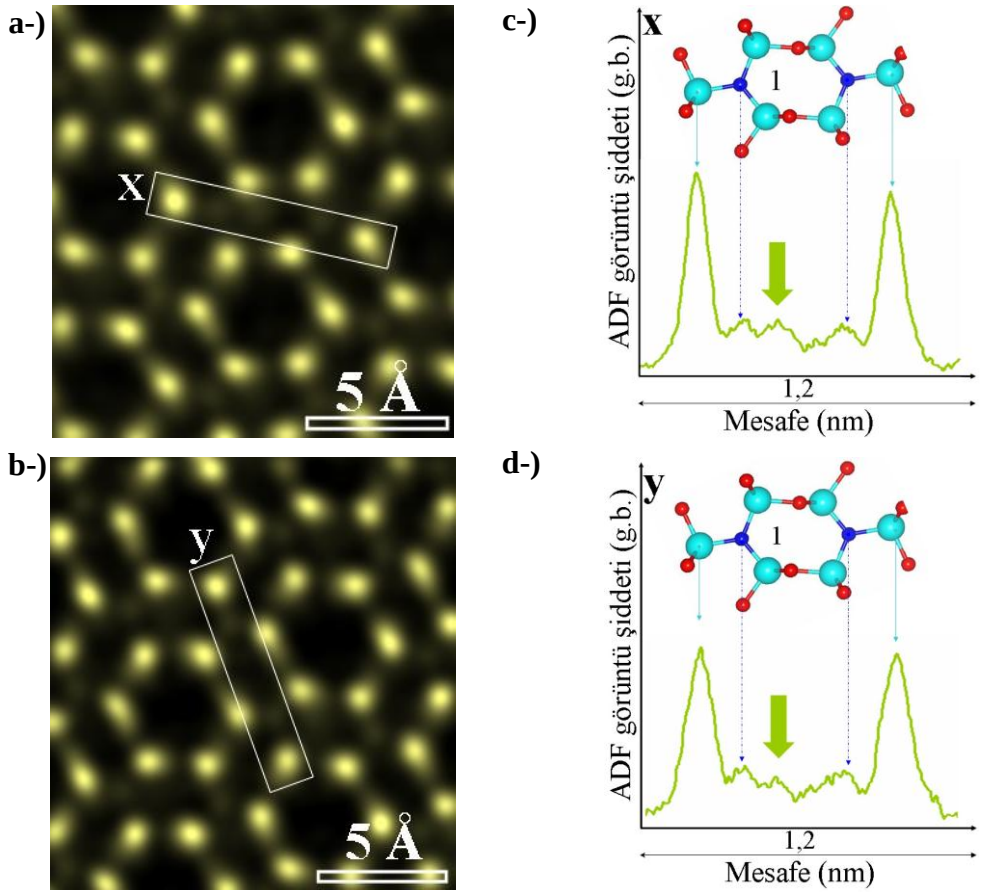
Şekil 7.8'de sunulan STEM-HAADF görüntüsü incelendiğinde, kristal yapı içerisindeki yeni ara-yer atomların 2c-(N,O) atomik siteleri arasında sadece elektron demetinin tarama yönünde değil, x ve y ile gösterilen farklı doğrultulardaki birim hücrelere ait yeşil ok ile gösterilmiş noktalarda da görünür spotlar olarak yer aldığı açıkça fark edilebilmektedir. Elde edilen bu sonuç, β-SiAlON kristal yapısının iki hegzagonal halkası arasında tespit edilen bu yeni ara-yer atomlarının elektron demetinin taraması ile oluşan bir hata olmadığı anlamına gelmektedir. Bu nedenle, doğruluğu kesinleştirilen bu yeni ara-yer atomlarının özelliklerini daha iyi saptayabilmek amacıyla, şekil 7.8 üzerindeki x ve y bölgelerinin büyültülmüş ADF-STEM görüntüleri ve bu bölgelerden kaydedilen ADF görüntü şiddet analizleri ayrıca şekil 7.9 (a-d)'de verilmiştir.



Şekil 7.8. [0001] yönünde Yb katkılı β-SiAlON tanesinden elde edilen proses edilmemiş ve herhangi bir filtreleme programı kullanılmamış Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü.

Şekil 7.9 incelendiğinde, ara-yer atomlarının x ve y bölgelerinde ok ile gösterilen noktalardaki varlığı, gerçekten bu atomların β-SiAlON kafes yapısında bulunduğunu ve tarama yönünden kaynaklanan bir hata olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, x ve y bölgelerine ait görüntü şiddet analizleri değerlendirildiğinde ise ara-yer atomlarının model β-SiAlON birim hücresi içerisinde "1" ile gösterilen pozisyonda sol tarafta bulunan 2c-N,O atomik sitelerinden yalnızca 1,5 ± 0,02 Å uzaklıkta bulundukları hesaplanmıştır. Bununla birlikte çok daha ilginç bir şekilde, şekil 7.9'daki STEM-HAADF ile x ve y bölgelerinden elde edilen görüntü şiddet analizleri dikkatlice incelendiğinde, β-SiAlON kafesinde bulunan ara-yer atomlarının şiddetlerinin birbirinden farklı

olduğu görülebilmektedir. Bu sonuç ayrıca şekil 7.8'deki STEM-HAADF görüntüsü üzerinde yeşil oklar ile işaretlenmiş ara-yer atomları için de benzer özellik göstermektedir. Bu gözlem aslında β-SiAlON kafesinde aynı atomik pozisyonda bulunan ara-yer atomlarının tek bir atom şeklinde bulunmadığını ve birden fazla atom olarak yer alabileceği anlamına gelmektedir. Ancak bu öngörüyü desteklemek için Retsky [157]'ın uranyum atomlarının bir veya iki atom kümeleri halinde bulunup bulunmadığını tespit etmek için kullandığı şiddet analizi yöntemine benzer şekilde burada da daha detaylı istatistiksel analizlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

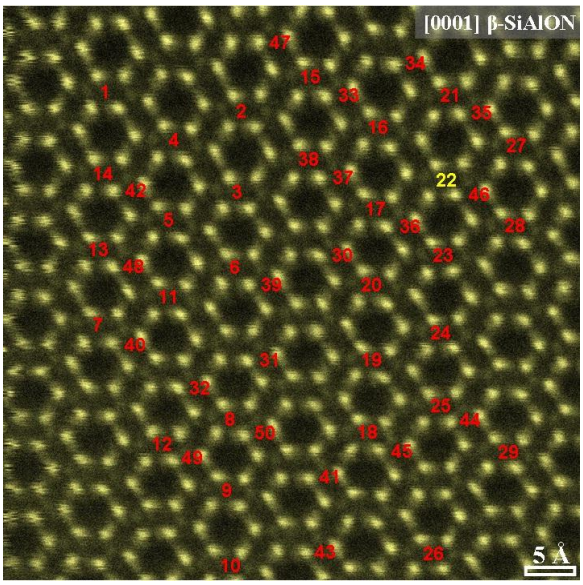


Şekil 7.9. (a-b) Şekil 7.8'de x ve y ile gösterilen bölgelerin büyültülmüş Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüleri ve **(c-d)** bu noktalardaki atomlara ait görüntü şiddet analizleri (ara-yer atomlarını daha belirgin hale getirmek için ham görüntüye maksimum entropi ters evrişim [156] görüntü analiz tekniği uygulanmıştır. Ancak burada verilen görüntü şiddet analizleri şekil 7.8 üzerinden yani ham veri kullanılarak gerçekleştirilmiştir).

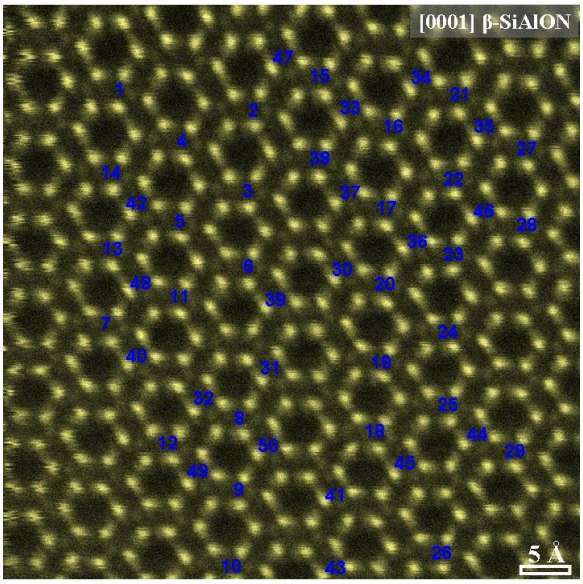
Dolayısıyla bu amaç doğrultusunda ilk önce şekil 7.8'de verilen STEM-HAADF görüntüsü üzerinde gözle görülebilen ara-yer atomlarının mevcut olduğu 50 noktadan ImageJ yazılımı [76] kullanılarak şiddet ölçümü yapılmıştır (şekil 7.10). Daha sonra β-SiAlON kafes yapısında ara-yer atomlarını içeren bu 50 noktanın kristallografik olarak simetrisi olan ve ara-yer atomu içermeyen 50 noktadan daha ölçüm gerçekleştirilmiş ve ortalaması alınarak referans gürültü şiddet değeri belirlenmiştir (şekil 7.11). Ara-yer atomu içeren ve içermeyen atomik sitelerden elde edilen bu 100 adet ADF görüntü şiddetleri tek bir grafik üzerinde karşılaştırılarak (şekil 7.12), şekil 7.8'de gözle tespit edilen bu sitelerin gerçekten ara-yer atomu içeren ve/veya içermeyen siteler olup olmadığı kontrol edilmiştir. Daha sonra referans gürültü şiddet değeri içeren 50 adet atomik siteden elde edilen ADF görüntü şiddetlerinden çıkartılarak her bir ara-yer atomu için gürültünün üzerinde kalan fazla şiddet değerleri hesaplanmıştır (şekil 7.13). Son olarak her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerleri bir histogram üzerinde gösterilerek (şekil 7.14), ara-yer atomlarının β-SiAlON kafesi içerisinde tekli, ikili ve çoklu bulunma olasılıkları değerlendirilmiştir. Yukarıda bahsedilen bu istatistiksel analizin her bir kademesine ait olan veriler ayrıca sırasıyla şekil 7.10–7.14'de gösterilmiştir.

Şekil 7.12 incelendiğinde, ara-yer atomu içeren atomik sitelerden elde edilen ADF görüntü şiddetleri grafik üzerinde kırmızı renk ile gösterilip "dolu atomik siteler" olarak ifade edilirken, ara-yer atomu içermeyen atomik sitelerden ölçülen ADF görüntü şiddetleri ise mavi renkte gösterilip "boş atomik siteler" olarak isimlendirilmiştir. Burada dikkati çeken önemli noktalardan birisi, şekil 7.10 üzerinde görsel olarak işaretlenen ve sırasıyla 50'ye kadar numaralandırılmış atomik sitelerden kaydedilen bütün ADF görüntü şiddet değerlerinin, onların şekil 7.11 üzerindeki kristallografik olarak eşdeğer olan boş atomik sitelerdeki ADF şiddet değerlerinden fazla olmasıdır. Bunun anlamı görsel olarak işaretlenen bütün noktaların gerçekten ara-yer atomlarını içermesidir. Daha önemlisi şekil 7.12'deki örneğin 22, 26 ve 42 ile numaralandırılmış ara-yer atomlarının şiddetlerine bakıldığında diğer ara-yer atomlarının şiddetlerinden oldukça fazla olduğu görülebilmektedir. Bu sonuç şekil 7.9'daki x ve y bölgelerinden elde edilen görüntü şiddet analizleri ile de tamamen uyumludur. Bunun anlamı, β-SiAlON

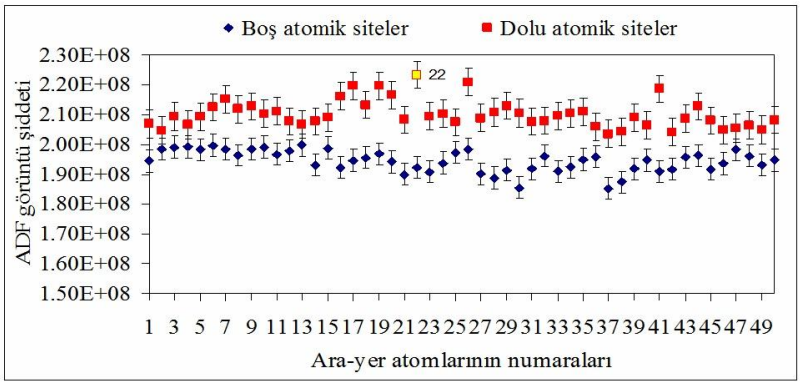
kafesine giren ara-yer atomlarının şiddetlerinin önemli bir şekilde atomik siteden atomik siteye farklılık göstermesidir. Başka bir deyişle, β-SiAlON kafesine giren ara-yer atomlarının görüntüye dik yönde numune kalınlığı boyunca oluşan sürekli kanallarda tekli atom şeklinde bulunmadığı ikili veya üçlü atom kümeleri halinde bulunabileceği anlamına gelmektedir.



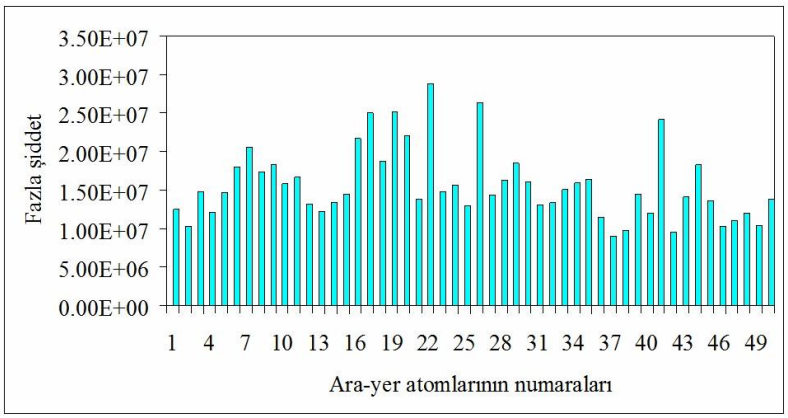
Şekil 7.10. β-SiAlON kafesinde ADF şiddeti ölçülen 50 adet ara-yer atomlarının pozisyonları.



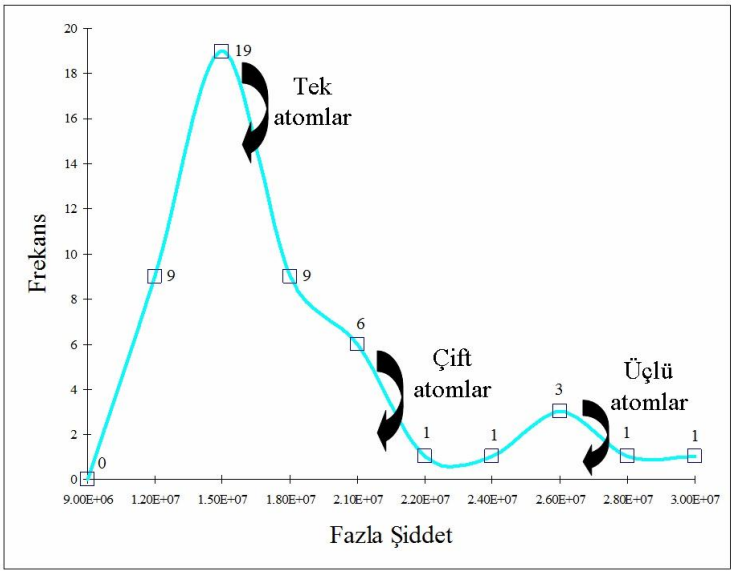
Şekil 7.11. β-SiAlON kafesinde şekil 7.10'daki ADF şiddeti ölçülen ara-yer atomları ile kristallografik olarak simetri olan ve ADF şiddeti ölçülen 50 adet ara-yer atomu içermeyen atomik sitelerin pozisyonları.



Şekil 7.12. β-SiAlON kafesinde ara-yer atomu içeren ve içermeyen atomik sitelerden elde edilen toplam 100 adet ADF görüntü şiddetlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi.



Şekil 7.13. β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için ortalama gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerleri (*Fazla şiddet değeri = Dolu atomik sitelerin ADF görüntü şiddeti – 194468806,7*).



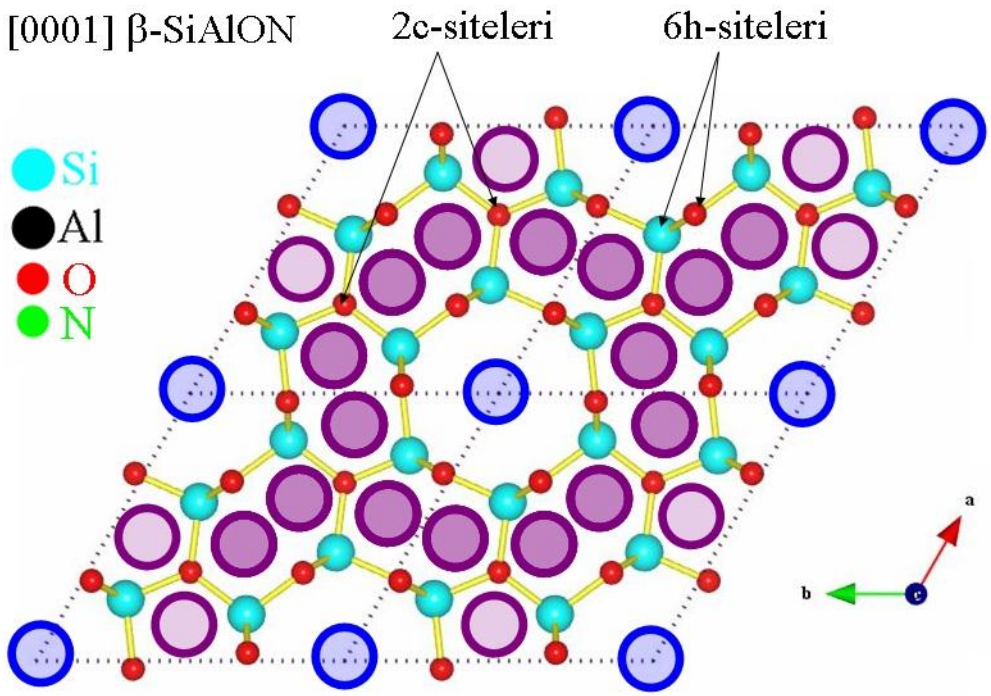
Şekil 7.14. β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerlerinin histogram üzerinde gösterimi.

Ayrıca şekil 7.13'deki her bir ara-yer atomu için referans gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerlerini gösteren bar grafiği de bu sonucu doğrulamaktadır. Bununla birlikte şekil 7.14'deki histogramda görülen üç farklı pik ise şekil 7.13'deki fazla şiddet değerlerine dayanarak β-SiAlON kafesine giren tekli, ikili ve üçlü ara-yer atomlarının dağılımlarına karşılık gelmektedir. Buna göre şekil 7.8 ve şekil 7.14'deki sırasıyla STEM-HAADF görüntüsü ile histogram verileri esas alındığında, yaklaşık 5 x 5 nm^2'lik bir alanda β-SiAlON kafesine giren ara-yer atomlarının sayısını basitçe (37 x 1 atom) + (7 x 2 atom) + (6 x 3 atom) = 37 + 14 + 18 = 69 olarak hesaplayabiliriz. Bu noktada artık birim alandaki β-SiAlON birim hücrelerinin içermiş olduğu ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonunun % 69 olduğu söylenebilmektedir [158]. Ayrıca ölçülen konsantrasyon değerleri ve aynı β-SiAlON tanesinden (şekil 7.9) EELS yardımı ile belirlenen yaklaşık ≅ 60 nm kalınlık değeri kullanılarak, ara-yer atomlarının β-SiAlON kafesi içerisindeki hacim fraksiyonları 0,35 % ± 0,02 % olarak hesaplanmıştır.

Buraya kadar β-SiAlON kristal yapısında iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklara *literatürde ilk kez* ara-yer atomlarının girdiği gösterilmiş ve bu atomların konsantrasyon değerleri ise ayrıca hesaplanarak verilmiştir. Bununla beraber, literatürde şimdiye kadar β-SiAlON kristal yapısında (6Si,Al;N1)-6h atomik sitelerinin oluşturduğu hegzagonal kanalların dışında başka bir ara-yer atom pozisyonunun varlığı doğrudan bildirilmemiştir. Ancak Okatov ve Ivanovskii'nin yapmış olduğu bir teorik çalışmada [146], dolaylı olarak β-SiAlON içerisinde alternatif yeni ara-yer atom pozisyonlarının olabileceği ima edilmiştir (şekil 7.15).

Şekil 7.15'de dört adet β-SiAlON birim hücresinin yan yana gelmesi ile oluşturulan süper kafes yapısı dikkatli bir şekilde incelendiğinde, iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklara tıpkı şekil 7.3 ve 7.8'de deneysel olarak ta tespit edildiği gibi yeni ara-yer atomların girmesinin oldukça muhtemel olduğu görülebilmektedir. Ayrıca çok daha ilginç bir şekilde, şekil 7.15'de mavi ve mor renkler ile gösterilen β-SiAlON kristal yapısına girebilecek muhtemel ara-yer atomları eğer tek bir atom olarak kabul edilirse, iki hegzagonal halka arasında kalan yeni ara-yer sitelerindeki atomların konsantrasyonu, hegzagonal halka

içerinde yer alan atomların miktarından yaklaşık ≅ 3 kat daha fazla olacağı açıkça söylenebilir. Elde edilen bu veri, şekil 7.8'deki β-SiAlON kafesi içerisinde iki hegzagonal halka arasında kalan ara-yer atomlarının neden istatistiksel olarak % 69 gibi yüksek bir değerde olduğunu destekler niteliktedir.



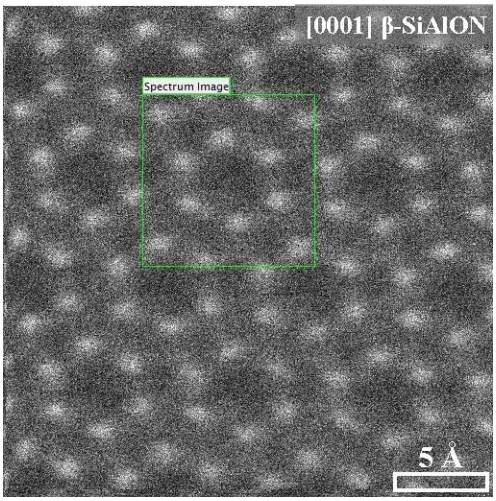
Şekil 7.15. [0001] β-SiAlON kristal yapısında bulunan muhtemel ara-yer atom pozisyonları. Mavi halkalar literatürde sıkça bahsedilen hegzagonal kanalların oluşturduğu ara-yer atom pozisyonu, mor halkalar ise şimdiye kadar hemen hemen hiç bahsedilmemiş ve iki hegzagonal kanal arasında kalan ara-yer atom pozisyonu ([146]'dan alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır).

Böylece şekil 7.15'de mikroskopik olmayan teknikler [95,148–152] ile belirlenip literatüre sunulan ve bilimsel çevrede iyi bir şekilde kabul gören β-SiAlON'un kristal yapısı tekrar göz önünde bulundurulduğunda, bu tez çalışmasında β-SiAlON kafesi içerisinde tekli, ikili ve üçlü olarak bulundukları tespit edilen ara-yer atomlarının *Yb nadir-toprak element atomları* olması en muhtemel senaryodur. Çünkü bu senaryonun olabilirliği nadir-toprak element atomlarının β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal boşluklarına girebileceğini söyleyen daha önceki teorik çalışmalar [14,38] ve Eu atomlarının hegzagonal boşluklarda ara-yer atomu şeklinde bulunduğunu doğrudan gösteren UHR-STEM

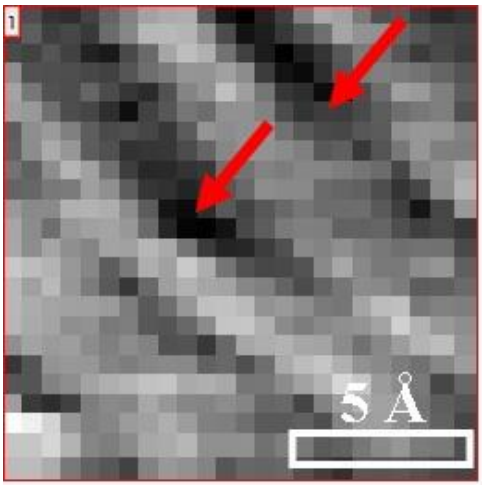
çalışmasına [53] dayanarak kuvvetli bir destek bulmaktadır. Aslında Kimoto ve ark. [53]'nın yapmış olduğu çalışmada her ne kadar β-SiAlON'daki hegzagonların ortasında gözlemlenen şiddet artışının Eu atomlarına karşılık geldiği söylense de, bahsedilen çalışmada bu şiddet artışının kimyasal olarak Eu atomlarına ait olduğunu atomik düzeyde doğrudan gösteren hiçbir delil bulunmamaktadır. O takdirde hegzagonların ortasında gözlemlenen bu şiddet artışının *nasıl Eu atomlarına ait olduğu* sorusunun cevabı ise ancak aynı yazarların daha önceki yapmış olduğu bir analitik TEM çalışmasının [52] incelenmesi ile açıklanabilir. Buna göre, öncelikle mikron seviyesindeki β-SiAlON taneleri TEM-EELS tekniği kullanılarak analiz edilmiş ve tanelerden kaydedilen EEL spektrumunda Eu-$M_{5,4}$ (1131 eV – 1161 eV) kenarlarına ait olan sinyaller tespit edilmiştir. Böylece Eu atomlarının β-SiAlON yapısındaki kristal hataları veya amorf yüzey tabakası üzerinde toplanmadığı, aksine hegzagonal kanallar gibi belirli bir atomik site üzerinde koordine olduğu önerilmiştir [52]. Bu noktada benzer şekilde, tez çalışmasının altıncı bölümünde β-SiAlON tanelerinden kaydedilen EDX spektrumunda (şekil 6.24) gözlemlenen Yb-L karakteristik X-ışını çizgileri ile EEL spektrumunda (şekil 6.25) tespit edilen Yb-M_5 kenarı, β-SiAlON kristal yapısındaki iki hegzagonal halka arasında bulunan ara-yer boşluklarının Yb atomları tarafından doldurulduğunun kimyasal olarak açık bir delilini sunmaktadır.

Bu tez çalışmasında ayrıca β-SiAlON kristal yapısına giren ara-yer Yb atomlarını kimyasal olarak atomik düzeyde göstermek için STEM-SI-EELS çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar şekil 7.16 (a-c) ve şekil 7.17 (a-c)'de gösterilmiştir. Şekil 7.16 (a-c) ve şekil 7.17 (a-c)'deki sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, birçok defa atomik seviyede STEM-SI-EELS analiz denemeleri gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, maalesef β-SiAlON kafesinde bulunan ara-yer Yb atomlarının kimyasal olarak ayırt edilemediği görülmüştür. Bunun nedenleri ise kullanılan özel UHR-STEM cihaz özellikleri, yığın halinde yalıtkan halde bulunan SiAlON seramiklerinin numune doğası ve β-SiAlON kafesindeki Yb ara-yer atomlarının elektronik özellikleri esas alınarak aşağıdaki maddelerde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

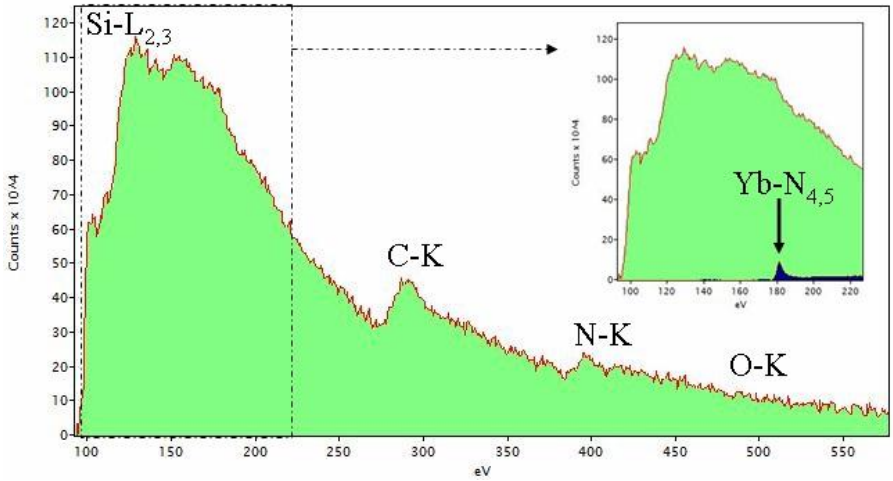
a-)



b-)

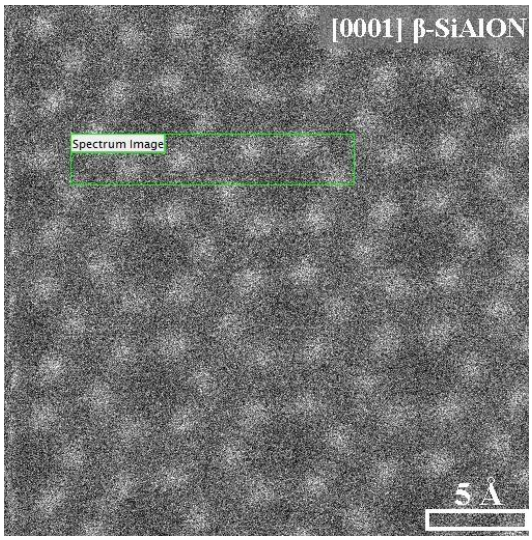


c-)

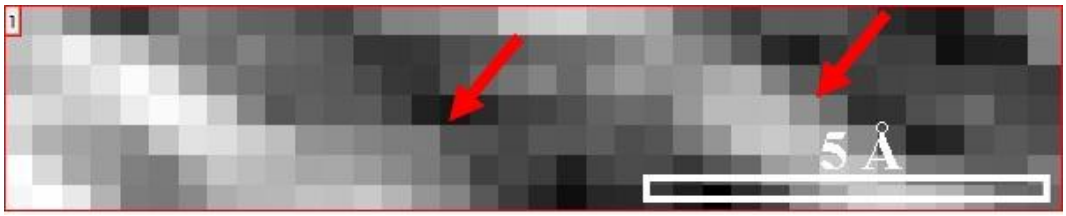


Şekil 7.16. (a) β-SiAlON kafesinde Yb ara-yer atomlarının bulunduğu atomik siteler göz önüne alınarak 6 adet β-SiAlON birim hücresini kapsayacak şekilde spektrum görüntüleme (SI) alanının belirlenmesi, **(b)** yaklaşık 1 x 1 nm^2'lik alandan elde edilen SI ve **(c)** SI'deki bütün pikselleri kapsayan 1 nolu ilgili alandan elde edilen EEL spektrumu (içerideki 100 eV – 200 eV arasının detaylandırılmış EEL spektrumundaki Yb-$N_{4,5}$ kenarı referans Yb_2O_3 tozundan kaydedilmiştir).

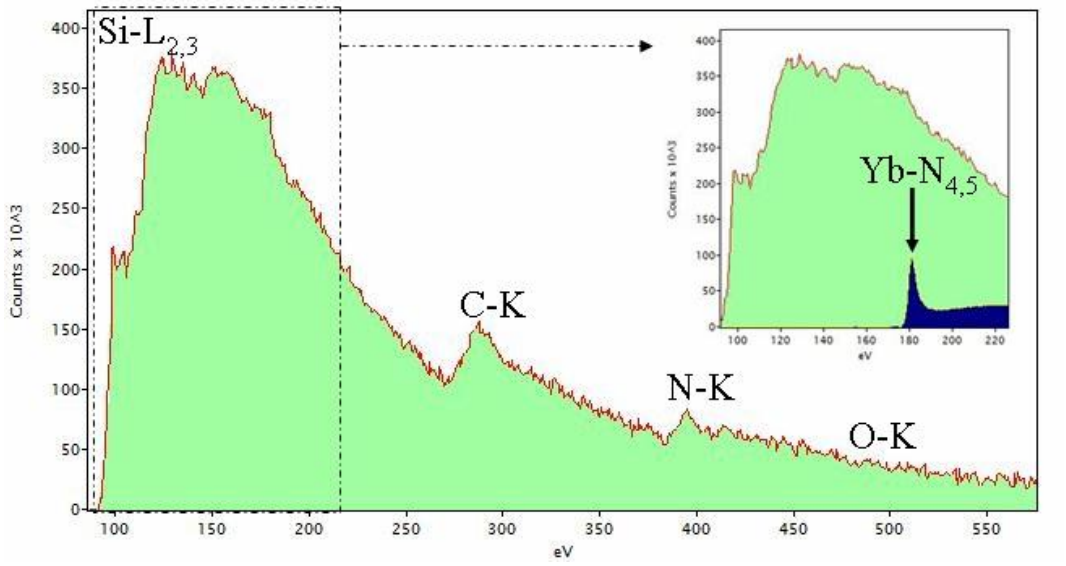
a-)



b-)



c-)



Şekil 7.17. (a) β-SiAlON kafesinde Yb ara-yer atomlarının bulunduğu atomik siteyi kapsayacak şekilde spektrum görüntüleme (SI) alanının belirlenmesi, **(b)** yaklaşık 1,25 x 0,25 nm^2'lik alandan elde edilen SI ve **(c)** SI'deki bütün pikselleri kapsayan 1 nolu ilgili alandan elde edilen EEL spektrumu (içerideki 100 eV – 200 eV arasının detaylandırılmış EEL spektrumundaki Yb-$N_{4,5}$ kenarı referans Yb_2O_3 tozundan kaydedilmiştir).

Buna göre;

- Kullanılan özel UHR-STEM cihazının numune tutucu sisteminin oldukça kararsız olması sebebiyle, atomik ayırma gücüne ulaşılan yüksek büyütmelerde çok düşük analiz süresi uygulansa bile analiz edilecek bölgenin elektron demeti altında sürüklenerek yer değiştirmesi kaçınılmaz olmaktadır. Bu şekildeki hatalar, analiz tamamlandıktan sonra elde edilen SI'ler de (şekil 7.16 (b) ve şekil 7.17 (b)) kırmızı oklar ile gösterilmiştir.
- Yb katkılı SiAlON seramikleri yalıtkan olduklarından dolayı mikroskobi incelemelerinde iletkenliği sağlamak ve analiz esnasında şarjlanmayı azaltmak için birkaç nanometre kalınlığında karbon film ile kaplanmışlardır. Ancak bu kaplamanın fazlalığı atomik ayırma gücüne ulaşılan yüksek büyütmelerde elektron demetinin numune yüzeyini kirletmesine sebep olmakta ve elde edilen EEL spektrumunun sinyal kalitesini etkilemektedir. Karşılaşılan bu şekildeki durumlar şekil 7.16 (c) ve şekil 7.17 (c)'deki EEL spektrumlarındaki ≅ 284 eV'da ki C-K kenarının çok düşük analiz sürelerinde bile oldukça şiddetli bir şeklide spektrumlarda görülmesiyle açıklanabilir. Her ne kadar numuneler plazma temizleme yapılıp tekrar uygun olduğu düşünülen kalınlığa kaplansalar da, yalıtkan numune doğasından kaynaklı olduğu düşünülen şarjlanmadan dolayı analiz esnasında incelenen bölgenin elektron demeti altında sürüklenerek yer değiştirmesi önlenememiştir.
- Bu tez çalışmasında Yb'un β-SiAlON kafes yapısında çoğunlukla tekli ara-yer atomları olarak bulundukları tespit edilmiştir (şekil 7.15). Bu noktada şayet Yb ara-yer atomlarının kimyasal olarak atomik düzeyde ayırt edilebilirliğinden konuşuluyor ise *tek atom hassasiyetinde EELS analizinden* bahsetmemiz daha doğru olacaktır. Ancak literatürde ağırlıklı olarak $SrTiO_3$ [159], $CaTiO_3$ [159–160] ve Si_3N_4 [161] gibi örneklerin Cs-STEM'ler ile incelenmesi sonucu kaydedilen atomik çözünürlükteki EELS analizlerine bakıldığında, elde edilen kimyasal analizlerin kristal yapı içerisinde c-ekseni boyunca dizilen atom kolonlarından kaydedildiği görülecektir. Karbon nanotüplerin yapısına azot ve bor katkılanması ile

ilgili yapılan bir çalışmada [162], her ne kadar tek atom hassasiyetinde EELS analizinden bahsedilse de elde edilen EEL spektrumlarında B-K (188 eV) ve N-K (401 eV) kenarları oldukça belirsizdir. Ancak belki de kaydedilen bu sinyaller tek atom hassasiyetinde EELS analizinden bahsettiğimizden dolayı kabul edilebilir olabilir. Ancak buradaki durum tekrar gözden geçirildiğinde, β-SiAlON kafesindeki Yb ara-yer atomlarını EELS ile atomik seviyede kimyasal olarak saptayabilmek için iki alternatif vardır; Yb-$N_{4,5}$ (185 eV) veya Yb-$M_{5,4}$ (1528 eV – 1576 eV) kenarlarından her hangi birinden sinyal elde etmek. Günümüzde tek atom hassasiyetinde EELS analizinin tam anlamıyla gerçekleştirilebilmesi mikroskobi bilimi için ulaşılabilecek bir nokta olarak dururken, tek bir Yb atomunun yüksek enerji kaybı bölgesinde bulunan Yb-$M_{5,4}$ (1528 eV – 1576 eV) kenarından toplanacak bir sinyalin EEL spektrumunda gösterilebilmesi şu an için neredeyse imkânsızdır. Bu durumda diğer alternatif olan düşük enerji kaybı bölgesinde bulunan Yb-$N_{4,5}$ (185 eV) kenarının EEL spektrumunda görüntülenmesi en uygun olan alternatiftir. Ancak bu durumda da, tek bir Yb ara-yer atomundan toplanacak muhtemelen zayıf özellikteki Yb-$N_{4,5}$ (185 eV) kenarı, Si atomik kolonlarına ait olan Si-$L_{2,3}$ kenarının enerji kaybı yakın kenar yapısı (ELNES) ve geniş enerji kaybı detay yapısı (EXELFS) bölgeleri tarafından gölgelenecektir. Bahsedilen bu durum şekil 7.16 (c) ve şekil 7.17 (c)'deki EEL spektrumlarında kesikli çizgi ile işaretlenmiş bölge ve her iki resmin içerisindeki 100 eV – 200 eV arasını gösteren detaylandırılmış EEL spektrumları ile gösterilmiştir.

Kimoto ve ark. [53]'nın yapmış olduğu çalışma tekrar göz önüne alındığında, β-SiAlON'da hegzagonal halkaların ortasında doğrudan gözlemlenen Eu atomlarının +2 değerlikte olduğu bildirilmiştir. Ancak bu sonucu atomik ölçekte destekleyen bir spektroskopi verisi bulunmamaktadır. Yazarların aynı konuda daha önceki yapmış olduğu özelikle mikroskopik olmayan lüminesans esaslı çalışmalar [52,163–164] incelendiğinde, +2 değerlikli nadir toprak iyonlarının 4f-5d elektronik geçişlerinden kaynaklanan güçlü geniş bir yayınımın genellikle 550–600 nm arasında görülmesi α-SiAlON [163–164] ve β-SiAlON

[52] yapılarının Eu^{+2} ile aktive edildiği şeklinde yorumlanmıştır. Bu tez çalışmasında atomik ölçekte tespit edilen Yb'un β-SiAlON kristal yapısına girdiği sonucu tekrar değerlendirildiğinde, bir diğer tartışılması gereken önemli nokta ise *ara-yer Yb atomlarının β-SiAlON kafesinde hangi değerlikte bulunduğudur*. Çünkü Eu^{+2}'ye benzer şekilde Yb'da en düşük enerji durumunda bir $4f^{14}$ ksenon (Xe) kapalı artı çekirdek dizilimi göstermesi nedeniyle +2 değerlikte olabilmektedir [45]. Bu noktada Yb'un +2 değerlikte α-SiAlON kristal yapısında bulunabileceği söylenmiştir [165–166]. Gerçekleştirilen mikro ölçekteki SEM-CL (katodolüminesans) çalışması [49], Yb'un Si'ca veya Al'ca zengin fazlarda +3 değerliğinde olduğunu gösterirken α-SiAlON taneleri içerisinde ise +2 değerliğinde bulunduğunu açıklamıştır. SEM-CL [49] çalışmasında bahsedilen bu sonuç aslında tez çalışmasının altıncı bölümünde şekil 6.22 (c-d)'deki EEL spektrumlarında gösterilen Yb'un üçlü nokta taneler arası fazında +3 olarak bulunduğu sonucu ile oldukça benzerlik göstermektedir. Ayrıca α-SiAlON'da gerçekleştirilen lüminesans çalışmaları [49,165], Yb^{+2} için karakteristik $4f^{13}5d^{1}\rightarrow 4f^{14}$ geçişinden dolayı 550 nm dalga boyunda bir yayınımın spektrumda görüldüğünü ve Yb^{+3} için karakteristik $^{2}f_{5/2}\rightarrow {}^{2}f_{7/2}$ geçişinin 980 nm'de gözlemlendiğini bildirmiştir. Bu nedenle, gerçekleştirilen lüminesans çalışmalarına [45,49,165] dayanarak, Yb'un α-SiAlON kristal yapısına hem +2 hem de +3 değerlikte girebileceğinden bahsedilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen bir SEM-EDX [45] çalışmasında, geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü kullanılarak CO atmosferinde sarı renkli bir α/β-SiAlON seramiğine ısıl işlem uygulandığında Yb'un değerlik değişiminin bir sonucu olarak Yb^{+2}'nin bulunduğu α-SiAlON tanelerinin gri renkte bir kontrasta sahip olduğu görülürken, Yb^{+3}'un yer aldığı α-SiAlON tanelerinin ise daha koyu kontrastta olduğu söylenmiştir. Bununla birlikte aynı çalışmada [45] kütle halindeki numunelerin renklerinin sarıdan siyaha dönüşmeleri, $Yb^{+3}\rightarrow Yb^{+2}$ indirgenmesinin bir sonucu olarak açıklanmıştır. Daha ötesinde, Yb^{+3} ve Yb^{+2}'nin bulunduğu α tanelerinin yaklaşık kompozisyonları mikro ölçekte EDX yardımı ile sırasıyla $Yb_{1/3}{}^{+3}Si_9Al_3O_2N_{14}$ ve $Yb_{1/2}{}^{+2}Si_9Al_3O_2N_{14}$ şeklinde hesaplanmıştır [45]. CO'in neden olduğu bu oksidasyon-indirgenme ve yapısal değişimin hangi muhtemel mekanizmalar ile oluşabileceği aşağıdaki gibi açıklanmıştır [45]. Buna göre;

- Si, Al, O ve N içeriğinin sabit kalıp yalnızca Yb içeriğindeki değişimi ile uyumlu olarak sunulabilecek en muhtemel açıklama, tanelerarası sıvı silikat içerisindeki Yb^{+3}'ün başlangıçta indirgenerek daha sonra α-SiAlON tanesi ve silikat ara yüzeyindeki yük dengesini takiben Yb^{+2}'nin tane içerisine difüzyonunun gerçekleşmesi şeklinde söylenmiştir. Bahsedilen bu senaryo aşağıdaki denge reaksiyonu ile özetlenmektedir [45].

  $Yb_{1/3}{}^{+3}Si_9Al_3O_2N_{14} + 1/4CO + 1/12Yb_2O_3$ (Silikat) $\rightarrow Yb_{1/2}{}^{+2}Si_9Al_3O_2N_{14} + 1/4CO_2$

- Yb değerlik durumunun değişmesiyle birlikte yük dengesini sağlamak için alternatif mekanizmalar, α-SiAlON tanelerinin çevresindeki sıvı fazdan Yb'un karşılıklı bir değişimi olmaksızın ana Si-Al-O-N yapısındaki bir değişimi gerektirdiğinden bahsetmişledir. Bu durumda redoks reaksiyonun CO_2 meydana getirmek için α-SiAlON kafesinden O^{-2} kaybına neden olacağı önerilmiştir. Böylece α'dan oksijen kaybı aşağıda gösterilen reaksiyonda tanımlandığı gibi yapıda bir boşluk yeri (□) açabileceği söylenmiştir [45].

  $Yb_{1/3}{}^{+3}Si_9Al_3O_2N_{14} + 1/6CO \rightarrow Yb_{1/3}{}^{+2}Si_9Al_3O_{11/6}N_{14} + 1/6CO_2$

- Alternatif olarak, α-SiAlON/silikat sıvı faz ara yüzeyinde Si ve Al'un eşzamanlı karşılıklı bir difüzyonunu gerektirebilecek olan bir reaksiyon yardımı ile oksijen kaybının azot yer değişimi ile doldurulabileceği önerilmiştir. Burada bahsedilen reaksiyon ise aşağıdaki gibi özetlenmiştir [45].

  $Yb_{1/3}{}^{+3}Si_9Al_3O_2N_{14} \rightarrow Yb_{1/3}{}^{+2}Si_{10}Al_3ON_{14}$

Dolayısı ile α-SiAlON seramikleri için gerçekleştirilen lüminesans çalışmaları [45,49,165] ve α-SiAlON kristal yapısında $Yb^{+3} \rightarrow Yb^{+2}$ indirgenmesi hakkında yukarıda bahsedilen mekanizmalar [45] göz önüne alındığında, bu tez çalışmasında β-SiAlON kafesinde gözlemlenen ara-yer Yb atomları +2 değerliğinde de olabilir. Bu noktada Yb^{+2} ile aktive edilmiş α-SiAlON seramiklerine [45,49,165–166] benzer şekilde, atomik ölçekte STEM çalışmaları yapılmış aynı numune üzerinden elde edilecek fotolüminesans ölçümleri ile β-SiAlON kafesindeki ara-yer Yb atomlarının +2 veya +3 olup olmadığı hakkında

önemli bir veri elde edileceği düşünülmektedir. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilmiş olan fotolüminesans çalışmaları bu tez çalışmasının onuncu bölümünde detaylı olarak anlatılmaktadır. Ancak β-SiAlON kafesindeki ara-yer Yb atomlarının değerliğinin ne olduğunu ortaya koymak açısından Yb katkılı β-SiAlON numunesinden elde edilen fotolüminesans sonuçlarından kısaca burada bahsedilecek olursa, Yb^{+2} için karakteristik $4f^{13}5d^{1}\rightarrow 4f^{14}$ geçişinden [45] dolayı spektrumun 500–570 nm arasındaki geniş bir dalga boyu aralığında şiddetli bir pikin görüldüğü tespit edilmiştir (şekil 10.1). Bu numunede üçlü nokta ikincil fazlarının kompozisyonunda bulunan Yb'un +3 değerliğinde olduğu göz önüne alınırsa, fotolüminesans spektrumunun 500–570 nm arasındaki bu şiddetli pikin tek nedeni β-SiAlON kafesinde bulunan ara-yer Yb^{+2} iyonlarının varlığı olarak gözükmektedir. Bu noktada sinterlemenin herhangi bir kademesinde $Yb^{+3}\rightarrow Yb^{+2}$ indirgenmesi gerçekleşerek başlangıçta %25 α - %75 β olacak şekilde tasarlanan kompozisyon, Yb'un β-SiAlON kafesine girmeyi tercih etmesi sebebi ile %100 β-SiAlON:Yb^{+2} olacak şekilde elde edilmiştir. Bu noktada elde edilen sonuç, Yb'un sinterleme sürecinde +2 değerlik değişimine bağlı olarak büyük ihtimalle fırının oda sıcaklığına yavaş soğutulmasından dolayı tamamıyla bir α-SiAlON→β-SiAlON faz dönüşümüne [138,158] neden olduğunu göstermektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde literatürde ilk kez β-SiAlON kristal yapısının iki hegzagonal halkası arasında kalan bölgede ara-yer atomları olarak tespit edilen Yb'un, daha önce hegzagonal halkaların ortasında [53] görülen Eu'dan farklı bir atomik site tercih ettiği belirlenmiştir. Bu durumda tartışılması gereken bir diğer önemli nokta ise *neden Yb'un β-SiAlON kafesi içerisinde Eu'a benzer şekilde davranmadığıdır*. Bu soruya cevap verebilmek için öncelikle Yb ve Eu atomlarının +2 değerlikte farklı koordinasyondaki iyonik yarıçapları incelenmiştir. Sonrasında basitçe Yb, Eu, O ve N'un Pauling elektronegatiflik değerleri [167] göz önüne alınarak, O ve N atomları tarafından hangi nadir toprak atomunun β-SiAlON kafesinde tespit edilen yeni ara-yer sitesinde daha fazla çekilme eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Bu durumda bahsedilen iyonik yarıçap, elektronegatiflik değerleri ile anyon ve katyonlar arasındaki elektronegatiflik farkı değerleri çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Yb^{+2} ve Eu^{+2}'nin farklı koordinasyondaki iyonik yarıçapları [96], Yb, Eu, O ve N'un Pauling elektronegatiflik değerleri ile anyon ve katyonlar arasındaki elektronegatiflik farkı değerleri [167].

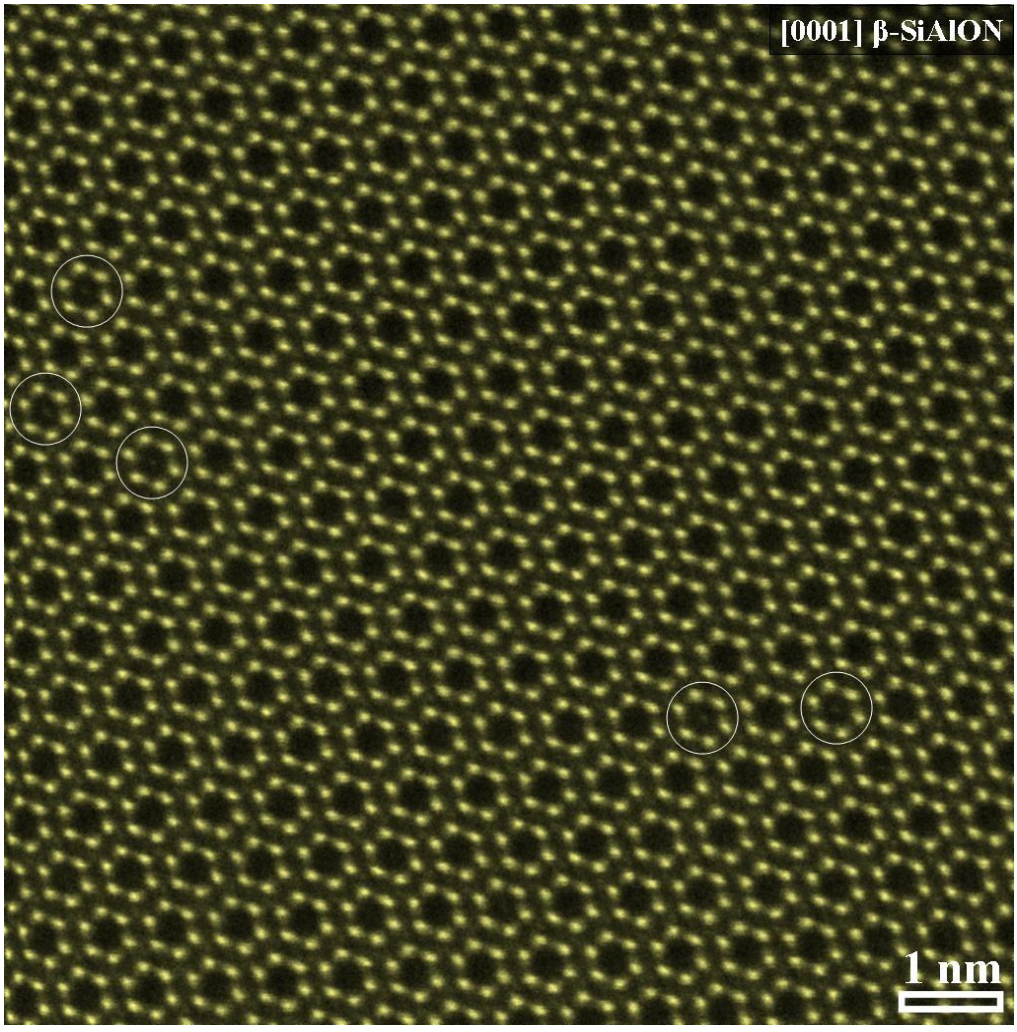
Nadir toprak iyonu	Koordinasyon numarası	İyonik yarıçap (Å)
Yb^{+2}	6	1,02
	7	1,08
	8	1,14
Eu^{+2}	6	1,17
	7	1,20
	8	1,25

Element	Pauling elektronegatiflik değeri	Pauling elektronegatiflik farkı ($\Delta EN_{a-k}=EN_{anyon} - EN_{katyon}$)
O	3,44	$\Delta EN_{O-Yb} = 2,34$
N	3,04	$\Delta EN_{N-Yb} = 1,94$
Yb	1,1	$\Delta EN_{O-Eu} = 2,24$
Eu	1,2	$\Delta EN_{N-Eu} = 1,84$

Çizelge 7.1'de gösterilen Yb^{+2} ve Eu^{+2}'ye ait iyonik yarıçaplar öncelikle değerlendirildiğinde, Yb^{+2}'nin iyonik yarıçapının daha düşük olması sebebi ile projeksiyonda hegzagonal halkalara göre daha dar bir alan olarak görülen yeni ara-yer sitesinde Yb atomlarının bulunması daha muhtemel olarak gözükmektedir. Sonrasında Pauling elektronegatiflik değerleri [167] esas alınarak hesaplanan anyon (O, N) ve katyonlar (Yb, Eu) arasındaki elektronegatiflik farkı değerlerine bakıldığında ise β-SiAlON kafesindeki N,O2-2c siteleri tarafından Yb atomlarının Eu atomlarına göre çekilmesinin daha olası olduğu gözükmektedir. Ayrıca burada sunulan bu basit yaklaşımın ileride çok detaylı gerçekleştirilecek *Ab initio ve first-principles* gibi atomik sayısal hesaplama çalışmaları için yeni bir kapı açacağı düşünülmektedir.

7.2.2. Ce-katkılı β-SiAlON

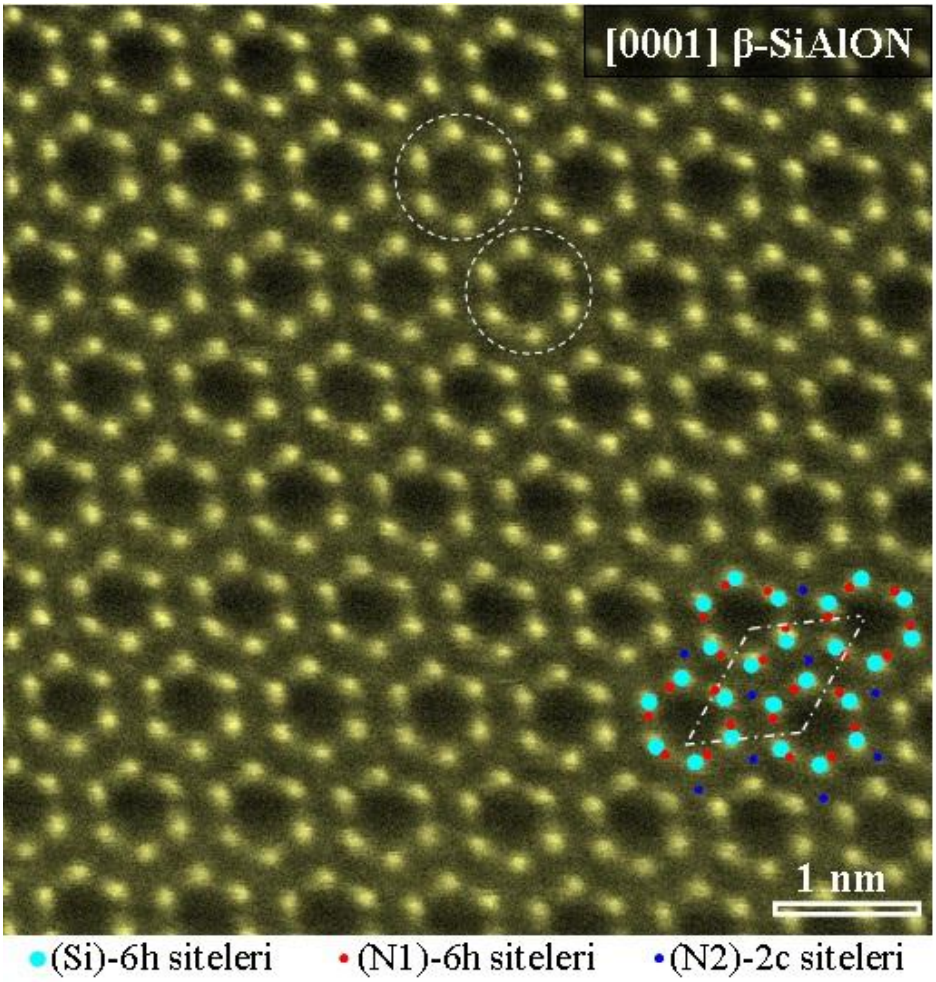
Ce'un sinterleme sonrasında β-SiAlON kristal yapısındaki davranışını atomik ölçekte belirlemek için başlangıç kompozisyonunda yalnızca CeO_2'in kullanıldığı Ce-Si-Al-O-N numunesi incelenmiştir. Şekil 7.18'de [0001] zon ekseni boyunca yönlendirilmiş β-SiAlON tanesinden elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 7.18. Ce-Si-Al-O-N sisteminde [0001] yönündeki β-SiAlON'un her hangi bir filtreleme işlemi uygulanmamış ve proses edilmemiş atomik ölçekteki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü.

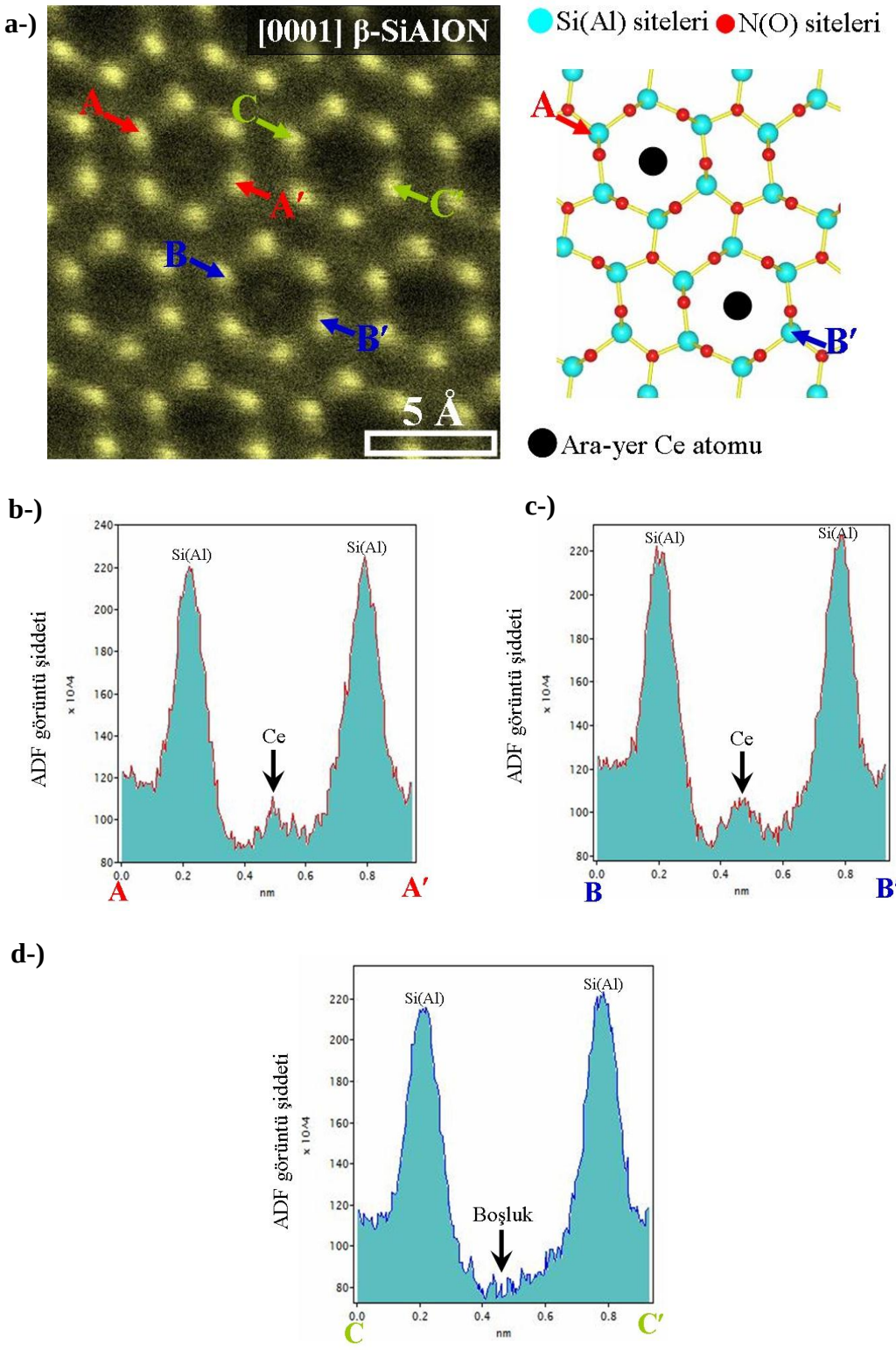
Şekil 7.18 incelendiğinde, öncelikle burada şekil 7.3 ve şekil 7.9'da gösterilen Yb-katkılı β-SiAlON kristal yapısına benzer bir şekilde Si(Al) atomik

kolonları çok şiddetli parlak spotlar olarak fark edilebilirken, N(O) atomik kolonlarının ise bu iki atomik kolon arasındaki atom numarası farklılığından [Si=14(Al=13) ve N=7(O=8)] dolayı daha az şiddetli spotlar olarak görüldüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte çok şaşırtıcı bir şekilde şekil 7.18'de daire ile işaretlenmiş hegzagonal halkaların içerisine dikkatlice bakıldığında, Yb-katkılı β-SiAlON kristal yapısındakinden farklı bir şekilde bu bölgelerde ilave bir ara-yer atomunun bulunduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Daha özellikli bir şekilde değerlendirdiğimizde, Ce'un sinterleme ilavesi olarak kullanıldığı durumda, Ce atomlarının β-SiAlON kristal yapısını oluşturan *hegzagonal halkaların ortasında ara-yer atomu olarak sinterleme sonrasında bulunduğu* söylenebilmektedir. Oysaki Yb-katkılı β-SiAlON kristal yapısındaki hegzagonal halkaların ortasında herhangi bir ara-yer atomunun varlığına rastlanılmamıştır (şekil 7.3 ve şekil 7.9). Ayrıca bu tez çalışmasında β-SiAlON kristal yapısında hegzagonal halkaların ortasında tespit edilen ara-yer Ce atomunun pozisyonunun, daha önce Kimoto ve ark. [53]'nın Eu için gözlemledikleri pozisyon (şekil 7.2) ile oldukça benzer olduğu görülebilmektedir. Daha ötesinde beyaz LED üretimi için Ce ile aktive edilmiş β-SiAlON fosfor malzemelerinin üretimi üzerine gerçekleştirilmiş mikroskobik olmayan bir çalışmada [81], aslında Ce^{+3} iyonlarının β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları ortasında tıpkı Eu^{+2} iyonları gibi fakat Eu^{+2}'ye göre çok daha yüksek çözünürlük değerlerinde bulunabileceğine inanılmıştır. Ancak şimdiye kadar literatürde bu öngörüyü atomik düzeyde destekleyen bir çalışma ve delil mevcut değildir. Şekil 7.18'deki yaklaşık ≅ 10 x 10 nm^2'lik bir alana sahip olan yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsüne tekrar bakıldığında, 5 (beş) adet hegzagonal halkanın içerisinde Ce atomlarının gözlemlenmesi bu öngörüyü doğrular niteliktedir. Dolayısı ile tez çalışmasının bu bölümünde Ce-katkılı β-SiAlON numunesinden elde edilen veriler *şu an literatürde ilk olma özelliği taşımakla beraber* ayrıca makroskopik düzeydeki beklentilere de cevap verme niteliği bulunmaktadır. Bu nedenle, β-SiAlON kafesinde tespit edilen ara-yer Ce atomlarının pozisyonlarını kesinleştirmek için daha yüksek büyütmelerde elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü şekil 7.19'da sunulmuştur.



Şekil 7.19. [0001] yönünde Ce-katkılı β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ([0001] yönündeki β-Si_3N_4'ın kristal yapısını gösteren atomik küre modeli ayrıca görüntü üzerine yerleştirilmiştir. Paralelkenar β-Si_3N_4/β-SiAlON'un birim hücresini göstermektedir).

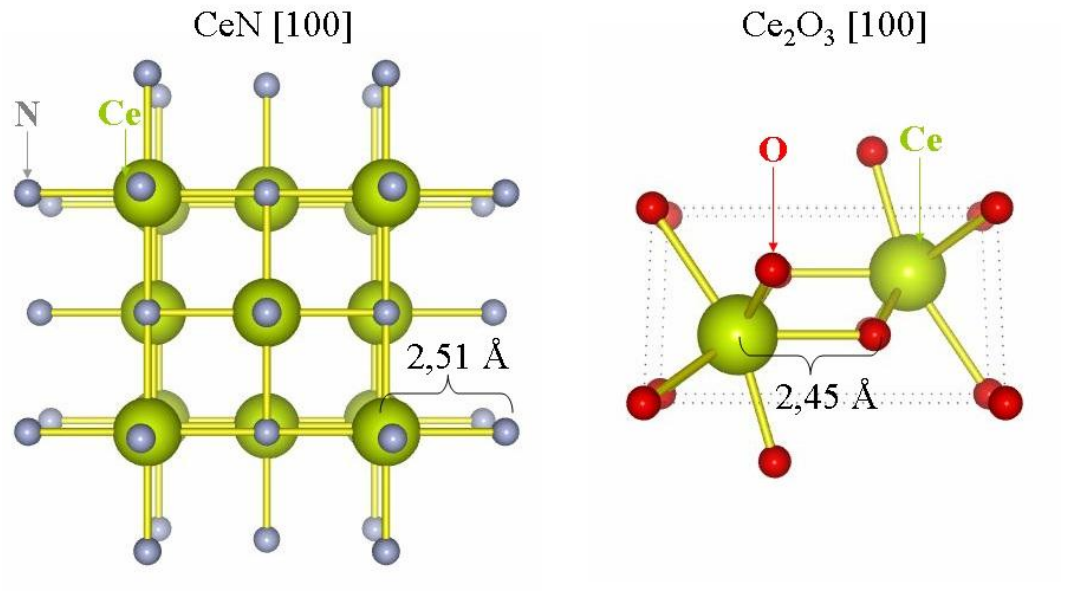
Şekil 7.19 incelendiğinde, UHR-STEM HAADF görüntüsü üzerinde kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış yaklaşık ≅ 2,5 Å yarıçapındaki hegzagonal halkaların ortasında bulunan ara-yer Ce atomları açık bir şekilde fark edilebilirken, kristallografik olarak aynı olan diğer hegzagonal sitelerde ise herhangi bir ara-yer atomuna rastlanmadığı görülebilmektedir. Elde edilen bu sonucu doğrulamak için ara-yer Ce atomu içeren ve içermeyen hegzagonal atomik sitelerin daha yüksek büyütmedeki UHR-STEM HAADF görüntüsü ve bu görüntü üzerinden elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları şekil 7.20 (a-d)'de gösterilmektedir.



Şekil 7.20. **(a)** Şekil 7.19'daki kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış hegzagonal halkaların büyütülmüş UHR-STEM HAADF görüntüsü, **(b)** AA′, **(c)** BB′ ve **(d)** CC′ doğrularından elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları.

Öncelikle şekil 7.20 (a)'daki büyütülmüş UHR-STEM HAADF görüntüsüne bakıldığında, β-SiAlON kristal yapısını oluşturan hegzagonal halkaların içinde ara-yer Ce atomlarının bulunduğu net bir şekilde görülebilmektedir. Bahsedilen bu ara-yer atomlarının pozisyonları ayrıca model görüntü üzerinde siyah renkli atomlar ile de gösterilmiştir. Şekil 7.20 (a)'da ara-yer Ce atomlarının bulunduğu hegzagonal halkalardan karşılıklı 6h-Si(Al) siteleri referans noktası olacak şekilde AA′ ve BB′'den geçen bir doğru boyunca elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları sırasıyla şekil 7.20 (b ve c)'de verilmiştir. Buna göre, yaklaşık ≅ 0,520 ± 0,01 nm çapındaki hegzagonal halkaların ortasında keskin bir şiddet artışı olduğu açıkça dikkati çekmektedir. Oysaki şekil 7.20 (a)'daki CC′ boyunca ara-yer atomları içermeyen hegzagonal siteden elde edilen ADF görüntü şiddet analizinde (şekil 7.20 (d)) ise herhangi bir ekstra şiddet artışına rastlanmamıştır. Dolayısı ile kaydedilen bu atomik-seviye verileri sonucunda, Ce atomlarının sinterleme sonrasında β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkalarının ortasına yerleşebileceği tespit edilmiştir.

Bu noktada, şekil 7.20 (a-c)'deki verilere dayanarak, ara-yer Ce atomu ile bir anyon (N,O) arasındaki tahmin edilen bağ uzunluğu kabaca hegzagonal halkaların yarıçapından yaklaşık olarak ≅ 0,26 nm olarak hesaplanabilmektedir. Elde edilen bu değer, şekil 7.21 (a-b)'de [100] yönündeki zon ekseni boyunca gösterilen model CeN veya Ce_2O_3 kristal yapılarındaki Ce-N (0,251 nm) ve Ce-O (0,245 nm) arasındaki bağ uzunlukluları ile karşılaştırılabilir seviyededir. Ayrıca Ce sistemine çok benzer bir şekilde, daha önce β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkalarının ortasında doğrudan gözlemlenen Eu atomları [53] ile bir anyon arasındaki oluşabilecek muhtemel bağ uzunluğunun EuN (0,251 nm) veya EuO (0,257 nm) [53] ile benzer olduğu açıklanmıştır. Daha ötesinde yapılan bir Ab initio hesaplama çalışmasında [168], β-SiAlON kafesi içerisindeki ara-yer Eu atomlarının [0001] eksenine paralel hegzagonal kanallar içerisinde N atomlarının yakınında bulunduğu bildirilmiştir. Dolayısı ile Ce ve Eu'un β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde ara-yer atomları olarak bulunması durumunda en yakın anyon(lar) ile yapacakları bağ uzunluklarının birbirine çok benzer olması, belki de bu iki nadir toprak element atomunun neden tercihli olarak bu atomik siteleri tercih ettiklerinin bir nedeni olarak gösterilebilir.



Şekil 7.21. [100] yönündeki zon ekseni boyunca model (a) CeN ve (b) Ce_2O_3 kristal yapılarındaki karşılaştırılabilir Ce-N ve Ce-O bağ uzunluklarının gösterilmesi.

Bu tez çalışmasının başlangıç kompozisyonunda kullanılan seryum oksit, CeO_2 kimyasal formülüne sahiptir. Başka bir deyişle başlangıçtaki oksit içerisinde bulunan metal iyonu Ce^{+4} formunda bulunmaktadır. Ancak sinterlemenin ilerlemesiyle birlikte CeO_2'in başlangıç kompozisyonunda bulunan diğer bileşenlerden Si_3N_4 ile tepkimesinin bir sonucu olarak aşağıda verilen reaksiyona göre tamamıyla +3 formuna indirgendiği kabul edilmektedir [169].

$$12CeO_2 + Si_3N_4 \rightarrow 6Ce_2O_3 + 3SiO_2 + 2N_2(g)\uparrow$$

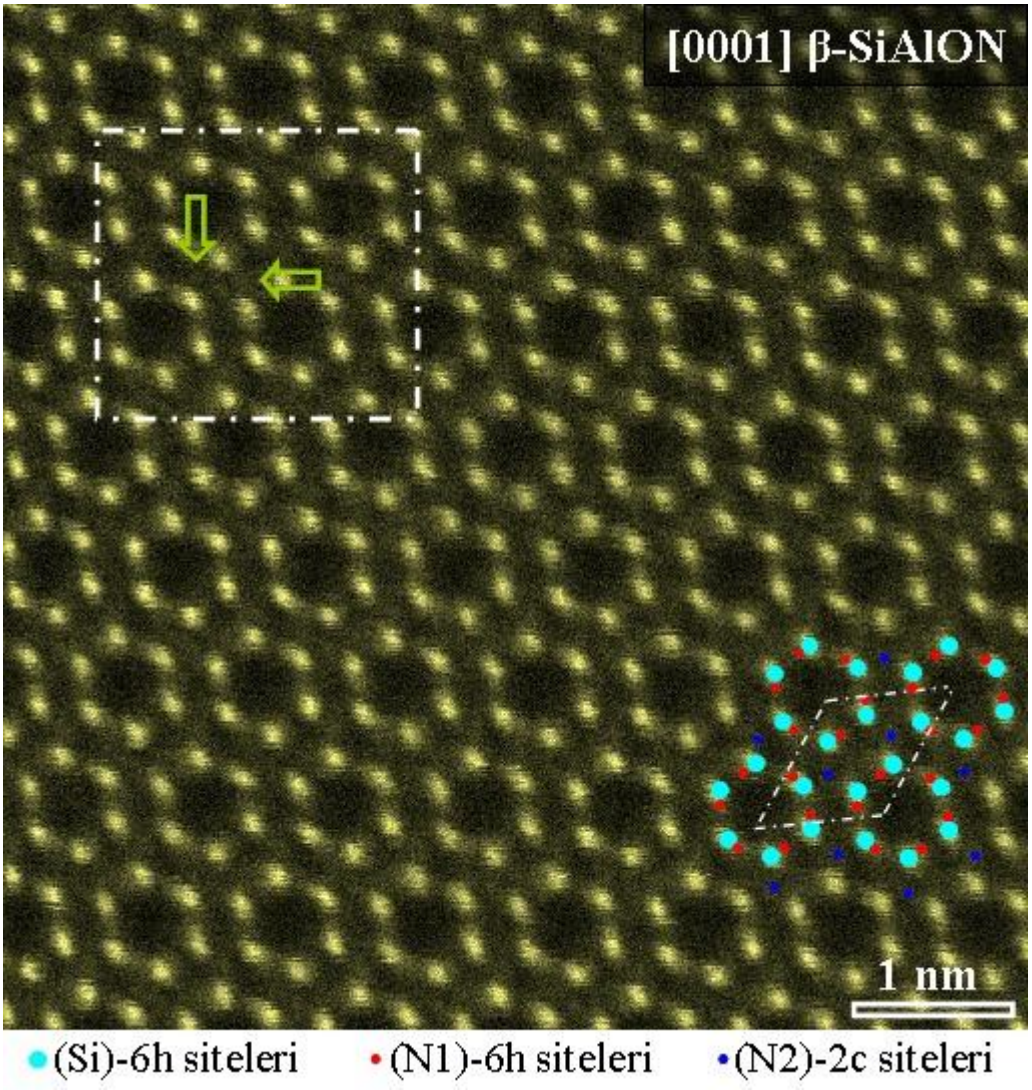
Buna göre, yukarıdaki formülde gösterilen mekanizma Si_3N_4-CeO_2 reaksiyon sistemleri ve Ce-Si-Al-O-N camları için termodinamik açıdan iyi bir şekilde kabul görmektedir [170]. Bununla beraber, son zamanlarda beyaz LED üretimi üzerine β-SiAlON esaslı seramik malzemelerin kullanımı ile ilgili gerçekleştirilen bir çalışmada [81], başlangıçta CeO_2 kullanılmasına rağmen uygulanan fotolüminesans çalışmaları yukarıdaki formülü doğrular nitelikte β-SiAlON kristal yapısının Ce^{+3} ile aktive edildiğini söylemektedir. Dolayısı ile bu tez çalışmasında β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde atomik ölçekte doğrudan gözlemlenen seryum atomlarının Ce^{+3} formunda olması

oldukça muhtemeldir. Bu noktada β-SiAlON kristal yapısına giren ara-yer Ce atomlarının pozisyonlarını daha iyi analiz edebilmek için farklı koordinasyondaki Ce^{+3}'ün iyonik yarıçap değerleri ile birlikte O ve N'a göre Pauling elektronegatiflik farkı değerleri çizelge 7.2'de sunulmuştur.

Çizelge 7.2. Ce^{+3}'ün farklı koordinasyondaki iyonik yarıçapları [96], Ce, O ve N'un Pauling elektronegatiflik değerleri, Ce ile O ve N arasındaki elektronegatiflik farkı değerleri [167].

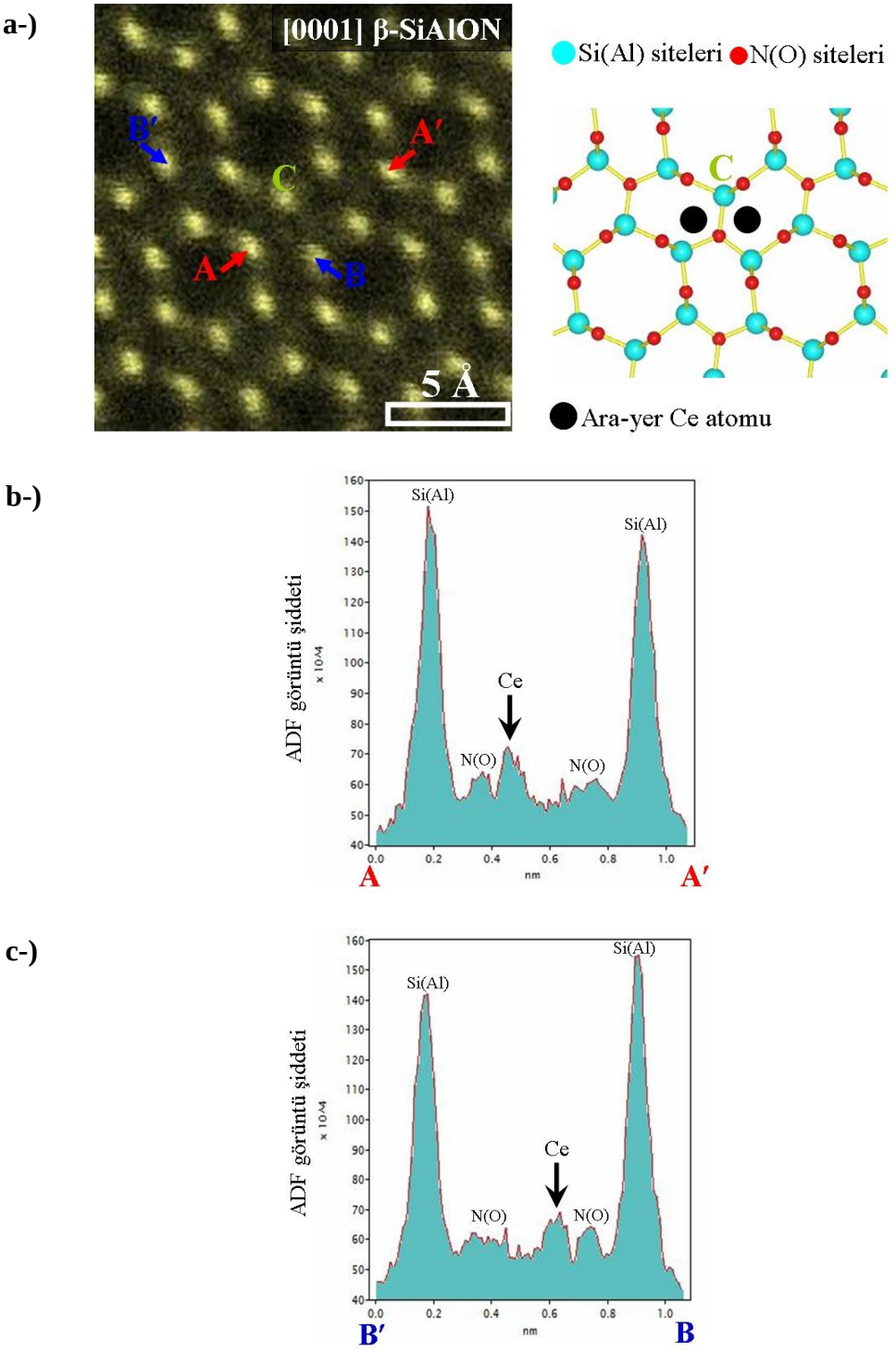
Nadir toprak iyonu	Koordinasyon numarası	İyonik yarıçap (Å)
Ce^{+3}	6	1,01
	7	1,07
	8	1,14
Element	**Pauling elektronegatiflik değeri**	**Pauling elektronegatiflik farkı ($\Delta EN_{a-k}=EN_{anyon} - EN_{katyon}$)**
O	3,44	$\Delta EN_{O-Ce} = 2,32$
N	3,04	$\Delta EN_{N-Ce} = 1,92$
Ce	1,12	

Çizelge 7.2 incelendiğinde, çok şaşırtıcı bir şekilde Ce^{+3}'ün muhtemel bütün koordinasyonlardaki iyonik yarıçaplarının ve O ile N arasındaki elektronegatiflik farkı değerlerinin çizelge 7.1'de Yb için verilen değerler ile oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. Bu noktada Ce^{+3} ve Yb^{+2} için hem iyonik yarıçap hem de onların O ve N ile elektronegatiflik farkı değerleri göz önünde tutulursa, önerilen senaryoya göre *Ce atomlarının ayrıca β-SiAlON kafesinde Yb atomlarının girdiği iki hegazagonal halkanın arasında kalan boşlukta da bulunmaları gerekmektedir*. Dolayısı ile Ce atomlarını Yb atomlarının doldurduğu ara-yer sitelerinde var olup olmadığını tespit etmek için [0001] düşük zon ekseni boyunca yönlendirilmiş farklı bir β-SiAlON tanesinden elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü bu gözle tekrar incelenmiştir (şekil 7.22).



Şekil 7.22. [0001] yönünde farklı bir Ce-katkılı β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ([0001] yönündeki β-Si_3N_4'ın kristal yapısını gösteren atomik küre modeli ayrıca görüntü üzerine yerleştirilmiştir. Paralelkenar β-Si_3N_4/β-SiAlON'un birim hücresini göstermektedir).

Bu noktada şekil 7.22'deki yaklaşık ≅ 5x5 nm^2'lik bir alana sahip olan UHR-STEM HAADF görüntüsü dikkatli bir şekilde incelendiğinde, oklar ile gösterilen yerlerde β-SiAlON kafeslerinin Yb için karakteristik olan iki hegzagonal halka arasındaki ara-yer atomik sitelerinde sınırlıda olsa atomların var olduğu görülebilmektedir. Şekil 7.22 üzerinde kesikli çizgiye sahip dikdörtgen ile sınırlandırılmış bu alanın büyültülmüş görüntüsü ve A-A′ ve B′-B çizgileri arasındaki ADF görüntü şiddet analizleri şekil 7.23 (a-c)'de gösterilmektedir.

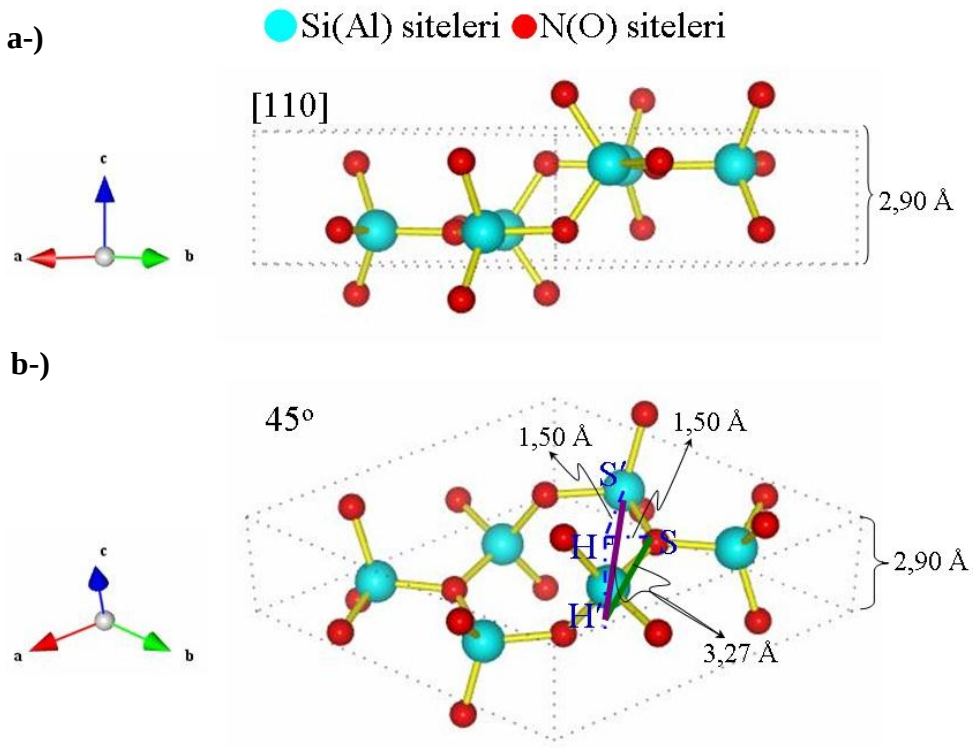


Şekil 7.23. (a) Şekil 7.22'deki kesikli çizgiye sahip dikdörtgen ile belirlenmiş alanın büyütülmüş UHR-STEM HAADF görüntüsü, **(b)** AA′ ve **(c)** BB′ doğrularından elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları.

Öncelikle şekil 7.23 (a)'daki büyültülmüş UHR-STEM HAADF görüntüsü incelendiğinde, "C" ile işaretlenmiş 6h-Si,Al atomik kolonunu ortak olarak

kullanan iki β-SiAlON kafesinin 2c-N,O2 atomik sitelerinden projeksiyonda ≅ 1,5 Å ± 0,2 uzaklıktaki Yb için karakteristik olan ara-yer sitelerinde Ce atomlarını içerdiği görülebilmektedir. Ayrıca bu noktada bahsedilen ara-yer Ce atomları model görüntü üzerinde siyah atomlar ile de gösterilmiştir. Bununla beraber, şekil 7.23 (a)'da β-SiAlON kafesi içerisindeki ara-yer Ce atomlarını içerecek şekilde A-A′ ve B-B′ noktalarından geçen bir doğru boyunca elde edilen ve sırasıyla şekil 7.23 (b ve c)'de verilen ADF görüntü şiddet analizlerine bakıldığında, 2c-N,O2 atomik kolonlarının hemen yanında ara-yer Ce atomlarına karşılık gelen bir pik tespit edilmiştir. Böylece *Ce atomlarının β-SiAlON kafesi içerisinde Yb için karakterisitik olan iki hegzagonal halka arasındaki boşluklara da ara-yer atomu olarak girebileceği literatürde ilk kez* bu tez çalışmasında gösterilmiştir.

Burada üzerinde durulması gereken önemli bir nokta ise hem Ce hem de Yb atomlarının β-SiAlON kafesinin iki hegzagonal halkası arasındaki ara-yer boşluklarına 2c-N,O2 atomik sitelerinden projeksiyonda yaklaşık olarak ≅ 1,5 Å uzaklıkta yerleşmeleridir. Ayrıca çok daha ilginç bir şekilde bahsedilen ara-yer sitelerindeki Ce ve Yb atomlarının projeksiyonda kendilerine en yakın olan 6h-Si,Al atomik siteleri ile olan mesafesi de yaklaşık olarak ≅ 1,5 Å ± 0,3 olarak ölçülmüştür. Kaydedilen 1,5 Å mesafesindeki bu değer ara-yer atomlarının çevresindeki muhtemel oluşabilecek bir Ce-(N,O), Yb-(N,O) veya Ce-(Si,Al), Yb-(Si,Al) bağ uzunluklarından (çizelge 7.3) oldukça kısadır. Dolayısı ile β-SiAlON kafesinin iki hegzagonal halkası arasında ara-yer atomları olarak bulunan Ce ve Yb'un *çevresi ile nasıl bir bağlanma özelliklerine sahip olabileceğini* ortaya koyabilmek için β-SiAlON kafesinin üçüncü boyutunu göz önünde bulundurarak sonuçların tekrar değerlendirilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu amaç doğrultusunda β-SiAlON kafesinin yaklaşık olarak ≅ 2,9 Å olan "c" eksenini bütünüyle görebilmek için [110] yönündeki model β-SiAlON kristal yapısı şekil 7.24 (a)'da gösterilmiştir. Daha sonra şekil 7.24 (a)'daki model yapı, iki hegzagonal halka arasındaki Ce ve Yb ara-yer atomları ile 2c-N,O2 ve 6h-Si,Al atomik siteleri arasında oluşabilecek bir bağın basitçe maksimum uzunluğunu bulmak amacı ile "c" ekseni boyunca saat yönünde 45^{o} çevrilerek şekil 7.24 (b)'de gösterilen model yapı elde edilmiştir.



Şekil 7.24. **(a)** β-SiAlON birim hücresinin [110] yönündeki model görüntüsü, **(b)** şekil 7.24 (a)'daki model görüntünün "c" ekseni boyunca saat yönünde 45° çevrilmesi ile elde edilen yeni model görüntü.

Şekil 7.24 (b)'deki H noktası, bu tez çalışmasında β-SiAlON kafesinin iki hegzagonal halkası arasında deneysel olarak tespit edilen Ce ve Yb ara-yer atomlarının S ile gösterilen 2c-N,O2 ve S′ ile gösterilen 6h-Si,Al atomik sitelerinden ≅ 1,5 Å uzaklıkta ölçülen projeksiyon mesafesinin model yapı üzerinde gösterildiği yerdir. UHR-STEM HAADF görüntülerinde β-SiAlON kafesinin H noktasında görülen Ce ve Yb ara-yer atomları aslında üçüncü boyut düşünüldüğünde H-H′ doğrusu üzerindeki herhangi bir noktada bulunabilir. Eğer ara-yer Ce ve Yb atomlarının H′ ile gösterilen β-SiAlON kafesinin tabanına karşılık gelen noktada bulunduğu farz edilirse, Ce ve Yb ara-yer atomları ile 2c-N,O2 ve 6h-Si,Al atomik siteleri arasında oluşabilecek bir bağın basitçe maksimum uzunluğu 3,27 Å ± 0, 02 olarak hesaplanabilir. Elde edilen bu değerin çizelge 7.3'de verilen çeşitli bileşiklerden ölçülen Ce-(N,O), Yb-(N,O), Ce-(Si,Al) ve Yb-(Si,Al) bağ uzunlukları ile oldukça uyumlu ve karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir.

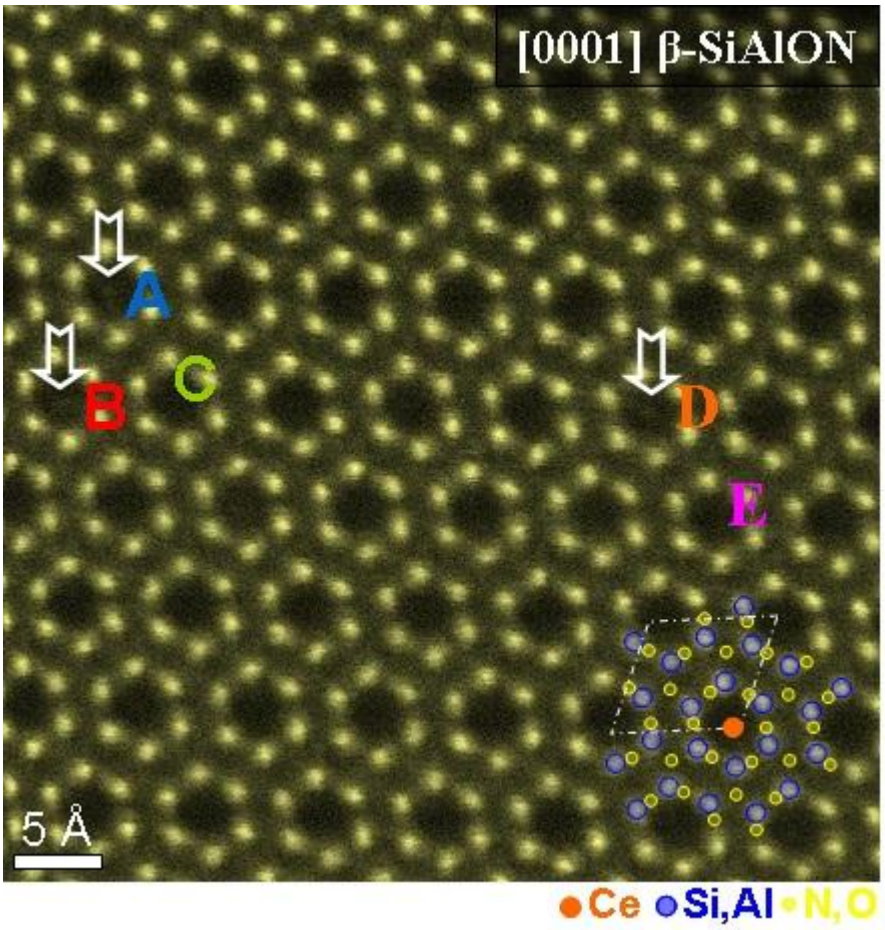
Çizelge 7.3. Ce ve Yb esaslı çeşitli bileşiklerdeki bağ tipleri ve bağ uzunluklarının gösterilmesi.

Bileşik	ICSD numarası	Bağ tipi	Bağ uzunluğu (Å)
Ce_2O_3	96197	Ce-O	2,453
CeN	52881	Ce-N	2,511
$CeSi_2$	25664	Ce-Si	3,104
		Ce-Si	3,157
$Ce_2Si_{2,7}$	73065	Ce-Si	3,044
		Ce-Si	3,107
Ce_5Si_3	108267	Ce-Si	3,118
		Ce-Si	3,182
CeSi	106433	Ce-Si	3,171
		Ce-Si	3,254
CeAl	57551	Ce-Al	3,345
$CeAl_2$	57555	Ce-Al	3,345
$CeAl_3$	57553	Ce-Al	3,345
CeAl4	57556	Ce-Al	3,337
$CeAlSi_2$	82674	Ce-Si	3,051
		Ce-Si	3,182
		Ce-Al	3,483
$Ce_3Al_4Si_6$	82675	Ce-Si	3,076
		Ce-Si	3,129
		Ce-Al	3,415
$CeSi_3N_5$	402910	Ce-Si	3,267
Yb_2O_3	27775	Yb-O	2,221
		Yb-O	2,251
YbN	44778	Yb-N	2,393
$YbAl_2$	58222	Yb-Al	3,227
$YbAl_3$	58224	Yb-Al	3,227
$YbSi_2$	20252	Yb-Si	2,989
Yb_3Si_5	51718	Yb-Si	2,929
Yb_3Si_5	51718	Yb-Si	2,931
		Yb-Si	3,186
YbSi	52479	Yb-Si	2,889
		Yb-Si	2,945
		Yb-Si	3,031
Yb_5Si_4	281213	Yb-Si	2,871
		Yb-Si	2,956
		Yb-Si	3,234
$Yb_{0,965}Si_{0,2}Al_{2,8}$	51712	Yb-Al	3,034
		Yb-Al	3,013

Buna göre; β-SiAlON kafesinin iki hegzagonal halkası arasında bulunan ara-yer Ce ve Yb atomlarının şekil 7.24 (b)'de gösterilen H-H′ doğrusu üzerindeki H′ noktasına daha yakın olacak şekilde yerleşmesi ile birlikte Ce,Yb-(O,N) ve Ce,Yb-(Si,Al) bağ oluşumlarının mümkün olabileceği düşüncesi, ileride gerçekleştirilecek olan daha detaylı teorik atomik hesaplama çalışmaları için bir temel oluşturacağı düşünülmektedir.

β-SiAlON kristal yapısı içerisindeki ara-yer Ce atomlarının pozisyonlarının iyi bir şekilde netleştirilmesi ve değerliklerinin ise +3 olduğunun kabul edilmesini takiben, bir sonraki adım olarak β-SiAlON kafesi içerisindeki Ce^{+3} iyonlarının nasıl bir çözünürlük değerine sahip olduğu hakkında atomik düzeyde veri sağlanması gerekmektedir. Çünkü daha önce makroskobik düzeyde gerçekleştirilen bir çalışmada [81], Ce^{+3} iyonlarının β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkalarının içerisinde Eu^{+2} iyonlarından daha düşük bir iyonik yarıçapa sahip olduklarından dolayı Eu^{+2}'ye göre daha fazla bir çözünürlük değerine sahip olacağı önerilmiştir. Atomik ölçekte bu öngörünün doğruluğunu incelemek amacı ile Ce^{+3} katkılı farklı bir [0001] β-SiAlON tanesinden elde edilen UHR-STEM-HAADF görüntüsü şekil 7.25'de gösterilmiştir.

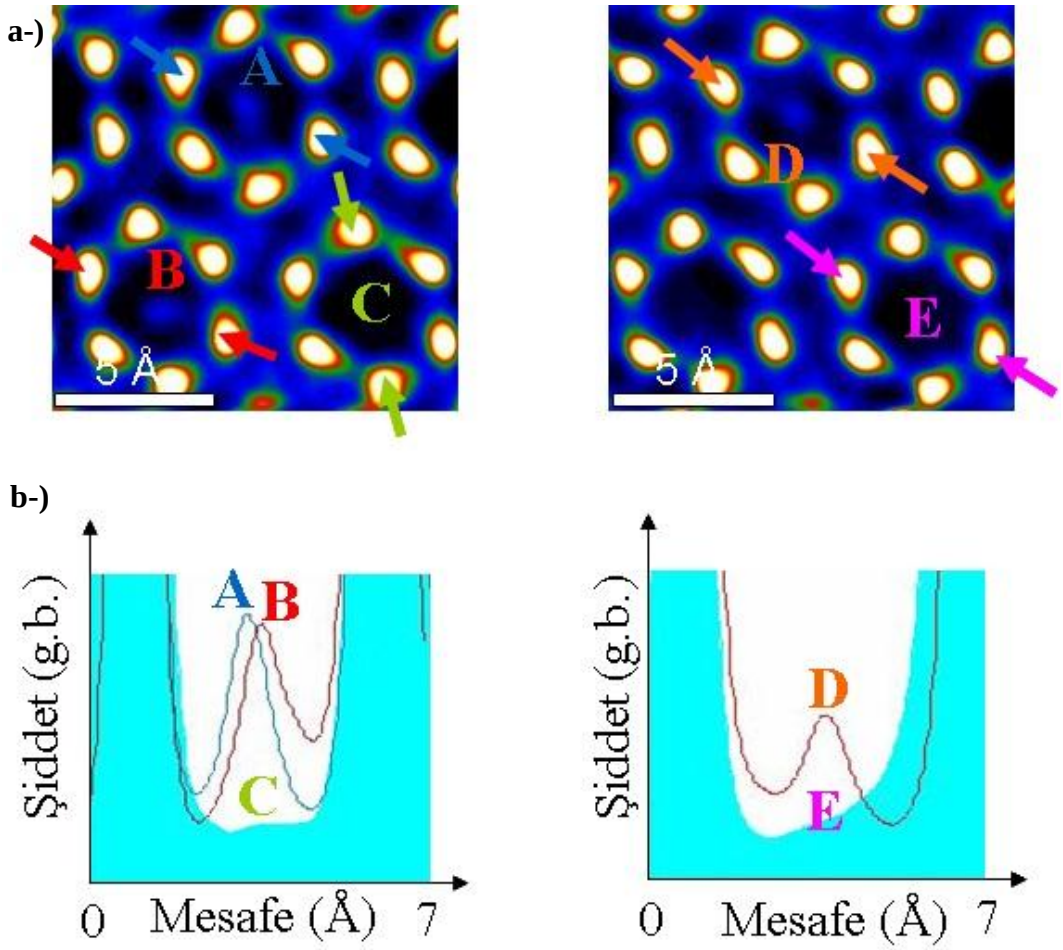
Şekil 7.25'deki UHR-STEM HAADF görüntüsü incelendiğinde, öncelikle şekil 7.18 ve 7.19'da sunulan verilere benzer şekilde A, B ve D ile işaretlenmiş hegzagonal halkaların içerisinde beyaz oklar ile gösterilmiş noktalarda ara-yer Ce atomları net bir şekilde tekrar görülebilmektedir. Bununla birlikte, ara-yer Ce atomlarının tespit edildiği atomik siteler ile kristallografik olarak tamamen özdeş olan C ve E ile işaretlenmiş hegzagonal halkaların içerisine bakıldığında ise bu atomik sitelerin boş olduğu kolay bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Bu noktada, Ce atomlarının şekil 7.18 ve 7.19'da atomik düzeyde karakterize edilen taneden farklı bir β-SiAlON tanesi içerisinde de gözlemlenmesi daha önce kaydedilen sonuçların güvenilirliğini tamamen doğrulamaktadır. Ayrıca şekil 7.25'de hegzagonal halkaların içerisinde görülen ara-yer Ce atomlarını daha net bir şekilde ortaya çıkartabilmek için maksimum entropi ters evrişim [156] ve ADF görüntü şiddet analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar şekil 7.26 (a-b)'de sunulmuştur.



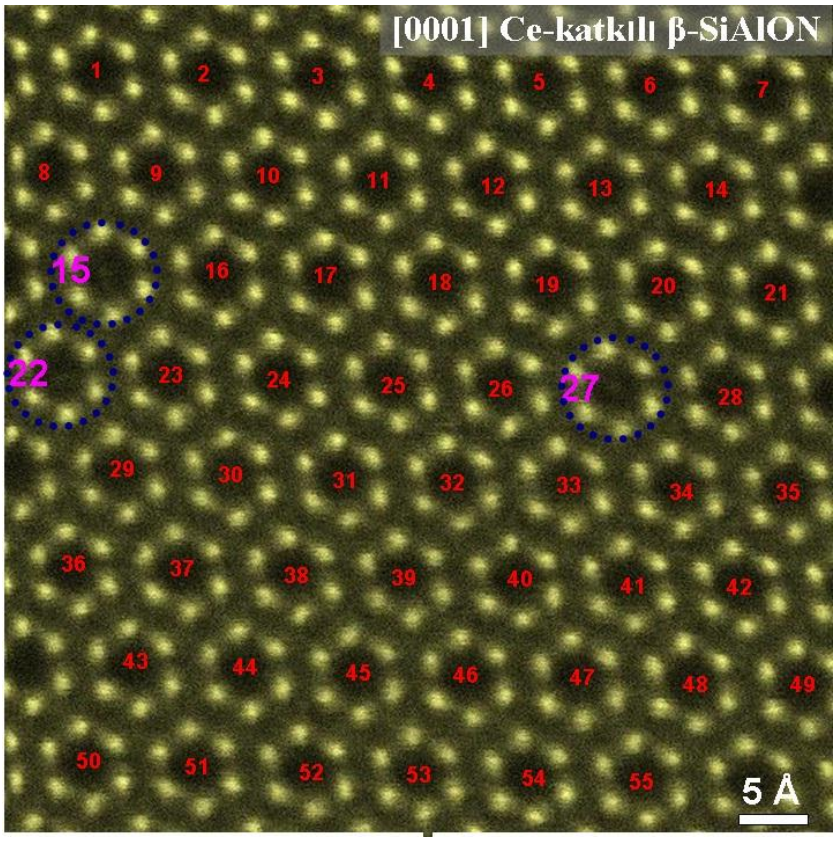
Şekil 7.25. [0001] kristallografik yönünde β-SiAlON:Ce^{+3}'ün UHR-STEM HAADF görüntüsü. Beyaz oklar Ce atomlarının gözlemlendiği sırasıyla A, B ve D ile işaretlenmiş ara-yer atomik sitelerini göstermektedir. C ve E ile gösterilen boş hegzagonal halkalar ise ara-yer atomlarının gözlemlendiği A, B ve D ile kristallografik olarak tamamen özdeş olan atomik sitelerdir. Ara-yer Ce atomlarını içeren model β-SiAlON kristal yapısı ayrıca deneysel görüntü üzerinde eşleştirilmiştir. Model yapı üzerindeki kesikli beyaz çizgi ile gösterilen paralelkenar bir β-SiAlON kafesine karşılık gelmektedir.

Şekil 7.26 (a)'daki maksimum entropi ters evrişim [156] görüntülerine bakıldığında, ara-yer Ce atomlarının A, B ve D ile işaretlenmiş hegzagonal halkaların içerisinde bulundukları açık bir şekilde görülebilirken, kristallografik olarak tamamen özdeş olan C ve E ile işaretlenmiş referans hegzagonal halkaların içerisinde ise yer almadıkları tespit edilmiştir. Ayrıca bu sonuç şekil 7.26 (b)'de verilen ADF görüntü şiddet analizlerinde A, B ve D noktalarına karşılık gelen yerde bir şiddet artışının gözlemlenmesi ve C ile E referans noktalarında ise herhangi bir şiddet artışının belirlenememesi ile doğrulanmıştır. Bu noktada

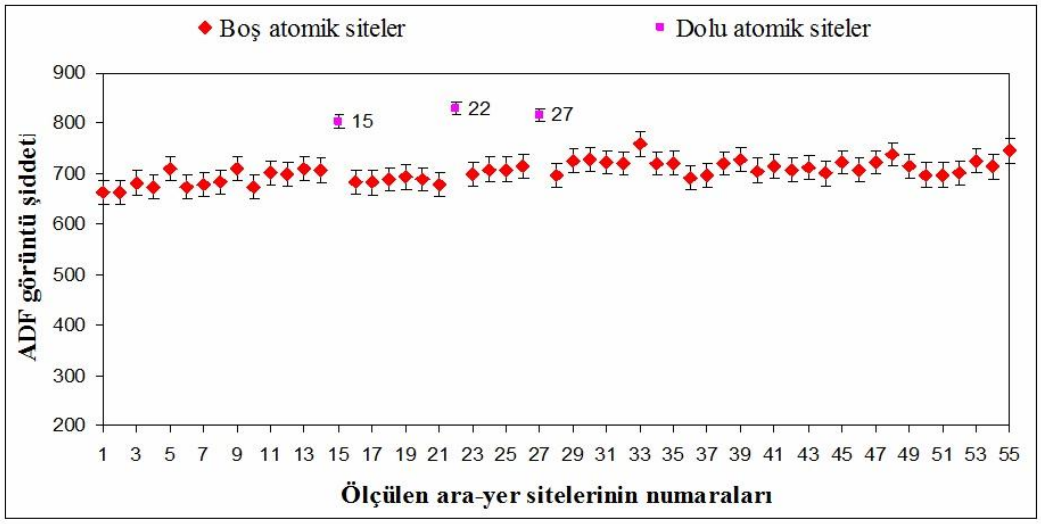
yaklaşık ≅ 5x5 nm^2'lik bir alanda (şekil 7.25) üç adet hegzagonal halka içerisinde tespit edilen Ce ara-yer atomları, daha önce hemen hemen aynı alanda tek bir hegzagonal halka içerisinde görüntülenen Eu atomları [53] (şekil 7.2) ile karşılaştırıldığında, *atomik ölçekte ilk defa bu tez çalışması ile Ce^{+3}'ün Eu^{+2}'den daha fazla β-SiAlON kafesi içerisinde çözünebileceği öngörüsünün* [81] *doğru olduğu söylenebilmektedir.* Bu sonucu istatistiksel olarak ta desteklemek amacı ile gerçekleştirilen analizler şekil 7.27–7.30'da gösterilmiştir.



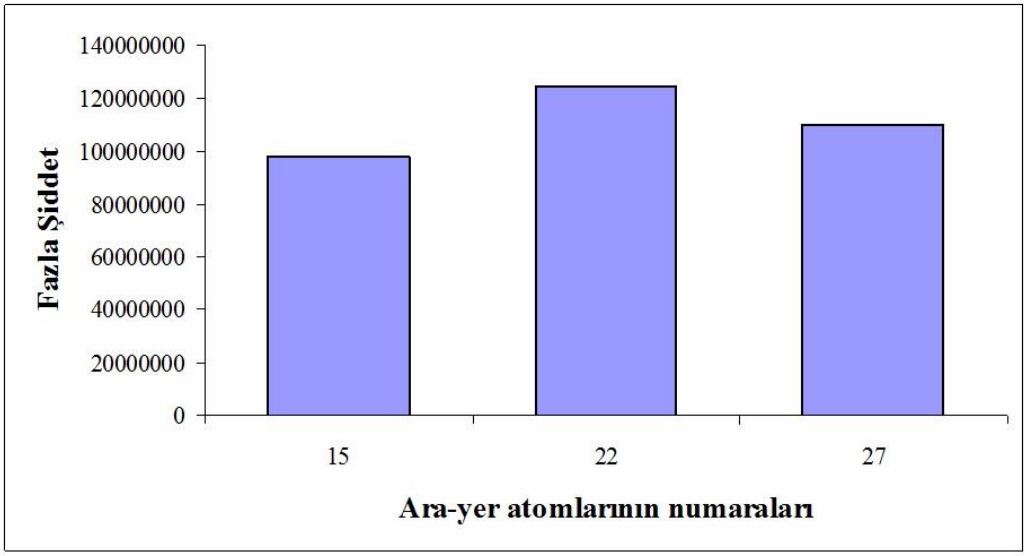
Şekil 7.26. **(a)** Şekil 7.26'de ara-yer Ce atomlarının gözlemlendiği bölgeden elde edilen maksimum entropi ters evrişim [156] görüntüleri, **(b)** Şekil 7.26 (a)'da gösterilen karşılıklı oklar boyunca elde edilen ADF görüntü şiddet analizleri. Burada boş, C ve E hegzagonal halkaları doldurulmuş A, B ve D ara-yer atomik siteleri ile kristallografik olarak tamamen özdeştir. Ayrıca (g.b.); göreceli birim anlamına gelmektedir.



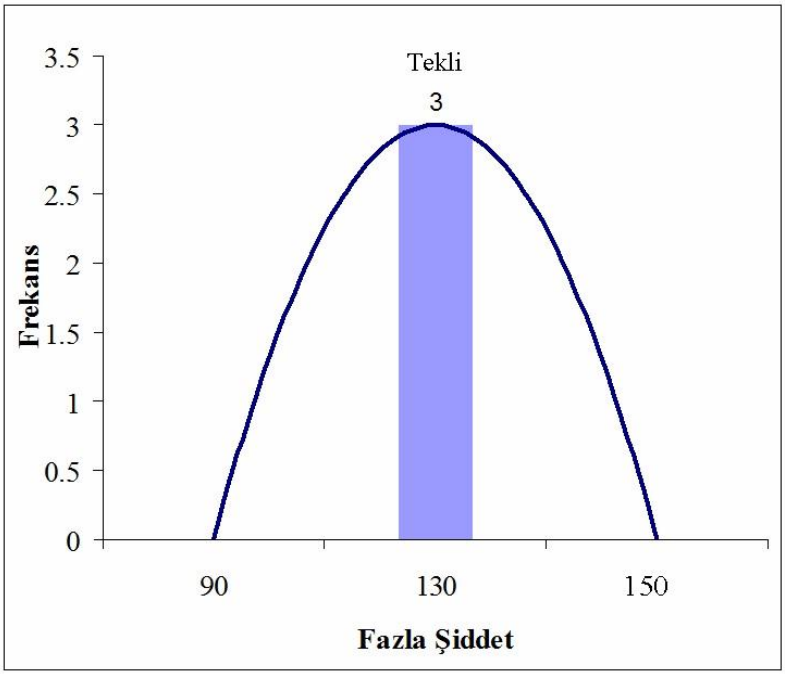
Şekil 7.27. β-SiAlON kafesinde ADF şiddet ölçümü gerçekleştirilen 55 adet ara-yer hegzagonal halkaların pozisyonları. Kırmızı ile işaretlenmiş numaralar boş ara-yer atomik sitelerini gösterirken pembe ile işaretlenmiş numaralar ise dolu ara-yer atomik sitelerine karşılık gelmektedir.



Şekil 7.28. β-SiAlON kafesinde ara-yer atomu içeren ve içermeyen atomik sitelerden elde edilen toplam 55 adet ADF görüntü şiddetlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi.



Şekil 7.29. β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için ortalama gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerleri (*Fazla şiddet değeri = Dolu atomik sitelerin ADF görüntü şiddeti – 705965164,8*).

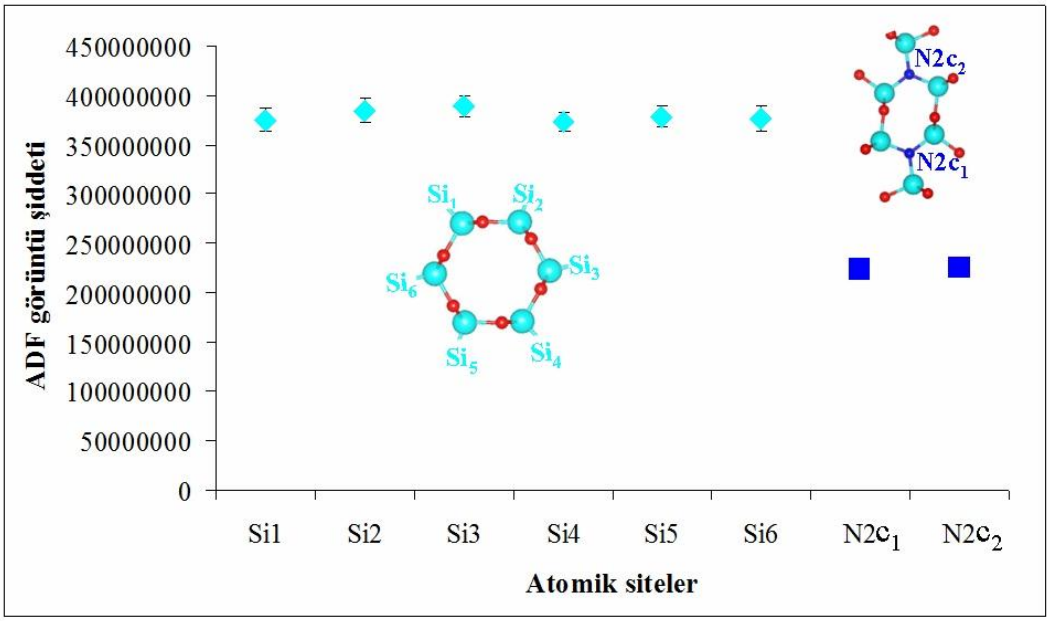


Şekil 7.30. β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerlerinin histogram üzerinde gösterimi.

Şekil 7.27'deki UHR-STEM HAADF görüntüsünde, ImageJ [76] yazılımı kullanılarak ADF görüntü şiddet analizi gerçekleştirilen 55 adet hegzagonal ara-yer atomik sitelerinin pozisyonları numaralandırılarak gösterilmiştir. Buradaki

kırmızı ile işaretlenen numaralar boş ara-yer atomik sitelerine karşılık gelirken, pembe ile işaretlenmiş 15, 22 ve 27 numaralı hegzagonal halkalar ise dolu ara-yer atomik sitelerini göstermektedir. Şekil 7.28 incelendiğinde; 15, 22 ve 27 numaralı dolu atomik sitelerden elde edilen ADF görüntü şiddet değerlerinin, boş atomik sitelerden elde edilen ADF görüntü şiddet değerlerinden açık bir şekilde fazla olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra 15, 22 ve 27 numaralı dolu atomik sitelerin her birinin ADF görüntü şiddet analiz değerleri boş atomik sitelerin ortalama görüntü şiddet analiz değerlerinden çıkartılarak her bir dolu atomik site için *fazla şiddet değerleri* hesaplanmış ve bu değerler şekil 7.29'da gösterilmiştir. Ayrıca dolu atomik siteler için fazla şiddet değerlerinin bir histogram üzerinde gösterilmesi ise şekil 7.30'da verilmiştir. Buna göre üç adet dolu atomik site için fazla şiddet değerlerinin birbirine çok yakın olması ve histogramda herhangi bir ikinci şiddet pikine rastlanılmaması büyük bir ihtimalle Ce atomlarının hegzagonal ara-yer siteleri içerisinde tekli atomlar olarak bulunabileceği anlamına gelmektedir. Buna göre şekil 7.25 ve şekil 7.30'daki sırasıyla STEM-HAADF görüntüsü ile histogram verileri esas alındığında, yaklaşık 5 x 5 nm^2'lik bir alanda β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisine giren ara-yer atomlarının sayısını basitçe 3 x 1 atom = 3 olarak hesaplayabiliriz. Bu noktada artık birim alandaki β-SiAlON birim hücrelerinin hegzagonal boşluklarda içermiş olduğu ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonunun % 3 olduğu söylenebilmektedir [158]. Ayrıca ölçülen konsantrasyon değerleri ve aynı β-SiAlON tanesinden (şekil 7.25) EELS yardımı ile belirlenen yaklaşık ≅ 60 nm kalınlık değeri kullanılarak, hegzagonal boşluklardaki ara-yer atomlarının β-SiAlON kafesi içerisindeki hacim fraksiyonları 0,015 % ± 0,002 % olarak hesaplanmıştır [158]. Burada tekrar üzerinde durulması gereken önemli nokta ise hesaplanan bu değerin şekil 7.25'deki UHR-STEM HAADF görüntüsü esas alınarak gerçekleştirilmiş olmasıdır. Bu tez çalışmasında Ce atomlarının ayrıca β-SiAlON kafesindeki iki hegzagonal halka arasına da yerleşebilecekleri sonucu tekrar göz önüne alınırsa Ce atomlarının β-SiAlON kafesindeki çözünürlüklerinin hesaplanan hacimce 0,015 % ± 0,002 % değerinden daha fazla olabileceği düşünülmektedir.

Son olarak tez çalışmasının bu bölümünde, şekil 7.25'deki Ce-katkılı β-SiAlON'un kristal yapısını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü üzerinde Si-6h ve N2-2c sitelerinde bulunan toplam 390 adet atomik kolonun ADF görüntü şiddetleri, Yb-katkılı β-SiAlON numunesinde elde edilen sonuçların doğruluğunu kontrol etmek, başka bir deyişle Al ve O atomlarının β-SiAlON kristal yapısı içerisinde özel bir atomik site tercih edip etmediğini görmek amacı ile burada da hesaplanmıştır. Buna göre elde edilen analiz sonuçları şekil 7.31'de gösterilmiştir.



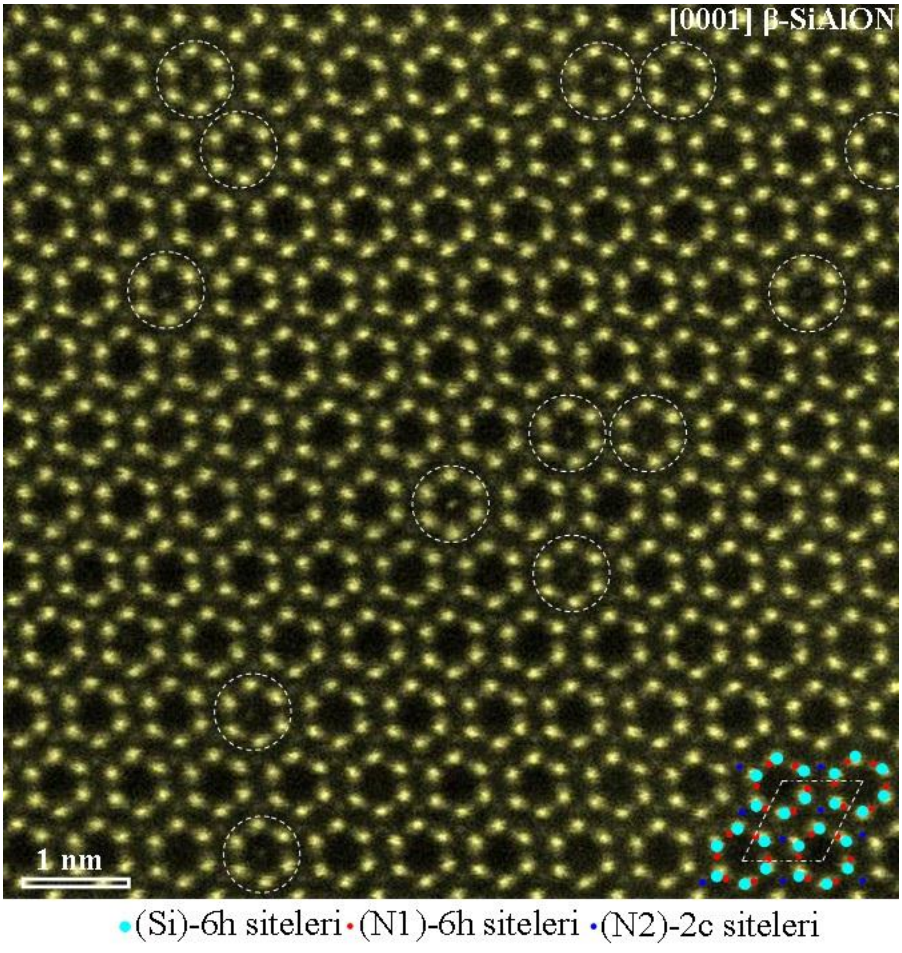
Şekil 7.31. Şekil 7.25'deki Ce-katkılı β-SiAlON'un kristal yapısını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü üzerinde Si-6h ve N2-2c sitelerinde bulunan atomların ADF görüntü şiddetleri.

Şekil 7.31'de sunulan veriler göz önüne alındığında, Ce-katkılı β-SiAlON kristal yapısının sırasıyla 6h ve 2c sitelerinde bulunan her bir Si ve N atomik kolonları için açık bir şiddet farkının olmadığı görülebilmektedir. Elde edilen bu sonuç tıpkı Yb-katkılı β-SiAlON numunesinde olduğu gibi Al ve O atomlarının herhangi özel bir atomik site tercih etmeksizin β-SiAlON kristal kafesinde rasgele dağıldıklarını göstermektedir.

7.2.3. Yb-Ce katkılı β-SiAlON

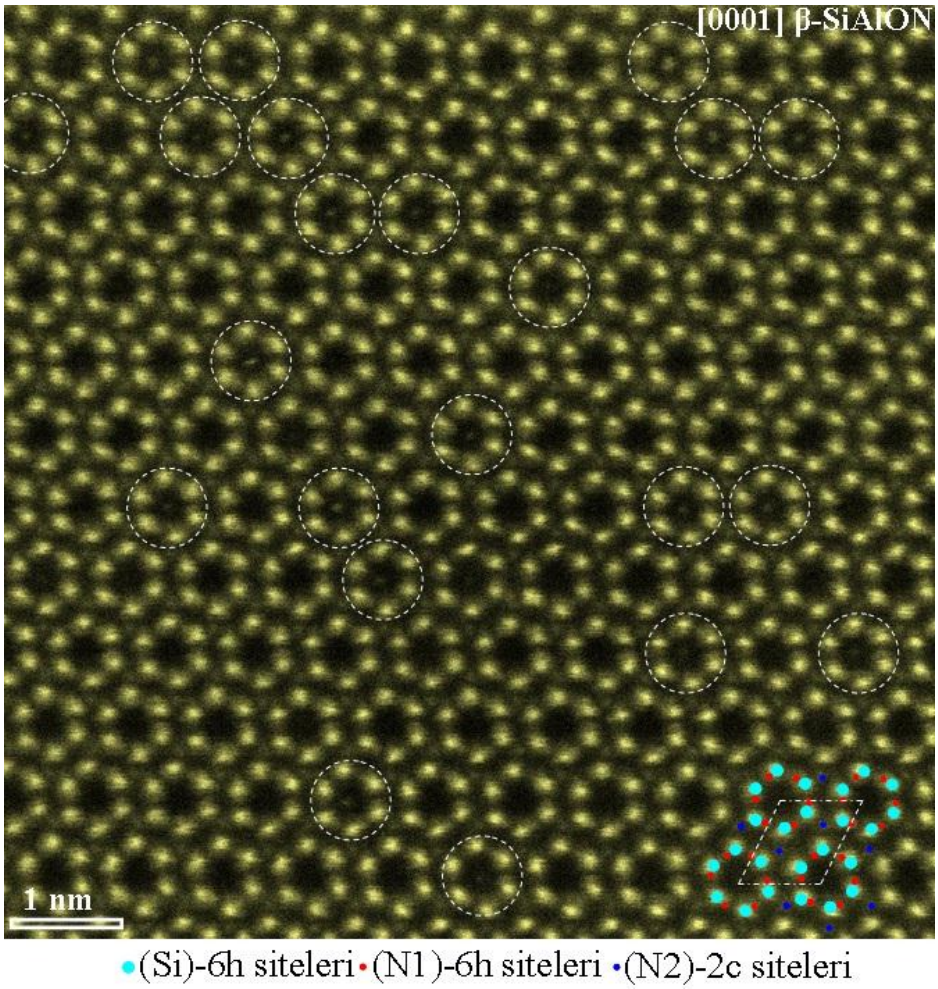
Yb ve Ce atomlarının β-SiAlON kristal yapısında farklı ara-yer atomik boşluklara yerleştiği göz önünde bulundurulursa, bu atomların birlikte incelenmesinin oldukça ilginç sonuçlar ortaya çıkartabileceği düşünülmüştür. Bu amaç doğrultusunda, başlangıç kompozisyonunda Yb_2O_3 ve CeO_2'in eşit mol oranlarında kullanıldığı Yb-Ce-Si-Al-O-N numunesi incelenmiştir. Şekil 7.32'(a ve b)'de Yb-Ce ikili katyon sisteminde, [0001] düşük zon ekseni boyunca yönlendirilmiş aynı β-SiAlON tanesinin farklı alanlarından elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüleri verilmiştir.

a-)



Şekil 7.32. (a) [0001] yönünde Yb-Ce katkılı β-SiAlON tanesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü ([0001] yönündeki β-Si_3N_4'ın kristal yapısını gösteren atomik küre modeli ayrıca görüntü üzerine yerleştirilmiştir. Paralelkenar β-Si_3N_4/β-SiAlON'un birim hücresini göstermektedir).

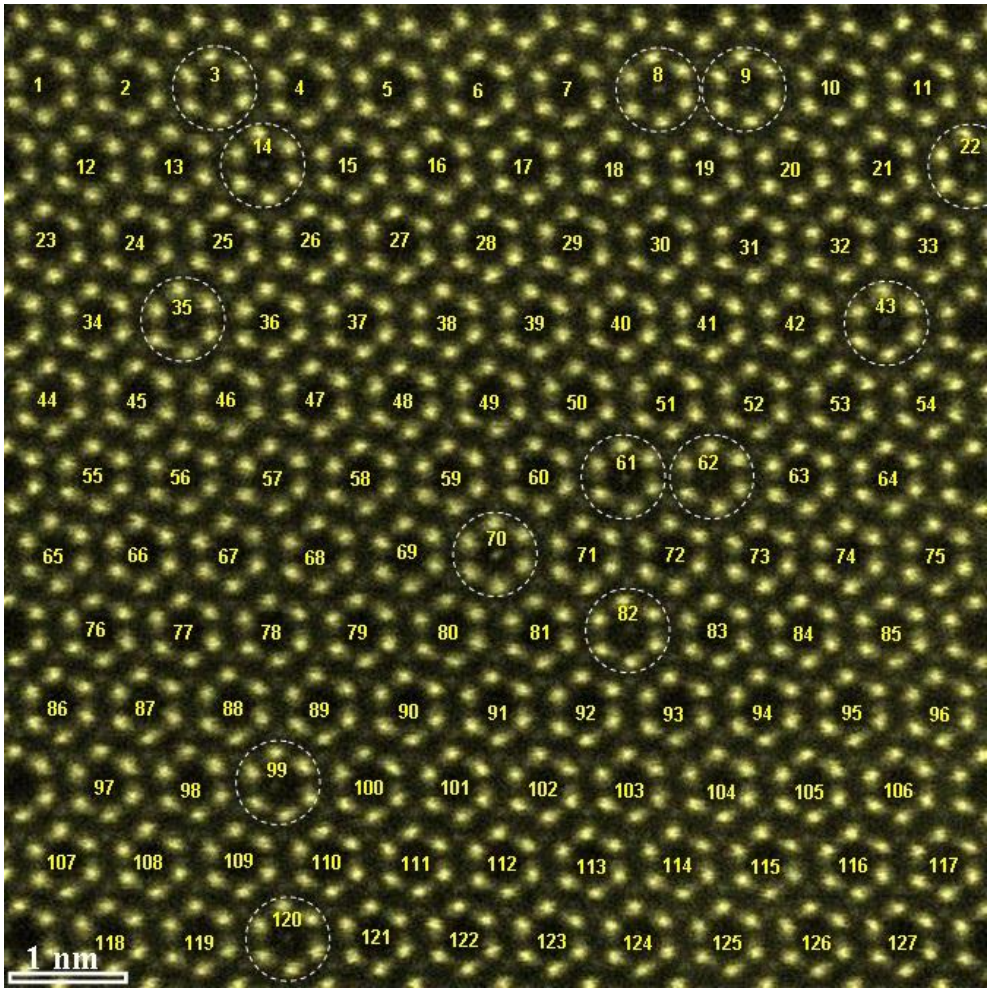
b-)



Şekil 7.32. (Devamı) (b) Aynı β-SiAlON tanesinin farklı bir bölgesinden elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü

Şekil 7.32 (a-b)'deki UHR-STEM görüntüleri incelendiğinde, ilk bakışta dikkati çeken en önemli nokta, her iki görüntü üzerinde tıpkı Ce-katkılı β-SiAlON'da olduğu gibi beyaz kesikli çizgiler ile işaretlenmiş hegzagonal halkaların içerisinde ara-yer atomlarının net bir şekilde görülebilmesidir. Bununla birlikte, çok daha şaşırtıcı bir şekilde, her iki görüntüdeki ara-yer atomlarının hegzagonal halkaların içerisinde görülme olasılığının şekil 7.25'deki Ce katkılı β-SiAlON ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 4-7 kat arasında arttığı tespit edilmiştir. Çünkü şekil 7.32 (a-b)'de ara-yer atomu içeren hegzagonların sayısı sırasıyla 13 ve 22 iken Ce-katkılı β-SiAlON'da ise bu değer sadece maksimum 3'tür (şekil 7.25). Bu noktada Ce-Yb sisteminde β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde gözlemlenen ara-yer atomlarının istatistiksel

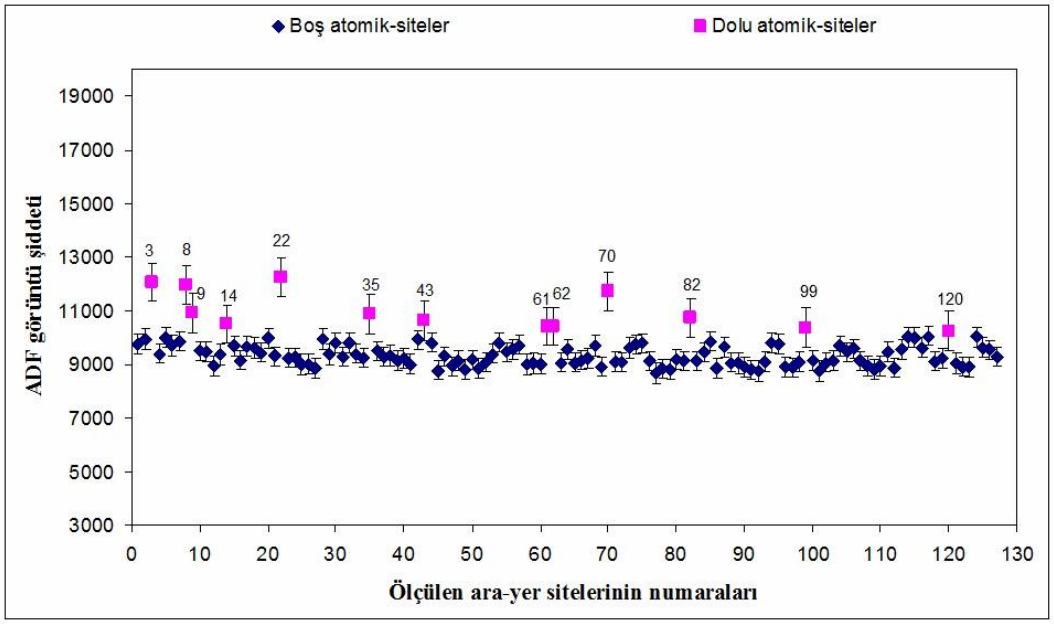
konsantrasyonu hakkında bir fikir yürütebilmek için şekil 7.32 (a)'daki UHR-STEM görüntüsü burada model olarak seçilmiştir. Buna göre, ara-yer atomu içeren ve içermeyen hegzagonal halkaların numaralandırılmış olarak gösterildiği UHR-STEM görüntüsü şekil 7.33'de verilmiştir.



Şekil 7.33. Ce-Yb sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisindeki ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonunu hesaplamak için belirlenen 127 adet atomik sitenin gösterilmesi.

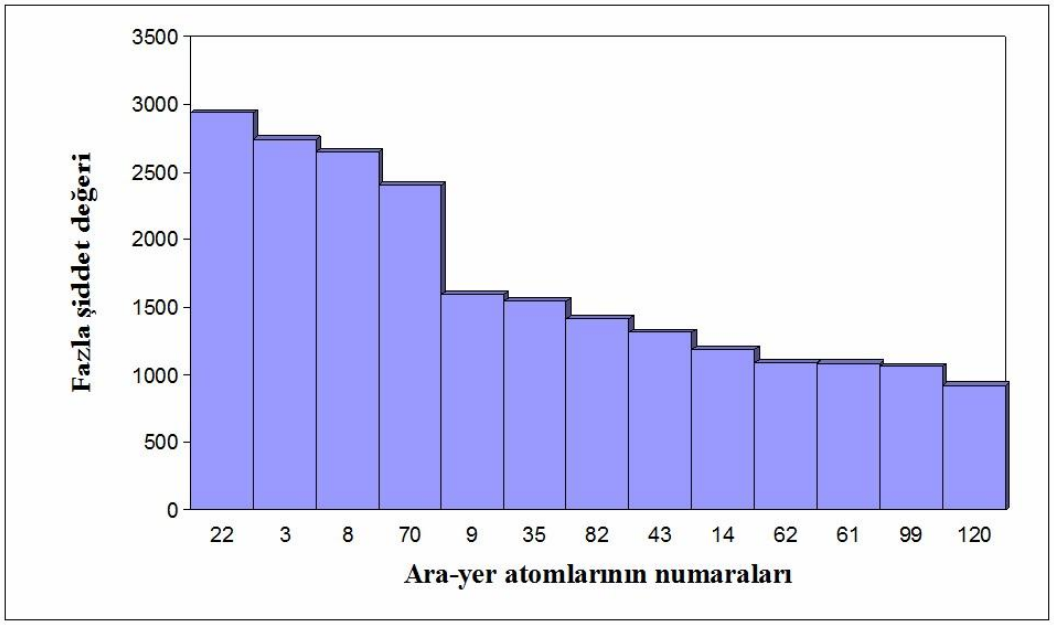
Şekil 7.33'de 3, 8, 9, 14, 22, 35, 43, 61, 62, 70, 82, 99 ve 120 ile numaralandırılmış hegzagonlar, ara-yer atomu içeren "dolu siteler" olarak tanımlanırken geri kalan diğer bütün numaralandırılmış hegzagonlar ise ara-yer atomu içermeyen "boş siteler" olarak adlandırılmıştır. Bir sonraki adımda, dolu ve boş sitelerden ADF görüntü şiddet analizleri elde edilmiştir. Buna göre

numaralandırılmış hegzagonal ara-yer atomik sitelerine karşı elde edilen ADF görüntü şiddet değerleri şekil 7.34'de sunulmuştur.

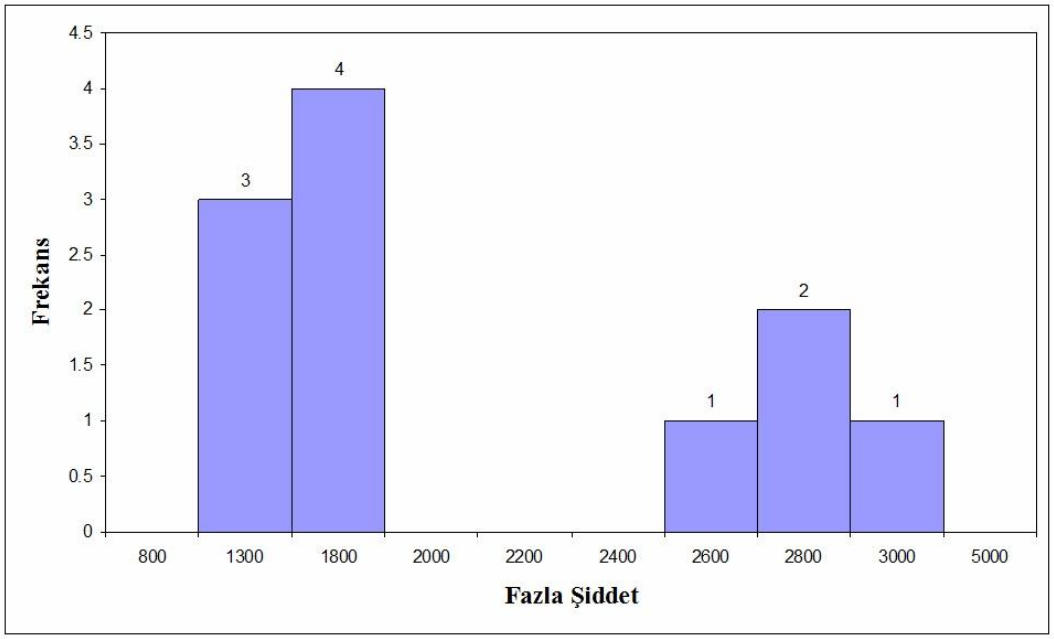


Şekil 7.34. Yb-Ce sisteminde β-SiAlON kristal yapısında ara-yer atomu içeren ve içermeyen hegzagonal atomik sitelerden elde edilen toplam 127 adet ADF görüntü şiddetlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi.

Şekil 7.34 incelendiğinde, 3, 8, 22 ve 70 ile numaralandırılmış ara-yer atomu içeren dolu hegzagonların 9, 14, 35, 43, 61, 62, 82, 99 ve 120 ile numaralandırılmış ara-yer atomu içeren diğer hegzagonlardan daha fazla ADF görüntü şiddet değerlerine sahip oldukları açık bir şekilde görülebilmektedir. Dolayısı ile bu noktada artık hegzagonal ara-yer atomik sitelerine yerleşen atomların *çoklu dolum* olasılıklarından da bahsedilebilmektedir. Bu nedenle, bu olasılığı daha iyi analiz edebilmek için her bir dolu atomik sitenin ADF görüntü şiddet değerleri, bütün boş atomik sitelerin ortalama ADF görüntü şiddet değerinden çıkartılarak, her bir dolu atomik site için fazla şiddet değerleri hesaplanmıştır. Buna göre, ara-yer atomlarının numaralarına karşı fazla şiddet değerlerini gösteren bar grafiği şekil 7.35'de verilmiştir. Ayrıca şekil 7.35'de sunulan fazla şiddet verileri esas alınarak, kaç tane atomun hangi fazla şiddet aralığında olduğunu göstermek için elde edilen histogram ise şekil 7.36'da verilmiştir.



Şekil 7.35. Yb-Ce sisteminde [0001] β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için ortalama gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerleri (*Fazla şiddet değeri = Dolu atomik sitelerin ADF görüntü şiddeti – 9317,12*).



Şekil 7.36. Yb-Ce sisteminde [0001] β-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerlerinin histogram üzerinde gösterimi.

Buna göre, şekil 7.35 ve 7.36'daki veriler birlikte değerlendirildiğinde; 3, 8, 22 ve 70 ile numaralandırılmış hegzagonal halkaların içerisindeki atomların 2 ara-yer atomu olacak şekilde [0001] β-SiAlON kristal yapısının c ekseni boyunca sıralandıkları kabul edilebilir. Böylece hegzagonların içerisindeki geriye kalan diğer atomların ise tek atom olarak bulundukları söylenebilmektedir. Bu noktada, yaklaşık 8 x 8 nm^2'lik bir alanda (şekil 7.32 (a)) β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde gözlemlenen ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonu, daha önceki bölümlerde Yb ve Ce atomları için kullanılan yöntem esas alındığında [158], alansal ve hacimsel miktarlar olarak sırasıyla yaklaşık % 6 ve 0,028 % ± 0,003 % şeklinde hesaplanmıştır. Burada tekrar üzerinde durulması gereken önemli konu ise hesaplanan bu değerin şekil 7.32 (a)'daki UHR-STEM HAADF görüntüsü için geçerli olması ve Yb-Ce sistemindeki hegzagonal boşluklarda bulunan ara-yer atomlarının istatistiksel miktarı hakkında bir yorum yapılabilmesine olanak sağlamasıdır.

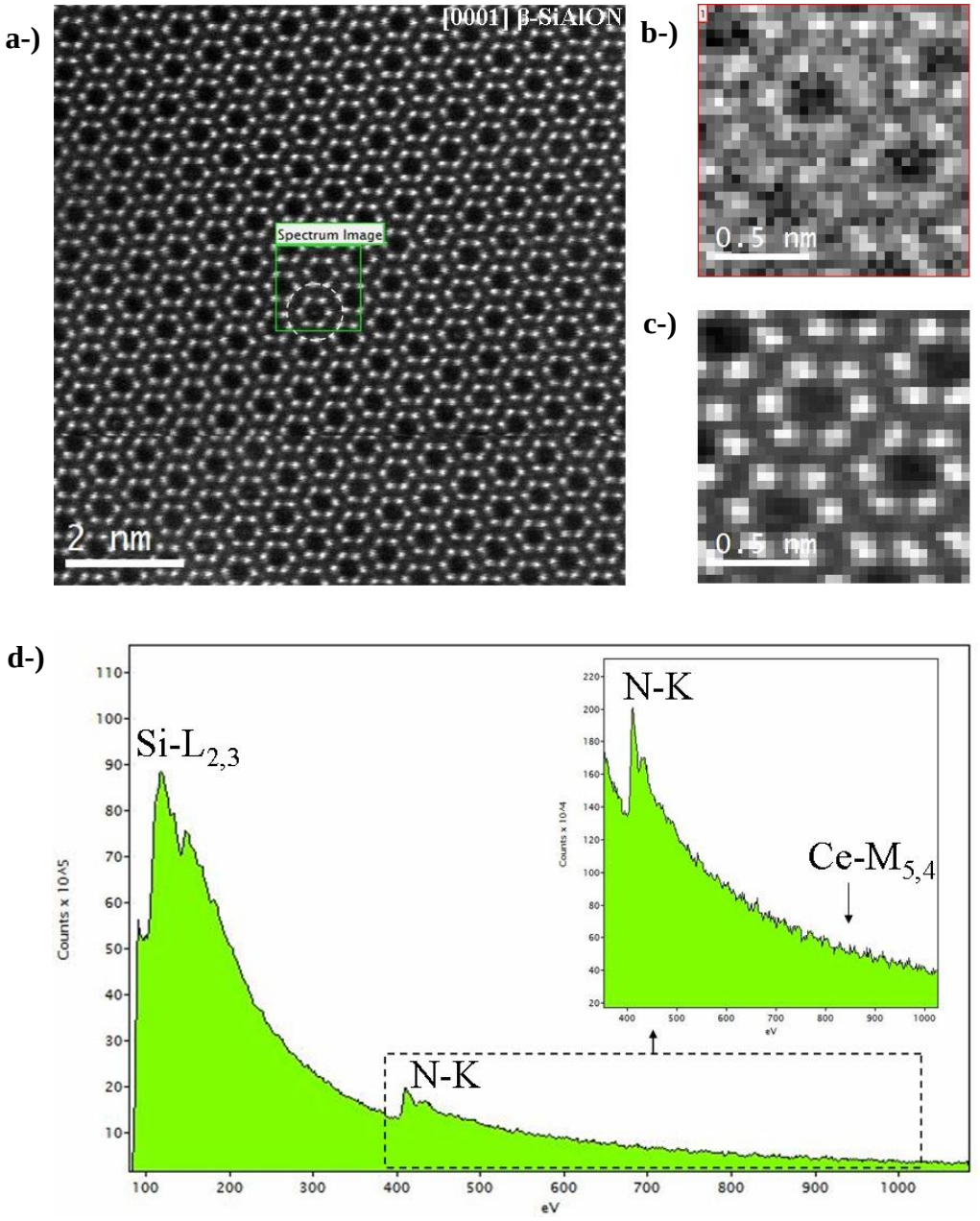
Bu noktada Yb-Ce sistemi için hesaplanan hacim fraksiyonu değeri, ayrıca tartışılması gereken oldukça karmaşık bir soruyu da beraberinde getirmiştir. Buna göre, yanıtlanması gereken soru; *neden Yb-Ce sisteminde β-SiAlON kafesinin hegzagonal boşluklarında bulunan ara-yer atomlarının Ce sistemine göre hacimsel olarak yaklaşık 2 kat ve gözlemlenme olasılığı olarak ta en az 4 kat daha fazla olmasıdır*.

Bu karmaşık soruya tatmin edici bir yanıt bulabilmek için farklı senaryolar ortaya konulabilir. Bu senaryolar incelendiğinde *ilk olarak*, tekli katyon sisteminde β-SiAlON kristal yapısının iki hegzagonal halkası arasına yerleştiği tespit edilen Yb atomlarının (şekil 7.9), Yb-Ce ikili katyon sisteminde tekli katyon sisteminden farklı davranarak hegzagonal halkaların içerisine de yerleşme olasılığıdır. Başka bir deyişle, Yb-Ce sisteminde β-SiAlON kristal yapısının birçok hegzagonal halkası içerisinde gözlemlenen ara-yer atomlarından (şekil 7.32 (a-b)) bazıları aslında Yb atomları da olabilir. Şekil 7.32 (a-b)'deki UHR-STEM görüntüleri ve şekil 7.34'de sunulan Yb-Ce sistemindeki hegzagonal halkaların içerisinde bulunan ara-yer atomlarından elde edilmiş ADF görüntü şiddet analizleri birlikte değerlendirildiğinde, bu olasılığın mümkün olma ihtimali ayrıca göz önünde bulundurulabilir. Çünkü Ce (Z:58) ve Yb (Z:70)'un atom numaraları

arasındaki fark şekil 7.33'deki Z-kontrast UHR-STEM görüntüsünde 3, 8, 22 ve 70 ile numaralandırılmış hegzagonal halkalar içerisindeki ara-yer atomlarının diğer halkalar içerisindeki ara-yer atomlarından daha parlak olarak görülmesine olanak sağlamış olabilir. Dolayısı ile şekil 7.34'deki 3, 8, 22 ve 70 ile numaralandırılmış ara-yer atomlarına ait olan ADF görüntü şiddet analizleri aslında *çoklu dolum* olasılığını değil Yb atomlarının varlığını işaret ediyor olabilir. Ancak maalesef bu senaryoyu atomik ölçekte kanıtlamak şuan ki mikroskopi teknolojisi ile neredeyse imkânsızdır. Çünkü Yb-Ce sisteminde β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde gözlemlenen ara-yer atomlarından bazılarının Yb olma olasılığı ancak gerçekleştirilecek bir atomik ölçekte EELS analizi yardımı ile kanıtlanabilir. Fakat Yb için tek atom hassasiyetinde EELS sinyali elde etmenin zorlukları bölüm 7.2.1'de detaylı olarak bahsedilmiştir. Bu durumda, mikroskopi biliminin sınırlarını zorlayıcı nitelikteki bahsedilen bu ilk senaryo, şu an için ileride kanıtlanmayı bekleyen bir hipotez olarak literatürde ilk defa bu tez çalışması ile kendine yer bulmaktadır.

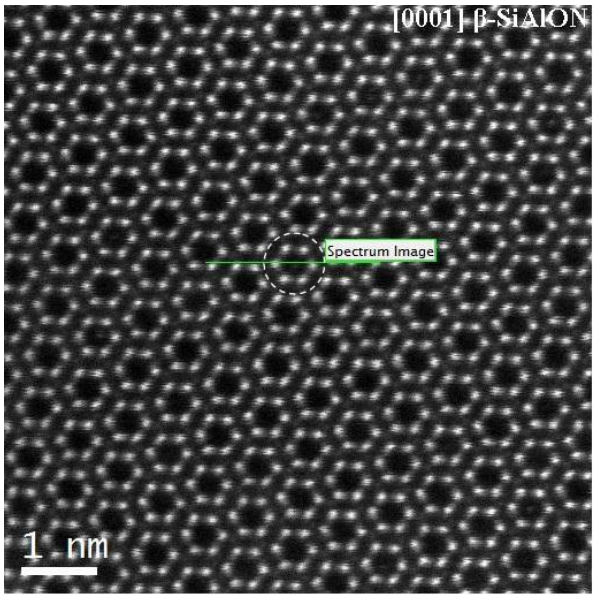
Bununla beraber, Yb-Ce sisteminde β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde tespit edilen ara-yer atomları, tekli Ce sisteminde ara-yer atomlarının çoğunlukla *hegzagonal halkaların ortasında görülme* sonucu ile oldukça benzerlik göstermektedir. Bu sebeple, atomik seviyede EELS analizini kullanarak bu atomların Yb atomları olup olmadıklarını en azından Ce atomlarından elde edilecek Ce-$M_{5,4}$ (883 eV ve 901 eV) kenar sinyalleri ile göstermenin, yukarıda bahsedilen ilk senaryonun aydınlanmasında oldukça önemli bir rol oynayacağı düşünülmüştür. Bu amaç doğrultusunda atomik düzeyde gerçekleştirilen STEM-SI-EELS analizleri şekil 7.37 (a-d), şekil 7.38 (a-c) ve şekil 7.39 (a-e)'de verilmiştir.

Şekil 7.37 (a-d), şekil 7.38 (a-c) ve şekil 7.39 (a-e)'de atomik düzeyde gerçekleştirilen STEM-SI-EELS analizleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, hegzagonal halkaların içerisindeki ara-yer atomları net bir şekilde görülmesine rağmen, maalesef kimyasal bilgi sağlayacak Ce-$M_{5,4}$ (883 eV ve 901 eV) kenarlarına ait herhangi bir sinyal EEL spektrumlarında tespit edilememiştir.

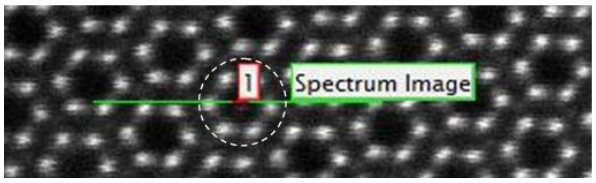


Şekil 7.37. **(a)** Alan spektrum görüntülemenin elde edildiği Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON'un UHR-STEM görüntüsü. Kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomu bulunmaktadır. **(b)** Analiz tamamlandıktan sonra elde edilen spektrum görüntüsü (SI). SI üzerinde 1 ile gösterilen kırmızı bölge; EELS analizinin bütün alan boyunca SI'dan çıkartılacağını ifade etmektedir. **(c)** SI tamamlandıktan sonra elde edilen ADF görüntüsü. Burada net bir şekilde görülen hegzagonal halkalar herhangi bir elektron demeti kayması olmadan analizin başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir. **(d)** şekil 7.37 (b)'de 1 ile gösterilen alandan elde edilen EEL spektrumu. Burada içerideki küçük EEL spektrumu 400–1000 eV arasının detaylandırılmış görüntüsüdür.

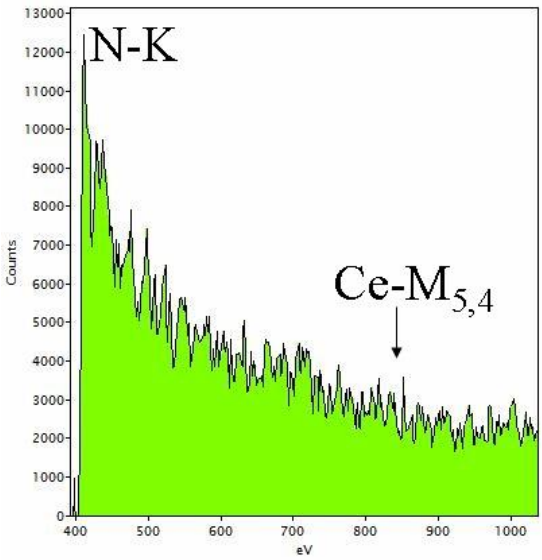
a-)



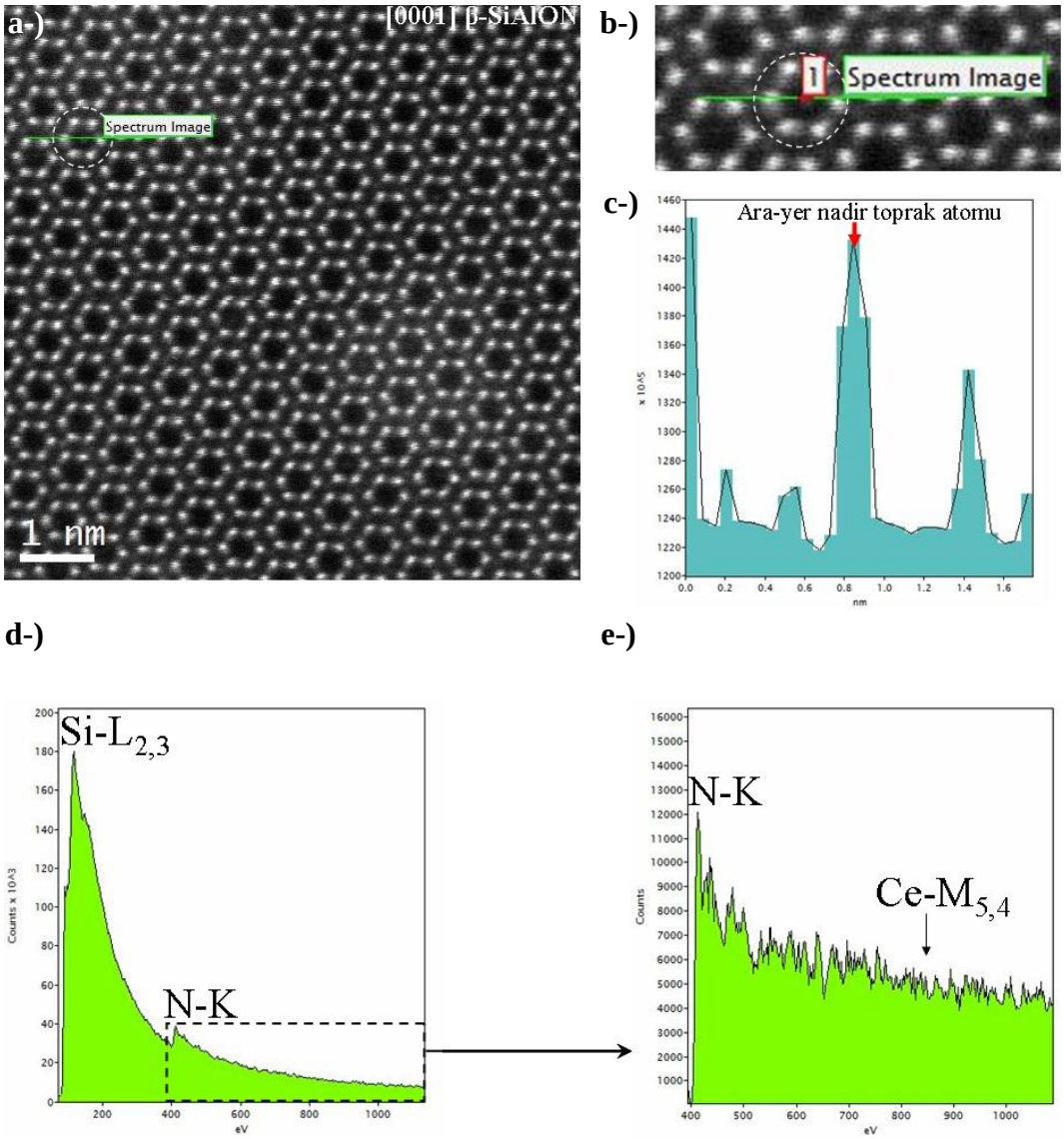
b-)



c-)



Şekil 7.38. (a) Çizgi spektrum görüntülemenin elde edildiği Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON'un UHR-STEM görüntüsü. Kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomu bulunmaktadır. **(b)** Spektrum görüntüleme (SI) üzerinde 1 ile gösterilen kırmızı bölge; EELS analizinin sadece hegzagonal halka içerisindeki ara-yer atomundan çıkartılacağını ifade etmektedir. **(c)** şekil 7.38 (b)'de 1 ile gösterilen ara-yer atomundan elde edilen EEL spektrumu. Burada 883 eV–901 eV arasında Ce-$M_{5,4}$ kenarına rastlanamamıştır.



Şekil 7.39. (a) Çizgi spektrum görüntülemenin elde edildiği Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON'un UHR-STEM görüntüsü. Kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomu bulunmaktadır. **(b)** Spektrum görüntüleme (SI) üzerinde 1 ile gösterilen kırmızı bölge; EELS analizinin sadece hegzagonal halka içerisindeki ara-yer atomundan çıkartılacağını ifade etmektedir. **(c)** SI tamamlandıktan sonra elde edilen ADF görüntü şiddet grafiği. Burada kırmızı ok ile gösterilen yüksek şiddetteki pik, hegzagonal halkanın ortasındaki ara-yer atomuna karşılık gelmektedir. **(d)** şekil 7.39 (b)'de 1 ile gösterilen ara-yer atomundan elde edilen EEL spektrumu. **(e)** şekil 7.39 (d)'deki EEL spektrumunun 400–1100 eV arasının detaylandırılmış görüntüsü. Burada 883 eV–901 eV arasında Ce-$M_{5,4}$ kenarına rastlanamamıştır.

Dolayısı ile elde edilen bu sonuç aşağıdaki gibi iki farklı şekilde yorumlanabilir.

1) Atomik düzeyde gerçekleştirilen 3 farklı EELS analizinde de hegzagonal halkaların ortasında bulunan ara-yer atomları Ce atomları olmadığından dolayı Ce-$M_{5,4}$ (883 eV ve 901 eV) kenarlarından sinyal toplanamamıştır.

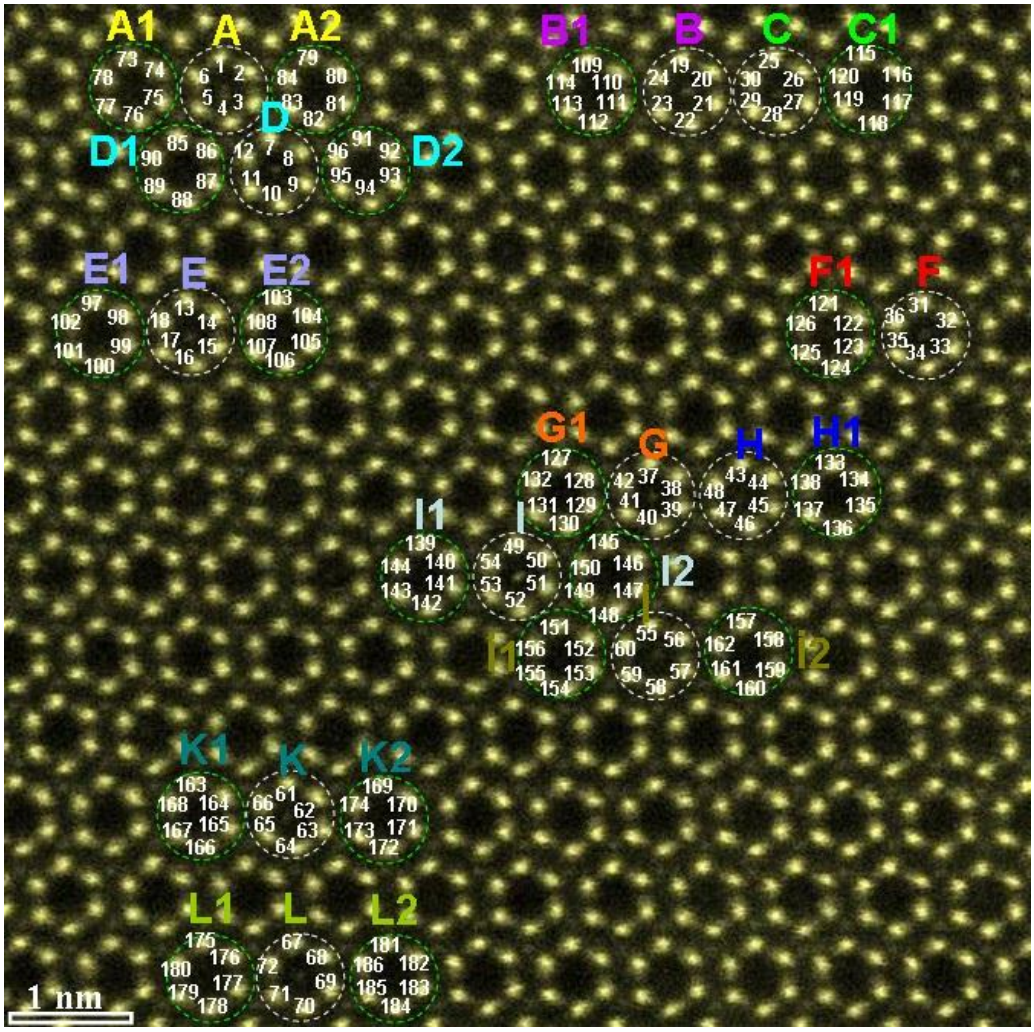
2) Bölüm 7.2.2'de sunulan tekli Ce sisteminde elde edilen sonuçlar referans alınarak, buradaki Yb-Ce sisteminde hegzagonal halkaların ortasında gözlemlenen ara-yer atomlarının tekli veya ikili Ce atomları olduğu düşünülürse (şekil 7.32), Ce-$M_{5,4}$ kenarlarına karşılık gelen 883 eV–901 eV gibi orta seviyedeki elektron enerji kaybı (EEL) değerlerinde *tek atom hassasiyetinde kimyasal veri* elde edilememektedir.

Buradan hareketle, bu tez çalışmasında mikroskobinin en üst sınırları zorlanmış olmasına rağmen Yb-Ce sisteminde β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde oldukça fazla sayıda tespit edilen ara-yer atomlarının bir kısmının Yb atomları olup olmadığına kimyasal olarak karar verebilmenin günümüzün şartları ile mümkün olmadığı açıkça söylenebilmektedir.

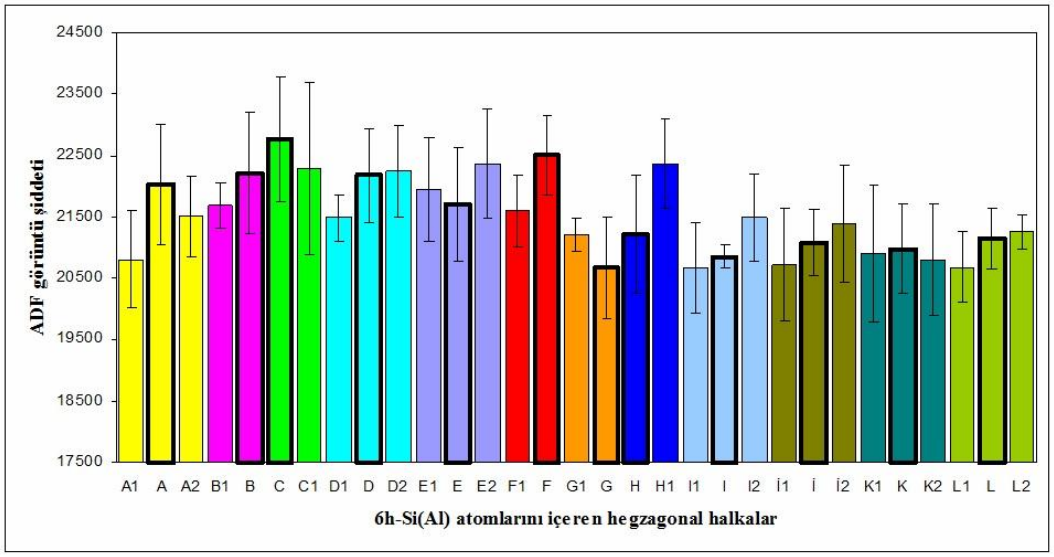
Bu noktada, neden Yb-Ce sisteminde hegzagonal halkaların içerisinde çok daha fazla sayıda ara-yer atomlarının gözlemlendiği sorusuna yanıt olarak bir diğer senaryo üzerinde tartışılabilir.

Bu *ikinci senaryoda*, tekli katyon sistemindeki Yb ve Ce'un β-SiAlON kristal yapısı içerisindeki davranışları göz önüne alındığında, her iki katyonunda Yb-Ce ikili katyon sisteminde β-SiAlON kristal yapısı içerisine girmek istemesi, 6h-Si(Al) ve 6h-N(O) atomları tarafından oluşturulan hegzagonal halkalarda tahmin edilenden çok daha fazla bir yük dengesizliğinin oluşmasına neden olmuş olabilir. Bunun sonucu olarak, bu yük dengesizliğinin Ce ve Yb atomları tarafından eşitlenmek istenmesi, beraberinde bu atomların hegzagonal halkaların içerisinde çok daha fazla görülmesi ile sonuçlanmış olabilir. Bu öngörünün doğruluğunu analiz edebilmek için şekil 7.32'(a) daki UHR-STEM görüntüsünde ara-yer atomlarının gözlemlendiği ve bunlara komşu olan ara-yer atomlarının

gözlemlenmediği 31 adet hegzagonal halkayı oluşturan toplam 186 adet 6h-Si(Al) kolonlarından ADF görüntü şiddet analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu analiz doğrultusundaki elde edilen veriler şekil 7.40 ve şekil 7.41'de ayrıca gösterilmiştir.



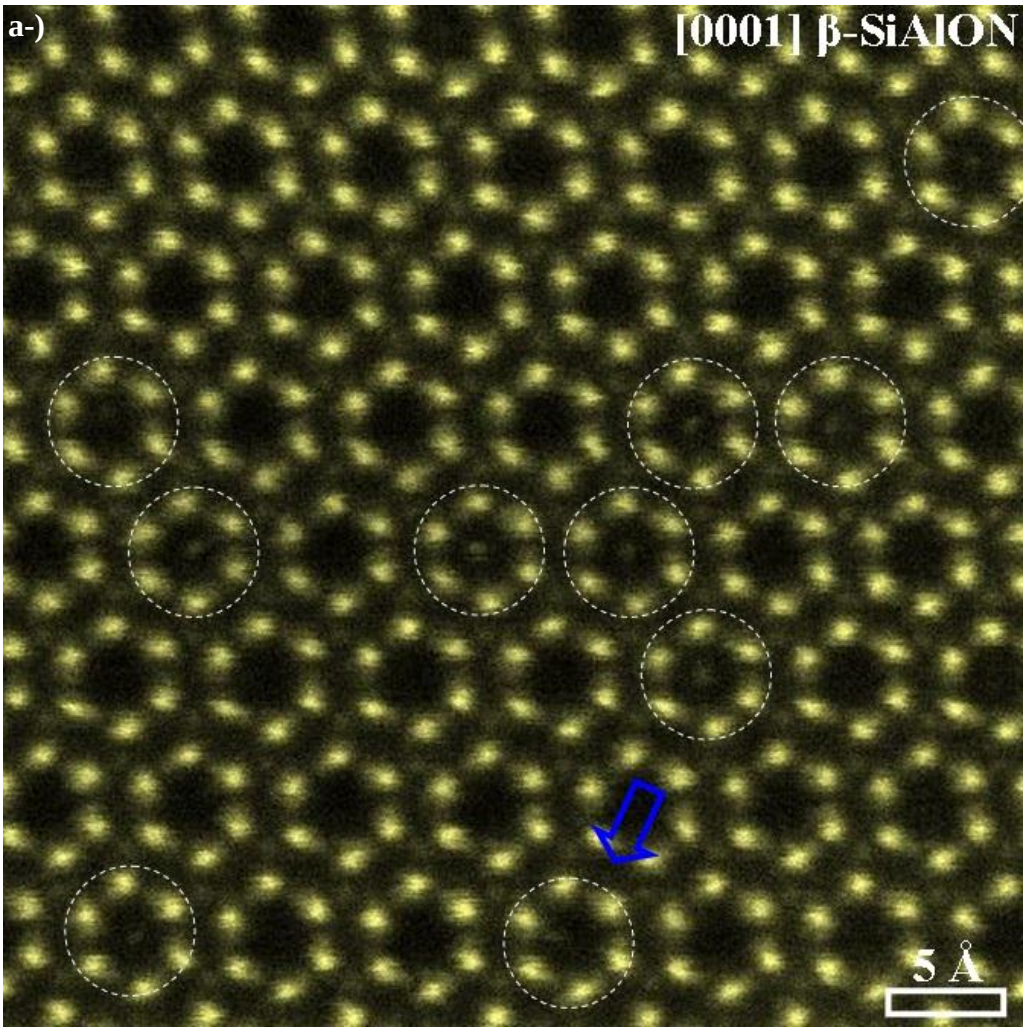
Şekil 7.40. Şekil 7.32'(a) daki UHR-STEM görüntüsünde ara-yer atomlarının gözlemlendiği ve bunlara komşu olan ara-yer atomlarının gözlemlenmediği 31 adet hegzagonal halkayı oluşturan toplam 186 adet 6h-Si(Al) sitelerinin pozisyonlarının ADF görüntü şiddet analizi için numaralandırılıp sonrasında ilgili halkaların harfler ile gösterilmesi. Burada A, B, C, D, E, F, G, I, İ, K ve L harfleri ile gösterilen hegzagonal halkalar içerisinde ara-yer atomları gözlemlenmiştir. Diğer komşu A1, A2, B1, C1, D1, D2, E1, E2, F1, G1, H1, I1, I2, İ1, İ2, K1, K2, L1 ve L2 harfleri ile gösterilen hegzagonal halkalar ise ara-yer atomları içermemektedir.



Şekil 7.41. Şekil 7.40'daki UHR-STEM görüntüsünde ara-yer atomlarının gözlemlendiği ve bunlara komşu olan ara-yer atomlarının gözlemlenmediği 31 adet hegzagonal halkayı oluşturan toplam 186 adet 6h-Si(Al) sitelerinden elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları. Burada A, B, C, D, E, F, G, I, İ, K ve L harfleri; ara-yer atomlarının gözlemlendiği hegzagonları oluşturan 6h-Si(Al) atomlarından elde edilen ADF görüntü şiddetlerini göstermektedir. Diğer A1, A2, B1, C1, D1, D2, E1, E2, F1, G1, H1, I1, I2, İ1, İ2, K1, K2, L1 ve L2 harfleri; ara-yer atomlarının gözlemlenmediği komşu hegzagonları oluşturan 6h-Si(Al) atomlarından elde edilen ADF görüntü şiddetlerine karşılık gelmektedir.

Şekil 7.40 ve şekil 7.41'deki veriler birlikte değerlendirildiğinde, sırasıyla A1-A, A-A2, B1-B, D1-D, E-E2, F1-F, H-H1, I-I2, İ-İ2, K1-K ve L1-L hegzagonal halkalarının ADF görüntü şiddetlerinde önemli sayılabilecek bir farklılığın olduğu net bir şekilde görülebilmektedir. Konuyu daha detaylı bir şekilde incelediğimizde ise örneğin; ara-yer atomlarının gözlemlendiği A hegzagonlarının ADF görüntü şiddetinin, ara-yer atomlarının bulunmadığı A1 ve A2 hegzagonlarının ADF görüntü şiddetlerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Buna göre elde edilen bu sonuç, şekil 7.40'de harfler ile gösterilen hegzagonların homojen bir yük dengesine sahip olmaksızın β-SiAlON kristal yapısı içerisinde dağıldıkları şeklinde yorumlanabilir. Dolayısı ile şekil 7.41'deki ADF görüntü şiddet analizi yardımıyla hegzagonlar arasındaki tespit edilen bu dengesizlik, Yb-Ce sisteminde β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde çok sayıda tespit edilen ara-yer atomlarının temel nedeni olabilir.

Tek katyon Yb ve Ce katkılı β-SiAlON sisteminde elde edilen sonuçlar tekrar göz önüne alındığında, Yb ve Ce atomlarının her ikisinin de β-SiAlON kristal yapısında iki hegzagonal halkanın arasında kalan ara-yer boşluklarına yerleştikleri görülmüştür. Benzer bir durumun Yb-Ce ikili katyon sisteminde de olup olmadığını araştırmak amacı ile elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüleri şekil 7.42 (a ve b)'de sunulmuştur.



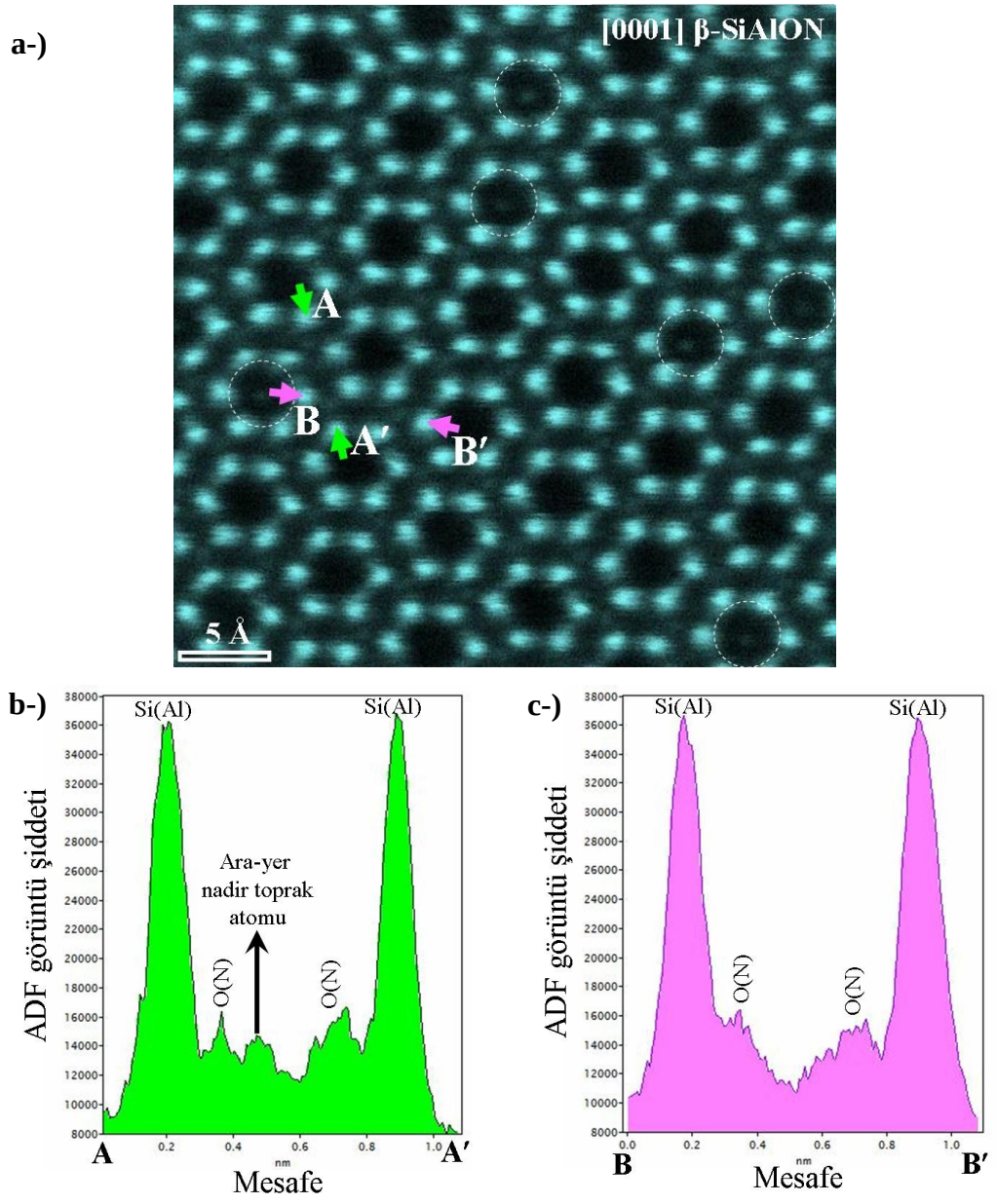
Şekil 7.42. (a) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisindeki (kesik çizgili daireler ile işaretlenen bölgeler) ve iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda (mavi ok ile işaretlenen bölge) ara-yer atomlarının atomik-ölçekte gösterilmesi.



Şekil 7.42. (Devamı) (b) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisindeki (kesik çizgili daireler ile işaretlenen bölgeler) ve iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda (siyah ok ile işaretlenen bölge) ara-yer atomlarının atomik-ölçekte gösterilmesi. Şekil 7.42 (b), β-SiAlON kristal yapısındaki ara-yer atomlarını daha belirgin bir şekilde gösterebilmek amacı ile şekil 7.42 (a)'nın üzerinde orijinal veriler korunarak görsel modifikasyon yapılmış halidir.

Şekil 7.42 (a ve b)'de yaklaşık 5 x 5 nm^2'lik bir alandaki UHR-STEM ADF görüntüleri incelendiğinde, Yb-Ce ikili katyon sisteminde β-SiAlON kristal yapısındaki ara-yer atomlarının 10 adet hegzagonal halkanın içerisine yerleştikleri tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, Yb-Ce ikili katyon sisteminde ara-yer atomlarının tek katyon Ce sistemine göre çok daha fazla miktarda hegzagonal halkaların içerisinde yer aldığı sonucunu ayrıca teyit etmektedir. Bununla birlikte, ok ile gösterilen iki hegzagonal halka arasında kalan bölgede ise ara-yer

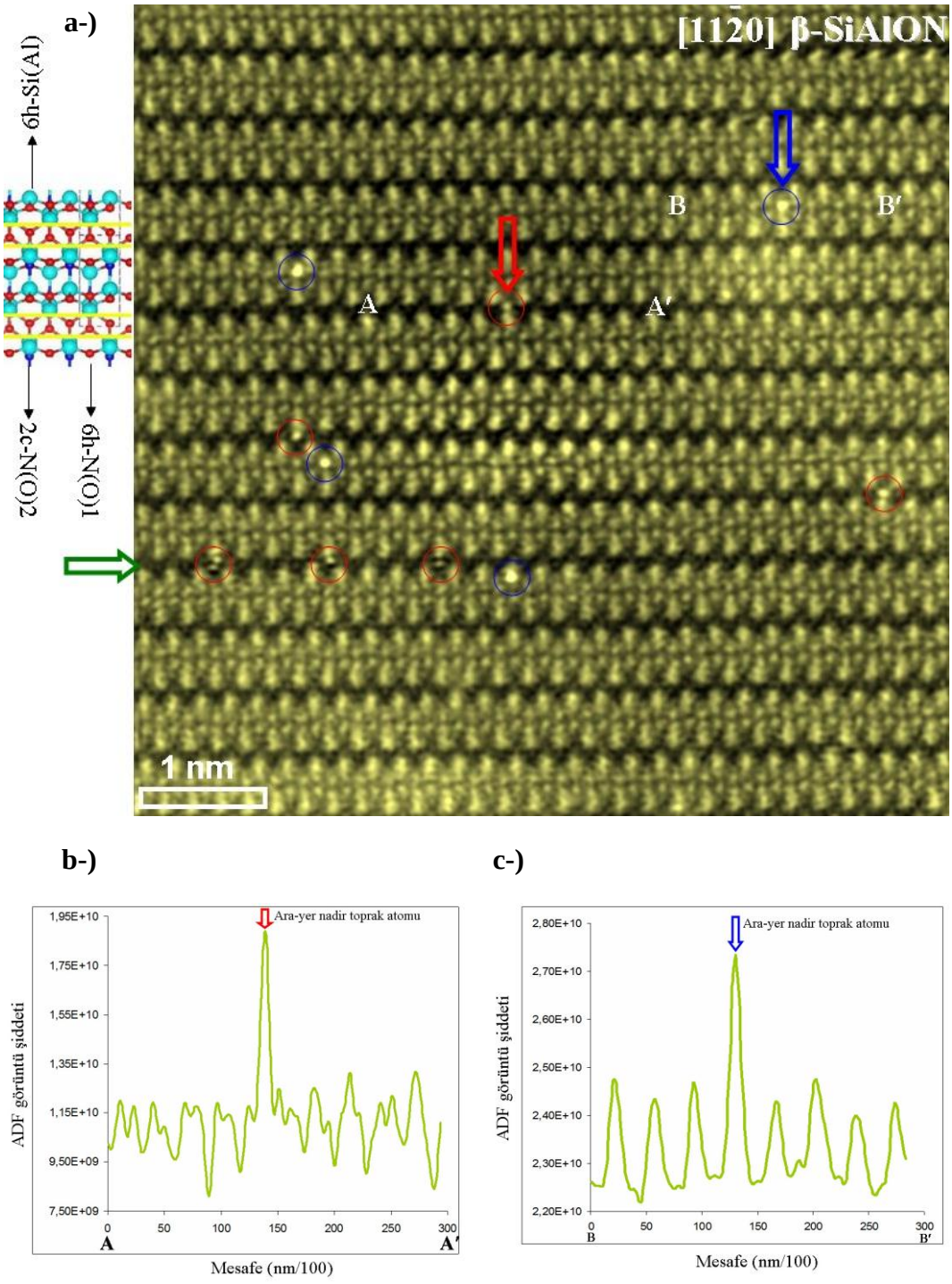
atomlarının varlığı net bir şekilde görülebilmektedir. Yinede bu gözlemin tekrarlanabilirliğini doğrulamak için aynı β-SiAlON tanesinin farklı bölgesinden elde dilen UHR-STEM ve ADF görüntü şiddet analizleri ayrıca şekil 7.43 (a-c)'de verilmiştir.



Şekil 7.43. **(a)** Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısının UHR-STEM HAADF görüntüsü, **(b)** AA′ ve **(c)** BB′ doğrularından elde edilen ADF görüntü şiddet analiz sonuçları. Kesikli çizgi ile daire içine alınmış bölgeler, hegzagonal halkalar içerisindeki ara-yer atomlarına karşılık gelmektedir.

Şekil 7.43 (a-c) birlikte değerlendirildiğinde, öncelikle 6 adet hegzagonal halkanın içerisinde tespit edilen ara-yer atomlarının çokluğu dikkati çekmektedir. Bununla birlikte AA′ doğrusunun geçtiği iki hegzagonal halka arasındaki boşlukta ara-yer atomumun bulunduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Ayrıca AA′ doğrusu üzerinde bulunan atomlardan elde edilen ADF görüntü şiddet analizine bakıldığında ise 2c-N(O)2 atomik kolonlarından yaklaşık 1,5 ± 0,02 Å uzaklıkta ara-yer atomlarına karşılık gelen bir şiddet artışının gözlemlendiği tespit edilmiştir (şekil 7.43 (b)). Oysaki AA′ doğrusu ile kristallografik olarak aynı olan BB′ doğrusu üzerinde bulunan atomlardan elde edilen ADF görüntü şiddet analizinde ise ara-yer atomlarının varlığına rastlanmamıştır (şekil 7.43 (c)). Dolayısı ile bu sonuç, Yb-Ce ikili katyon sisteminde β-SiAlON kristal yapısının iki hegzagonal halkası arasında kalan boşluklara da ara-yer atomlarının yerleştiğini göstermektedir. Fakat Yb-Ce ikili katyon sisteminde elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüleri (şekil 7.32 (a-b) ve şekil 7.42), tek katyon Yb ve Ce sistemindeki (şekil 7.9 ve şekil 7.22) benzer görüntüler ile karşılaştırıldığında, Yb-Ce ikili katyon sisteminde β-SiAlON kristal yapısının iki hegzagonal halkası arasında kalan ara-yer atomlarının hem pozisyonel hem de sayısal olarak görülebilme olasılıklarının daha zor oldukları dikkati çekmektedir. Bu durum incelenen β-SiAlON tanesinin kalınlığına bağlı olarak, belki de kristal yapının daha iç kısımlarında bulunan ara-yer atomlarının odak dışı olmasından dolayı görülememeleri ile açıklanabilir.

Bu nedenle, özellikle bu numunede β-SiAlON'un [0001] yönündeki düşük indeks zon ekseninden farklı olarak, [11-20] yönündeki başka bir düşük indeks zon ekseni Z-kontrast görüntüleme tekniği [88] kullanılarak literatürde ilk kez bu tez çalışması ile atomik-ölçekte gösterilmiştir. Şekil 7.44 (a)'da Yb-Ce ikili katyon sisteminde [11-20] yönünde β-SiAlON kristal yapısını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü verilmiştir. Şekil 7.44 (b) ve (c)'de ise sırasıyla AA′ ve BB′ noktaları boyunca geçen bir doğru üzerinde bulunan atomlardan elde edilen ADF görüntü şiddet analizi sonuçları sunulmuştur.



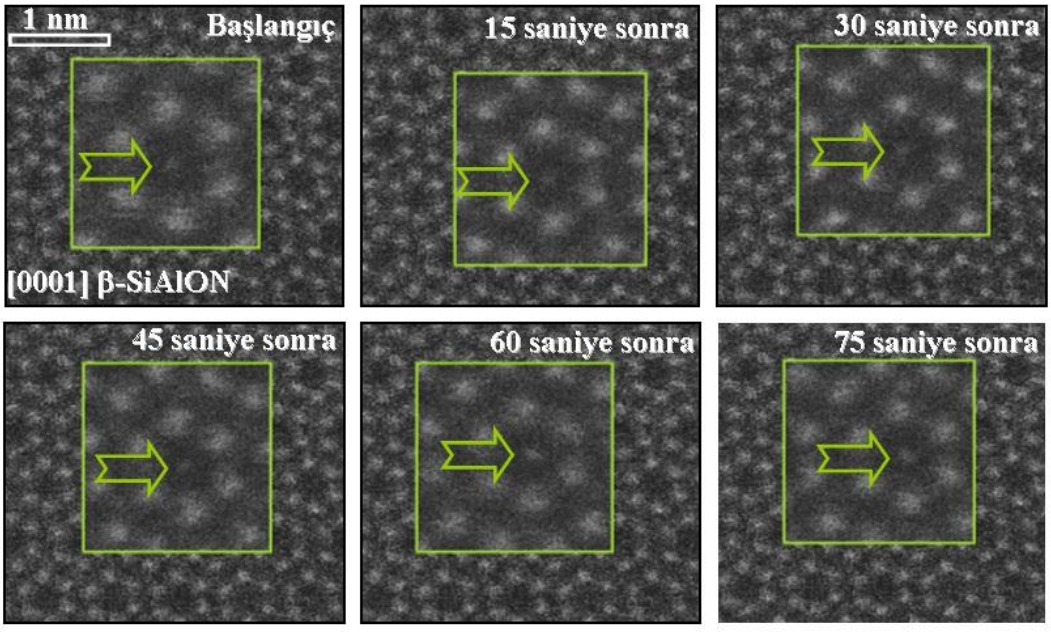
Şekil 7.44. (a) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [11-20] yönünde β-SiAlON kristal yapısını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü (β-SiAlON'un [11-20] yönündeki model görüntüsü ayrıca sol üst tarafta gösterilmiştir), **(b)** AA′ ve **(c)** BB′ noktaları boyunca geçen bir doğru üzerinde bulunan atomlardan elde edilen ADF görüntü şiddet analizi sonuçları.

Şekil 7.44 (a)'da gösterilen β-SiAlON'un model kristal yapısı ve deneysel olarak [11-20] yönünde kaydedilen UHR-STEM HAADF görüntüsü birlikte değerlendirildiğinde, sırasıyla Si(Al) ve N(O) atom kolonlarına karşılık gelen büyük ve küçük spotların bir dizi halinde sıralandıkları net bir şekilde görülebilmektedir. Ayrıca çok daha ilginç bir şekilde, şekil 7.44 (a)'da kırmızı ve mavi renkli daireler içerisine alınmış kristallografik olarak birbirinden farklı olan atomik siteler dikkatlice incelendiğinde, ara-yer atomlarının bu bölgelerdeki varlığı açıkça gözlemlenebilmektedir. Daha şaşırtıcı olanı ise mavi renkli dairelerde bulunan ara-yer atomlarının şiddetlerinin kırmızı renkli daireler içerisindeki ara-yer atomlarının şiddetlerinden daha fazla olduğunun gözle bile fark edilebilir olmasıdır. Bu görsel sonuç ayrıca şekil 7.44 (a)'da kırmızı ve mavi renkli oklar ile gösterilen ara-yer atomlarından sırasıyla AA′ ve BB′ noktaları boyunca elde edilen ADF görüntü şiddet analizleri ile de doğrulanmıştır (şekil 7.44 (b) ve (c)).

Bu noktada Yb (Z:70) ve Ce (Z:58)'un atom numaraları arasındaki farklılık göz önüne alındığında, şekil 7.44 (a)'daki UHR-STEM Z-kontrast görüntüsündeki mavi renkli daireler içerisinde daha parlak olarak görülen ara-yer atomlarının Yb atomları olması oldukça muhtemeldir. Bununla birlikte, parlak olarak görülen ara-yer atomlarının pozisyonları [11-20] yönündeki model kristal yapı ile karşılaştırıldığında, projeksiyonda bu ara-yer atomlarının 2c-N(O)2 atomik sitelerinin hemen üzerinde bulundukları görülebilmektedir. Elde edilen bu sonuç, Yb-katkılı β-SiAlON kristal yapısının [0001] zon ekseni boyunca kaydedilen UHR-STEM görüntülerinde (şekil 7.3 ve şekil 7.8), Yb ara-yer atomlarının 2c-N(O)2 atomik sitelerinin yakınında tespit edilmesi sonucu ile de oldukça uyumludur. Daha ötesinde, şekil 7.44 (a)'daki UHR-STEM görüntüsünde yeşil ile gösterilen ok boyunca kırmızı daireler içerisinde sıralanmış düşük şiddetli ara-yer atomlarının kristallografik pozisyonları, [0001] yönünde Ce katkılı β-SiAlON'un hegzagonal halkaları içerisinde gözlemlenen ara-yer atomlarının pozisyonları ile de tamamen özdeştir (şekil 7.18 ve şekil 7.25). Bu durumda, özellikle Yb-Ce sisteminde [0001] β-SiAlON kristal yapısında yan yana bulunan birçok hegzagonal halka içerisinde gözlemlenen ara-yer atomları (şekil 7.32 (a-b) ve şekil 7.42 (a-b)) Ce atomları olabilir. Her ne kadar bu öngörülerin ileride tek

atom hassasiyetinde gerçekleştirilecek bir atomik düzeyde EELS analizi ile kanıtlanması gerektiği bilinse de, yinede Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] yönünden farklı bir kristallografik yönde ([11-20]) elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsünün özellikle ara-yer Yb atomlarının β-SiAlON kristal yapısı içerisindeki özel pozisyonlarını belirlemek için ortaya konulan çalışmalarda oldukça faydalı olduğu söylenebilir.

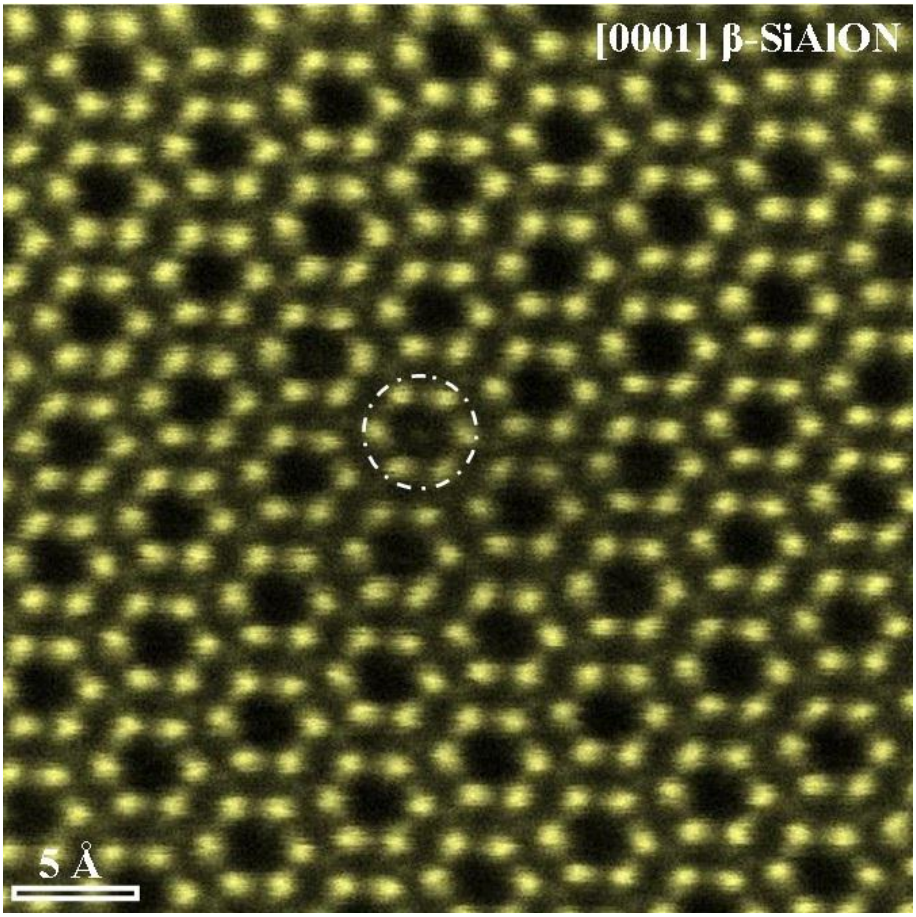
Bu tez çalışmasında bir diğer önemli nokta olarak, Yb-Ce ikili katyon sisteminde β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde tespit edilen ara-yer atomlarının gerçekte yüzey atomları olup olmadıklarının incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda ara-yer atomlarının kararlılığını belirlemek için [0001] β-SiAlON'dan 200 kV elektron demeti altında zamana bağlı olarak elde edilen ardışık UHR-STEM HAADF görüntüleri şekil 7.45'de sunulmuştur.



Şekil 7.45. Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON'dan 200 kV elektron demeti altında zamana bağlı olarak elde edilen ardışık UHR-STEM HAADF görüntüleri. Ok ile gösterilen noktada hegzagonal halkalar içerisindeki ara-yer atomları net bir şekilde görülebilmektedir.

Şekil 7.45'de zamana bağlı olarak elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüleri incelendiğinde, 200 kV elektron demeti altında ok ile gösterilen

noktalarda, ara-yer atomlarının 75 saniye sonra bile [0001] β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde kararlı olarak durdukları görülebilmektedir. Bu sonuç, ara-yer atomlarının [0001] β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkalarında yüzeysel olarak bulunmadıkları anlamına gelmektedir. Bu konu ile ilgili olarak atomik düzeydeki bir diğer delil ise gerçekleştirilen EELS analizi sonrasında elde edilmiştir. Buna göre, şekil 7.46'daki UHR-STEM HAADF görüntüsünde, EELS analizi sonrasında yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan odaklanmış STEM elektron demetinin numune üzerinde yapmış olduğu hasar görülebilmektedir.



Şekil 7.46. STEM modunda EELS analizi sonrasında Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON'dan elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü. Kesikli çizgi ile gösterilen hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomu bulunmaktadır.

Şekil 7.46 dikkatli bir şekilde incelendiğinde bu hasar, kesikli çizgi ile gösterilen hegzagonal halkanın etrafındaki bölgenin resimdeki diğer hegzagonal

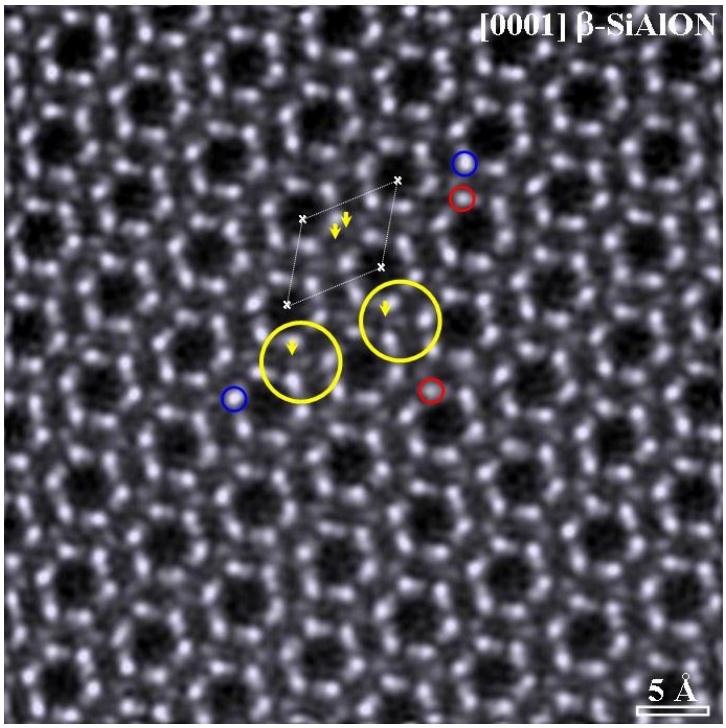
halkaları içeren bölgelere göre daha koyu olarak görülmesi ile fark edilebilmektedir. Burada daha ilginç olan nokta ise kesikli çizgi ile gösterilen hegzagonal halka içerisindeki ara-yer atomunun yüksek elektron yoğunluğuna sahip odaklanmış STEM elektron demeti altında 5 sn EELS analizi sonrasında bile görülebilmesi bu atomun yüzey atomu olmadığını kanıtlamaktadır.

7.2.4. Fe ve Cr katkılı β-SiAlON

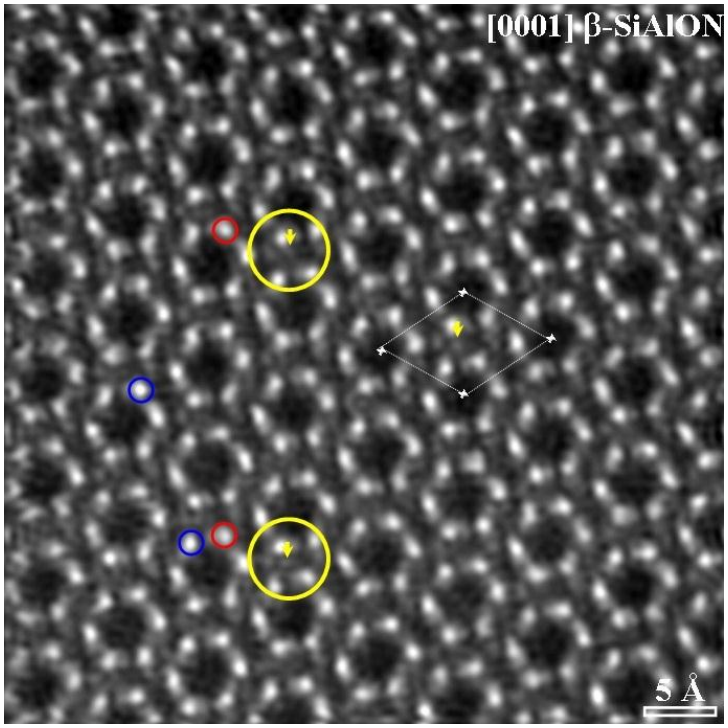
Yurdakul ve Turan [100] tarafından yapılan bir çalışmada ve ayrıca bu tez çalışmasının dördüncü bölümünde, Fe ve Cr gibi geçiş metal elementlerinin β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebilecekleri literatürde ilk kez EDXS ve EELS gibi analitik TEM teknikleri kullanılarak mikro ölçekte detaylı bir şekilde gösterilmiştir. Ancak bu noktada cevaplanması gereken en önemli soru, geçiş metal elementlerinin nasıl ve hangi özel pozisyonlarda β-SiAlON'un kristal yapısı içerisine girdiğidir. Bu tez çalışmasında, Yb, Ce ve Yb-Ce nadir toprak elementleri ile oluşturulan tekli ve ikili katyon sistemlerinde elde edilen atomik ölçekteki UHR-STEM sonuçları göz önüne alındığında, Fe ve Cr geçiş metal elementlerinin β-SiAlON kristal yapısının hem hegzagonal halkaları içerisine hem de iki hegzagonal halka arasındaki boşluklara *ara-yer atomları* olarak girebileceği düşünülebilir. Bununla birlikte, Fe ve Cr geçiş metal elementlerinin birçok bileşiğin [171–175] kristal yapısında $Fe(O,N)_4$ ve $Cr(O,N)_4$ gibi kendi yapısal tetrahedral birimlerini oluşturduğu bilinmektedir. Bu noktada basitçe β-SiAlON'un kristal yapısının (Si, Al) $(O, N)_4$ tetrahedralarından oluştuğu düşünüldüğünde, farklı bir senaryo olarak Fe ve Cr geçiş metal atomlarının tetrahedral birimlerde (Si, Al, M=Fe, Cr) $(O, N)_4$ *yer-alan atomlar* şeklinde bulunmasının da muhtemel olduğu söylenebilir.

Bu öngörüleri atomik düzeyde aydınlığa kavuşturmak için Fe ve Cr gibi geçiş metal element safsızlıklarını içeren β-Si_3N_4'den üretilmiş α/β-SiAlON seramikleri küresel mercek hatası düzeltme sistemine sahip STEM ile incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüleri şekil 7.47 (a-b)'de sunulmuştur.

a-)



b-)



Şekil 7.47. (a-b) Fe ve Cr geçiş metal element safsızlıkları içeren [0001] β-SiAlON tanesinden elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü. Burada görüntü üzerinde işaretlenmiş paralel kenar bir β-SiAlON birim hücresini göstermektedir. Ayrıca bu görüntü, ham UHR-STEM görüntüsünün FFT (Fast Fourier Transform) paternine dairesel maskeleme uygulanarak elde edilen yeni filtrelenmiş FFT paterninin IFFT (Inverse Fast Fourier Transform)'si alınarak oluşturulmuştur.

Şekil 7.47 (a-b)'deki UHR-STEM HAADF görüntüleri incelendiğinde, ilk bakışta β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkalarını oluşturan 6h-Si(Al) atomik sitelerindeki atomlardan bazılarının aynı pozisyondaki diğer atomlara göre oldukça parlak olduğu dikkati çekmektedir. Örneğin, özellikle mavi halkalar içerisindeki atomların kırmızı halkalar içerisindeki atomlara göre daha parlak olduğu net bir şekilde görülebilmektedir. Bu noktada, 6h-Si(Al) sitelerinde parlak olarak görülen bu atomların, Si(Al) atomları ile yer değiştiren Fe(Cr) *yer-alan atomları* olabileceği söylenebilir. Çünkü Fe (Z:26) ve Cr (Z:24)'un atom numaraları Si (Z:14) ve Al (Z:13)'un atom numaralarından daha büyük olduğu için Z-kontrast STEM görüntülemede [88] ağır geçiş metal element atomlarının teorik olarak daha şiddetli olarak görülmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, çok daha şaşırtıcı bir şekilde Yb, Ce ve Yb-Ce nadir toprak element sistemlerinde gözlemlendiği gibi burada da, sarı renkli daireler ve paralelkenar ile gösterilen β-SiAlON birim hücresi içerisindeki okların bulunduğu iki hegzagonal halka arasında kalan bölgelerde ara-yer atomları açıkça görülebilmektedir. Bu noktada, Fe(Cr) atomlarının β-SiAlON kristal yapısının iki hegzagonal halkası arasında kalan boşluklara ayrıca *ara-yer atomları* olarak ta yerleşebileceği söylenebilir. Daha ötesinde nadir toprak element oksitleri katkılı Yb, Ce ve Yb-Ce tekli ve ikili katyon sistemlerinden tamamen farklı bir kompozisyondaki bu sistemde de ara-yer atomlarının β-SiAlON'un hegzagonal halkaları arasındaki boşluklarda gözlemlenmiş olması, β-SiAlON'un kendi birim hücresine doğru ilave bir katyon absorplama kapasitesine sahip olduğunun *kesin bir kanıtı* olarak gösterilebilir. Ancak bu noktada cevaplanması gereken soru, β-SiAlON birim hücresi içerisinde gözlemlenen bu ara-yer atomlarının gerçekten Fe(Cr) atomları olup olmadığıdır. Eğer bu tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde nadir toprak element katkılı tekli katyon Yb ve Ce sistemleri atomik düzeyde incelenmemiş olsaydı, β-SiAlON birim hücresi içerinde gözlemlenen bu ara-yer atomlarının Fe(Cr) atomları oldukları açıkça söylenebilirdi. Fakat şimdi, Yb ve Ce gibi nadir toprak element atomlarının β-SiAlON birim hücresi içerisinde bulundukları şüphesiz bir şekilde bilinmektedir [158]. Bu nedenle, Fe ve Cr geçiş metal elementleri içeren bu sistemde sinterleme ilavesi olarak ayrıca itriyum (Y), samaryum (Sm) ve kalsiyum (Ca) üçlü katyon (Y-Sm-Ca) sistemi kullanıldığından dolayı, şekil 7.47

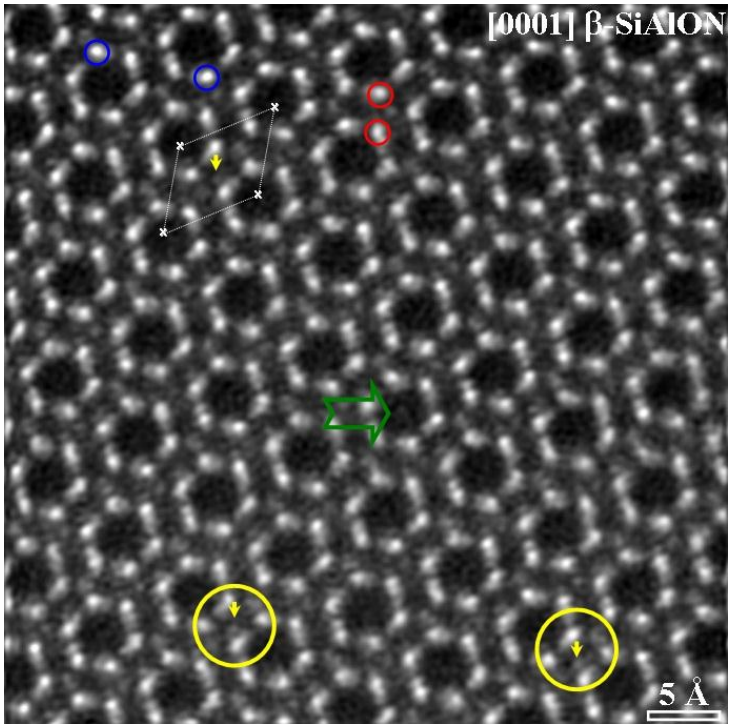
(a-b)'de β-SiAlON kristal yapısının iki hegzagonal halkası arasında gözlemlenen ara-yer atomları, Fe(Cr) atomları olabileceği gibi aynı zamanda Y, Sm veya Ca atomlarından her hangi birisi de olabilir. Nitekim Ca ve Y'un β-SiAlON kristal yapısına girebilecekleri, daha önce yapılan bazı mikroskobik olmayan çalışmalarda [82,154] doğrudan veya dolaylı olarak bahsedilmektedir. Ancak şimdiye kadar literatürde Sm'un β-SiAlON kristal yapısında bulunabileceğini anlatan herhangi bir teorik ve/veya deneysel çalışmaya rastlanmamıştır. Bu noktada basit bir şekilde oksidasyon durumunun bir fonksiyonu olarak Sm'un iyonik yarıçapının β-SiAlON birim hücresi içerisine girdiği kesinlikle bilinen Yb ve Ce'un iyonik yarıçapları ile karşılaştırıldığında (çizelge 7.4), Sm^{+2}'nin iyonik yarıçapının Yb^{+2} ve Ce^{+3}'e göre % 20 daha fazla olduğu görülebilmektedir. Daha ötesinde, Sm^{+3}'ün iyonik yarıçapı ise nümerik olarak Ce^{+3} ile Yb^{+3} arasında bir değerde yer almaktadır. Bununla birlikte çok daha ilginç bir şekilde, Sm'un oksijen ve azot ile arasındaki bağ uzunlukları (Sm–O:2,49 Å [176], Sm–N:2,52 Å [177]), β-SiAlON birim hücresi içerisindeki Ce atomlarının oksijen ve azot ile yapabilecekleri bağ uzunlukları ile (Ce–O:2,43 Å, Ce–N:2,51 Å) oldukça benzerlik göstermektedir. Buna göre, Sm atomlarının β-SiAlON'un iki hegzagonal halkası arasında ve/veya β-SiAlON kristal yapısını oluşturan hegzagonal halkaların içerisinde de bulunabileceği söylenebilir.

Çizelge 7.4. Sm, Yb, Ce, Ca ve Y elementlerinin altılı koordinasyonda değerliklerine bağlı olarak değişen iyonik yarıçapları [96].

İyon	**Sm^{+2}**	Yb^{+2}	Ca^{+2}	Ce^{+3}	**Sm^{+3}**	Y^{+3}	Yb^{+3}	Ce^{+4}
İyonik Yarıçap (Å) (Koordinasyon Numarası=6)	**1,22**	1,02	1,00	1,01	**0,958**	0,900	0,868	0,87

Şekil 7.47 (a-b)'deki UHR-STEM HAADF görüntülerinde ilginç olan bir diğer önemli nokta ise β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkaları içerisinde herhangi bir ara-yer atomunun Yb, Ce ve Yb-Ce sistemindeki gibi belirgin bir

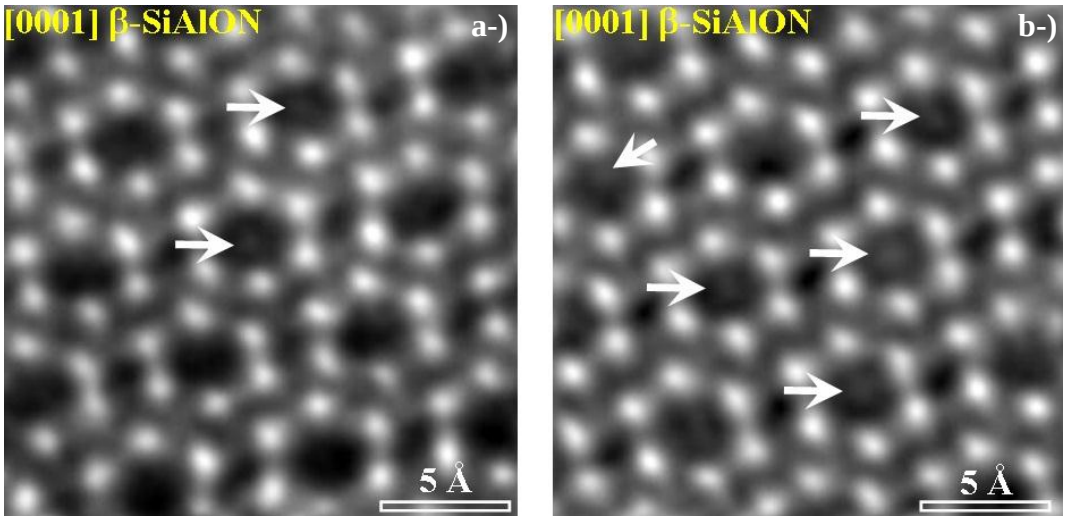
şekilde gözlemlenmemiş olmasıdır. Dolayısı ile elde edilen bu ilk atomik düzeydeki veriler, Fe(Cr) atomlarının ara-yer atomları olarak β-SiAlON kristal yapısını oluşturan hegzagonal halkaların içerisinde bulunmayı tercih etmediği şeklinde yorumlanabilir. Ancak bu sonucu doğrulayabilmek için daha detaylı analizlerin yapılması gerekmektedir. Dolayısı ile bu amaç doğrultusunda [0001] β-SiAlON tanesinin farklı bir bölgesinden kaydedilen UHR-STEM HAADF görüntüsü şekil 7.48'de verilmiştir.



Şekil 7.48. Fe ve Cr geçiş metal element safsızlıkları içeren [0001] β-SiAlON tanesinin farklı bir bölgesinden elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü. Burada görüntü üzerinde işaretlenmiş paralel kenar bir β-SiAlON birim hücresini göstermektedir. Ayrıca bu görüntü, ham UHR-STEM görüntüsünün FFT (Fast Fourier Transform) paternine dairesel maskeleme uygulanarak elde edilen yeni filtrelenmiş FFT paterninin IFFT (Inverse Fast Fourier Transform)'si alınarak oluşturulmuştur.

Şekil 7.48'deki UHR-STEM HAADF görüntüsü incelendiğinde, bir önceki atomik düzeydeki sonuçlarla uyumlu olarak burada da, öncelikle mavi halkalar içerisindeki bazı 6h-Si(Al) atomik sitelerinin, kristallografik olarak aynı olan kırmızı halkalar ile gösterilmiş atomik kolonlara göre oldukça parlak olduğu

dikkati çekmektedir. Ayrıca özellikle sarı renkli halkalar ve paralelkenar ile gösterilen β-SiAlON birim hücresi içerisindeki okların bulunduğu iki hegzagonal halka arasında kalan bölgede ise ilave atomların bulunduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Bununla birlikte buradaki en önemli nokta, diğer hegzagonal halkalar ile kıyaslandığında, yeşil ok ile gösterilen hegzagonal halka içerisinde ara-yer atomunun izine işaret eden ekstra bir piksel kümesinin varlığına rastlanılmasıdır. Elde edilen bu sonuç ile şimdi Fe(Cr) atomlarının ara-yer atomları olarak β-SiAlON kristal yapısını oluşturan hegzagonal halkaların içerisinde de bulunabileceği söylenebilir. Ancak bu tip bir ara-yer atomunun şekil 7.48'de yaklaşık ≅ 5 x 5 nm^2'lik bir alandaki [0001] β-SiAlON tanesinin yalnızca tek bir hegzagonal halkası içerisinde gözlemlenmesinden dolayı, ortaya konulan bu öngörünün başka verilerle de desteklenmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu sebeple, şekil 7.49 (a-b)'de başka bir [0001] β-SiAlON tanesinin farklı bölgelerinden kaydedilen UHR-STEM HAADF görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7.49. (a-b) Fe ve Cr geçiş metal element safsızlıkları içeren [0001] β-SiAlON tanesinde hegzagonal halkalar içerisinde ara-yer atomlarını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüleri. Burada ara-yer atomlarını daha belirgin hale getirmek için ham görüntüye herhangi bir veri kaybı ve/veya veri eklemesi olmaksızın maksimum entropi ters evrişim [156] görüntü analiz tekniği uygulanmıştır.

Şekil 7.49 (a-b)'deki UHR-STEM HAADF görüntüleri incelendiğinde, çok şaşırtıcı bir şekilde, beyaz oklar ile gösterilen birçok hegzagonal halka

içerisinde ara-yer atomları şüphesiz bir şekilde görülebilmektedir. Dolayısı ile artık Fe(Cr) atomlarının ara-yer atomları olarak ta β-SiAlON kristal yapısını oluşturan hegzagonal halkaların içerisine girebileceğinden bahsedilebilir. Ancak burada özellikle bir kez daha üzerinde durulması gereken nokta, daha önce β-SiAlON birim hücresi içerisinde tespit edilen ara-yer atomlarının ne olduğu hakkında yapılan tartışmada açıklandığı gibi, hegzagonal halkalar içerisinde tespit edilen ara-yer atomlarının da ayrıca Y, Sm veya Ca atomlarından her hangi birisi olabileceği ihtimalidir.

Bu nedenle, tez çalışmasının bu bölümünde, safsızlık olarak Fe ve Cr gibi geçiş metal elementlerini içeren Y-Sm-Ca ile yoğunlaştırılmış çoklu katyon sistemindeki bir α/β-SiAlON numunesinde, hem β-SiAlON birim hücresinde hem de hegzagonal halkaların içerisinde tespit edilen *ara-yer* atomların ne olduğunu doğrudan söylemek ve 6h-Si(Al) atomik kolonlarında parlak olarak görülen *yer-alan* atomların Fe veya Cr atomlarından hangisine ait olduğunu kesin bir şekilde açıklamak, günümüzün atomik çözünürlükte Z-kontrast UHR-STEM görüntüleme ve EELS analiz tekniklerinin sınırlarını zorlayıcı nitelikte ve şu anki mikroskobi teknolojisi ile neredeyse imkânsızdır.

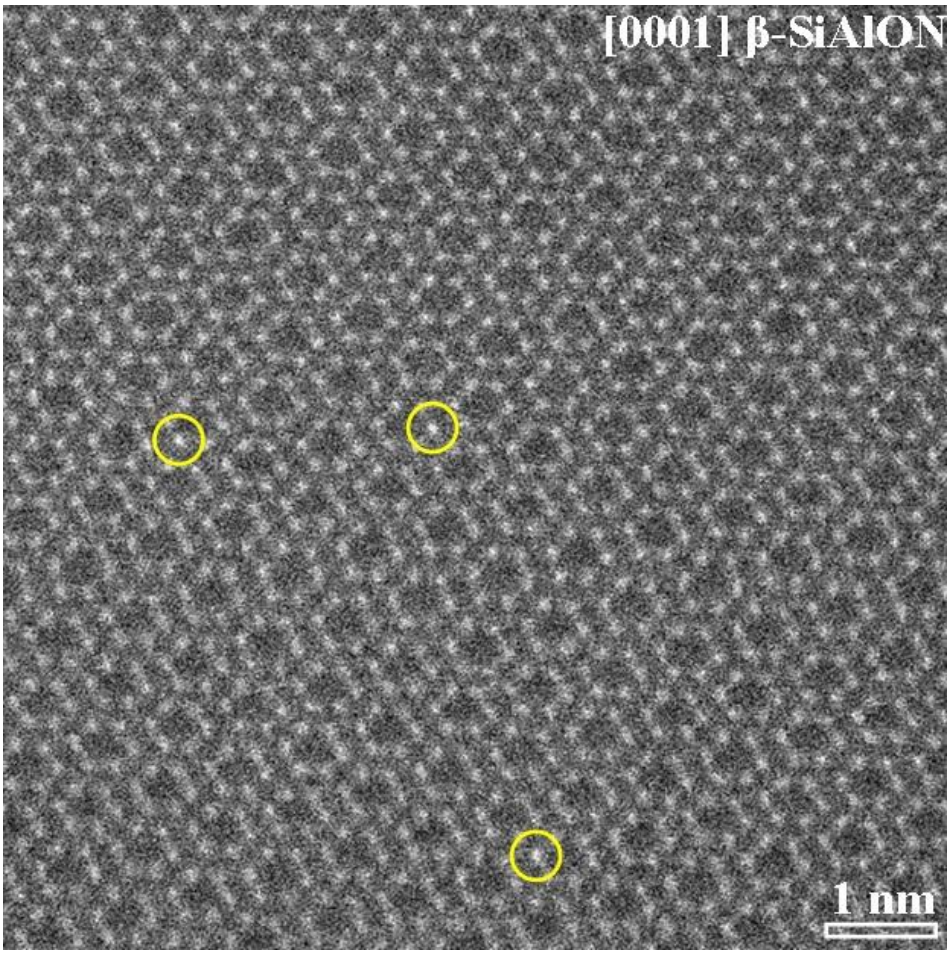
7.2.5. Ti katkılı β-SiAlON

Turan ve ark. [178] tarafından yapılan analitik TEM çalışmasında ve bu tez çalışmasının beşinci bölümünde, Ti geçiş metal elementinin β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebileceği literatürde ilk kez EELS ve EDXS gibi spektroskopik esaslı tekniklerin kullanılması ile mikro ölçekte detaylı bir şekilde gösterilmiştir. Ancak bu noktada cevaplanması gereken en önemli soru, atomik boyutta Ti'un nasıl ve hangi özel pozisyonlarda β-SiAlON'un kristal yapısı içerisine girdiğidir. Bu tez çalışmasının önceki bölümlerinde, nadir toprak element (Yb, Ce ve Yb-Ce) katkılı ve Fe(Cr) gibi geçiş metal element safsızlıklarını içeren sistemlerde elde edilen atomik ölçekteki UHR-STEM sonuçları tekrar değerlendirildiğinde, Ti'un β-SiAlON kristal yapısında hegzagonal halkaların içerisinde ve/veya iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda *ara-yer atomları* olarak bulunabileceği düşünülebilir. Ayrıca Ti'un birçok bileşiğin [175,179] kristal

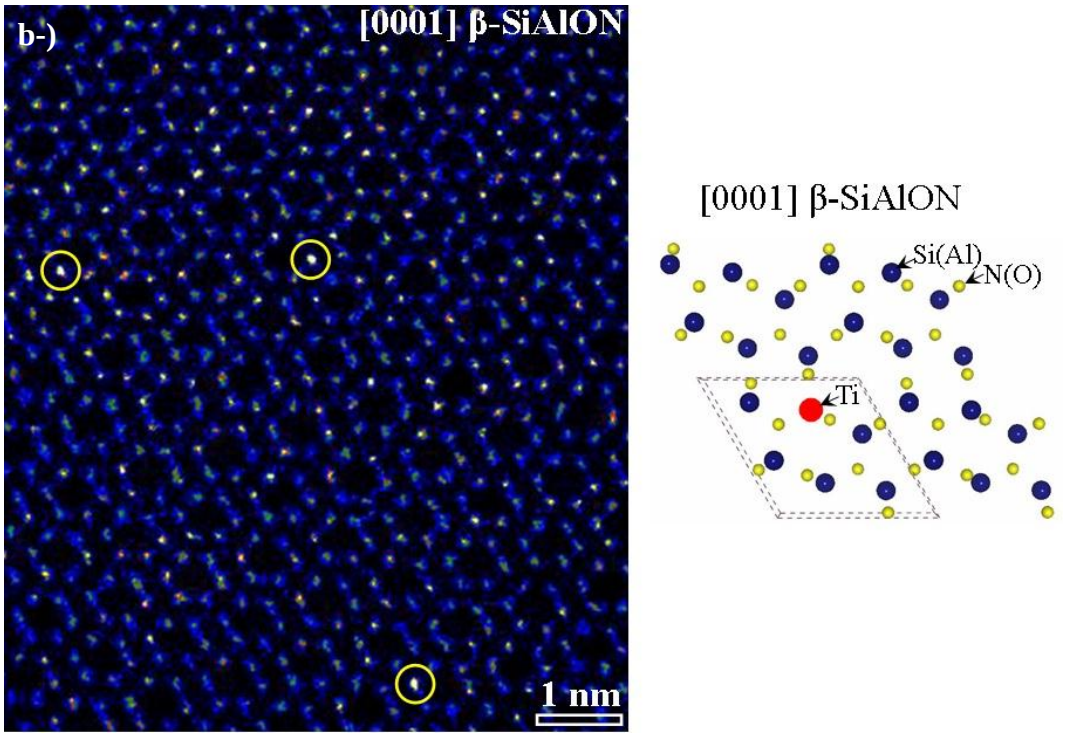
yapısında $Ti(O,N)_4$ tetrahedral birimleri oluşturduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu noktada farklı bir senaryo olarak, β-SiAlON'un basitçe $(Si,Al)(O,N)_4$ tetrahedralarından oluştuğu düşünüldüğünde, Ti atomlarının tetrahedral birimlerde (Si, Al, M=Ti) $(O, N)_4$ *yer-alan atomlar* şeklinde de bulunabileceği söylenebilir.

Bu öngörüleri atomik düzeyde aydınlığa kavuşturmak için sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3'in kullanıldığı β-SiAlON/TiN kompozit seramikleri küresel mercek hatası düzeltme sistemine sahip STEM ile incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüleri şekil 7.50 (a-b)'de sunulmuştur.

a-)



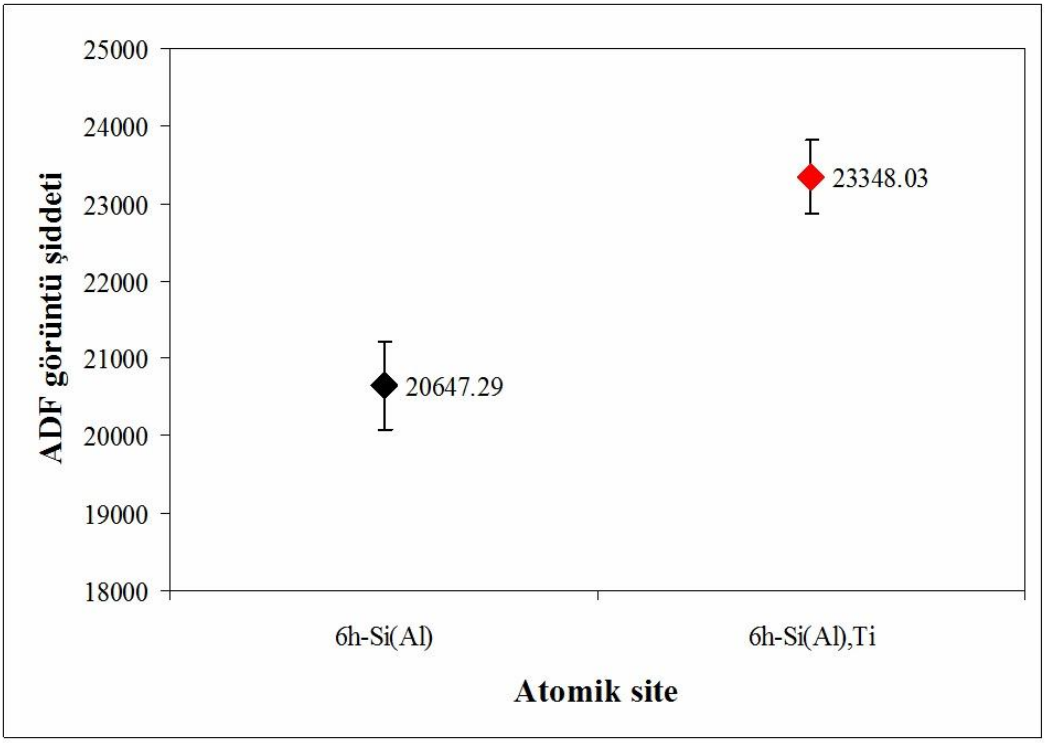
Şekil 7.50. (a) Titanyum (Ti) içeren [0001] β-SiAlON tanesinden elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü.



Şekil 7.50. (Devamı) (b) Şekil 7.50 (a)'daki ham Ti katkılı [0001] β-SiAlON tanesini gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsünün FFT (Fast Fourier Transform) paternine dairesel maskeleme uygulanarak elde edilen yeni filtrelenmiş FFT paterninin IFFT (Inverse Fast Fourier Transform)'si alınarak elde edilen yeni UHR-STEM HAADF görüntüsü. Burada, β-SiAlON birim hücresi içerisinde yer-alan atom olarak gözlemlenen Ti atomları model kristal yapı içerisinde kırmızı atom ile gösterilmiştir.

Şekil 7.50 (a-b)'deki UHR-STEM HAADF görüntüleri incelendiğinde, sarı ile gösterilen daireler içerisinde β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal halkalarını oluşturan 6h-Si(Al) atomik sitelerindeki atomların aynı pozisyondaki diğer atomlara göre oldukça parlak olduğu ilk bakışta dikkati çekmektedir. Bu noktada, 6h-Si(Al) sitelerinde parlak olarak görülen bu atomların, Si(Al) atomları ile yer değiştiren Ti *yer-alan atomları* olabileceği söylenebilir. Çünkü Ti (Z:22)'un atom numarası Si (Z:14) ve Al (Z:13)'un atom numarasından daha büyük olduğu için Z-kontrast STEM görüntülemede [88] ağır geçiş metal element atomlarının teorik olarak daha şiddetli olarak görülmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, şekil 7.50 (a)'daki ham UHR-STEM HAADF görüntüsü esas alınarak, sarı daireler içerisinde gösterilen 3 farklı parlak spotun ortalama ADF görüntü şiddet değeri, 20 adet rasgele seçilmiş parlak olarak gözükmeyen 6h-Si(Al)

atomik kolonlarının ortalama ADF görüntü şiddeti ile şekil 7.51'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.51. Şekil 7.50 (a)'daki ham UHR-STEM HAADF görüntüsünde parlak olarak gözükmeyen rasgele seçilmiş 20 adet 6h-Si(Al) atomik kolonu ile birlikte sarı renkli daireler içerisinde oldukça parlak olarak gözüken yer-alan Ti atomlarının bulunabileceği düşünülen 3 adet 6h-Si(Al) atomik kolonundan elde edilen ortalama ADF görüntü şiddet analiz değerlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi.

Buna göre, şekil 7.51'de karşılaştırmalı olarak verilen ADF görüntü şiddet analiz değerleri göz önüne alındığında, şekil 7.50 (a-b)'deki UHR-STEM HAADF görüntülerinde görsel olarak dikkati çeken parlak spotların, β-SiAlON kristal yapısının 6h atomik sitelerindeki Si(Al) atomlarına ait olmadığı kantitatif olarak söylenebilir. Daha ötesinde elde edilen bu sonuç, Ti'un β-SiAlON kristal yapısı içerisinde 6h-Si(Al) atomik sitelerinde *yer-alan atom* olarak bulunduğuna işaret etmektedir. Ayrıca çizelge 7.5'de sunulan Ti, Si ve Al'a ait 4'lü koordinasyondaki birbirine çok yakın olan iyonik yarıçap değerleri, şekil 7.50 (a-b)'de deneysel olarak gözlemlenen parlak spotların 6h sitelerinde Si ve/veya Al atomları ile

karşılıklı olarak yer değiştiren Ti atomlarına ait olduğu sonucunu oldukça güçlendirmektedir.

Çizelge 7.5. Ti, Si ve Al elementlerinin değerlik ve koordinasyona bağlı olarak iyonik yarıçapları [96].

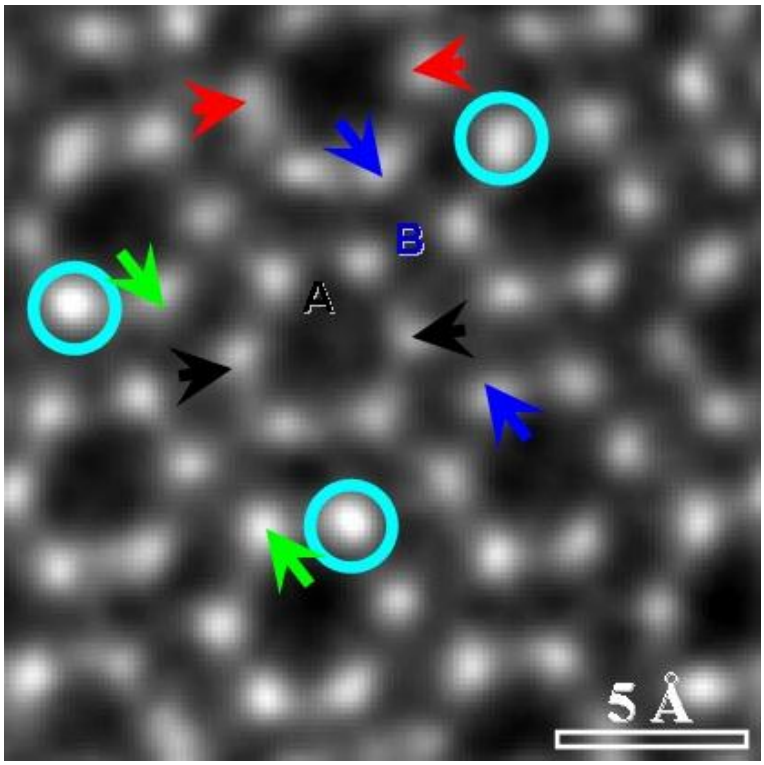
İyon	Koordinasyon tipi	Yarıçap (pm)
Ti (+4)	4	56
Ti (+3)	6	81
Si (+4)	4	40
Al (+3)	4	53
Al (+3)	6	67,5

Bununla birlikte şimdiye kadarki Si_3N_4 ve SiAlON literatürü göz önüne alındığında, Turan ve ark. [178] tarafından yapılan analitik TEM çalışmalarına ilave olarak tez çalışmasının bu bölümümde elde edilen atomik-ölçekteki veriler haricinde, Ti'un β-SiAlON kafesi içerisine yerleşebileceği ile ilgili herhangi bir deneysel çalışmanın olmadığı görülmüştür. Daha ötesinde bu konu ile ilgili şu an literatürde teorik hesaplamalara dayanan mevcut bir çalışmada bulunmamaktadır. Fakat çok basit bir şekilde çizelge 7.5'de sunulan veriler esas alındığında, Al-katkılı TiO_2 [180], Ti-katkılı Al_2O_3 [181], Si-katkılı TiO_2 [182], Ti-katkılı SiO_2 [183], Al-katkılı TiN [184], Ti-katkılı AlN [185] ve Si-katkılı TiN [186] gibi bileşiklerin üretiminin mümkün olduğu gerçekleştirilen birçok deneysel ve teorik çalışma ile kanıtlanmıştır. Bu çalışmaların birçoğundaki ortak nokta ise bahsedilen bileşiklerin üretimindeki temel yaklaşımın kristal yapı içerisindeki basit tetrahedral ve/veya oktahedral birimler içerisinde $Ti^{+3/+4}$, Si^{+4} ve Al^{+3} iyonlarının karşılıklı olarak yer değiştirme prensibidir. Buradan hareketle literatürde gerçekleştirilen bu çalışmalar [180–186], Ti'un β-SiAlON kristal yapısının (Si, Al) $(O, N)_4$ tetrahedral birimlerinde *yer-alan atom* olarak bulanabileceği sonucunun başka bir dayanağı olarak gösterilebilir. Dolayısıyla

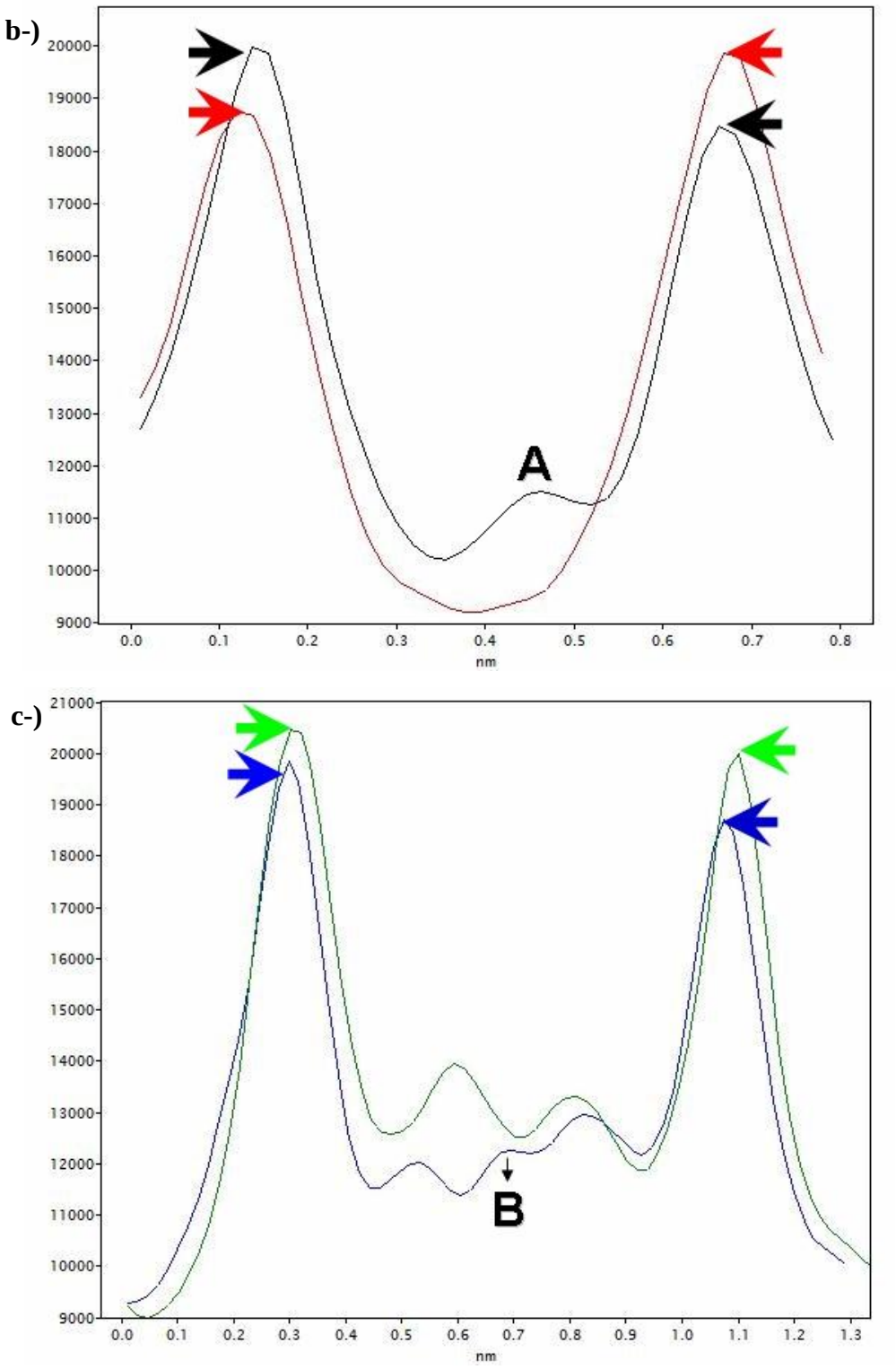
burada Ti-katkılı β-SiAlON sistemi için sunulan bu basit yaklaşım ile birlikte atomik-düzeyde elde edilen deneysel verilerin, aslında ileride gerçeğe uygun olarak yapılacak detaylı bir teorik hesaplama çalışması için yeni bir kapı açacağı beklenmektedir.

Şekil 7.50'(a)'da sunulan ham UHR-STEM HAADF görüntüsünün gürültü miktarının yüksek olması sebebi ile Ti atomlarının β-SiAlON kristal yapısında bulunan muhtemel ara-yer boşluklarına girip girmediği hakkında maalesef net bir yorum yapılamamıştır. Bu nedenle, β-SiAlON kristal yapısı içerisinde gerçekten *ara-yer Ti atomlarının* olup olmadığını aydınlığa kavuşturmak için [0001] β-SiAlON tanesinin farklı bir bölgesinden kaydedilen UHR-STEM HAADF görüntüsü ve ilgili ADF görüntü şiddet analizleri şekil 7.52 (a-c)'de verilmiştir.

a-)



Şekil 7.52. (a) Ti içeren [0001] β-SiAlON tanesinde hegzagonal halkalar içerisinde (A) ve iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda (B) ara-yer atomlarını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüleri. Burada ara-yer atomlarını daha belirgin hale getirmek için ham görüntüye herhangi bir veri kaybı ve/veya veri eklemesi olmaksızın maksimum entropi ters evrişim [156] görüntü analiz tekniği uygulanmıştır.

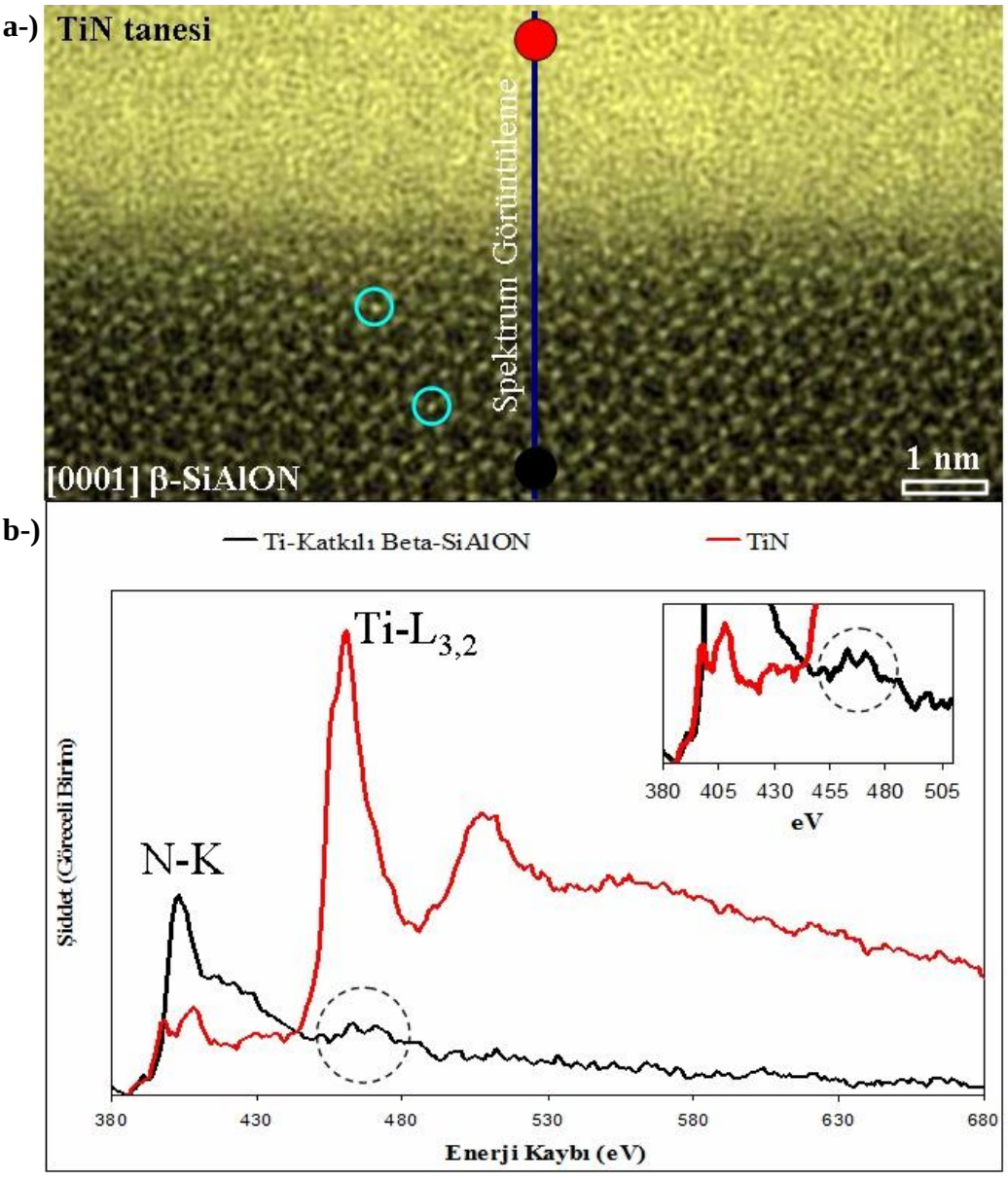


Şekil 7.52. (Devamı) (b ve c) Şekil 7.52 (a)'daki UHR-STEM HAADF görüntüsü üzerinde gösterilen oklar boyunca elde edilen ADF görüntü şiddet analizleri.

Şekil 7.52 (a)'da Ti-katkılı [0001] β-SiAlON tanesinin kristal yapısını gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü incelendiğinde, öncelikle türkuaz renkli daireler içerisinde gösterilen atomik kolonların diğer 6h-Si(Al) kolonlarına göre oldukça parlak olduğu dikkati çekmektedir. Elde edilen atomik düzeydeki bu gözlem, şekil 7.50 (a-b)'de benzer şekilde Ti atomlarının bu parlak atomik kolonlarda Si ve/veya Al ile yer değiştirdiği sonucunu tamamen doğrular niteliktedir. Bununla birlikte, "A" ile gösterilen hegzagonal halka içerisinde, diğer hegzagonal halkalar ile kıyaslandığında ilave bir *ara-yer atomun* varlığı görülebilmektedir. Daha ötesinde, şekil 7.52 (a) üzerinde kristallografik olarak aynı yönde olan kırmızı ve siyah oklar boyunca elde edilen ADF görüntü şiddet analizleri incelendiğinde (şekil 7.52 (b)), "A" ile gösterilen noktadaki şiddet artışı açık bir şekilde hegzagonal halka içerisindeki ara-yer atomunun varlığını teyit etmektedir. Bunlara ilave olarak, şekil 7.52 (a)'da "B" ile gösterilen β-SiAlON kristal yapısının iki hegzagonal halkası arasında kalan boşluk içerisinde de ara-yer atomunun bulunduğu görülebilmektedir. Ayrıca bu sonuç şekil 7.52 (c)'de "B" ile gösterilen noktada gözlemlenen bir şiddet artışı ile de doğrulanmaktadır. Bu noktada, şekil 7.52 (a-c)'de verilen sonuçlar tekrar değerlendirildiğinde, Ti-katkılı β-SiAlON tanesinde, tıpkı bu tez çalışmasının nadir toprak element (Yb, Ce ve Yb-Ce) katkılı ve geçiş metal element safsızlıkları (Fe ve Cr) içeren sistemlerinde gözlemlendiği gibi ara-yer atomlarının iki farklı atomik sitede de bulundukları söylenebilmektedir. Ancak bu ara-yer atomları Ti atomları olabileceği gibi sinterleme katkısından dolayı sistemde bulunan itriyum (Y) atomları da olabilir. Çünkü Y^{+3} (6'lı koordinasyon)'ün 0,900 Å [96] olan iyonik yarıçapı, β-SiAlON kristal yapısında ara-yer atomları olarak bulundukları tespit edilen Yb^{+2} (1,02 Å) ve Ce^{+3} (1,01 Å)'ün iyonik yarıçapları (çizelge 7.4) ile karşılaştırılabilir noktadır. Bununla beraber daha önceki bir çalışmada [154] ayrıca Y'un β-SiAlON içerisinde bulunabileceği dolaylı olarak ima edilmiştir. Bu sebeplerle, tez çalışmasının bu bölümünde β-SiAlON kristal yapısı içerisinde tespit edilen ara-yer atomları muhtemel Y atomları şeklinde de yorumlanabilir.

Bu tez çalışmasının beşinci bölümünde mikro-nano ölçekte gerçekleştirilen EELS analizleri, Ti'un β-SiAlON tanelerinin kimyasal kompozisyonunda bulunduğunu göstermiştir. Elde edilen bu sonuçları atomik

ölçekte de doğrulamak amacı ile TiN ve [0001] β-SiAlON taneleri boyunca kaydedilen STEM-SI'dan elde edilen EELS analizi verileri şekil 7.53 (a-b)'de sunulmuştur.



Şekil 7.53. **(a)** TiN tanesi, [0001] β-SiAlON tanesi ve mavi çizgi boyunca spektrum görüntülemenin kaydedildiği hattı gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü, **(b)** şekil 7.53 (a)'daki spektrum görüntüleme üzerinde sırasıyla TiN ve β-SiAlON fazlarına karşılık gelen kırmızı ve siyah noktalardan elde edilen EEL spektrumları. Burada içeride verilen küçük EELS resmi 380 eV–505 eV arasının detaylandırılmış görüntüsüdür.

Şekil 7.53 (a)'da atomik-ölçekte verilen görüntü öncelikle göz önüne alındığında, bu görüntünün şu an literatürde [0001] β-SiAlON tanesi ile takviye bir faz (TiN) arasındaki geçişi gösteren ilk UHR-STEM HAADF görüntüsü olduğu söylenebilir. Burada Ti (Z:22)'un yüksek atom numarasına bağlı olarak daha fazla miktarda ortaya çıkan elastik olmayan elektron saçınımından dolayı, yönlendirilmemiş TiN tanesinin [0001] β-SiAlON tanesine göre daha parlak bir faz olarak görüldüğü açıklanabilir. [0001] β-SiAlON tarafına bakıldığında ise türkuaz renkli daireler içerisindeki 6h-Si(Al) atomik kolonlarının diğer kolonlara göre oldukça parlak olduğu fark edilebilmektedir. Buradaki atomik düzeyde elde edilen bu gözlem, şekil 7.50 (a-b) ve şekil 7.52 (a)'da benzer şekilde Ti atomlarının bu parlak atomik kolonlarda Si ve/veya Al ile yer değiştirdiği sonucunu bir kez daha doğrulamaktadır. Bununla birlikte bu görüntüdeki çok daha ilginç olan nokta ise sinterleme katkısı olarak sisteme giren Y atomlarının TiN-[0001] β-SiAlON ara yüzeyinde segrege olmuş bir atomik sıralanma göstermemesidir. Oysaki SiC seramiklerinin kırılma tokluğu üzerine Y'un etkilerini araştıran bir Z-kontrast STEM çalışmasında [187], Y atomlarının iki SiC tanesi arasında oluşan taneler arası filmde (IGF) düzenli olarak sıralandıkları gösterilmiştir. Dolayısı ile TiN ile [0001] β-SiAlON tanesi arasındaki ara yüzeyde, segrege olmuş Y atomlarından oluşmuş bir bariyer yapının bulunmaması, belki de sinterleme kademesinde TiN tarafından Ti'un β-SiAlON kristal yapısına doğru sürekli difüzyonunu kolaylaştıran önemli bir mekanizma olabilir. Böylece bu mekanizmanın varlığı aslında Ti-katkılı β-SiAlON sisteminde kristal yapı içerisine *yer-alan* ve *ara-yer* atomlarının nasıl girdiği sorusuna da bir noktada cevap bulmaktadır.

Bununla beraber, şekil 7.53 (b)'de TiN ve [0001] β-SiAlON tanelerine ait olan sırasıyla kırmızı ve siyah çizgiler ile gösterilen EEL spektrumları incelendiğinde, siyah kesikli çizgi ile daire içerisine alınmış 455 eV–485 eV arasındaki enerji kaybı bölgesinde Ti-$L_{3,2}$ kenarı net bir şekilde gözlemlenmiştir. Atomik-ölçekte gerçekleştirilen bu analiz, Ti'un β-SiAlON kristal yapısında bulunduğunu kimyasal olarak açıkça göstermektedir. Dolayısıyla elde edilen bu kimyasal veri, ayrıca yukarıda bahsedilen difüzyon mekanizmasının olabilirliği hakkında güçlü bir kanıt olarak değerlendirilebilir.

7.3. Özet

Tez çalışmasının bu bölümünde, küresel mercek hatası (C_s) düzeltme sistemine sahip STEM yardımı ile gelecekte yapısal, fonksiyonel ve optik amaçlarda kullanılacak üstün özellikli *β-SiAlON esaslı* malzemelerin üretilebilmesine olanak sağlamak için SiAlON literatüründe bilimsel açıdan oldukça önemli olan ve günümüze kadar kesin bir cevap bulunamamış aşağıdaki sorulara atomik düzeyde yanıt aranmıştır.

(i) Al ve O atomları β-SiAlON kristal yapısında nerelerde yer alır?

(ii) Yb ve Ce nadir toprak element atomları sinterleme tamamlandıktan sonra β-SiAlON kristal yapısına girer mi? Şayet cevap evetse, bu yeni atomlar β-SiAlON kristal yapısında nerelerde yer alır?

(iii) Fe, Cr ve Ti gibi geçiş metal element atomları sinterleme tamamlandıktan sonra β-SiAlON kristal yapısına girer mi? Şayet cevap evetse, bu yeni atomlar β-SiAlON kristal yapısında nerelerde yer alır?

Yukarıdaki (i) ve (ii) numaralı sorulara tatmin edici cevaplar bulabilmek için öncelikle tekli (Yb, Ce) ve ikili (Yb-Ce) nadir toprak element oksitleri katkılı α/β-SiAlON numuneleri atomik düzeyde incelenmiştir. Sonrasında, (iii) numaralı soruyu aydınlatabilmek için Fe ve Cr gibi geçiş metal element safsızlıklarını içeren β-Si_3N_4 başlangıç tozu ile Y_2O_3, Sm_2O_3 ve CaO sinterleme ilavelerinin birlikte bulunduğu sistemden üretilmiş α/β-SiAlON numunesi ve sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3'in kullanıldığı TiN parçacık takviyeli β-SiAlON numunesi atomik düzeyde karakterize edilmiştir.

Bu numunelerden elde edilen sonuçlara göre;

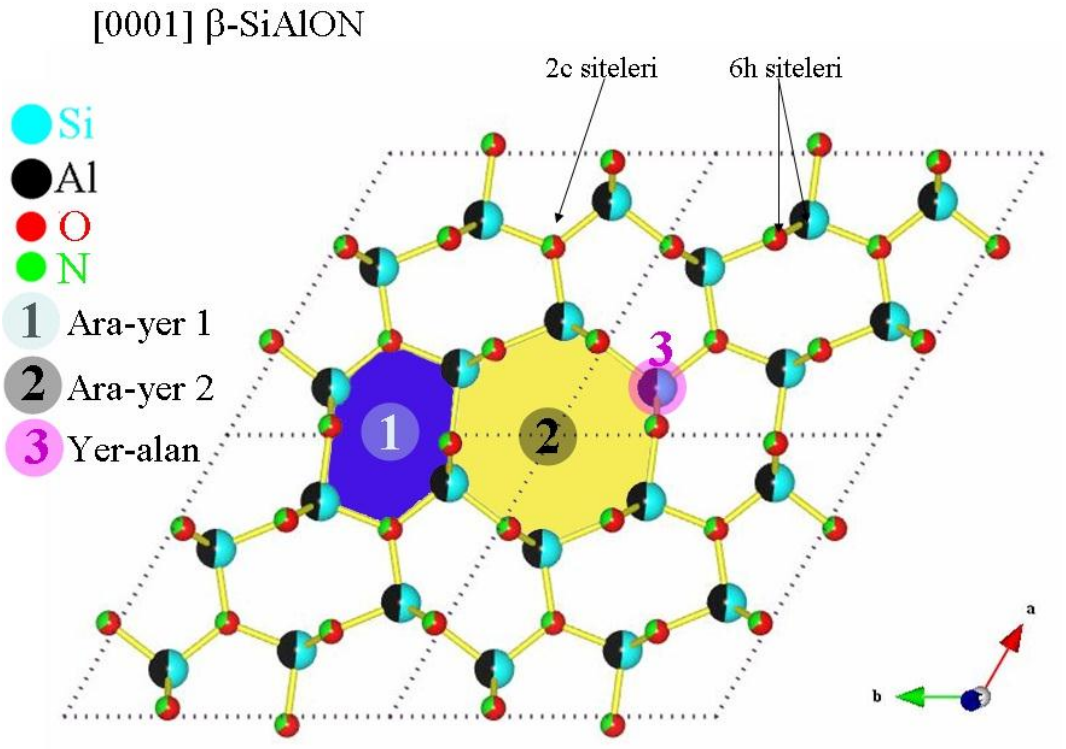
(i) Al ve O atomlarının β-SiAlON kristal yapısının "c" ekseni boyunca sürekli bir atomik kolon oluşturmaksızın kristal yapı içerisinde Al'un 6h-Si sitelerinde, O'nin ise 6h-N ve 2c-N sitelerinde rasgele dağıldıkları tespit edilmiştir.

(ii) Yb ve Ce atomlarının sinterleme sonrasında β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdikleri görülmüştür. Yb atomlarının β-SiAlON kristal yapısında iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklara *ara-yer* atomu olarak girebileceği gözlemlenirken, Ce atomlarının ise hem hegzagonal halkaların içerisine hem de Yb gibi ancak daha nadir olarak iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda *ara-yer* atomu olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Yb ve Ce tekli katyon sistemleri için gözlemlenen bu sonuçlar ayrıca Yb-Ce ikili katyon sisteminde de doğrulanmıştır. Ancak Yb-Ce sisteminde atomik ayırma gücünde elde edilen EELS analizi sonuçları, özellikle çoklu katyon sistemlerinde β-SiAlON kristal yapısı içerisinde bulunabilecek atomların kesin olarak ne olduklarına karar verebilmenin günümüzdeki mikroskopi teknolojisinin sınırlarını zorlayıcı özellikte olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte tekli ve ikili katyon sistemlerinde β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebilecek olan *ara-yer* atomlarının istatistiksel konsantrasyonu % hacimsel miktar olarak hesaplanmıştır. Buna göre, tekli katyon sisteminde β-SiAlON kristal yapısı içerisinde bulunan ara-yer atomlarının miktarı Yb ve Ce için sırasıyla 0,35 ± 0,02% ve 0,015 ± 0,002% olarak belirlenmiştir [158]. Yb-Ce ikili katyon sistemi için β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal boşluklarında bulunan ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonu ise % hacimsel olarak 0,028 ± 0,003% olarak hesaplanmıştır.

(iii) Fe, Cr ve Ti geçiş metal element atomlarının β-SiAlON kristal yapısının 6h-Si(Al) atomik kolonlarında *yer-alan* atom olarak bulunabilecekleri tespit edilmiştir. Fe ve Cr gibi geçiş metal element safsızlıklarını içeren β-Si_3N_4 başlangıç tozundan üretilen numunede, β-SiAlON kristal yapısının hem hegzagonal halkaları içerisinde hem de iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda *ara-yer* atomları gözlemlenmiştir. Bu atomların Fe ve/veya Cr atomları olabileceği düşünülürken, aynı zamanda sisteme sinterleme katkıları olarak ilave edilen Y, Sm veya Ca atomlarından herhangi birisinin de olabileceğine karar verilmiştir. Benzer şekilde, sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3'in

kullanıldığı TiN parçacık takviyeli numunede, β-SiAlON kristal yapısının iki farklı *ara-yer* pozisyonlarında tespit edilen atomların Ti veya Y atomlarından herhangi birisi olabileceği düşünülmüştür.

Kompozisyon açısından tamamen birbirinden farklı olan bu dört numunede, β-SiAlON kristal yapısının *yer-alan* ve *ara-yer* pozisyonlarında yeni atomların tespit edilmesi, β-SiAlON'un şimdiye kadar bilindiği gibi sadece "Si", "Al", "O" ve "N" elementlerinden oluşmadığını ortaya çıkartmıştır. Aksine, tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen atomik düzeydeki veriler, ilave yeni atomların şekil 7.54'de gösterilen 1, 2 ve 3 nolu atomik sitelerde β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiğini göstermiştir.



Şekil 7.54. Bu tez çalışmasında UHR-STEM HAADF görüntüleme tekniğinin kullanılması ile [0001] β-SiAlON kristal yapısında tespit edilen *ara-yer* ve *yer-alan* atomların bulunduğu atomik pozisyonlar. (1) İki hegzagonal halka arasında kalan ara-yer atom boşluğu, (2) hegzagonal halka içindeki ara-yer atom boşluğu ve (3) 6h-Si(Al) sitesindeki yer-alan atom pozisyonu.

8. SERYUM (Ce) ARA-YER ATOMLARININ Cs-STEM İLE α-SiAlON KAFESİNDE GÖRÜNTÜLENMESİ

8.1. Giriş

Bir önceki bölümde, β-SiAlON'un kristal yapısı ve bu yapı içerisinde nadir toprak element atomlarının pozisyonları küresel mercek hatası düzeltme sistemine sahip yüksek ayırma güçlü taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) yardımı ile başarılı bir şekilde atomik ölçekte karakterize edilmiştir. Bununla beraber, SiAlON dünyasında bilim insanlarının merak ettiği bir diğer önemli soru ise; α-SiAlON kristal yapısının atomik ölçekte nasıl göründüğü ve nadir toprak atomlarının α-SiAlON birim hücresi içerisinde nerelerde bulunduğudur. Bu noktada, bu sorular ile ilgili olarak seryum (Ce) nadir toprak elementi çok özel bir konuma sahiptir. Çünkü tek başına kullanıldığında Ce'un α-SiAlON kristal yapısını kararlı kılan en büyük katyon olup olmadığı hakkında literatürde hala tartışmalar devam etmektedir. Ayrıca bu konuda tam olarak tatmin edici bir cevapta henüz bulunamamıştır. Yapılan çok çeşitli makroskopik düzeydeki araştırmalar Ce'un α-SiAlON kristal yapısına girip girmediği hakkında değişik öngörüler getirmiş olsalar da, şimdiye kadar literatürdeki hiçbir çalışma Ce'un tek başına sinterleme ilavesi olarak kullanıldığında doğrudan α-SiAlON yapısında bulunduğunu atomik ölçekte kanıtlamamıştır. Daha ötesinde, şimdiye kadar periyodik cetvelin lântanitler serisinde yer alan hiçbir nadir toprak element atomunun varlığı, α-SiAlON kristal yapısı içerisindeki teorik olarak öngörülen ara-yer sitelerinde [188] atomik ölçekte açık ve detaylı olarak gösterilmemiştir. Bu konu üzerindeki çalışmalar dikkatlice gözden geçirildiğinde ise;

İtriyum (Y) oksit ve seryum (Ce) nadir toprak element oksidinin sinterleme ilavesi olarak birlikte kullanıldığı iki katyonlu bir sistemde (Y-Ce), Olsson [189] tarafından SiAlON malzemesi üzerinde gerçekleştirilen bir yüksek ayırma güçlü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) çalışması α-SiAlON kristal yapısına Ce'un girebilme olasılığını araştırmıştır. Bu araştırmanın SEM-EDS mikro-analiz sonuçları Ce'un β-SiAlON tanelerinin kompozisyonunda bulunmadığını ve Y'unda hem β-SiAlON hem de α-SiAlON tanelerinde

olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, α-SiAlON kristallerinin çok az miktarda (atomca % 2) Ce'u yapısına kabul ettiği açıklanmıştır. İlave olarak, Ce ve Y'un camsı üçlü noktalarda göreceli olarak çok yüksek miktarlarda bulunduğu bildirilmiştir. Çok ilginç bir şekilde bu çalışmada, her ne kadar SEM-EDS sonuçlarına dayanarak Ce'un α-SiAlON yapısı içerisindeki varlığından bahsedilse de, ancak çalışmayı anlatan metin içerisinde veya bu metni destekleyici bir veri gurubunda EDS analizlerine karşılık gelecek hiçbir spektrumun gösterilmemiş olması oldukça dikkat çekicidir. Daha ötesinde, çok iyi bir α-SiAlON stabilizatör elementi olarak bilinen Y'un [36] SEM-EDS analizi ile α-SiAlON taneleri içerisinde saptanamamış olması bahsedilen SEM-EDS analizlerinin güvenilirliğini sorgulayıcı bir açıklık ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, mikroyapının üçlü noktalarında Ce'un yüksek miktarlarda bulunması, α-SiAlON tanelerinde tespit edilen atomca % 2 Ce'un SEM-EDS'de elektron demetinin numune içerisinde genişlemesinin [61] bir sonucu olarak aslında üçlü noktalarda bulunan Ce'dan mı elde edildiği sorusunu akla getirmektedir. Bu nedenle, yalnızca SEM-EDS analizinin kullanılması ile α-SiAlON kristal yapısı içerisinde Ce'un kimyasal olarak tespit edildiği sonucu doğrusu bu konuda açık bir kanıt sunmamaktadır. Ayrıca, HRTEM sonuçları α-SiAlON kristallerinin örgü yapısı içerisinde Ce'un varlığını ima eden çeşitli özellikte hata yapılarını içerdiğini göstermiştir. Yazar aynı zamanda Y^{+3} (0,093 nm) ile benzer iyonik yarıçapa sahip olduğundan dolayı yalnızca Ce^{+4} (0,087 nm)'ün α-SiAlON'u kararlı kılabileceğini söylemiştir. İlave olarak, sinterleme sürecinin herhangi bir kademesinde Ce^{+4}'ün indirgenmesi ile yapı içerisinde sıkışmış Ce^{+3} (0,111 nm)'ün örgü içerisindeki bu hata yapılarını muhtemelen başlattığı sonucunu bildirmiştir. Fakat bu numunede yapılan XRD analizleri α- ve β-SiAlON fazlarının birlikte sistemde bulunduğunu gösterdiğinden dolayı, öncelikle HRTEM ile incelenen tanelerin gerçekten α-SiAlON taneleri olduğuna dair açık bir kanıt sunmamaktadır. Daha ötesinde, bu çalışmada görsel olarak Ce atomlarının bahsedilen hata yapıları içerisinde veya teorik olarak öngörülen ara-yer boşluklarında gözlemlendiğine dair doğrudan bir görüntü ve Ce'un değerlik durumunu belirleyen herhangi bir spektroskopi verisi de mevcut değildir.

Söderlund ve Ekström [190], “Herhangi bir yardımcı sinterleme ilavesi olmaksızın, Ce tek başına kullanıldığı zaman α-SiAlON yapısını kararlı kılabilir mi?” sorusuna cevap bulabilmek için öncelikle Y_2O_3 ve CeO_2 tekli katyon sistemleri ile birlikte daha sonra eşit mol miktarlarında kullanılarak oluşturulan Y_2O_3-CeO_2 ikili katyon sistemini de incelemişlerdir. Elde edilen XRD analizi sonuçlarına göre, tekli katyon Ce sisteminde α-SiAlON faz oluşumu gözlemlenmezken, ikili katyon Y-Ce sisteminde ise α-SiAlON fazına rastlanmıştır. Bu sonuç, Ce’un sinterleme ilavesi olarak tek başına kullanıldığı durumda α-SiAlON fazını kararlı kılmadığını göstermiştir. Daha ötesinde bu çalışma, Olsson’un [189] iddiası olan, Ce’un yalnızca Y_2O_3 ile birlikte kullanıldığı zaman α-SiAlON yapısını kararlı kılabileceği sonucunu doğrular niteliktedir. Ancak, α-SiAlON içerisindeki Ce’un varlığı basit bir şekilde tıpkı Olsson’un çalışmasında [189] olduğu gibi burada da SEM-EDS elektron mikro-demet analizi ile sunulmuştur. Fakat bu çalışmada da çok ilginç bir şekilde böylesi önemli bir sonucu destekleyen SEM-EDS analizi ile ilgili herhangi bir veri ne çalışma içerisinde nede çalışmayı destekleyici veriler içerisinde gösterilmemiştir. Bununla birlikte, SEM-EDS analizi yardımı ile Y ve Ce sinyalleri β-SiAlON taneleri içerisinde gözlemlenmezken onların çoğunun taneler arası üçlü nokta fazlarında bulunduğu açıklanmıştır. Daha ötesinde, α-SiAlON kristal yapısına giren başlıca ana elementin Y olduğu ve yalnızca ağırlıkça % 0,5 Ce’un da α-SiAlON tanelerinin kompozisyonunda yer aldığı bildirilmiştir. Burada her ne kadar α-SiAlON taneleri içerisinde Y elementinin saptanmış olmasından dolayı, bu mikro ölçekteki kimyasal analiz sonuçları Olsson’un EDS sonuçlarına göre [189] daha güvenilir olduğu düşünülse de, yine de α-SiAlON tanelerinden elde edildiği iddia edilen Ce sinyallerinin aslında SEM-EDS elektron mikro-demet analizinde üçüncü boyutta numune içerisindeki elektron demetinin izlemiş olduğu yol ve elektron demeti genişlemesinin sonucu [61] α-tanelerinin altından veya onları çevreleyen Ce’ca çok zengin camsı üçlü nokta fazlarından elde edilebileceğinden hala spekülatif niteliktedir. Bu nedenle, bu noktada cevaplanması gereken soru: “Ce gerçekten α-SiAlON yapısı içerisine girdi mi?” Başka bir ifadeyle; “α-SiAlON kristalleri yalnızca Y tarafından kararlı kılınırken

Ce sinyalleri aslında üçlü nokta camsı fazlarından mı toplandı?" şeklinde açıklanabilir.

Bu soruya tatmin edici bir cevap bulabilmek için Ekström ve ark. [191], Y ve Ce tekli katyon sistemleri ile birlikte Y-Ce ikili katyon sistemini de içeren elektron transparan SiAlON numunelerinde analitik geçirimli elektron mikroskobu (ATEM) ve yüksek ayırma güçlü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Analitik TEM sonuçları, Ce ve Y'un β-SiAlON taneleri içerisinde bulunmadığını ve Ce'un α-SiAlON yapısındaki çok küçük bir miktarının (atomca % 0,24) yalnızca Y ile birlikte kullanıldığında mümkün olabileceğini ancak Ce'un tek başına kullanılması durumunda ise α-SiAlON'un kesinlikle kararlı kılınamayacağını göstermiştir. Elde edilen bu sonuçların daha önceki çalışmalardaki [189–190] sonuçlar ile oldukça benzer oldukları görülmektedir. Burada yazarlar her ne kadar Y ve Ce'ca zengin üçlü nokta fazlarından gelen sinyallerin analitik TEM analizleri esnasında tek α- ve β-SiAlON taneleri kullanılarak bertaraf edildiğinden bahsetseler de, ancak bu bireysel taneleri gösteren resimlerin çalışmaya ait olan metin içerisinde gösterilmemiş olması oldukça dikkat çekicidir. Bu nedenle, çok az bir miktarda α-SiAlON tanesinde tespit edilen Ce sinyallerinin kesinlikle α-SiAlON tanesinden geldiğini ve Ce'ca zengin camsı fazdan elde edilmediğini söylemek oldukça zordur. Bu sebepten dolayı, yazarlar aynı zamanda itriyum gibi α-SiAlON kristal yapısını çok iyi kararlı kıldığı [36] bilinen düşük iyon yarıçaplı metalik katyonlar ile birlikte kullanıldığında bile Ce'un α-SiAlON kristal yapısındaki ara-yer boşluklarına kolayca giremeyeceğini bildirmişlerdir. Daha ötesinde, HRTEM sonuçları Y-Ce ikili katyon numunesinde α-SiAlON tanelerinin birtakım karmaşık hata yapılarını içerdiğini ve bu hata yapılarının hiçbirinin tekli Y-katkılı SiAlON sisteminde olmadığını göstermiştir. Yazarların bu hata yapılarının neden Y-Ce ikili katyon numunesinde gözlemlendiğine dair yapmış oldukları açıklamalar, Olsson'un bu konudaki düşünceleri [189] ile oldukça benzer olduğu görülmektedir. Fakat Olsson'un çalışmasında [189] olduğu gibi Ce'un α-SiAlON kristallerindeki bu hata yapıları içerisinde yer aldığına dair doğrudan bir delil bulunmamaktadır. Burada çok daha ilginç bir şekilde, yazarlar doğrudan kendi sonuçlarının Ce'un Y ile birlikte kullanıldığında α-SiAlON kristal yapısındaki

büyük ara-yer boşluklarına girdiğini gösterdiklerini söylemektedirler. Fakat α-SiAlON kristal yapısındaki büyük ara-yer boşluklarını gösteren hiçbir görüntü çalışmada yer almamaktadır. Bu eksiklikler göz önüne alındığında, Y-Ce gibi iki katyonlu sistemlerde α-SiAlON oluşumunun ana nedeninin Y olup olmadığını açıklığa kavuşturmadan α-SiAlON kristal yapısının herhangi bir yerinde Ce'un bulunduğunu açık bir şekilde söylemek neredeyse imkânsızdır. Çünkü Y-Ce sisteminde elde edilen α-SiAlON fazı büyük bir olasılıkla sadece Y'un α-SiAlON fazını kararlı kılması sebebi ile de elde edilmiş olabilir.

Daha önceki çalışmalara [189–191] zıt olarak, literatürde ilk kez Mandal ve Thompson'ın XRD sonuçları [192] sistemde Y gibi α-SiAlON'u kararlı kılan yardımcı herhangi bir ilave kullanılmaksızın, α-SiAlON yapısının tek başına Ce tarafından kararlı kılınabileceğini göstermiştir. Ancak yazarlar Ce'un α-SiAlON fazını kararlı kılma olayının, numunelerin β-SiAlON'a dönüşümünü engellemek için çok hızlı bir şekilde soğutulmaları ile mümkün olabileceğini bildirmişlerdir. Fakat bu durumda bile, numunelerdeki Ce-α-SiAlON faz oluşumunun sadece % 20 ile sınırlı olduğu görülmüştür. Bu nedenle, elde edilen sonuçlar doğrultusunda yazarlar Ce-α-SiAlON'un kimyasal kararsızlığı için en önemli sebebin nadir toprak element katyonlarının iyonik boyutu ile ilgili olduğunu düşünmüşlerdir. Daha ötesinde, nadir toprak elementlerinin artan iyonik yarıçapı ile birlikte α-SiAlON faz oluşum eğiliminin azaldığını ve bununla birlikte Ce^{+3}'ün tek başına muhtemelen α-SiAlON kristal yapısına girebilecek olan en büyük nadir toprak iyonu olabileceği bildirilmiştir. Her ne kadar bu çalışma hiçbir yardımcı nadir toprak element ilavesi kullanılmaksızın α-SiAlON kristal yapısı içerisine Ce'un girebilme olasılığını göstermesi açısından literatüre oldukça önemli bir bilgi sunmuş olsa da, burada α-SiAlON içerisinde Ce'un çözünürlüğü hakkında herhangi bir bilgi ve α-SiAlON yapısı içerisinde Ce'un nerelerde yer aldığını gösteren her hangi ileri bir mikroskobik analiz tekniği yer almamaktadır. Daha çok bu çalışma, Ce tek başına sinterleme ilavesi olarak kullanıldığında seramik üretim süreç parametrelerinin bir fonksiyonu olarak α-SiAlON fazının nasıl kararlı kılınabileceği amacı ile gerçekleştirilmiştir. Burada, α-SiAlON faz oluşumunun en büyük dayanağı XRD analizi olup SEM-EDX analizi ise XRD sonuçlarını desteklemek için kullanılmıştır. Ancak yalnızca SEM-EDX analizi ile

incelenen tanelerin gerçekten α-SiAlON fazına ait olduğunu söylemek SEM-EDX'in boyutsal (spatial) ayırma gücünden [65] dolayı oldukça zordur.

Daha sonrasında, Mandal [34] ayrıca gerçekleştirmiş olduğu başka bir çalışma ile Ce^{+3}'ün α-SiAlON fazını tek başına kararlı kılabilen en büyük katyon olduğunu söylediği bir önceki çalışmasının [192] sonuçlarını doğrulamış ve Ce-α-SiAlON faz içeriği hakkında daha ileri bilgiler sunmuştur. Nitekim bu yeni çalışmasında [34], Ce-α-SiAlON faz oranının % 50 olduğunu ve bir önceki çalışmasındaki [192] sonuçlar (% 20) ile karşılaştırıldığında ise elde edilen değerin önemli derecede yüksek olduğunu belirtmiştir. İlave olarak, yazar yalnızca özellikle sinterlenmiş numunelerde Ce'ca zengin üçlü nokta tane sınırı fazlarından toplanabilecek sinyallerden dolayı güvenilir olmayan SEM-EDX analizine dayanarak Ce'un α-SiAlON taneleri içerisine Ca^{+2} ve Yb^{+3}'ün her ikisi ile birlikte girebileceğini açıkça bildirmiştir [192]. Ancak burada iyi bir α-SiAlON stabilizatörleri olarak bilinen Ca^{+2} ve Yb^{+3} [36,40] aslında α-SiAlON oluşumunu sağlayan esas katyonlar olabilirler. Diğer bir deyişle, α-SiAlON yapısı çok katyonlu sistemlerde (Ce-Yb,Ca) yalnızca Ca^{+2} ve Yb^{+3} tarafından kararlı kılınmış ve Ce yapıya girmemiş olabilir. Bu noktada aslında cevaplanması gereken soru: "Elde edilen α-SiAlON fazı Ca^{+2} ve Yb^{+3}'den dolayımıdır?" şeklinde gösterilebilir. Bu soruya cevap bulabilmek için yazar bir önceki çalışmasından [192] farklı yeni bir yaklaşım olarak CeO_2, CeO_2-Yb_2O_3 ve CeO_2-CaO katkılı α-SiAlON fazını içeren numunelerde kafes parametrelerinin ölçülmesini gerçekleştirse de, çok katyonlu sistemler ile detaylı bir karşılaştırma yapabilmek için tek katyon CaO ve Yb_2O_3 katkılı sistemlerde oluşan α-SiAlON fazlarının kafes parametreleri hakkında herhangi bir veri mevcut değildir. Bu nedenle, çok katyonlu sistemlerde α-SiAlON kristal yapısı içerisine Ce'un girmesine bağlı olarak muhtemel kafes sabitlerinde meydana gelebilecek bir artış, referans CaO ve Yb_2O_3 katkılı sistemlerde oluşan α-SiAlON fazlarına ait veriler olmaması sebebi ile kesin olarak belirlenemeyeceği düşünülmektedir. Dolayısı ile yalnızca bu çalışmadaki XRD ve SEM verilerine dayanarak Ce'un Yb ve Ca ile ikili katyon sistemlerinde kullanılması durumunda bile α-SiAlON yapısını kesin olarak kararlı kıldığını söylemek oldukça zordur.

Wang ve ark. [193] tarafından yapılan bir çalışmada, ağırlıkça % 1 itriyum α-SiAlON tozunun çekirdekleştirici ilavesi olarak başlangıç kompozisyonunda kullanılması ile Ce-α-SiAlON seramiklerinin Si_3N_4-AlN-CeO_2 toz karışımından başarılı bir şekilde elde edilebileceği bildirilmiştir. Burada şimdiye kadar bahsedilen çalışmalardan [34,189–192] farklı olarak, plazma etkinleştirmeli sinterleme (PAS) yöntemi, α-SiAlON oluşumu üzerinde soğutma hızının etkilerini incelemek amacı ile kullanılmıştır. Ce-α-SiAlON oluşumunun başlangıçta çekirdekleştirici olarak kullanılan Y-α-SiAlON'un yüzeyinde oluşan çekirdeklenme mekanizması ile kontrol edildiği önerilmiştir. Çünkü Y-α-SiAlON çekirdekleştirici ilavesinin olmadığı durumlarda Ce-α-SiAlON faz oluşumun 750 ^oC/dk gibi çok hızlı bir soğutma rejimi uygulansa dahi çok az miktarlarda bile gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, daha önceki çalışmalarda [34,192] 600 ^oC/dk soğutma hızı uygulanarak tek katyonlu sistemlerde Ce-α-SiAlON faz oluşumunun kararlı kılındığı açıklaması ile ters düşmektedir. Burada, dolayısı ile Ce-α-SiAlON faz oluşumunun temel nedeninin aslında soğutma hızı olmadığı ve başlangıçta kullanılan çekirdek ilavesine bağlı olduğu söylenmiştir. Mandal tarafından yapılan çalışmalarda [34,192] olduğu gibi burada da α-SiAlON kristal yapısı içerisine Ce'un girdiği, XRD analizi ve α-SiAlON fazının kafes parametrelerinin hesaplanması ile söylenmektedir. Bu çalışma mikroskobik açıdan incelendiğinde ise daha önceki çalışmalarda [190,192] olduğu gibi burada da öncelikli karakterizasyon tekniği olarak SEM'in kullanıldığı görülmektedir. Ancak yazarlar SEM'de herhangi bir Ce-α-SiAlON tanelerinin varlığına işaret edecek bir kontrast bile fark edememişlerdir. Daha ötesinde, SEM ile Ce-α-SiAlON tanelerinin oluşumunun nedeni olarak gösterilen Y-α-SiAlON çekirdeği üzerinde büyümüş Ce-α-SiAlON tanesinin gösterildiği bir çekirdek-kenar yapı oluşumuna karşılık gelen hiçbir delil sunulmamıştır. Ayrıca, yazarlar yalnızca bir TEM-BF görüntüsü üzerinden Ce-α-SiAlON olduğunu iddia ettikleri bir tanenin domain sınırları ve çeşitli hata yapıları içerdiğini ve bu sınırlar ile birlikte hata yapılarının Ce^{+3}'ün yapıya girmesinden dolayı oluşan gerilmelerden kaynaklandığını söylemektedirler. Daha ötesinde bu domain sınırları ve hata yapılarından elde edilen EDS analizinde Ce sinyallerinin tespit edilmesi, yazarlar tarafından bu tanenin α-SiAlON tanesi ve Ce'unda bu tanede yer alan domain

sınır ve hata yapılarında +3 formunda bulanacağı şeklinde yorumlanmıştır. Bununla birlikte EDS analizi sonuçlarına göre, α-SiAlON içerisindeki Ce çözünürlüğünün diğer çalışmalarda [189–191] kaydedildiği gibi burada da oldukça düşük olduğundan bahsedilmiştir. Fakat sadece TEM-BF görüntüsü ile bu tanenin gerçekten α-SiAlON fazına ait olduğunu söylemek oldukça zordur. Daha ötesinde, TEM-BF resmi üzerinde EDS analizinin tanenin neresinden gerçekleştirildiği gösterilmiş olsa da, ayrıca SEM ile gösterilen mikroyapı Ce'ca zengin üçlü nokta ve ikili tane sınırı fazlarını içerdiğinden dolayı TEM-EDS analizinde bile elde edilen sinyallerin tam olarak ilgili bölgeden elde edildiğini söylemek çok zordur. Çok daha ilginç olarak EELS gibi spektroskopik teknikler olmaksızın sadece EDS analizine dayanarak Ce'un doğrudan +3 formunda olduğunu söylemek imkânsızdır.

Shen ve Nygren tarafından yapılan bir çalışmada [194], elektrik akımlı plazma sinterleme (SPS) yöntemi olarak isimlendirilen ve birkaç dakikada hızlı bir şekilde SiAlON seramiklerinin tamamen yoğunlaşmasına olanak sağlayan yeni bir tekniğin kullanılması ile Ce-α-SiAlON fazının yardımcı sinterleme ilavesi kullanılmaksızın elde edildiği bildirilmiştir. Burada, Ce-α-SiAlON fazının kararlı kılınmasının temel nedeninin SPS tekniğine bağlı olarak çok hızlı bir sinterleme ve soğutma rejimi ile α-SiAlON→β-SiAlON faz dönüşümünün engellenmesi şeklinde açıklanmıştır. Elde edilen bu sonuç, Mandal tarafından gerçekleştirilen çalışmaların [34,192] sonuçları ile uyumluyken Wang ve ark. [193]'nın Ce-α-SiAlON oluşumunda soğutma hızının önemli olmadığı düşüncesi ile ters düşmektedir. Bu çalışmada da, Ce-α-SiAlON oluşumunun temel kanıtı XRD analizi ve α-SiAlON kafes parametrelerinin hesabına dayanmaktadır. Mikroskobik açıdan bakıldığında ise yalnızca sinterlenmiş numunelerden elde edilen SEM görüntüleri ile Ce-α-SiAlON olduğu düşünülen taneler gösterilmiştir. Dolayısı ile bu çalışmada da Ce'un α-SiAlON kristal yapısında bulunduğunu atomik düzeyde gösteren herhangi bir kanıt mevcut değildir.

Jiang ve ark. [195–197] tarafından yapılan çalışmalarda, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) yardımı ile geleneksel sinterleme yöntemleri ile α-SiAlON yapısını kararlı kılması oldukça zor olan Ce gibi büyük nadir toprak iyonlarının kolay bir şekilde α-SiAlON yapısına katılabilecekleri

açıklanmıştır. Bu çalışmadaki XRD analizi sonuçlarına göre, Ce'un tek başına kullanılması durumunda sentezlenen numunelerde oluşan α-SiAlON miktarının oldukça az (% 25) olduğu gözlemlenirken, Y ile birlikte kullanıldığı çoklu katyon (Ce-Y) sistemlerinde ise oluşan α-SiAlON faz miktarının % 94'e kadar arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, sentezlenen numunelerde Ce-α-SiAlON'un yanında $Ce_2Si_6O_3N_8$ ikincil fazının da oluştuğu kaydedilmiştir. Dolayısı ile bu çalışmaların [195–197] SEM-EDX analizlerinde, α-SiAlON olduğu iddia edilen tanelerden kaydedilen çok düşük seviyedeki Ce sinyalleri aslında $Ce_2Si_6O_3N_8$ ikincil fazından elde edilmiş olabilir. Daha ötesinde, çoklu Ce-Y katyon sisteminde oluşan α-SiAlON fazları sadece Y katyonlarını içeriyor olabilir. Bu nedenle, bu çalışmalarda [195–197] kullanılan XRD ve SEM-EDX analizlerine dayanarak Ce'un α-SiAlON yapısına kesin olarak girdiğini açıklamak oldukça zordur.

Xu ve ark. [198] tarafından yapılan bir çalışmada, Ce-katkılı α-SiAlON malzemesinin, başlangıç toz karışımına ağırlıkça % 1 Y-α-SiAlON çekirdekleri ilave edilerek elektrik akımlı sinterleme yöntemi kullanılması ile başarılı bir şekilde elde edilebileceği bildirilmiştir. Bu çalışma aslında Wang ve ark. [193] tarafından yapılan çalışmanın devamı niteliğindedir. Burada, sinterlenmiş seramiklerdeki α-SiAlON faz içeriğinin ağırlıkça % 45 olduğu ve Ce-α-SiAlON oluşumunun çekirdekleştirici ilavesi yapılması durumunda 10 ^{o}C/dk gibi oldukça yavaş bir soğutma hızında bile sağlanabileceği kaydedilmiştir. Ayrıca çalışmadaki XRD analizi sonuçları ve elde edilen α-SiAlON fazlarının karşılaştırmalı kafes parametreleri hesaplarına dayanarak Ce'un α-SiAlON fazını yalnızca başlangıçta çekirdekleştirici kullanmak koşulu ile kararlı kıldığı açık bir şekilde ifade edilmiştir. Bunun yanı sıra, XRD verilerinden farklı olarak α-SiAlON taneleri üzerinden geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve enerji saçınımlı spektroskopi (EDS) incelemeleri de gerçekleştirilmiştir. Buna göre, EDS analizi verilerinin α-SiAlON tanelerindeki domain sınırlarının Ce iyonlarının yapıya katılabileceği en uygun bölgeler olduğu söylenmiştir. Bununla birlikte, domain sınırlarının oluşumunun sınır bölgelerinde c yönündeki boşlukların genişlemesine neden olduğu belirtilmiştir. Böylece, Ce iyonlarının α-SiAlON kristal yapısı içerisine girmesi ile birlikte a boyutunda büyük bir artış ve c/a değerinde bir azalma ile

sonuçlanan kristal yapının c ekseninin normali yönünde paralel yönündekinden çok daha fazla bir genişlemesinin olduğu bildirilmiştir. Daha ötesinde, domain sınırlarının yoğunluğunun çok fazla olması durumunda, daha fazla Ce iyonlarının α-SiAlON kafesi içerisine gireceğini ve c ekseni boyunca tercihli bir büyümenin meydana geleceği açıklanmıştır. Bu nedenle, yüksek yoğunluktaki domain sınırlarının α-SiAlON'un içsel bağlanma yapısını düzenleyerek tıpkı β-Si_3N_4 de olduğu gibi bir tane büyümesi davranışına neden olarak uzamış Ce-α-SiAlON fazının oluştuğu kaydedilmiştir. Ancak α-SiAlON kristal yapısındaki domain sınırlarına Ce'un yerleştiğinin iddia edildiği bu çalışmada, hiçbir şekilde Ce'un domain sınırlarındaki varlığı atomik ölçekte gösterilmemiştir. Daha ötesinde domain sınırlarının gözlemlendiği tanelerin gerçekten α-SiAlON olup olmadığı konusu da tamamen tartışmaya açıktır.

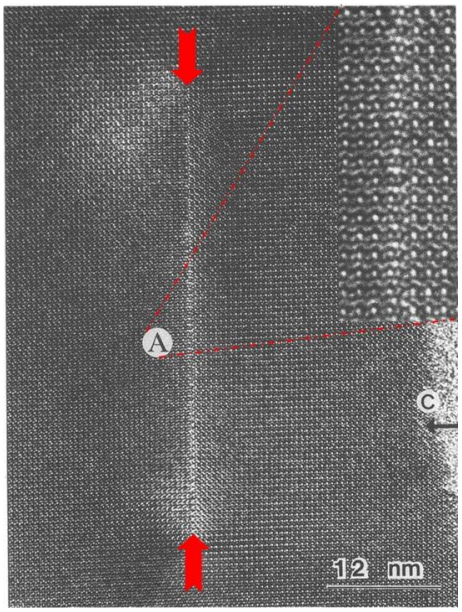
Xu ve Bando tarafından yapılan bir çalışmada [199], yüksek miktarda domain sınırlarına sahip olan Ce-α-SiAlON içerisindeki seryum iyonlarının değerliği elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS) kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Ce-$M_{5,4}$ kenar pik alanlarının oranının ölçülmesi ile elde edilen sonuçlar, α-SiAlON tanesi içerisine girdiği düşünülen Ce iyonlarının % 80'ninden fazlasının +3 değerliğine sahip olduğunu söylerken, +4 seryumun ise hiçbir şekilde taneler arası cam fazında olmadığını bildirmiştir. Bununla birlikte, +4 değerliğindeki Ce iyonlarının önemli miktarının α-SiAlON kafesi içerisinde bulunmasından ziyade domain sınırlarının yakınında yoğunlaştıkları fikri ileri sürülmüştür. Böylece, başlangıçtaki CeO_2'in birçoğunun malzemenin sinterlenmesi esnasında +3'e indirgenerek α-SiAlON yapısını kararlığı kıldığı açıklanmıştır. Bu çalışmada Ce'ca zengin üçlü nokta taneler arası cam ve α-SiAlON fazları ile domain sınırlarından kaydedilen EEL spektrumları difraksiyon modunda elde edilmiştir. Özellikle domain sınırından elde edilen EEL spektrumunun yazarlarında belirttiği gibi filtreleme uygulansa dahi oldukça zayıf ve gürültülü olduğu bildirilmiştir. Daha ötesinde tespit edilen bu zayıf sinyalin ayrıca en büyük spektrometre giriş açıklığı olan 5 mm açıklık kullanılarak kaydedildiği söylenmiştir. Ancak bu durumda yazar her ne kadar 1 nm boyutunda nano-demet ile sinyal topladığını söylese de, elde edilen bu zayıf sinyallerin çalışmada α-SiAlON tanelerine karşılık geldiği söylenen matris fazından veya

üçlü nokta fazlarından gelen sinyaller tarafından kaydedilme olasılığı oldukça yüksektir. Çünkü domain sınırları olarak atfedilen yapıların hepsi α-SiAlON olarak nitelendirilen taneler üzerinde yer almaktadır. Dolayısı ile yazar difraksiyon modunda domain sınırlarından EEL spektrumu kaydederken nasıl α-SiAlON tanelerinden gelen sinyallerin EEL spektrometresine girmediğini açıklayan bir veri sunmamıştır. Dolayısı ile STEM modunda EELS analizi [66–68] gerçekleştirilmeden elektron demetinin pozisyonunu çok hassas bir şekilde hareket ettirerek bu çalışmada iddia edildiği gibi domain sınırlarından veri elde edilmesi çok zordur. Yinede, bu çalışma mikro ölçekte EELS tekniğini kullanarak Ce'un α-SiAlON kristal yapısı içerinde hangi değerlikte bulunabileceğini ve yapıyı nasıl kararlı kılabileceğini açıklamaya yönelik olarak bu konudaki SiAlON literatürüne ilk kez yeni bir yaklaşım kazandırması açısından oldukça önemlidir.

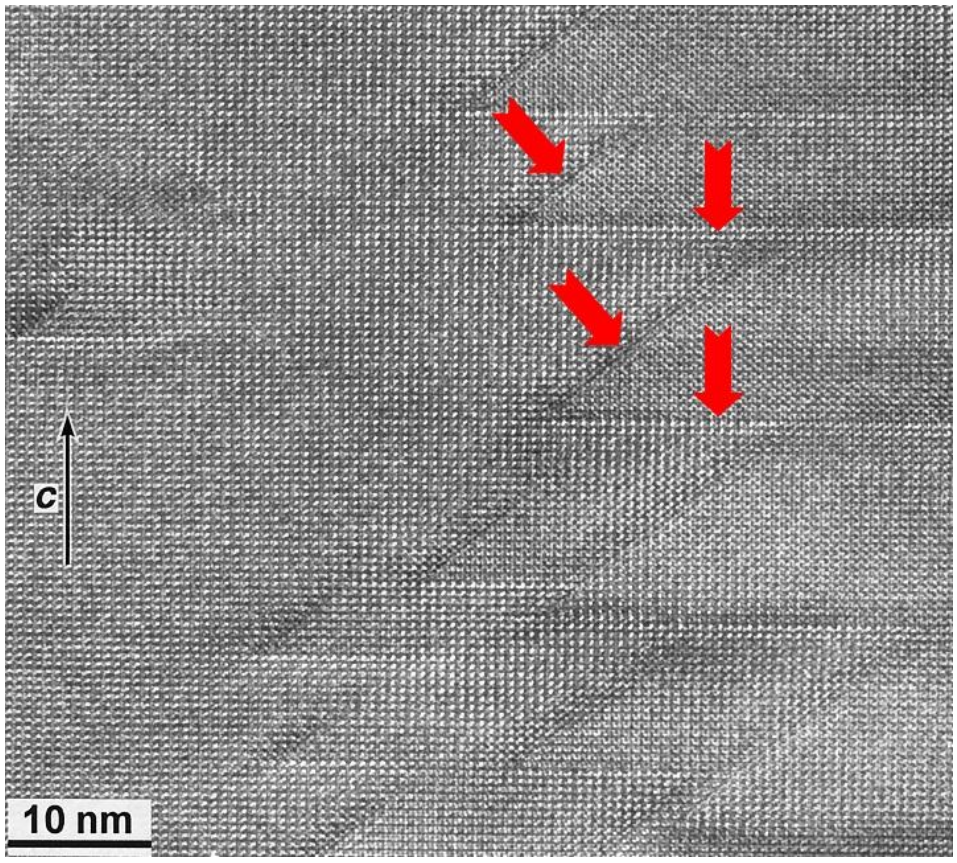
Yurdakul ve Turan tarafından mikro ölçekte yapılan daha sonraki bir çalışmada [200] ise, sinterlenmiş mikroyapıda domain sınırlarının gözlemlenmediği α-SiAlON tanelerinde Ce'un değerliğinin hesaplanmasına yönelik literatürde ilk kez STEM modunda EELS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, Ce'ca zengin taneler arası cam fazı ve α-SiAlON tanelerinden elde edilen Ce-$M_{5,4}$ kenarlarına ait EEL spektrumlarının pozisyonları öncelikle referans CeO_2 tozundan kaydedilen Ce-$M_{5,4}$ kenarları ile karşılaştırılmıştır. Buna göre, taneler arası cam fazı içerisinde Ce-$M_{5,4}$ kenarlarının pozisyonları Ce'un +3 değerliğinde olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, her ne kadar α-SiAlON taneleri içerisinde Ce-$M_{5,4}$ ün pozisyonları +3'ü işaret etse de, +4 ile karakteristik olan ekstra iki kenarın Ce-$M_{5,4}$ kenarları ile birlikte açık bir şekilde gözlemlenmesinden dolayı Ce'un α-SiAlON içerisinde karışık (+3/+4) değerlikte olduğu bildirilmiştir. Ayrıca hem taneler arası cam fazı hem de α-SiAlON tanesinden elde edilen Ce-$M_{5,4}$ kenarlarının oranlarının referans Ce-$M_{5,4}$ oranı ile karşılaştırılması sonucu elde edilen sayısal değerlerin bu sonucu doğruladığı görülmüştür. Bu çalışmada STEM-EELS birlikteliği kullanılarak istenilen noktadan difraksiyon moduna göre daha yüksek hassasiyette ve şiddette sinyal elde edilmesi sağlanmıştır. Daha ötesinde, domain sınırlarının gözlemlendiği α-SiAlON taneleri içerisinde de tıpkı Xu ve Bando'nun

gözlemlerinde [199] olduğu gibi Ce'un sinterlemenin herhangi bir kademesinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarının bir sonucu olarak ağırlıklı +3 değerliğinde bulunduğunu göstermiştir.

Özetle, farklı sinterleme ve sentez tekniklerini kullanarak tek katyonlu ve çok katyonlu, örneğin; Ce ve Ce-Y, Yb, Ca gibi, sistemlerde öncelikle Ce'u α-SiAlON kristal yapısına katabilmek ve sonrasında Ce-α-SiAlON faz oluşumunu karakterize etmek için yapılan çalışmaların [189–199] birbirlerinden farklı sonuçları ortaya koydukları görülmüştür. Bununla birlikte, bu çalışmalarda [189–199] sıkılıkla kullanılan XRD ve SEM-EDX analiz tekniklerinin ise daha çok mikro ölçek düzeyinde kaldığı ve Ce'un α-SiAlON yapısını kararlı kıldığı hakkında doğrudan bir kanıt sunmadığı tespit edilmiştir. Daha ötesinde, hata yapıları veya domain sınırları olarak bahsedilen oluşumların gösterildiği şekil 8.1 ve şekil 8.2'deki HRTEM görüntülerine dayanarak şimdiye kadar, Ce'un α-SiAlON yapısındaki ara-yer boşluklarına girdiği savunulmuş ve Ce'un bu boşluklarda atomik ölçekte doğrudan görüntülendiği açıkça bildirilmiştir [189,198].



Şekil 8.1. Siyah ok ile gösterilen C eksenine dik konumda bir hata yapısı (iki kırmızı ok arasında kalan bölge) içeren α-SiAlON'un [100] yönündeki HRTEM görüntüsü. Ekli küçük resim A ile işaretlenmiş bölgenin daha yüksek büyütmede kaydedilen HRTEM görüntüsünü göstermektedir ([189]'dan alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır).



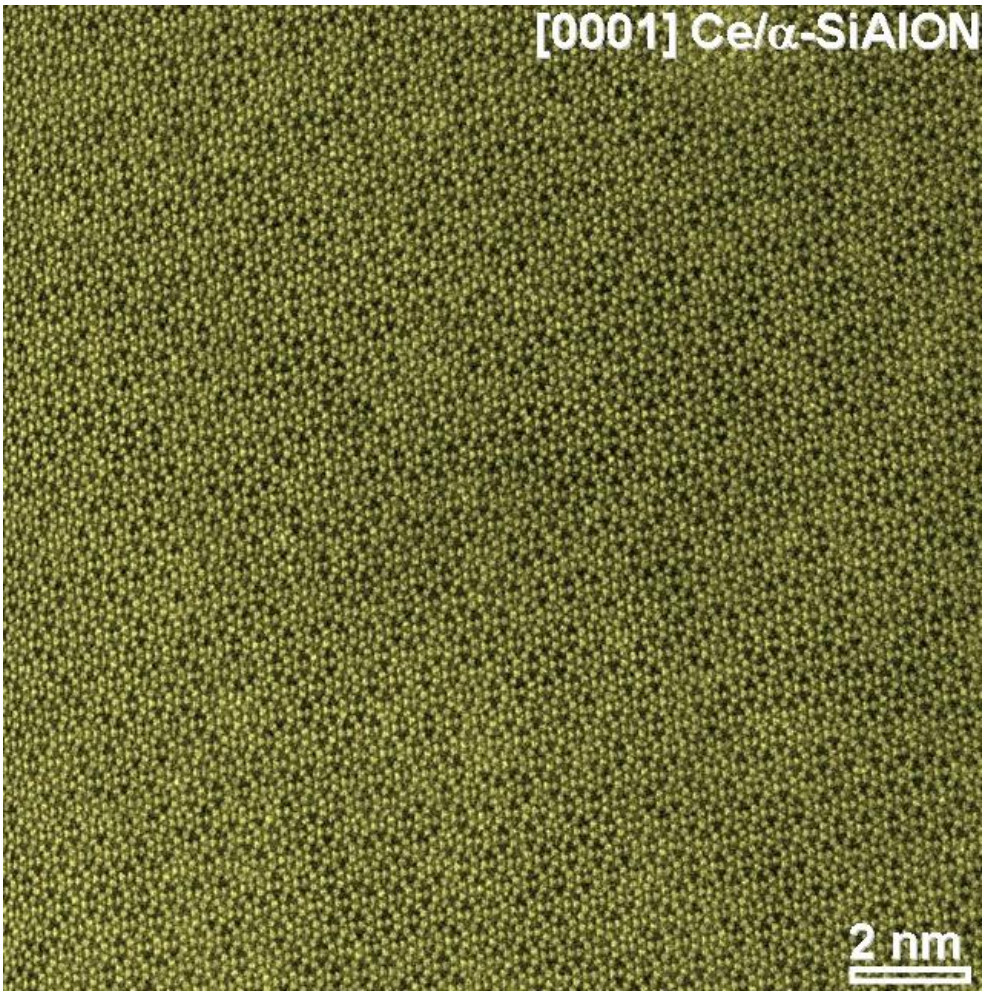
Şekil 8.2. Üçgen şekilli domain sınırlarının gözlemlendiği α-SiAlON tanesinden elde edilen [2-1-10] HRTEM görüntüsü ([198]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır).

Ancak şekil 8.1 ve şekil 8.2'deki HRTEM görüntüleri incelendiğinde, Ce'un α-SiAlON yapısındaki ara-yer boşluklarında bulunduğuna dair atomik düzeyde bir kanıtın olmadığı görülebilmektedir.

Bu nedenle, tez çalışmasının bu bölümünde küresel mercek hatası düzeltme sistemine sahip yüksek ayırma güçlü taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) kullanılarak, Ce'un sinterleme ilavesi olarak tek başına kullanıldığı gaz basınçlı sinterlenmiş (GPS) α/β-SiAlON numunesinde, Ce nadir toprak element atomlarının α-SiAlON kristal yapısı içerisindeki ara-yer atomik boşluklarında açık ve detaylı bir şekilde literatürde ilk kez atomik boyutta doğrudan görüntülenmesi amaçlanmıştır.

8.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

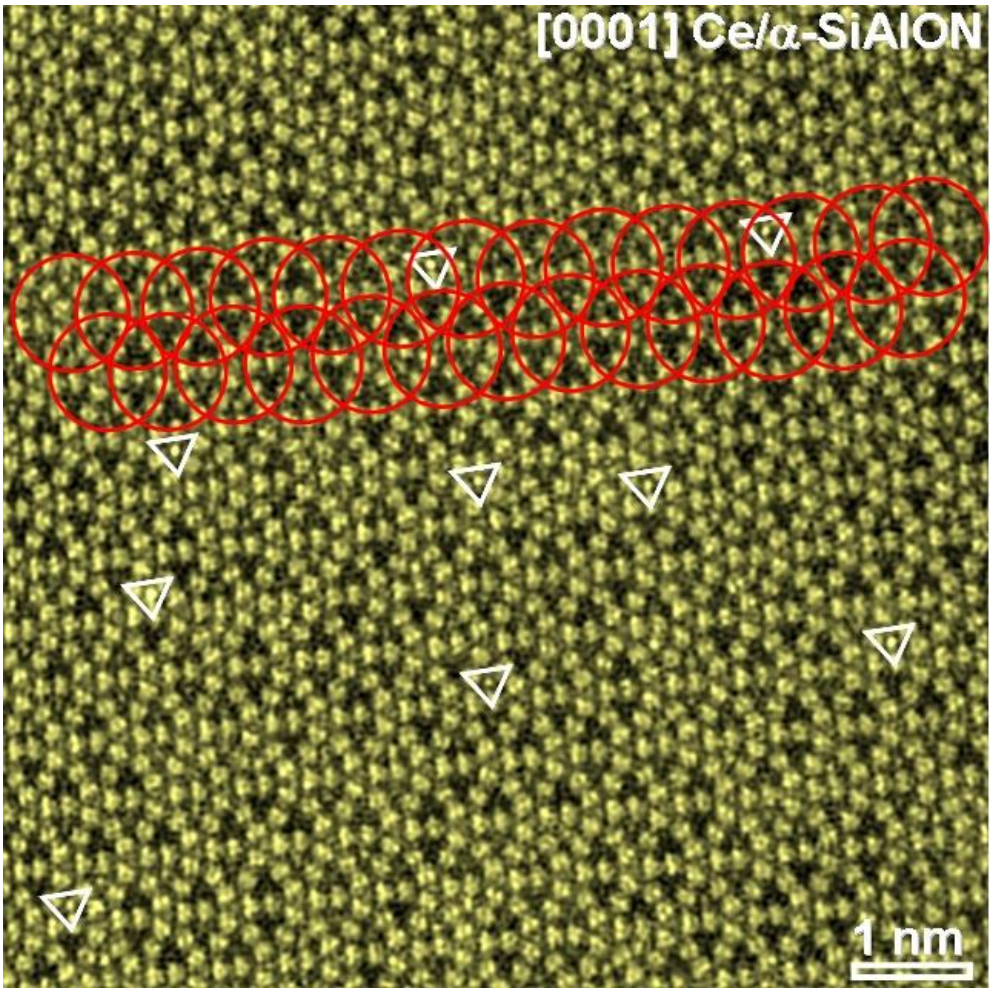
Yoğunlaştırma ilavesi olarak CeO_2'in tek başına kullanıldığı gaz basınçlı sinterlenmiş % 4 α-SiAlON ve % 96 β-SiAlON [158] fazlarını içeren numunede, [0001] zon ekseni boyunca yönlendirilmiş bir α-SiAlON tanesinden elde edilen karakteristik UHR-STEM HAADF görüntüsü şekil 8.3'de gösterilmiştir.



Şekil 8.3. [0001] α-SiAlON tanesini gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü.

Şekil 8.3'deki yaklaşık 256 nm^2'lik geniş bir alanı gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü dikkatli bir şekilde incelendiğinde, özellikle Ce katkılı α-SiAlON fazı için karakteristik olduğu söylenen ve Ce atomlarını bulundurduğu iddia edilen yapı hatalarının [189,198] burada olmadığı açık bir şekilde görülebilmektedir. Dolayısıyla elde edilen atomik düzeydeki bu gözlem, daha

önce Y-α-SiAlON çekirdekleştirici faz takviyesi ve elektrik akımlı plazma yoğunlaştırma (SPS) yöntemi ile elde edilen Ce-α-SiAlON numunelerindeki yapı hatalarının [198] aslında kullanılan sinterleme tekniğine bağlı olarak oluştuğu anlamına gelmektedir. Çünkü şekil 8.3'de hata yapıları içermeyen α-SiAlON fazı gaz basınçlı sinterleme (GPS) tekniği kullanılarak üretilmiştir. Bununla birlikte, şekil 8.3'de sunulan düşük büyütmedeki UHR-STEM HAADF görüntüsü, geniş bir alanda α-SiAlON fazını atomik ölçekte göstermesine rağmen, α-SiAlON'un kristal yapı özelliklerini detaylı bir şekilde açıklayabilmek için yeterli değildir. Bu nedenle, şekil 8.3'e göre göreceli olarak daha yüksek bir büyütme değerinde α-SiAlON tanesinden [0001] zon ekseni boyunca kaydedilen UHR-STEM HAADF görüntüsü şekil 8.4'de verilmiştir.



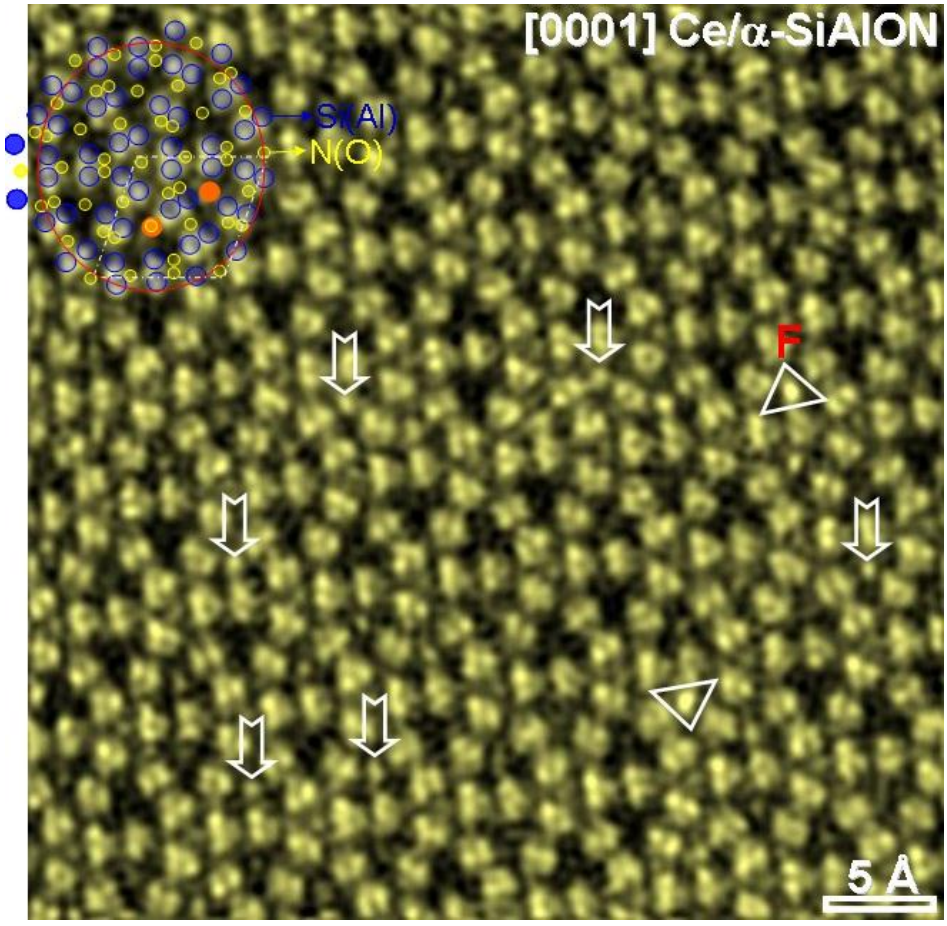
Şekil 8.4. [0001] α-SiAlON tanesini gösteren daha yüksek büyütmedeki UHR-STEM HAADF görüntüsü.

Şekil 8.4'deki UHR-STEM HAADF görüntüsü incelendiğinde, [0001] α-SiAlON tanesinin atomik ölçekte birbiri içerisine geçmiş şekilde algılanan yaklaşık ≅ 1 nm çapında dairesel şekilli yapı birimlerinden oluştuğu görülebilmektedir. Şekil 8.4 üzerinde bahsedilen bu yapısal birimler ayrıca kırmızı renkli halkalar olarak ta işaretlenmiştir. Bununla birlikte, her bir halka tek başına değerlendirildiğinde, bu yapısal birimlerin 6 adet üçgensel şekilli boşluklar içerdiği tespit edilmiştir. Bu tip boşluklar şekil 8.4 üzerinde siyah olarak görülen bölgelere karşılık gelmektedir. Ayrıca, şekil 8.4 referans alınarak gerçekleştirilen istatistiksel ölçümler sonucunda, bu boşlukların bir kenarı yaklaşık ≅ 2,2 ± 0,3 Å olan bir eşkenar üçgenin sığabileceği büyüklükte olduğu belirlenmiştir. Daha ötesinde, kaba bir şekilde atomları iki boyutta dairesel şekilli parçacıklar olarak kabul edersek, bu eşkenar üçgenin tam merkezine yerleşebilecek bir dairenin maksimum çapı, $R=([a\sqrt{3}]/6)x2$ formülünden 1,27 ± 0,02 Å olarak hesaplanabilir. Dolayısıyla buradan elde edilen sonuç, şimdiye kadar α-SiAlON yapısındaki boşluklara girmek için oldukça büyük olduğu söylenen ve sistemde yardımcı katyonlar veya çekirdekleştirici ilavesi olmaksızın α-SiAlON fazını tek başına kararlı kılamayacağından bahsedilen Ce^{+3} iyonlarının [189–191,193,195–199], aslında teorik olarak α-SiAlON kristal yapısında yer alabileceği anlamını taşımaktadır. Çünkü çizelge 8.1 incelendiğinde, Ce^{+3}'ün değişik koordinasyonlardaki iyonik yarıçap değerlerinin, α-SiAlON yapısındaki boşluklara yerleşebilmek için şekil 8.4'deki UHR-STEM HAADF görüntüsünden hesaplanan 1,27 ± 0,02 Å üst limitinden daha düşük olduğu görülebilmektedir.

Çizelge 8.1. Ce^{+3}'ün koordinasyon tipine bağlı olarak değişen iyonik yarıçap değerleri [96].

İyon	Koordinasyon tipi	Yarıçap (Å)
Ce^{+3}	6	1,01
	7	1,07
	8	1,14
	9	1,19
	10	1,25

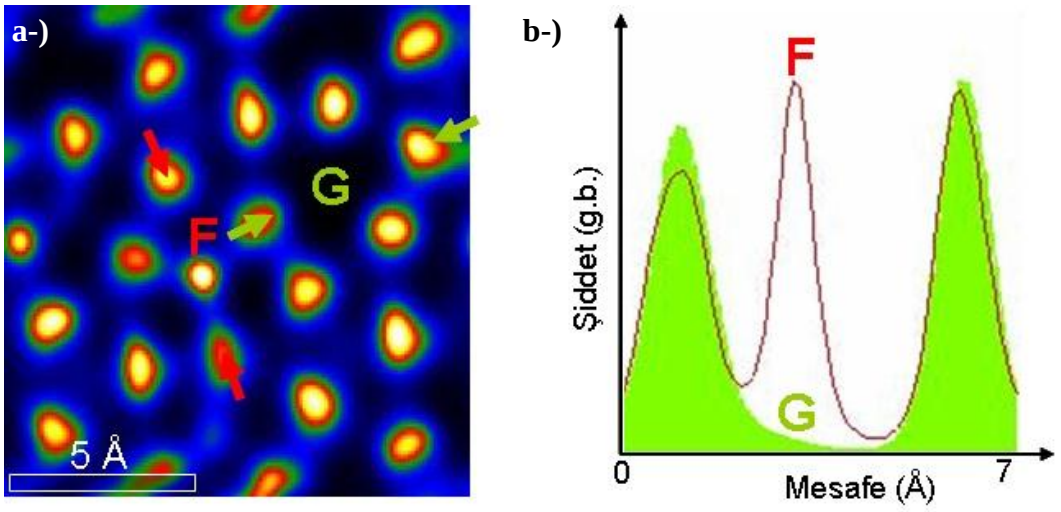
Şekil 8.4'de sunulan UHR-STEM HAADF görüntüsüne tekrar dikkatli bir şekilde bakıldığında, α-SiAlON kristal yapısındaki üçgensel şekilli boşlukların bazılarının dolu olduğu kolaylıkla fark edilebilmektedir. Bu tipteki dolu boşluklardan seçilmiş örnek yapılar ise şekil 8.4 üzerinde beyaz renkli üçgenler ile ayrıca gösterilmiştir. Bu noktada, *ilk kez üçgensel boşlukların Ce atomları tarafından doldurulmu*ş olabileceğinden bahsedilebilir. Bu nedenle, şekil 8.4'deki dolu üçgensel boşlukları içeren dairesel şekilli yapı birimlerini detaylı bir şekilde atomik ölçekte karakterize etmek amacı ile daha yüksek bir gerçek büyütme değerinde [0001] α-SiAlON'dan elde edilen UHR-STEM HAADF görüntüsü şekil 8.5'de verilmiştir.



Şekil 8.5. [0001] α-SiAlON'un daha yüksek bir gerçek büyütme değerindeki UHR-STEM HAADF görüntüsü ile aynı kristallografik yöndeki model kristal yapısının gösterimi. Model yapıdaki mavi atomlar Si(Al), sarı atomlar N(O), kavuniçi atomlar ara-yer Ce atomlarına karşılık gelmekle birlikte, kesik çizgili paralel kenar ise bir α-SiAlON birim hücresini göstermektedir.

Şekil 8.5 incelendiğinde, [0001] yönündeki α-SiAlON kristal yapısını gösteren model yapı ile deneysel UHR-STEM HAADF görüntüsünün oldukça uyumlu bir şekilde eşleştiği görülebilmektedir. Daha açıklayıcı olarak, öncelikle kırmızı çizgi ile gösterilen dairesel şekilli yapı birimlerinin 3 adet α-SiAlON birim hücresinden oluştuğu belirlenmiştir. Her bir α-SiAlON birim hücresinin literatürde [188] bahsedildiği gibi ara-yer metal atomlarını içerisine alabilecek koyu renkle gözüken 2 adet üçgensel şekilli büyük boşlukları içerdiği görülmektedir. Buna ilave olarak, α-SiAlON birim hücreleri Si(Al) atom çiftleri ile bunlar arasına dizilmiş tekli veya yan yana bulunan ikili N(O) atom kolonlarından oluşmaktadır. Bir STEM-HAADF görüntüsünde, görüntü şiddeti kabaca atom numarasının karesi ile doğru orantılı olduğundan dolayı [88], şekil 8.5'de verilen görüntü üzerindeki Si(Al) atom çiftleri, N(O) atom kolonlarına göre daha parlak spotlar olarak gözükmektedir. Çünkü Si:14 ve Al:13'un atom numaraları, O:8 ve N:7'un atom numaralarından daha yüksektir. Bununla birlikte, şekil 8.5'de α-SiAlON kristal yapısındaki ara-yer boşluklarına karşılık gelen ve beyaz renkle gösterilen üçgenler içerisinde, Si(Al) atom çiftlerine göre çok daha parlak olarak görülen noktalar tespit edilmiştir. Bu noktalar ise Si(Al) atomlarından çok daha yüksek atom numarasına sahip olan Ce (Z:58) atomlarının varlığına işaret etmektedir. Daha açık bir ifade ile artık bu noktada Ce atomlarının α-SiAlON kristal yapısı içerisine girdikleri gözle görülür bir biçimde söylenebilir. Dolayısıyla tez çalışmasının bu bölümünde atomik düzeyde elde edilen bu gözlem, α-SiAlON kristal yapısı içerisine nadir toprak element atomlarının hangi pozisyonlarda girdiğini açıklamak için şimdiye kadar mikroskobik olmayan teknikler ile öngörülen mevcut bilgileri [188] daha da ileriye taşıyabilmek açısından oldukça önemli ve heyecan verici niteliktedir.

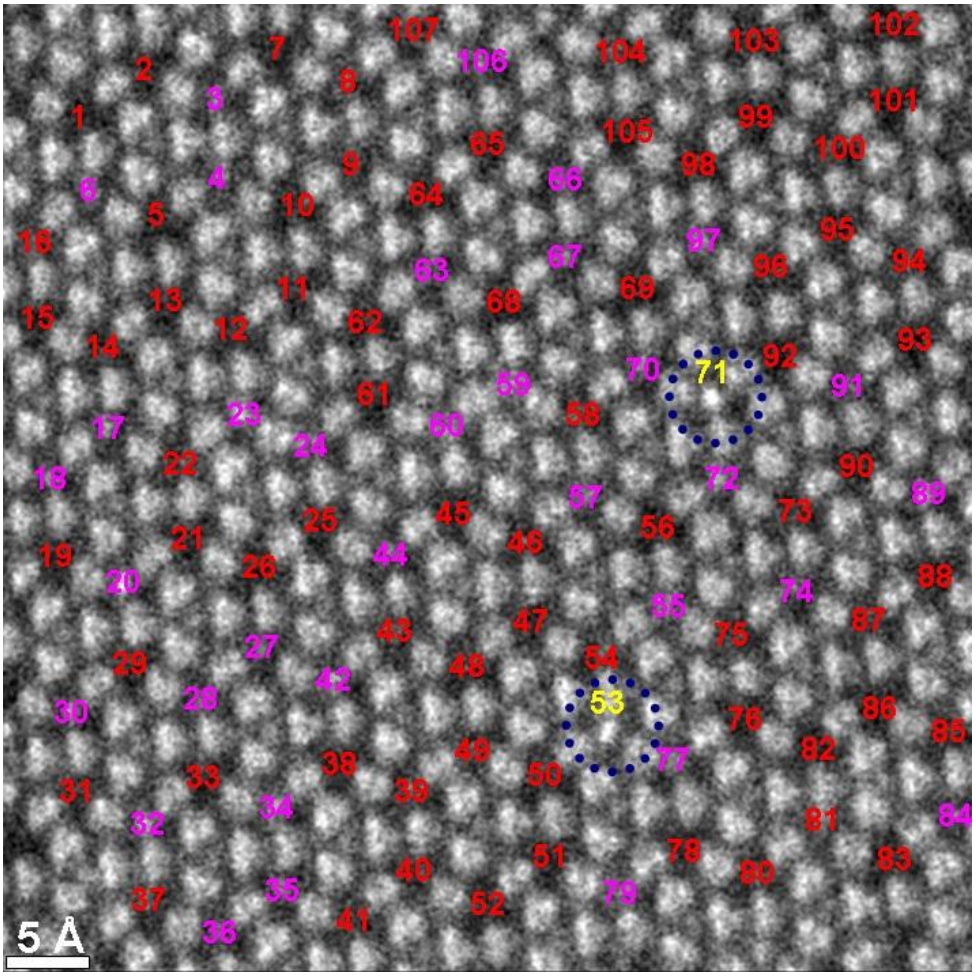
Bu nedenle, [0001] α-SiAlON kristal yapısının ara-yer boşlukları içerisinde tespit edilen Ce atomlarının varlığını daha ileri bir seviyede doğrulamak gerektiği düşünülmüştür. Bundan dolayı, şekil 8.5 üzerinde "F" ile işaretlenmiş beyaz üçgen içerisindeki parlak spot halinde görülen ara-yer atomunu içerecek şekilde seçilen yaklaşık ≅ 100 $Å^2$'lik bir bölgeye maksimum entropi ters evirişim [156] görüntüleme tekniği uygulanmıştır. Buna göre elde edilen sonuçlar şekil 8.6 (a ve b)'de gösterilmiştir.



Şekil 8.6. (a) Şekil 8.5'de "F" ile gösterilen üçgensel boşluklarda bulunan ara-yer Ce atomlarını çok daha belirgin bir şekilde gösteren maksimum entropi ters evirişim [156] görüntüsü. Burada, "G" atomik sitesinin "F" ile kristallografik açıdan tamamen özdeş olduğunu ve ara-yer Ce atomlarını içermediğine lütfen dikkat ediniz, **(b)** şekil 8.6 (a)'da gösterilen karşılıklı kırmızı ve yeşil oklar boyunca bulunan atomlardan elde edilen ADF görüntü şiddet grafiklerinin karşılaştırmalı olarak gösterimi.

Öncelikle şekil 8.6 (a)'da sunulan maksimum entropi ters evirişim görüntüsü göz önüne alındığında, ara-yer Ce atomlarının "F" sitesinde bulunduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Oysaki Ce atomları tarafından doldurulan "F" sitesi ile kristallografik olarak tamamen aynı olan "G" boşluğuna bakıldığında ise burada herhangi bir Ce atomunun ara-yer pozisyonunda bulunmadığı kolaylıkla gözlemlenebilmektedir. Ayrıca elde edilen bu sonuç, şekil 8.6 (b) de verilen ve şekil 8.6 (a) üzerinde gösterilen karşılıklı kırmızı ve yeşil oklar boyunca bulunan atomlardan kaydedilmiş karşılaştırmalı ADF görüntü şiddet grafikleri ile de doğrulanmıştır. Buna göre, şekil 8.6 (b)'de Si(Al) atomik kolonlarına karşılık gelen 2 adet pikin arasındaki "F" ile gösterilen noktada, ara-yer Ce atomlarının varlığını gösteren ekstra bir varken, "G" ile işaretlenmiş noktada ise herhangi ilave bir pikin olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla "F" noktasında şiddetli bir şekilde görülen bu pik, şekil 8.5 üzerinde beyaz oklar ile gösterilen üçgensel boşluklara yerleşmiş diğer ara-yer Ce atomları ile karşılaştırıldığında, bazı ara-yer Ce atomlarının α-SiAlON kristal yapısının c-ekseni boyunca *çoklu dolum* olasılığında bulunabileceği anlamını taşımaktadır.

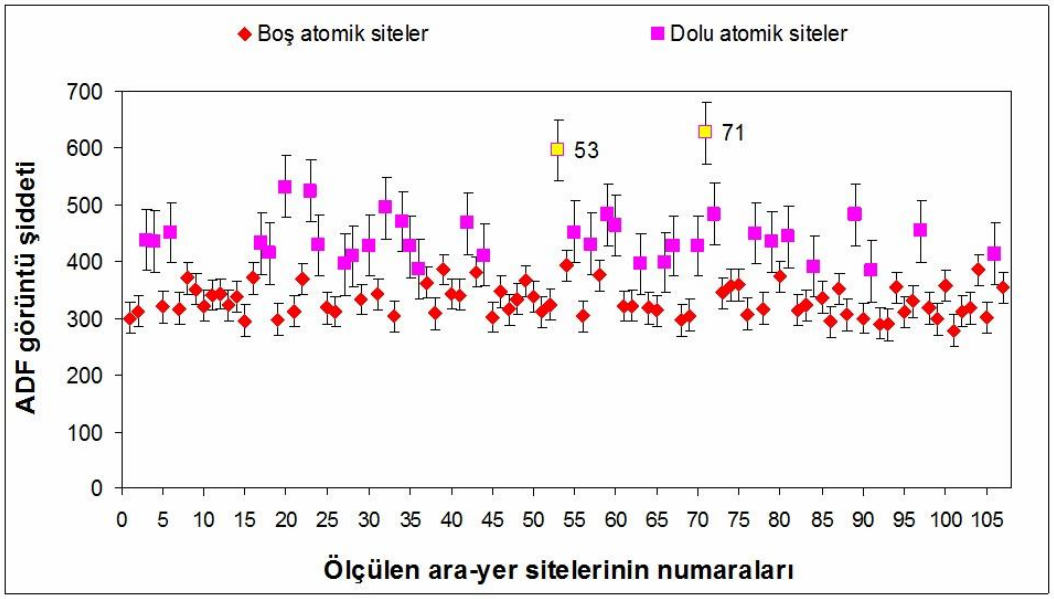
Bu nedenle, α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli boşluklarında tespit edilen ara-yer Ce atomlarının tekli, ikili ve çoklu dolum olasılıklarını araştırmak ve buna bağlı olarak α-SiAlON'daki ara-yer atomlarının konsantrasyonu hakkında bir fikir yürütebilmek için şekil 8.5'de verilen UHR-STEM HAADF görüntüsü referans alınarak istatistiksel ölçümler gerçekleştirilmiştir. Buna göre, öncelikle ara-yer atomu içeren ve içermeyen üçgensel şekilli boşlukların numaralandırılmış olarak gösterildiği UHR-STEM HAADF görüntüsü şekil 8.7'de verilmiştir.



Şekil 8.7. İstatistiksel ölçümlerde kullanılmak üzere [0001] Ce/α-SiAlON kristal yapısındaki 107 adet üçgensel şekilli ara-yer boşluklarının belirlenmesi.

Şekil 8.7'de üçgensel şekilli boşlukların bulunduğu yerlerde pembe ve sarı renklerle gösterilen numaralar, ara-yer atomu içeren *dolu siteleri* ifade ederken,

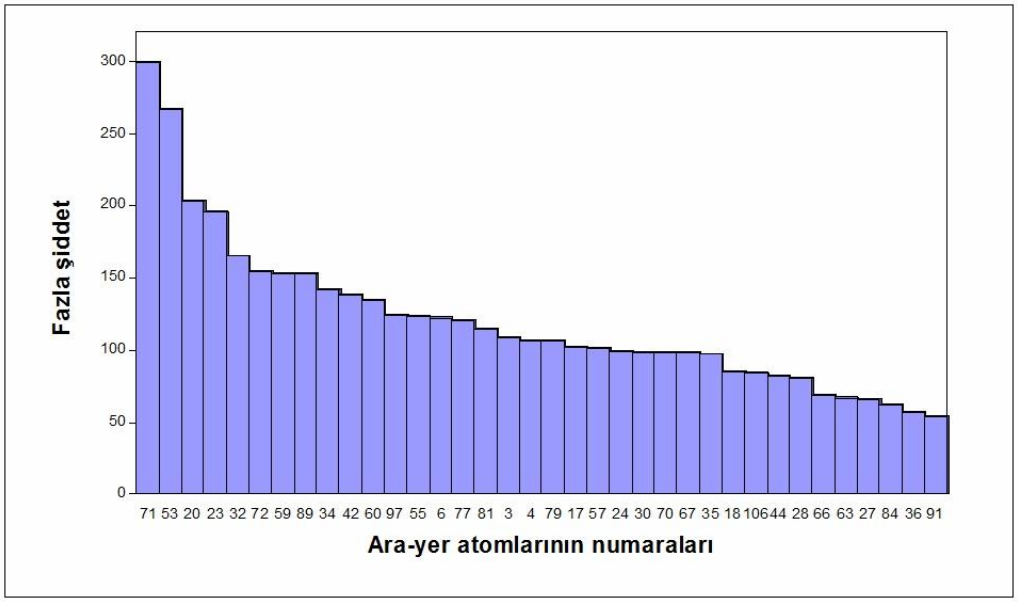
kırmızı renkle gösterilen numaralar ise ara-yer atomu içermeyen *boş sitelere* karşılık gelmektedir. Bir sonraki adımda ise dolu ve boş sitelerden ADF görüntü şiddet analizleri elde edilmiştir. Buna göre numaralandırılmış üçgensel şekilli ara-yer atomik sitelerine karşı elde edilen ADF görüntü şiddet değerleri şekil 8.8'de sunulmuştur.



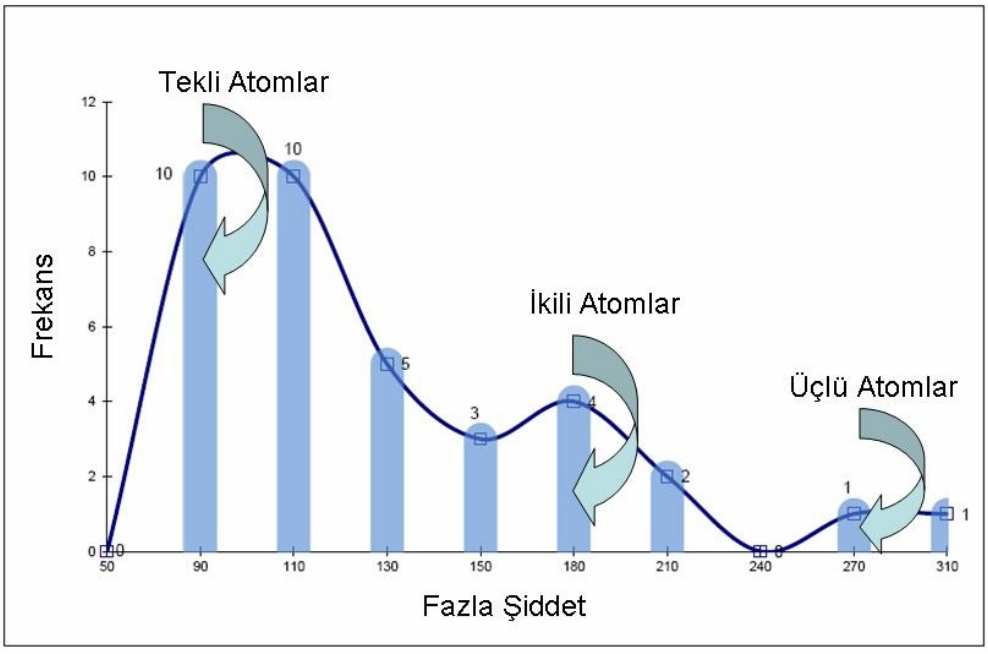
Şekil 8.8. [0001] Ce/α-SiAlON kristal yapısında ara-yer atomu içeren ve içermeyen üçgensel şekilli atomik sitelerden elde edilen toplam 107 adet ADF görüntü şiddetlerinin karşılaştırmalı olarak gösterilmesi.

Şekil 8.8 incelendiğinde, 53 ve 71 ile numaralandırılmış üçgensel şekilli dolu ara-yer atomik sitelerinden elde edilen ADF görüntü şiddet değerlerinin, grafik üzerindeki pembe ile gösterilen diğer dolu ara-yer atomik sitelerinin ADF görüntü şiddet değerlerinden oldukça fazla olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Bu nedenle, α-SiAlON kristal yapısının ara-yer atomik sitelerine yerleşen Ce atomlarının *çoklu dolum* olasılıklarından burada bahsedilebilmektedir. Dolayısıyla, bu olasılığı daha iyi karakterize edebilmek için her bir dolu atomik sitenin ADF görüntü şiddet değerleri, bütün boş atomik sitelerin ortalama ADF görüntü şiddet değerinden çıkartılarak, her bir dolu atomik site için *fazla şiddet değerleri* hesaplanmıştır. Buna göre, ara-yer atomlarının numaralarına karşılık fazla şiddet değerlerini gösteren bar grafiği şekil 8.9'da

sunulmuştur. Bununla birlikte, şekil 8.9'da verilen fazla şiddet verileri esas alınarak, kaç tane atomun hangi fazla şiddet aralığında olduğunu belirlemek için elde edilen histogram ise şekil 8.10'da gösterilmektedir.



Şekil 8.9. [0001] Ce/α-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için ortalama gürültü değerinin üzerinde kalan fazla şiddet değerleri (*Fazla şiddet değeri = Dolu atomik sitelerin ADF görüntü şiddeti – 329,20*).



Şekil 8.10. [0001] Ce/α-SiAlON kafesindeki her bir ara-yer atomu için tespit edilen fazla şiddet değerlerinin histogram üzerinde gösterimi.

Buna göre, şekil 8.9 ve şekil 8.10'daki veriler birlikte değerlendirildiğinde, [0001] α-SiAlON kristal yapısının c ekseni boyunca Ce atomlarının tekli, ikili ve üçlü olarak sıralandıkları kabul edilebilir. Bu noktada, yaklaşık 5 x 5 nm^2'lik bir alanda (şekil 8.7) α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli boşluklarında gözlemlenen ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonu, basitçe [(25 x 1 atom) + (9 x 2 atom) + (2 x 3 atom)] = 25 + 18 + 6 = 49'dur. Şekil 8.5 üzerinde paralel kenar ile gösterilen 1 α-SiAlON birim hücresinin alanı, paralel kenarın alanından ($A=a^2$ x ½ x sin60; a=0,76 nm (α-SiAlON'un "a" kafes sabiti)) 0,25 nm^2 olarak hesaplanabilmektedir. Böylece, 5 x 5 = 25 nm^2'lik alanda 100 adet α-SiAlON birim hücresinin bulunduğu söylenebilmektedir. Bu noktada, artık birim alandaki α-SiAlON birim hücrelerinin üçgensel şekilli boşluklarda içermiş olduğu ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonunun yaklaşık olarak ≅ % 49 olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca, α-SiAlON tanesinden (şekil 8.7) EELS yardımı ile ölçülen ≅ 60 nm kalınlık değeri göz önünde bulundurulduğunda, α-SiAlON tanesinde c-ekseni boyunca 60/0,56 (α-SiAlON'un "c" kafes sabiti) ≅ 107 α-SiAlON birim hücresinin olduğu tespit edilmiştir. Böylece, α-SiAlON kafesinin üçgensel şekilli boşluklarındaki ara-yer atomlarının hacimsel fraksiyonu [(49/(100x107))x100] = 0,45 % ± 0,01 % [158] olarak hesaplanmıştır. Burada tekrar hatırlatılması gereken önemli noktalar, hesaplanan bu değerin şekil 8.7'deki UHR-STEM HAADF görüntüsüne dayanması ve [0001] α-SiAlON'un üçgensel şekilli boşluklarında bulunan ara-yer Ce atomlarının istatistiksel miktarı hakkında bir yorum yapılabilmesine olanak sağlamasıdır. Çünkü şimdiye kadar gerçekleştirilen mikro-ölçekteki çalışmalarda [189–191,193,195–199], ikincil bir katyon ile birlikte kullanıldığında bile α-SiAlON kristal yapısına girebilen Ce atomlarının miktarının oldukça az olduğuna inanılmıştır. Benzer şekilde, Y-α-SiAlON çekirdekleştirici faz takviyesi ve elektrik akımlı plazma yoğunlaştırma (SPS) yöntemi ile üretilmiş Ce-α-SiAlON numunesinde atomik çözünürlükte gerçekleştirilen bir küresel mercek hatası düzeltmeli STEM çalışmasında da [201], herhangi bir sayısal veri olmaksızın α-SiAlON matris yapısına girebilen Ce atomlarının miktarının çok az olduğundan bahsedilmiştir. Ancak tez çalışmasının bu bölümünde kaydedilen UHR-STEM HAADF

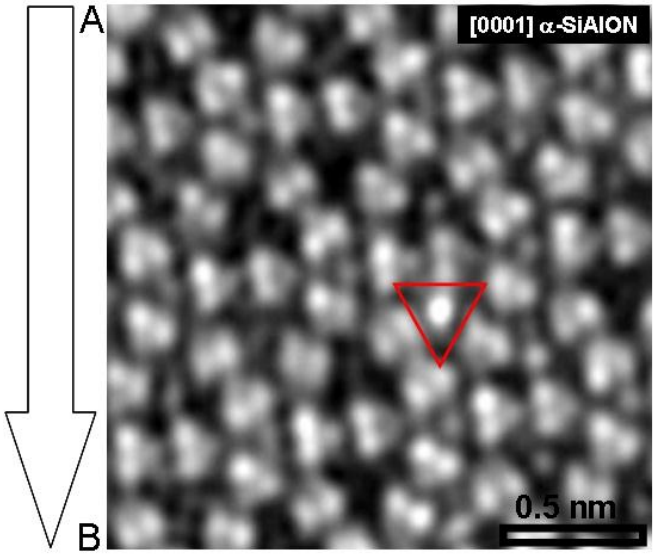
görüntüleri ve ortaya konulan istatistiksel hesaplamalar, *çoklu dolum olasılığı* göz önüne alınmaksızın, Ce atomlarının 25 nm^2'lik bir alandaki üçgensel şekilli ara-yer boşluklarının yaklaşık ≅ % 33'üne yerleştiğini göstermektedir (şekil 8.7). Bu sonucun başka bir anlamı ise her 3 üçgensel şekilli ara-yer boşluklarından 1 tanesinin Ce atomları tarafından doldurulmasıdır. Dolayısıyla, şekil 8.5'de verilen UHR-STEM HAADF görüntüsü dikkate alındığında, α-SiAlON kristal yapısında Ce atomlarını içerisine alabilecek hala çok sayıda ara-yer atomik boşluklarının bulunduğu görülebilmektedir.

Bu noktada, kullanılan sinterleme tekniğinin, α-SiAlON kristal yapısındaki üçgensel şekilli ara-yer atomik boşluklarına girebilecek Ce atomlarının miktarı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Daha öncede açıklandığı gibi, bu çalışmada kullanılan SiAlON esaslı numuneler GPS tekniği ile üretilmiş ve buradaki α-SiAlON faz içeriğinin miktarsal olarak yalnızca % 4 olduğu bildirilmiştir [158]. Oysaki bu tez çalışmasına benzer şekilde sinterleme ilavesi olarak tek başına CeO_2'in kullanıldığı bir sistemde, fakat yüksek hızlarda soğutma rejiminin uygulanabilmesine olanak sağlayan bir elektrik akımlı plazma yoğunlaştırma (SPS) yönteminin kullanılması durumunda ise son ürünün % 100 Ce/α-SiAlON fazını içerdiği kaydedilmiştir [194]. Dolayısıyla, eğer bu tip bir numunede küresel mercek hatası düzeltme sistemli STEM çalışmaları gerçekleştirilmiş olsa, belki de şekil 8.5'de gösterilen α-SiAlON kristal yapısındaki boş üçgensel şekilli ara-yer boşluklarının çok daha fazlası Ce atomları tarafından doldurulmuş şekilde görülecektir. Bu noktada, tez çalışmasının bu bölümünde literatürde ilk kez elde edilen verilere dayanarak artık SiAlON ile ilgilenen bilimsel çevrede tartışılması gereken nokta, tek başına kullanıldığında Ce'un α-SiAlON'u kararlı kılıp kılmadığı değil, *nasıl maksimum miktarda Ce çözünürlüğüne sahip % 100 α-SiAlON fazından oluşan ürün elde edilebilir* şeklinde yeni bir boyuta taşınmıştır.

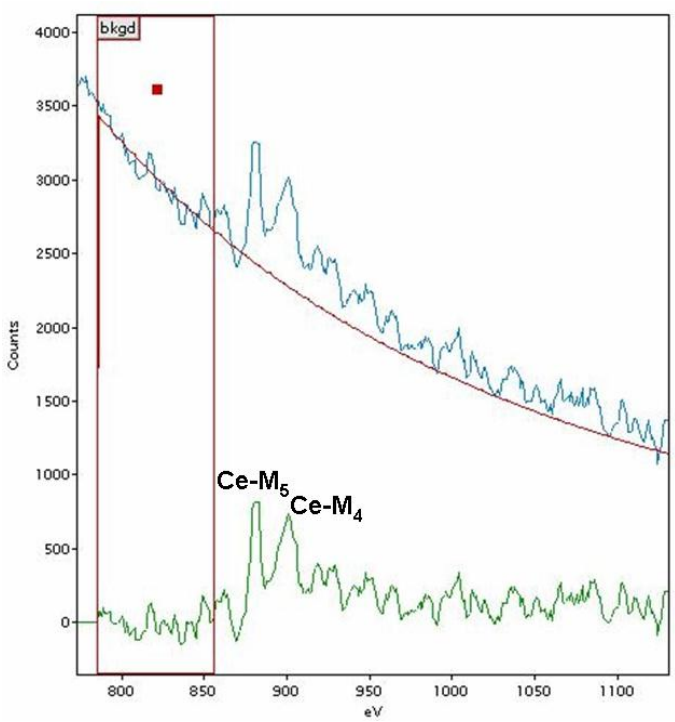
Şekil 8.5'de [0001] α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli ara-yer boşluklarında tespit edilen Ce atomlarını kimyasal olarak ta doğrulayabilmek için atomik-çözünürlükte elektron enerji kaybı spektroskopi (EELS) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, şekil 8.11 (a)'daki UHR-STEM HAADF görüntüsü üzerinde okla gösterilen A-B doğrultusu boyunca odaklanmış

STEM elektron demetinin geniş alandan tarama yapması sonucunda kaydedilen EEL spektrumu şekil 8.11 (b)'de verilmiştir.

a-)



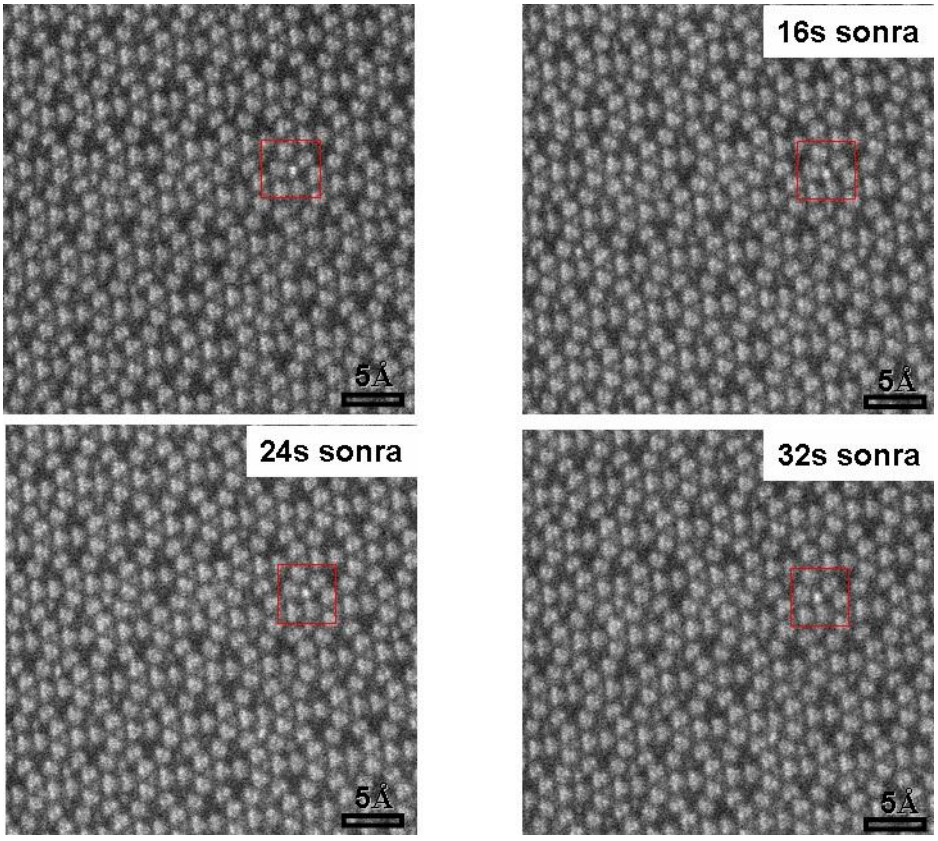
b-)



Şekil 8.11. (a) Atomik çözünürlükte EELS analizinin gerçekleştirildiği alan ve odaklanmış STEM elektron demetinin A-B doğrultusundaki tarama yönünü gösteren UHR-STEM HAADF görüntüsü, **(b)** şekil 8.11 (a)'da kırmızı üçgen içerisinde gösterilen parlak spota karşılık gelen EEL spektrumu.

Şekil 8.11 (a) ve (b)'deki veriler birlikte değerlendirildiğinde, α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli ara-yer boşluklarındaki parlak olarak görülen spotlardan, Ce-$M_{5,4}$ elastik olmayan elektron saçılımına ait kenarların oldukça belirgin bir şekilde EEL spektrumda kaydedildiği tespit edilmiştir. Literatürde ilk kez atomik düzeyde elde edilen bu kimyasal veri, Ce'un şüphesizce Y, Yb ve/veya Ca gibi yardımcı sinterleme ilaveleri [34,189–191,195–197] kullanmaksızın tek başına α-SiAlON kristal yapısına girdiğini göstermektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde ayrıca, [0001] α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli ara-yer boşluklarında tespit edilen atomların gerçekte yüzey atomları olabilme ihtimalide incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda ara-yer atomlarının kararlılığını belirlemek için [0001] α-SiAlON'dan 300 kV elektron demeti altında zamana bağlı olarak elde edilen ardışık UHR-STEM HAADF görüntüleri şekil 8.12'de sunulmuştur.



Şekil 8.12. [0001] Ce/α-SiAlON'dan 300 kV elektron demeti altında zamana bağlı olarak elde edilen ardışık UHR-STEM HAADF görüntüleri. Kırmızı renkli kare içerisindeki ara-yer atomları parlak spotlar olarak net bir şekilde görülebilmektedir.

Şekil 8.12'de zamana bağlı olarak kaydedilen UHR-STEM HAADF görüntüleri incelendiğinde, 300 kV elektron demeti altında kırmız renk ile gösterilen kare içerisindeki parlak ara-yer atomunun 32 saniye sonra bile, [0001] α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli ara-yer boşluklarında kararlı olarak durdukları görülebilmektedir. Elde edilen bu sonuç, [0001] α-SiAlON kristal yapısının ara-yer pozisyonlarındaki atomların yüzeysel atomlar olmadıkları ve kristal yapı içerisine girdikleri anlamına gelmektedir.

8.3. Özet

Tez çalışmasının bu bölümünde, C_s-düzeltme sistemine sahip UHR-STEM yardımı ile gelecekte yapısal, fonksiyonel ve optik amaçlarda kullanılabilecek üstün özellikli *α-SiAlON esaslı* malzemelerin üretilebilmesine olanak sağlamak için SiAlON literatüründe bilimsel açıdan oldukça önemli olan ve günümüze kadar kesin bir cevap bulunamamış aşağıdaki sorulara atomik düzeyde yanıt aranmıştır.

(i) α-SiAlON kristal yapısı atomik ölçekte nasıl görünmektedir?

(ii) Nadir toprak element atomları α-SiAlON birim hücresi içerisinde nerelerde bulunmaktadır?

(iii) Herhangi bir yardımcı sinterleme ilavesi kullanılmaksızın sistemdeki nadir toprak element atomunun yalnızca Ce olduğu durumda, Ce atomları α-SiAlON kristal yapısını kararlı kılarmı?

Yukarıdaki sorulara tatmin edici cevaplar bulabilmek için yalnızca CeO_2 nadir toprak element oksiti katkılı GPS tekniği ile sinterlenmiş α/β oranı 4/96 [158] olan SiAlON numunesi atomik düzeyde karakterize edilmiştir. Bu numuneden elde edilen sonuçlara göre;

(i) [0001] kristallografik yönü boyunca α-SiAlON tanesi atomik ölçekte incelendiğinde, α-SiAlON kristal yapısının öncelikle birbiri içerisine geçmiş ≅ 1 nm çapında halka şeklindeki temel yapı birimlerinden

oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte, her bir halka tek başına değerlendirildiğinde, bu yapısal birimlerin 6 adet üçgensel şekilli ara-yer atomik boşlukları içerdiği tespit edilmiştir. Bu boşluklara yerleşebilecek bir atomun maksimum çapı ise yaklaşık olarak 1,27 ± 0,02 Å olarak hesaplanmıştır. Bununla beraber, halkasal şekilli bu yapısal birimler çok daha yüksek büyütmelerde incelendiğinde, aslında bu yapıların 3 adet α-SiAlON birim hücresinin yan yana gelmesi ile oluştuğu belirlenmiştir. Tek bir α-SiAlON tanesinin ise ara-yer metal atomlarını içerisine alabilecek 2 adet üçgensel şekilli büyük boşluklar içerdiği görülmüştür. Buna ilave olarak, α-SiAlON birim hücrelerinin Si(Al) atom çiftleri ile bunlar arasına dizilmiş tekli veya yan yana bulunan ikili N(O) atom kolonlarından oluştuğu *çok açık bir şekilde literatürde ilk kez* tez çalışmasının bu bölümünde gösterilmiştir.

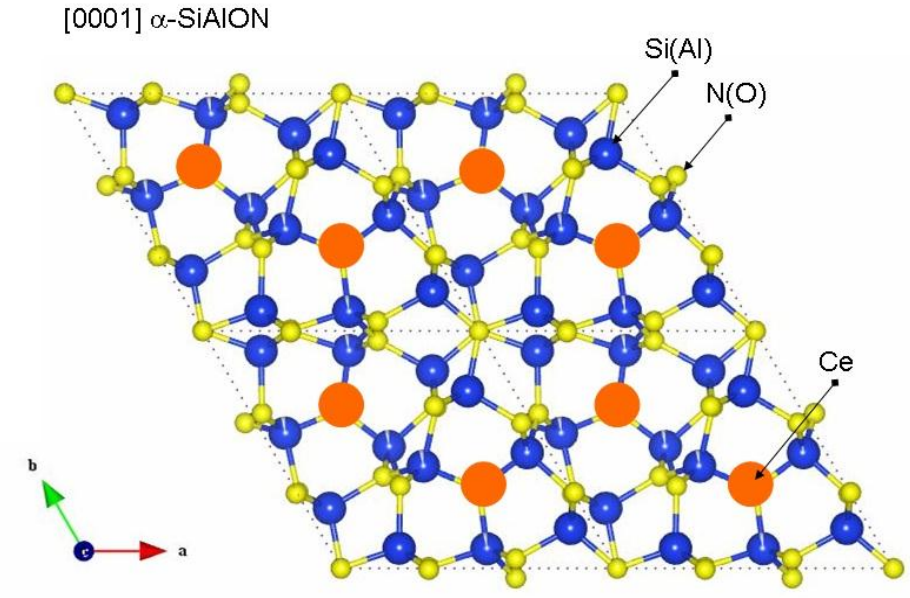
(ii) [0001] α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli ara-yer atomik boşluklarında, Si(Al) atom çiftleri ve N(O) atom kolonlarına göre net bir şekilde çok daha parlak olarak görülebilen spotlar tespit edilmiştir. Bu spotların α-SiAlON kristal yapısını kararlı kılan yüksek atom numarasındaki metal ve/veya nadir toprak element oksit atomlarına karşılık geldiği belirlenmiştir.

(iii) Bu çalışmada sinterleme ilavesi olarak yalnızca CeO_2 kullanıldığından dolayı, üçgensel şekilli atomik ara-yer boşluklarında parlak olarak görülen spotların Ce atomlarına ait olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, atomik çözünürlükte gerçekleştirilen EELS analiz tekniğinden elde edilen sonuçlar ise bu spotların Ce atomları olduğunu kimyasal olarak bir kez daha doğrulamıştır. Dolayısı ile elde edilen bu sonuçlar ile birlikte, herhangi bir yardımcı sinterleme ilavesi kullanılmaksızın Ce atomlarının α-SiAlON kristal yapısı içerisine rahatlıkla girebilecekleri *literatürde ilk kez* tez çalışmasının bu bölümünde gösterilmiştir. Daha ötesinde, Ce atomlarının α-SiAlON kristal yapısı içerisinde görüntülendiği ≅ 25 nm^2'lik bir alan referans alınarak, α-SiAlON kafesinin üçgensel şekilli boşluklarındaki ara-yer

atomlarının hacimsel fraksiyonu 0,45 % ± 0,01 % [158] olarak hesaplanmıştır.

(iv) Son olarak, [0001] α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli ara-yer boşluklarında tespit edilen Ce atomlarının aslında yüzey atomları olabilme ihtimalide incelenmiştir. 300 kV hızlandırma voltajı altında zamana bağlı olarak elde edilen ardışık UHR-STEM HAADF görüntüleri, 32 saniye sonra bile ara-yer Ce atomlarının pozisyonlarında bir değişikliğin olmadığını göstermiştir. Dolayısı ile bu sonuç, Ce'un kararlı bir şekilde α-SiAlON kristal yapısı içerisinde yer aldığını ve yüzey atomu olmadığını kanıtlamıştır.

Tez çalışmasının bu bölümünde kullanılan Cs-düzeltmeli UHR-STEM HAADF görüntüleri ve atomik çözünürlükteki EELS analizi verileri sonucunda, [0001] α-SiAlON kristal yapısının model yapısı ve Ce nadir toprak element atomlarının bu model yapı içerisindeki tespit edilen kesin pozisyonları şekil 8.13'de özet olarak verilmiştir.



Şekil 8.13. Bu tez çalışmasında UHR-STEM HAADF görüntüleme tekniği ve atomik çözünürlükte EELS analizinin kullanılması ile [0001] α-SiAlON kristal yapısında tespit edilen Si(Al) ve N(O) atomik kolonları ile birlikte ara-yer Ce atomlarının model olarak gösterilmesi.

9. Yb ve Ce ATOMLARININ TANELERARASI FİLMLERDE Cs-STEM İLE GÖRÜNTÜLENMESİ

9.1. Giriş

Si_3N_4 esaslı seramik malzemeler ve onların Al_2O_3 ile birlikte oluşturdukları SiAlON katı çözeltileri, yüksek sıcaklıklarda göstermiş oldukları mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı, yapısal uygulamalar alanında hala vazgeçilmez en önemli malzemeler konumundadır. Si_3N_4 taneleri yüksek anizotropik bir özelliğe sahip olduklarından dolayı, orijinal hegzagonal kristal yapılarındaki c/a değerlerinden farklı olarak uzamış bir şekilde elde edilebilmektedirler. Daha ötesinde, bu uzamış taneler istenilen bir özel kristallografik yön boyunca yönlendirilebilmeleri sebebi ile çatlak ilerlermesine ve sürünme deformasyonuna karşı koyan mikroyapıların tasarlanması mümkün hale gelmektedir. Kırılma tokluğu ve sürünme direnci gibi nihai ürünün performansını doğrudan etkileyen ve oldukça dikkat edilmesi gereken bu tip makroskopik özelliklerin aslında mikroyapı içerisinde oldukça önemsiz sayılabilecek bir hacim fraksiyonuna sahip olan tane sınırlarının özellikleri ile belirlendiği iyi bir şekilde bilinmektedir. Örneğin, taneler arasındaki bağlanma çok güçlüyse, bu durum taneler içi bir kırılma davranışına neden olarak kırılma tokluğunu kötüleştirirken, bir yanda da sürünme direncinin artmasına neden olacaktır. Diğer taraftan, taneler arasındaki çok zayıf bağlanma oldukça kötü bir sürünme direnci ve kırılma tokluğu ile sonuçlanacaktır. Çünkü dıştan uygulanan gerilmeler ile birlikte oluşan çatlaklar sahip oldukları enerjiyi tüketemeden tane sınırları boyunca ilerleyeceklerdir. Bu nedenle, taneler veya tane sınırları arasındaki bağlanmanın şiddetinin, uzamış tanelerin çatlak köprüleme mekanizmasını oluşturabilmesine imkân sağlayacak optimum bir seviyede olmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumda, uzamış taneler ve etrafındaki taneler arasındaki sürtünme köprüleme mekanizması ile kontrol edilecektir ve bu durumda kırılma tokluğu ile sürtünme, tane sınırlarındaki taneler arasındaki bağlanma özellikleri ile belirlenecektir. Taneler arasındaki bağlanma özelliklerini iyileştirmek üzere çok sayıda makro ve mikro düzeyde deneysel çalışmalar

gerçekleştirilmiş olsa da, Si_3N_4 seramiklerindeki taneler arasındaki bağlanmayı daha iyi anlayabilmek için atomik seviyede optimizasyon çalışmalarının yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur [202].

Bu noktada, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve bunun yanı sıra taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM), Si_3N_4 seramiklerindeki tane sınırlarının özelliklerini atomik ölçekte açıklayabilmek için oldukça etkili cihazlar olduklarını kanıtlamışlardır. Şimdiye kadar gerçekleştirilen çok sayıdaki TEM gözlemleri, sinterlenmiş Si_3N_4 seramiklerinde iki tanenin kesişim noktasında çoğunlukla yaklaşık 10 Å kalınlığa sahip olan bir taneler arası camsı filmin (IGF) bulunduğunu ortaya çıkartmıştır. Burada, IGF'in varlığı ile ilgili en basit açıklamalardan birisi olarak, sıvı faz sinterlemesi esnasında arta kalan camsı fazın iki tane arasına yerleşmesi gösterilmiştir. Analitik TEM'in yardımı ile IGF üzerindeki daha ileri incelemeler ise IGF'in kalınlığının camsı fazın miktarının yerine IGF'in kimyası ile belirlendiğini ortaya koymuştur. Cam kapsülleme tekniği kullanılarak sıcak presleme ile sinterlenmiş yüksek saflıktaki Si_3N_4 numunelerinde, yüksek istatistiksel doğruluktaki ölçümlere dayanarak IGF'in kalınlığının yalnızca 10 Å civarında olduğu görülmüştür. Daha ötesinde, bu durumda oksijen atomlarının başlangıç tozunun oksitlenmiş yüzey tabakasından IGF'e doğru hareket ettiği tespit edilmiştir. Yüksek saflıktaki Si_3N_4'e isteyerek SiO_2'in daha fazla ilave edilmesinin IGF'in kalınlığını değiştirmediği ve yalnızca üçlü noktaların boyutunu artırdığı görülmüştür. Diğer taraftan, örneğin yüksek saflıktaki Si_3N_4'e Ca ilavesi, IGF'deki Ca'un bölgesel konsantrasyonuna bağlı olarak IGF'in kalınlığını önemli bir şekilde değiştirdiği belirlenmiştir. Aynı zamanda, diğer birçok sinterleme elementlerinin de IGF'in bölgesel kimyasını modifiye ederek IGF'in kalınlık değişimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu açıklanmıştır. Tane sınırları kimyasal olarak modifiye edildiklerinde, sinterlenmiş bir bünyenin mekanik özelliklerinin önemli bir şekilde etkilendiği bilinmektedir. Bu nedenle, IGF hakkındaki atomik seviyedeki bilgi ile IGF'in özelliklerini daha iyi anlayabilmek mümkündür. Böylece, IGF'in kimyasının kontrol edilebilmesi aslında Si_3N_4 seramiklerinin makroskopik özelliklerinin iyileştirilebilmesine fırsat sunmaktadır [202].

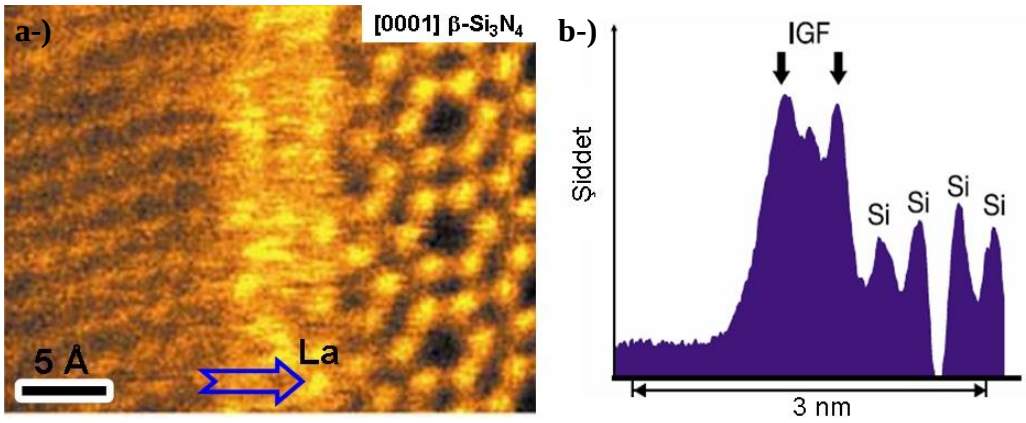
Analitik TEM yardımı ile IGF'in elektronik özelliklerinin incelenmesi hakkında gerçekleştirilen çok sayıdaki kimyasal analizler, Si_3N_4 seramiklerinde IGF üzerine çok daha fazla bilgi elde edilmesini sağlamıştır. Özellikle, IGF'den kaydedilen detaylı elektron enerji kaybı spektroskopi (EELS) ve enerji kaybı yakın kenar yapılarına (ELNES) ait kimyasal veriler, IGF'in saf silika yerine silisyum oksinitrür bileşiminde olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, IGF'in kimyasal yapısının şekillenmesinde oksijen (O) ile birlikte azotunda (N) anahtar bir rol üstlendiği bildirilmiştir. Elde edilen bu kimyasal veriler, IGF'ın atomik seviyede yapısını anlayabilmek ve sonuçta bir model çıkartabilmek açısından oldukça önemlidir [202].

Bununla birlikte, yüksek ayırma güçlü elektron mikroskopiyi (HRTEM) kullanarak atomik ayırma gücünde ilave iyonların özellikle ara-yüzey bölgelerindeki pozisyonlarını doğrudan görüntüleyebilmek aslında oldukça zordur. Buradaki en önemli problem, Si_3N_4'de tek atom kolonlarını belirleyebilmek için noktadan noktaya $\leq$ 0,93 Å'dan daha az bir ayırma gücü değerine sahip olunması gerekliliği ve bunun günümüzdeki birçok geleneksel geçirimli elektron mikroskopları ile elde edilebilecek teorik bilgi sınırına oldukça yakın olmasıdır. İkinci olarak, Si_3N_4'de tane sınırlarının görüntülenmesi ara-yüzeyde ince bir amorf filmin oluştuğunun kabul edilmesinden dolayı daha karmaşık bir hale dönüşmektedir. Her ne kadar üçlü noktalardaki ara-yüzey fazlarının önemli bir şekilde kristalleştirilebildiği kaydedilmiş olsa da, çok daha ilginç ve önemli olan ikili noktalardaki IGF için amorf halin termodinamik olarak tercih edilen bir durum olduğu gösterilmiştir [203].

Bununla birlikte, HRTEM'e küresel mercek hatası sistemlerinin ilave edilmesi ile birlikte ortaya çıkan gelişmeler, orta voltaj değerindeki birçok geleneksel TEM'lerin 1,7 Å değerine karşılık gelen noktadan noktaya Scherzer ayırma gücünü 0,8 Å civarlarına taşımıştır. Bu tip HRTEM mikroskoplarda atomik düzeydeki bilginin tek bir HRTEM görüntüsü üzerinden değil, latis görüntülerinin bir fokus serisinden elektron çıkış dalgalarının dijital görüntüleme yardımı ile yeniden oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Böylece bu teknik ile görüntüleme hatalarının yok edilmesi, ayırma gücünün artırılması ve görüntü yorumlanmasının basitleştirilmesi sağlanmış olmaktadır. Burada bahsedilen

tekniğin kullanılması ile birlikte, çok başarılı olmasa da Si_3N_4'ün IGF yapısında itriyum (Y) atomlarının görüntülenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir [203].

Küresel mercek hatası düzeltme sistemlerine sahip olan STEM'lerde ise 1 Å'dan daha az bir çapa sahip olan küçük bir elektron demeti kullanılarak, IGF gibi sınırlı hacimlerde detaylı atomik yapıların karakterizayon olasılıkları artık günümüzde rahatlıkla gerçekleştirilebilmektedir. Halkasal karanlık alan (ADF)-STEM görüntüleme yönteminde, küçük elektron demeti ince bir numune boyunca taranmakta ve her bir atomik kolondan saçılan elektronlar atomik-ayırma gücünde görüntüleri oluşturmak için bir halkasal dedektör yardımı ile toplanmaktadır. Uzamsal çözünürlük ciddi olarak elektron demet boyutuna bağımlıdır ve mercek hatası düzeltme sistemleri ile önemli bir derecede iyileştirilmektedir. Daha ötesinde, çok daha yüksek açılarda saçılmış elektronları toplamak için ADF dedektörünün kullanıldığı durumda, görüntü şiddetleri malzeme içerisindeki her bir bileşene ait atomların doğrudan atom numaraları (Z) ile ilgilidir [88]. Si_3N_4 seramiklerinde IGF içerisindeki dopantların pozisyonlarını atomik ölçekte inceleyebilmek için *literatürde ilk kez* Shibata ve ark. [15] tarafından bir küresel mercek hatası düzeltme sistemine sahip STEM'de yüksek açılı (HA) ADF-STEM görüntüleme yöntemi kullanılmıştır. Buna göre, [0001] β-Si_3N_4/IGF yapısını ilk kez gösteren HAADF-STEM görüntüsü şekil 9.1 (a-b)'de sunulmuştur.



Şekil 9.1. (a) La katkılı β-Si_3N_4'de IGF'in yapısını gösteren HAADF-STEM görüntüsü, **(b)** IGF boyunca ADF görüntü şiddet grafiği ([15]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır).

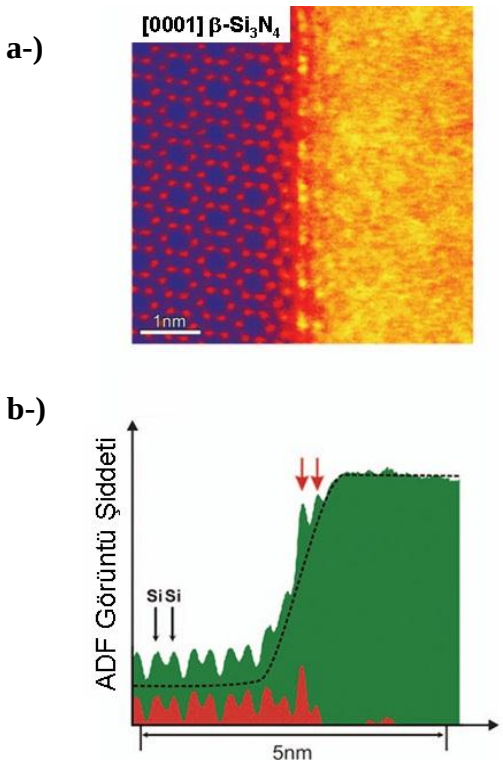
Şekil 9.1 (a)'daki UHR-STEM HAADF görüntüsü incelendiğinde, yüksek atom numarasına sahip olan La (Z:57) atomlarının IGF boyunca parlak spotlar olarak düzenli bir sıralanma ile Si ve N atomik kolonları tarafından oluşturulan yüzeye açık iki yarım halka arasına yerleştikleri tespit edilmiştir. Burada, La dopant atomlarına karşılık gelen atomik pozisyon, şekil 9.1 (a) üzerinde ayrıca mavi ok ile işaretlenmiştir. Şekil 9.1 (b)'de, bir taneden diğer bir taneye IGF'den geçecek şekilde çizilen bir doğru boyunca elde edilen ADF görüntü şiddet profili verilmiştir. Buna göre, ADF şiddet profili üzerinde siyah oklar ile gösterilen şiddet artışı, IGF'de segrege olan La nadir toprak element atomlarının varlığına işaret etmektedir. Shibata ve ark. [15]'nın C_s-düzeltme sistemli STEM kullanarak elde ettiği bu sonuç, aslında Si_3N_4-esaslı malzemeleri çalışan bilimsel çevrede bir *milat* olarak kabul edilebilir. Çünkü bu çalışmaya kadar β-Si_3N_4'deki yaklaşık 10 Å kalınlığa sahip olan IGF'in doğasının tamamen amorf karakterde olduğuna inanılmaktaydı [204]. Oysaki şekil 9.1'de kaydedilen veriler, IGF yapısının tamamen amorf karakterde olmadığını aksine La nadir toprak element atomlarının *yarı-kristalin* bir yapıyı oluşturma eğilimine sahip düzenli bir sıralanma içerisinde IGF'de yerleştiklerini şüphesiz bir şekilde göstermiştir.

Bu noktadan sonra, farklı çalışma grupları öncelikle UHR-STEM HAADF görüntüleme tekniğini esas alarak, C_s-düzeltme sisteminin bulunduğu veya bulunmadığı STEM'lerin yardımı ile β-Si_3N_4 esaslı seramik malzemelerin IGF'de La [21–25], Ce [16,20], Sm [22,24], Gd [21–22,25], Er [22,24], Yb [18,22,24] ve Lu [21–25] nadir toprak element atomlarının nasıl bir bağlanma özellikleri gösterdiklerini incelemişlerdir. Her ne kadar farklı gruplar örneğin incelenen aynı nadir toprak element atomu hakkında farklı sonuçlar bildirselerde [22], hepsinin sonuçlarından çıkartılabilecek ortak nokta; nadir toprak element atomlarının [0001] β-Si_3N_4/IGF yapısında element özellikli atomik pozisyonlarda düzenli bir sıralanma ile yerleşmiş olmalarıdır [22]. Dolayısıyla elde edilen bu sonuçlar, [0001] β-Si_3N_4/IGF yapısının tamamen amorf karakterde olmadığını birçok kez kanıtlamıştır.

Bununla birlikte, IGF'de farklı atomik pozisyonlarda tespit edilen nadir toprak element atomlarının bölgesel kimyasal bağlanma özellikleri ve elektronik yapılarını açıklayabilmek amacı ile atomik çözünürlükte EELS analizleri

gerçekleştirilmiştir [20,24]. Buna göre elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, örneğin Sm için IGF'de tespit edilmiş iki farklı atomik pozisyondan kaydedilen EELS spektralarında herhangi bir farklılığın olmadığı görülmüştür [24]. Bu sonuç, Sm'un her iki farklı atomik site içinde aynı kimyasal bağlanma özelliğine sahip olduğunu göstermiştir [24]. Oysaki Ce örneğinde, IGF'de değişen oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak Ce'un valans durumunun ara yüzeyde +3, tam IGF'in ortasında ise +4 olduğu bildirilmiştir [20].

[0001] β-Si_3N_4/IGF yapılarında nadir toprak element atomlarının düzenli bir şekilde dizilimlerinin tespit edilmesinden sonra, benzer şekilde UHR-STEM HAADF görüntüleme tekniği yardımı ile [0001] β-Si_3N_4/amorf üçlü nokta tane sınırı fazı arasında nasıl bir bağlanma özelliklerinin olduğu incelenmiştir [17,19]. Şekil 9.2 (a-b)'de nadir toprak element atomu olarak Lu'un kullanılması durumunda bir amorf/kristalin ara-yüzeyindeki atomik dizilim gösterilmektedir.



Şekil 9.2. (a) Kristal β-Si_3N_4 ve Lu katkılı oksinitrür üçlü nokta cam fazı arasındaki bir ara yüzeyden elde edilen C_s-düzeltmeli Z-kontrast STEM görüntüsü, **(b)** ara-yüzey boyunca kaydedilen ADF görüntü şiddet analiz profili ([17]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır).

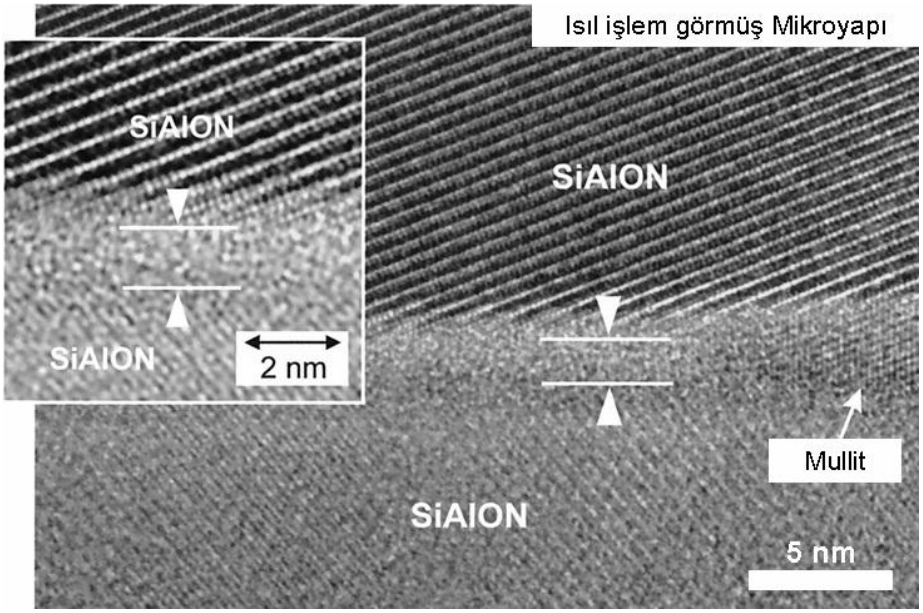
Şekil 9.2 (a)'daki UHR-STEM HAADF görüntüsü incelendiğinde, yüksek atom numarasına sahip olan Lu (Z:71) atomlarının β-Si_3N_4/amorf üçlü nokta tane sınırı fazı arasındaki bir ara-yüzeyde iki sıra halinde düzenli bir şekilde parlak spotlar olarak yer aldığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuç, ayrıca şekil 9.2 (b)'deki ADF görüntü şiddet profili üzerinde IGF'e karşılık gelen bölgede iki adet kırmızı renkli ok ile işaretlenmiştir. β-Si_3N_4 seramiklerinde bir kristalin/amorf ara-yüzeyinden *literatürde ilk kez* Z-kontrast görüntüleme tekniği yardımı ile atomik düzeyde gösterilen bu sonuç, nadir toprak element atomlarının hepsinin amorf üçlü nokta tane sınırı fazının içerisine gitmediğini, aksine ara-yüzeyde *küçük kümeler halinde bir geçiş bölgesi* oluşturduğunu ortaya çıkartmıştır [17].

Kristalin/amorf ara-yüzeylerindeki bağlanma özelliklerinin atomik seviyede aydınlığa kavuşturulması ile ilgili gerçekleştirilen başka bir çalışmada, [0001] β-Si_3N_4 ve Gd-Si-O-N kompozisyonuna sahip bir amorf üçlü nokta tane snırı fazı arasındaki ara-yüzey özellikleri incelenmiştir [19]. Burada, Gd (Z:64) atomlarının tıpkı Lu sistemine [17] benzer şekilde ara-yüzeyde küçük kümeler halinde bir geçiş bölgesi oluşturduğu görülmüştür. Ancak, Gd atomlarının Lu sisteminden [17] farklı olarak, ara-yüzey geçiş bölgesinde üç sıra halinde düzenli bir şekilde sıralanıp küme yapılarını meydana getirdiği tespit edilmiştir [19]. Böylece elde edilen bu sonuç, [0001] β-Si_3N_4 kristalin/üçlü nokta tane sınırı amorf ara-yüzeylerinde doğrudan bir geçişin olmadığını, aksine kalınlığı kullanılan nadir toprak elementin cinsine bağlı olarak değişen küme şeklinde bir geçiş bölgesi oluşumunun varlığını doğrulamıştır.

Bununla birlikte yapılan incelemeler sonucunda, literatürde α-Si_3N_4/IGF ve/veya α-Si_3N_4/üçlü nokta tane sınırı ikincil fazı arasında nadir toprak element atomlarının nasıl bir bağlanma özelliklerine sahip olduğunu gösteren herhangi bir Z-kontrast UHR-STEM çalışmasının olmadığı tespit edilmiştir.

Si_3N_4-esaslı malzemeler grubunda sınıflandırılan SiAlON seramiklerine bakıldığında, IGF ve üçlü nokta tane sınırı fazlarını atomik düzeyde görüntülemeye yönelik gerçekleştirilen TEM çalışmalarının oldukça sınırlı olduğu görülmüştür [12,54]. Ayrıca şimdiye kadar atomik düzeyde yapılan bu çalışmalarda kullanılan temel elektron mikroskobi tekniğinin HRTEM olduğu tespit edilmiştir [12,54]. Dolayısı ile Si_3N_4 seramiklerinde Z-kontrast UHR-STEM

çalışmaları yapılmadan önce, tıpkı β-Si_3N_4/IGF ve β-Si_3N_4 kristalin/üçlü nokta tane sınırı amorf fazları hakkında kabul edilen yaygın görüşün, şu an için SiAlON seramikleri içinde geçerli olduğu söylenebilir. Daha açık bir ifadeyle, SiAlON seramiklerinde iki tane arasını ıslatan bir IGF'in yapısı *tamamen amorf karakterde* kabul edilmektedir. Bu şekilde kabul edilen bir IGF'in yapısı şekil 9.3'de sunulmuştur.



Şekil 9.3. Isıl işlem sonrasında iki SiAlON tanesi arasında yaklaşık 2 nm kalınlığa sahip tamamen amorf karakterde olduğu bildirilen IGF'in HRTEM görüntüsü. İçerideki küçük resim ok ile gösterilen bölgenin büyütülmüş halidir ([54]'den alınmış ve orijinal resim korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır).

Şekil 9.3'de verilen HRTEM görüntüsü incelendiğinde, iki SiAlON tanesi arasında yaklaşık 2 nm kalınlığa sahip amorf karakterde bir ıslatan IGF'in bulunduğu söylenmektedir [54]. Bununla beraber, şekil 9.3'deki HRTEM görüntüsü esas alınarak her ne kadar IGF'in tamamen amorf karakterde olduğu bildirilse de [54], belki de bu malzeme Z-kontrast UHR-STEM ile incelenseydi, burada sinterleme yardımcısı olarak kullanılan nadir toprak element atomlarının tıpkı β-Si_3N_4/IGF yapılarında olduğu gibi düzenli bir şekilde yarı-kristalin bir yapı oluşturabilmek için IGF boyunca veya prizmatik β-SiAlON tane yüzeylerine doğru segrege olduğu görülecekti. Ancak SiAlON seramiklerinde IGF ve/veya

taneler arası üçlü nokta amorf fazları için bu öngörüyü destekleyecek daha önce yapılmış bir Z-kontrast UHR-STEM çalışması bulunmamaktadır.

Bu noktadan hareketle tez çalışmasının bu bölümünde, *literatürde ilk kez* bir C_s-düzeltme sistemine sahip STEM'de Z-kontrast UHR-STEM görüntüleme ve atomik-çözünürlükte EELS kimyasal analiz tekniklerini kullanarak tekli (Yb ve Ce) ve ikili (Yb-Ce) katyon sistemlerinde sinterleme yardımcısı nadir toprak element atomlarının;

- ✓ [0001] β-SiAlON/IGF'de
- ✓ [0001] β-SiAlON kristalin/üçlü nokta tane sınırı amorf ara-yüzeyinde
- ✓ [0001] α-SiAlON/IGF'de
- ✓ [0001] α-SiAlON kristalin/üçlü nokta tane sınırı amorf ara-yüzeyinde

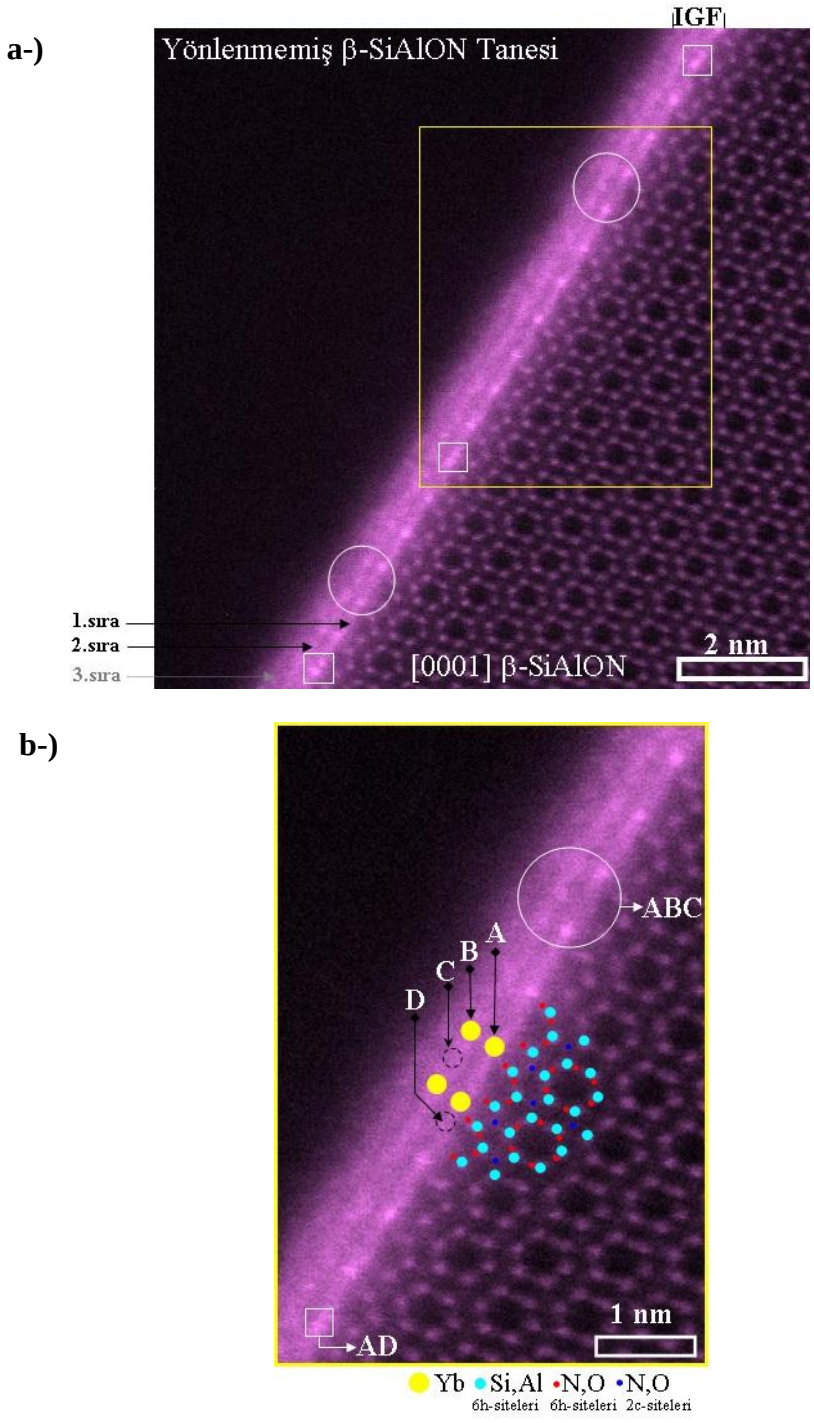
doğrudan görüntülenmesi ve nasıl bir bağlanma özelliklerine sahip olduğunun açığa çıkartılması amaçlanmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar, SiAlON'lar ile ilgili bu konuda literatürde herhangi bir veri olmadığından dolayı aynı ve/veya benzer iyonik yarıçaptaki katyonlarla elde edilmiş β-Si_3N_4'deki sonuçlar ile karşılaştırılarak, her iki malzeme için (β-Si_3N_4 ve β-SiAlON) IGF ve ara-yüzeydeki benzerliklerin ve farklılıkların nedenleri ortaya konulacaktır.

9.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

9.2.1. Tek katyon katkılı Yb sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF'in atomik düzeyde incelenmesi

Başlangıç kompozisyonunda sinterleme ilavesi olarak kullanılan nadir toprak element Yb_2O_3'in iki β-SiAlON tanesi arasında atomik ölçekte oluşturduğu taneler arası film (IGF)'de nasıl bir bağlanma özelliğine sahip olduğunu açıklamak amacıyla *şimdiye kadar literatürde elde edilen ilk Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüleri* şekil 9.4 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Burada, şekil 9.4 (a)'da [0001] β-SiAlON ve yönlendirilmemiş β-SiAlON taneleri arasında

oluşan IGF'in genel yapısı gösterilirken, şekil 9.4 (b)'de ise şekil 9.4 (a) üzerinde yer alan sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş görüntüsü verilmiştir.



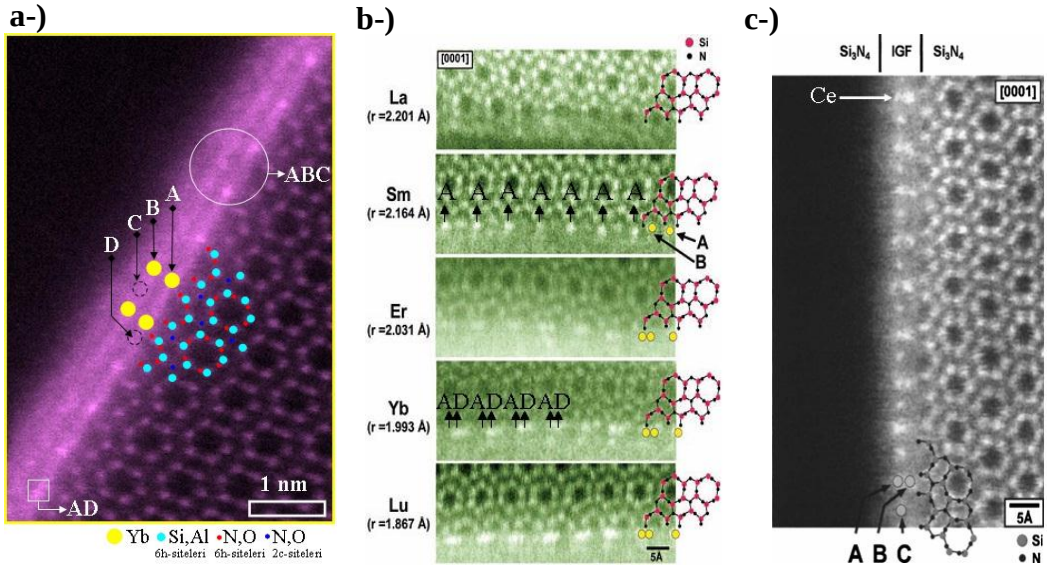
Şekil 9.4. (a) İki β-SiAlON tanesi arasında oluşan taneler arası filmin (IGF), **(b)** şekil 9.4 (a)'da görülen sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş atomik ölçekteki Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri.

Şekil 9.4 (a) ve (b)'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntülerine bakıldığında, öncelikle Yb atomlarının IGF'de beyaz renkli parlak spotlar olarak görüldüğü dikkati çekmektedir. Bunun nedeni, Yb'un atom numarası (Yb=70), Yb-Si-Al-O-N sisteminde bulunan diğer elementlerin atom numaraları (Si=14, Al=13, O=8 ve N=7) ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek olduğundan dolayı, Yb atomlarının gelen elektron demeti altında çok daha fazla elastik olmayan saçılıma uğramış olmalarıdır [18].

Şekil 9.4 (a) detaylı bir şekilde incelendiğinde, beyaz renkli parlak spotlar olarak görülen Yb atomlarının IGF boyunca üç farklı sıra halinde yer aldıkları tespit edilmiştir. Ayrıca, Yb atomlarının IGF'de bulunduğu bu üç farklı sıra şekil 9.4 (a) üzerinde oklar ile gösterilmiştir. Birinci sıraya baktığımızda, Yb atomlarının IGF'de periyodik olarak β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde bulunan üç adet [(Si,Al);(N,O)] atomlarınca oluşturulan yüzeye açık halkalar arasında yer aldığı görülmüştür. Yb atomlarının IGF'in birinci sırasındaki bahsedilen bu pozisyonu, ayrıca şekil 9.4 (b)'de ok ile gösterilen "A" noktasında sarı renkli atom ile modellenmiştir. Bununla beraber, şekil 9.4 (a)'dan görülebileceği üzere IGF'in birinci sırasında beyaz renkli kare ile gösterilen bazı bölgelerde Yb atomlarının "atom çiftleri" şeklinde bulunduğu belirlenmiştir. Bu atom çiftleri, şekil 9.4 (b)'de beyaz renkli kare bölge içerisinde "AD" olarak gösterilmişlerdir. Ayrıca, şekil 9.4 (b)'de Yb'un IGF in birinci sırasında ok ile gösterilen "D" noktasına karşılık gelen atomik pozisyonu, siyah renkte kesik çizgili içi boş halka şeklinde modellenmiştir. Şekil 9.4 (a) ve (b)'de IGF'in ikinci sırasına bakıldığında, Yb atomlarının birinci sıranın "A" pozisyonuna karşılık gelen simetri noktalarında periyodik olarak sıralandığı görülebilmektedir. IGF'in ikinci sırasındaki bu simetri noktaları şekil 9.4 (b)'de ok ile gösterilen "B" noktasında sarı renkli atom ile modellenmiştir. Bununla beraber, şekil 9.4 (a)'da beyaz renkli daire şeklinde gösterilen bölgelerde, Yb atomlarının β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde bulunan üç adet [(Si,Al);(N,O)] atomlarınca oluşturulan yüzeye açık halkaların tam ortasına gelecek şekilde IGF'in ikinci sırasında bir süreksizlik oluşturarak yer aldıkları belirlenmiştir. Bu atomik pozisyondaki süreksizliğin IGF'in birinci sırasında gözlemlenmediği şekil 9.4 (a)'da açıkça görülebilmektedir. Yb atomlarının IGF'in ikinci sırasındaki bu

süreksizlik pozisyonları, şekil 9.4 (b)'de beyaz renkli daire şeklinde gösterilen bölgede "ABC" ile gösterilmiştir. Ayrıca, şekil 9.4 (b)'de Yb'un IGF'in ikinci sırasında ok ile gösterilen "C" noktasına karşılık gelen bu süreksizlik pozisyonu, siyah renkte kesik çizgili içi boş halka şeklinde modellenmiştir. Şekil 9.4 (a) ve (b)'de, Yb atomlarının IGF'in üçüncü sırasına da yerleştikleri görülebilirken, ancak IGF'in geometrisi ve üçüncü sıranın yönlenmemiş β-SiAlON tanesine çok yakın olması nedeniyle, üçüncü sıradaki Yb atomlarının özel pozisyonları hakkında bir yorum yapılamamıştır.

Yb oksit ilaveli β-SiAON sisteminde IGF'in yapısını atomik ölçekte açıklamaya yönelik elde edilen şekil 9.4 (b)'deki büyütülmüş Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüsü, literatürde çeşitli nadir toprak oksit ilaveli β-Si_3N_4 sisteminden elde edilen IGF görüntüleri ile her iki sistemdeki IGF'in benzerliklerini ve uyuşmazlıklarını saptamak için şekil 9.5 (a-c)'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 9.5. IGF'in yapısını gösteren **(a)** Yb oksit ilaveli β-SiAlON, **(b)** La, Sm, Er, Yb ve Lu oksit katkılı β-Si_3N_4 [24] ve **(c)** Ce (IV) oksit katkılı β-Si_3N_4 [16]'dan elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüleri (orijinal resimler korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır).

Bu çalışmada elde edilen Yb oksit ilaveli β-SiAlON numunesindeki IGF'in yapısı (şekil 9.5 (a)), öncelikle Yb oksit ilaveli β-Si_3N_4 sisteminde görülen

IGF'in yapısı (şekil 9.5 (b)) ile karşılaştırılmıştır. Bunun nedeni ise her iki sistem içinde aynı nadir toprak element oksiti olan Yb_2O_3'in kullanılmış olmasıdır. Şekil 9.5 (a) ve (b)'deki atomik ölçekteki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüleri detaylı bir şekilde analiz edildiğinde, Yb atomlarının β-Si_3N_4 sistemine ait IGF'de [24], β-SiAlON sisteminden farklı olarak tek sıra halinde ve "AD" şeklinde modellenmiş atom çiftleri olarak yer aldıkları görülebilmektedir. Oysaki β-Si_3N_4 sisteminin IGF'de gözlemlenen "AD" yapısı, β-SiAlON sisteminin IGF'de şekil 9.4 (a) ve (b)'de görülebildiği gibi sadece beyaz renkli kare bölgeler içerisinde bir süreksizlik olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, aynı nadir toprak element oksiti kullanılsa bile β-SiAlON sisteminde bulunan Al ve O elementlerinin β-Si_3N_4 sisteminden farklı olarak IGF'in yapısının atomik ölçekte şekillenmesinde önemli bir rol oynadıklarını ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, β-SiAlON sistemdeki IGF'nin ilk sırasında bulunan Yb atomlarının diziliminin (şekil 9.5 (a)), Sm oksit ilaveli β-Si_3N_4 sisteminin IGF'nde [24] gözlemlenen "A" dizilimi ile (şekil 9.5 (b)) oldukça benzer olduğu görülebilmektedir.

Elde edilen bu sonuç, β-SiAlON sisteminin IGF'ndeki Yb atomlarının pozisyonlarının, kendisi gibi düşük iyonik yarıçapa sahip olan Er ve Lu oksit katkılı β-Si_3N_4 sistemlerinin IGF yapılarında [24] görülen "AD" dizilimlerine de benzemediğini ortaya koymaktadır. Buna ilave olarak, şekil 9.5 (c)'deki Ce (IV) oksit katkılı β-Si_3N_4 sistemindeki IGF'in yapısına [16] bakıldığında ise, burada gözlemlenen iki sıradaki "AB" diziliminin ve üçüncü bir Ce atomunun 6h sitelerinde bulunan üç adet (Si;N) atomlarınca oluşturulan yüzeye açık halkaların ortasına gelecek şekilde oluşturduğu "ABC" yapısının, β-SiAlON sistemindeki IGF'in birinci ve ikinci sırasında yer alan Yb atomlarının oluşturduğu temel "AB" dizilimi ve ikinci sırada süreksizlik olarak gözlemlenen "ABC" yapısı (şekil 9.5 (a)) ile oldukça benzer olduğu saptanmıştır. Dolayısı ile Ce (IV) oksit katkılı β-Si_3N_4 sisteminin başlangıç kompozisyonunda Al_2O_3'ün bulunması [16], β-SiAlON sisteminde Al ve O atomlarının IGF'in yapısının atomik ölçekte şekillenmesinde önemli bir rol oynadıkları sonucunu destekler niteliktedir. Bununla birlikte, diğer nadir toprak element (Lu, Yb, Er, Sm ve La) oksitleri katkılı β-Si_3N_4 sistemlerinin kompozisyonlarında ise Al_2O_3'in bulunmadığı bildirilmiştir [24].

Bununla beraber Yb katkılı β-SiAlON'un IGF yapısında AD, AB ve ABC modellerinde gözlemlenen süreksizlik yapılarının gelişiminde Yb atomları etrafındaki kimyasal çevre ve bağlanmanın özelliklerinin yanı sıra Yb'un değerlik değişimi gibi elektronik özelliklerinin de etkili olduğu düşünülmektedir. Çünkü elde edilen sonuçlar şaşırtıcı bir şekilde Yb-β/SiAlON'da IGF yapısının Yb-β/Si_3N_4 sistemindeki [24] gibi değil, aksine çizelge 9.1'den görülebileceği üzere Yb gibi farklı değerlik alabilen Sm [24] ve Ce-β/Si_3N_4 [16] sistemlerine çok benzediğini göstermiştir.

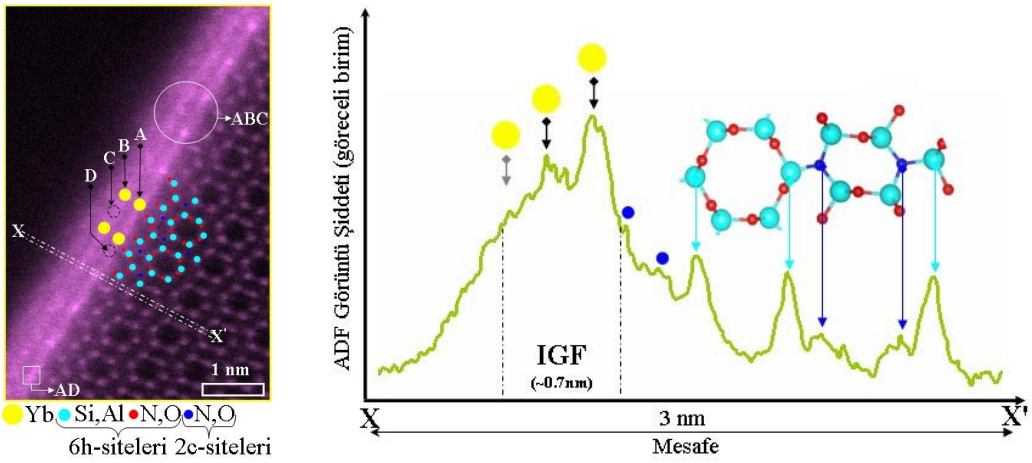
Çizelge 9.1. Yb, Ce ve Sm elementlerinin değerliklerine bağlı olarak iyonik yarıçapları [96].

İyon	Sm^{+2}	Yb^{+2}	Ce^{+3}	Sm^{+3}	Yb^{+3}	Ce^{+4}
İyonik Yarıçap/Å (Koordinasyon Numarası=6)	1,22	1,02	1,01	0,958	0,868	0,87

Çizelge 9.1 incelendiğinde, Yb-Si-Al-O-N sistemindeki IGF'in yapısının neden özellikle Ce-β/Si_3N_4 sisteminde gözlemlenen IGF yapısına daha çok benzediği kolayca yorumlanabilmektedir. Çünkü Ce-β/Si_3N_4 sisteminde tıpkı Yb-Si-Al-O-N sisteminde olduğu gibi Al ve O elementlerinin bulunmasının yanı sıra, IGF'de Ce'un oksijenle bağlandığı ve Ce'un IGF boyunca +3, IGF'in tam ortasında ise +4 değerlikte olduğu bildirilmiştir [20]. Buna göre, tıpkı Ce-β/Si_3N_4 sisteminde oluğu gibi Yb'da IGF'in farklı noktalarında farklı değerliklerde bulunabilir. Dolayısı ile Yb-Si-Al-O-N sisteminde IGF'de gözlemlenen süreksizlik yapılarının nedeni de, o bölgelerdeki Yb'un değerliğine bağlı olarak farklı kimyasal bağlanma özellikleri göstermesinden kaynaklandığı şeklinde düşünülebilir.

Taneler arası film (IGF) de atomik bağlanma özelliklerini açıklamak için bir sonraki adım olarak, IGF'in kalınlığı ve Yb atomlarının IGF'de yer aldığı sıralar arasındaki mesafeler ADF görüntü şiddet analizi yardımı ile ölçülmüştür. Şekil 9.6'da, şekil 9.4 (b)'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüsü

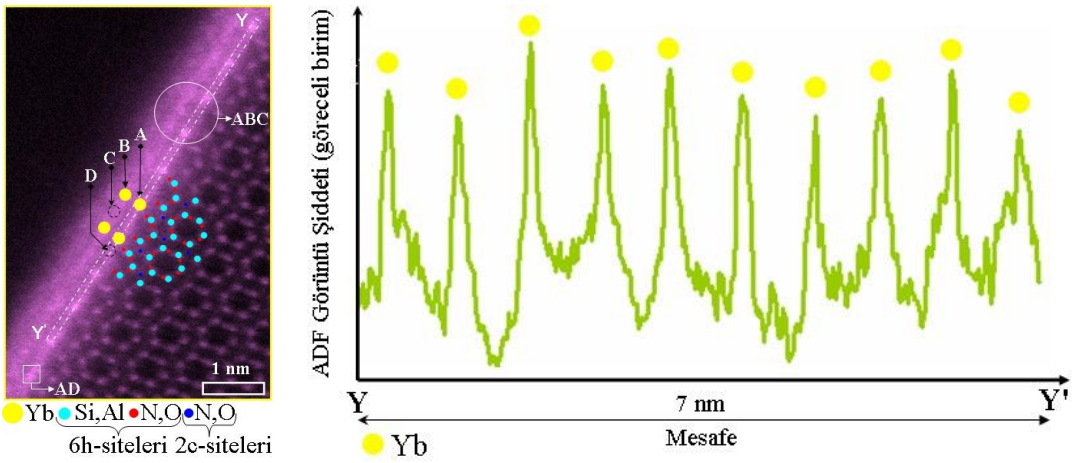
üzerinden 3 nm uzunluğundaki XX'noktaları boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi gösterilmektedir.



Şekil 9.6. Şekil 9.4 (b)'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü üzerinden 3 nm uzunluğundaki XX'noktaları boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları.

Şekil 9.6 incelendiğinde, ancak üç Yb atomunun sığabildiği IGF'in kalınlığı yaklaşık ≅ 0,7 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca IGF'de üç farklı sırada bulunan her bir Yb atomları arasındaki mesafe ise 2,89 ± 0,05 Å olarak belirlenmiştir. Ölçülen bu değerin, Yb içerikli YbN (Kübik, a=4,78 Å), Yb_2O_3 (Kübik, a=10,43 Å), $Yb_3Al_5O_{12}$ (Kübik, a=11,93 Å), Yb_2SiO_5 (Monoklinik, a=12,38 Å; b=6,67 Å; c=10,28 Å), β-$Yb_2Si_2O_7$ (Monoklinik, a=6,84 Å; b=8,91 Å; c=4,74 Å) ve $YbAlO_3$ (Hegzagonal, a=3,70 Å; c=10,11 Å) bileşiklerinden sadece $YbAlO_3$'ın "a" ekseni ile karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir [205]. Elde edilen bu sonuç, aynı numunede IGF'in kompozisyonunu belirlemeye yönelik tez çalışmasının altıncı bölümünde gerçekleştirilen EFTEM–3 pencere (şekil 6.21) ve STEM-EDX elementel haritalama (şekil 6.18) analizleri sonucunda, IGF kompozisyonunun ağırlıklı olarak Yb-Al-O elementlerinden oluştuğu sonucu ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilmektedir.

IGF'de bulunan ve β-SiAlON kristal yapısına paralel şekilde yerleşmiş Yb atomları arasındaki mesafeyi belirlemek için şekil 9.4 (b)'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü üzerinden 7 nm uzunluğundaki YY'noktaları boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi şekil 9.7'de verilmiştir.

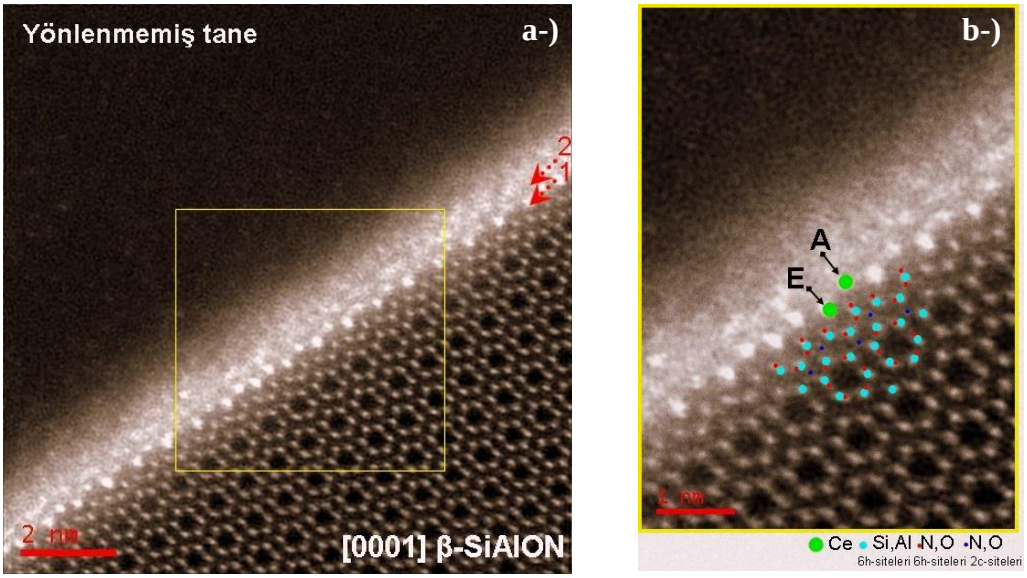


Şekil 9.7. Şekil 9.4 (b)'deki Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM-HAADF görüntüsü üzerinden 7 nm uzunluğundaki YY'noktaları boyunca elde edilen görüntü şiddet analizi sonuçları.

Şekil 9.7 incelendiğinde, IGF'in birinci sırasında bulunan Yb atomları arasındaki mesafenin 7,64 ± 0,04 Å olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuç, IGF'de Yb atomlarının β-SiAlON'un birim hücre boyutuna eşit olan mesafede periyodik olarak β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde bulunan üç adet [(Si,Al);(N,O)] atomlarınca oluşturulan yüzeye açık halkalar arasında tekrar ettiği anlamına gelmektedir. Böylece, bu çalışmada literatürde ilk kez Yb_2O_3 ilaveli β-SiAlON numunesinin IGF'den elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüleri ile birlikte IGF boyunca yapılan ADF şiddet analizleri sonucunda, SiAlON seramiklerinde IGF yapısının şimdiye kadar literatürde söylendiği gibi tamamen amorf karakterde olmadığı [54], aksine $YbAlO_3$'ın birim hücresi ile karşılaştırılabilir olmanın yanı sıra özellikle Yb-O(N) bağlarının (Yb-O=2,226 Å;Yb-N=2,379 Å–2,596 Å) [206–207] sığabileceği yarı-kristalin bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

9.2.2. Tek katyon katkılı Ce sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF ve [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinin atomik düzeyde incelenmesi

Sinterleme ilavesi olarak CeO_2'in tek başına kullanıldığı GPS yöntemi ile yoğunlaştırılmış α/β-SiAlON seramiklerinde, [0001] β-SiAlON/IGF'de Ce atomlarının nasıl bir dizilim ve bağlanma özellikleri gösterdiğini anlayabilmek için *literatürde ilk kez elde edilen Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri* şekil 9.8 (a-b)'de verilmiştir.

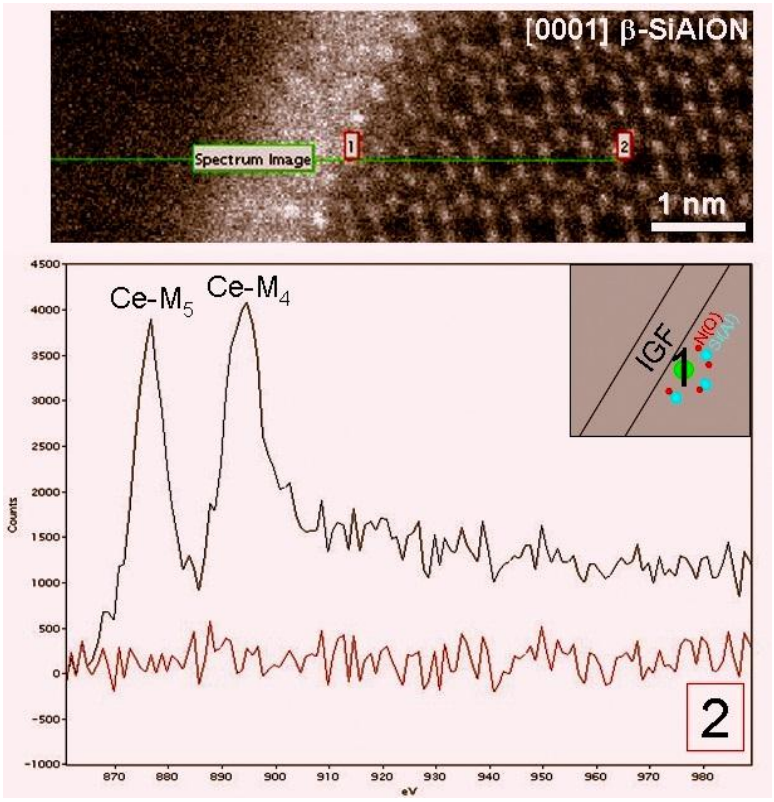


Şekil 9.8. CeO_2 ilaveli tek katyon sisteminde, **(a)** [0001] β-SiAlON/IGF'in, **(b)** şekil 9.8 (a)'da görülen sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş atomik ölçekteki Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri.

Öncelikle şekil 9.8 (a) incelendiğinde, parlak spotlar olarak görülen Ce atomlarının belirli periodik aralıklarda bir düzen göstererek iki sıra halinde yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığa sahip olan IGF boyunca dizildikleri tespit edilmiştir. IGF'deki yarı-kristalin bir yapı oluşumuna karşılık gelen bu düzenli dizilimin detaylarını daha iyi anlayabilmek için şekil 9.8 (b)'de verilen yüksek büyütmedeki UHR-STEM görüntüsüne bakıldığında, Ce atomlarının IGF'in *birinci sırasında* düzenli bir sıralanma ile hem Yb atomlarında olduğu gibi "A" atomik sitelerinde hem de Yb atomlarından farklı olarak β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde

bulunan üç adet [(Si,Al);(N,O)] atomlarınca oluşturulan yüzeye açık halkaların tam ortasına gelecek şekilde "E" ile gösterilen *yeni bir atomik sitede* yer aldıkları tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, bu tezin amaçlarından birisi olan *"farklı katyon tiplerine bağlı olarak nadir toprak element atomlarının IGF'de farklı atomik pozisyonlarda yer alabileceği"* düşüncesini tamamen doğrular niteliktedir. Bununla birlikte, ayrıca Ce atomlarının IGF'in ikinci sırasında "A" ve "E" pozisyonlarına karşılık gelen simetri noktalarında periyodik olarak sıralandıkları görülmüştür.

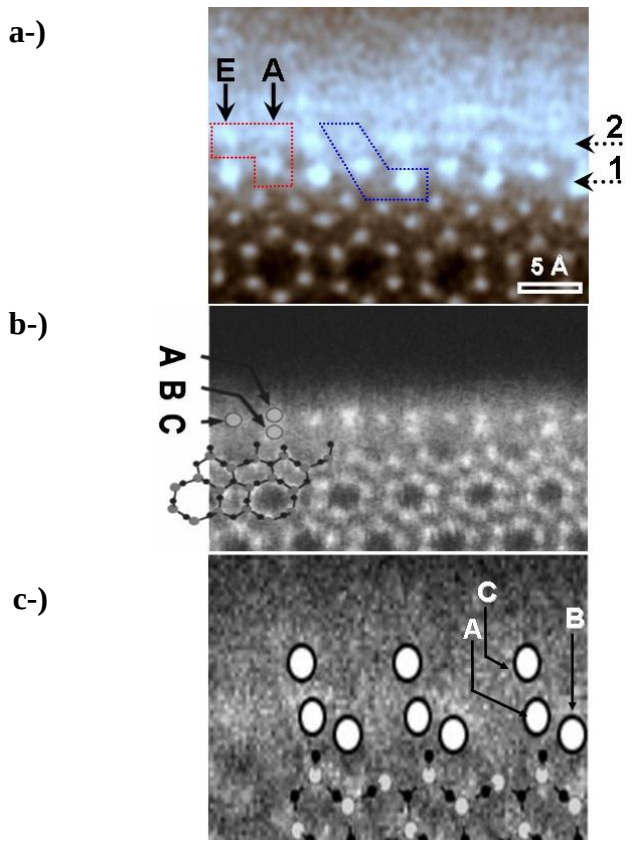
Şekil 9.8 (a-b)'de sunulan verilere göre, Ce atomları için karakteristik olduğu belirlenen "E" atomik sitelerinde Ce atomlarını kimyasal olarak ta gösterebilmek için atomik-çözünürlükte STEM-SI-EELS çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar şekil 9.9 (a-b)'de verilmiştir.



Şekil 9.9. (a) Atomik-çözünürlükte STEM-SI-EELS kimyasal çizgi analizinin gerçekleştirildiği hattı gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü, **(b)** şekil 9.9 (a) üzerinde 1 ve 2 ile işaretlenen noktalardan elde edilen EEL spektrumları (İçteki küçük model resim 1 numaralı noktanın yeşil ile gösterilen "E" atomik sitesindeki Ce atomlarına karşılık geldiğini anlatmaktadır).

Şekil 9.9 (a-b) incelendiğinde, "E" atomik sitesindeki Ce atomlarına karşılık gelen "1" ile işaretlenmiş noktadan kaydedilen EEL spektrumunda, Ce-$M_{5,4}$ kenarlarının çok net bir şekilde tespit edildiği görülebilmektedir. Oysaki referans olması amacı ile kullanılan "2" ile işaretlenmiş β-SiAlON matrisinden elde edilen EEL spektrumunda ise Ce atomlarına ait herhangi bir sinyal gözlemlenmemiştir. Burada atomik seviyedeki bu sonuç, IGF'de Ce atomlarının yarı-kristalin bir yapı oluşturmak üzere düzenli bir şekilde sıralandıklarını kimyasal olarak ta kanıtlamıştır.

Şekil 9.8 (b)'de CeO_2 ilaveli [0001] β-SiAlON/IGF'den kaydedilen yüksek büyütmedeki Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü, literatürdeki çeşitli CeO_2 ilaveli [0001] β-Si_3N_4/IGF görüntüleri ile her iki sistem için aralarındaki benzerlikleri ve farklılıkları ortaya koyabilmek amacıyla şekil 9.10 (a-c)'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 9.10. CeO_2 ilaveli **(a)** [0001] β-SiAlON/IGF, **(b ve c)** [0001] β-Si_3N_4/IGF (sırasıyla [16] ve [20]'den alınıp orijinal resimler korunarak görsel modifikasyon yapılmıştır) yapılarını karşılaştırmalı olarak gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri.

Şekil 9.10 (a) öncelikle incelendiğinde, Ce atomlarının [0001] β-SiAlON/IGF'in yapısında 1 ve 2 ile gösterilen kesikli oklar boyunca "A" ve "E" atomik sitelerinde düzenli olarak iki belirgin sıra içerisinde dizildikleri tespit edilmiştir. Burada kırmızı kesikli çizgi ile gösterilen alan içerisinde, IGF'in birinci ve ikinci sırasındaki "A" ve "E" atomik sitelerinde bulunan Ce atomlarının meydana getirdiği *aşağı doğru ters L* şeklinde tekrar eden bir dizilimin, şekil 9.10 (b)'de verilen CeO_2 ilaveli [0001] β-Si_3N_4/IGF'in ABC şeklinde sunulan yapısı [16] ile oldukça benzer olduğu görülebilmektedir. Ancak şekil 9.10 (a) ve (b) arasındaki göze çarpan en büyük fark ise "E" atomik sitelerinin CeO_2 ilaveli [0001] β-Si_3N_4/IGF'in birinci sırasında bulunmamasıdır. Dolayısıyla, bu farklılığın oluşmasında "E" atomik sitesinde yer alan Ce'un çevresi ile oluşturabileceği muhtemel bağlanma özellikleri ile birlikte Ce'un bu noktadaki değerlik değişiminin etkin parametreler olabileceği düşünülmektedir.

Bu noktada, tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde, β-SiAlON kristal yapısının 6h-N sitelerinde oksijen atomlarının rasgele dağıldıkları ve bu nedenle β-SiAlON için 6h sitelerindeki genel gösterimin 6h-(N,O) şeklinde olduğundan bahsedilmiştir. Dolayısıyla şekil 9.10 (a)'da IGF ile bitişik olan [0001] β-SiAlON kristal yapısının yüzeye açık 6h-(N,O) siteleri ile bittiği söylenebilmektedir. Daha açık bir ifadeyle, [0001] β-Si_3N_4'den farklı olarak IGF yüzeyine açık 6h-N siteleri, β-SiAlON durumunda oksijen atomu da içereceğinden dolayı Ce atomlarının "E" atomik sitelerine yerleşmesinde oldukça etkin bir rol oynamış olabilir. Çizelge 7.2'de sunulan Ce ile O ve N atomları arasındaki elektronegatiflik farkı değerleri ($\Delta E_{O\text{-}Ce}$=2,32 ; $\Delta E_{N\text{-}Ce}$=1,92) bu düşünceyi ayrıca doğrular niteliktedir. Çünkü O ile Ce atomları arasındaki yüksek elektronegatiflik farkı değeri, eğer ortamda O varsa N'a göre çok daha fazla Ce atomunun tıpkı deneysel olarak şekil 9.10 (a)'da gözlemlendiği gibi IGF'de bulunmasına neden olacaktır. Dolayısı ile β-SiAlON kristal yapısındaki oksijenleşmiş 6h-N sitelerinin varlığı [0001] β-SiAlON/IGF'in birinci sırasındaki "E" atomik sitelerine yerleşen Ce atomlarının temel nedenlerinden birisi olarak gösterilebilir.

Oksijen atomlarının doğrudan yüzeye açık β-Si_3N_4 ile etkileşim halinde olduğunun bildirildiği ve şekil 9.10 (c)'de gösterilen diğer bir CeO_2 ilaveli [0001]

β-Si_3N_4/IGF'in yapısı [20] incelendiğinde, buradaki ABC atomik diziliminin şekil 9.10 (a) üzerinde mavi kesikli çizgi ile gösterilen alan içerisindeki *L* şeklinde tekrar eden bir dizilim ile oldukça benzer olduğu görülebilmektedir. Daha şaşırtıcı olanı ise şekil 9.10 (c)'de "B" ile gösterilen atomik sitelerin, şekil 9.10 (a)'daki [0001] β-SiAlON/IGF'in birinci sırasında yer alan "E" atomik siteleri ile tamamen aynı pozisyonda bulunmasıdır. Dolayısıyla oksijence zengin bir IGF'in ve oksijenleşmiş 6h-N atomik sitelerinin varlığı, Ce atomlarının neden 6h sitelerindeki üç adet Si(Al) ve N(O) atomlarınca oluşturulan yüzeye açık halkaların tam ortasına denk gelen atomik sitelerde bulundukları sorusunun cevabını destekler niteliktedir.

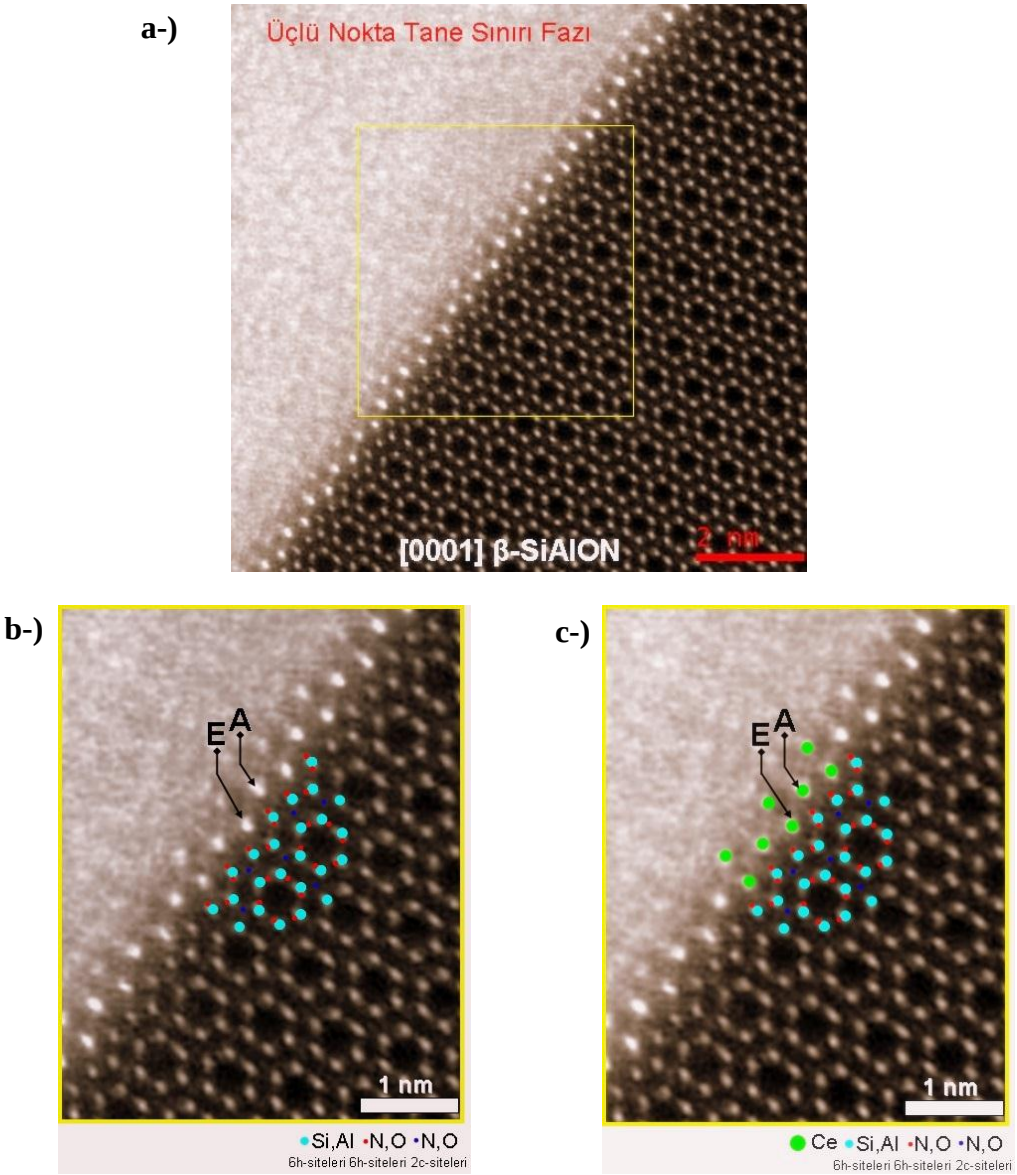
Bununla birlikte, şekil 9.10 (a) ve (c) arasındaki en büyük farklılık incelendiğinde, CeO_2 ilaveli [0001] β-Si_3N_4/IGF'in birinci sırasındaki "B" atomik sitelerinin IGF'in ikinci sırasında bulunmadığı görülebilirken (şekil 9.10 (c)), "B" siteleri ile özdeş "E" atomik sitelerinin ise CeO_2 ilaveli [0001] β-SiAlON/IGF'in hem birinci hem de ikinci sırasında yer aldığı açık bir şekilde gözlemlenebilmektedir (şekil 9.10 (a)). Bu farklılığın temel nedeni olarak Ce'un IGF boyunca diğer atomlarla yapabileceği bağlanma özellikleri sonucunda farklı elektronik konfigürasyonlarda olma olasılığı gösterilebilir. Nitekim şekil 9.10 (c)'de, Ce'un [0001] β-Si_3N_4/IGF'in tam ortasında +4 değerliğinde olduğu bildirilirken, IGF boyunca ise +3 değerliğinde olduğu söylenmiştir [20]. Dolayısı ile Ce atomlarının koordinasyonunu etkileyecek olan değerlikteki bu değişim, şekil 9.10 (a)'da [0001] β-SiAlON/IGF'in ikinci sırasında da gözlemlenen "E" atomik sitelerinin [0001] β-Si_3N_4/IGF'in ikinci sırasında bulunmamasına neden olmuş olabilir.

Şekil 9.10 (a-c)'deki IGF yapılarını karşılaştırmalı olarak gösteren UHR-STEM HAADF görüntülerinde oldukça ilginç olan başka bir nokta ise Ce nadir toprak element atomlarının [0001] β-SiAlON/IGF yapısında, [0001] β-Si_3N_4/IGF yapılarına göre çok daha fazla miktarda bulunmasıdır. Bilindiği üzere SiAlON esaslı seramik malzemeler oldukça iyi bir sürünme ve oksidasyon direnci göstermektedirler [40–41,43,102]. Dolayısıyla SiAlON'lar da çok fazla sayıda nadir toprak element atomunun düzenli bir sıralanma ile *yarı-kristalin* bir yapı oluşturacak şekilde IGF yapısı oluşturması, yüksek sıcaklıklarda SiAlON esaslı

seramik malzemelerde sürünmenin temel mekanizmalarından birisi olarak gösterilen *tanelerin birbiri üzerinden kaymasını* [43] engelleyici karşıt yeni bir mekanizmanın doğmasına neden olmuş olabilir. Bu nedenle, belki de bu yeni karşıt mekanizmanın atomik seviyedeki doğası sayesinde SiAlON esaslı seramik malzemelerin neden yüksek sürünme direnci gösterdiği açıklanabilir. Benzer şekilde, SiAlON'lara ait yarı-kristalin bir IGF yapısında çok sayıda Ce atomunun bulunması, beraberinde IGF'in oksijence zengin olması anlamına gelmektedir. Böylece *oksijence zengin yarı-kristalin bir IGF yapısının elde edilmes*i, belki de SiAlON'ların neden yüksek sıcaklıklarda iyi oksidasyon direnci gösterdiğini açıklamakta atomik düzeyde yeni bir yaklaşım sunabilir.

Tez çalışmasının bu bölümünde ayrıca [0001] β-SiAlON/IGF'in birinci ve ikinci sırasındaki "A" ve "E" atomik sitelerinde tespit edilen Ce atomları arasındaki mesafeleri belirlemek amacı ile ADF görüntü şiddet analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre, IGF'in birinci sırasındaki "A" ve "E" atomik sitelerinde bulunan Ce atomlarının sırasıyla 7,92 ± 0,1 Å ve 8,03 ± 0,1 Å periyodik aralıklarla β-SiAlON birim hücrelerine paralel olacak şekilde IGF boyunca tekrar ettikleri belirlenmiştir. Bununla birlikte, IGF'in birinci ve ikinci sırasındaki "A" ve "E" atomik sitelerinde bulunan her bir Ce atomu arasındaki mesafe sırasıyla 2,13 ± 0,1 Å ve 2,95 ± 0,1 Å olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değerler Ce içerikli CeN (Kübik, a=5,021 Å), CeO_2 (Kübik, a=5,411 Å), Ce_2O_3 (Hegzagonal, a=3,891 Å; c=6,063), $CeAlO_3$ (Hegzagonal, a=5,35 Å; c=13,02 Å), $CeAlO_3$ (Tetragonal, a=3,762 Å; c=3,794 Å), $Ce_2Si_2O_7$ (Tetragonal, a=6,798 Å; c=24,726 Å) ve $CeSiO_2N$ (Hegzagonal, a=7,256 Å; c=9,459 Å) gibi değişik fazların birim hücreleri ile kıyaslandığında [205], Ce atomlarının IGF'de yalnızca Ce-O(N) bağlarının (Ce-O=2,45 Å; Ce-N=2,51 Å) [16] sığabileceği temel yapı birimlerini oluşturabileceği görülmektedir. Böylece, bu çalışmada literatürde ilk kez CeO_2 ilaveli β-SiAlON numunesinin IGF'den elde edilen Z-kontrast yüksek ayırma güçlü STEM görüntüleri ile birlikte IGF boyunca yapılan ADF şiddet analizleri sonucunda, SiAlON seramiklerinde IGF yapısının şimdiye kadar literatürde söylendiği gibi tamamen amorf karakterde olmadığı, aksine nadir toprak element atomlarının *belirli bir periyodik sırada tekrar ederek* yarı-kristalin bir yapı oluşturma eğiliminde oldukları bir kez daha gösterilmiştir.

Tez çalışmasının bu bölümünde ayrıca literatürde ilk kez [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyin atomik düzeyde incelemesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda ara-yüzeyden elde edilen atomik ölçekteki Z-kontrast STEM-HAADF görüntüleri şekil 9.11 (a-b)'de verilmiştir.



Şekil 9.11. CeO_2 ilaveli tek katyon sisteminde, **(a)** [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyin, **(b-c)** şekil 9.11 (a)'da görülen sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş atomik ölçekteki Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri.

Öncelikle şekil 9.11 (a)'da sunulan atomik ölçekteki Z-kontrast STEM-HAADF görüntüsü incelendiğinde, parlak spotlar şeklinde görülen Ce nadir toprak element atomlarının amorf üçlü nokta tane sınırı fazı ile [0001] β-SiAlON tanesi arasında oluşan yaklaşık ≅ 6–7 Å kalınlığındaki ara yüzeyde *düzenli bir şekilde sıralandıkları* görülebilmektedir. Bu noktada, tıpkı [0001] β-Si_3N_4/üçlü nokta ara-yüzeylerini atomik ölçekte gösteren Z-kontrast STEM görüntülerinde olduğu gibi [17,19], kristalin [0001] β-SiAlON ile amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasında da *doğrudan bir geçişin olmadığı*, aksine yarı-kristalin dizilime sahip bir *geçiş bölgesinin* oluştuğu söylenebilmektedir. Sonrasında bu geçişi daha iyi analiz edebilmek için şekil 9.11 (a) üzerindeki sarı renkli bölge içerisinde gösterilen alanın büyütülmüş atomik düzeydeki Z-kontrast STEM görüntüsü şekil 9.11 (b-c)'de incelendiğinde, yeşil renk ile modellenmiş parlak Ce atomlarının tıpkı şekil 9.10 (a)'da olduğu gibi ara-yüzey geçiş bölgesi boyunca "A" ve "E" atomik sitelerine yerleştiği tespit edilmiştir. Bu noktada atomların görüntü şiddet analizlerinden faydalanarak yapılan ölçümler sonucunda, ara-yüzeyde β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomlarınca oluşturulan yüzeye açık halkaların tam ortasındaki "E" atomik sitelerinde arka arkaya yerleşen Ce atomları arasındaki mesafenin yaklaşık 3,9 ± 0,1 Å olduğu hesaplanmıştır. Bununla beraber, β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomlarınca oluşturulan iki yüzeye açık halkalar arasında "A" ile gösterilen pozisyondaki Ce atomunun, "E" pozisyonundaki β-SiAlON yüzeyine ve üçlü nokta tane sınırı fazına yakın Ce atomları ile olan mesafeleri sırasıyla yaklaşık 4,5 ± 0,2 Å ve 4,3 ± 0,2 Å olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu şaşırtıcı ölçüm sonuçları, Ce atomlarının ara-yüzeyde oluşturacağı *küçük kümeler halindeki bir geçiş bölgesinin* CeN ve Ce_2O_3 (3,89 Å)'in temel yapı birimleri ile oldukça karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir [16].

SiAlON seramiklerinde ilk kez bir kristalin/amorf ara-yüzey yapısını atomik ölçekte açıklamaya yönelik elde edilen bu sonuçlar, SiAlON'larda tane sınırı kimyasının kontrolü açısından da oldukça önemli sonuçları beraberinde getirdiği söylenebilir. Çünkü burada kararlı bir ara-yüzey yapısının, altlık olarak kullanılan kristal SiAlON yüzeyinin yapısı ve amorf üçlü nokta tane sınırı fazının

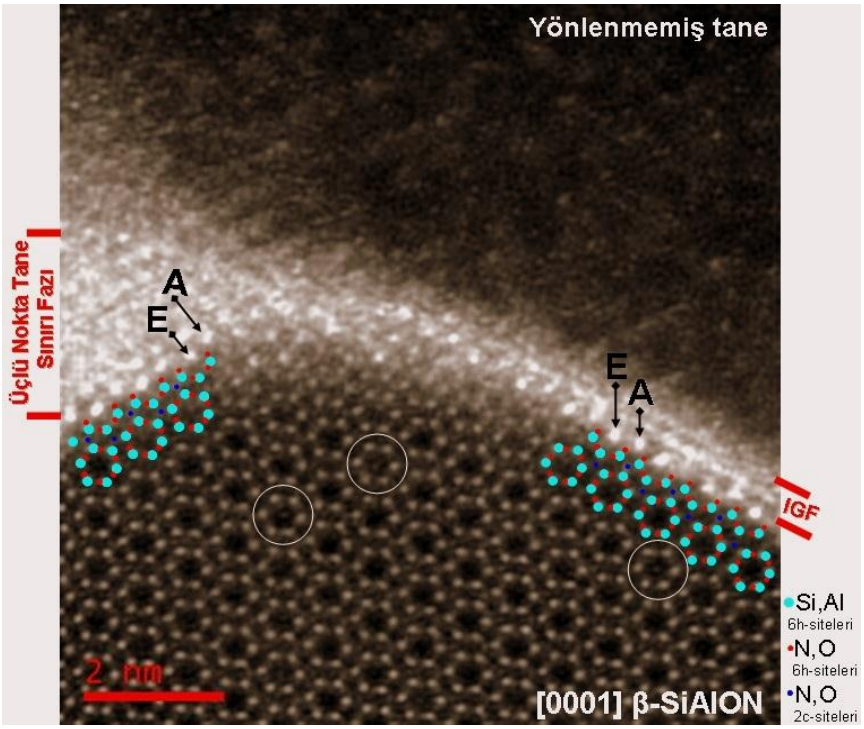
bileşenleri arasındaki etkileşimler sonucu *hiç beklenmedik bir şekilde oluşabilecek* kristalin koordinasyon özelliklerine sahip bölgesel olarak sıralanmış küçük kümeler halindeki bir geçiş bölgesi ile belirlenebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Dolayısıyla kristalin β-SiAlON ve amorf üçlü nokta tane sınırı fazı kompozisyonlarının uygun kombinasyonları ile belki de gelecekte atomik düzeyde kalınlığı ve ara-yüzey yapısı kontrol edilebilen daha üstün özellikli SiAlON esaslı malzemelerin üretiminde, atomik düzeyde burada elde edilen veriler yol gösterici olabilir.

9.2.3. Çift katyon katkılı Yb-Ce sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF ve [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinin atomik düzeyde incelenmesi

Başlangıç kompozisyonunda Yb_2O_3 ve CeO_2'in eşit mol oranlarında kullanıldığı GPS yöntemi ile yoğunlaştırılmış α/β-SiAlON numunesinde, Yb ve Ce atomlarının birlikte [0001] β-SiAlON/IGF ve [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeylerinde nasıl bir bağlanma özellikleri gösterdiğini belirlemek amacı ile elde edilen Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü şekil 9.12'de verilmiştir.

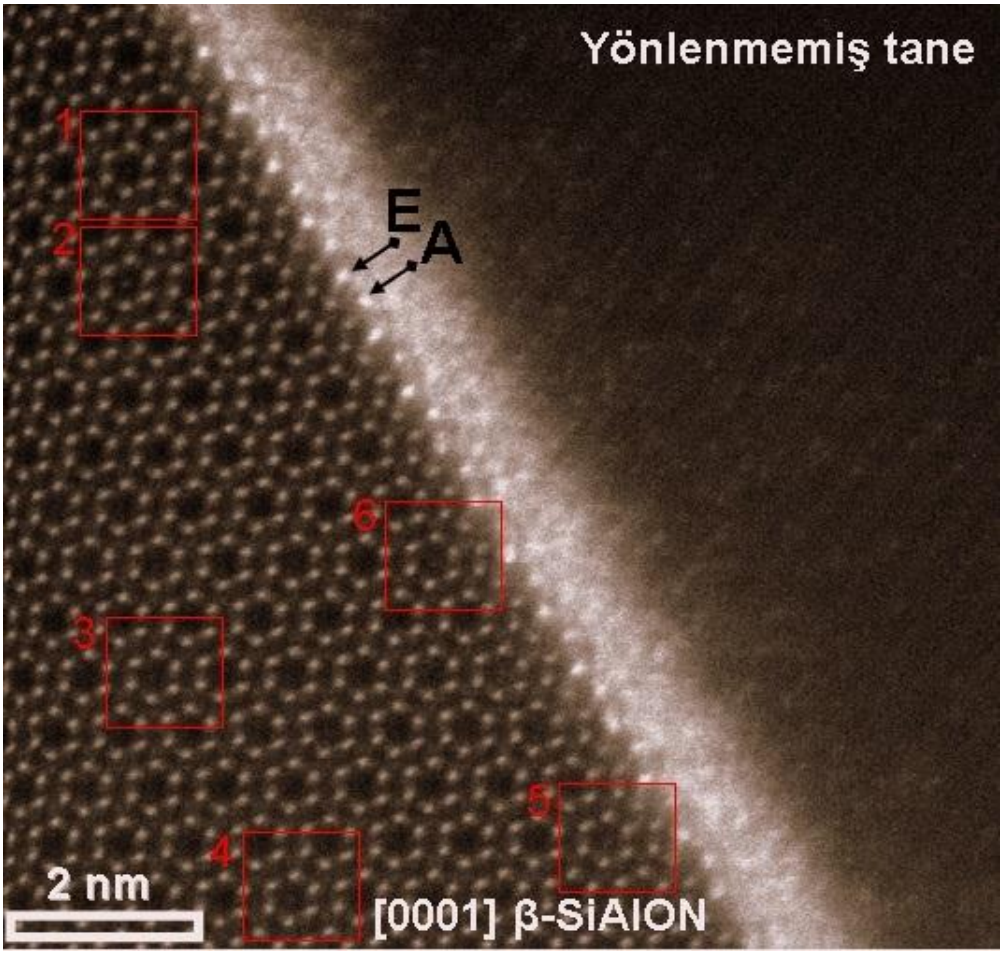
Şekil 9.12'de sunulan Z-kontrast UHR-STEM görüntüsüne bakıldığında, tıpkı tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde incelenen tek katyon sistemlerinde olduğu gibi Yb-Ce ikili katyon sisteminde de nadir toprak element atomlarının hem IGF'de hem de üçlü nokta tane sınırı fazı ara-yüzeyinde parlak spotlar olarak düzenli bir şekilde sıralandıkları görülebilmektedir. Nadir toprak element atomlarının IGF ve üçlü nokta tane sınırı fazı ara-yüzeyindeki spesifik pozisyonları değerlendirildiğinde, bu atomların β-SiAlON kristal yapısının 6h sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomlarınca oluşturulan iki yüzeye açık halkalar arasındaki "A" ve bu halkaların tam ortasına karşılık gelen "E" sitelerinde bulunduğu gözlemlenmiştir. Burada "A" ve "E" sitelerinde hangi nadir toprak element atomlarının bulunduğuna karar verebilmek için tek katyon Yb ve Ce sistemindeki sırasıyla şekil 9.4 (a-b) ve şekil 9.8 (a-b)'de verilen sonuçlar referans olarak kullanılmıştır. Buna göre, "E" atomik sitelerinin yalnızca

Ce atomları tarafından doldurulabileceğinden bahsedilebilirken, "A" atomik sitelerinde ise Ce veya Yb atomlarından herhangi birisinin yer alabileceği söylenebilmektedir. Dolayısı ile atomik seviyede elde edilen sonuçlar ışığında bu numuneyi bilimsel açıdan oldukça ilginç bir duruma getiren nokta, "A" atomik sitelerinde bulunan nadir toprak element atomlarının *kesin olarak Yb veya Ce atomlarından hangisine ait olduğunun* açıklanması olacaktır. Bununla birlikte, şekil 9.12'de verilen Z-kontrast UHR-STEM görüntüsünün [0001] β-SiAlON tanesini gösteren kısmına odaklanıldığında, beyaz daireler ile gösterilen hegzagonal halkaların içerisinde ara-yer nadir toprak element atomları net bir şekilde görülebilmektedir. Bu ara-yer atomlarının Ce veya Yb atomlarından hangisine ait olabileceği tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde tekli katyon sistemlerinde elde edilen sonuçları da referans alarak detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Ancak burada tekrar üzerinde durulması gereken önemli nokta, Yb-Ce ikili katyon sisteminde hegzagonal halkaların içerisinde tespit edilen ara-yer nadir toprak element atomlarının *görülme sıklığının* daha öncede belirtildiği üzere oldukça fazla olmasıdır.



Şekil 9.12. Yb-Ce ikili katyon sisteminde üçlü nokta tane sınırı fazı, ikili nokta tane sınırı fazı ve β-SiAlON kristal yapısını gösteren atomik ölçekteki Z-kontrast STEM görüntüsü.

Yb-Ce ikili katyon sisteminde şekil 9.12'de gösterilen nadir toprak element atomlarının IGF boyunca yerleştikleri atomik sitelerin tekrarlanabilirliğini kontrol etmek amacı ile başka bir [0001] β-SiAlON/IGF'den elde edilen Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri şekil 9.13'de sunulmuştur.

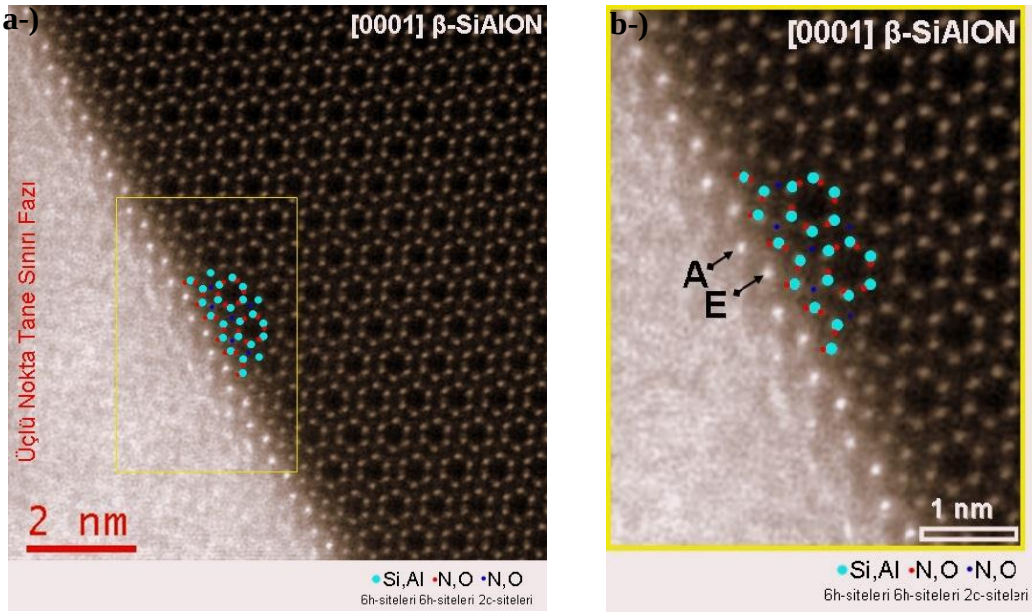


Şekil 9.13. Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF'in yapısını gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü.

Şekil 9.13 (a) öncelikle incelendiğinde, tıpkı şekil 9.12'de elde edilen sonuçlara benzer şekilde parlak spotlar olarak görülen nadir toprak element atomlarının IGF boyunca "A" ve "E" atomik sitelerinde düzenli bir şekilde sıralandıkları tekrar görülebilmektedir. Ayrıca daha öncede görüldüğü üzere, [0001] β-SiAlON tanesini atomik ölçekte gösteren şekil 9.13'ün sol tarafına bakıldığında, 1'den 6'ya kadar numaralandırılmış kırmızı renkli karaler ile işaretlenmiş bölgelerdeki hegzagonal halkaların içerisinde ara-yer nadir toprak

element atomları kolaylıkla fark edilebilmektedir. Bununla birlikte, literatürde şimdiye kadar [0001] β-Si_3N_4/IGF yapılarını açıklamaya yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda [15–25], her hangi bir nadir toprak element atomunun β-Si_3N_4 kristal yapısı içerisine girdiği gözlemlenmemiştir.

Yb-Ce ikili katyon sisteminde şekil 9.12'de gösterilen nadir toprak element atomlarının [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeylerine yerleştikleri atomik sitelerin tekrarlanabilirliğini kontrol etmek amacı ile başka bir [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinden elde edilen Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri şekil 9.14 (a-b)'de gösterilmiştir.



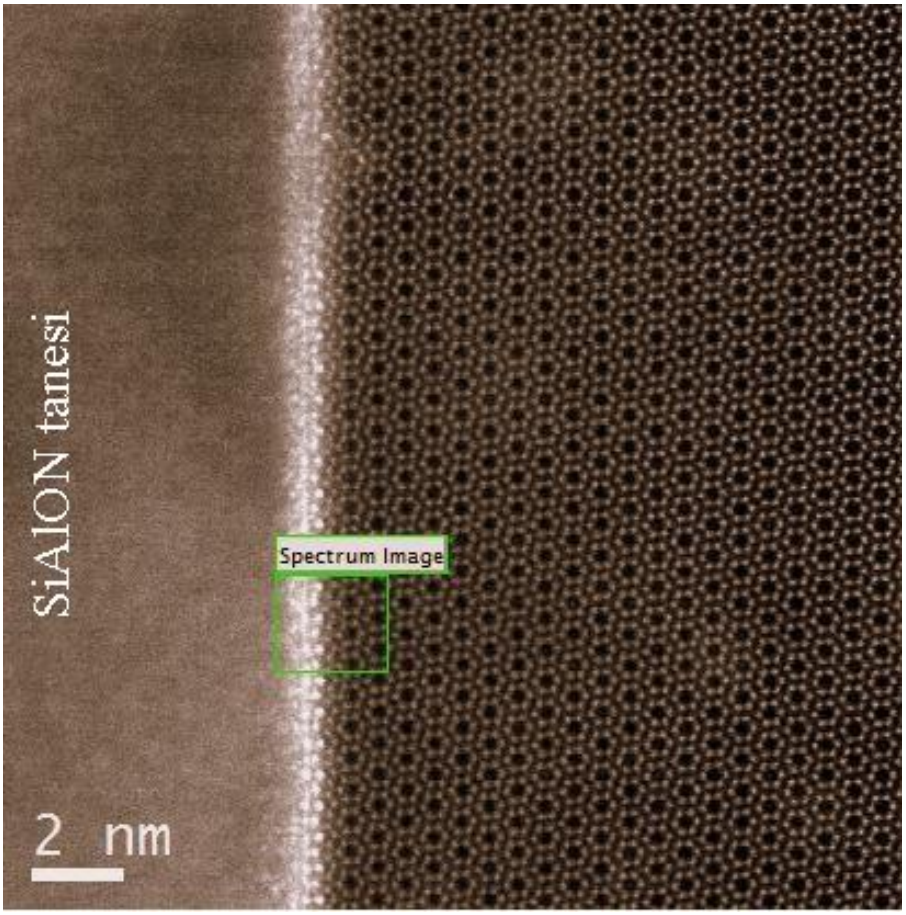
Şekil 9.14. Yb-Ce ikili katyon sisteminde **(a)** [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyin, **(b)** şekil 9.14 (a)'da görülen sarı renkli dikdörtgen bölgenin büyütülmüş atomik ölçekteki Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri.

Şekil 9.14 (a)'da sunulan Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü incelendiğinde, tıpkı şekil 9.12'de verilen sonuçlara benzer şekilde parlak spotlar olarak görülen nadir toprak element atomlarının [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazı arasında kalan ara-yüzeyde yaklaşık ≅ 7–8 Å kalınlığa sahip bir geçiş bölgesi oluşturdukları tespit edilmiştir. Şekil 9.14 (b)'de bahsedilen bu geçiş bölgesinin büyütülmüş görüntüsüne bakıldığında ise nadir toprak element

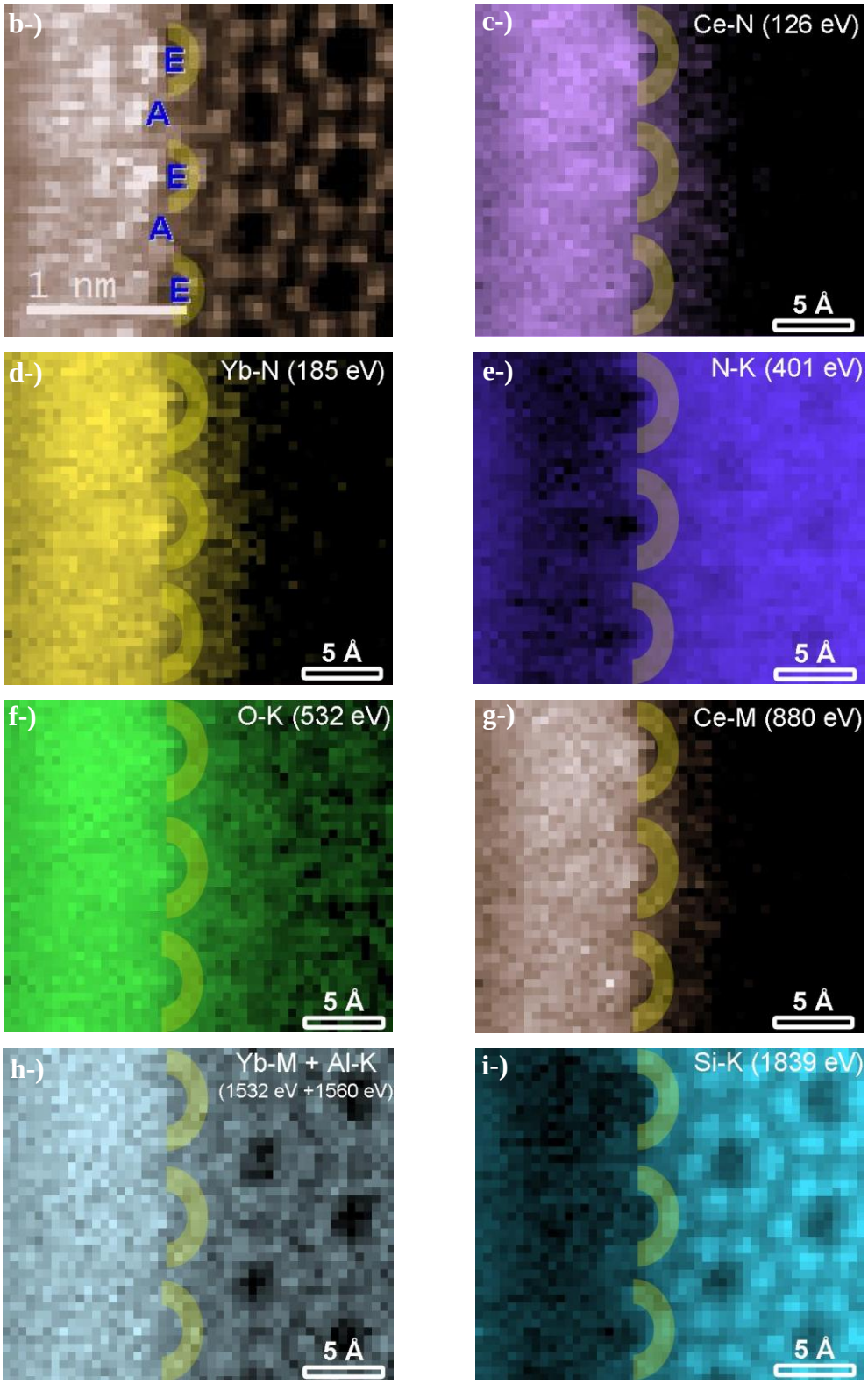
atomlarının “A” ve “E” ile gösterilen atomik sitelere yerleştiği görülebilmektedir. Elde edilen bu sonuç, Yb-Ce ikili katyon sisteminde de [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazı arasında kalan ara-yüzeyde doğrudan bir geçişin olmadığını, aksine nadir toprak elementlerin düzenli sıralanmaları ile küçük kümeler halinde bir geçiş bölgesinin oluştuğunu doğrulamıştır.

Yb-Ce ikili katyon sistemi için cevaplanması gereken en önemli soru; *özellikle “A”* ve “E” atomik sitelerinde Yb veya Ce atomlarından hangisinin bulunduğudur. Bu soruya tatmin edici bir cevap verebilmek için [0001] β-SiAlON/IGF’den elde edilen atomik çözünürlükteki STEM-SI-EELS kimyasal analiz sonuçları şekil 9.15 (a-i)’de gösterilmiştir.

a-)



Şekil 9.15. (a) Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON/IGF’de atomik çözünürlükte alan spektrum görüntülemenin nereden elde edildiğini gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü (Yeşil kare ile gösterilen bölge analizin gerçekleştirildiği 2 x 2 nm^2’lik alana karşılık gelmektedir).



Şekil 9.15. **(Devamı)** **(b)** SI tamamlandıktan sonra kaydedilen ADF görüntüsü. Atomik çözünürlükte **(c)** Ce-N (126 eV), **(d)** Yb-N (185 eV), **(e)** N-K (401 eV), **(f)** O-K (532 eV), **(g)** Ce-M (880 eV), **(h)** Yb-M+Al-K (1532 eV+1560 eV) ve **(i)** Si-K (1839 eV) kenarlarına ait EELS haritaları.

Şekil 9.15 (a) incelendiğinde, Yb-Ce katkılı [0001] β-SiAlON/IGF'de atomik çözünürlükte alan spektrum görüntülemenin nereden elde edildiğini gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü görülebilmektedir. Şekil 9.15 (a) üzerinde yeşil kare ile gösterilen bölge, analizin gerçekleştirildiği 2 x 2 nm^2'lik alana karşılık gelmektedir. Şekil 9.15 (b)'de ise spektrum görüntüleme (SI) tamamlandıktan sonra kaydedilen STEM-ADF görüntüsü verilmiştir. Şekil 9.15 (b) üzerinde net bir şekilde görülen hegzagonal halkalar herhangi bir elektron demeti kayması olmadan analizin başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir. Bununla birlikte, [0001] β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerini dolduran üç adet Si(Al) ve N(O) atomik kolonlarının oluşturduğu IGF yüzeyine açık halkalar, şekil 9.15 (b) üzerinde sarı renkli yarım halkalar şeklinde ayrıca modellenmiştir. IGF boyunca yüzeye açık bu halkaların tam ortasına ve iki yüzeye açık halkanın tam arasına gelecek şekilde sırasıyla "E" ve "A" atomik sitelerine yerleşen nadir toprak element atomları, şekil 9.15 (b)'de beyaz piksel grupları olarak görülebilmektedir. Bu piksel gruplarının Yb veya Ce atomlarından hangisine ait olduğunu açıklamak için Ce-N (126 eV), Yb-N (185 eV), N-K (401 eV), O-K (532 eV), Ce-M (880 eV), Yb-M+Al-K (1532 eV+1560 eV) ve Si-K (1839 eV) kenarlarından elde edilen atomik çözünürlükteki EELS haritaları sırasıyla şekil 9.15 (c-i)'de sunulmuştur.

Buna göre, atomik çözünürlükteki EELS haritalarından öncelikle N-K ve Si-K (şekil 9.15 (e) ve (i)) kenarlarına ait olanları incelendiğinde, IGF boyunca "A" ve "E" atomik sitelerinde beyaz piksel grupları olarak görülen nadir toprak element atomlarının bu haritalar üzerindeki aynı pozisyonlarda *siyah piksel grupları* şeklinde bulundukları tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç, "A" ve "E" atomik sitelerinin Si ve N atomları için *boş siteler* olduğu anlamını taşımaktadır. Bununla birlikte, özellikle Si-K (şekil 9.15 (i)) haritasının sağ tarafına bakıldığında ise [0001] β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan Si atomları tarafından oluşturulmuş hegzagonal halkalar burada net bir şekilde görülebilmektedir. Dolayısıyla, EELS N-K ve Si-K (şekil 9.15 (e) ve (i)) haritalarında hem "A" ve "E" atomik sitelerinin boş olarak tespit edilmesi hem de 6h-Si hegzagonlarının net bir şekilde görülmesi, burada gerçekleştirilen atomik ölçekteki kimyasal analizin *güvenilirliği hakkında doğrudan bir referans* olarak

kabul edilebilir. Ayrıca şekil 9.15 (e) ve (i)'de verilen EELS haritalarına daha genel olarak bakıldığında ise IGF kompozisyonunun Si ve N'ca daha fakir olduğu söylenebilmektedir.

Şekil 9.15 (c) ve (g)'de seryumun farklı kenarlarından kaydedilen atomik çözünürlükteki EELS Ce-N ve Ce-M haritalarına bakıldığında, Ce atomlarına ait olan beyaz piksel kümelerinin her iki harita üzerindeki "E" ve "A" atomik sitelerinde net bir şekilde görülebildiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu kimyasal veri, Yb-Ce ikili katyon sisteminde Ce atomlarının [0001] β-SiAlON/IGF boyunca tekli katyon Ce sistemindeki gibi (şekil 9.8 (a-b)) davrandığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, şekil 9.15 (f)'de verilen EELS O-K haritası, "E" ve "A" atomik siteleri civarındaki oksijenin varlığını açıkça göstermektedir. Dolayısıyla bu sonuç, daha önceki bölümde tartışılan Ce'un [0001] β-SiAlON/IGF boyunca "E" ve "A" atomik sitelerine yerleşmesinde oksijenin üstlenmiş olduğu aktif rolü atomik seviyede kimyasal olarak ta desteklemektedir.

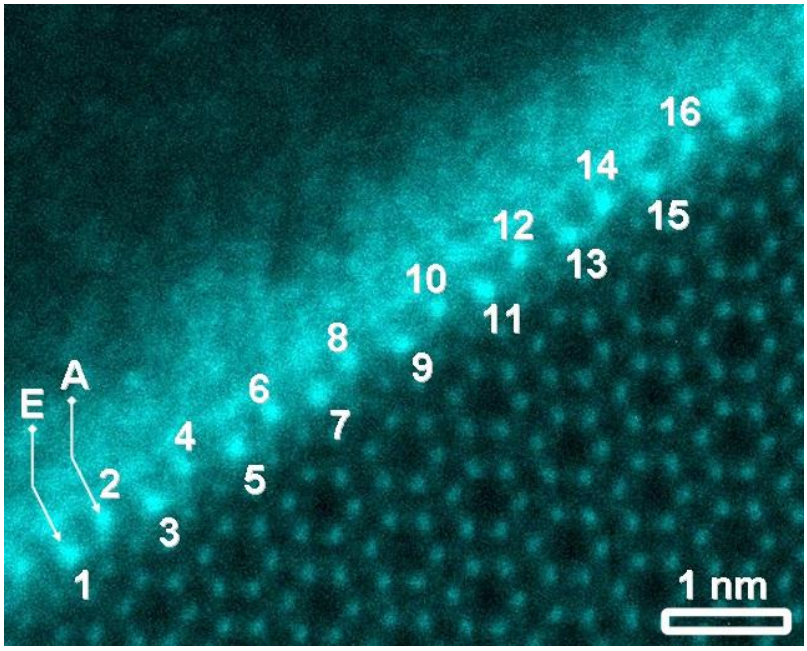
Şekil 9.15 (d) ve (h)'da sırasıyla Yb-N ve Yb-M kenarlarına ait olan atomik çözünürlükteki EELS haritaları incelediğinde, her ne kadar Yb atomlarının varlığına işaret eden beyaz piksel kümeleri IGF boyunca "E" ve "A" atomik sitelerinde görülse de, aslında EELS Yb-N ve Yb-M haritaları gerçekte sırasıyla Ce-N ve Al-K kenarlarına ait olan sinyallerden toplanmış olabilir. Çünkü ≅ 130 eV civarlarında maksimum şiddette görülen güçlü Ce-N kenarının elektron kaybı yakın kenar yapısı (ELNES) ve geniş elektron kaybı detay yapısı (EXELFS) bölgeleri ≅ 200 eV civarına kadar devam etmektedir. Bu nedenle, ≅ 185 eV'da maksimum şiddete sahip olan zayıf karakterli Yb-N kenarı, daha güçlü karakterdeki Ce-N kenarının ELNES ve EXELFS bölgeleri tarafından gölgelenmiş olabilir. Dolayısıyla daha açık bir ifadeyle, şekil 9.15 (d)'deki EELS Yb-N haritası aslında Ce-N ELNES veya EXELFS haritasından kaydedilen sinyaller olabilir. Bu noktada, Fe-$L_{2,3}$ kenarı ile demirin +2/+3 değerlik değişim dağılımının tespit edilmesi [208] ve C-K kenarının π^* pikini kullanarak bir altlık üzerindeki elmas kaplamanın karakterize edilmesi [209] gibi genellikle faydalı uygulamaları kaydedilmiş olan ELNES haritalama, maalesef Yb-Ce ikili katyon sisteminde özellikle Yb'un atomik-seviyede IGF'de belirlenmesinde bir

dezavantaj olarak karşımıza çıkmıştır. Yb-M kenarı için kaydedilen sinyaller (şekil 9.15 (h)), bu tez çalışmasının altıncı bölümünde detaylı bir şekilde bahsedilen Al-K kenarından toplanan sinyaller ile çakıştığından dolayı aslında şekil 9.15 (h)'de sunulan atomik seviyedeki EELS haritası Yb-M ve Al-K sinyallerinin toplamını göstermektedir. Nitekim şekil 9.15 (h)'deki EELS haritasının sağ tarafı dikkatli bir şekilde incelendiğinde, [0001] β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerindeki Si(Al) atomik kolonlarınca oluşturulan hegzagonal halkaların net bir şekilde görülmesi, burada elde edilen sinyallerin yalnızca Yb-M kenarından değil özellikle Al-K kenarından da toplandığını kanıtlamaktadır. Dolayısıyla atomik seviyedeki bu kimyasal veri, tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde bahsedilen Al atomlarının [0001] β-SiAlON kristal yapısının 6h-Si sitelerinde özel bir atomik pozisyon seçmeden rasgele bir dağılım gösterdiği sonucunu da desteklemektedir. Bununla birlikte, beyaz piksel gruplarının IGF boyunca baskın bir şekilde gözlemlenmesine dayanarak şekil 9.15 (h)'de sunulan atomik çözünürlükteki Yb-M + Al-K (1528 eV+ 1560 eV) EELS haritası daha genel olarak değerlendirildiğinde, Yb ve Al'un IGF'in kimyasal kompozisyonunda yer aldıkları söylenebilir. Ancak bu tez çalışması kapsamında 9.15'deki gibi IGF'den birçok kez atomik çözünürlükte EELS analizleri gerçekleştirilse de, maalesef Yb-Ce ikili katyon sisteminde Yb atomlarının IGF'de "E" ve "A" atomik sitelerinden hangisine yerleştiği, Ce-N kenarının ELNES gölgelemesi ve Al-K çakışmasından dolayı atomik düzeyde gösterilememiştir.

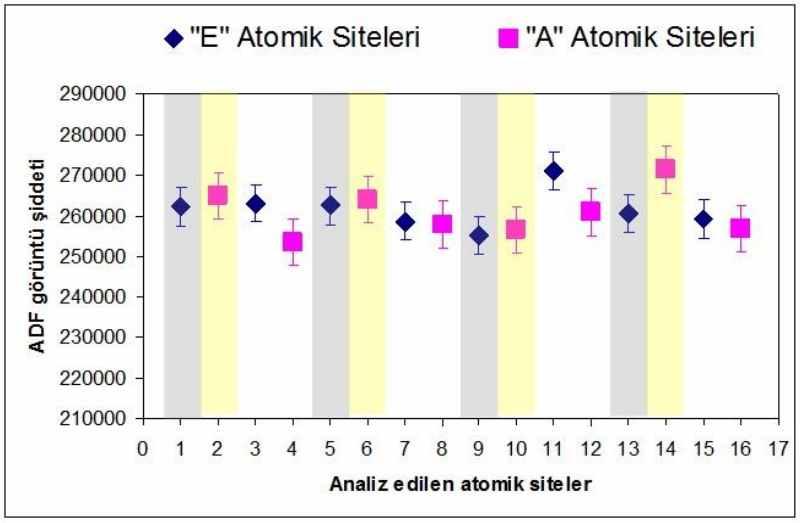
Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF'in yapısındaki *özellikle "A"* ve "E" atomik sitelerinde Yb atomlarının varlığını gösterebilmek için *alternatif bir yöntem olarak* ADF görüntü şiddet analizi kullanılmıştır. Tekli Ce katyon sisteminde ve şekil 9.15 ((c) ve (g))'de elde edilen sonuçlar referans olarak alındığında, Ce atomlarının IGF'de hem "A" hem de "E" atomik sitelerini doldurduğu şüphesiz bir şekilde tespit edilmiştir. Bununla birlikte, tekli Yb katyon sistemindeki sonuçlardan Yb'un IGF'de yalnızca "A" atomik sitelerine yerleştiği de bilinmektedir. Dolayısıyla, eğer Yb ve Ce atomları IGF'de tekli katyon sisteminde olduğu gibi Yb-Ce ikili katyon sisteminde de benzer şekilde davranırlarsa, "A" atomik sitelerinde Yb ve Ce atomlarının her ikisinin de bulunması gerekir. Bu durumda, IGF boyunca "A" ve "E" atomik sitelerinden

ölçülecek bir ADF görüntü şiddet analizinde "A" atomik sitelerinin daha fazla şiddette olması beklenebilir. Bu nedenle, ortaya konulan bu öngörüye dayanarak Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF boyunca "A" ve "E" atomik sitelerine yerleşmiş nadir toprak element atomlarından kaydedilen ADF görüntü şiddet analizi değerleri şekil 9.16 (a-b)'de gösterilmiştir.

a-)



b-)



Şekil 9.16. (a) Yb-Ce ikili katyon sisteminde [0001] β-SiAlON/IGF boyunca ADF görüntü şiddet analizinin gerçekleştirildiği 1–16 ile numaralandırılmış "A" ve "E" atomik sitelerinin gösterimi, **(b)** 1–16 numaralı atomik sitelerden kaydedilen ADF görüntü şiddet analiz değerleri.

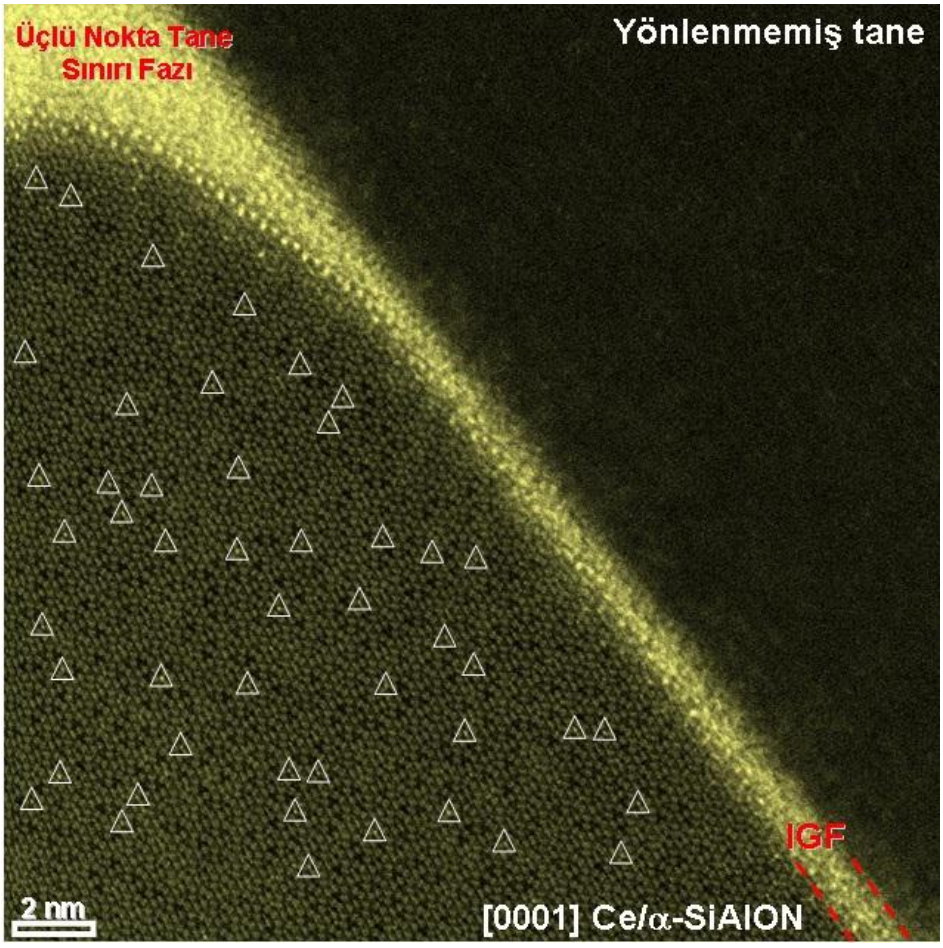
Şekil 9.16 (a-b) incelendiğinde, tek ve çift sayılar ile gösterilen numaralar sırasıyla “E” ve “A” atomik sitelerinden kaydedilen verilere karşılık gelmektedir. Buna göre, 1-2, 5-6, 9-10 ve 13-14 numaralı “E” ve “A” atomik sitelerinden elde edilen ADF görüntü şiddet analiz değerlerine bakıldığında, 2, 6, 10 ve 14 numaralı “A” atomik sitelerinin 1, 5, 9 ve 13 numaralı “E” atomik sitelerinden azda olsa daha yüksek şiddet değerlerine sahip oldukları görülebilmektedir. Bununla birlikte, özellikle 14 numaralı “A” atomik sitesinin ADF görüntü şiddet analiz değerinin ise diğer “A” atomik sitelerinin ADF görüntü şiddet analiz değerlerinden daha yüksekte olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu noktada, daha yüksek şiddetli 2, 6, 10 ve 14 numaralı “A” atomik sitelerinin IGF boyunca Yb atomlarını da içerebileceği söylenebilmektedir. Fakat 3-4, 7-8, 11-12 ve 15-16 numaralı “E” ve “A” atomik sitelerinden kaydedilen ADF görüntü şiddet analiz değerleri incelendiğinde ise 4, 8, 12 ve 16 numaralı “A” atomik sitelerinin 3, 7, 11 ve 15 numaralı “E” atomik sitelerinden daha az şiddet değerlerine sahip oldukları görülebilmektedir.

Elde edilen bu sonuç, burada alternatif bir yaklaşım olarak ortaya konulan ADF görüntü şiddet analizi açısından değerlendirildiğinde, Yb atomlarının 4, 8, 12 ve 16 numaralı “A” atomik sitelerinde bulunmadığı anlamını taşımaktadır. Dolayısı ile şekil 9.16 (a-b)’de incelenen sekiz farklı “A” ve “E” atom pozisyonlarından oluşan çiftlerden kaydedilmiş ADF görüntü şiddet analizi verileri birlikte değerlendirildiğinde, çok ilginç bir şekilde 4 çiftin “A” sitelerinin şiddetleri “E” sitelerinden daha yüksek olarak tespit edilirken, diğer 4 çiftin “A” sitelerinin şiddetleri ise “E” sitelerinden daha az şiddetli olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, maalesef burada alternatif bir yaklaşım olarak sunulan ADF görüntü şiddet analizine dayanarak IGF boyunca Yb atomlarının sürekli olarak “A” atomik sitelerine yerleştiğini net bir şekilde söyleyebilmenin mümkün olmadığını ortaya koymaktadır. Ancak burada ortaya konulan bu basit yaklaşımın ileride öncelikle Yb ve Ce atomlarının IGF’in “A” ve “E” atomik sitelerinin üçüncü boyutundaki dizilim olasılıklarını dikkate alarak sonrasında IGF’in “A” ve “E” atomik sitelerine yerleşebilecek her bir Yb ve Ce atomundan hesaplanacak teorik görüntü simülasyon değerlerini şekil 9.16 (a)’da sunulan deneysel veriler ile

karşılaştırmaya izin verecek yeni çalışmalar için bir temel oluşturacağı düşünülmektedir.

9.2.4. Tek katyon katkılı Ce sisteminde α-SiAlON/IGF ve α-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinin atomik düzeyde incelenmesi

Sinterleme ilavesi olarak CeO_2'in tek başına kullanıldığı GPS yöntemi ile yoğunlaştırılmış α/β-SiAlON seramiklerinde, [0001] α-SiAlON/IGF ve [0001] α-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinde Ce atomlarının nasıl bir dizilim ve bağlanma özellikleri gösterdiğini anlayabilmek için *literatürde ilk kez elde edilen Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü* şekil 9.17'de sunulmuştur.

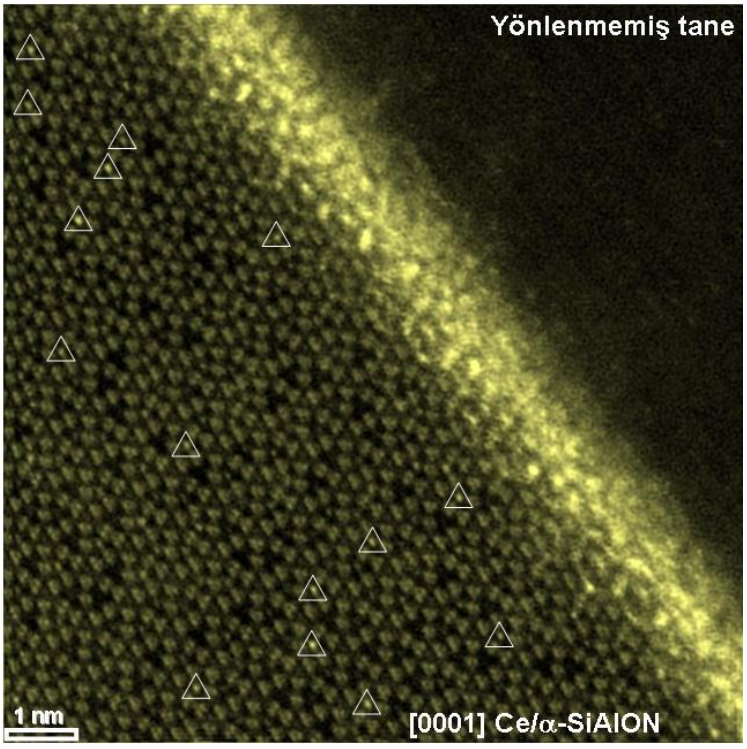


Şekil 9.17. CeO_2 ilaveli tek katyon sisteminde [0001] α-SiAlON/IGF ve [0001] α-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyini gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü (Beyaz üçgenler α-SiAlON kafesi içerisine giren Ce atomlarını göstermektedir).

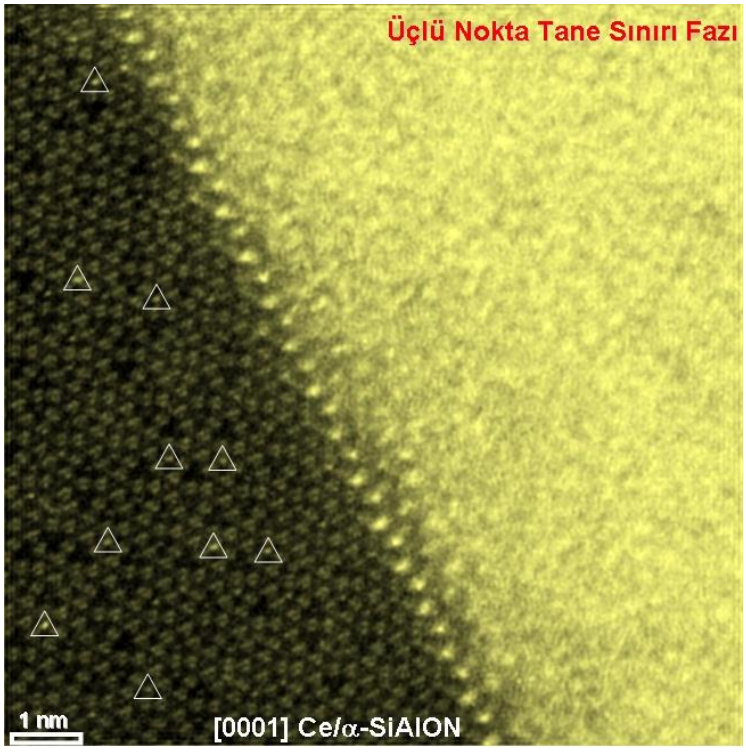
Yönlenmemiş bir SiAlON tanesi ile [0001] Ce/α-SiAlON tanesi arasında oluşan yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığındaki IGF bölgesine bakıldığında ise Ce atomlarının çok daha parlak beyaz renkli spotlar şeklinde IGF boyunca sıralandıkları görülebilmektedir. Bununla birlikte, şekil 9.17'nin sol üst köşesinde bulunan amorf üçlü nokta tane sınırı fazı ile [0001] Ce/α-SiAlON tanesi arasında oluşan ara-yüzey incelendiğinde, Ce atomlarının IGF'e göre çok daha düzenli olarak yarı-kristalin bir geçiş bölgesi oluşturacak şekilde dizildikleri gözlemlenebilmektedir. *Literatürde ilk kez* elde edilen bu sonuçları daha iyi karakterize edebilmek için IGF ve ara-yüzeyden kaydedilen büyütülmüş Z-kontrast UHR-STEM görüntüleri sırasıyla şekil 9.18 (a-b)'de verilmiştir.

Şekil 9.18 (a-b) birlikte değerlendirildiğinde, Ce atomlarının [0001] α-SiAlON matrisine göre çok daha fazla miktarda yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığa sahip IGF boyunca düzenli bir sıralanma göstermeksizin α-SiAlON yüzeyine doğru segrege oldukları görülebilmektedir (şekil 9.18 (a)). Elde edilen bu sonuç, hem tok hem de sert α-SiAlON esaslı seramik malzemelerin üretimi açısından oldukça önemli *atomik seviyede mühendislik* bilgileri sunmaktadır. Çünkü visker tipinde uzamış yüksek tokluk değeri gösteren α-SiAlON tanelerinin oluşumu için sıvı fazca zengin kontrol altında tutulabilen bir kimyasal çevrenin oluşmasının gerekli olduğu bildirilmiştir [37]. Daha ötesinde, uzamış α-SiAlON tanelerinin miktarının nadir toprak element atomlarının iyonik yarıçaplarının artması ile birlikte arttığı ve Nd/α-SiAlON sisteminde %35'e kadar uzamış α-SiAlON tanelerinin elde edildiği kaydedilmiştir [37]. Ancak şu ana kadar sıvı faz oluşumunda etkin rol oynayan nadir toprak element atomlarının nasıl bir mekanizma ile visker tipinde uzamış α-SiAlON tanelerinin oluşmasını sağladığı hakkında literatürde atomik düzeyde herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Dolayısıyla, belki de şekil 9.18 (a)'daki gibi Ce nadir toprak element atomlarının IGF boyunca yüksek konsantrasyonlarda α-SiAlON tanelerinin yüzeyine doğru segrege olmaları, tıpkı β-Si_3N_4/IGF'nde La atomlarının segregasyonunun yapmış olduğu etkiye benzer şekilde [15], visker tipinde uzayan α-SiAlON tanelerinin oluşmasını sağlıyor olabilir.

a-)



b-)

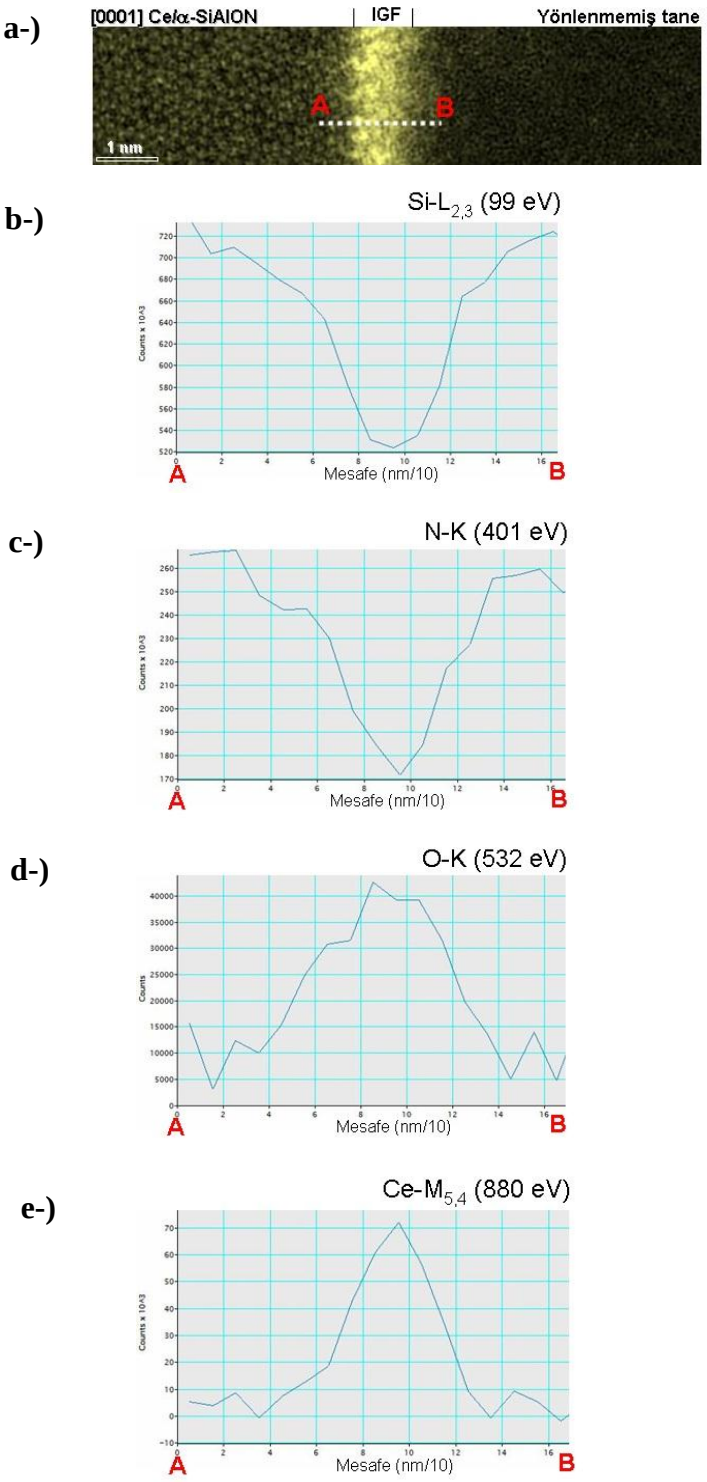


Şekil 9.18. CeO_2 ilaveli tek katyon sisteminde **(a)** [0001] α-SiAlON/IGF'in yapısını gösteren büyütülmüş Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü, **(b)** [0001] α-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyini gösteren büyütülmüş Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü (Beyaz üçgenler α-SiAlON kafesi içerisine giren Ce atomlarını göstermektedir).

Benzer şekilde, 9.18 (b)'de gösterilen [0001] α-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı ara-yüzeyinde düzenli sıralanma ile bir geçiş bölgesi oluşturan Ce nadir toprak element atomları da ayrıca uzamış α-SiAlON tanelerinin oluşmasında etkin bir rol oynuyor olabilir. Çünkü 9.18 (b)'de görüldüğü gibi bu tip geçiş bölgelerinde yüksek konsantrasyon seviyesinde yarı-kristalin bir dizilimdeki Ce nadir toprak element atomları, α-SiAlON tanelerinin uzayabilmeleri için gerek duyulan sıvı faz ile doğrudan temas halindedir. Dolayısı ile bu temas, yüksek kırılma tokluğu değerlerinin elde edilmesini sağlayan visker tipinde uzamış α-SiAlON tanelerinin oluşumunda itici güç olarak davranıyor olabilir.

Ayrıca tez çalışmasının bu bölümünde, [0001] Ce-α-SiAlON/IGF'in kimyasal kompozisyonunu belirlemek için yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığındaki IGF'den atomik düzeyde STEM-SI-EELS çizgi analizi gerçekleştirilmiştir. Buna göre, başlangıç ve bitiş noktaları sırasıyla "A" ve "B" olan yaklaşık ≅ 15 Å uzunluğundaki bir çizgi boyunca STEM-SI-EELS analizinin nereden gerçekleştirildiğini gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü şekil 9.19 (a)'da gösterilmiştir. Bununla birlikte, AB çizgisi boyunca SI yardımı ile kaydedilen EELS verilerinden çıkartılmış Si-$L_{2,3}$ (99 eV), N-K (401 eV), O-K (532 eV) ve Ce-$M_{5,4}$ (880 eV) kenarlarına ait atomik seviyede kimyasal bilgi içeren EELS haritaları ise sırasıyla şekil 9.19 (b-e)'de sunulmuştur.

Şekil 9.19 (a-e)'de gösterilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, [0001] Ce-α-SiAlON tanesi ile yönlenmemiş bir SiAlON tanesi arasında oluşan IGF'in kimyasal bileşiminde Si ve N'un azaldığı, Ce ve O'in ise arttığı net bir şekilde görülebilmektedir. Başka bir deyişle, IGF'in oksijence zengin bir faz olduğu açıkça söylenebilmektedir. Dolayısıyla, oksijence zengin IGF doğasına sahip olan SiAlON esaslı bir seramik malzemenin oksidasyon direncinin de beraberinde yüksek olması beklenmektedir [132]. Böylece bu tipteki malzemelerin güvenli bir şekilde oksidasyona dayanıklı çevrelerde kullanım potansiyelinin de yüksek olabileceği söylenebilir. Bu noktada, yalnızca yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığındaki [0001] Ce-α-SiAlON/IGF'den başarılı bir şekilde elde edilen STEM-SI-EELS kimyasal analiz bilgilerinin, özellikle isteğe ve kullanım alanına bağlı malzeme seçiminde *atomik seviye mühendisliği* açısından oldukça önemli bilgiler sunabileceği görülmektedir.



Şekil 9.19. (a) [0001] Ce-α-SiAlON/IGF'de atomik düzeyde STEM-SI-EELS çizgi analizinin nereden gerçekleştirildiğini gösteren Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü ("A" ve "B" noktaları arasındaki kesikli çizgi spektrum görüntülemenin kaydedildiği toplam mesafeye karşılık gelmektedir), şekil 9.19 (a)'da kaydedilen SI'den çıkartılan **(b)** Si-$L_{2,3}$ (99 eV), **(c)** N-K (401 eV), **(d)** O-K (532 eV) ve **(e)** Ce-$M_{5,4}$ (880 eV) kenarlarına ait EELS haritaları.

9.3. Özet

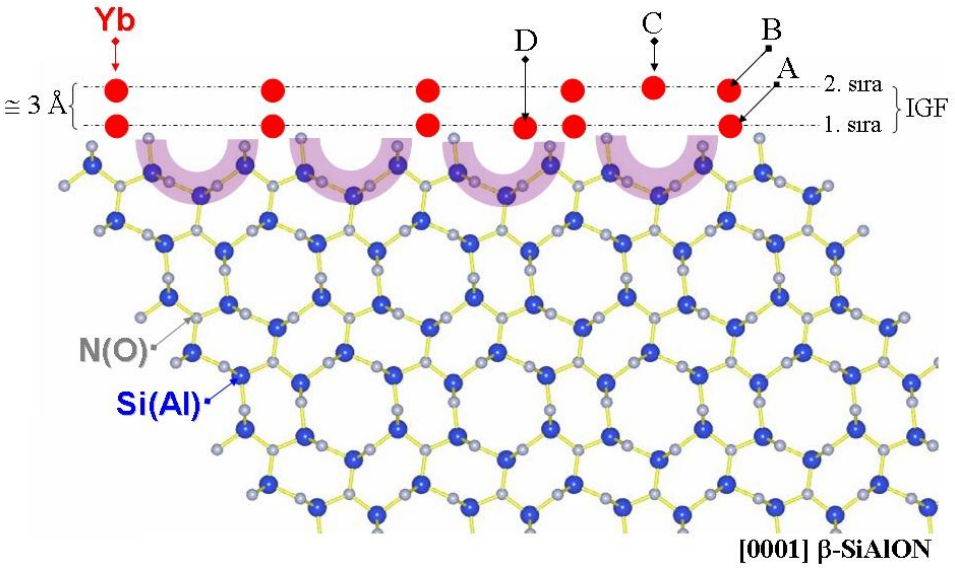
Tez çalışmasının bu bölümünde, gelecekte yapısal, fonksiyonel ve optik amaçlarda kullanılabilecek üstün özellikli *α- ve β-SiAlON esaslı* malzemelerin üretilebilmesine olanak sağlamak için *literatürde ilk kez* bir C_s-düzeltme sistemine sahip STEM'de Z-kontrast UHR-STEM görüntüleme ve atomik-çözünürlükte EELS kimyasal analiz tekniklerini kullanarak tekli (Yb ve Ce) ve ikili (Yb-Ce) katyon sistemlerinde sinterleme yardımcısı nadir toprak element atomlarının;

- ✓ [0001] β-SiAlON/IGF'de
- ✓ [0001] β-SiAlON kristalin/üçlü nokta tane sınırı amorf ara-yüzeyinde
- ✓ [0001] α-SiAlON/IGF'de
- ✓ [0001] α-SiAlON kristalin/üçlü nokta tane sınırı amorf ara-yüzeyinde

doğrudan görüntülenmesi gerçekleştirilmiş ve atomik seviyede nasıl bir bağlanma özelliklerine sahip oldukları belirlenmiştir. Buna göre, kullanılan her bir sinterleme ilavesi sistemi için atomik ölçekte elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmiştir.

(i) Yb tekli katyon sisteminde, Yb atomlarının yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığa sahip olan [0001] β-SiAlON/IGF'de 2 veya 3 sıra halinde dizilerek yarı-kristalin bir yapı oluşturdukları tespit edilmiştir. Yb atomlarının IGF'de çoğunlukla β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomik kolonları tarafından oluşturulan iki adet IGF yüzeyine açık halka arasına yerleştikleri görülmüştür. IGF üzerinde "A" ile gösterilmiş olan bu atomik siteler, Yb atomları için karakteristik atomik pozisyonlar olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, Yb atomlarının IGF'in 1, 2 ve 3. sıralarında "A" atomik sitelerinden daha farklı pozisyonlara da yerleşebileceği gözlemlenmiştir. Bu pozisyonlar özellikle IGF'in birinci sırasında "A" atomik sitesinin hemen yanına bir atomun daha gelerek "A" ile atom çifti oluşturduğu "D" siteleri ve IGF'in ikinci sırasında β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan üç adet

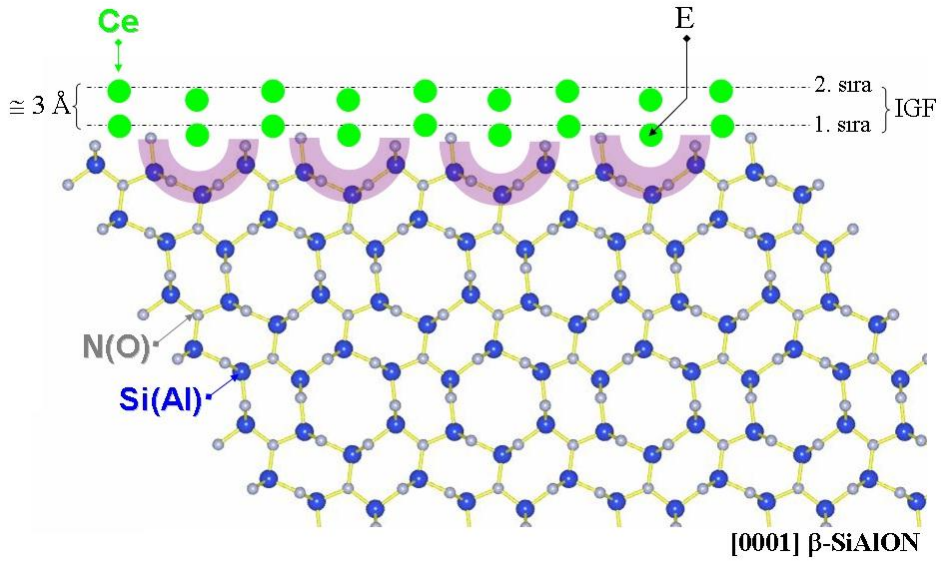
Si(Al) ve N(O) atomik kolonları tarafından oluşturulan yüzeye açık halkaların tam ortasına denk gelen "C" siteleridir. Ayrıca Yb atomlarının "A" atomik sitelerinin simetrisi olarak IGF'in ikinci sırasındaki "B" olarak adlandırılan atomik siteleri de doldurduğu görülmüştür. Bu noktada, süreksizlik yapıları olarak IGF'de görülen "AD" ve "ABC" yapılarının oluşumunda Yb'un değişken değerliği ile birlikte IGF'deki O ve Al atomlarının da etkin bir rol oynadığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, [0001] β-SiAlON/Yb-IGF yapısı kendisi ile kardeş olan literatürdeki özellikle β-Si_3N_4/Yb-IGF ve diğer β-Si_3N_4/RE-IGF yapıları ile karşılaştırılarak her farklı sistem için benzerlikler ve farklılıkların nedenleri ortaya konulmuştur. IGF'de üç sıra halinde bir dizilime sahip olan Yb atomları arasındaki mesafeler ölçülüp, elde edilen değerler literatürdeki Yb içeren bazı kristal yapılar ile karşılaştırılmıştır. Böylece, IGF'deki Yb atomları tarafından oluşturulan yarı-kristalin dizilimin $YbAlO_3$'ın "a" kafes sabiti ile karşılaştırılabilir ve Yb-O(N) bağlarının ise rahatlıkla sığabileceği bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, şekil 9.20'de ayrıca Yb sistemi için bahsedilen IGF'in model görüntüsü görsel olarak ta sunulmuştur.



Şekil 9.20. Yb katkılı sistemde [0001] β-SiAlON/IGF'ün model görüntüsü.

(ii) Ce tekli katyon sisteminde, Ce atomlarının tıpkı Yb atomlarında olduğu gibi yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığa sahip olan [0001] β-SiAlON/IGF'de 2 veya 3 sıra halinde dizilerek yarı-kristalin bir yapı oluşturdukları tespit edilmiştir. Ce atomlarının IGF'deki özel pozisyonları incelendiğinde, öncelikle Yb atomlarına benzer şekilde β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomik kolonları tarafından oluşturulan iki adet IGF yüzeyine açık halka arasındaki "A" ile tanımlanan atomik sitelere yerleştikleri görülmüştür. Bununla birlikte, Ce atomlarının IGF'de ayrıca Yb atomlarından tamamen farklı olarak β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomik kolonları tarafından oluşturulan IGF yüzeyine açık halkaların tam ortasına gelecek şekilde yeni bir atomik sitede bulundukları gözlemlenmiştir. IGF üzerinde "E" ile gösterilmiş olan bu yeni atomik siteler, Ce atomları için karakteristik atomik pozisyonlar olarak tanımlanmıştır. IGF boyunca atomik ayırma gücünde gerçekleştirilen EELS analizi, Ce atomlarının "E" atomik sitesindeki varlığını kimyasal olarak ta kanıtlamıştır. IGF'in ikinci sırasında Ce atomlarının ayrıca "A" ve "E" atomik sitelerinin simetrilerine de yerleştikleri görülmüştür. Bununla birlikte, [0001] β-SiAlON/Ce-IGF yapısı kendisi ile kardeş olan literatürdeki β-Si_3N_4/Ce-IGF yapısı ile karşılaştırılarak her farklı sistem için benzerlikler ve farklılıkların nedenleri ortaya konulmuştur. Özellikle β-SiAlON kristal yapısındaki IGF yüzeyine açık oksijenleşmiş 6h-N siteleri ile birlikte IGF'in kompozisyonunda bulunan O ve Al atomlarının bu benzerlikler ve farklılıkların oluşmasında anahtar faktörler oldukları belirlenmiştir. Buna ilave olarak, Ce'un IGF boyunca farklı elektronik konfigürasyonlarda bulunma olasılığının IGF'in yapısını değiştirebileceği ve farklı bağlanma karakteristiklerinin oluşmasına neden olabileceği açıklanmıştır. IGF'de iki veya üç sıra halinde bir dizilime sahip olan Ce atomları arasındaki mesafeler ölçülüp, elde edilen değerler literatürdeki Ce içeren bazı kristal yapılar ile karşılaştırılmıştır. Böylece, IGF'deki Ce atomları tarafından oluşturulan yarı-kristalin dizilimin, Ce atomlarının IGF'de yalnızca Ce-O(N) bağlarının rahatlıkla sığabileceği bir yapıda

olduğu belirlenmiştir. Ce atomlarının [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyde nasıl bir bağlanma özelliklerine sahip olduğu atomik düzeyde incelenmiştir. Buna göre, Ce atomlarının ara-yüzey boyunca IGF'de olduğu gibi "A" ve "E" atomik sitelerine yerleşerek küçük kümeler halinde bir geçiş bölgesi oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu geçiş bölgesindeki Ce atomları arasındaki ölçülen mesafelerin ise CeN ve Ce_2O_3 (3,89 Å)'in temel yapı birimleri ile oldukça karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre şekil 9.21'de ayrıca Ce sistemi için bahsedilen IGF'in model görüntüsü görsel olarak ta sunulmuştur.



Şekil 9.21. Ce katkılı sistemde [0001] β-SiAlON/IGF'ün model görüntüsü.

(iii) Yb-Ce ikili katyon sisteminde, nadir toprak element atomlarının [0001] β-SiAlON/IGF ve [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyde "A" ve "E" atomik sitelerine yerleşerek sırasıyla yarı-kristalin ve küçük kümeler şeklinde bir geçiş bölgesi oluşturdukları gözlemlenmiştir. Burada, atomik ayırma gücünde [0001] β-SiAlON/IGF boyunca gerçekleştirilen EELS analizleri, Ce atomlarının "A" ve "E" atomik sitelerinin her ikisinde de bulunduğunu kimyasal olarak ta kanıtlamıştır. Ancak EELS analizleri sonucunda,

maalesef Yb atomlarının IGF'de "A" ve "E" atomik sitelerinden hangisine yerleştiği, Ce-N kenarının Yb-N kenarı üzerindeki ELNES gölgelemesi ve Yb-M ile Al-K kenarlarının çakışmasından dolayı atomik düzeyde kimyasal olarak gösterilememiştir. Bununla birlikte, Yb atomlarının varlığını A" ve "E" atomik sitelerinde gösterebilmek için alternatif bir yöntem olarak ADF görüntü şiddet analizi kullanılsa da, maalesef tatmin edici net bir sonuç buradan da elde edilememiştir.

(iv) Ce tekli katyon sisteminde, Ce atomlarının yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığındaki [0001] Ce-α-SiAlON/IGF boyunca parlak spotlar şeklinde sıralandıkları görülmüştür. Bununla birlikte, [0001] Ce/α-SiAlON tanesi ile amorf üçlü nokta tane sınırı fazı arasında oluşan bir ara-yüzeyde ise Ce atomlarının IGF'e göre çok daha düzenli bir sıralanma ile yarı-kristalin karakterde geçiş bölgesi oluşturduğu tespit edilmiştir. [0001] Ce-α-SiAlON/IGF'den gerçekleştirilen atomik seviyedeki EELS çizgi analizi sonuçları ise IGF'in kompozisyonunda Si ve N'un azaldığını, Ce ve O'in ise arttığını açık bir şekilde göstermiştir. Başka bir ifadeyle, atomik seviyedeki EELS analizi sonucunda, IGF'in oksijence zengin bir faz olduğu sonucuna varılmıştır.

10. Yb ve Ce KATKILI SiAlON SERAMİKLERİNİN LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

10.1. Giriş

Nadir toprak katkılı silikon esaslı oksinitrür veya nitrürler, ültraviyole (UV) veya mavi ışık uyarılması altında nadir toprak iyonlarının azot ile koordinasyonu sonucu ortaya çıkan güçlü nefeloksetik etki ve geniş kristal-alan ayrımından dolayı mükemmel uzun dalga boyunda uyarılma ve yayınım göstermeleri sebebiyle ışık-yayan diyot (LED) uygulamalarında yeni nesil fosfor malzemeler olarak görülmektedirler. Silikon esaslı oksinitrür veya nitrür bileşiklerinin yapıları genellikle SiX_4 (X=O,N) tetrahedronlarının sıkı bir şekilde birbirine bağlandığı ağ yapısından oluşmaktadır. Burada, SiX_4 tetrahedral ağındaki sıkılığın derecesi basitçe tetrahedral yapının merkezindeki Si atomlarının köprü yapan X atomlarına oranı ile değerlendirilmektedir. Bu durumda, oksinitrür veya nitrür bileşiklerinin Si:X oranı 0,25-0,75 gibi geniş bir aralığa sahip olabilirken, oksosilikatlarda maksimum Si:X oranı yalnızca 0,5 değerini (örneğin, SiO_2) alabilmektedir. Bu noktada, oksinitrür veya nitrür bileşiklerinin oksosilikat bileşikleri ile karşılaştırıldığında çok daha sağlam bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir. Böylece, daha sıkı SiN_4 esaslı yapılar ve atomlar arasındaki daha güçlü kimyasal bağlanma silikon esaslı oksinitrür ve nitrür malzemelerinin yüksek kimyasal ve termal kararlılık göstermelerine neden olacaktır [81].

Çeşitli nadir toprak element iyonları örneğin, Eu^{+2}, Yb^{+2}, Ce^{+3}, Tb^{+3}, Sm^{+2}, Pr^{+3} veya Sr^{+2} ile katkılanmış α-SiAlON seramiklerinin beyaz LED'lerin üretiminde kullanımlarına yönelik şimdiye kadar birçok çalışmanın gerçekleştirildiği bildirilmiştir [98]. Son zamanlarda, ayrıca β-SiAlON kafesi içerisine nadir toprak iyonlarının katılması ile daha iyi fotolüminesans özelliklerinin elde edilebileceği kaydedilmiştir [53,81,98]. Özellikle yeşil yayınıma sahip olan Eu^{+2} ile aktive edilmiş β-SiAlON seramikleri geniş bir şekilde çalışılmış ve YAG:Ce^{+3} ve ZnS:Cu,Al ticari yeşil-sarı fosforlara göre çok daha üstün oldukları keşfedilmiştir [98]. Eu^{+2}'ye benzer şekilde, Yb^{+2}'de

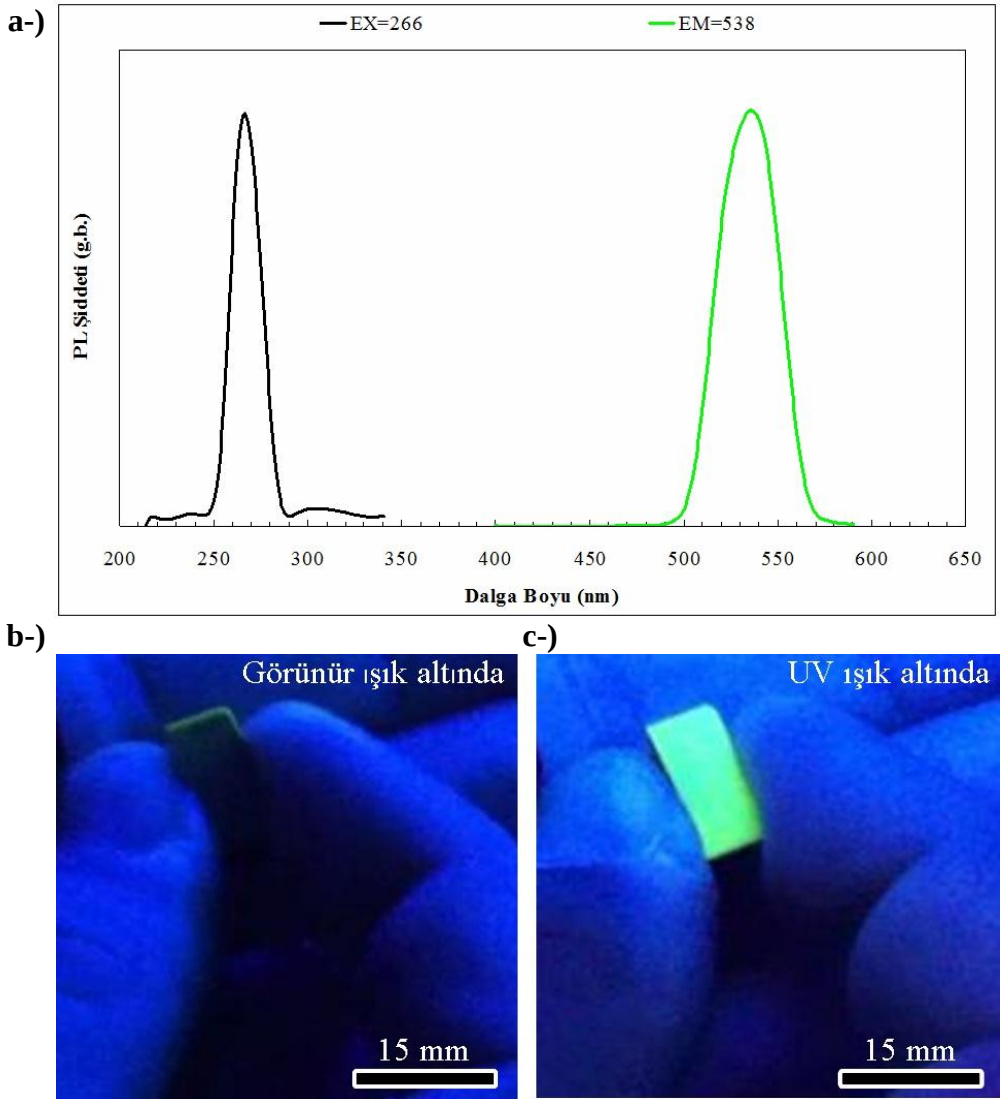
çoğunlukla 4f-5d flüoresansı göstermektedir [98]. Bununla birlikte, Yb^{+2} katkılı α-SiAlON'da gözlemlenen güçlü yeşil yayınımın $4f^{14}$-$4f^{13}5d$ karşılıklı konfigürasyon geçişlerinden dolayı kaynaklandığı açıklanmıştır [165]. Daha ötesinde, beyaz LED'ler için oldukça iyi bir yeşil yayınım gösteren β-SiAlON:Yb^{+2} fosforlarının başarılı bir şekilde üretildiği bildirilmiştir [98]. Ayrıca, yakın UV GaN-esaslı LED mikroçipleri ve beyaz LED uygulamalarında potansiyel olarak kullanılabileceği düşünülen mavi yayınıma sahip β-SiAlON:Ce^{+3} fosforlarının da sentezlendiği kaydedilmiştir [81].

Üretilen β-SiAlON:Yb^{+2} ve β-SiAlON:Ce^{+3} fosfor tozlarında gözlemlenen fotoluminesans etkinin en büyük nedeni olarak, Yb ve Ce atomlarının β-SiAlON kristal yapısının c-eksenine paralel yönde oluşan hegzagonal halkaların içerisine girebileceğinin düşünülmesidir [81,98]. Bu düşünce literatürde ilk defa Yurdakul ve ark. [158] tarafından Z-kontrast UHR-STEM görüntüleme tekniğini kullanarak SiAlON seramikleri üzerine atomik ölçekte gerçekleştirilen bir çalışmada, Ce'un düşünüldüğü gibi çoğunlukla β-SiAlON'un hegzagonal halkaları içerisinde, oysaki Yb atomlarının ise iki hegzagonal halkanın arasında kalan yeni bir ara-yer atomik boşluğunda görüntülenmesiyle doğrulanmıştır. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında atomik seviyede incelenen Yb ve Ce katkılı SiAlON seramiklerinin de Yb ve Ce'un β-SiAlON kafesi içerisinde doğrudan görüntülenmeleri sebebiyle fotolüminesans (PL) etki göstermeleri gerektiği beklenmiştir. Ayrıca burada gözlemlenecek bir PL etki sayesinde, Yb ve Ce atomlarının β-SiAlON içerisindeki muhtemel değerliklerinin de mikroskobi esaslı spektroskopi tekniklerinden farklı bir yöntemle belirlenebileceği düşünülmüştür.

Bu nedenle, tez çalışmasının bu bölümünde, Yb_2O_3 ve CeO_2 katkılı GPS yöntemi ile yoğunlaştırılmış kütle halindeki SiAlON seramiklerinin fotolüminesans özelliklerine sahip olup olmadıkları incelenmiş ve burada elde edilen PL sonuçları, tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde kaydedilen atomik ölçekteki mikroskobi sonuçları ile ilişkilendirilmiştir.

10.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

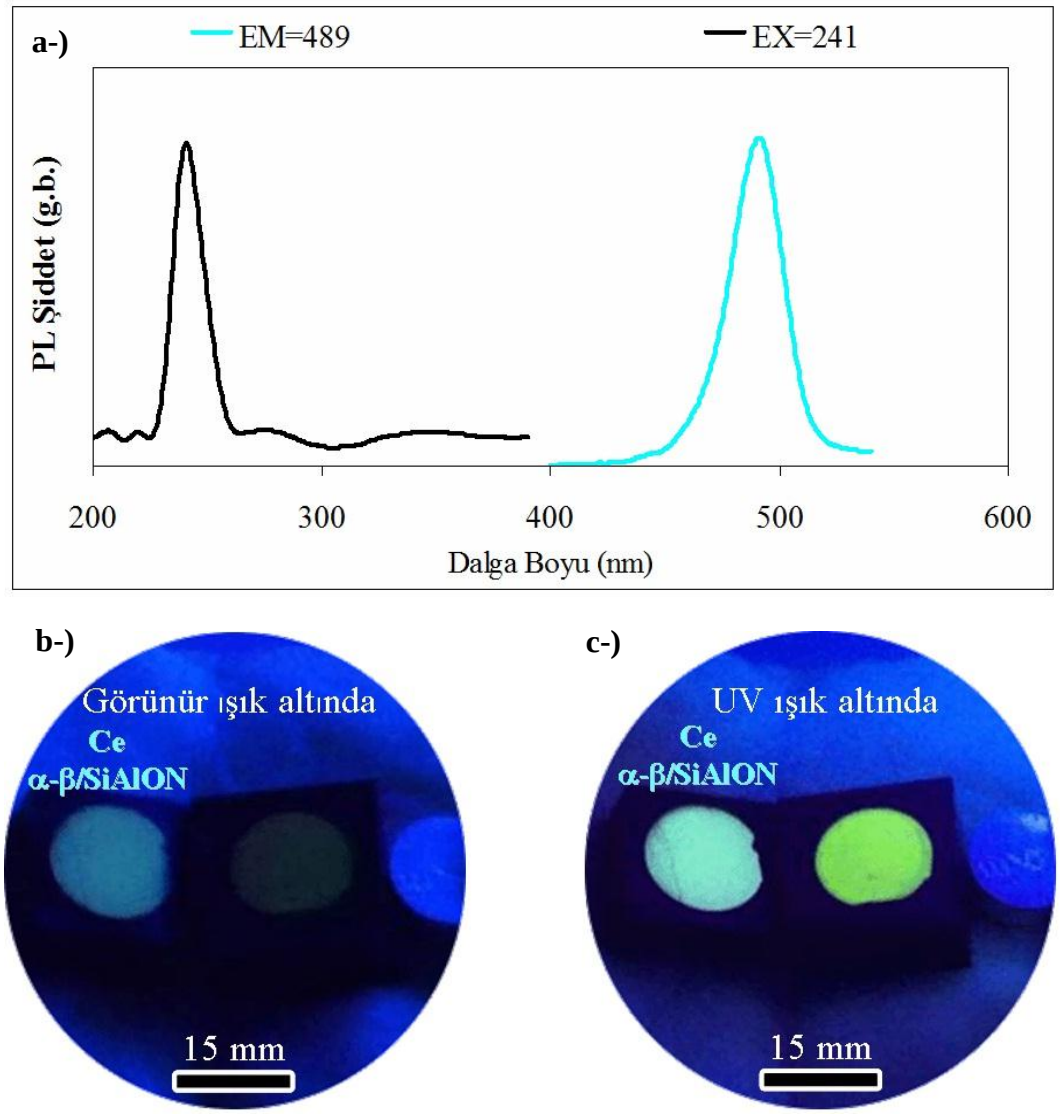
Sinterleme ilavesi olarak nadir toprak element oksitlerinden yalnızca Yb_2O_3'in başlangıç kompozisyonunda kullanıldığı ve mikroyapıda SiAlON polimorflarından sadece β-SiAlON fazını içeren numuneden kaydedilmiş PL spektrumu ile bu numunenin görünür ve UV altındaki görsel resimleri sırasıyla şekil 10.1 (a-c)'de verilmiştir.



Şekil 10.1. Yb_2O_3 ilaveli % 100 β-SiAlON fazı içeren numunenin, **(a)** PL spektrumu ("EX" ve "EM" sırasıyla uyarılma ve yayınım dalga boyu anlamına gelmektedir), **(b)** görünür ışık ve **(c)** UV ışık altındaki görsel görüntüleri.

Şekil 10.1 (a)'da sunulan PL spektrumu incelendiğinde, öncelikle Yb^{+2}'nin uyarılmış $4f^{13}5d$ konfigürasyonundaki 5d seviyesinin kristal alan bileşenlerinden birisine karşılık gelen 266 nm'de merkezlenmiş yüksek şiddetli uyarılma piki görülmektedir. Daha sonrasında, 266 nm'de tespit edilen bu pik ile numune uyarıldığında Yb^{+2}'deki 4f-5d geçişinden kaynaklanan 538 nm'de merkezlenmiş tipik bir geniş bant yayınım spektrumunun elde edildiği gözlemlenmiştir. Tespit edilen bu geniş yayınım spektrumunun β-SiAlON kafesi içerisinde doğrudan görülen Yb atomlarının +2 değerliğinde bulunmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bölüm altıda aynı numuneye ait üçlü nokta tane sınırı fazlarından kaydedilen EEL spektrumlarında (şekil 6.22 (c-d)) Yb'un +3 değerliğinde olduğu belirlenmiştir. Daha ötesinde, sinterleme esnasında oda sıcaklığına fırının kapatılmasıyla sağlanan bir yavaş soğutmanın, SiAlON seramiklerinde tamamen $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümüne neden olacağı söylenmiştir [138]. Dolayısıyla, bu şekildeki bir yavaş soğutma $Yb^{+3} \rightarrow Yb^{+2}$ indirgenmesini açığa çıkararak, Yb atomlarının β-SiAlON içerisine katılmasıyla 538 nm'de geniş bir yayınımın elde edilmesini sağlamış olabilir. Nitekim sinterleme fırınında grafit ısıtıcıdan ortaya çıkan CO indirgeyici atmosferi ile Yb'un +2'ye indirgenerek β-SiAlON yapısı içerisine girdiği iddia edilmiştir [98]. Çok daha şaşırtıcı olanı ise bu tip bir β-SiAlON:Yb^{+2} fosfor tozundan kaydedilen PL spektrumunda, yeşil ışık yayınımına karşılık gelen geniş bir pikin 540 nm'de tespit edilmesidir [98]. Çünkü bu çalışmadaki Yb-katkılı β-SiAlON numunesi de şekil 10.1 (b-c)'de görsel bir şekilde gösterildiği gibi şekil 10.1 (a)'da 538 nm'de belirlenen pikten dolayı UV-ışık altında oldukça güçlü bir yeşil ışık yayınımı sergilemektedir. Dolayısıyla, şimdiye kadar genellikle α-SiAlON kristal yapısı içerisinde +2 değerlikte bulunabileceğinden bahsedilen Yb atomlarının [165], tez çalışmasının bu bölümünde ortaya konulan PL ölçümleri ile benzer şekilde β-SiAlON kristal yapısı içerisinde de +2 değerlik alabileceği görülmüştür.

Sinterleme ilavesi olarak nadir toprak element oksitlerinden yalnızca CeO_2'in başlangıç kompozisyonunda kullanıldığı GPS yöntemi ile sinterlenmiş % 96 β-SiAlON ve % 4 α-SiAlON fazlarını içeren [158] numuneden kaydedilmiş PL spektrumu ile bu numunenin görünür ve UV altındaki görsel resimleri sırasıyla şekil 10.2 (a-c)'de sunulmuştur.



Şekil 10.2. CeO_2 ilaveli % 96 β-SiAlON ve % 4 α-SiAlON fazı içeren numunenin [158], **(a)** PL spektrumu ("EX" ve "EM" sırasıyla uyarılma ve yayınım dalga boyu anlamına gelmektedir), **(b)** görünür ışık ve **(c)** UV ışık altındaki görsel görüntüleri.

Şekil 10.2 (a)'da verilen PL spektrumu incelendiğinde, öncelikle Ce^{+3}'ün $4f^1 \leftrightarrow 4f^0 5d^1$ geçişinden kaynaklanan 5d seviyesindeki orbitallerin kristal ayırımı ile uyarılması sonucu oluşan 241 nm'de merkezlenmiş yüksek şiddetli uyarılma piki görülmektedir. Sonrasında, 241 nm'de tespit edilen bu pik ile numune uyarıldığında Ce^{+3}'den dolayı 489 nm'de merkezlenmiş tipik bir geniş bant yayınım spektrumunun elde edildiği gözlemlenmiştir. Tespit edilen bu geniş yayınım spektrumunun tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde β-SiAlON kafesi içerisinde Z-kontrast UHR-STEM tekniği ile doğrudan görüntülenen Ce

atomlarının +3 değerliğinde olmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada incelenen numunenin % 96 oranında β-SiAlON fazını içermesi bu düşünceyi ayrıca doğrulamaktadır. Çünkü bir β-SiAlON:Ce^{+3} fosfor tozundan kaydedilen PL spektrumunda, mavi ışık yayınımına karşılık geldiği belirtilen geniş bir pikin 486 nm'de tespit edildiği kaydedilmiştir [81]. Benzer şekilde, bu çalışmadaki Ce-katkılı α-β/SiAlON numunesi de şekil 10.2 (b-c)'de görsel olarak gösterildiği gibi şekil 10.2 (a)'da 489 nm'de tespit edilen pikten dolayı UV-ışık altında güçlü bir mavi ışık yayınımı sergilemektedir. Bununla birlikte, Ce katkılı α-SiAlON fazını içeren numunelerden kaydedilen PL ölçümleri, uyarılma dalga boyuna bağlı olarak 500–540 nm arasında değişen bir maksimumda α-SiAlON içerisindeki Ce^{+3}'den dolayı en şiddetli yayınım piklerinin gözlemlendiğini bildirmişlerdir [210–211]. Dolayısıyla, şekil 10.2 (a)'da 489 nm'de tespit edilen yayınım piki β-SiAlON:Ce^{+3} fazından kaynaklanmaktadır. Böylece, tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen PL ölçümleri ile β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiği tespit edilen Ce'un +3 değerliğinde olabileceği görülmüştür.

10.3. Özet

Tez çalışmasının bu bölümünde, Yb_2O_3 ve CeO_2 ile yoğunlaştırılmış SiAlON seramiklerinin PL özellikleri incelenmiştir. Mikroyapısında SiAlON fazlarından sadece β-SiAlON fazını içeren Yb_2O_3 katkılı numunede, Yb^{+2}'deki 4f-5d geçişinden kaynaklanan 538 nm'de merkezlenmiş tipik bir geniş bant yeşil ışık yayınım piki gözlemlenmiştir. CeO_2 ilaveli % 96 β-SiAlON fazını içeren numunenin PL özelliklerine bakıldığında ise Ce^{+3}'ün $4f^1 \leftrightarrow 4f^0 5d^1$ geçişinden kaynaklanan 489 nm'de merkezlenmiş tipik bir geniş bant mavi ışık yayınım piki tespit edilmiştir. Burada kaydedilen sonuçların literatürde β-SiAlON:Ce^{+3} ve β-SiAlON:Yb^{+2} fosfor tozlarından kaydedilen sırasıyla 486 nm ve 540 nm yayınım değerleri ile oldukça benzer oldukları görülmüştür [81,98]. Dolayısıyla burada elde edilen PL sonuçları doğrultusunda, tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde Z-kontrast UHR-STEM görüntüleme tekniği ile β-SiAlON kristal yapısı içerisinde doğrudan görüntülenen Yb ve Ce atomlarının sırasıyla +2 ve +3 değerliğinde oldukları söylenebilmektedir.

11. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, SiAlON esaslı seramik malzemelerin atomik ölçekte karakterizasyonu farklı TEM tekniklerinin kullanılması yardımıyla başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar aşağıda gibi özetlenmiştir.

Metalik safsızlık içeren β-Si_3N_4 tozundan elde edilen α-β/SiAlON seramiklerinin genel mikroyapı incelemeleri çeşitli TEM teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Z-kontrast STEM görüntüleme, STEM-EDX, EFTEM–3 pencere elementsel haritalama ve STEM-SI-EELS haritalama yöntemlerinin birlikte kullanılması sonucu kaydedilen sonuçlar, öncelikle çarpıcı bir şekilde β-Si_3N_4'den gelen özelikle Fe gibi metalik safsızlıkların kristalin melilit (M'=$Ln_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$) veya amorf karakterdeki üçlü nokta tane sınırı ikincil fazlarının yapılarında bulunduğunu göstermiştir. Sonrasında, bu metalik safsızlıkların mikroyapıda ikincil fazlar olarak maksimum boyutları yalnızca birkaç mikrometre olan Fe_5Si_3-demir silisit fazını oluşturdukları tespit edilmiştir. Bununla birlikte, başlangıç β-Si_3N_4 tozundan gelen diğer Ti, Cr ve Ni gibi metalik safsızlıklarında Fe_5Si_3-demir silisit fazı içerisinde yer aldıkları gözlemlenmiştir. Daha ötesinde, kaydedilen en çarpıcı ve ilginç sonuç ise *Fe ve Cr geçiş metal elementlerinin β-SiAlON kristal yapısının kompozisyonunda beklenmedik bir şekilde tespit edilmesidir*. Dolayısı ile bilimsel açıdan oldukça önemli olan bu sonuç kristallografik ve analitik TEM tekniklerinin birlikte kullanılması ile birçok defa doğrulanmıştır. Böylece, *Fe ve Cr gibi geçiş metal element atomlarının β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebilecekleri* açıklanmıştır. Bu sonuçla birlikte ileride farklı uygulamalarda kullanılacak üstün özellikli *geçiş metal element katkılı β-SiAlON esaslı malzemelerin* üretilebileceği düşünülmektedir.

β-SiAlON-TiN kompozit malzemesi XRD, TEM-BF görüntüleme, Z-kontrast STEM görüntüleme, STEM-EDX spot analizi, STEM-EDX elementsel haritalama, EFTEM–3 pencere elementsel haritalama, EFTEM-SI görüntüleme, EFTEM-SI-EELS analizi, EFTEM-SI-EELS entegrasyon sinyal haritalama, EFTEM-SI-EELS niceleyici haritalama, STEM-EELS, SAEDP ve HRTEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kompozit

malzemenin sinterleme sonrasında temel olarak β-SiAlON matris fazı içerisinde homojen olarak dağılmış TiN tanelerinden oluştuğunu göstermiştir. Bununla birlikte, mikroyapıda herhangi bir kristalin tanelerarası ikincil fazına rastlanılmamış ve üçlü nokta fazlarının amorf karakterde olduğu HRTEM görüntüsü ile doğrulanmıştır. Ayrıca sinterleme ile birlikte TiN tanelerine doğru herhangi bir difüzyon görülmemiştir. Fakat çok ilginç bir şekilde, amorf tanelerarası ikincil fazların ve *β-SiAlON tanelerinin kimyasal kompozisyonlarında Ti elementinin varlığı* tespit edilmiştir. Elde edilen bu oldukça şaşırtıcı sonucun nedeni olarak, sinterleme esnasında TiN'den amorf tanelerarası ikincil fazlar ve β-SiAlON tanelerine doğru gelişen bir Ti difüzyonu gösterilmiştir. Özellikle β-SiAlON tanelerinde Ti elementinin gözlemlenmesi, birçok kez farklı tanelerden kaydedilen analizler ile doğrulanmıştır. Bunun sonucunda, *Ti elementinin β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebileceği* açıklanmıştır. Kaydedilen bu sonuçlarla birlikte, ileride farklı uygulamalarda kullanılacak *özellikle yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahip Ti katkılı β-SiAlON esaslı monolitik veya kompozit malzemelerin üretilebileceği* beklenmektedir.

Yb_2O_3 ilaveli α-β/SiAlON ve β-SiAlON numuneleri TEM esaslı görüntüleme ve kimyasal analiz teknikleri ile incelenmişlerdir. Öncelikle α-β/SiAlON numunesinden STEM-EDX, STEM-EELS, EFTEM ve SEM-EDX/WDX analizleri kullanılarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, SiAlON taneleri arasında oluşan ikincil fazların kimyasal bileşimlerinin Yb, Si, Al, O ve N elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, HRTEM görüntüleme ve kristallografik esaslı yardımcı XRD analizi sonuçlarına göre, bu ikincil fazların çoğunlukla kristalin karakterde ve Yb-Si-Al-O-N sisteminde J=$Yb_4Si_2N_2O_7$ ve YAM=$Yb_4Al_2O_9$ fazları arasındaki bağ doğrusu üzerinde yer alan J_{ss}= $Yb_4Si_{2-x}Al_xO_{7+x}N_{2-x}$ şeklinde bir katı çözelti olduğu belirlenmiştir. Sonrasında, β/SiAlON numunesinde TEM-BF, Z-kontrast STEM ve HRTEM görüntüleme teknikleri, STEM-EDX spot, çizgi ve elementsel haritalama analizleri, STEM-EELS spot, STEM-SI-EELS ve EFTEM–3 pencere elementsel haritalama, MLLS uygunluk analizi ve XRD yöntemlerinin kullanılması sonucunda, β-SiAlON taneleri arasında oluşan ikincil fazların hem amorf hem de kristalin karakterde oldukları tespit edilmiştir. Amorf tanelerarası

ikincil fazın temelde Si ve N'ca zengin bir nadir toprak element katkılı oksinitür camı olduğu belirlenirken, kristalin taneleraras ikincil fazının ise Al ve O'ce zengin (atomca %) $Yb_4Si_{0,15}Al_{1,85}O_{8,85}N_{0,15}$ kompozisyonuna sahip J-katı çözeltisi olduğu görülmüştür. *Çok daha ilginç bir şekilde β-SiAlON tanelerinin kompozisyonunda Yb'un bulunduğu gözlemlenmiştir*. Dolayısıyla elde edilen bu sonuçlar, sinterlemenin soğuma kademesinde gerçekleşen $Yb^{+3} \rightarrow Yb^{+2}$ indirgenme reaksiyonu ile α-SiAlON fazının neden burada oluşmadığını açıklamaktadır.

Küresel mercek hatası (C_s) düzeltme sistemine sahip STEM yardımı ile SiAlON seramikleri atomik düzeyde karakterize edilmiştir. Buna göre, Al ve O atomlarının β-SiAlON kristal yapısının "c" ekseni boyunca sürekli bir atomik kolon oluşturmaksızın kristal yapı içerisinde Al'un 6h-Si sitelerinde, O'nin ise 6h-N ve 2c-N sitelerinde *rasgele dağıldıkları* tespit edilmiştir. Yb ve Ce atomlarının sinterleme sonrasında β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdikleri görülmüştür. Yb atomlarının β-SiAlON kristal yapısında iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklara *ara-yer* atomu olarak girebileceği gözlemlenirken, Ce atomlarının ise hem hegzagonal halkaların içerisine hem de Yb gibi iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda *ara-yer* atomu olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Yb ve Ce tekli katyon sistemleri için gözlemlenen bu sonuçlar ayrıca Yb-Ce ikili katyon sisteminde de doğrulanmıştır. Ancak Yb-Ce sisteminde atomik ayırma gücünde elde edilen EELS analizi sonuçları, özellikle çoklu katyon sistemlerinde β-SiAlON kristal yapısı içerisinde bulunabilecek atomların kesin olarak ne olduklarına karar verebilmenin günümüzdeki mikroskopi teknolojisinin sınırlarını zorlayıcı özellikte olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte tekli ve ikili katyon sistemlerinde β-SiAlON kristal yapısı içerisine girebilecek olan *ara-yer* atomlarının istatistiksel konsantrasyonu % hacimsel miktar olarak hesaplanmıştır. Buna göre, tekli katyon sisteminde β-SiAlON kristal yapısı içerisinde bulunan ara-yer atomlarının miktarı Yb ve Ce için sırasıyla 0,35 ± 0,02% ve 0,015 ± 0,002% olarak belirlenmiştir [158]. Yb-Ce ikili katyon sistemi için β-SiAlON kristal yapısının hegzagonal boşluklarında bulunan ara-yer atomlarının istatistiksel konsantrasyonu ise % hacimsel olarak 0,028 ± 0,003% olarak hesaplanmıştır. Fe, Cr ve Ti geçiş metal element atomlarının β-SiAlON kristal yapısının 6h-Si(Al) atomik kolonlarında *yer-alan* atom olarak bulunabilecekleri

tespit edilmiştir. Fe ve Cr gibi geçiş metal element safsızlıklarını içeren β-Si_3N_4 başlangıç tozundan üretilen numunede, β-SiAlON kristal yapısının hem hegzagonal halkaları içerisinde hem de iki hegzagonal halka arasında kalan boşluklarda *ara-yer* atomları gözlemlenmiştir. Bu atomların Fe ve/veya Cr atomları olabileceği düşünülürken, aynı zamanda sisteme sinterleme katkıları olarak ilave edilen Y, Sm veya Ca atomlarından herhangi birisinin de olabileceğine karar verilmiştir. Benzer şekilde, sinterleme ilavesi olarak Y_2O_3'in kullanıldığı TiN parçacık takviyeli numunede, β-SiAlON kristal yapısının iki farklı *ara-yer* pozisyonlarında tespit edilen atomların Ti veya Y atomlarından herhangi birisi olabileceği düşünülmüştür. Kompozisyon açısından tamamen birbirinden farklı olan bu dört numunede, β-SiAlON kristal yapısının *yer-alan* ve *ara-yer* pozisyonlarında yeni atomların tespit edilmesi, β-SiAlON'un şimdiye kadar literatürde bilindiği gibi sadece "Si", "Al", "O" ve "N" elementlerinden oluşmadığını ortaya çıkartmıştır. Aksine, bu tez çalışmasında atomik düzeyde elde edilen veriler, ilave yeni atomların β-SiAlON kristal yapısı içerisine girdiklerini net bir şekilde göstermiştir. Elde edilen atomik düzeydeki bu sonuçlar bilime oldukça önemli yeni katkılar getirmenin yanı sıra gelecekte yapısal, fonksiyonel ve optik amaçlarda kullanılacak üstün özellikli *β-SiAlON esaslı* malzemelerin üretilebilmesine de olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

% 4 oranında α-SiAlON fazı içeren [158] CeO_2 katkılı sinterlenmiş numunede [0001] kristallografik yönü boyunca α-SiAlON tanesi atomik ölçekte incelendiğinde, α-SiAlON kristal yapısının öncelikle birbiri içerisine geçmiş ≅ 1 nm çapında halka şeklindeki temel yapı birimlerinden oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte, her bir halka tek başına değerlendirildiğinde, bu yapısal birimlerin 6 adet üçgensel şekilli ara-yer atomik boşlukları içerdiği tespit edilmiştir. Bu boşluklara yerleşebilecek bir atomun maksimum çapı ise yaklaşık olarak 1,27 ± 0,02 Å olarak hesaplanmıştır. Bununla beraber, halkasal şekilli bu yapısal birimler çok daha yüksek büyütmelerde incelendiğinde, aslında bu yapıların 3 adet α-SiAlON birim hücresinin yan yana gelmesi ile oluştuğu belirlenmiştir. Tek bir α-SiAlON tanesinin ise ara-yer metal atomlarını içerisine alabilecek 2 adet üçgensel şekilli büyük boşluklar içerdiği görülmüştür. Buna

ilave olarak, α-SiAlON birim hücrelerinin Si(Al) atom çiftleri ile bunlar arasına dizilmiş tekli veya yan yana bulunan ikili N(O) atom kolonlarından oluştuğu *çok açık bir şekilde literatürde ilk kez* bu tez çalışmasında gösterilmiştir. Bununla birlikte, [0001] α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli ara-yer atomik boşluklarında, Si(Al) atom çiftleri ve N(O) atom kolonlarına göre net bir şekilde çok daha parlak olarak görülebilen spotlar tespit edilmiştir. Bu spotların α-SiAlON kristal yapısını kararlı kılan yüksek atom numarasındaki metal ve/veya nadir toprak element oksit atomlarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Burada sinterleme ilavesi olarak yalnızca CeO_2 kullanıldığından dolayı, üçgensel şekilli atomik ara-yer boşluklarında parlak olarak görülen spotların Ce atomlarına ait olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, atomik çözünürlükte gerçekleştirilen EELS analiz tekniğinden elde edilen sonuçlar ise bu spotların Ce atomları olduğunu kimyasal olarak ta doğrulamıştır. Dolayısı ile elde edilen bu sonuçlar ile birlikte, herhangi bir yardımcı sinterleme ilavesi kullanılmaksızın Ce atomlarının α-SiAlON kristal yapısı içerisine rahatlıkla girebilecekleri *literatürde ilk kez* bu tez çalışmasın da gösterilmiştir. Daha ötesinde, Ce atomlarının α-SiAlON kristal yapısı içerisinde görüntülendiği ≅ 25 nm^2'lik bir alan referans alınarak, α-SiAlON kafesinin üçgensel şekilli boşluklarındaki ara-yer atomlarının hacimsel miktarı 0,45 % ± 0,01 % [158] olarak hesaplanmıştır. Ayrıca [0001] α-SiAlON kristal yapısının üçgensel şekilli ara-yer boşluklarında tespit edilen Ce atomlarının aslında yüzey atomları olabilme ihtimalide incelenmiştir. 300 kV hızlandırma voltajı altında zamana bağlı olarak elde edilen ardışık UHR-STEM HAADF görüntüleri, 32 saniye sonra bile ara-yer Ce atomlarının pozisyonlarında bir değişikliğin olmadığını göstermiştir. Dolayısı ile bu sonuç, Ce'un kararlı bir şekilde α-SiAlON kristal yapısı içerisinde yer aldığını ve yüzey atomu olmadığını kanıtlamıştır. Atomik düzeyde kaydedilen bu sonuçların bilime oldukça önemli yeni katkılar getirmenin yanı sıra gelecekte yapısal, fonksiyonel ve optik amaçlarda kullanılacak üstün özellikli *α-SiAlON esaslı* malzemelerin üretilebilmesi için de yeni kapılar açacağı tahmin edilmektedir.

Yüksek ayırma güçlü Z-kontrast STEM görüntüleme ve atomik-çözünürlükte EELS kimyasal analiz tekniklerinin birlikte kullanılması ile *literatürde ilk defa nadir toprak element atomları α- ve β-SiAlON taneleri ile üçlü*

*nokta tane sınırı fazları tarafından oluşturulan taneleraras*ı *film (IGF) ve ara-yüzeylerde doğrudan görüntülenmiş ve kimyasal olarak ta tespit edilmiştir.* Buna göre, Yb tekli katyon sistemi göz önünde bulundurulduğunda, Yb atomlarının yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığa sahip olan [0001] β-SiAlON/IGF'de 2 veya 3 sıra halinde dizilerek *yarı-kristalin bir yapı* oluşturdukları tespit edilmiştir. Yb atomlarının IGF'de çoğunlukla β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomik kolonları tarafından oluşturulan iki adet IGF yüzeyine açık halka arasına yerleştikleri görülmüştür. IGF üzerinde "A" ile gösterilmiş olan bu atomik siteler, Yb atomları için karakteristik atomik pozisyonlar olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, Yb atomlarının IGF'in 1, 2 ve 3. sıralarında "A" atomik sitelerinden daha farklı pozisyonlara da yerleşebileceği gözlemlenmiştir. Bu pozisyonlar özellikle IGF'in birinci sırasında "A" atomik sitesinin hemen yanına bir atomun daha gelerek "A" ile atom çifti oluşturduğu "D" siteleri ve IGF'in ikinci sırasında β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomik kolonları tarafından oluşturulan yüzeye açık halkaların tam ortasına denk gelen "C" siteleridir. Ayrıca Yb atomlarının "A" atomik sitelerinin simetrisi olarak IGF'in ikinci sırasındaki "B" olarak adlandırılan atomik siteleri de doldurduğu görülmüştür. Bu noktada, süreksizlik yapıları olarak IGF'de görülen "AD" ve "ABC" yapılarının oluşumunda Yb'un değişken değerliği ile birlikte IGF'deki O ve Al atomlarının da etkin bir rol oynadığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, [0001] β-SiAlON/Yb-IGF yapısı kendisi ile kardeş olan literatürdeki özellikle β-Si_3N_4/Yb-IGF ve diğer β-Si_3N_4/RE-IGF yapıları ile karşılaştırılarak her farklı sistem için benzerlikler ve farklılıkların nedenleri ortaya konulmuştur. IGF'de üç sıra halinde bir dizilime sahip olan Yb atomları arasındaki mesafeler ölçülüp, elde edilen değerler literatürdeki Yb içeren bazı kristal yapılar ile karşılaştırılmıştır. Böylece, IGF'deki Yb atomları tarafından oluşturulan yarı-kristalin dizilimin $YbAlO_3$'ın "a" kafes sabiti ile karşılaştırılabilir ve Yb-O(N) bağlarının ise rahatlıkla sığabileceği bir yapıda olduğu belirlenmiştir.

Ce tekli katyon sisteminde, Ce atomlarının tıpkı Yb atomlarında olduğu gibi yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığa sahip olan [0001] β-SiAlON/IGF'de 2 veya 3 sıra halinde dizilerek *yarı-kristalin bir yapı* oluşturdukları tespit edilmiştir. Ce

atomlarının IGF'deki özel pozisyonları incelendiğinde ise öncelikle Yb atomlarına benzer şekilde β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomik kolonları tarafından oluşturulan iki adet IGF yüzeyine açık halka arasındaki "A" ile tanımlanan atomik sitelere yerleştikleri görülmüştür. Bununla birlikte, Ce atomlarının IGF'de ayrıca Yb atomlarından tamamen farklı olarak β-SiAlON kristal yapısının 6h-sitelerinde bulunan üç adet Si(Al) ve N(O) atomik kolonları tarafından oluşturulan IGF yüzeyine açık halkaların tam ortasına gelecek şekilde yeni bir atomik sitede bulundukları gözlemlenmiştir. IGF üzerinde "E" ile gösterilmiş olan bu yeni atomik siteler, Ce atomları için karakteristik atomik pozisyonlar olarak tanımlanmıştır. IGF boyunca atomik ayırma gücünde gerçekleştirilen EELS analizi, Ce atomlarının "E" atomik sitesindeki varlığını kimyasal olarak ta kanıtlamıştır. IGF'in ikinci sırasında Ce atomlarının ayrıca "A" ve "E" atomik sitelerinin simetrilerine de yerleştikleri görülmüştür. Bununla birlikte, [0001] β-SiAlON/Ce-IGF yapısı kendisi ile kardeş olan literatürdeki β-Si_3N_4/Ce-IGF yapısı ile karşılaştırılarak her farklı sistem için benzerlikler ve farklılıkların nedenleri ortaya konulmuştur. Özellikle β-SiAlON kristal yapısındaki IGF yüzeyine açık oksijenleşmiş 6h-N siteleri ile birlikte IGF'in kompozisyonunda bulunan O ve Al atomlarının bu benzerlikler ve farklılıkların oluşmasında anahtar faktörler oldukları belirlenmiştir. Buna ilave olarak, Ce'un IGF boyunca farklı elektronik konfigürasyonlarda bulunma olasılığının IGF'in yapısını değiştirebileceği ve farklı bağlanma karakteristiklerinin oluşmasına neden olabileceği açıklanmıştır. IGF'de iki veya üç sıra halinde bir dizilime sahip olan Ce atomları arasındaki mesafeler ölçülüp, elde edilen değerler literatürdeki Ce içeren bazı kristal yapılar ile karşılaştırılmıştır. Böylece, IGF'deki Ce atomları tarafından oluşturulan yarı-kristalin dizilimin, Ce atomlarının IGF'de yalnızca Ce-O(N) bağlarının rahatlıkla sığabileceği bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Ce atomlarının [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyde nasıl bir bağlanma özelliklerine sahip olduğu atomik düzeyde incelenmiştir. Buna göre, Ce atomlarının ara-yüzey boyunca IGF'de olduğu gibi "A" ve "E" atomik sitelerine yerleşerek *küçük kümeler halinde bir geçiş bölgesi oluşturduğu* tespit edilmiştir. Bu geçiş bölgesindeki Ce atomları arasındaki

ölçülen mesafelerin ise CeN ve Ce_2O_3 (3,89 Å)'in temel yapı birimleri ile oldukça karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür.

Yb-Ce ikili katyon sisteminde, nadir toprak element atomlarının [0001] β-SiAlON/IGF ve [0001] β-SiAlON/amorf üçlü nokta tane sınırı fazları arasındaki ara-yüzeyde "A" ve "E" atomik sitelerine yerleşerek sırasıyla *yarı-kristalin ve küçük kümeler şeklinde bir geçiş bölgesi* oluşturdukları gözlemlenmiştir. Burada, atomik ayırma gücünde [0001] β-SiAlON/IGF boyunca gerçekleştirilen EELS analizleri, Ce atomlarının "A" ve "E" atomik sitelerinin her ikisinde de bulunduğunu kimyasal olarak ta kanıtlamıştır. Ancak EELS analizleri sonucunda, maalesef Yb atomlarının IGF'de "A" ve "E" atomik sitelerinden hangisine yerleştiği, Ce-N kenarının Yb-N kenarı üzerindeki ELNES gölgelemesi ve Yb-M ile Al-K kenarlarının çakışmasından dolayı atomik düzeyde kimyasal olarak gösterilememiştir. Bununla birlikte, Yb atomlarının varlığını A" ve "E" atomik sitelerinde gösterebilmek için alternatif bir yöntem olarak ADF görüntü şiddet analizi kullanılsa da, maalesef tatmin edici net bir sonuç buradan da elde edilememiştir.

Ce tekli katyon sisteminde, Ce atomlarının yaklaşık ≅ 1 nm kalınlığındaki [0001] Ce-α-SiAlON/IGF boyunca parlak spotlar şeklinde sıralandıkları görülmüştür. Bununla birlikte, [0001] Ce/α-SiAlON tanesi ile amorf üçlü nokta tane sınırı fazı arasında oluşan bir ara-yüzeyde ise Ce atomlarının IGF'e göre çok daha düzenli bir sıralanma ile *yarı-kristalin karakterde geçiş bölgesi* oluşturduğu tespit edilmiştir. [0001] Ce-α-SiAlON/IGF'den gerçekleştirilen atomik seviyedeki EELS çizgi analizi sonuçları ise *IGF'in kompozisyonunda Si ve N'un azaldığını, Ce ve O'in ise arttığını* açık bir şekilde göstermiştir. Başka bir ifadeyle, atomik seviyedeki EELS analizi sonucunda, IGF'in oksijence zengin bir faz olduğu sonucuna varılmıştır.

Tez çalışmasında yoğun olarak kullanılan mikroskobik tekniklerin yanı sıra, Yb_2O_3 ve CeO_2 ile yoğunlaştırılmış SiAlON seramiklerinin ayrıca PL özellikleri de incelenmiştir. Mikroyapısında SiAlON fazlarından sadece β-SiAlON fazını içeren Yb_2O_3 katkılı numunede, *Yb^{+2}'deki 4f-5d geçişinden kaynaklanan 538 nm'de merkezlenmiş tipik bir geniş bant yeşil ışık yayınım piki* gözlemlenmiştir. CeO_2 ilaveli % 96 β-SiAlON fazını içeren numunenin PL

özelliklerine bakıldığında ise *Ce^{+3}'ün $4f^1 \leftrightarrow 4f^0 5d^1$ geçişinden kaynaklanan 489 nm'de merkezlenmiş tipik bir geniş bant mavi ışık yayınım piki* tespit edilmiştir. Burada kaydedilen sonuçların literatürde β-SiAlON:Yb^{+2} ve β-SiAlON:Ce^{+3} fosfor tozlarından kaydedilen sırasıyla 540 nm ve 486 nm yayınım değerleri ile oldukça benzer oldukları görülmüştür [81,98]. Dolayısıyla bu tez çalışmasında elde edilen PL sonuçları doğrultusunda, yüksek ayırma güçlü Z-kontrast STEM görüntüleme tekniği ile β-SiAlON kristal yapısı içerisinde doğrudan görüntülenen Yb ve Ce atomlarının sırasıyla +2 ve +3 değerliğinde oldukları açıklanabilir.

12. GELECEĞE YÖNELİK ÇALIŞMALAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yüksek ayırma güçlü Z-kontrast STEM görüntüleme tekniği kullanılarak Yb ve Ce nadir toprak element atomlarının β-SiAlON kristal yapıları içerisinde farklı atomik pozisyonlara yerleştikleri gösterilmiştir. Benzer şekilde periyodik tablonun lântanitler serisi göz önüne alındığında, genellikle β-SiAlON seramiklerinin yoğunlaştırılmasında çoğunlukla kullanılan La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy ve Er nadir toprak element oksitleri ile sabit bir kompozisyon ve sinterleme şartlarında üretilecek malzemelerin atomik düzeyde incelemeleri yapılabilir. Böylece, yalnızca kullanılan nadir toprak element atomlarının bir fonksiyonu olarak, bu tez çalışmasında β-SiAlON kristal yapısında görülen iki farklı atomik pozisyonun hangi diğer nadir toprak element atomları tarafından tercih edilip edilmeyeceği belirlenebilir. Daha ötesinde, eğer bu atomlardan herhangi biri veya birkaçının β-SiAlON kristal yapısına girdiği görülür ise kullanılan nadir toprak elementlerinin atom numaralarının bir fonksiyonu olarak β-SiAlON içerisine giren nadir toprak element atomlarının miktarları da belirlenebilir. Çok daha ilginç bir şekilde, nadir toprak element katkılı β-SiAlON tanelerinden atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla nano düzeyde bir çentik açmak suretiyle gerçekleştirilecek bir deney tasarımıyla β-SiAlON kristal yapısı içerisindeki nadir toprak element atomlarının malzemenin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi atomik ölçekte belirlenebilir. Bunlara ilave olarak, La-Er arasındaki nadir toprak element oksitleri ile katkılanmış β-SiAlON seramiklerinde IGF ve ara-yüzey yapıları atomik ölçekte incelenerek, tane sınırları yapılarında hangi özel atomik sitelerde hangi nadir toprak element atomlarının yer alacağı incelenebilir. Dolayısıyla farklı nadir toprak element atomları ile katkılanmış β-SiAlON, IGF ve ara-yüzey yapılarından elde edilecek atomik düzeydeki sonuçlar, ayrıca çok daha gerçekçi teorik hesaplama çalışmalarının ortaya çıkmasına neden olabilir.

Bu tez çalışmasında, nadir toprak element atomlarından farklı olarak ayrıca Fe, Cr ve Ti gibi geçiş metal elementlerinin de β-SiAlON kristal yapısına girdikleri tespit edilmiştir. Bu nedenle, yukarıda bahsedilen çalışma önerilerine benzer şekilde tasarlanacak bir deney düzeneğinde, periyodik cetvelin geçiş metal

elementleri sırasında yer alan V, Mn, Co, Ni ve Cu atomlarının da β-SiAlON kristal yapısı içerisine girip girmeyecekleri atomik düzeyde incelenebilir. Ayrıca elde edilecek sonuçların özellikle β-SiAlON'un elektriksel ve termal iletkenlikleri ile birlikte ayrıca manyetik özellikleri üzerinde de nasıl bir etki oluşturacağına bakılabilir. Daha ötesinde, bu tez çalışmasında ulaşılan atomik düzeydeki sonuçlar esas alınarak, tıpkı Fe, Cr, Ti, Si ve Al gibi tetrahedral yapı birimleri oluşturabilen Zr'unda β-SiAlON kafesi içerisine girebileceğine inanılmaktadır. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında kaydedilen atomik düzeydeki verilere göre, Al ve O safsızlıklarının bir fonksiyonu olarak V-Cu arasındaki geçiş metal elementleri ile birlikte Zr'un da β-SiAlON yapısı içerisine girip giremeyeceği hakkında öncelikle teorik hesaplama çalışmaları gerçekleştirilebilir.

Bu tez çalışmasında, tek katyon katkılı Ce nadir toprak element atomunun α-SiAlON kristal yapısı içerisindeki pozisyonu atomik düzeyde gösterilmiştir. Özellikle büyük iyonik yarıçapa sahip La^{+3} ve Sr^{+2} gibi elementlerin tek başına kullanıldıklarında α-SiAlON fazını oluşturmadıkları bilinmektedir. Oysaki bu elementler α-SiAlON fazını kararlı kılan Ca ve Yb gibi elementlerle birlikte kullanıldıklarında α-SiAlON kristal yapısı içerisine girdikleri söylenmektedir. Dolayısıyla Sr-Ca, La-Yb gibi ikili katyon sistemi kullanılarak elde edilen bir α-SiAlON fazı üzerinde gerçekleştirilecek atomik çözünürlükteki görüntüleme ve EELS kimyasal analiz çalışmalarının La ve Sr gibi büyük boyutlu elementlerin nasıl α-SiAlON'u kararlı kıldıklarını göstermek ve ayrıca mikroskobinin sınırlarını zorlamak açından oldukça ilginç bir çalışma olabilir. Bununla birlikte, periyodik cetvelin Ti-Cu sırası arasında kalan geçiş metal elementlerinin de α-SiAlON fazını kararlı kılıp kılmadıkları atomik ölçekte gerçekleştirilecek TEM çalışmaları ile belirlenebilir.

Bu tez çalışmasında α- ve β-SiAlON içerisine girdiği tespit edilen nadir toprak element atomlarının kristal yapının c-ekseni boyunca hangi koordinatlarında yer aldıklarını belirleyebilmek için atomik çözünürlükte tomografi çalışmaları gerçekleştirilebilir.

Son olarak, bu tez çalışmasında ortaya konulan bütün TEM teknikleri farklı uygulama alanlarında kullanılacak değişik özellikteki birçok malzemelerin mikro ölçekten atomik düzeye incelemelerinde de başarıyla kullanılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Krivanek, O.L., Chisholm, M.F., Nicolosi, V., Pennycook, T.J., Corbin, G.J., Dellby, N., Murfitt, M.F., Own, C.S., Szilagyi, Z.S., Oxley, M.P., Pantelides, S.T. ve Pennycook, S.J., "Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy", *Nature*, **464**, 571–574, 2010.

[2] Pennycook, S.J., Lupini, A.R., Varela, M., Borisevich, A.Y., Peng, Y., Oxley, M.P., Benthem, K.V. ve Chisholm M.F., "Scanning transmission electron microscopy for nanostructure characterization", *Scanning microscopy for nanotechnology techniques and applications* (Ed: Zhou, W. ve Wang, Z.L.), Springer, New York, A.B.D., 152–191, 2006.

[3] Feynman, R.P., "*Feynman and computation"* (Ed: Hey, J.G.), Perseus Press, Cambridge, Massachusetts, A.B.D., 1999, 63–76; text of original 1959 lecture also available at <http://feynman.caltech.edu/plenty.html> 2001.

[4] Pennycook, S.J., Varela, M., Chisholm, M.F., Borisevich, A.Y., Lupini, A.R., Benthem, K.V., Oxley, M.P., Luo, W., McBride, J.M., Rosenthal, S.J., Oh, S.H., Sales, D.L., Molina, S.I., Sohlberg, K. ve Pantelides, S.T., "Scanning transmission electron microscopy of nanostructures", *The Oxford handbook of nanoscience and nanotechnology* (Ed: Narlikar, A.V. ve Fu, Y.Y.), Oxford University Press, Oxford, İngiltere, 205–248, 2010.

[5] O'Keefe, M.A., "Seeing atoms with aberration-corrected sub-Angström electron microscopy", *Ultramicroscopy*, **8**, 196–209, 2008.

[6] Muller, D.A., "Structure and bonding at the atomic scale by scanning transmission electron microscopy", *Nature Materials*, **8**, 263–270, 2009.

[7] Jack, K.H., "Review Sialons and related nitrogen ceramics", *Journal of Materials Science*, **11**, 1135–1158, 1976.

[8] Hampshire, S., "Silicon nitride ceramics– review of structure, processing and properties", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **24**, 43–50, 2007.

[9] Hirosaki, N., Okada, A. ve Matoba K., "Sintering of Si_3N_4 with the addition of rare-earth oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 144-147, 1988.

[10] Tong, X., Li, J., Lin, H., Yang, X. ve Yang, J., "Oxidation behavior and mechanical property of Si_3N_4 ceramics with rare earth oxide addition", *Key Engineering Materials*, **336–338**, 2478–2480, 2007.

[11] Huang, Z.K., Rosenflanz, A. ve Chen, I.W., "Pressureless sintering of Si_3N_4 ceramic using AlN and rare-earth oxides" *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1256–62, 1997.

[12] Kleebe, H.J., "Comparison between SEM and TEM imaging techniques to determine grain-boundary wetting in ceramic polycrystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 43–48, 2002.

[13] Pezzotti, G., Wakasugi, T., Nishida, T., Ota, R., Kleebe, H.J. ve Ota, K., "Chemistry and inherent viscosity of glasses segregated at grain boundaries of silicon nitride and silicon carbide ceramics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **271**, 79-87, 2000.

[14] Nakayasu, T., Yamada, T., Tanaka, I., Adachi, H. ve Goto, S., "Calculation of grain-boundary bonding in rare-earth-doped β-Si_3N_4", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 565–570, 1998,

[15] Shibata, N., Pennycook, S.J., Gosnell, T.R., Painter, G.S., Shelton, W.A. ve Becher, P.F., "Observation of rare-earth segregation in silicon nitride ceramics at subnanometre dimensions", *Nature*, **428**, 730–733, 2004.

[16] Ziegler, A., Idrobo, J.C., Cinibulk, M.K., Kisielowski, C., Browning, N.D. ve Ritchie R.O., "Atomic-resolution observations of semicrystalline intergranular thin films in silicon nitride", *Applied Physics Letters*, **88**, 041919, 2006.

[17] Shibata N., Painter G.S., Becher P.F. ve Pennycook S.J., "Atomic ordering at an amorphous/crystal interface", *Applied Physics Letters*, **89**, 051908, 2006.

[18] Ziegler, A., Cinibulk, M.K., Kisielowski, C. ve Ritchie, R.O., "Atomic-scale observation of the grain-boundary structure of Yb-doped and heat-treated silicon nitride ceramics", *Applied Physics Letters*, **91**, 141906, 2007.

[19] Benthem, K.V., Painter, G.S., Averill, F.W., Pennycook, S.J. ve Becher, P.F., "Experimental probe of adsorbate binding energies at internal crystalline/amorphous interfaces in Gd-doped Si_3N_4", *Applied Physics Letters*, **92**, 163110, 2008.

[20] Walkosz, W., Klie, R.F., Öğüt, S., Borisevich, A., Becher, P.F., Pennycook, S.J. ve Idrobo, J.C., "Atomic resolution study of the interfacial bonding at $Si_3N_4/CeO_{2-\delta}$ grain boundaries", *Applied Physics Letters*, **93**, 053104, 2008.

[21] Becher, P.F., Painter, G.S., Shibata, N., Satet, R.L., Hoffmann, M.J. ve Pennycook, S.J., "Influence of additives on anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics", *Materials Science and Engineering A*, **422**, 85–91, 2006.

[22] Dwyer, C., Ziegler A., Shibata, N., Winkelman, G.B., Satet, R.L., Hoffmann, M.J., Cinibulk, M.K., Becher, P.F., Painter, G.S., Browning, N.D., Cockayne, D.J.H., Ritchie, R.O. ve Pennycook, S.J., "Interfacial structure in silicon nitride sintered with lanthanide oxide", *J. Mater. Sci.*, **41**, 4405–4412, 2006.

[23] Winkelman, G.B., Dwyer, C., Marsh, C., Hudson, T.S., Manh, D.N., Döblinger, M. ve Cockayne, D.J.H., "The crystal/glass interface in doped Si_3N_4", *Materials Science and Engineering A*, **422**, 77–84, 2006.

[24] Ziegler, A., Idrobo, J.C., Cinibulk, M.K., Kisielowski, C., Browning, N.D. ve Ritchie, R.O., "Interface structure and atomic bonding characteristics in silicon nitride ceramics", *Science*, **306**, 1768–1770, 2004.

[25] Becher, P.F., Shibata, N., Painter, G.S., Averill, F., Benthem, K.V., Lin, H.T. ve Waters, S.B., "Observations on the influence of secondary Me oxide additives (Me=Si, Al, Mg) on the microstructural evolution and mechanical behavior of silicon nitride ceramics containing RE_2O_3 (RE=La, Gd, Lu)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 570–580, 2010.

[26] Cheng, C.F. ve Tien, T.Y., "Microstructural effect on creep of silicon nitride ceramics", *Materials Science Forum*, **47**, 204–214, 1989.

[27] Ziegler, G., "Thermo-mechanical properties of silicon nitride and their

dependence on microstructure", *Materials Science Forum*, **47**, 162–203, 1989.

[28] Kalantar, M. ve Fantozzi, G., "Thermo-mechanical properties of ceramics: Resistance to initiation and propagation of crack in high temperature", *Materials Science and Engineering A*, **472**, 273–280, 2008.

[29] Yamamoto, Y., Nishimura, T., Hirosaki, N., Guo, S., Cao, J. ve Mitomo, M., "High temperature properties of silicon nitride with Lu-Si-O-N grain boundary phases", *Key Engineering Materials*, **317-318**, 425-428, 2006.

[30] Izhevskiy, V.A., Genova, L.A., Bressiani, J.C. ve Aldinger, F., "Progress in SiAlON ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **20** 2275–2295, 2000.

[31] Riley, F.L., "Silicon nitride and related materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 245–265, 2000.

[32] SiAlONs, *Key Engineering Materials*, **237**, 1–53, (Ed: Komeya, K., Mitomo, M. ve Cheng, Y.B.), This book contains the papers presented at International Symposium on SiAlONs, held at Tomiura, Chiba, Japan, on December 2–4, 2001.

[33] http://issnox3.anadolu.edu.tr/

[34] Mandal, H., "New Developments in α-SiAlON Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 2349–2357, 1999.

[35] Thompson, D.P., "Cooking up tougher ceramics", *Nature*, **417**, 237, 2002.

[36] Hampshire, S., Park, H.K., Thompson, D.P. ve Jack, K.H., "α-SiAlON ceramics", *Nature*, **274**, 880–882, 1978.

[37] Chen, I.W. ve Rosenflanz, A., "A tough SiAlON ceramic based on a-Si_3N_4 with a whisker-like microstructure", *Nature, 389*, 701–704, 1997.

[38] T. Nakayasu, T. Yamada, I. Tanaka, H. Adachi, S. Goto, "Local chemical bonding around rare-earth ions in α- and β-Si_3N_4", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2525–2532, 1997.

[39] Nakayasu, T., Yamada, T., Tanaka, I., Adachi, H., ve Goto, S., "Electronic structures of Ln^{3+} α-SiAlONs with correlations to solubility

and solution effects", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2527–2532, 1996.

[40] Nordberg, L.O., Nygren, M., Käll, P.O. ve Shen, Z., "Stability and oxidation properties of RE-α-Sialon ceramics (RE = Y, Nd, Sm, Yb)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1461–1470, 1998.

[41] Ye, F., Liu, C.F., Zhou, Y. ve Zhou, J.M., "Oxidation properties of Nd-alpha-SiAlON ceramics", *Advanced Materials Research*, **177**, 334-337, 2011.

[42] Karunaratne, B.S.B., "The development of hard ceramics for industrial applications", *Physica Scripta*, **T97**, 113-117, 2002.

[43] Fox, K.M. ve Hellmann, J.R., "Microstructure and creep behavior of silicon nitride and SiAlONs", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **5**, 138–154, 2008.

[44] Su, X., Wang, P., Chen, W.W., Zhu, B., Cheng, Y.B. ve Yan, D.S., "Translucent α-Sialon ceramics by hot pressing", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 730–732, 2004.

[45] Karunaratne, B.S.B., Lumby, R.J. ve Lewis, M.H., "Rare-earth-doped α′-Sialon ceramics with novel optical properties", *J. Mater. Res.*, **11**, 2790–2794, 1996.

[46] Jones, M.I., Hyuga, H., Hirao, K. ve Yamauchi, Y., "Highly transparent Lu-α-SiAlON", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 714–716, 2004.

[47] Suehiro, T., Hirosaki, N., Xie, R.J. ve Mitomo, M., "Powder synthesis of Ca-α-SiAlON as a host material for phosphors", *Chem. Mater.*, **17**, 308–314, 2005.

[48] Suehiro, T., Onuma, H., Hirosaki, N., Xie, R.J., Sato, T. ve Miyamoto, A., "Powder synthesis of Y-α-SiAlON and its potential as a phosphor host", *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1337–1342, 2010.

[49] Dierre, B., Yuan, X.L., Hirosaki, N., Kimura, T., Xie, R.J. ve Sekiguchi, T., "Luminescence distribution of Yb-doped Ca-α-SiAlON phosphors", *J. Mater. Res.*, **23**, 1701–1705, 2008.

[50] Thompson, D.P., "The crystal chemistry of nitrogen ceramics", *Materials Science Forum*, **47**, 21–42, 1989.

[51] Okatov, S.V. ve Ivanovskii, A.L., "Chemical bonding and atomic ordering effects in β-SiAlON", *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 923–930, 2001.

[52] Hirosaki, N., Xie, R.J., Kimoto, K., Sekiguchi, T., Yamamoto, Y., Suehiro, T. ve Mitomo, M., "Characterization and properties of green-emitting β-SiAlON:Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, **86**, 211905, 2005.

[53] Kimoto, K., Xie, R.J., Matsui, Y., Ishizuka, K. ve Hirosaki, N., "Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of β-SiAlON:Eu^{2+}", *Applied Physics Letters*, **94**, 041908, 2009.

[54] Kleebe, H.J. ve Pezzotti, G., "Grain-boundary wetting–dewetting in z=1 SiAlON ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 3049–3053, 2002.

[55] Falk, L.K.L., "Imaging and analysis of sialon interfaces", *Materials Science Forum*, **325-3**, 231-236, 2000.

[56] Chen, W.W., Cheng, Y.B. ve Tuan, W.H., "Preparation of sialon-transition metal silicide composites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 193–199, 2006.

[57] Mandal, H., Kara, F., Kara, A. ve Turan, S., *Multication doped alpha-beta SiAlON ceramics*, A.B.D. Patent No: 2004/0067838 A1, 2004.

[58] Gazzara, C.P. ve Messier, D.R., "Determination of phase content of silicon nitride by X-ray diffraction analysis", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** 777–780, 1977.

[59] Shibata, M., "Cross section specimen preparation device using argon Ion beam for SEM-cross section polisher (CP) SM-09010", *Jeol News*, **39**, 28–31, 2004.

[60] Yurdakul, H. ve Turan, S., "Yb_2O_3 ilaveli SiAlON seramiklerinin EFTEM ve STEM ile karakterizasyonu", *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi (Anadolu University Journal of Science and Technology)*, **10**, 67-78, 2009.

[61] Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. ve Michael, J., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum, New York, A.B.D., 2003.

[62] Okamoto, K., Ohkura, Y., Naruse, M., Hasegawa, K., Deguchi, S., Kawazoe, M. ve Kersker, M., "A newly developed PC controlled 200 kV FE-TEM", *Microsc. Microanal.*, **9**, 1272–1273, 2003.

[63] Isabell, T., Brink, J., Kawasaki, M., Armbruster, B., Ishikawa, I., Okunishi, E., Sawada, H., Okura, Y., Yamazaki, K., Ishikawa, T., Kawazu, M., Hori, M., Terao, M., Kanno, M., Tanba, S. ve Kondo, Y., "Development of a 200 kV atomic resolution analytical electron microscope", *Microscopy Today*, **May**, 8–11, 2009.

[64] Pennycook, S.J., Lupini, A.R., Benthem, K.V., Varela, M., Chisholm, M.F., Borisevich, A.Y., Contescu, C.I., Gallego, N.C., Pennycook, T.J., Peng, Y. ve Oxley, M.P., "New views of materials through aberration-corrected STEM", *Microsc. Microanal.*, **13**, 1168–1169, 2007.

[65] Williams, D.B. ve Carter, C.B., *Transmission electron microscopy*, Plenum Press, New York, A.B.D., 1996.

[66] Joy, D.C., Roming A.D. Jr. ve Goldstein, J.I., *Principles of analytical electron microscopy*, Plenum Press, New York, A.B.D., 1986.

[67] Ahn, C.C., *Transmission electron energy loss spectrometry in materials science and the EELS Atlas*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2004.

[68] Egerton, R.F., *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, Plenum Press, New York, 1996.

[69] Hardie, D. ve Jack, K.H., "Crystal structures of silicon nitride", *Nature (London)*, **180**, 332-333, 1957.

[70] Ruddlesden, S.N. ve Popper, P., "On the crystal structures of the nitrides of silicon and germanium", *Acta Crystallographica*, **11**, 465-486, 1958.

[71] Toraya, H., "Crystal structure refinement of alpha-(Si_3N_4) using synchrotron radiation powder diffraction data: unbiased refinement strategy", *Journal of Applied Crystallography*, **33**, 95-102, 2000.

[72] du Boulay, D., Ishizawa, N., Atake, T., Streltsov, V., Furuya, K., Munakata, F., "Synchroton x-ray and ab initio studies of β-Si_3N_4", *Acta Crystallographica B*, **60**, 388-405, 2004.

[73] Oyama, Y. ve Kamigaito, O., "Solid solubility of some oxides in Si_3N_4",

Japan J. Appl. Phys., **10**, 1637, 1971.

[74] Momma, K. ve Izumi, F., "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis", *J. Appl. Cryst.*, **41**, 653-658, 2008.

[75] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. http://www.jmol.org/

[76] http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html

[77] http://www.hremresearch.com/index.html

[78] Zuo, J.M. ve Mabon, J.C., "Web-based electron microscopy application software Web-EMAPS", *Microsc. Microanal.*, **10**, 2004.

[79] Mandal, H., Kara, F., Turan, S., Kara, A., "Performance of new α–β SiAlONs in turning operations", *Key Eng. Mater.*, **206–213**, 929–932, 2002.

[80] Turan, S., Mandal, H. ve Kara, F., "Transmission electron microscopy of SrO containing multi-cation doped α-SiAlON ceramics", *Mater. Sci. Forum*, **383**, 37–40, 2002.

[81] Liu, L.H., Xie, R.J., Hirosaki, N., Takeda, T., Zhang, C.N., Li, J.G. ve Sun, X.D., "Optical properties of blue-emitting $Ce_xSi_{6-z}Al_{z-x}O_{z+1.5x}N_{8-z-x}$ for white light-emitting diyotes", *J. Electrochem. Soc.*, **157**, H50–H54, 2010.

[82] Li, Y.Q., Hirosaki, N., Xie, R.J., Takeda, T. ve Mitomo, M., "Crystal and electronic structures, luminescence properties of Eu^{2+}-doped $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ and $M_ySi_{6-z}Al_{z-y}O_{z+y}N_{8-z-y}$ (M = 2Li, Mg, Ca, Sr, Ba)", *J. Sol. Stat. Chem.*, **181**, 3200–3210, 2008.

[83] Kim, H.D., Park, Y.J., Koh, J.W. ve Karunaratne, B.S., *SiAlON having magnetic properties and method for manufacturing the same*, A.B.D. Patent No: US2009/0314982 A1, 2009.

[84] Gilbert, J.E. ve Mosset, A., "Preparation of β-SiAlON from coal-mine schists", *Mater. Res. Bull.*, **32**, 1441–1448, 1997.

[85] Gilbert, J.E. ve Mosset, A., "Preparation of β-SiAlON from fly ashes", *Mater. Res. Bull.*, **33**, 117–123, 1998.

[86] Sanyal, A.S. ve Mukerji, J., "Mossbauer study of the effect of iron on the

synthesis of sialon from clay", *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 787–788, 1986.

[87] Kumar, R., Acikbas, N.C., Kara, F., Mandal, H. ve Basu, B., "Microstructure–mechanical properties-wear resistance relationship of SiAlON ceramics", *Metall. Mater. Trans. A*, **40**, 2319–2332, 2009.

[88] Pennycook, S.J., "Z-contrast STEM for materials science", *Ultramicroscopy*, **30**, 58–69, 1989.

[89] Kita, H., Osumi, K., Ueno, S., Jayaseelan, D.D. ve Iizuka, T., "State of small amount of elements in silicon nitride fabricated by post-sintering process using low-grade silicon powder as raw materials", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **112**, 665–668, 2004.

[90] Acikbas, N.C., Yurdakul, H., Mandal, H., Kara, F., Turan, S., Kara, A. ve Bitterlich, B., "Effect of sintering conditions and heat treatment on the properties, microstructure and machining performance of α-β-SiAlON ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 2011.

[91] Eguchi, K., Shimoda, N., Faungnawakij, K., Matsui, T., Kikuchi, R. ve Kawashima, S., "Transmission electron microscopic observation on reduction processof copper–iron spinel catalyst for steam reforming of dimethyl ether", *Applied Catalysis B: Environmental*, **80**, 156–167, 2008.

[92] Turan, S. ve Knowles, K.M., "Formation of boron nitride inclusions in hot isostatically pressed silicon nitride–silicon carbide composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 680-684, 1995.

[93] Merchant, A.R., McCulloch, D.G. ve Brydson, R., "A comparison of experimental and calculated electron-energy loss near-edge structure of carbon, and the nitrides of boron, carbon and silicon using multiple scattering theory," *Dia. Rel. Mater.*, **7**, 1303-1307, 1998.

[94] Huang, J.Y., Yasuda, H. ve Mori, H., "HRTEM and EELS studies on the amorphization of hexagonal boron nitride induced by ball milling", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 403–409, 2000.

[95] Dupree, R., Lewis, M.H., Lengward, G. ve Williams, D.S., "Co-ordination of Si atoms in silicon–oxynitrides determined by magic-angle-spinning NMR", *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 393–395, 1985.

[96] Shannon, R.D., "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767, 1976.

[97] Yurieva, E.I. ve Ivanovskii, A.L., "Electronic structure of 3d-metal impurities in silicon oxynitride", *J. Struct. Chem.*, **42**, 165–171, 2001.

[98] Liu, L., Xie, R.J., Hirosaki, N., Takeda, T., Zhang, C.N., Li, J. ve Sun, X., "Photoluminescence properties of β-SiAlON:Yb^{2+}, a novel green-emitting phosphor for white light-emitting diyotes", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 034404, 2011.

[99] Xie, R.J., Hirosaki, N., Li, Y.Q. ve Takeda, T., "Rare-earth activated nitride phosphors: synthesis, luminescence and applications", *Materials*, **3**, 3777–3793, 2010.

[100] Yurdakul, H. ve Turan, S., "Incorporation of the transition metals (Cr and Fe) into β-SiAlON crystal structure", *Ceramics International*, **37** 1501–1505, 2011.

[101] Zuotai, Z. ve Bater, L.W.S., "Manufacture and properties of AlON-TiN particulate composites", *Materials and Design*, **26**, 363–368, 2005.

[102] Hou, X.M., Yue, C.S., Singh, A.K., Zhang, M. ve Chou, K.C., "Morphological development and oxidation of elongated β-SiAlON material", *Corrosion Science*, **53**, 2051–2057, 2011.

[103] Duan, R.G., Roebben, G., Vleugels, J. ve Biest, O.V.D., "Optimization of microstructure and properties of in situ formed β-O-sialon-TiN composite", *Materials Science and Engineering A*, **427** 195–202, 2006.

[104] Bitterlich, B., Bitsch, S. ve Friederich, K., "SiAlON based cutting tools", *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 989–994, 2008.

[105] Lences, Z., Sajgalik, P., Toriyama, M., Brito, M.E. ve Kanzai, S., "Multifunctional Si_3N_4/(β-SiAlON + TiN) layered composites", *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 347–355, 2000.

[106] Li, W., Zhang, B., Zhuang, H. ve Li, W., "Effect of TiN on the corrosion behavior of Y-(α + β)-sialon/TiN materials in hot hydrochloric acidic solutions", *Ceramics International*, **31**, 277–280, 2005.

[107] Shimada, S. ve Kato, K., "Coating and spark plasma sintering of nano-

sized TiN on Y-α-sialon", *Materials Science and Engineering A*, **443**, 47–53, 2007.

[108] Krnel, K., Maglica, A. ve Kosmac, T., "β-SiAlON/TiN nanocomposites prepared from TiO_2-coated Si_3N_4 powder", *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 953–957, 2008.

[109] Xu, F.F., Wen, S.L., Nordberg, L.O. ve Ekström, T., "TEM study of Y-doped α-SiAlON composite with 10 vol % TiN particulates", *Materials Letters*, **34**, 248–252, 1998.

[110] Ayas, E., Kara, A., Mandal, H., Turan, S. ve Kara, F., "Production of alpha-beta SiAlON-TiN/TiCN composites by gas pressure sintering", *Silicates Industriels*, **69**, 287–292, 2004.

[111] Mandal, H. ve Thompson, D.P., "New heat treatment methods for glass removal from silicon nitride and sialon ceramics", *Journal of Materials Science*, **35**, 6285–6292, 2000.

[112] Barshilia, H.C., Selvakumar, N., Rajam, K.S., Rao, D.V.S. ve Muraleedharan, K., "Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si3N4 tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, **516**, 6071–6078, 2008.

[113] Tönshoff, K., Karpuschewski, B., Mohlfeld, A., Leyendecker, T., Erkens, G., FuB, H.G. ve Wenke, R., "Performance of oxygen-rich TiALON coatings in dry cutting applications", *Surface and Coatings Technology*, **108–109**, 535–542, 1998.

[114] J. Musil, H. Jankovcova, V. Cibulka, "Formation of $Ti_{1-x}Si_x$ and $Ti_{1-x}Si_xN$ films by magnetron co-sputtering", *Czechoslovak Journal of Physics*, **49**, 359–372, 1999.

[115] Duan, R.G., Liang, K.M. ve Gu, S.R., "The effect of Ti^{4+} on the site of Al^{3+} in the structure of $CaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ system glass", *Materials Science and Engineering A*, **249**, 217–222, 1998.

[116] Duan, R.G., Roebben, G., Vleugels, J. ve Biest O.V.D., "Stability of intergranular phases in hot-pressed Si_3N_4 studied with mechanical spectroscopy and in-situ high temperature XRD", *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1897–1904, 2002.

[117] Zhou, F., Pan, J. ve Chen, K., "Liquid-phase bonding of silicon nitride ceramics using Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 mixtures", *Materials Letters*, **58**, 1383–1386, 2004.

[118] Duan, R.G., Roebben, G., Sarbu, C., Vleugels, J. ve Biest, D.V.D, "Microstructural differences in silicon nitrides with and without a small amount of TiN additive", *Key Engineering Materials*, **206–213**, 1181–1184, 2002.

[119] Tanaka, I. ve Adachi H., "Electronic structure of 3d transition elements in β-Si_3N_4", *Philosophical Magazine B*, **72**, 459–473, 1995.

[120] Toby, B.H., "Investigations of zeolitic materials at the NIST Center for neutron research", *Journal of Research of the National Institute of Standarts and Technology*, **106**, 965–973, 2001.

[121] Chaudhuri, S.P., Patra, S.K. ve Chakraborty, A.K., "Electrical resistivity of transition metal ion doped mullite*", Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 2941–2950, 1999.

[122] Lee, B.T., Yoon, Y.J. ve Lee, K.H., "Microstructural characterization of electroconductive Si_3N_4-TiN composites", *Materials Letters*, **47**, 71–76, 2001.

[123] Fox, K.M., Hellmann, J.R., Angelone, M.S. ve Yeckley, R.L., "Refinement of the α-phase area in the Yb-SiAlON system", *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1607-1610, 2007.

[124] Shen, Z. ve Nygren, M., "On the extension of the α-Sialon phase area in yttrium and rare-earth doped systems", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1639–1645, 1997.

[125] Yu, J., Du, H., Shuba, R. ve Chen, I.W., "Dopant-dependent oxidation behavior of α-SiAlON ceramics", *Journal of Materials Science*, **39**, 4855-4860, 2004.

[126] James, E.M., Browning, N.D., Nicholls, A.W., Kawasaki, M., Xin, Y. ve Stemmer, S., "Demonstration of atomic resolution Z-contrast imaging by a JEOL JEM-2010F scanning transmission electron microscope", *Journal of Electron Microscopy*, **47**, 561-574, 1998.

[127] Miyazak, H., Jones, M.I. ve Hirao, K., "Concentration gradient of solute

ions within α-SiAlON grains", *Materials Letters*, **59**, 44–47, 2005.

[128] Loretto, M.H., *Electron beam analysis of materials*, Chapman and Hall, London, İngiltere, 1984.

[129] Grogger, W., Varela, M., Ristau, R., Schaffer, B., Hofer, F. ve Krishnan, K.M., "Energy-filtering transmission electron microscopy on the nanometer length scale", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **143**, 139–147, 2005.

[130] Ahn, C.C. ve Krivanek, O.L., *EELS atlas*, A joint project of the ASU HREM facility and GATAN, 1983.

[131] Goodhew, P.J. ve Humphreys F.J., *Electron microscopy and analysis*, Taylor & Francis, London-New York-Philadelpiha, 1988.

[132] Ijevskii, V.A., Kolitsch, U., Seifert, H.J., Wiedmann, I. ve Aldinger, F., "Aluminum-containing ytterbium nitrogen woehlerite solid solutions: synthesis, structure, and some properites", *Journal of European Ceramic Society*, **18**, 543-552, 1998.

[133] Kleebe, H.J., Bruley, J. ve Rühle. M., "HREM and AEM studies of Yb_2O_3-fluxed silicon nitride ceramics with and without CaO Addition", *Journal of the European Ceramic Society*, **14**, 1–11, 1994.

[134] Leapman, R.D. ve Swyt, C.R., "Separation of overlapping core edges in electron energy loss spectra by multiple–least-squares fitting", *Ultramicroscopy*, **26**, 393–404, 1988.

[135] Thomas, P.J., Trevor, C., Harmon, R.T., Kundmann, M.K. ve Hunt, J.A., "Improvements in spatially resolved characterization using EELS and EFTEM spectrum-image datasets", *Microsc. Microanal.*, **8**, 592–593, 2002.

[136] Pan, Y., Brown, A., Brydson, R., Warley, A., Li, A. ve Powell, J., "Electron beam damage studies of synthetic 6-line ferrihydrite and ferritin molecule cores within a human liver biopsy", *Micron*, **37**, 403–411, 2006.

[137] MacKenzie, M., Craven, A.J. ve Collins, C.L., "Nanoanalysis of very fine VN precipitates in steel", *Scripta Materialia*, **54**, 1–5, 2006.

[138] Mandal, H. ve Hoffmann, M.J., "Preparation of multiple-cation α-

SiAlON ceramics containing lanthanum", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 229–232, 1999.

[139] Hampshire, S., "Oxynitride glasses", *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1475–1483, 2008.

[140] Ching, W.Y., Huang, M.Z. ve Mo, S.D., "Electronic structure and bonding of β-SiAlON", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 780–786, 2000.

[141] Benco, L. ve Hafner J., "Electronic structure and bulk properties of β-SiAlONs", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1162–1167, 2003.

[142] Fang, C.M. ve Metselaar, R., "First-principles calculations of microdomain models for β-Sialon Si_5AlON_7", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1956–1958, 2003.

[143] Fang, C.M. ve Metselaar, R., "Site preferences in β-sialon from first-principles calculations", *J. Mater. Chem.*, **13**, 335–337, 2003.

[144] Tatsumi, K., Tanaka, I., Adachi, H. ve Yoshiya, M., "Atomic structures and bondings of β- and spinel-$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ by first-principles calculations", *Physical Review B*, **66**, 165210, 2002.

[145] Hirosaki, N., Kocer, C., Ogata, S. ve Tatsumi, K., "Ab initio characterization of the mechanical and electronic properties of β-SiAlON ($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$; z=0–5)", *Physical Review B*, **71**, 104105, 2005.

[146] Okatov, S.V. ve Ivanovskii, A.L., "FP-LMTO Studies of Ordered and Disordered β-SiAlONs", *Phys. Stat. Sol. B*, **231**, R11–R13, 2002.

[147] Okatov, S.V., "FP-LMTO studies of hypothetical compounds with the β-SiAlON-like structure in Si–(Mg, Al)–O–N systems", *arXiv: Cond-Mat-Mtrl-Sci.*, 0212401v1, 2002.

[148] Dijen, F.K.V., Metselaar, R. ve Helmholdt, R.B., "Neutron diffraction study of β'-sialon", *Journal of Materials Science Letters*, **6**, 1101–1102, 1987.

[149] Gillott, L., Cowlam, N. ve Bacon, G.E., "A neutron diffraction investigation of some β'-Sialons", *Journal of Materials Science*, **16**, 2263–2268, 1981.

[150] Dupree, R., Lewis, M.H. ve Smith, M.E., "Structural characterization of

ceramic phases with high-resolution ^{27}Al NMR", *J. Appl. Cryst.*, **21**, 109–116, 1988.

[151] Butler, N.D., Dupree, R. ve Lewis M.H., "The use of magic-angle-spinning NMR in structural studies of Si-AI-O-N phases", *Journal of Materials Science Letters*, **3**, 469–470, 1984.

[152] Sjöberg, J., Ericsson, T. ve Lindqvist, O., "Local structure of β'-sialons: an EXAFS study", *Journal of Materials Science*, **27**, 5911–5915, 1992.

[153] Gauckler, L.J., Weiss, J., Tien, T.Y. ve Petzow, G., "Insolubility of Mg in β-Si_3N_4 in the system Al-Mg-Si-O-N", *Journal of the American Ceramic Society*, **61**, 397–398, 1978.

[154] Arias, A., "Pressureless sintered SiAlON with low amounts of sintering aid", *Journal of Materials Science*, **14**, 1353–1360, 1979.

[155] Zhang, Z. ve Kaiser, U., "Structural imaging of β-Si_3N_4 by spherical aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy", *Ultramicroscopy*, **109**, 1114–1120, 2009.

[156] Hu, J.J. ve Li, F.H., "Maximum entropy image deconvolution in high resolution electron microscopy", *Ultramicroscopy*, **35**, 339–350, 1991.

[157] Retsky, M., "Observed single atom elastic cross-sections in a scanning electron-microscope", *Optik*, **41**, 127–142, 1974.

[158] Yurdakul, H., Idrobo, J.C., Pennycook, S.J. ve Turan, S., "Towards atomic scale engineering of rare-earth-doped SiAlON ceramics through aberration-corrected scanning transmission electron microscopy", *Scripta Materialia*, **65**, 656–659, 2011.

[159] Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y. ve Kersker, M., "Atomic resolution elemental maps by core level EELS using Cs corrected STEM", *Microsc. Microanal.*, **14**, 1372-1373, 2008.

[160] Pennycook, S.J., Varela, M., Lupini, A.R., Oxley, M.P. ve Chisholm, M.F., "Atomic-resolution spectroscopic imaging: past, present and future", *Journal of Electron Microscopy*, **58**, 87–97, 2009.

[161] Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y. ve Kersker, M., "Atomic resolution elemental map of EELS with a Cs corrected STEM", *Microsc. Microanal.*, **12**, 1150-1151, 2006.

[162] Bangert, U., Bleloch, A.L., Gass, M., Berg, J.V.D., Harvey, A.J. ve Seepujak, A., "Single atom electron energy-loss spectroscopy of implanted ions in carbon nanotubes", *Journal of Physics: Conference Series*, **126**, 012018, 2008.

[163] Shioi, K., Hirosaki, N., Xie, R.J., Takeda, T. ve Li, Y.Q., "Photoluminescence and thermal stability of yellow-emitting Sr-α-SiAlON:Eu^{2+} phosphor", *J. Mater. Sci.*, **45**, 3198–3203, 2010.

[164] Xie, R.J., Hirosaki, N., Mitomo, M., Yamamoto, Y., Suehiro, T. ve Sakuma, K., "Optical properties of Eu^{2+} in α-SiAlON", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12027–12031, 2004.

[165] Xie, R.J., Hirosaki, N., Mitomo, M., Uheda, K., Suehiro, T., Xu, X., Yamamoto, Y. ve Sekiguchi, T., "Strong green emission from α-SiAlON activated by divalent ytterbium under blue light irradiation", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9490–9494, 2005.

[166] Shen, Z., Nygren, M., Halenius, U., "Absorption spectra of rare-earth-doped α-sialon ceramics", *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 263–266, 1997.

[167] http://www.webelements.com/periodicity/electronegativity_pauling/

[168] Yoo, D.S., Ryu, J.H., Lee, S.H., Cho, H. ve Chung, Y.C., "Accurate electronic structures of Eu-doped SiAlON green phosphor with a semilocal exchange–correlation potential", *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 06GH10, 2011.

[169] Kamiya, M., Kojima, T., Sasai, R. ve Itoh, H., "Disintegration behavior of silicon nitride ceramic by hydrothermal treatment in aqueous HF solution", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **112**, 70-76, 2004.

[170] Graaf, D.D., Hintzen, H.T. ve With, G.D., "The influence of the composition on the luminescence of Ce(III)–Ln–Si–Al–O–N glasses (Ln=Sc, Y, La, Gd)", *Journal of Luminescence*, **104**, 131–136, 2003.

[171] Shaula, A.L., Kharton, V.V., Waerenborgh, J.C., Rojas, D.P. ve Marques F.M.B., "Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 2583–2586, 2005.

[172] Armstrong, A.R., Kuganathan, N., Islam, M.S. ve Bruce, P.G.,

"Structure and lithium transport pathways in Li_2FeSiO_4 cathodes for lithium batteries", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13031–13035, 2011.

[173] Reiff, W.M., Sanchez, V., Thompson, R.C. ve Stor, A., "Complex magnetism of ferrous chains based on alternating FeN4 and FeS4 tetrahedra", *Polyhedron*, **20**, 1243–1246, 2001.

[174] Többens, D.M. ve Depmeier, W., "The intermediate phase of strontium chromate aluminate sodalite", *Zeitschrift für Kristallographie*, **216**, 611-615, 2001.

[175] DiSalvo, F.J. ve Clarke, S.J., "Ternary nitrides: a rapidly growing class of new materials*", Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1**, 241-249, 1996.

[176] Hirosaki, N., Ogata, S. ve Kocer, C., "Ab initio calculation of the crystal structure of the lanthanide Ln_2O_3 sesquioxides", *Journal of Alloys Compounds*, **351**, 31-34, 2003.

[177] Ettmayer, P., Waldhart, J., Vendl, A., ve Banik, C., "Ueber die Mischbarkeit von ThC mit LaN, CeN, PrN, NdN, SmN, GdN und ErN", *Monatshefte fuer Chemie*, **111**, 1185-1180, 1980.

[178] Turan, S., Yurdakul, H., Kara, F., Mandal, H. ve Kara, A., "The characterization of SiAlON-TiN composites using analytical transmission electron microscopy techniques", *9th Multinational Conference on Microscopy 2009*, (Ed: Grogger, W., Hofer, F. ve Pölt, P.), 307–308, 2009.

[179] Dubey, B.L. ve West, A.R., "Preparation of Li_4TiO_4 containing tetrahedrally coordinated Ti^{4+}", *Nature Physical Science*, **235**, 155–156, 1972.

[180] Kim, S.K., Choi, G.J., Lee, S.Y., Seo, M., Lee, S.W., Han, J.H., Ahn, H.S., Han, S. ve Hwang, C.S., "Al-doped TiO_2 films with ultralow leakage currents for next generation DRAM capacitors", *Adv. Mater.*, **20**, 1429–1435, 2008.

[181] Hwang, C.S. ve Chang, Y.J., "Effects of TiO_2 on the microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 composites", *J. Mater. Res.*, **11**, 1545–1551, 1996.

[182] Long, R., Dai, Y., Meng, G. ve Huang, B., "Energetic and electronic properties of X-(Si, Ge, Sn, Pb) doped TiO_2 from first-principles" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8165-8172, 2009.

[183] Gaultois, M.W. ve Grosvenor, A.P., "XANES and XPS investigations of $(TiO_2)x(SiO_2)1-x$: the contribution of final-state relaxation to shifts in absorption and binding energies", *J. Mater. Chem.*, **21**, 1829-1836, 2011.

[184] Nakane, S., Hikawa, S., Endo, T., Kato, M., Hirota, K., Miyauchi, H. ve Hioki, T., "Fabrication of Al-added TiN materials by the combination of double self-propagating high-temperature synthesis and pulsed electric-current pressure sintering", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **4**, 175–183, 2007.

[185] Fan, S.W., Yao, K.L., Huang, Z.G., Zhang, J., Gao, G.Y. ve Du, G.H., "Ti-doped AlN potential n-type ferromagnetic semiconductor: density functional calculations", *Chemical Physics Letters*, **482**, 62–65, 2009.

[186] Huang, H., Kelder, E.M., Chen, L. ve Schoonman, J., "Preparation and structure of silicon doped tin oxide composites using an advanced ultrasonic spray method", *Solid State Ionics*, **120**, 205–210, 1999.

[187] Kueck, A.M., Ramasse, Q.M., Jonghe, L.C.D. ve Ritchie, R.O., "Atomic-scale imaging and the effect of yttrium on the fracture toughness of silicon carbide ceramics", *Acta Materialia*, **58**, 2999–3005, 2010.

[188] Izumi, F., Mitomo, M. ve Suzuki, J., "Structure refinement of yttrium α-sialon from X-ray powder profile data", *Journal of Materials Science Letters*, **1**, 533–535, 1982.

[189] Olsson, P.O., "Crystal defects and coherent intergrowth of α- and β-crystals in Y-Ce doped sialon materials", *Journal of Materials Science*, **24**, 3878–3887, 1989.

[190] Söderlund, E. ve Ekström T., "Pressureless sintering of Y_2O_3-CeO_2-doped Sialons", *Journal of Materials Science*, **25**, 4815–4821, 1990.

[191] Ekström, T., Jansson, K., Olsson, P.O. ve Persson, J., "Formation of an Y/Ce-doped α-SiAlON phase", *Journal of the European Ceramic Society*, **8**, 3–9, 1991.

[192] Mandal, H. ve Thompson, D.P., "CeO_2-doped α-Sialon ceramics", *Journal of Materials Science Letters*, **15**, 1435–1438, 1996.

[193] Wang, C.M., Mitomo, M., Xu, F.F., Hirosaki, N. ve Bando, Y., "Synthesis of cerium α-SiAlON with nuclei addition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1389–1391, 2001.

[194] Shen, Z. ve Nygren, M., "Implications of kinetically promoted formation of metastable α-SiAlON phases", *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 611–615, 2001.

[195] Jiang, J.X., Wang, P.L., He, W.B., Chen, W.W., Zhuang, H.R., Cheng, Y.B. ve Yan, D.S., "Effect of ratios of Y/Ce on phase assemblages of SHS-ed (Ce,Y) α-sialon powders and bulk materials", *Materials Letters*, **58**, 3266–3270, 2004.

[196] Jiang, J., Wang, P., He, W., Chen, W., Zhuang, H., Cheng, Y. ve Yan, D., "Study on the stability of Ce α-Sialon derived from SHS-ed powder", *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2853–2860, 2004.

[197] Jiang, J., Wang, P., He, W., Chen, W., Zhuang, H., Cheng, Y. ve Yan D., "Self-propagating high-temperature synthesis of α-SiAlON doped by RE (RE=Eu,Pr,Ce) and codoped by RE and yttrium", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 703–705, 2004.

[198] Xu, F.F., Bando, Y., Wang, C.M. ve Mitomo, M., "Distribution of cerium ions in cerium-doped α′-SiAlON and its effect on grain morphology", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 466–472, 2002.

[199] Xu, F.F. ve Bando, Y., "Valence evaluation of cerium ions in Ce-doped α-sialon by electron energy loss spectra", *J. Appl. Phys.*, **89**, 5469–5472, 2001.

[200] Yurdakul, H. ve Turan, S., "The valance determination of cerium ions in α-SiAlON by electron energy loss spectroscopy analysis", *Microscopy and Microanalysis*, **14** (supp 3), 19–22, 2008.

[201] Xu, F.F., Sourty, E., Shi, W., Mou, X.L. ve Zhang, L.L., "Direct observation of rare-earth ions in α-Sialon:Ce phosphors", *Inorg. Chem.*,

50, 2905–2910, 2011.

[202] Yoshiya, M., Tanaka, I. ve Adachi, H., "Atomic-level modeling and computation of intergranular glassy film in high-purity Si_3N_4 ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 2011.

[203] Ziegler, A., Kisielowski, C., Hoffmann, M.J. ve Ritchie, R.O., "Atomic resolution transmission electron microscopy of the intergranular structure of a Y_2O_3-containing silicon nitride ceramic*", J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1777–1785, 2003.

[204] Becher, P.F., Painter, G.S., Lance, M.J., Li, S. ve Ikuhara, Y., "Direct observations of debonding of reinforcing grains in silicon nitride ceramics sintered with yttria plus alumina additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1222–1226, 2005.

[205] *SIALON and related phases X-ray powder diffraction data*, Materials Division, Department of MMME University of Newcastle, UK, 1995.

[206] O'Reilly, K.P.J., Cole, M., Hampshire, S. ve Redington, M., "Local structural distortions of Yb-α'-Sialons determined by extended x-ray absolution fine-structure spectroscopy", *Journal of Materials Science Letters*, **12**, 271–273, 1993.

[207] Domingos, A., Marçalo, J., Marques, N., Matos, A.P.D., Galvao, A., Isolani, P.C., Vicentini, G. ve Zinner, K., *Polyhedron*, **14**, 3067–3076, 1995.

[208] Golla, S.U., Benner, G. ve Putnis, A., "Laterally resolved EELS for ELNES mapping of the Fe L 2,3- and O K-edge", *Ultramicroscopy*, 96, 573-582, 2003.

[209] Grogger, W., Hofer, F., Warbichler, P. ve Kothleitner, G., "Quantitative energy-filtering transmission electron microscopy in materials science", *Microscopy and Microanalysis*, **6**, 161–172, 2000.

[210] Krevel, J.W.H.V., Rutten, J.W.T.V., Mandal, H., Hintzen, H.T. ve Metselaar, R., "Luminescence properties of terbium-, cerium-, or europium-doped α-Sialon materials", *Journal of Solid State Chemistry*, **165**, 19–24, 2002.

[211] Xie, R.J., Hirosaki, N., Mitomo, M., Yamamoto, Y., Suehiro, T. ve

Ohashi, N., “Photoluminescence of cerium-doped α-SiAlON materials”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1368–1370, 2004.

EK-Akademik Çıktılar

Bu tez çalışmasından şimdiye kadar elde edilen akademik çıktılar aşağıda verilmiştir.

A-) Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler:

A–1) Hilmi Yurdakul, Juan C. Idrobo, Stephen J. Pennycook and Servet Turan *"Towards atomic scale engineering of rare-earth doped SiAlON ceramics through aberration-corrected scanning transmission electron microscopy"*, Scripta Materialia, Volume 65, Issue 8, October 2011, Pages 656–659.

A–2) Hilmi Yurdakul and Servet Turan, *"Incorporation of the Transition Metals (Cr and Fe) into β-SiAlON Crystal Structure"*, Ceramics International, Volume 37, Issue 5, July 2011, Pages 1501–1505.

A–3) S.J. Pennycook, A.Y. Borisevich, M. Varela, A.R. Lupini, H.J. Chang, D.N. Leonard, T.J. Pennycook, M.P. Oxley, J.C. Idrobo, H. Yurdakul, S. Turan, P. Yu, R. Ramesh and S.T. Pantelides, *"Interface Structure-Property Relations Through Aberration-Corrected STEM"*, Microscopy and Microanalysis (2010), 16:1420–1421 Cambridge University Press Copyright © Microscopy Society of America 2010 doi:10.1017/S1431927610059787

A–4) H. Yurdakul and S. Turan, *"The Valance Determination of Cerium Ions in α-SiAlON by Electron Energy Loss Spectroscopy Analysis"*, Microscopy and Microanalysis 14 (supp 3), 2008, pp:19–22. doi: 10.1017/S1431927608089265

B-) Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler:

B–1) S. Turan, H. Yurdakul, J. C. Idrobo, S.J. Pennycook and E. Okunishi, *"The Effect of Ytterbium and Cerium Oxide Double Doping on Atomic Scale Microstructure and Properties of SiAlON Ceramics"*, 36th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and

Composites, January 22–27, 2012, Daytona Beach Florida, USA. (Poster sunusu)

B–2) Hilmi Yurdakul, Juan C. Idrobo, Stephen J. Pennycook and Servet Turan, *"Aberration Corrected STEM Observations at Grain Boundaries in SiAlON Ceramics Doped with Different Cations"*, 11th Inter-American Congress on Microscopy CIASEM 2011, Merida Yucatan, Mexico, September 25–29, 2011, Program 88. (Davetli konuşmacı)

B–3) Hilmi Yurdakul, Juan C. Idrobo, Eiji Okunishi, Stephen J. Pennycook and Servet Turan, *"Picometer-Scale Imaging of Defect Structures in α- and β-SiAlON Unit-Cells Using Aberration Corrected-Scanning Transmission Electron Microscopy (AbC-STEM)"*, FEMMS 2011, Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, September 18–23, 2011, Sonoma DoubleTree Hotel, Rohnert Park, Ca, USA, Program and Abstracts, p:86. (Poster sunusu)

B–4) H. Yurdakul, S. Turan, S.J. Pennycook, J.C. Idrobo, N.C. Acikbas, H. Mandal, F. Kara, A. Kara, *"Atomic scale Microstructure-Property Relationship in SiAlON"*, SERES'11, II. International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress, 10–12 October 2011, Eskişehir, Türkiye. (Sözlü sunu)

B–5) Hilmi Yurdakul, Juan C. Idrobo, Eiji Okunishi, Stephen J. Pennycook and Servet Turan, *"Seeing Small: An Aberration Corrected STEM Study in SiAlON Ceramics"*, SERES'11, II. International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress, 10–12 October 2011, Eskişehir, Türkiye. (Poster sunusu)

B–6) Servet Turan, Hilmi Yurdakul, Juan C. Idrobo, Eiji Okunishi, Hasan Mandal, Ferhat Kara, Stephen J. Pennycook, *"Interstitial and substitutional atoms in SiAlON lattices and their impact on properties"*, ECerSXII, 12th Conference of the European Ceramic Society, Stockholm-Sweden, June 19–23 2011. (Davetli konuşmacı)

B–7) Hilmi YURDAKUL and Servet TURAN, *"Analytical Transmission Electron Microscopy Observations on the Incorporation of Iron in*

alpha/beta-SiAlON Ceramics", International Micrsocopy Congress IMC17, 19–24.09.2010, Rio de Janerio, Brasil (Sözlü sunu)

B–8) H. Yurdakul, J.C. Idrobo, S. Turan, and S.J. Pennycook, *"Direct Observations of Rare Earth Atoms in α- and β-SiAlON Crystal Structures"*, International Micrsocopy Congress IMC17, 19–24.09.2010, Rio de Janerio, Brasil. (Sözlü sunu)

B–9) Hilmi Yurdakul, Juan C. Idrobo, Servet Turan, Stephen J. Pennycook, *"An Atomic-Scale Study of SiAlON Ceramics Using Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy"*, 3rd International Congress on Ceramics ICC3, 14–18.11.2010, Osaka, Japan. (Sözlü sunu)

B–10) S. Turan, H. Yurdakul, F. Kara, H. Mandal and A. Kara, "*The characterization of SiAlON-TiN composites using analytical transmission electron microscopy techniques"*, FEMMS2009, September 27-October2, 2009, Nagasaki, Japan. (Poster sunusu)

B–11) S. Turan, H. Yurdakul, F. Kara, H. Mandal and A. Kara, *"The characterization of SiAlON-TiN composites using analytical transmission electron microscopy techniques",* 9th Multinational Conference on Microscopy 2009, 30 Aug–4 Sept 2009, Graz, Austria, W. Grogger, F. Hofer, P. Pölt (Eds.):MC2009, Vol. 3: Materilas Science, DOI:10.3217/978–3–85125–062–6–526, © Verlag der TU Graz 2009, p:307–308.

B–12) J.C. Idrobo, M.P. Oxley, W. Walkosz, R.F. Klie, S. Öğüt, B. Mikijelj, H. Yurdakul, S. Turan, S.T. Pantelides and S.J. Pennycook, *"Revealing interfaces, point-defects and electronic structure changes at the atomic scale in complex materials with aberration-corrected STEM"*, International Workshop on Interfaces at Bear Creek, October 20–24, 2009, Organizers: Martin P. Harmer (Lehigh University, USA) and Manfred Rühle (MPI für Metallforschung, Germany), poster session, pp:44. (Poster sunusu)

B–13) Servet Turan, Hilmi Yurdakul, *"The Nature and Composition of Secondary Phases in α/β-SiAlON Ceramics Sintered with Yb_2O_3*

Addition by Using TEM Techniques", AMTC Letters, Special Issue: Proceedings of the 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, Volume 1, June 2008, p:242–243, Nagoya, Japan. (Poster sunusu)

B–14) H. Yurdakul, S. Turan, H. Mandal, *"Peels analysis on the effect of Yb_2O_3 addition for the phase stability of SiAlON"*, Electron Microscopy and Analysis Group Conference 2007 (EMAG 2007) Abstract Book, 3–7 September, 2007, p:20, Glasgow, Schotland. (Poster sunusu)

B–15) Servet Turan, Hilmi Yurdakul, Ferhat Kara, Hasan Mandal, Alpagut Kara, *"The effect of CeO_2 and Yb_2O_3 additives on the microstructure of SiAlON ceramic cutting tools"*, International Conference on Microscopy and Microanalysis (INCOMAM'07) Conference Proceedings, 6–7 December, 2007, p:33, Coimbra, Portugal. (Sözlü sunu)

B–16) H. Yurdakul and S. Turan, *"Characterization of Intergranular Phases in Multi Cation Doped Sialon Based Materials"*, The Second International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materias, and Joing Technology for New Metalic Glass and Inorganic Materials (ICCCI2006) Abstract Book, Kurashiki, Japan, September 6–9, 2006. (Poster sunusu)

C-) Ulusal Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler:

C–1) Hilmi Yurdakul, Servet Turan, *"Yb_2O_3 İlaveli SiAlON Seramiklerinin EFTEM ve STEM ile Karakterizasyonu"*, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi (Anadolu University Journal of Science and Technology), Cilt/Vol.:10-Sayı/No: 1 : 67-78 (2009).

D-) Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler:

D–1) Servet Turan, Hilmi Yurdakul, Eiji Okunishi, Juan C. Idrobo, Stephen J. Pennycook, *"Atomic and nano scale imaging and chemical analysis of sialon ceramics using STEM"*, 20. Ulusal Elektron Mikroskopi

Kongresi (Uluslararası Katılımlı), EMK2011, 25–28 Ekim 2011, Kemer-Antalya, Özet Kitabı, sayfa:33. (Sözlü sunu)

D–2) Hilmi Yurdakul, Servet Turan, Juan C. Idrobo and Stephen J. Pennycook, *"Direct observation of substitutional Fe and Ti atoms in β-SiAlON network"*, 20. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (Uluslararası Katılımlı), EMK2011, 25–28 Ekim 2011, Kemer-Antalya, Özet Kitabı, sayfa:393. (Poster sunusu)

D–3) Nurcan Çalış Açıkbaş, Hilmi Yurdakul, Servet Turan ve Hasan Mandal, *"Ekonomik β-Si_3N_4 tozu içindeki metalik safsızlıkların SiAlON seramiklerin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi"*, 20. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (Uluslararası Katılımlı), EMK2011, 25–28 Ekim 2011, Kemer-Antalya, Özet Kitabı, sayfa:387. (Poster sunusu)

D–4) Hilmi Yurdakul, Juan C. Idrobo, Stephen J. Pennycook and Servet Turan *"Towards Atomic-Scale Engineering of SiAlON Ceramics"*, 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference Abstract Book, June 27-July 01, 2011, Sabancı University, Istanbul, P3.I.19. (Poster sunusu)

D–5) Servet Turan, Hilmi Yurdakul, "*Yb_2O_3 ilaveli SiAlON seramiklerinin EFTEM, STEM ve EELS tabanlı teknikler ile karakterizasyonu"*, 19. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (Uluslararası Katılımlı), 22–25 Haziran 2009, Trabzon, Özetler Kitabı, s:80. (Sözlü sunu)

D–6) Hilmi Yurdakul ve Servet Turan, *"SiAlON Seramiklerinin EFTEM ve STEM Kullanılarak Karakterizasyonu"*, 18. Uluslararası Katılımlı Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi Özetler Kitabı, 26–29 Ağustos, 2007, s:70, Eskişehir, Türkiye. (Sözlü sunu)

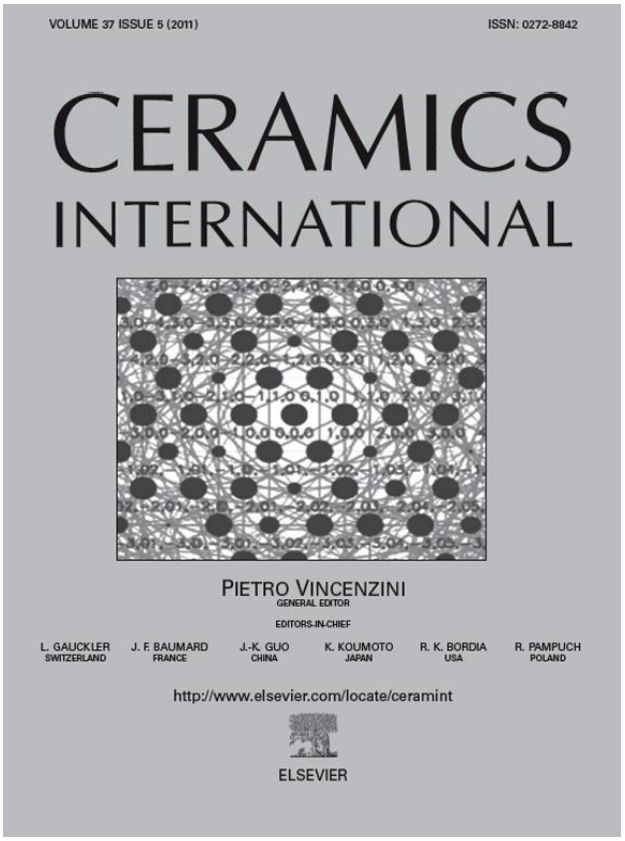
E-) Ödüller:

E–1) "D–2" ile numaralandırılan çalışma, Türk Elektron Mikroskobi Derneği tarafından 25–28 Ekim 2011 tarihleri arasında Antalya'nın Kemer İlçesinde düzenlenen Uluslararası Katılımlı 20. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK 2011)'nde Malzeme Bilimleri alanında *"En İyi Poster Ödülü*" kazanmıştır.

E–2) "A–2" ile numaralandırılan çalışma içerisinde "Figure 1 (b)" olarak geçen ve tez çalışmasının dördüncü bölümünde ayrıca şekil 4.11 (b)'de gösterilen HRTEM görüntüsü, Türk Elektron Mikroskobi Derneği tarafından 22–25 Haziran 2009 tarihleri arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde düzenlenen Uluslararası Katılımlı 19. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi'nde Malzeme Bilimleri alanında *"En İyi Mikroyapı Ödülü*" kazanmıştır.

F-) Uluslararası Hakemli Dergilerde Kapak Resmi Olarak Kullanılan Görüntüler:

F–1) "A–2" ile numaralandırılan çalışmanın içerisinde "Figure 1 (d)" olarak geçen ve tez çalışmasının dördüncü bölümünde ayrıca şekil 4.11 (d)'de gösterilen [0001] düşük indeks zon ekseni boyunca β-SiAlON fazının kinematik SAEDP simülasyon görüntüsü *Ceramics International Volume 37 Issue 5'de* aşağıda gösterildiği gibi kapak resmi olarak kullanılmıştır.



F–2) “A–1” ile numaralandırılan çalışmanın içerisindeki “Figure 1” olarak geçen ve tez çalışmasının yedinci bölümünde ayrıca şekil 7.25’de gösterilen Z-kontrast UHR-STEM görüntüsü *Scripta Materilia Volume 66*’da kapak resmi olarak kullanılmıştır.

