



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK AZOMETİN BİLEŞİKLERİ VE GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN XRF VE XRD İLE
İNCELENMESİ**

BETÜL DEMİREZEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2014

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERİK AZOMETİN BİLEŞİKLERİ VE GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN XRF VE XRD İLE
İNCELENMESİ

BETÜL DEMİREZEN

Bu tez,
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2014

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Betül DEMİREZEN tarafından hazırlanan “POLİMERİK AZOMETİN BİLEŞİKLERİ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN XRF VE XRD İLE İNCELENMESİ ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 12/12/2014 tarihinde oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT (DANIŞMAN)

Fizik Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Musa GÖĞEBAKAN.....

Fizik Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU

Kimya Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Betül DEMİREZEN

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı (KSÜ BAP) tarafından desteklenmiştir. Proje No:2012/3-7 YLS.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

POLİMERİK AZOMETİN BİLEŞİKLERİ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN XRF VE XRD İLE İNCELENMESİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

BETÜL DEMİREZEN

ÖZET

Araştırmamızda, poli[TFDA Ni(II)], poli[TFDA Cu(II)], poli[TFDA Co(II)], trimer[GFDA Mn(II)], trimer[GFDA Ni(II)], dimer[FFDA Co(II)], tetramer[FFDA Mn(III)] gibi komplekslerinin karakteristik K X-ışını spektrumları incelendi. Numuneler 50 mCi şiddetinde 59.5 keV enerjili gama ışınları yayımlayan ²⁴¹Am radyoaktif kaynağı ile uyarılmıştır. Numunelerden yayımlanan K X-ışınlarının sayılmasında rezülasyonu 5.96 keV'de 150 eV olan Ultra-lege dedektörü kullanılmıştır. Buna ek olarak, polimerlerin yapısal analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yapılmıştır ve polimerlerin yüzey merkezli kübik(fcc) yapıya sahip oldukları bulunmuştur.

Bulunan sonuçlar diğer araştırmacıların deneysel ve teorik değerleri ile karşılaştırmalı olarak tablo ve grafikler halinde verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: X-ışını, XRF, XRD, polimer, geçiş metalleri.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimler Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Aralık / 2014

Danışman: Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT

Sayfa Sayısı: 67

**EXAMINATION OF POLYMERIC AZOMETHINE COMPOUNDS AND
TRANSITION METAL COMPLEXES BY USING XRD AND XRF
(M.Sc. THESIS)**

BETÜL DEMİREZEN

ABSTRACT

In our research, X-ray spectrum of the complexes such as poli[TFDA Ni(II)], poli[TFDA Cu(II)], poli[TFDA Co(II)], trimer[GFDA Mn(II)], trimer[GFDA Ni(II)], dimer[FFDACA(II)], tetramer[FFDA Mn(II)]were examined. The samples were excited by gamma-rays with 59.5 keV energy photons from 50 mCi ²⁴¹Am radioisotope source. For counting K X-rays emitted from samples, Ultra-LEGe having a resolution of 150 eV at 5.96 keV were used. In addition,structural analyses of the polymers were done by X-ray diffraction (XRD) technique and some polymeric has face-centred cubic(fcc) structure was found. The obtained results were presented in the table and graphics for comparison with the experimental and theoretical values of other researchers.

KeyWords: X-Ray, XRF, XRD, polymeric, transition metals.

University of Kahramanmaras Sutcu Imam

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, December/ 2014

Supervisor: Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT

Page: 67

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin bütün aşamaları boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen, büyük bir ilgi ve titizlikle çalışmalarına yön veren, yüksek lisans çalışmamın sonuçlanmasında çok değerli yardım ve katkılarından dolayı danışman hocam sayın Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerin üretimini yapan Dr. Ayşe KAZANCI' ya ve üretilen numunelerin karakteristik X-ışınlarının ölçümlerini yapılmasındaki büyük katkılarından dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Gökhan APAYDIN' a teşekkür ederim. Tez çalışmasında sırasında yardımlarından dolayı Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Mükerrrem KURTOğLU' na da teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman sevgileriyle bana güç veren, hayatım boyunca hoşgörü ve destekleriyle daima varlıklarını yanımda hissettiğim ve bu günlerimi borçlu olduğum değerli aileme, eşime ve kızıma teşekkürü bir borç bilirim.

Betül DEMİREZEN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1.GİRİŞ	1
1.1. Polimerler	2
1.2. X-ışınları	3
1.2.1. X-ışınlarının tanımı ve özellikleri	3
1.2.2. X-ışınlarının oluşumu	3
1.2.2.1. Sürekli X-ışınları	3
1.2.2.2. Karakteristik X-ışınları	5
1.2.3. X-ışını enerji seviyeleri	9
1.2.4. X-ışınları spektrumları	12
1.3. Sayma Sistemleri ve Sayaç Çeşitleri	13
1.3.1. Yarı iletken detektörler	14
1.3.1.1. Yarı iletken Si(Li) detektörünün avantajları	16
1.3.1.2. Kısıtlamalar [Si(Li) için]	17
1.4. XRF (X-ışını Flüoresans)	18
1.4.1. XRF spektrometre	19
1.4.1.1. EDXRF	19
1.4.1.2. WDXRF	20
1.5. X-ışını Kırınımı (XRD)	20
1.6. Karakteristik X-ışınının Şiddet Oranlarına Kimyasal Etkileri	22
1.7. Numunelerin İletkenliklerinin Ölçülmesi	23
1.7.1. Dört nokta kontak metodları	23
1.7.1.1. Dört nokta prob metodu	24
1.7.1.2. Van der pauw metodu	24
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Numunelerin Hazırlanması	30

3.1.1.Poli[TFDA] ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(III) komplekslerinin yapısı	30
3.1.2.Poli[GFDA] ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(III) komplekslerinin yapısı	31
3.1.3.Poli[FFDA] ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(III) komplekslerinin yapısı	32
3.2. Polimer Numunelerin XRF Ölçümlerinin Alınması.....	33
3.3. XRD (X-Ray Diffraction) Ölçümleri.....	34
3.4. Soğurma Düzeltme Faktörünün Hesaplanması	36
3.5. Detektörün Verimlilik Eğrisinin Tayini.....	36
3.6. $K\beta/K\alpha$ X-ışını Şiddetinin Oranlarının Hesaplanması.....	37
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1.XRD Bulguları	39
4.2. XRF Bulguları	56
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. X-ışınlarının oluşumu (Aygün ve Zengin, 1993).....	4
Şekil 1.2. Sürekli X-ışınları (Gündüz, 1995).....	4
Şekil 1.3. Karakteristik X-ışını oluşumu (Brouwer, 2003)	6
Şekil 1.4. Bazı elementlerin karakteristik K X-ışınları (Gündüz, 1995).....	7
Şekil 1.5. X-ışını enerji seviyeleri diyagramı (Van Grieken ve Markowicz, 1992).....	11
Şekil 1.6. X-ışınları spektrumları (Söğüt, 2000)	12
Şekil 1.7. Bazı detektörlerin ayırma güçleri (Bertin, 1975).....	14
Şekil 1.8. Si(Li) detektörünün şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.9. EDXRF (Brouwer, 2003).....	19
Şekil 1.10. WDXRF(Brouwer, 2003)	20
Şekil 1.11. Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları.....	21
Şekil 1.12. Dört nokta prob ölçme sisteminin esası.....	24
Şekil 1.13. Van der pauw metodu ölçme şekilleri	25
Şekil 1.14. $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranına bağlı düzeltme fonksiyonunun grafiği.....	26
Şekil 3.1. Poli[TFDA] ligandının yapısı	30
Şekil 3.2. Poli[TFDA Ni(II)], poli[TFDA Cu(II)], poli[TFDA Co(II)] komplekslerinin yapısı	30
Şekil 3.3. Poli[TFDA Mn(III)] kompleksinin yapısı	31
Şekil 3.4. Poli[GFDA] ligandının yapısı.....	31
Şekil 3.5. Poli[GFDA Ni(II)], poli[GFDA Cu(II)], poli[GFDA Co(II)] komplekslerinin yapısı	31
Şekil 3.6. Poli[GFDA Mn(III)] kompleksinin yapısı.....	32
Şekil 3.7. Poli[FFDA] ligandının yapısı	32
Şekil 3.8. Trimer[FFDA Ni(II)], tetramer[FFDA Cu(II)], dimer[FFDA Co(II)] komplekslerinin yapısı	32
Şekil 3.9. Tetramer[FFDA Mn(III)] kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 3.10. Deney geometrisi.....	33
Şekil 3.11. EDXRF deney sisteminin resmi.....	34
Şekil 3.12a. PhilipsX`Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazının genel görünümü	35
Şekil 3.12b. PhilipsX`Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazının iç görüntüsü.....	35
Şekil 3.13. $I_0G\epsilon_i$ dedektör verim eğrisinin grafiği	37
Şekil 4.1. Poli[TFDA]`nın XRD spektrumu	40
Şekil 4.2. Poli[TFDA Co(II)]`nin XRD spektrumu.....	41

Şekil 4.3. Poli[TFDA Cu(II)]'nin XRD spektrumu.....	42
Şekil 4.4. Poli[TFDA Ni(II)]'nin XRD spektrumu.....	43
Şekil 4.5. Poli[TFDA]'nın ve geçiş metal komplekslerinin XRD spektrumları.....	40
Şekil 4.6. Poli[GFDA]'nın XRD spektrumu.....	45
Şekil 4.7. Poli[GFDA Co(II)]'nin XRD spektrumu.....	46
Şekil 4.8. Poli[GFDA Cu(II)]'nin XRD spektrumu.....	47
Şekil 4.9. Poli[GFDA Mn(II)]'nin XRD spektrumu.....	48
Şekil 4.10. Poli[GFDA Ni(II)]'nin XRD spektrumu.....	49
Şekil 4.11. Poli[GFDA]'nın ve geçiş metal komplekslerinin XRD spektrumları.....	50
Şekil 4.12. Poli[FFDA]'nın XRD spektrumu.....	51
Şekil 4.13. Dimer[FFDA Co(II)]'nin XRD spektrumu.....	52
Şekil 4.14. Trimer[FFDA Mn(III)]'ün XRD spektrumu.....	53
Şekil 4.15. Trimer[FFDA Ni(II)]'nin XRD spektrumu.....	54
Şekil 4.16. Poli[GFDA]'nın ve geçiş metal komplekslerinin XRD spektrumları.....	55
Şekil 4.17. Poli [TFDA Ni(II)] numunesinin XRF spektrumu.....	57
Şekil 4.18. Poli [GFDA Cu(II)] numunesinin XRF spektrumu.....	57
Şekil 4.19. Poli [FFDA Co(II)] numunesinin XRF spektrumu.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. X-ışını Diyagram Çizgilerinin Siegbahn Gösterimleri (Siegbahn, 1974)	10
Çizelge 4.1. Poli [TFDA]'nın XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	40
Çizelge 4.2. Poli [TFDA Co(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	41
Çizelge 4.3. Poli [TFDACu(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	42
Çizelge 4.4. Poli [TFDANi(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	43
Çizelge 4.5. Poli [GFDA]'nın XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	45
Çizelge 4.6. Poli [GFDACo(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	46
Çizelge 4.7. Poli [GFDACu(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	47
Çizelge 4.8. Poli [GFDAMn(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	48
Çizelge 4.9. Poli [GFDANi(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	49
Çizelge 4.10. Poli [FFDA]'nın XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	51
Çizelge 4.11. Dimer [FFDACA(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	52
Çizelge 4.12. Poli [TFDAMn(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri	53
Çizelge 4.13. Geçiş metal kompleksleri bağlanmış olan polimerlerin $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Mn	:Mangan
Co	:Kobalt
Ni	:Nikel
Cu	:Bakır
XRF	:X-ışını flüoresansı
XRD	:X-ışını kırınımı
α	:Alfa
β	:Beta
μ	:Doğrusal soğurma katsayısı
h	:Planck sabiti
e	:Elektron yükü
c	:Işık hızı
t	:Numune kalınlığı
λ	:Dalga boyu
V_0	:Potansiyel
I_0	:Kaynağın şiddeti
σ	:Perdeleme sabiti

1.GİRİŞ

Son yüzyılda hızla gelişen endüstri ve teknoloji hayatımızı olumlu yönde etkilediği gibi birçok olumsuzlukları ve hastalıkları da beraberinde getirmiştir. Ancak gelişen teknoloji ile birlikte daha kolay taşınır, daha dayanıklı, çevreyi daha az kirleten ve daha verimli cihaz ve malzemelerin üretilmesi çok büyük önem kazanmıştır. Polimerlerde bu malzemelerin üretiminde çok yaygın olarak kullanılmıştır. Polimerler basit moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Polimerik malzemeleri metallere ayıran en önemli özellik yalıtkan olmalarıdır. Fakat son yıllarda, elektrik akımını iletebilen yeni bir organik polimer sınıfı geliştirilmiştir. Asetilen, pirol, tiyofen, gibi çeşitli benzen türevlerinden sentezlenen ve “organik metallere” olarak da bilinen bu polimerler korozyon önleyici kaplama olarak, pillerde ve kararlılıklarına bağlı olarak mikro elektronikte önemli bir potansiyele sahiptirler. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri, fizik ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Birçok sanayi ve teknik alanlarda geniş çapta kullanılırlar. 1960’lı yıllarda uzay ve uçak sanayisinde, makine yapım ve roket teknolojisinde, elektronik, radyoteknik ve elektronüğün gelişmesi polifenoller bazında hazırlanan bağlayıcı, tutkal, boya, cam, grafit ve polimer plastiklere karşın yeni ve daha sert teknik talepler ileri sürülmüştür. Plazmaya, γ -ışınlarına, radyasyona ve daha yüksek sıcaklığa dayanıklılık, elektrik iletkenliği, anti-statik özelliği ve birçok özelliğe de sahiptirler. Bu yönde 1960’lı yıllardan itibaren yürütülen düzenli ve temel araştırmalar konjuge bağlı oligo- ve polifenoller, onların çeşitli türevlerinin sentezlenmesinde sentez yöntemlerinin ve teknolojisinin hazırlanması ve geniş alanda uygulanmasına neden olmuştur.

Polimerlerin başlıca avantajları, hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı oluşları ve kolay işlenebilirlikleridir. Bu kadar geniş bir alanda kullanılabilen polimerlere geçiş metallere bağlanması sonucu, bu metallere elektronik özelliklerinde meydana gelebilecek değişikliklerin incelenmesi de ilgi çekici olmuştur. Bir atom veya elementin elektronik özellikleri hakkında bilgi edinmenin en basit ve en önemli metotlardan biri $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının ölçülmesidir. X-ışını spektroskopisinde, elementlere ait karakteristik X-ışını şiddet oranları deneysel ve teorik olarak yaygın bir şekilde çalışılmıştır(Hansen, 1970). Yapılan bu çalışmaların çoğunda, elementin farklı kimyasal bileşikler için bulunan değerler, serbest atomlara ait teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiş ve kimyasal

etkiler dikkate alınmamıştır. Karakteristik X-ışını şiddet oranları, değerlik durumundaki atomların bağ ve konfigürasyonlarındaki değişimlere göre, elementin kimyasal durumundan etkilenmektedirler (Chang, ve ark. 1993). X-ışını yayınlama spektrumları, X-ışını yayınlayıcı atomun bileşiminde bulunan farklı ligandlarla etkilenmektedir. Bu değişimler kimyasal etkiler olarak yorumlanmaktadır.

1.1. Polimerler

Polimer, monomer denilen küçük moleküllerin birbirine kovalent bağ ile bağlanarak oluşturdukları makromoleküler bileşiklerdir. İnsanların el ele tutuşmasıyla oluşan zincire benzetilebilirler. Canlıların yaşam sürecinde önemli rol oynayan pek çok organik polimer olduğu gibi, doğada da pek çok inorganik polimer bulunur. Ayrıca laboratuarlarda çeşitli yöntemler kullanılarak çok sayıda yapay polimer üretilmiştir. Laboratuarlarda üretilen bu yapay polimerler günümüzde birçok sanayi ürününün üretilmesinde kullanılır.

Polimer kimyasının kısa tarihine baktığımızda kıvıllı dereliler başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu ile ayaklarını kapladıktan sonra havadaki oksijenin etkisi ile bazı noktalardan bu moleküller birbirlerine bağlanırlardı. Bu bağlanmalar nedeniyle artık moleküller birbirlerinden kolayca ayrılamazlar, sıvıdan katı duruma geçilirdi. Fakat bu katı biraz özeldir. Bu katı yapı içerisindeki küçük moleküller hareket edebilirler ve tüm yapıda hareketlidir. Yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle kısmen katı kısmen sıvı gibi davranır. Bu madde kauçuk olarak adlandırılır. Çinlilerin 1400'lü yıllarda yaptıkları, balmumuna daldırılmış kumaştan şemsiye, daha sonra "Direkt Kaplama" olarak isimlendirilecek işlemin tarihteki ilk uygulamasıydı. Kumaşın tamamıyla farklı bir malzemeye kaplanarak (birleştirilerek) işlevini daha iyiye götürme fikri böyle oluşmuştur. Bugün kullandığımız PVC (Polivinilklorür) ve PU (Poliüretan) gibi polimerlerin atası 1839 yılında Goodyear tarafından üretildi. Goodyear, kükürtle volkanize edilmiş kauçuk olan Libonit'i üretti. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuyunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etti. Goodyear'ın bu buluşu halen üretimdedir. Fakat o yıllarda henüz polimer kavramı ortaya atılmamıştı. Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü, 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdi. 1900'lü yıllarda İtalya'da Direkt Kaplama işlemiyle mezure üretildi. Takip eden yıllarda 1. Dünya savaşı esnasında Almanlar ilk U-Boat modelini ürettiler. Ancak dış etkenlere karşı son derece dayanıksızdı. Polimerik maddelerin yapısının esas olarak aydınlanması ilk defa Alman bilim adamı Staudinger'in 1920-1930 yılları arasında

molekül ağırlığı üzerinde yaptığı çalışmalarla olmuştur ve buna "makro molekül" hipotezi adını vermiştir. Bu çalışmalardan sonra polimer kimyasında gelişmeler hızlanmış ve çalışmalar günümüze değin sürekli artmıştır. Polimerlerin yapısının incelenmesinde, 1960'lardan sonra NMR'ın, 1980'de katı hal NMR'ının ve FT-IR'ın, daha sonraları Raman spektroskopisi ve yüzey analiz tekniklerinin kullanılmasıyla polimer molekülünün yapısının ayrıntılı bir şekilde açıklanması mümkün olmuştur. Dünyada yapay polimer üretimi 1978 yılında yaklaşık 60 milyon ton iken 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim, 140 milyon ton civarına ulaşmıştır. Günümüzde ise çeşitli polimer maddelerinin yapısının ve özelliklerinin iyice araştırılması sonucu plastik endüstrisi oldukça gelişmiş ve hemen hemen her türlü ihtiyaca cevap verir duruma gelmiştir.

1.2. X-ışınları

1.2.1. X-ışınlarının tanımı ve özellikleri

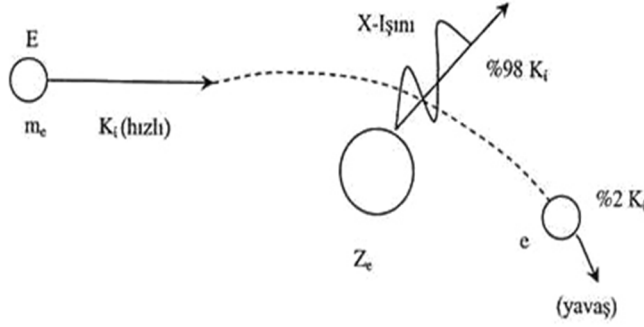
X-ışınları elektromanyetik spektrumda ultraviyole ışık ile gama ışınları arasında yer alır. X-ışınları dalga boylarına göre; dalga boyu $\lambda < 0,1 \text{ \AA}$ ise çok sert, $\lambda = 0,1-1 \text{ \AA}$ ise sert, $\lambda = 1-10 \text{ \AA}$ ise yumuşak, $\lambda > 10 \text{ \AA}$ ise çok yumuşak olarak isimlendirilir. Sürekli X-ışınlarının en genel kaynağı bir metal atomu bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. X-ışınları çekirdek içinde değil, elektronlar seviyesinde meydana gelen bir kısım hadiselerin ürünüdür (Şahin, 1989). Elektromanyetik ışımadan dolayı X-ışınları çift karakterlidir. Dalga ve tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik, Compton saçılma, gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özelliklerini, polarizasyon ve koharent saçılma ise dalga özelliklerini gösterir (Bertin, 1975). X-ışınları kaynaktan çıkarak sapmadan yayılırlar. Elektrik ve manyetik alanların etkisi ile saptırılamazlar. X-ışınlarının bu davranışı, yüklü tanecik olmadıklarını gösterir. Yüksüz taneciklerden oluşan elektromanyetik radyasyona 'foton' denilir (Semat, 1967).

1.2.2. X-ışınlarının oluşumu

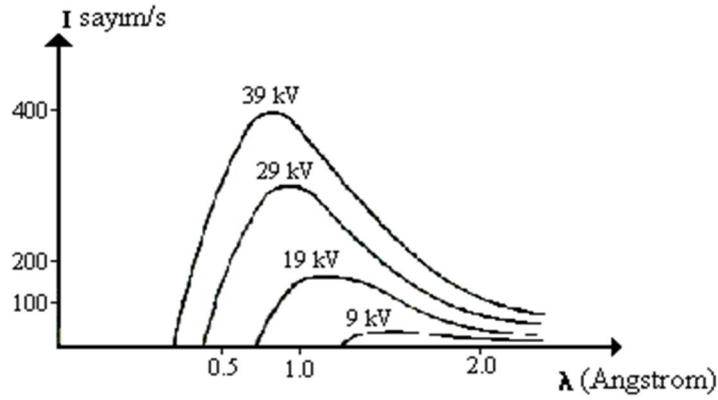
1.2.2.1. Sürekli X-ışınları

Hedefe gelen yüksek hızlı elektron, atomun çekirdeğine yaklaşırken elektronun negatif yükü ile çekirdeğin pozitif yükü etkileşir ve çekirdeğe doğru bir sapma olur. Sapan elektronun hızı dolayısı ile enerjisi azalır. Bu enerji azalması sürekli X-ışını (bremsstrahlung) olarak ortaya çıkar. Bu ışınlar sürekli denmesinin sebebi ise enerji spektrumlarının sürekli olmasındandır. Yani, sürekli X-ışınlarının enerji aralığı, hemen

hemen, sıfırla yüksek hızlı elektronun maksimum enerjisi arasındadır. Sürekli X-ışınlarının enerjisi üç faktöre bağlıdır. Bunlar; yüksek hızlı elektronun enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklık çekim kuvveti, artan uzaklıkla azalır (Aygün ve Zengin, 1993). Şekil 1.1'de sürekli X-ışınlarının oluşumu verilmiştir. Şekil 1.2'de ise sürekli X-ışınlarının dalga boylarının şiddete göre değişimi gösterilmiştir.



Şekil 1.1. X-ışınlarının oluşumu (Aygün ve Zengin, 1993)



Şekil 1.2. Sürekli X-ışınları (Gündüz, 1995)

Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışımaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli X-ışınlarına beyaz X-ışınları denilir. Sürekli X-ışınlarının klasik elektromanyetik teoriye göre açıklanması ise ivmeli hareket eden yükler elektromanyetik ışımada bulunurlar şeklindedir. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu elektronların enerjilerinin %1'i sürekli X-ışınlarının oluşmasına yol açar. Hedefe (bir X-ışını tüpünde anot hedef numunesidir) çarpan elektronlardan çok az bir kısmının enerjilerinin tamamı soğurulur şeklindedir. Soğurulan enerji karakteristik X-ışını olarak yayımlanır. Bu elektronlar maksimum frekanslı veya minimum dalga boylu

ışımaları sebep olurlar. Bunun dışında, enerjisi kademeli olarak X-ışınlarına dönüşenler de sürekli spektrumun diğer dalga boyu ve frekanslarının oluşumuna yol açar (Aygün ve Zengin, 1993).

Kuantum teorisinde, bir X-ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen, λ_{\min} kısa dalga boyu sınırıyla karakterize edilir;

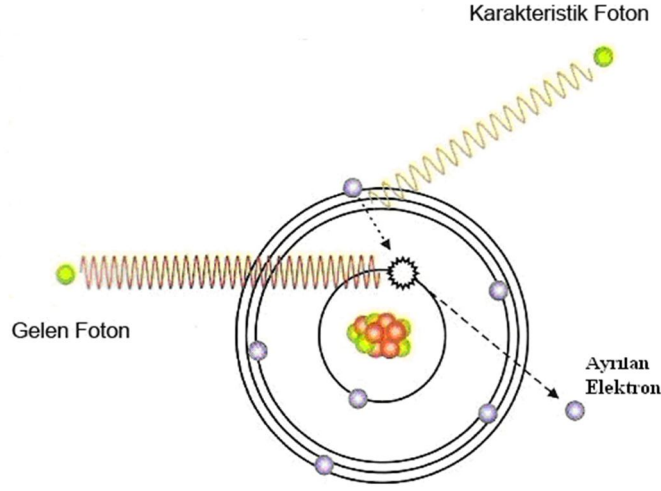
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (1.1)$$

burada h Planck sabiti ($6.62 \cdot 10^{-27}$ erg. s.), c ışık hızı, e elektronun yükü ve V_0 ise tüpe uygulanan potansiyeldir. Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir.

1. Kısa dalga boyu limiti λ_{\min} altında dalga boyu gözlenemez,
2. Maksimum şiddetin dalga boyu λ_{\max} yaklaşık olarak $\lambda_{\min} / 2$ 'dir.
3. Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası (Z) ile orantılıdır (Aygün ve Zengin, 1993).

1.2.2.2. Karakteristik X-ışınları

Hedefe gelen yüksek hızlı elektron yörüngede bulunan bir elektronla çarpışabilir. Bu çarpışma sonucunda yüksek hızlı elektrondan yörünge elektronuna uyarılma enerjisi aktarılır. Yörünge elektronuna aktarılan bu uyarılma enerjisi ya elektronu atomdan dışarı atacak ya da bulunduğu yörüngeden bir üst yörüngeye çıkaracaktır. Her iki durumda da yüksek hızlı elektron, enerjisinin bir kısmını orbital elektronuna verir. Orbital elektronu aldığı bu fazla enerjiyi X-radyasyonu olarak verir. Bu şekilde iki elektronun çarpışmasından meydana gelen radyasyona karakteristik radyasyon adı verilir. Bu ad orbitalin karakteristik enerji seviyelerinden gelmektedir. Şekil 1.3'de karakteristik X-ışınlarının üretimi verilmiştir.



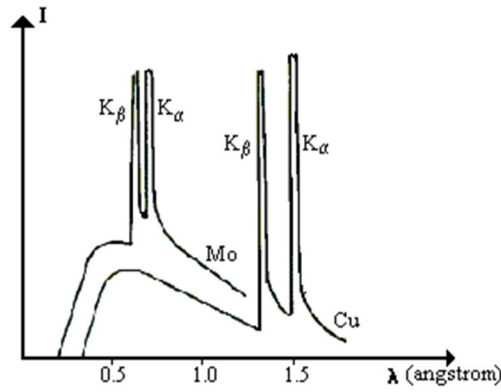
Şekil 1.3. Karakteristik X-ışını oluşumu (Brouwer, 2003)

Bir orbital elektronu atomdan çıkarsa yerinde bir boşluk kalacaktır. Bu boşluğu doldurmak için daha üst yörüngelerde bulunan bir elektron buraya geçer. Bu hareketlilik atomik denge için gereklidir. Çekirdekten daha uzaktaki orbitallerde bulunan elektronlar daha büyük enerjiye sahiptirler. Bu yüzden üst yörüngeden alt yörüngeye geçen bir elektron, aradaki enerji farkını elektromanyetik dalga yani X-ışını olarak verir. Genel olarak, orbital elektronlarının enerjileri yüksek hızlı elektrona göre oldukça düşüktür. Bu yüzden meydana gelen X-ışınlarının enerjileri orbital elektronlarının enerjilerini yansıtırlar, yani enerjileri düşüktür ve X-ışınları olan her yerde karakteristik X-ışınları vardır (Şahin, 1989).

Diğer yandan, eğer elektron atomdan dışarı çıkamazsa sadece geçici olarak orbitalini değiştirecektir. Bunun nedeni bombardıman elektronunun enerjisinin orbital elektronunu atomdan tamamen atacak kadar olmamasıdır. Bu durumda elektron, enerjiye bağlı olarak üst yörüngelerden birine geçer ve yerinde bir boşluk bırakır. Bu boşluk bir üst seviyedeki elektron tarafından doldurulmalıdır. Fakat bu durumda fazla enerji elektromanyetik dalga, yani X-ışını olarak verilmelidir. Karakteristik X-ışınlarının enerjisi bombardıman elektronunun enerjisi ile tayin edilmez. Karakteristik X-ışınlarının enerjisi, bir orbital elektronunun bir yörüngede bulunan boşluğu doldururken verdiği enerjidir.

Herhangi bir yolla bir atomdan elektron sökülürse veya daha üst enerji seviyelerine çıkarılırsa atom uyarılmış olur. Bu uyarma genellikle, hızlandırılmış elektronlarla, X-ışını tüpünden yayınlanan X-ışınları ile radyoizotop kaynaktan yayınlanan fotonlarla, proton, nötron ve α parçacıklarıyla, sekonder X-ışınları ile gerçekleştirilir. Bu yöntemlerden biriyle atomun herhangi bir tabakasından sökülen elektronun yerine çok kısa bir zaman içerisinde

(10^{-8} ~ 10^{-9} sn. arasında) üst tabakalardan bir elektron geçişi olur. Bu geçiş sırasında bir foton yayımlanır. İç tabakalar arasındaki elektron geçişinden yayımlanan bu fotona, o elementin karakteristik X-ışını fotonu denilir. Şekil 1.4'te K tabakasına ait karakteristik X-ışını grafiği verilmiştir. Bu ışınlar ile optik ışınlar arasındaki en önemli fark; optik spektrumda görünür bölgededir. Örneğin 5000 Å dalga boylu çizgiyi oluşturan foton enerjisi 2.48 eV iken X-ışınları spektrumunda, 1Å dalga boylu bir fotonun enerjisi, bundan yaklaşık olarak beş bin kez daha büyük olup 1.24×10^4 eV'dur. Bunun sonucu olarak da çekirdeğe en uzak değerlik (valans) elektronlarının uyarılmış oldukları düzeylerden daha alttaki enerji düzeylerine geçmeleriyle oluşan optik ışınlarının aksine, karakteristik X-ışınları madde içindeki bir elementin herhangi bir atomun elektronlarının uyarılması sonucunda oluşan, elektron geçişleri çekirdeğe en yakın enerji düzeyleri arasında olmaktadır. Mesela K kabuğunda meydana gelen bir boşluğun diğer üst tabakalardaki elektronlardan biri tarafından doldurulması sırasında meydana gelmektedir (Şahin, 1989).



Şekil 1.4. Bazı elementlerin karakteristik K X-ışınları (Gündüz, 1995)

Yayınlanan tüm X-ışını fotonlarının enerjileri elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı ile orantılı olduğundan verilen bir elementten elde edilen çizgiler o elementi karakterize ederler. Karakteristik X-ışını fotonlarının dalga boyu ile uyarılan elementin Z atom numarası arasındaki ilişki;

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma) \quad (1.2)$$

şeklindedir ve bu ilişkiye “Moseley” kanunu denir. Burada K her bir spektral seri için farklı değerler alan bir sabittir. σ perdeleme sabitidir ve atomdaki diğer elektronlardan dolayı meydana gelen itme için bir düzeltme katsayısıdır. λ ise X-ışını fotonunun dalga boyudur (Jenkins, 1986).

Bir foton tarafından atomun K seviyesi uyarılırsa, K tabakasında oluşan boşluk atomun üst L, M, N,..... tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulabilir. Bu boşluk L tabakasındaki elektronlarla doldurulursa meydana gelen karakteristik X-ışını $K\alpha$, diğer üst tabakalar tarafından doldurulursa $K\beta$ karakteristik fotonları ortaya çıkar. Bu fotonların saçılmasıyla K karakteristik çizgileri elde edilir. L ve M karakteristik çizgileri de benzer şekilde elde edilir (Şahin, 1989). K X-ışınları, K tabakasındaki boşlukların daha üst seviyede bulunan kabuklardaki elektronlar tarafından doldurulmasıyla oluşur. K spektrumu basit bir yapıya sahiptir ve genellikle çok yüksek atom numaralı elementler için oluşan ekstra iki çift çizgiden meydana gelir. L X-ışınları, üst seviyede bulunan elektronların L tabakalarındaki boşlukları doldurmak için bu boşluklara geçişlerine takiben 10^{-8} s'de oluşur. Üç alt tabakaya sahip olan L tabakası ile alt tabakası bulunmayan K kabuğu karşılaştırıldığında, seçim kuralları ile kabul edilen L geçişlerinin sayısı K'dan çok daha fazla olacaktır. Bu yüzden L spektrumu K spektrumundan çok daha karmaşıktır ve yüksek atom numaralı elementlerde, 20 ile 30 arasında diyagram çizgileri gözlemek mümkündür. K serilerindeki gibi, önemli sayıda yasak geçişler ve karakteristik çizgiler gözlenebilir. Fakat birincil foton etkisinden sadece çift iyonlaşma ile oluşan çizgiler ve başlıca foto-iyonlaşmadan oluşan L serisi çizgileri K serisine benzemez (Siegbahn, 1967). K ve L tabakalarına kıyasla beklenildiği gibi, beş alt tabakaya sahip M X-ışınları K ve hatta üç alt tabakaya sahip L X-ışınlarından daha karmaşık ve daha kararsızdır. Buna ilaveten diğer tabakalara göre daha fazla geçişler içeren yüksek numaralı tabakalardır. Hatta yayınlama spektrumunda öz-soğurmaya neden olduğu önemli değişiklikler bulunur. Birçok analitik X-ışını spektrometrelerinin ölçülebilen dalga boyu bölgesi sadece yaklaşık 20 Å kadar uzatılabildiği için M X-ışımına çok az sıklıkta rastlanır ve sadece 3 Å'dan büyük vakumlu ortamda görülebilir. Buna rağmen atom numarası $Z > 57$ olan elementlere yaklaşıldığında güçlü M çizgilerine rastlanır. M çizgilerinin büyük çoğunluğu, M yayınlama spektrumları geçiş durumlarına göre adlandırılmıştır. Bir elementin L spektrumu ile farklı bir elementin M spektrumu arasında birtakım benzerlikler gözlenmektedir. Her iki tayf yüksek enerji kıyasındaki zayıf çizgilerle yayılan oldukça güçlü bir β ve güçlü bir α ile temsil edilir (Jenkins, 1986).

Seçim Kuralları: Karakteristik X-ışınları tayfinin oluşmasına neden olan geçişler, tesadüfi olmayıp elektronik dipol seçim kaidelerine göre sınırlanmıştır.

$$\Delta n \neq 0 \quad (1.3)$$

$$\Delta l = \pm 1 \text{ ve ya } \Delta j = 0 \quad (1.4)$$

bunların dışındaki geçişler yasak geçişlerdir.

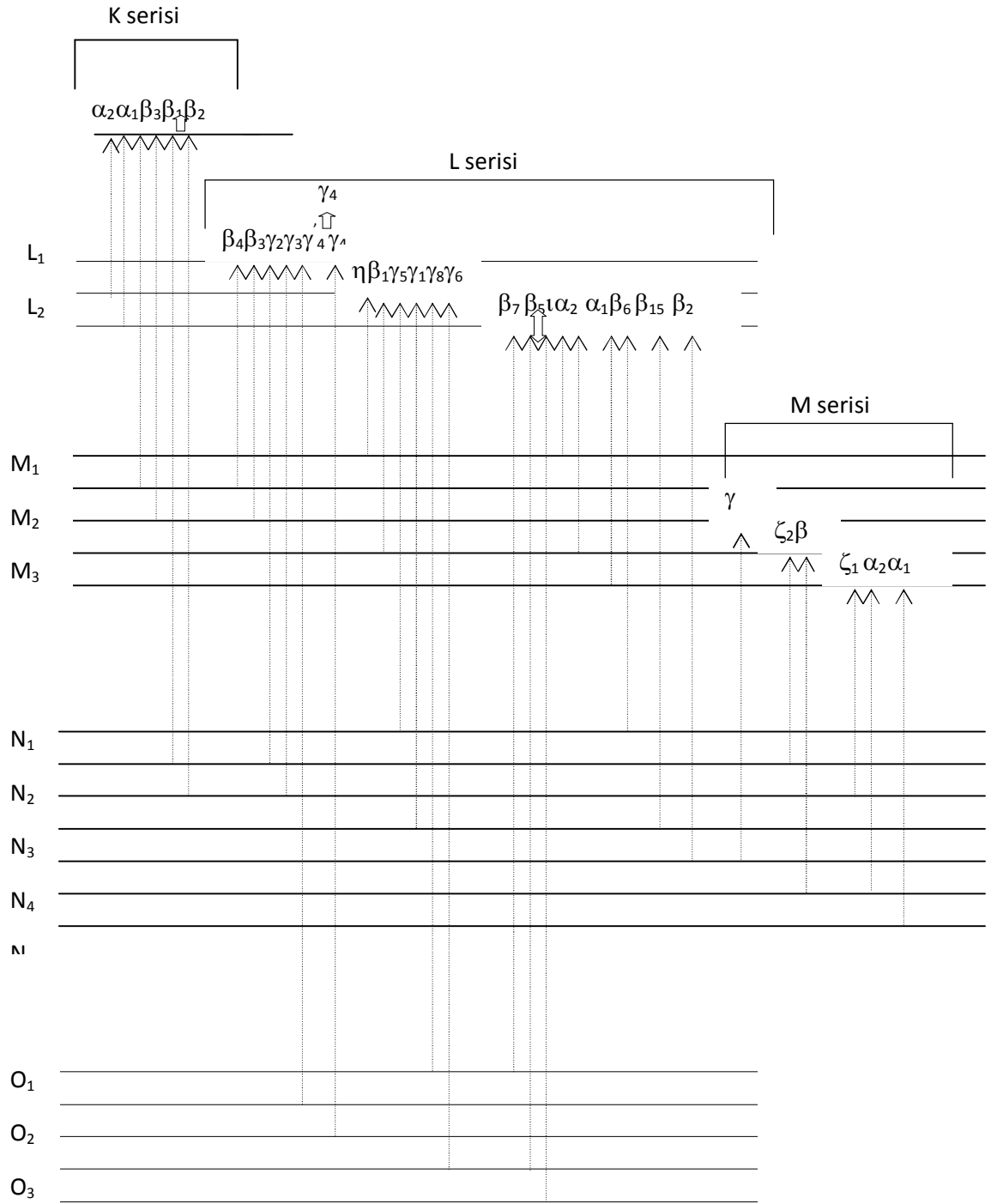
1.2.3. X-ışını enerji seviyeleri

Bir atomun herhangi bir alt kabuğundan bir elektron sökülerek uyarıldığında, oluşan boşluklar, daha yüksek tabakalardaki elektronlar tarafından 10^{-8} sn içerisinde seçim kurallarına göre doldurulur. Eğer doldurulan tabaka K tabakası ise bu ışınlar K X-ışınları adını alırken, L tabakasında meydana getirilen bir boşluk daha üst tabaka elektronu tarafından doldurulmuş ise L X-ışınları adını alır. K'da meydana gelen boşluğu L tabakası elektronu doldurmuş ise $K\alpha$, M tabakası elektronu tarafından doldurulmuş ise $K\beta$ olarak adlandırılır (Şahin, 1989).

Eğer doldurulan tabaka M tabakası ise bu ışınlar M X-ışınları adını alır. M tabakasına geçişler N ve O tabakalarından olur ve $M\gamma$, $M\zeta_1, M\zeta_2$, $M\beta$, $M\alpha_1$, $M\alpha_2$ ve Mm gibi adlarla ifade edilirler (Siegbahn, 1974). Bu geçişlerle ilgili Siegbahn gösterimleri Çizelge 1.1'de verilmiştir. Bu geçişlerden meydana gelen X-ışını enerji seviyelerinin geçiş diyagramı ise Şekil 1.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. X-ışını Diyagram Çizgilerinin Siegbahn Gösterimleri (Siegbahn, 1974)

Karakteristik K X—ışınları	Karakteristik L X—ışınları
$K\alpha_1 = K - L_3 \quad (L_3 \rightarrow K)$	$L\alpha = L\alpha_1 + L\alpha_2$
$K\alpha_2 = K - L_2$	$L\beta_1 = L_2 - M_4$
$K\alpha = K\alpha_1 + K\alpha_2$	$L\beta_{2,15} = (L_3 - N_5) + (L_3 - N_4)$
$K\beta_1 = K - M_3$	$L\beta_3 = L_1 - M_3$
$K\beta_2 = K - N_3 + (K - N_2)$	$L\beta_4 = L_1 - M_2$
$K\beta_3 = K - M_2$	$L\beta_5 = (L_3 - O_4) + (L_3 - O_5)$
$K\beta_4 = (K - N_4) + (K - N_5)$	$L\beta_6 = L_3 - N_1$
$K\gamma_5 = (K - M_4) + (K - M_5)$	$L\beta_7 = L_3 - O_1$
$K\beta_{1'} = K\beta_1 + K\beta_2 + K\beta_5$	$L\beta_{7'} = L_3 - O_{VI,VII}$
$K\beta_{2'} = K\beta_2 + K\beta_4 + \text{Daha Yüksek}$	$L\gamma_1 = L_2 - N_4$
Seviyelerden Geçişler	$L_1 = L_3 - M_1$
$K\beta = K\beta_1 + K\beta_2 + K\beta_3 + K\beta_4 + K\beta_5 + \dots$	$L\gamma_2 = L_1 - N_2$
$L\alpha_1 = L_3 - M_5$	$L\gamma_3 = L_1 - N_3$
$L\alpha_2 = L_3 - M_4$	$L\eta = L_2 - M_1$

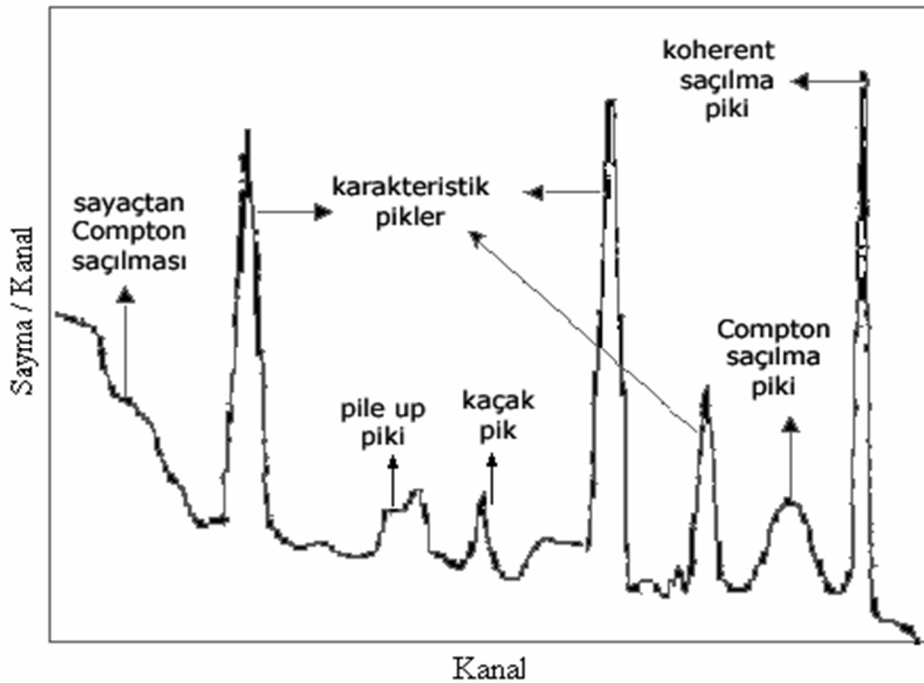


Şekil 1.5. X-ışını enerji seviyeleri diyagramı (Van Grieken ve Markowicz, 1992)

1.2.4. X-ışınları spektrumları

X-ışını spektrometresi ile elde edilen spektrumlar piklerden ibarettir. Şekil 1.6'da X-ışınları spektrumları gösterilmiştir. Bu spektrum, incelenen numunenin elementlerinden gelen karakteristik pikler haricinde farklı pikler de içerir. Bunlar:

- Karakteristik X-ışını pikleri
- Koherent saçılma pikleri
- İnkohherent saçılmadan kaynaklanan Compton pikleri
- Kaçak pikler
- Üst üste binme pikleridir (Landis ve ark., 1972).



Şekil 1.6. X-ışınları spektrumları (Söğüt, 2000)

Karakteristik X-ışınları pikleri: İncelenen numunenin elementlerinden gelen $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\gamma$, $M\zeta_1$, $M\zeta_2$, $M\beta$...v.b. piklerdir. Bu pikler ayrıca, elementlerin içeriği hakkında bilgi verip, onların tespiti için kullanılır (Söğüt, 2000).

Koherent Saçılma piki: Kaynaktan numuneye gelen birincil gama ışınlarının, numune içerisinde atomlardan, enerjisini kaybetmeden saçılması sonucu, detektörde sayılmaları ile oluşan piklerdir (Söğüt, 2000).

Compton Piki: Kaynaktan numuneye gelen birincil gama ışınlarının, numune içerisinde inkohherent saçılmaya uğradıkları zaman enerjilerinin bir kısmını kaybetmeleri ve

detektörde sayılmaları ile bu pikler oluşur. Enerji kaybı yüzünden Compton piki, koherent pikinden daha düşük enerji bölgesinde oluşur. İnkoherent saçılma birden fazla olduğu gibi, detektör içerisinde de inkoherent saçılma olabilir. Birincil gama ışınlarının enerjisinin artmasıyla Compton ve koherent pikleri arasındaki enerji farkı da artar. Bu da numune elementlerinin atom numaralarının küçülmesinin, Compton ve koherent pikleri arasındaki enerji farkını büyüttüğünü gösterir (Söğüt, 2000).

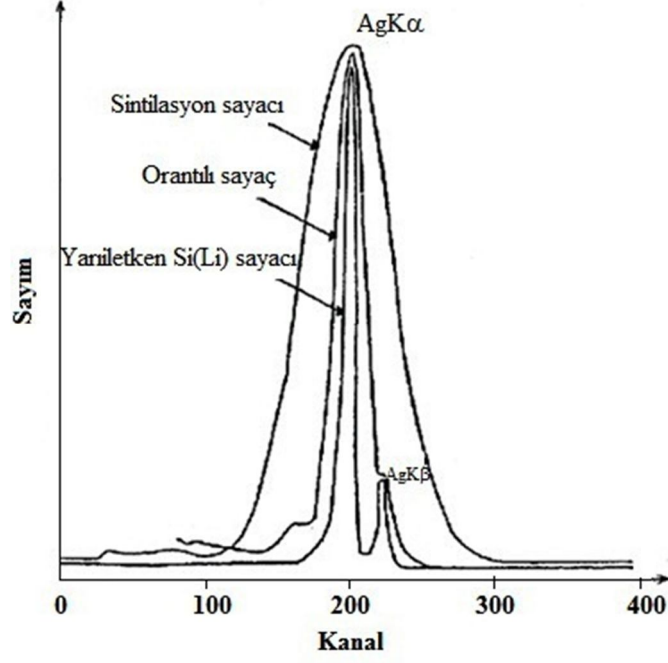
Kaçak pikler: İncelenen numunedan salınan, karakteristik X-ışınları fotonları detektöre ulaştıklarında, detektör atomlarının birinden elektronunu sökerek elektron çifti oluşturur. Bu sırada, numunedan sayılan karakteristik X-ışınları, detektöre ulaşamayıp, bir etkileşme yapmadığı zaman, detektördeki fotonlar gerçek enerjisinden daha az enerji ile sayılırlar. Böylelikle düşük enerji bölgesinde pikler meydana gelir. Bu piklere kaçak pikler denilir (Söğüt, 2000).

Üst üste binme pikleri: Dedektöre aynı anda gelen iki veya daha fazla karakteristik X-ışını fotonunun, bir tek foton gibi sayılması sonucu oluşan piklerdir. Ayrıca, X-ışınları spektrumunda, bu piklerden başka kolimatör maddesinden yayımlanan karakteristik X-ışınları pikleri de meydana gelir (Söğüt, 2000).

X-ışını Spektrumunun Avantajları: Optiksel spektrumunun tersine X-ışını spektrumu basit ve düzensizdir. Seçim kuralları birçok elektron geçişini içerir ve izinli geçişlerin çoğu önemli sayılabilecek kadar zayıf çizgilerle sonuçlanır. Genellikle her element optik çizgilerinden daha zayıf X-ışını çizgilerine sahiptir. Ancak bu zayıf geçişler spektrokimyasal analitin temelini oluşturur. Her element aynı K, L ve M çizgilerini içerir.

1.3. Sayma Sistemleri ve Sayaç Çeşitleri

Karakteristik X-ışınları; sintilasyon, katı hal ve orantılı sayaçlar gibi sayaçlarla sayılırlar. Bu sayaçların ayırma gücü (rezülasyonu) birbirinden farklıdır. Katı hal sayaçları, ayırma gücü en iyi ve elektron-boşluk çifti meydana getirmek için gerekli en düşük enerjili sayaçlardır. Bu sayaçlar aynı zamanda verimi en büyük olan ve en yaygın kullanılan sayaçlardır. Detektör kendisine gelen foton enerjisinin tamamını, bu enerji ile doğru orantılı olan elektrik pulsuna dönüştürülürler. Şekil 1.7'de bazı dedektörlerin ayırma güçleri grafik halinde verilmiştir (Bertin, 1975).

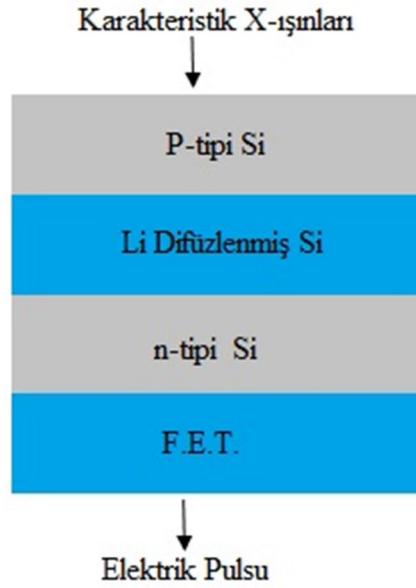


Şekil 1.7. Bazı detektörlerin ayırma güçleri (Bertin, 1975)

1.3.1. Yarı iletken detektörler

X-ışınları spektrum çizgilerinin sayılması değişik araştırma alanları için çok önemlidir. X-ışınları sayılmasında farklı detektör tipleri kullanılmaktadır. Detektör seçiminde; detektör tipi, duyarlı olduğu enerji bölgesi, ayırma gücü (rezölasyon) gibi faktörlere dikkat edilmelidir. Karakteristik X-ışınlarının enerjilerinin birbirine yakın ve genel olarak düşük enerji bölgesinde olmalarından dolayı bu enerji bölgesinde detektör verimliliği ve ayırma gücü en iyi olan detektörler yarı iletken detektörlerdir (Bertin, 1975).

Bir silisyum ya da germanyumdan oluşmuş lityum dirift edilmiş detektör pozitif ve negatif (p ve n tipi) arasında sıkıştırılmış intiristik bir bölgeden oluşmuş tekli bir kristaldir. Bu p-i-n tipi diyottur. Düzenlenmiş bölge içersinde, p tipi silikon ya da germanyum difuze edilmesiyle oluşur. Detektör yüzeyi üzerindeki p tipi aktif değildir. Yani sayıma katkısı yoktur ve bu nedenle ölü tabak olarak adlandırılır. Şekil 1.8'de Si(Li) dedektörünün şematik gösterimi verilmiştir. Detektörün en önemli iki özelliği detektör alanı ve kalınlığıdır. Geometrik verimlilik katı alanın azaltılmasıyla artar ancak alanın artmasıyla rezölasyon azalır ve kalınlıkla soğurma verimi artar (Bowman ve ark., 1966).



Şekil 1.8. Si(Li) detektörünün şematik gösterimi

Elektrotlar Au ile kaplanmış 200 Å kalınlığındadır. ≥ 10 μm kalınlığında berilyum pencereyle detektör çarpmalara ve darbelere karşı koruma altındadır. Detektör -196 °C sıvı nitrojen sıcaklığında tutularak en uygun rezülasyonu sağlanır ve gürültü azaltılır. Ayrıca oda sıcaklığında lityum buharlaştığı için (çünkü lityum oldukça yüksek difüzyon oranına sahiptir) sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Bu detektör çalışırken ve çalışmazken değişmeyen bir durumdur. Ayrıca yarı iletken teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak sıvı azot sıcaklığına ihtiyaç duymayan Si(Li) detektörler geliştirilmiştir ve bunlar oda sıcaklığında çalışabilir ve kullanırken soğutulmaları gerekmez. Ancak vakum uygulaması her zaman gereklidir. Çünkü uzun dalga boylu uygulamaları yapmak, detektör üzerinde nem yoğunlaşmasını azaltmak ve puls üretiminde puls detektör gürültüsünün dışında tutmak için vakum uygulaması yapılmalıdır (Söğüt,1994).

Detektörde oluşan yükleri toplamak için, 300–900 V ters voltaj uygulanır; elektrik alanın sonucunda elektron-boşluk serbest yükleri bölgeden boşaltılır, elektron ve boşluklar sırasıyla p ve n tipi bölgede toplanır. Bu boşaltılan bölge detektörün hassas ışımaya hacmini oluşturur ve alan 30–100 mm^2 alan ve 2–5 mm derinliğe sahiptir. Sonunda bir foton detektörün hassas bölgesine girdiğinde fotoelektrik soğurma başlar ve foton enerjisini bitirinceye kadar elektron-boşluk çiftleri oluşturur. Si(Li) detektörde bir elektron boşluk çifti oluşturmak için gerekli enerji 3.8 eV'tur. Bu değer Ge(Li) detektörde 2.96 eV'tur.

Uygulanan ters potansiyel elektron hole çiftlerini toplar ve toplam biriktirilen Q yükü X-ışını fotonunun E enerjisi ile orantılıdır. Bu aşağıdaki gibi tanımlanır (Küçükönder,1992).

$$Q = \frac{E_x}{3.8} * 1.6 * 10^{-19} \text{ Coulomp} \quad (1.5)$$

Bu detektörlerde iç yükseltme eksikliği nedeniyle düşük gürültülü yüksek kazanç yük hassasiyetli ön yükseltici toplam biriktirilen yükü akım pulsuna katmak için gereklidir. Bu fonksiyon için bir alan etkili transistor (FET) kullanılır ve bu gürültü seviyesini azaltmak ve detektörün gerçek bir parçası olması için sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Akım pulsu sonradan yükseltilir ön yükseltici kısmına ek olarak potansiyel pulsuna dönüştürülür (Bertin, 1975). Silisyumun 3 mm tabakası 30 kV'da yüklü fotonların %50'sini soğurur. Ancak fotoelektrik soğurma foton enerjisinin artmasıyla hızlı bir şekilde azalır. Si(Li) detektörlerinin bir avantajı kaçak piklerin az olmasıdır. Bunun nedeni, düşük flüoresans veriminin Si detektörlerin kullanım alanı dışında olmasıdır. Bunlardan ilki Compton kaçak pikidir. Enerji ayırmalı spektrometrelerde kaynak-numune-detektör düzenlenmesi X-ışını tüpünden birincil X-ışınlarının, ikincil hedef ya da radyoizotop kaynaktan detektöre saçıcılar için uygundur. Genellikle numune düşük atom numaralı bir destekleyici ile desteklenir ve numune detektör mesafesi küçüktür. Şayet birincil X-ışınları genellikle spektral çizgileri oluşturuyorsa azaltılmış ya da azaltılmamış saçılan birincil X-ışınları Si(Li) detektör çıkışında puls dağılımı verir. Bununla beraber, genellikle Compton saçılması olmak üzere kendileri de detektörden saçılır. Sonuç olarak yayılmış geniş bir temel sayma spektrumunun düşük enerjili bölgesinde görünür ki buna Compton-kaçak pik sürekliliği denir. Ancak az veya çok yüksek enerjili bölgenin kenarında da Compton kaçak kenarı iyi tanımlanmalıdır.

Diğer bir kaçak pik ise detektör üzerine gelen X-ışınları Si'nin K X-ışınlarını uyarabilir ve ölü tabakada soğrulursa oluşur. Si'nin K X-ışınlarını uyarabilecek gelen X-ışınları için ($\lambda < \lambda_{Si}$, 6,74 Å', $E_x > V_{Si}$, 1,84 keV). Kaçak pik şiddeti dalga boyunun artmasıyla artar (Söğüt, 2000).

1.3.1.1. Yarı iletken Si(Li) detektörünün avantajları

Lityum drift edilmiş silisyum detektörlerinin altı temel avantajı vardır (Bertin, 1975).

1. Enerji dönüşümü çok yeterlidir. Bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için sırasıyla Si'de 3.8 eV ve Ge'de 2.9 eV gereklidir. Bu gaz detektörleri (NbI sintilasyon

- detektörü) ile karşılaştırıldığında bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için 20-26 eV gereklidir.
2. Puls yükseklik dağılımının FWHM'mumu 6–8 keV foton enerjisinde 130 eV kadar küçüktür. Peş peşe gele atom numaraları için aynı serinin spektral çizgileri çözülebilir.
 3. Detektör şayet uygun kalınlıktaysa (~3 mm) kullanışlı spektral bölgenin çoğu üzerinde %100 kuantum (sayma) verimine sahiptir.
 4. Si(Li) detektörü yaklaşık 10000 sayma/s'nin üzerindeki şiddetlerde puls yükseklik kayması ve genişlemelerden bağımsızdır.
 5. Yarı iletken detektörler genellikle Ge(Li) sıradan kristal spektrometrelerle yapılandan daha yüksek verim ve rezülasyonla en ağır elementlerin K çizgilerinin ölçülmesini sağlar.
 6. Geometrik verim yani biriktirilen yayınlanmış X-ışınlarının kesri detektör hacmi ile artar oysa hacimle rezülasyon azalır. Örneğin 5,9 keV (M K X-ışını) de 300 mm² ve 10 mm² Si(Li) detektörleri sırasıyla <350 eV ve <170 eV rezülasyona sahip olurlar. Bu detektörlerin küçük olmasının diğer bir avantajı da geometri oluşumunda kolaylıklar sağlamasıdır.

1.3.1.2. Kısıtlamalar [Si(Li) için]

1. Li'nin yüksek değişkenliği sebebiyle oda sıcaklığında kolayca buharlaşabilmesi ve sürekli sıvı azot sıcaklığında tutulması.
2. Sıvı azot sıcaklığında 6 keV'den küçük enerjiler için gürültü seviyesi bağıl olarak yüksektir. Bu %1 analit konsantrasyonu için, 11'den (sodyum) daha küçük olmayan atom numaralarını detektör uygulamalarını sınırlar.
3. Detektör bağıl düşük şiddetlerde sınırlandırılır. 20000 sayım/s'den daha fazla değil, rezülasyon şiddeti artarken hızla bozular. Detektörler 50000 sayım/s kadar yüksek şiddetlerde kullanılabilir. Bununla beraber bu şiddetlerde dahi düşük konsantrasyonda hazırlanan bir analitten çizgi şiddetinin ölçümü kabul edilebilir. İstatistiksel doğruluk için uzun sayma zamanı gerektirir. Örneğin 5 mg/cm²(alt) sistemdeki numunedeki analitin 50 ng/cm²'si 10 ppm oluşturur ve her analit çizgi fotonu için 10⁵ fotonun toplanması gereklidir. 20000 sayma/s'de %100 için 100 analit çizgi sayımının toplanması 500 s (~8 dakika) alır. Gerçek sayma zamanı elektronik akımlar bir puls oluşturuyorken oluşabilecek ölü zamanlar nedeniyle 2-3 faktör kadar live time (canlı zaman) alabilir. Sonuç olarak, orantılı ya da sintilasyon

sayaçları 10^5 sayma/s kadar yüksek şiddetleri alabilir ve yüksek analit konsantrasyonlarında bu bütün analit X-ışımında tutarlı olabilir.

4. Uzun dalga boylarında rezülasyon (düşük enerjilerde) orantılı sayaca göre mükemmeldir. En iyi ticari Si(Li) detektörleri (~150 eV rezülasyon) 17-28 atom numaralı elementler için (Cl'dan Ni'e kadar) Z-1 elementin $K\beta$ çizgilerinden Z elementin $K\alpha$ çizgilerini ayıramaz ve tipik detektörler Cl'nin altındaki elementlerin $K\alpha$ çizgileri için zayıf rezülasyon vardır. Bunun gibi elementlerde kabul edilebilir benzer şiddetin olması için matematiksel ayırma gerektirir. Si(Li) ve Ge(Li) detektörleri atom numarası 40'dan büyük olan elementlerin K çizgileri ve en ağır elementlerin L çizgileri için bir kristal spektrometrelere göre en yüksek rezülasyona sahiptir.
5. Yüksek rezülasyonlu Si(Li) detektörünün etkin alanı 12,5–30 mm²'dir.
6. Penceresiz Si(Li) detektörleri, atom numarası 6'dan küçük elementlerin K çizgileri için kullanırken, bunun gibi detektörler yüzey kirlenmesine hassas oldukları için, dikkatlice kontrol edilmiş şartlarda kullanılmalıdır (Bertin, 1975).

Günümüzde Si(Li) detektörleri şiddetin düşük olduğu yerlerde dahi birçok uygulama alanı bulunur. Bu uygulamalar; iz ve mikroanaliz, seçilmiş olan analizi elektron araştırma mikroanaliz, taramalı elektron mikroskobu ve sınırlamalı düşük seviye uyarması gerektiren yerlerdeki analizi içerir. Detektörler uyarıcı kaynakların geniş bir aralığına uygulanır düşük güçlü X-ışını tüpleri elektron ışınları radyoizotoplar protonlar ve diğer iyon ışınları ve yüksek güçlü X-ışını tüpüyle ikincil X-ışını hedefleri gibi.

1.4. XRF (X-ışını Flüoresans)

XRF uyarılan bir numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının enerjilerine yada dalga boylarına göre incelenerek, her türlü materyalin, kimyasal bileşenlerini belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Kullanılan materyalin katı, sıvı, gaz veya başka bir halde bulunmasının bir öneminin olmaması XRF'nin en önemli avantajlarından biridir. XRF tekniği, hızlı olması, uygulanmasının kolay olması, hasarsız olması ve numune miktarının az olması gibi son derece önemli özelliklere sahiptir.

1.4.1. XRF spektrometre

Bütün XRF spektrometreleri temel olarak 3 ana bölümden oluşur.

- ✓ Uyarıcı Kaynak

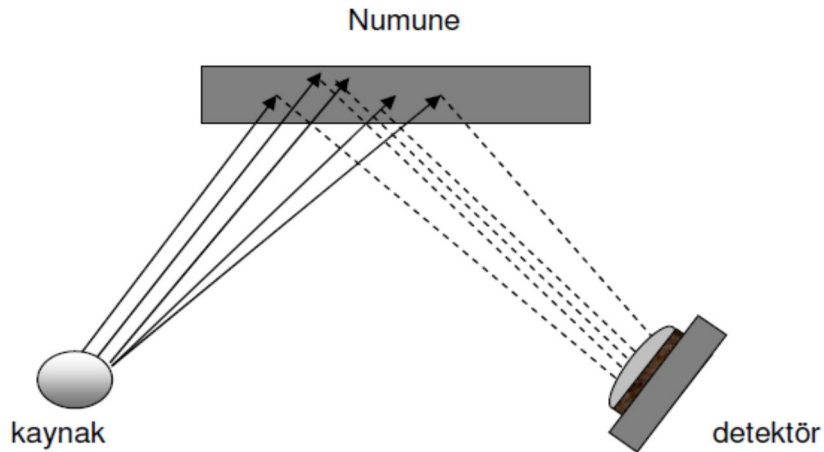
- ✓ Numune
- ✓ Dedektör

Kaynak, numuneyi uyarmak ve karakteristik X-ışınlarının yayınlanması için kullanılır. Numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınları ise dedektör yardımıyla ölçülür. Yukarıda da bahsedildiği gibi, temel özellikleri aynı olmakla beraber, XRF spektrometreleri iki gruba ayrılmaktadır.

- ✓ EDXRF
- ✓ WDXRF

1.4.1.1. EDXRF

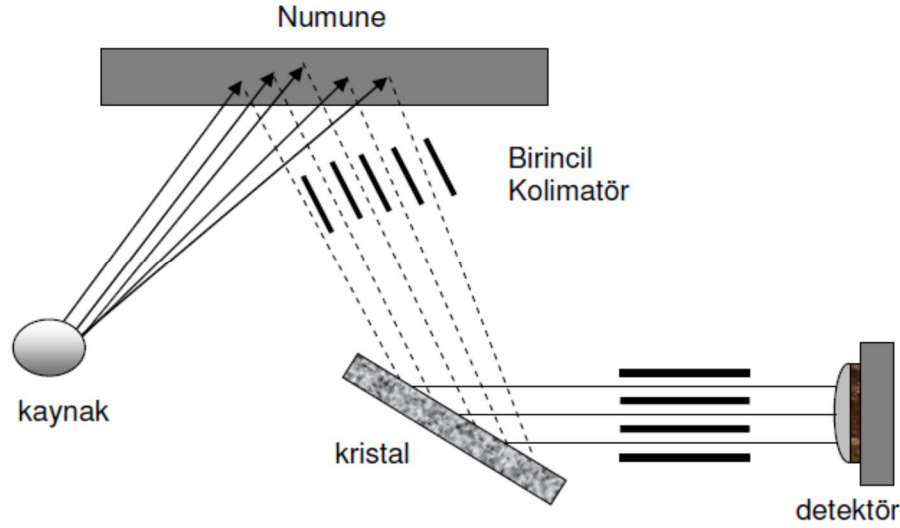
EDXRF spektrometreleri numuneden gelen farklı enerjili karakteristik X-ışınlarını ölçebilen bir dedektöre sahiptir. Dedektör, numune içerisindeki elementlerden yayımlanan karakteristik ışınları ayırma özelliğine sahiptir. Bu olaya enerji dispersiyonu (ayırımı) denir. EDXRF şematik gösterimi Şekil 1.9'da verilmiştir.



Şekil 1.9. EDXRF (Brouwer, 2003)

1.4.1.2. WDXRF

Numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını dalga boyuna göre ölçen bir sistemdir. WDXF'nin temel kısımları EDXRF ile aynıdır. Yani uyarıcı kaynak, numune ve dedektörden oluşur. Fakat ölçüm sisteminde belirgin farklılıklar vardır.



Şekil 1.10. WDXRF(Brouwer, 2003)

WDXRF, gelen karakteristik ışınları dalga boylarına göre ayırabilmek için bir kolimatör seti ve bir kırılma kristali kullanır. Numuneden yayımlanan karakteristik ışınlar kristal üzerine düşürülerek dalga boylarına göre ayrılmaları sağlanır. Kırılan ışınlar farklı doğrultularda yayılacaklarından belirli açılarda yerleştirilen dedektörler, belirli doğrultularda yayımlanan karakteristik ışınların ölçümleri yapılır. WDXRF'nin şematik gösterimi Şekil 1.10'da verilmiştir (Brouwer, 2003).

1.5. X-ışını Kırınımı (XRD)

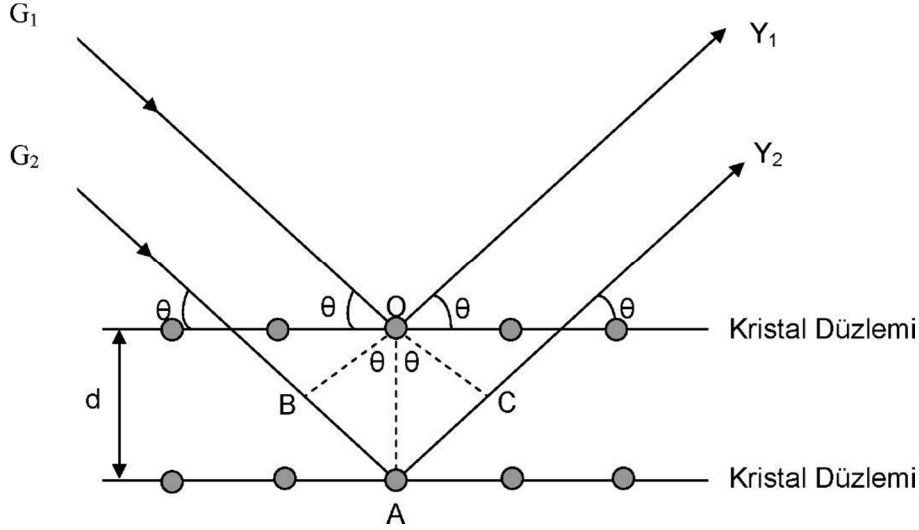
X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile maddenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin şekli ve boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimi belirlenebilir. Birçok maddenin periyodik yapıda olması, kristaldeki atomlar arası uzaklığın X-ışını dalga boyu mertebesinde olması gibi sebepler kristal yapıyı aydınlatmada bu tekniğin kullanılmasını sağlamıştır.

Kristal yapıyı oluşturan atomlar, gelen X-ışını demetini bütün yönlerde saçar. Bu saçılma sırasında belli yönlerdeki ışınlardan bazıları birbirini yok ederken (yıkıcı girişim) bazı ışınlar birbirini kuvvetlendirerek yapıcı girişim (difraksiyon) oluştururlar. Difraksiyon yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1.6)$$

Burada d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, λ gelen X-ışınının dalga boyu ve n yansıma mertebesidir. $n=0$ değerini

alırsa herhangi bir yansıma gözlenmez. n 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Şekil 1.11'de görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemle θ açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda difraksiyona uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dir. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ ölçülür.



Şekil 1.11.Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları

XRD tekniği alaşımların yapısını ve faz diyagramlarını incelemek için de kullanılır. Birbirini tamamen eritebilen, kristal yapıları aynı olan sistemlerde alaşımdaki bileşenlerin her oranında alaşımın kristal yapısı aynı kaldığından difraksiyon desenlerinin şiddetleri de değişmez. Yalnızca örgü sabitindeki farklılık nedeniyle pik konumları kayabilir. Birbirlerini sınırlı oranda eriten, kristal yapıları farklı olan sistemlerde ise alaşımı oluşturan metallerin belli bileşim değerlerinde toz desenlerine bakılarak yapının hangi bileşimde nasıl bir kristal yapıya ve örgü parametresine sahip olduğu tayin edilebilir.

1.6. Karakteristik X-ışınının Şiddet Oranlarına Kimyasal Etkileri

Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak, analitin X-ışını çizgisinin enerjisinde ve X-ışını şiddetinin mutlak ve relatif şiddetlerinde bazı değişiklikler meydana getirir. Kimyasal etki her ana grup elementi için farklıdır. En fazla kimyasal etki 3d ana grup elementlerinde gözlenmiştir. Kimyasal etki kısmen doldurulmuş değerlik orbitalleri ve çiftlenmemiş d elektronlarının sayısı ile ilgilidir. Kimyasal yapının değişmesi $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarını değiştirir. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı, değerliğin artmasıyla artar. $K\beta$ X-ışını şiddeti değerlik elektronlarının sayısı ile yani elektron yoğunluğuyla ilgilidir. Ortalama bağ

uzunluğu, değerliğin artmasıyla azalır. Bağ uzunluğunun azalmasıyla birlikte metal ligand etkileşmeleri artacak ve $K\beta$ 'ların sayısında bir yükselme olacaktır. 3p seviyesinin yoğunluğunu değişmemesinden dolayı, metalin 3p dalga fonksiyonundaki değişimi çok az olacak ve geçiş ihtimali de hemen hemen aynı kalacaktır.

1s kabuğundaki elektronların uyarılmasıyla $3p \rightarrow 1s$ geçişi sırasında ek bir potansiyel meydana gelir. Taşınan elektronlarla bu ek potansiyel perdelenir. Perdeleme etkisi, fermi seviyesindeki 3d elektronlarının sayısına kuvvetlice bağlıdır. Dolayısıyla geçiş ihtimallerine bu elektronların önemli katkıları vardır.

Elementlerin değerlik tabakalarından, iç orbitallere geçişlerden ortaya çıkan $K\beta$ X-ışını spektrumlarında, satellite çizgi şiddetinin %10-25 kadar olduğu gözlenmiştir. Satellite piklerinin farklılığı, tamamen ligandların bir fonksiyonu olarak gözükmemektedir. $K\beta_{1,3}$ piki $3p \rightarrow 1s$ geçişiyle ortaya çıkar. İç tabaka orbitallerinden ortaya çıkan bu $K\beta_{1,3}$ pikinin sol tarafında, değerliğin azalmasıyla artan $K\beta$ ' düşük enerjili satellitelerin varlığı gözlenmiştir. Çiftlenmeyen 3d elektronlarının yokluğunda $K\beta$ ' piki gözlenmemektedir. Çiftlenmeyen 3d elektronlarının sayısının artmasıyla $K\beta$ ' relatif şiddeti artmaktadır. $K\beta''$ ve $K\beta_{2,5}$ pikleri değerlik tabakasından iç orbitallere geçişlerden ortaya çıkar ve bu piklerin şiddetleri tamamen ligandlara bağlı olarak değişir. Oksidasyon durumu arttıkça $K\beta''$ pikinin şiddeti de artar.

Metalden liganda elektron verilmesiyle metalin pozitif yükü artar. Metalde değerliğin artmasıyla iyonik yarıçap küçülür. Buda e_g (ikili eş enerjili) ile t_{2g} (üçlü eş enerjili) arasındaki mesafenin büyümesine neden olur. Pozitif yükün artması, etkileşmenin fazla olması anlamına gelir. Elektrostatik alanın fazla olması sebebiyle Δ (yarılma enerjisi) de büyüyecektir. Bu durumda $K\beta_{2,5}$ ve $K\beta''$ nün fazla olması beklenir.

1.7. Numunelerin İletkenliklerinin Ölçülmesi

1.7.1. Dört nokta kontak metodları

Dört nokta probe metodu ilk olarak 1916 yılında Wenner tarafından toprak öz direncinin ölçülmesi amacıyla geliştirilmiştir (Wenner, 1915). Bu yöntemde toprağa çakılan iki paslanmaz metal-çelik elektrot aracılığı ile yer içine elektrik akımı gönderilir.

Yeryüzündeki diğer iki noktada yerleştirilen iki elektrot yardımı ile de oluşan gerilim farkı ölçülür. Elde edilen Akım (I) ve Gerilim (V) değerinden öz direnç hesap edilir. Bu yöntem

jeofizikte Wenner metodu olarak bilinmektedir. Yer altının sismik araştırmalarında da kullanılmaktadır. 1954 yılında Valdes yarıiletkenlerin özdirençlerinin ölçülmesi amacıyla bu metodu elektroniğe uygulamıştır (Lewis ve ark., 2003).

İnce metal filmlerin ve yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin özdirençlerinin ölçülmesinde genellikle dört nokta kontak metotları kullanılır. İki nokta kontak metodunda kontak dirençleri etkisi yok edilememekte ancak dört nokta kontak metoduyla bu etki en az düzeye indirilebilmekte ve hassas ölçme yapılabilmektedir (Valdes, 1954). Bu nedenle daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Dört nokta kontak metodu iki grupta incelenebilir. Bunlar;

- ✓ Dört nokta prob metodu
- ✓ Van Der Pauw metotlarıdır.

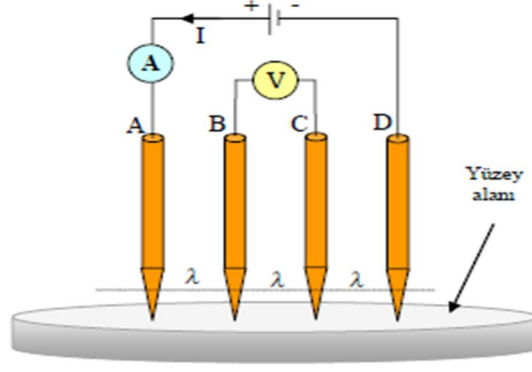
Dört Nokta (Four Probe) Kontak ve Van Der Pauw Metodu birbirine benzeyen metotlardır. Ölçülecek örnekten akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu metotların temelidir. Bu metotlarla ince film malzemelerin ve yarıiletkenlerin; özdirenç, iletkenlik, manyeto rezistans direnci, Seebeck etkisi ve Hall ölçümleri yapılabilmektedir.

Dört nokta kontak tekniği; yarıiletken endüstrisinde, elektronik devrelerin üretimi sırasında çeşitli adımlarda devre kontrollerinde ve test ölçümlerinde, fizik, kimya ve biyoloji alanlarında yüzey dirençlerinin bulunmasında kullanılmaktadır. Ayrıca nano ve mikro boyutlu devrelerde elektriksel ölçümler yapılabilmektedir.

1.7.1.1. Dört nokta prob metodu

Dört nokta prob metodu, genellikle ince film malzemelerin veya yarıiletken maddelerin iletkenlik ve özdirençlerinin ölçülmesinde kullanılır. En az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontak boyutlarından daha büyük olmalıdır.

Dört nokta prob metodu ile özdirenç ölçme de ölçmenin doğruluğu, numunenin şekline ve boyutuna bağlıdır. Ölçümü yapılacak malzemenin boyutları mümkün olduğu kadar düzgün geometrik şekiller (kare, dikdörtgen ve daire)halinde hazırlanmalıdır. Böylece yapılacak ölçmenin doğruluğu arttırılır.



Şekil 1.12. Dört nokta prob ölçme sisteminin esası

Dört nokta kontak metodunda, Şekil 1.12’de görülen ölçme sisteminde olduğu gibi dıştaki iki proba (A ve D) akım kaynağı bağlanır. İçteki iki uçtan (B ve C) potansiyel fark ölçülür. Ölçülen akım, gerilim (I, V) değerleri ile Denklem 1.7’deki formül yardımıyla elektriksel özdirenç değeri hesaplanarak bulunmaya çalışılır. Kontaklar aynı düzlem üzerinde ve eşit aralıklarda olmalıdır (Schroder, 1990). Birbirinden eşit uzaklıkta (λ) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında, örneğin özdirenci,

$$\rho = G \cdot \frac{V}{I} (\Omega \text{ cm}) \quad (1.7)$$

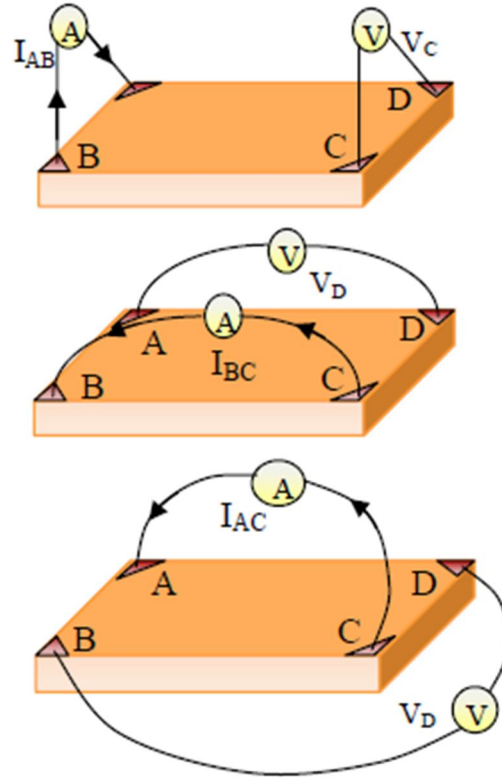
ile bulunur.

Burada I, A ve D isimli kontaklardan geçen akımı, V; B ve C isimli kontaklar (problar) arasında oluşan gerilimi verir. G ise düzeltme faktörüdür. Düzeltme faktörü numunenin boyutlarını ve kontakların durumunu içeren bir denklemler topluluğudur ve geometrik özdirenç düzeltme katsayısı olarak tanımlanır. Bu düzeltme faktörü numunenin kalınlığına ve geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, bağlantı uçlarının numune üzerinde bulunduğu konuma ve diziliş düzenine bağlı olarak değişir. Ölçme sırasında problar ölçülen şeklin tam ortasına temas ediyorsa düzeltme faktörü hesaba katılmaz. Ortasında değil ise geometrik faktör bulunarak hesaplamaya dahil edilir.

1.7.1.2. Van der pauw metodu

Dört nokta prob tekniğinde olduğu gibi kontakların ikisine akım uygulanırken diğer iki kontak arasındaki potansiyel fark ölçülür (Leblebici, 1983). Dört nokta prob metodu ile özdirenç ölçme de ölçmenin doğruluğu, numunenin şekline ve boyutuna bağlı olup malzemenin boyutları mümkün olduğu kadar düzgün geometrik şekiller halinde hazırlanmaktadır. Van Der Pauw tekniğinde ise serbest formlu düzlemsel levha şeklindeki

malzemelerin öz direnç ölçümleri yapılabilmektedir. Bu ölçümler için numunenin kenarının dört noktasına omik kontaklar yapılıır (Nisthome, 2009).



Şekil 1.13. Van der pauw metodu ölçme şekilleri

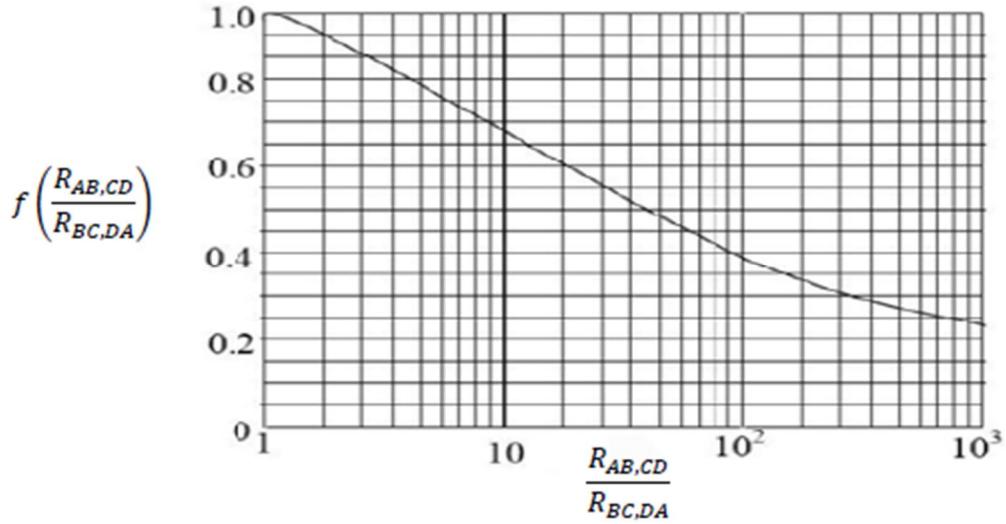
Van der Pauw metoduyla dört nokta kontak ölçümünde, öz direnci hesaplamak için, Şekil 1.13’de görüldüğü gibi A, B, C ve D noktalarından elektrotlar numune yüzeyine temas ettirilir. $R_{AB,CD}$ direnci, A ve B noktaları arasındaki akıma karşılık gelen D ve C noktaları arasındaki V_D-V_C potansiyeli olarak tarif edilir. $R_{BC,DA}$ direnci de benzer şekilde tarif edilir. Aşağıdaki Denklem 1.8 ile öz direnç bulunur (Berger, 1958).

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right] f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) (\Omega \text{ cm}) \quad (1.8)$$

Formüldeki “d” numunenin kalınlığıdır. $R_{AB,CD}$ direnci; A ve B temas noktaları arasındaki akıma karşı, C ve D temas noktaları arasında oluşan dirençtir. Formülde verilen “f” değeri ise $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ değerlerinin farklı çıkması durumundaki düzeltme faktörüdür ve Denklem (1.9) ile hesaplanır (Xu ve ark.,2000).

$$f = \left[\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right] = 1 - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^2 \left[\frac{\ln 2}{2} \right] - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} \right] - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^6 \left[\frac{(\ln 2)^3}{12} \right] \quad (1.9)$$

$f(R_{AB,CD}/R_{BC,DA})$ düzeltme fonksiyonudur. $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranı ile bağlı olan düzeltme fonksiyonunun grafiği Şekil 1.14'de gösterilmektedir.



Şekil 1.14. $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranına bağlı düzeltme fonksiyonunun grafiği

$R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ oranının birden çok az ($\pm\%10$) farklı olduğu durumda, bu metotla örneklerin öz direnci yüksek doğrulukla ölçülmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda, öz direnç ölçü hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için özel geometrik formlu örnekler kullanılmaktadır (Demirci, 2006).

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kazancı, polimer schiff bazı ligandlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(III) komplekslerini sentezlemiştir. Yapılar analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilip, Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(III) komplekslerinin stirenin oksidasyonundaki katalitikaktivitesi oda sıcaklığında incelenmiştir (Kazancı, 2010).

Söğüt ve ark., Fe_xZn_{1-x} ince film alaşımında XRF ve XRD incelemelerini yapmışlardır. XRF incelemelerinde Fe ve Zn'nin ince film aşımındaki $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının değişimlerini araştırmışlardır (Söğüt ve ark., 2008).

Samol ve ark., fenol halkası içeren polimerik Schiff bazlarının reçinelerde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Poli schiff bazı sentezinde aldehit, formaldehit ve furaldehit kullanmışlardır. Poli schiff bazlarının bazı metal iyonları ile kompleks oluşturması sayesinde, reçine olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Polimerik schiff bazındaki imin grubunun bir fonksiyonel grup olarak davranarak şelatlaşmanın olduğunu ve bu sayede polimerin reçine kapasitesinin arttığını ifade etmişlerdir (Samol ve ark., 1999).

Bajpai ve ark., poli(metilen difeniltereftalat) (PMDTA)'in koordinasyon polimeri üzerine çalışmalar yapmışlar ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzlarının kullanılması ile oluşan koordinasyon komplekslerindeki yapının belirlenmesinde manyetik moment değerlerini kullanan ilk araştırmacılar olmuşlardır. IR bantlarındaki değişikliklerle de bunu aydınlatmaya çalışmışlardır (Bajpai ve ark., 1998).

Söğüt, elektro-depolama metodu ile yapılan Fe_xZn_{1-x} ince film alaşımlarında K kabuğundan L_2 , L_3 alt kabuklarına ve L kabuğuna boşluk geçiş ihtimaliyetlerini ölçmüştür. Numuneleri uyarmak için 50 mCi şiddetinde 59.5 keV enerjili gama ışını yayınlayan ^{241}Am radyoizotop kaynağı kullanılmıştır. Yayınlanan K X-ışınları, rezülasyonu 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGE dedektörü ile sayılmıştır. Ölçülen sonuçlar teorik değerlerle uyum içinde bulunmuştur (Söğüt, 2009).

Söğüt ve ark., Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} alaşımlarında $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarına alaşım etkisini çalışmışlardır. Bu araştırmada numuneleri uyarmak için 100 mCi şiddetinde 59.5 keV enerjili gama ışını yayınlayan ^{241}Am kaynağı ile uyarmışlar ve numunelerden yayımlanan

karakteristik X-ışınlarını saymak için rezülasyonu 5.9 keV'de 160 eV olan Si (Li) yarıiletken dedektörü kullanmışlardır. Alaşımlardaki analit konsantrasyonları değıştikçe, $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarının da değıştiğini gözlemlemişlerdir (Söğüt ve ark., 1995).

Millan ve ark., Piridin-2,6-dikarbaldehit ile 1,6-diaminohekzandan elde edilen polimer birimlerine $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ içeren çözeltinin ilavesiyle poli(azometin), elde etmişler ve polimer metal kompleksi sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanometre boyutundaki parçacıkların eşsiz özelliklerinden dolayı nanokompozit ürünlerin sentezinde polimer matrisinde nikel oksit nano parçacıklarını çöktürmüşlerdir (Millan ve ark., 2000).

Jiang ve ark., 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile tereftaldehit'in poli kondenzasyonundan yeni bir polimer sentezlemişler ve sırasıyla Fe^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Yapısını IR, 1H NMR ve elemental analiz ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca Manyetik özelliklerini 5 K-300 K arasında incelemişler Ni^{+2} ve Co^{+2} komplekslerinin ferromanyetik, Fe^{+2} kompleksinin ise ferromanyetik davranış sergilediğini söylemişlerdir (Jiang ve ark., 2006).

Du ve Yu, stiren, siklohekzen ve α -metilstirenin epoksidasyonunda Mn(III) Schiff bazı komplekslerinin PhIO varlığında katalizör etkisini incelemişlerdir. Asimetrik Mn(III) Schiff bazı komplekslerinin simetrik olanlara göre daha etkin olduğunu bunda da elektron çekici ve verici grupların rol oynadığını belirtmişlerdir (Du ve Yu, 1997).

Şahin, elektro depozisyon tekniğiyle üretilen Co ve CoFe filmlerin, yapısal ve manyeto direnç özelliklerinin incelenmesi konulu yüksek lisans tez çalışmasında, yapısal analizde X-ışını kırınımı ile pH değışkenine bağılı olarak Co filmlerin karışık faz (hcp+fcc) ve fcc, CoFe filmlerin fcc ve fcc+bcc yapıya sahip olduklarını bulmuştur. Filmlerin kompozisyon analizleri enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi (EDX) kullanılarak tayin edilmiş ve filmlerin yüzey Morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelemiştir. Manyeto direnç ölçümleri Van der Pauw (VDP) metodu kullanılarak oda sıcaklığında ± 1 Tesla manyetik alan değeri arasında yapılmıştır. Co ve CoFe filmler de ortalama %5.7 ve %8.8 değeriinde anizotropik manyeto direnç gözlemlemiştir (Şahin, 2006).

Şafak, Co/Cu alaşım filmlerinin elektro depozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi konulu yüksek lisans tez çalışmasında Co ve Co-Cu filmler her biri kendi iyonlarını içeren

çözümlerden Ti (hekzagonal sıkı paket, hcp) alt tabaka üzerine elektro depozisyon yöntemiyle büyüttükleri filmlerin depozisyon potansiyellerini dönüşümlü voltametri (CV) metoduyla -1.6 V olarak ölçmüştür. İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) metoduyla yapılan kimyasal analizlerden filmlerin %90 civarında Co, %10 civarında Cu içerdiğini bulmuş ve filmlerin yapısal analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yaparak yüksek ve düşük pH'da üretilmiş Co filmler yüzey merkezli kübik (fcc) yapı gösterdiğini gözlemlemiştir (Şafak, 2005).

Kaya, CoNiFe ince film alaşımların elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi konulu yüksek lisans tez çalışmasında NiFe ve CoNiFe manyetik alaşımları değişik elektrokimyasal banyo şartlarında çok ince Cu tel üzerine elektrokimyasal kaplama yöntemi ile elde ettikleri ince filmleri çeşitli kalınlıklarda kaplanmış, NiFe/Cu tellerde manyeto-empedans (MI) etkisi araştırmıştır. EDX spektrum analiz sonuçlarından film kompozisyonu, % 22.14 Co, % 59.94 Ni, % 17.92 Fe olarak hesaplanmış ve filmde hiçbir safsızlık olmadığını gözlemlemiştir (Kaya, 2005).

Catenescu ve ark., diammin ile dialdehitin p-toluen sülfonik asit katalizörü yardımıyla poli kondenzasyonu sonucu polimer elde etmişlerdir. IR ve NMR ile karakterize etmişlerdir. Termal davranışlarını ise termo gravimetrik analizle incelemişlerdir (Catenescu ve ark. 2001).

Wang ve ark., Co ve Na içeren farklı çift çekirdekli polimer Schiff bazını sentezlemişlerdir. Elde edilen polimer Schiff bazını IR, X-ray fotoelektron spektroskopisi, SEM ve termal kararlılığını incelemişlerdir. Siklohekzen, alkil benzen ve lineer alifatik olefinlerin aerobic oksidasyonunda katalitik davranışlarını çalışmışlardır. Polimer ile katalizlenmiş siklohekzen oksidasyonunun 2-siklohekzen-1 ve 2-siklohekzenol yüksek seçicilikte elde etmek için basit ve etkili bir metod olduğunu kanıtlamışlardır (Wang ve ark., 2006).

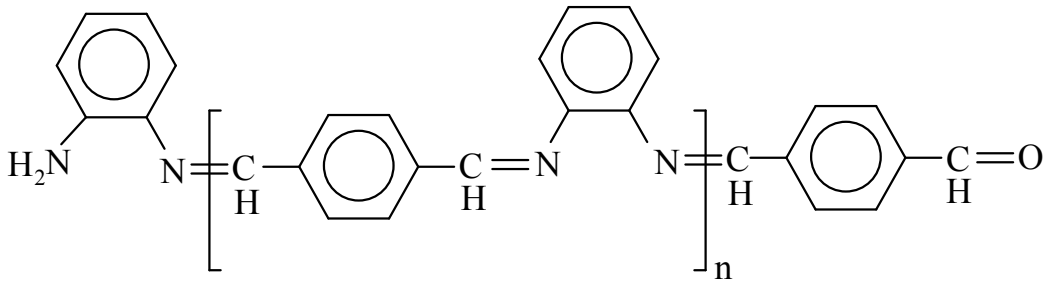
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Numunelerin Hazırlanması

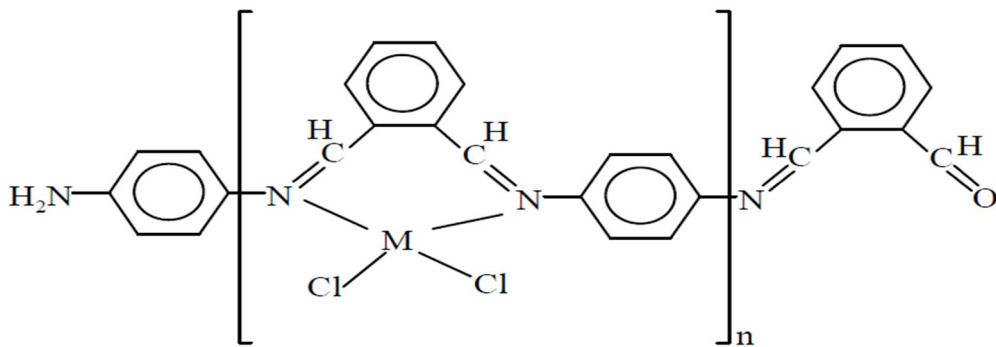
Numuneler poli[TFDA], poli[GFDA], poli[FFDA] ve bunların Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(III) geçiş metal kompleksleri Catenescu ve ark. (2001)'de ve Jiang ve ark. (2006)'nın kullandığı yöntemle göre Dr. Ayşe KAZANCI tarafından doktora tez çalışmasında sentezlenen numuneler alınarak XRF ve XRD incelenmeleri için kullanılmıştır. Kullanılan polimerlerin yapısı ve Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin yapısı Şekil 3.1-9'a kadar verilmiştir.

3.1.1. Poli[TFDA] ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(III) komplekslerinin yapısı

Poli[TFDA] ligandı 1,2- fenilendiamin ve tereftaldehitin polimerleşmesinden elde edilmiştir. Elde edilen turuncu renkli madde DMF ve DMSO'da çözünürken diğer çözücülerde çözünmemektedir (Kazancı, 2010).

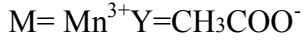
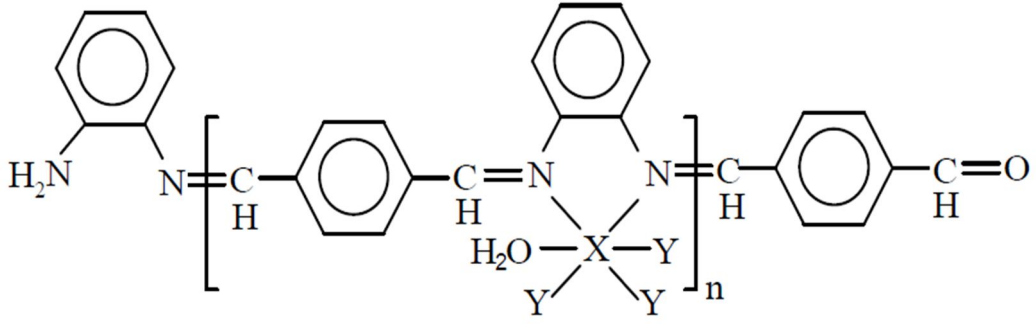


Şekil 3.1. Poli[TFDA] ligandının yapısı



M: Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺

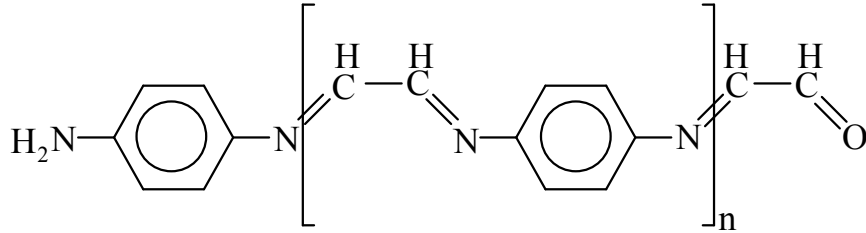
Şekil 3.2. Poli[TFDA Ni(II)], poli[TFDA Cu(II)] ve poli[TFDA Co(II)] komplekslerinin yapısı



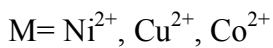
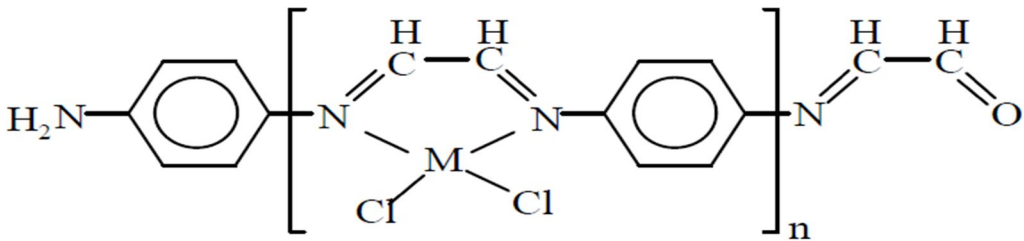
Şekil 3.3. Poli[TFDA Mn(III)] kompleksinin yapısı

3.1.2. Poli[GFDA] ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(III) komplekslerinin yapısı

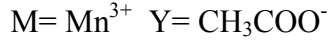
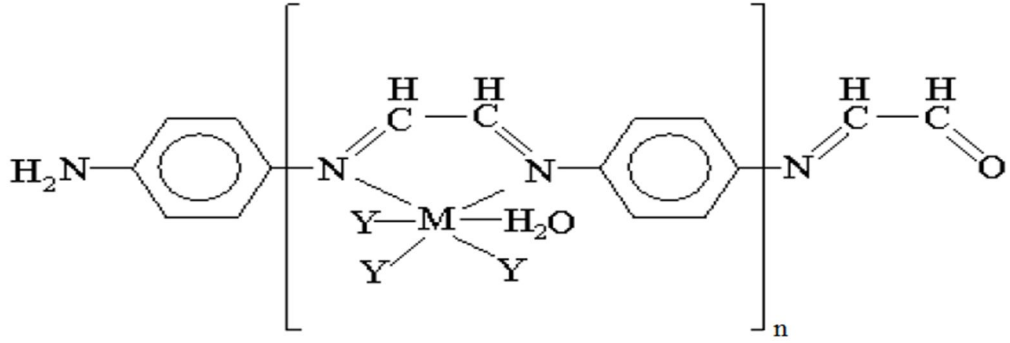
Poli[GFDA] ligandı, 1,4-fenilendiamin ve okzaldehitin polimerleşmesinden elde edilmiştir. Sentezlenen poli[GFDA] ligandı, Sezek ve ark.(2005) tarafından sentezlenmiş ancak polimerin yapısını sadece IR spektrumu ile açıklamışlardır. Bu çalışmada ise yapı kapsamlı olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen poli[GFDA] ligandı DMF’de sıcakta çok az çözünürken diğer çözücülerde çözünmemiştir (Kazancı, 2010).



Şekil 3.4. Poli[GFDA] ligandının yapısı



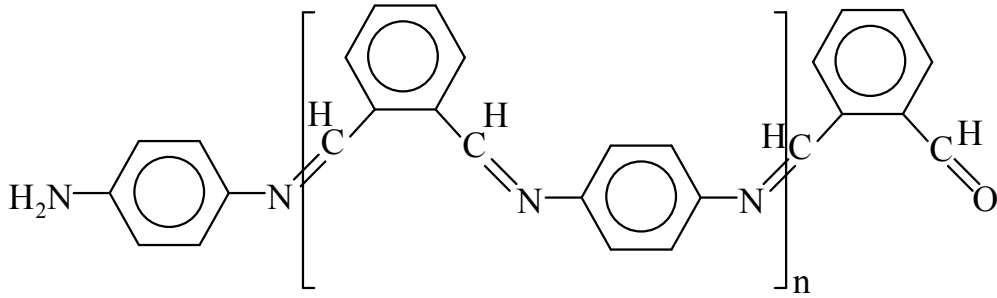
Şekil 3.5. Poli[GFDA Ni(II),] Trimer[GFDA Cu(II)] ve Trimer[GFDA Co(II)] komplekslerinin yapıları



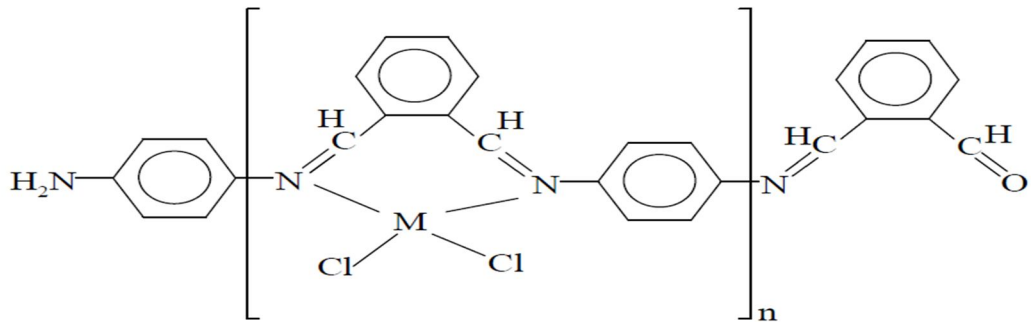
Şekil 3.6. Trimer[GFDA Mn(III)] kompleksinin yapısı

3.1.3. Poli[FFDA] ligandı ve Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Mn(III) komplekslerinin yapısı

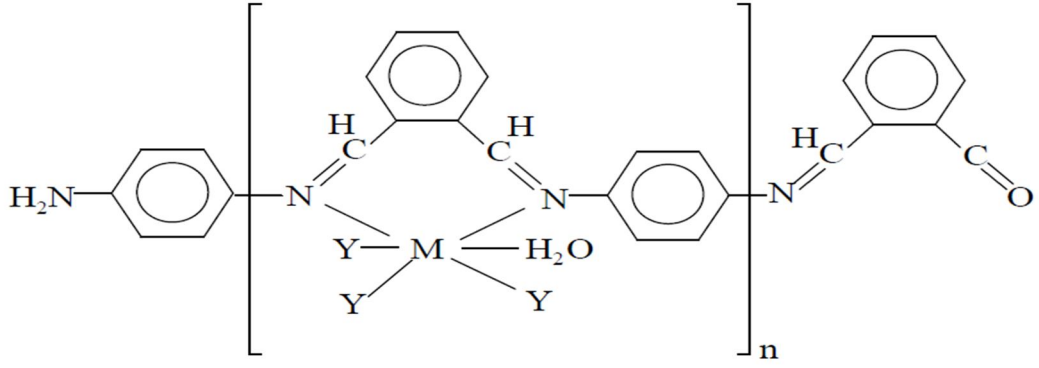
Poli[FFDA] ligandı, 1,4-fenilendiamin ve ftalaldehitin polimerleşmesinden elde edilmiştir. DMF ve DMSO'da çözünürken diğer denenen organik çözücülerde çözünmemiştir (Kazancı, 2010).



Şekil 3.7. Poli[FFDA] ligandının yapısı



Şekil 3.8. Trimer[FFDANi(II)], tetramer[FFDACu(II)] ve dimer[FFDACA(II)] komplekslerinin yapıları

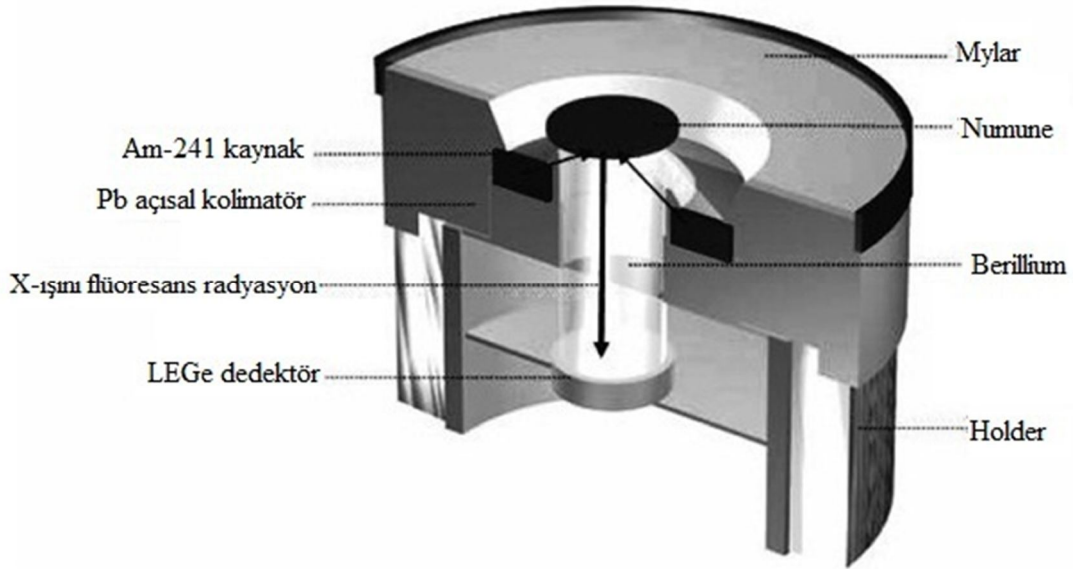


M= Mn³⁺ Y= CH₃COO⁻

Şekil 3.9. Tetramer[FFDAMn(III)] kompleksinin yapısı

3.2. Polimer Numunelerin XRF Ölçümlerinin Alınması

Hazırlanan polimer numuneleri uyarmak için 50 mCi şiddetindeki ²⁴¹Am radyoizotop kaynağından çıkan 59.543 keV'lik gama ışınları kullanılmıştır. Numuneler 5000 saniye gerçek sayma zamanı ile sayılmıştır. Sayımların yapıldığı deney geometrisi Şekil 3.10'da ve deney sisteminin fotoğrafı Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.10. Deney geometrisi



Şekil 3.11. EDXRF deney sisteminin resmi

Numunelerden yayınlanan karakteristik X-ışınlarının sayılmasında 5.9 keV’de yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) 150 eV, aktif alanı 30 mm² ve kalınlığı 5 mm, polimer pencere kalınlığı 0.4 µm olan bir Canberra Ultra-LEGe detektör kullanılmıştır. Mn, Co, Ni ve Cu iyonlu polimerlerin karakteristik X-ışını pikleri Şekil 4.17-19’da verilmiştir.

3.3.XRD (X-Ray Diffraction) Ölçümleri

Malzemelerin özelliklerinin incelenmesinde XRD önemli bir tekniktir. Poli[TFDA], poli[GFDA], poli[FFDA]ve bunların Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(III) geçiş metal kompleksleri Catenescu ve ark. (2001)’de ve Jiang ve ark. (2006)’nın kullandığı yöntemle göre sentezlenen numuneler, KSÜ Fizik Bölümü XRD Laboratuvarı’ndaki PhilipsX’Pert PRO marka XRD cihazı, 40 kV ve 30 mA olarak ayarlı, mono kromatik CuK α radyasyonu ($\lambda=0.154056$ nm) yayımlayan XRD sistemi ile yapıldı. Tüm numuneler için XRD analizleri; oda sıcaklığında, $2\theta:10^\circ-100^\circ$, adım aralığı: 0.02° ve her adımda 0.5 saat beklenerek yapıldı. Kullanılan X- ışını difraksiyonu cihazının dış ve iç görünümü sırasıyla Şekil 3.12a ve b’de görülmektedir.



Şekil 3.12a. PhilipsX'Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazının genel görünümü



Şekil 3.12b. PhilipsX'Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazının iç görüntüsü

3.4. Soğurma Düzeltme Faktörünün Hesaplanması

Karakteristik X-ışınları, farklı enerjilere sahiptirler. Bundan dolayı numune içinde soğurmaları da farklı olur. Soğurma düzeltmesi yapmak için Casnati ve arkadaşları ile Kumar ve arkadaşlarının kullandıkları;

$$\beta = \frac{1 - \exp\left\{-\left(\frac{\mu_p}{\cos\theta} + \frac{\mu_e}{\cos\varphi}\right)t\right\}}{\left(\frac{\mu_p}{\cos\theta} + \frac{\mu_e}{\cos\varphi}\right)t} \quad (3.1)$$

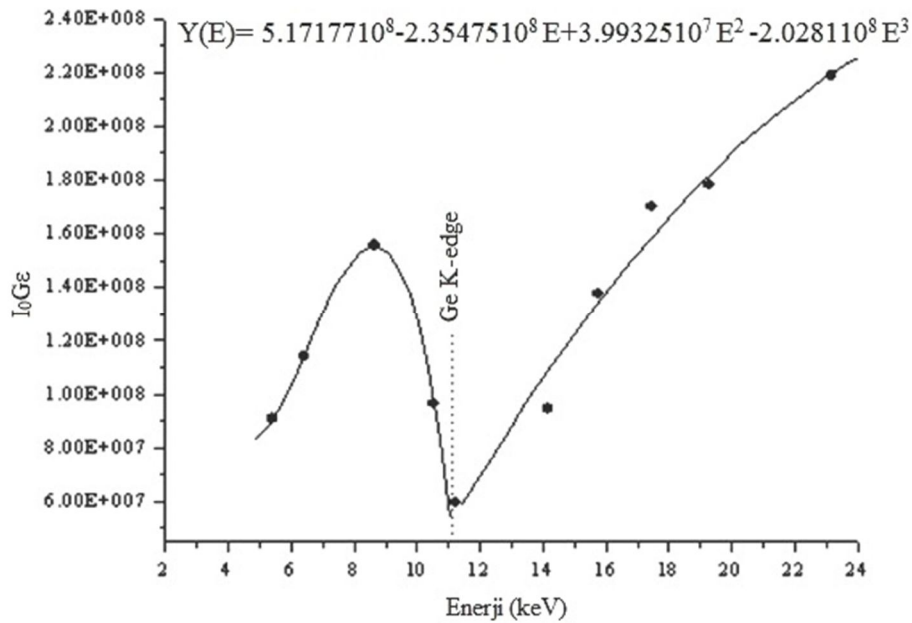
denkleminde hesaplanmıştır. Burada θ ve φ sırasıyla kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının, numune yüzeyi ile yaptıkları açılarıdır. t numune kalınlığı (g/cm^2) μ_p (cm^2/g) ve μ_e (cm^2/g) sırasıyla kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanmış karakteristik X-ışınları için numunenin toplam kütle soğurma katsayısıdır (Hubbell, 1975).

3.5. Detektörün Verimlilik Eğrisinin Tayini

X-ışını spektroskopik çalışmalarında, detektör verimliliğinin bilinmesi ve verimlilik eğrisinin çizilmesi gereklidir. Sayaç verimliliği her enerji için farklılıklar gösterir. Sayacın yapısının zamanla bozulabileceği göz önünde tutularak detektör verimliliğinin belirli aralıklarla belirlenmesi, yapılacak çalışmaların sonucunu olumlu yönde etkileyecektir. Bir sayacın belli bir enerjideki verimi, sayaçtan sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda sayaca gelen fotonların sayısını belirlemekle elde edilir. Elde edilen bu verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini kapsamaktadır (Hansen ve ark., 1973, Büyükkasap, 1991). Hedef numunelerin karakteristik X-ışınları farklı olduğundan detektörün her enerjide verimliliğinin belirlenmesi gerekir. Detektör verimliliği belirlemede elementlerden yayımlanan karakteristik $K\alpha$, $K\beta$ X-ışınları kullanılır. Elementler $K\alpha$, $K\beta$ X-ışınları enerjileri çalışılacak enerji bölgesini içine alacak şekilde seçilir. Elementler radyoizotop kaynakla uyarılır ve detektörde sayılır. Oluşan karakteristik $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin net alanları alınır ve

$$I_0 G \varepsilon = \frac{N_i}{\sigma_{K_i} \beta_i t} \quad (3.2)$$

eşitliği yardımıyla detektör verimliliği hesaplanır. Bura I_0 kaynağın şiddeti, G geometrik faktör, N_i ($i = \alpha, \beta$) pikin net alan, σ_{K_i} standart elementin uyarma enerjisindeki $K\alpha$ veya $K\beta$ tesir kesiti, β_i uyarıcı fotonun ve numunenin $K\alpha$ ve $K\beta$ enerjisine göre soğurma düzeltmesi, t ise numunenin kütle kalınlığıdır. I_0G birim zamanda numune üzerine düşen uyarıcı fotonların sayısını verir. Deney süresince I_0G faktörünü sabit tutmak için geometri değiştirilmemiştir. Denklem 3.2'den hesaplanan $I_0G\epsilon$ değerleri ilgili elementlerin $K\alpha$ ve $K\beta$ karakteristik X-ışınlarının enerjilerine karşı grafikleri çizilerek fit denklemi elde edilir. Şekil 3.13'de gösterilen grafiğin üstünde görülen fit denklemi yardımıyla, grafiğin içerdiği enerji aralığındaki elementler için dedektör verimleri hesaplanabilir.



Şekil 3.13. $I_0G\epsilon_i$ dedektör verim eğrisinin grafiği

3.6. $K\beta/K\alpha$ X-ışını Şiddetinin Oranlarının Hesaplanması

Numunelerin uyarılmasında 50 mCi şiddetindeki ^{241}Am radyoizotop kaynağı kullanılmıştır. Numunelerden yayımlanan karakteristik KX-ışınları Canberra Ultra-LEGe detektörü ile sayıldı ve sonra oluşan $K\alpha$ ve $K\beta$ piklerinin net alanları ($N_{K\alpha}$ ve $N_{K\beta}$) alındı. Alınan net alanlar Denklem 3.2'de yerine yazılarak $I_0G\epsilon$ değerleri hesaplandı. Sonra analit elementlerin dedektör verimlerini hesaplayabilmek için Denklem 3.2'de dedektör verimini hesaplamak için kullanılan elementlerin ($\bar{E}_{K\alpha}$ yada $\bar{E}_{K\beta}$) $K\alpha$ ve $K\beta$ pikinin ortalama enerjilere karşı $I_0G\epsilon_i$ grafiği çizildi ve Şekil 3.13'de gösterilen grafik oluşturuldu. Grafik yardımıyla elde edilen fit denklemleri ile analit element yada elementler için $I_0G\epsilon_i$ ($i=\alpha$ ve

β) değerleri hesaplandı. Sonra analit elementler için bulunan $I_0G\epsilon_i$ ($i= \text{Mn } K_{\alpha,\beta}; \text{Co } K_{\alpha,\beta}; \text{Ni } K_{\alpha,\beta}$ ve $\text{Cu } K_{\alpha,\beta}$) değeri, analit elementlerin NK_{α} ve NK_{β} piklerinin net alanları ve Denklem 3.1'den hesaplanan öz soğurma düzeltme faktörünün değerleri Denklem 3.3'de yerine yazılarak numunelerin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları hesaplandı.

$$\frac{IK_{\beta}}{IK_{\alpha}} = \frac{NK_{\beta}}{NK_{\alpha}} \frac{I_0G\epsilon_{K_{\alpha}}}{I_0G\epsilon_{K_{\beta}}} \frac{\beta K_{\alpha}}{\beta K_{\beta}} \quad (3.3)$$

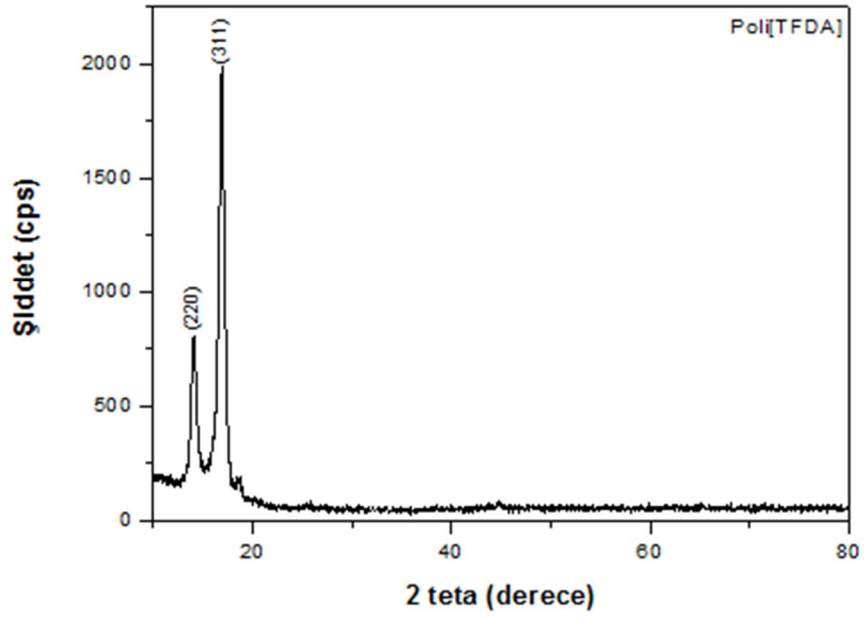
Denklem 3.3'den bulunan K_{β}/K_{α} şiddet oranlarının değerleri Çizelge4.1'de verilmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.XRD Bulguları

Mn, Co, Ni ve Cu bağlanılarak üretilen polimerlerin kristal yapılarının analizi için X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniği kullanılmıştır. Polimerler için elde edilen X-ışını kırınım desenleri kullanılarak, polimerlerin yapıları belirlenmiştir. Şekil 4.1-16'da görüldüğü gibi, polimerler genellikle kristalize oldukları için XRD pikleri vermiştir. Ancak sadece bir numune trimer[FFDA Ni(II)] yapısı kristalize olmadığı için XRD piki vermemiştir (Şekil 4.15).

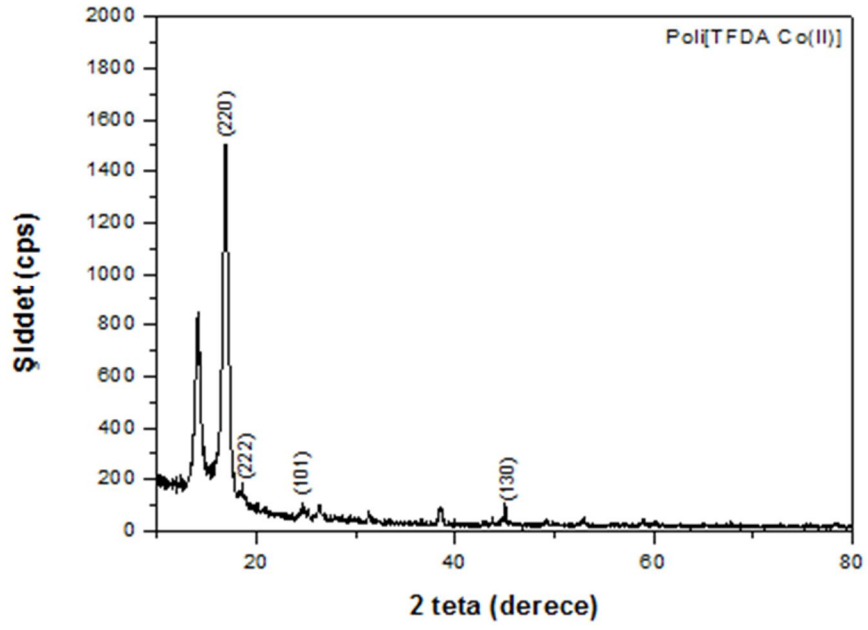
Şekil 4.1-16'da görüldüğü gibi, $2\theta=20^\circ$ 'ye kadar olan pikler polimerlerin kendi yapılarından kaynaklanan piklerdir. Ancak 20° 'den sonra görülen piklerin polimerlere bağlanan metal iyonlarından kaynaklanan pikler olduğu düşünülmektedir. XRD piki veren tüm polimerik ve geçiş metal iyonlarının tamamının yüzey merkezli kübik yapıda(fcc) olduğu görülmüştür. Çizelge 4.1-12'de poli[TFDA], poli [GFDA], poli[FFDA] ve bu polimerlerin geçiş metal iyonlarının XRD kırınım desenlerinden elde edilen 2θ değerleri, düzlemler arası mesafeler(d) ve hkl düzlemleri verilmiştir. Bununla birlikte, poli[TFDA], poli[GFDA] ve poli[FFDA] bu üç farklı polimerik yapıya aynı metal iyonları bağlanmasına rağmen alınan XRD piklerinin farklı olduğu görülmüştür. Bu farklılıkların sebebi polimerik yapıların farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1.Poli[TFDA]'nın XRD spektrumu

Çizelge 4.1. Poli[TFDA]'nın XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

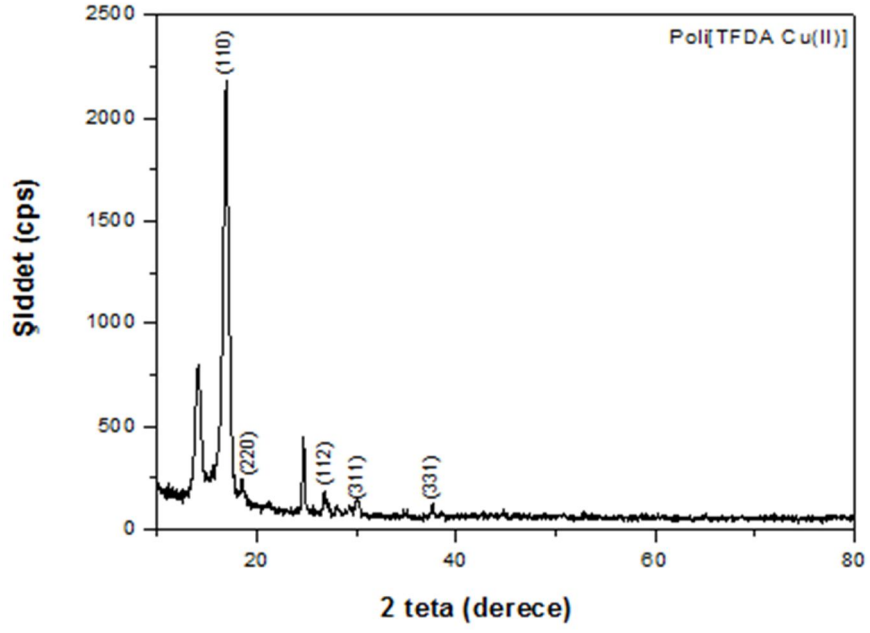
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
14.1209	6.27	(220)
16.8519	5.26	(311)



Şekil 4.2. Poli[TFDA Co(II)]'nin XRD spektrumu

Çizelge 4.2. Poli[TFDA Co(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

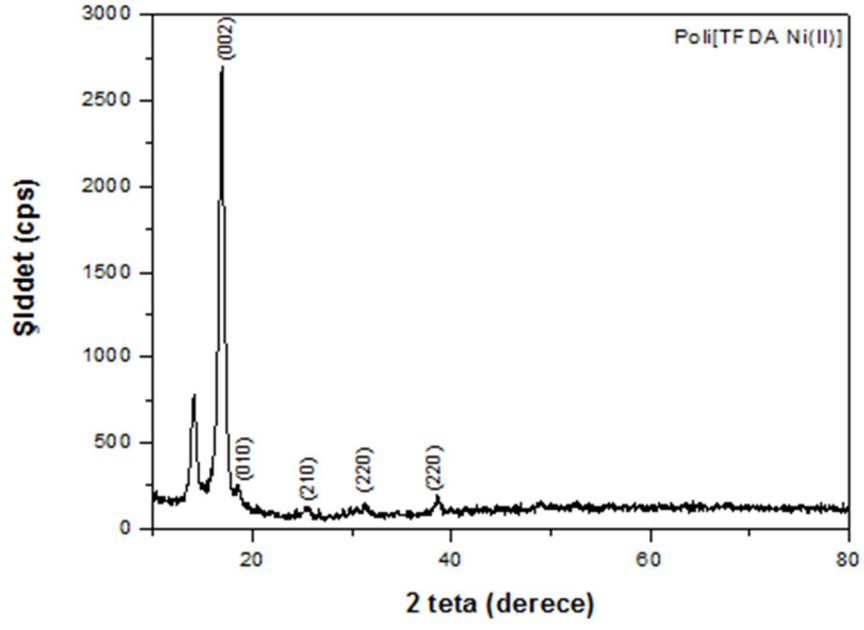
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
14.10	6.28	(220)
16.84	5.26	(222)
26.43	3.37	(101)
45.06	2.01	(130)



Şekil 4.3. Poli[TFDA Cu(II)]'nin XRD spektrumu

Çizelge 4.3. Poli[TFDA Cu(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

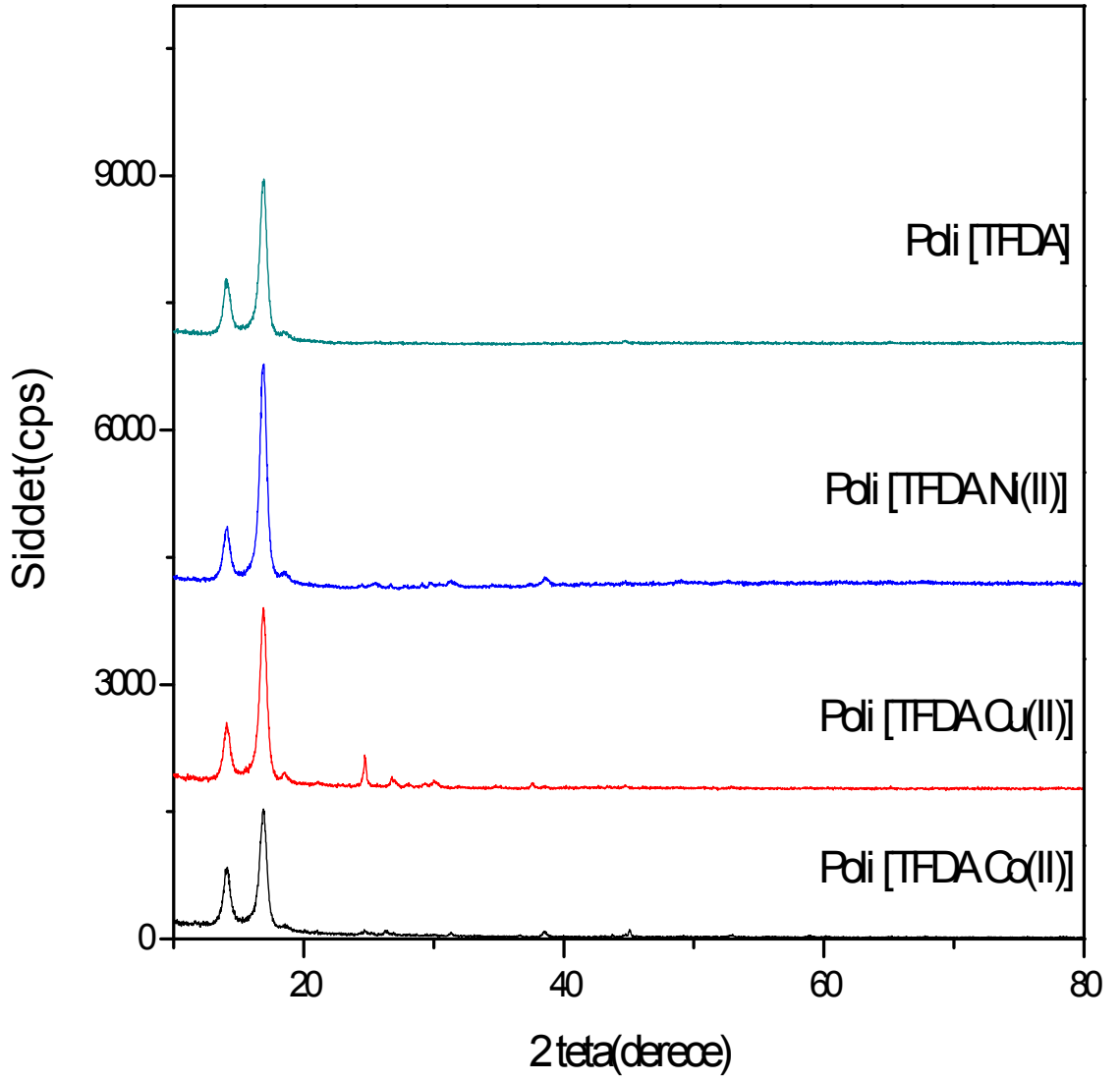
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
14.12	6.27	(110)
16.86	5.25	(220)
26.83	3.32	(112)
29.86	2.99	(311)
37.82	2.37	(331)



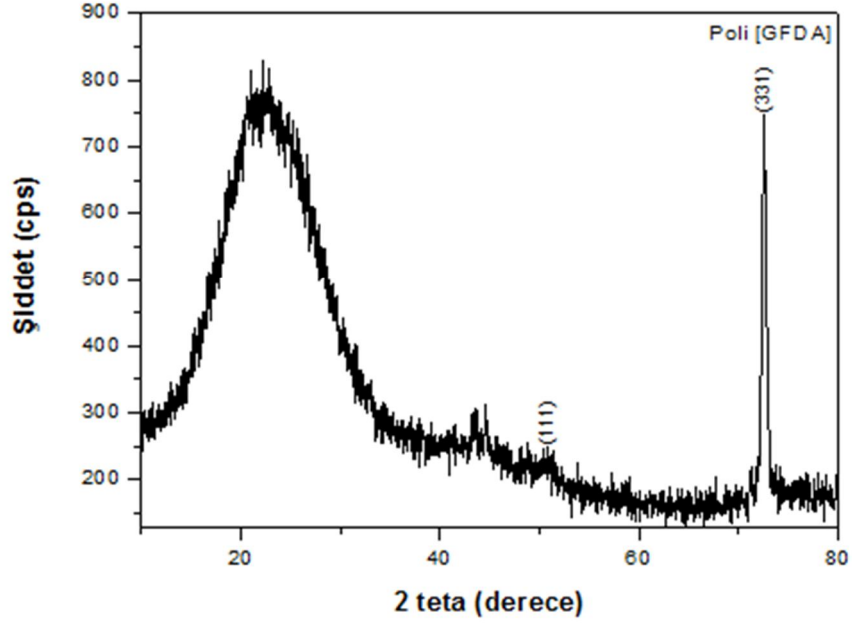
Şekil 4.4. Poli[TFDA Ni(II)]'nin XRD spektrumu

Çizelge 4.4. Poli[TFDA Ni(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
14.09	6.28	(002)
16.86	5.25	(010)
25.34	3.51	(210)
31.29	2.85	(220)
38.63	2.33	(220)



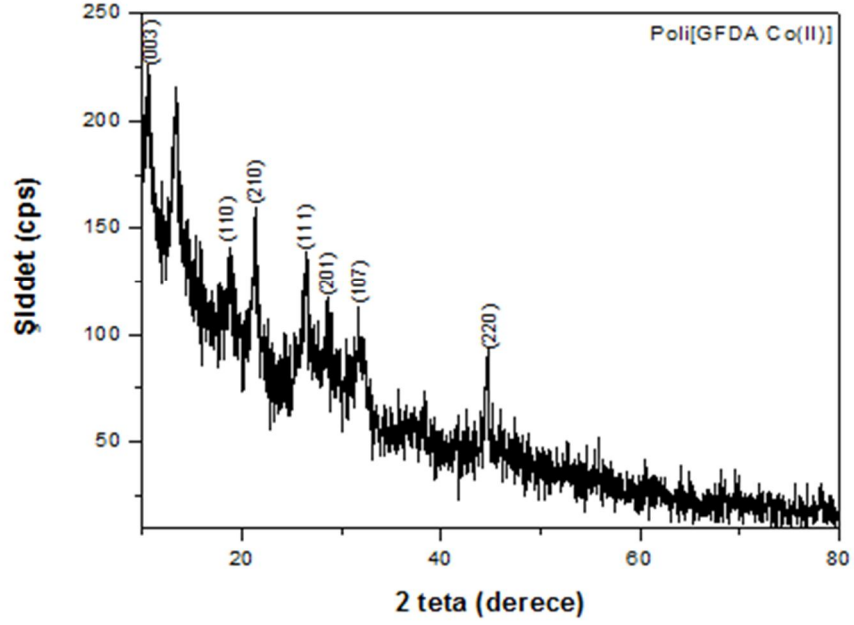
Şekil 4.5. Poli[TFDA]'nın ve geçiş metal komplekslerinin XRD spektrumları



Şekil 4.6. Poli[GFDA]'nın XRD spektrumu

Çizelge 4.5. Poli[GFDA]'nın XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

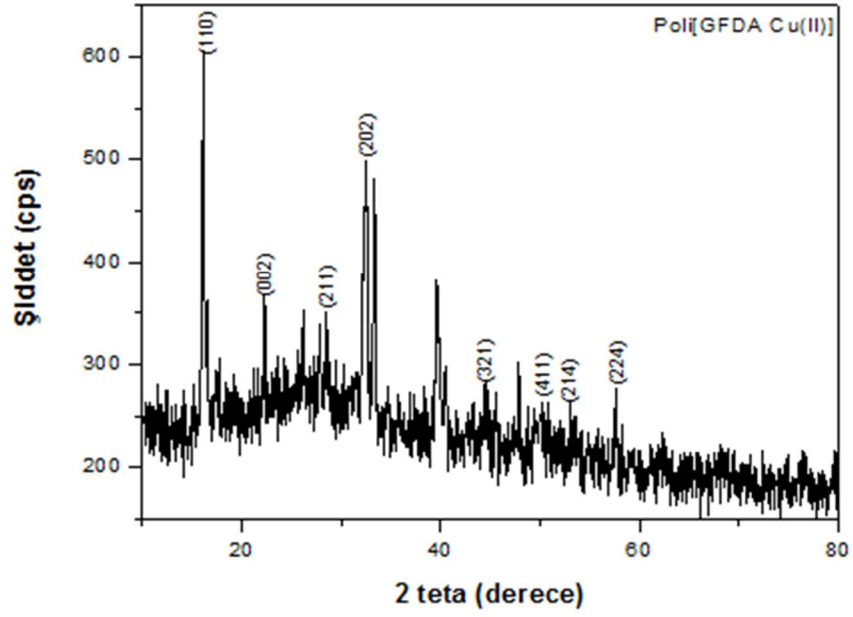
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
50.85	1.79	(111)
72.57	1.30	(331)



Şekil 4.7. Poli[GFDA Co(II)]'nin XRD spektrumu

Çizelge 4.6. Poli[GFDA Co(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

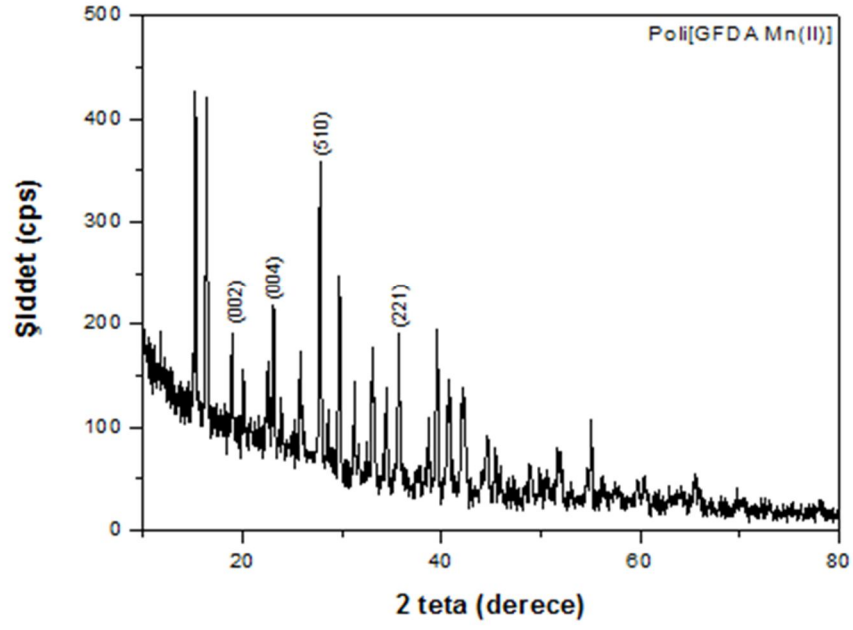
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
13.28	6.66	(003)
18.66	4.75	(110)
21.34	4.16	(210)
26.43	3.37	(111)
28.57	3.12	(201)
31.93	2.80	(107)
44.65	2.02	(220)



Şekil 4.8. Poli[GFDA Cu(II)]'nin XRD spektrumu

Çizelge 4.7. Poli[GFDA Cu(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

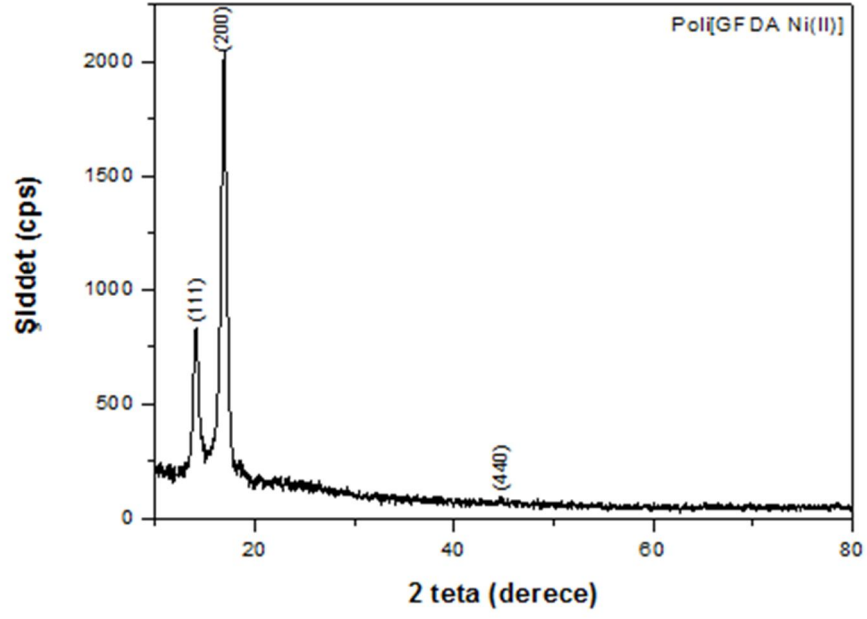
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
16.18	5.47	(110)
22.33	3.98	(002)
28.15	3.16	(211)
32.68	2.73	(202)
44.51	2.03	(321)
50.00	1.82	(411)
53.37	1.71	(214)
57.36	1.60	(224)



Şekil 4.9. Poli[GFDA Mn(II)]'nin XRD spektrumu

Çizelge 4.8. Poli[GFDA Mn(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

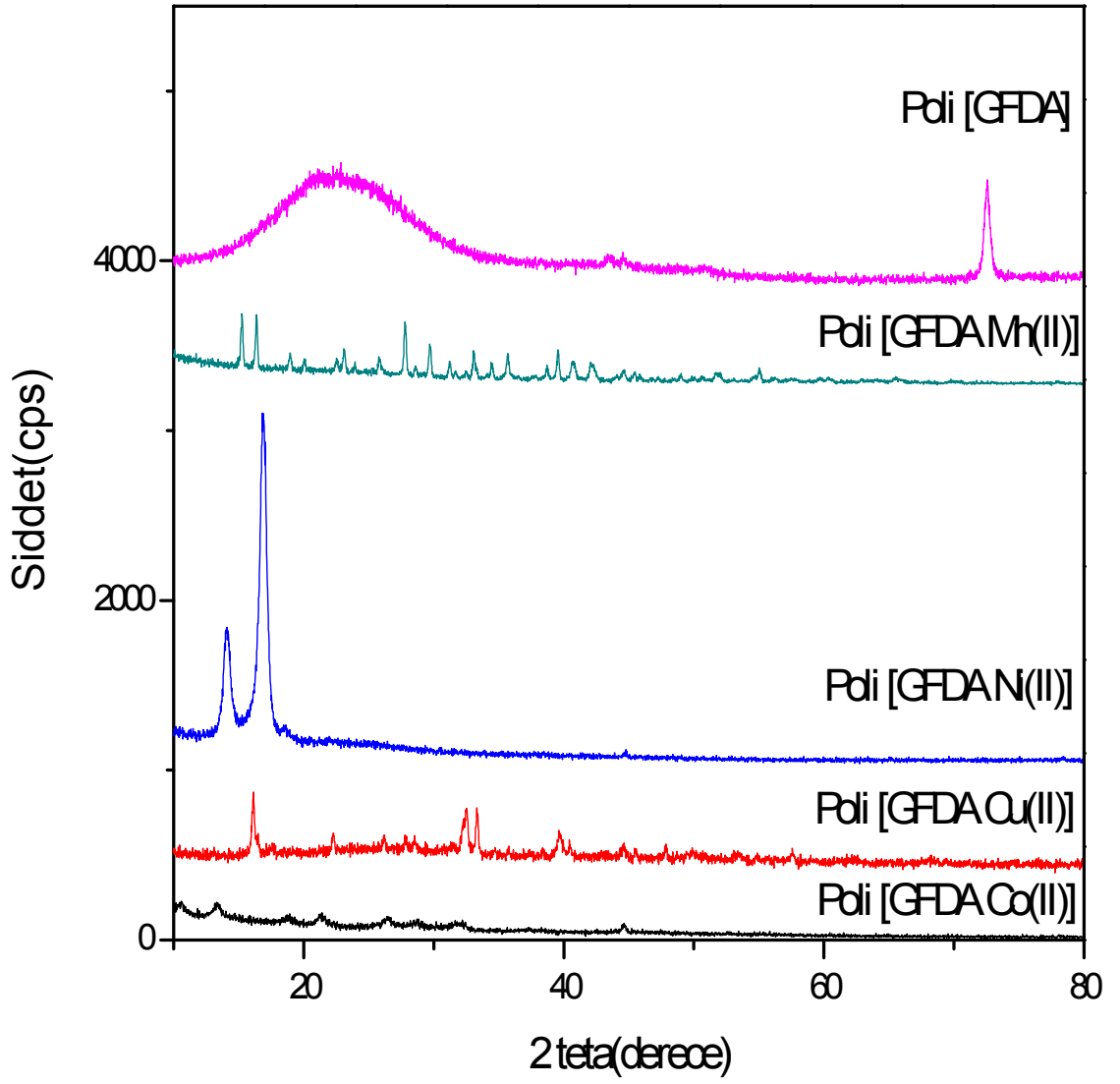
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
18.74	4.73	(002)
22.85	3.89	(004)
27.85	3.20	(510)
35.81	1.93	(221)



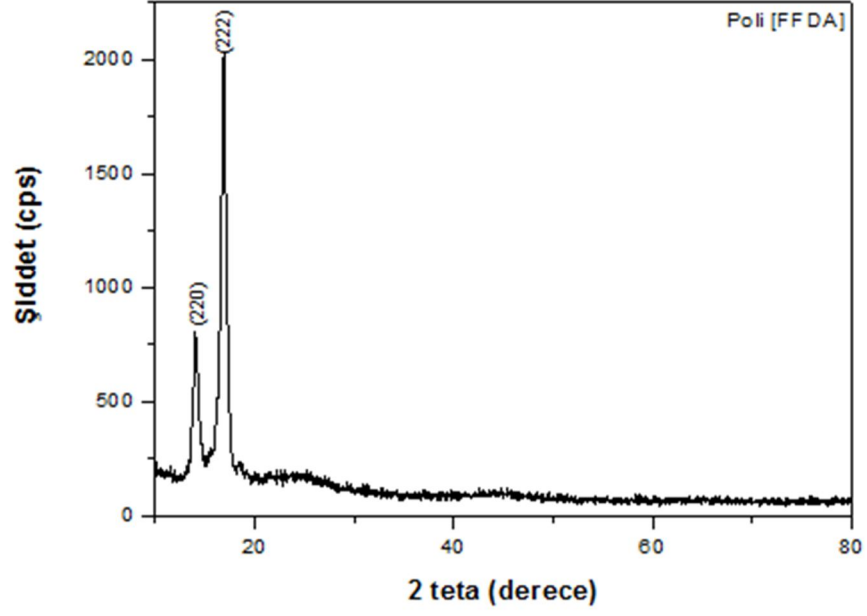
Şekil 4.10. Poli[GFDA Ni(II)]'nin XRD spektrumu

Çizelge 4.9. Poli[GFDA Ni(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
14.13	6.26	(111)
16.85	5.26	(200)
44.68	2.02	(440)



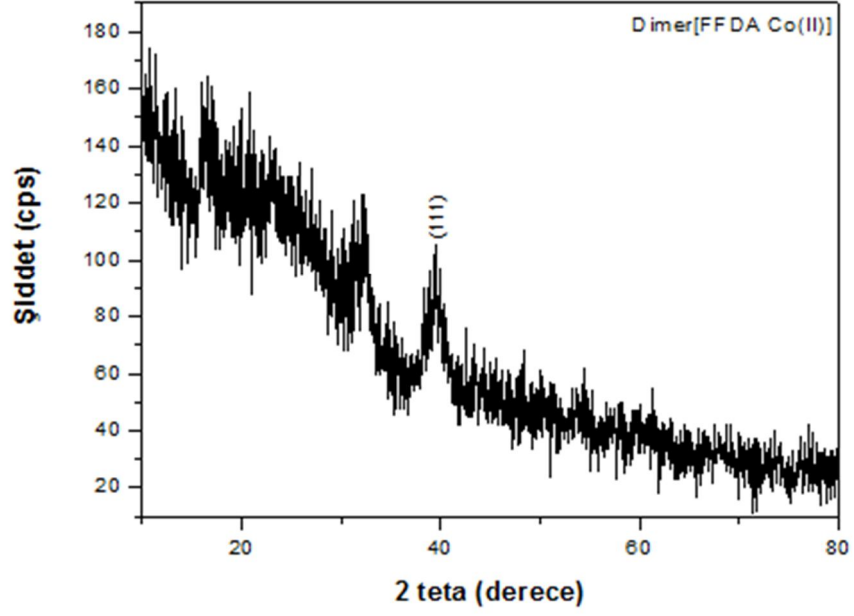
Şekil 4.11. Poli[GFDA]'nın ve geçiş metal komplekslerinin XRD spektrumlar



Şekil 4.12. Poli[FFDA]'nın XRD spektrumu

Çizelge 4.10. Poli[FFDA]'nın XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

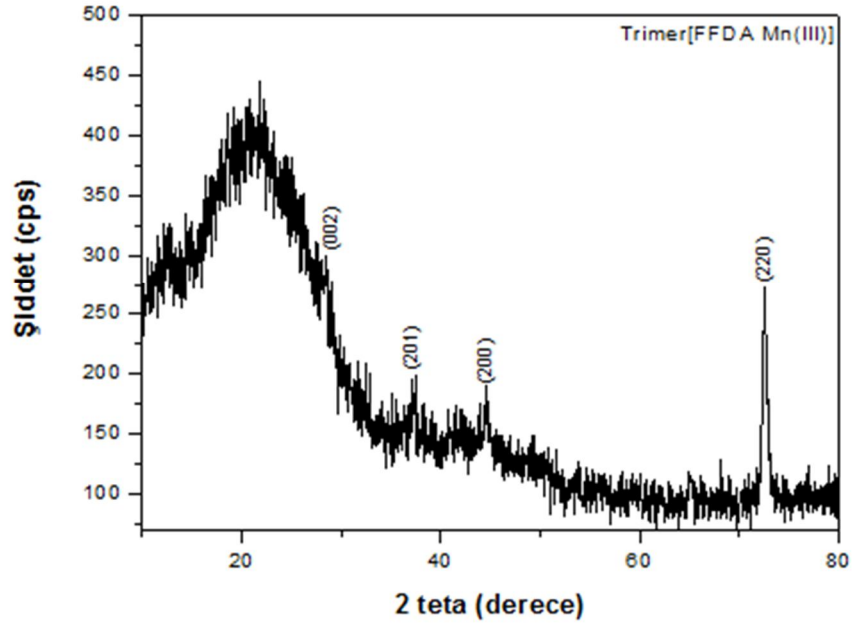
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
14.11	6.27	(220)
16.85	5.26	(222)



Şekil 4.13. Dimer[FFDA Co(II)]'nin XRD spektrumu

Çizelge 4.11. Dimer[FFDA Co(II)]'nin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

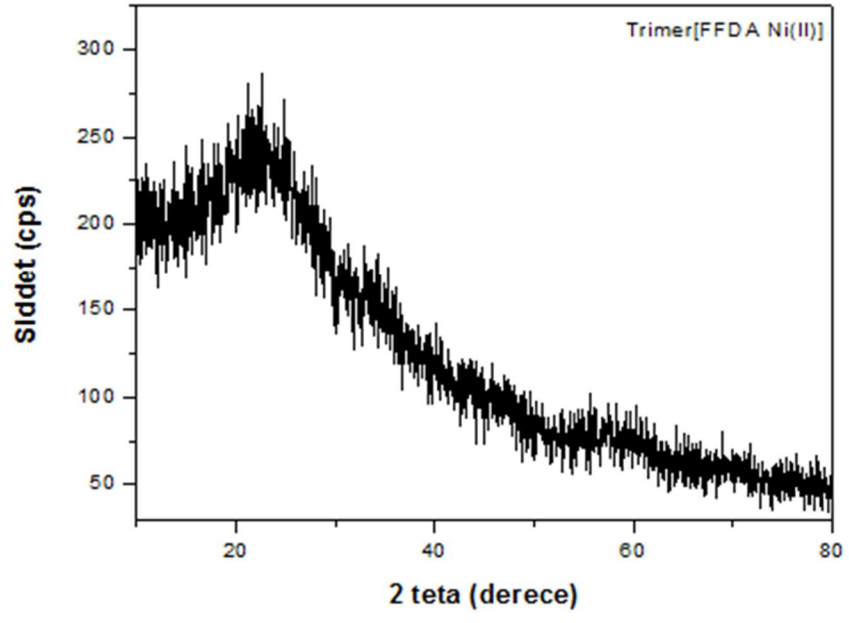
2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
39.38	2.28	(111)



Şekil 4.14.Trimer[FFDA Mn(III)]'ün XRD spektrumu

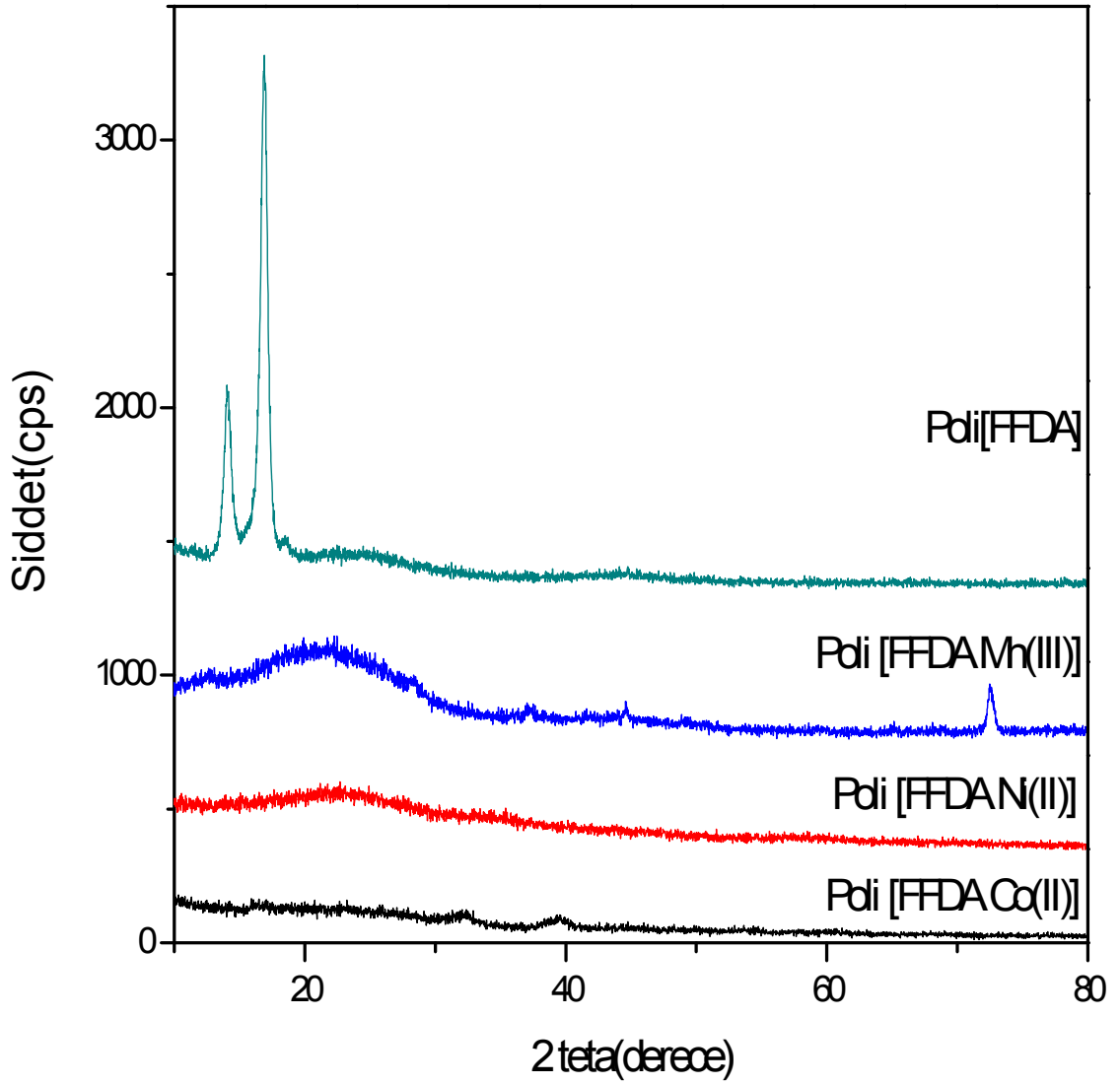
Çizelge 4.12. Trimer[FFDA Mn(III)]'ün XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

2θ(derece)	d (Å)	(hkl)
28.44	3.13	(002)
37.23	2.41	(201)
49.14	1.85	(200)
72.55	1.30	(220)



Şekil 4.15. Trimer[FFDA Ni(II)]'nin XRD spektrumu

4.2. XRF Bulguları

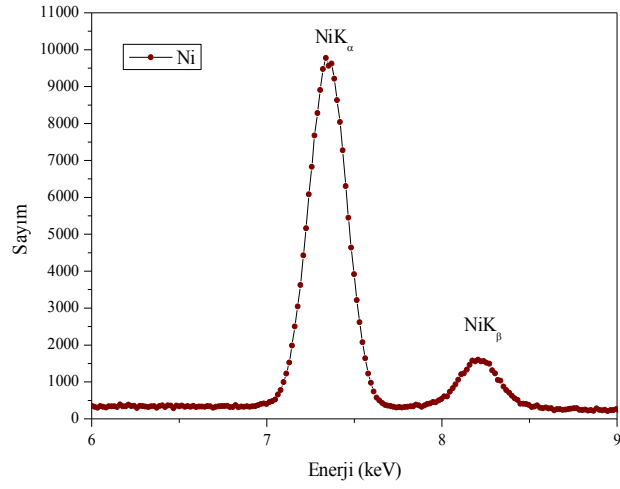


Şekil 4.16. Poli[FFDA]'nın ve geçiş metal komplekslerinin XRD spektrumları

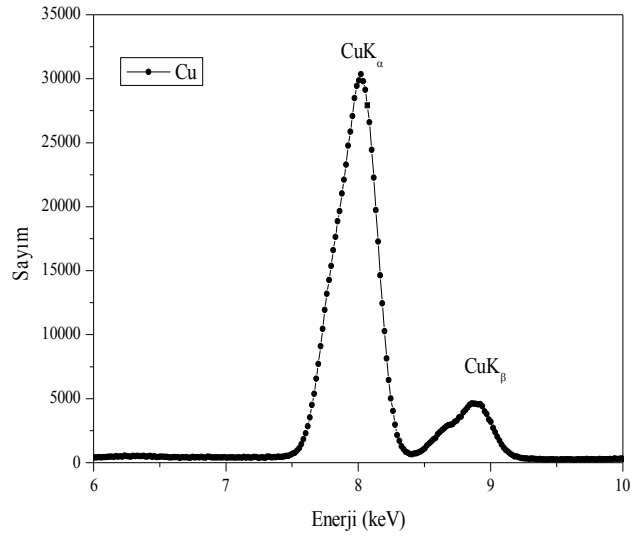
Mn, Co, Ni ve Cu bağlanılarak üretilen polimerlerin karakteristik $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı ölçümleri XRF tekniği ile yapılmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.13’de gösterilmiştir. Numunelerin X-ışını spektrumları ise Şekil 4.17-4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.13. Geçiş metal kompleksleri bağlanmış olan polimerlerin $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları

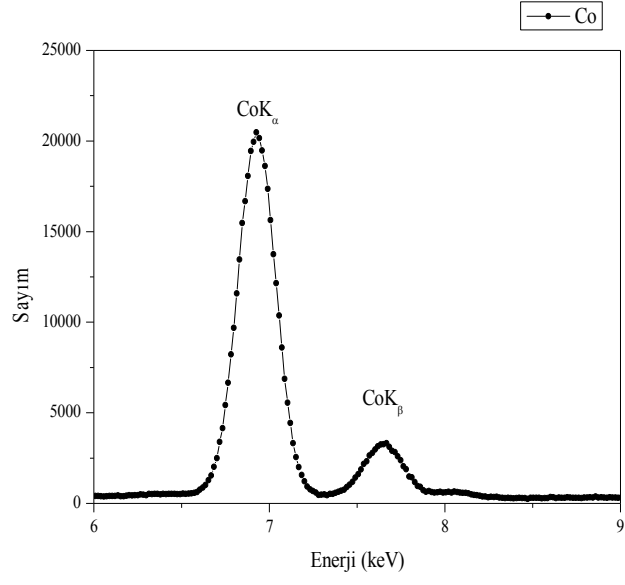
Numune	$K\beta/K\alpha$	Ertuğrul ve ark., 2001	Scofield, 1974.	Hansen ve ark., 1970.	Khan ve ark.,1980	Sögüt ve ark., 2002.	Rao ve ark.,1986.
Poli[TFDA Co(II)]	0.1092±0.0087	0.133	0.1218	0.1317	0.135	0.1387	0.1350
Poli[TFDA Ni(II)]	0.1304±0.0091	0.135	0.1227	0.1328	0.136	0.1466	0.1360
Poli[TFDA Cu(II)]	0.2104±0.0205	0.134	0.1216	0.1339	0.137	0.1374	0.1360
Poli[GFDA Mn(II)]	0.2282±0.0221	0.131	0.1195	0.1219	0.134	0.1235	0.1280
Poli[GFDA Co(II)]	0.098±0.0068	0.133	0.1218	0.1317	0.135	0.1387	0.1350
Poli[GFDA Cu(II)]	0.099±0.0071	0.134	0.1216	0.1339	0.137	0.1374	0.1360
Trimer[FFDA Mn(III)]	0.1719±0.0172	0.131	0.1195	0.1219	0.134	0.1235	0.1280
Dimer[FFDA Co(II)]	0.1200±0.0097	0.133	0.1218	0.1317	0.135	0.1387	0.1350
Trimer[FFDA Ni(II)]	0.1013±0.0085	0.135	0.1227	0.1328	0.136	0.1466	0.1360



Şekil 4.17. Poli[TFDA Ni(II)] numunesinin XRF spektrumu



Şekil 4.18. Poli[GFDA Cu(II)] numunesinin XRF spektrumu



Şekil 4.19. Poli[FFDA Co(II)] numunesinin XRF spektrumu

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Poli[TFDA], poli[GFDA], poli[FFDA] polimerlerine Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(III) gibi geçiş metal komplekslerinin bağlanmasıyla hazırlanan numunelerin karakteristik X-ışınları 5.9 keV'de yarı maksimumdaki tam genişliği(FWHM) 150 eV, aktif alanı 30 mm² ve kalınlığı 5 mm, polimer pencere kalınlığı 0,4 µm olan bir Canberra Ultra-LEGe detektörü ile ölçüldü. Bu ölçümler kullanılarak K β /K α X-ışını şiddet oranları hesaplandı. Bulunan K β /K α X-ışını şiddet oranları hata sınırları içerisinde diğer araştırmacıların teorik ve deneysel sonuçları ile uyum içindedir. Bulunan değerlerdeki toplam hata %4-6 olarak tahmin edilmektedir. Bu hatalar; K X-ışını pikinin altındaki net alanın ölçülmesi, soğurma düzeltme faktörünün hesaplanması, numune kalınlığının ölçülmesi, istatistiksel saymadan ve denklemlerdeki farklı parametrelerin hesaplanmasından kaynaklanmaktadır.

Poli [TFDA Co(II)] numunesinin deneysel K β /K α X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %18, Scofield'in değerine göre %10.34, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %17.06, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre %19, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %21.26 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %19 farklılık bulunmuştur.

Poli [TFDA Ni(II)] numunesinin deneysel K β /K α X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %3.4, Scofield'in değerine göre %6.27, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %1.8, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre %4.11, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %11.05 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %4.11 farklılık bulunmuştur.

Poli [TFDA Cu(II)] numunesinin deneysel K β /K α X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %36.31, Scofield'in değerine göre %73, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %57.13, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre %53.57, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %53.12 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %54.7 farklılık bulunmuştur.

Poli [GFDA Mn(II)] numunesinin deneysel K β /K α X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %74.19, Scofield'in değerine göre %90.9, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %87.2, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre

%70.2, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %84.77 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %78.28 farklılık bulunmuştur.

Poli [GFDA Co(II)] numunesinin deneysel $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %26.31, Scofield'in değerine göre %19.54, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %25.58, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre %27.4, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %29.34 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %27.4 farklılık bulunmuştur.

Poli [GFDA Cu(II)] numunesinin deneysel $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %26.11, Scofield'in değerine göre %18.58, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %26.06, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre %27.73, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %27.94 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %27.2 farklılık bulunmuştur.

Trimer [FFDA Mn(II)] numunesinin deneysel $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %31.22, Scofield'in değerine göre %43.84, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %41, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre %28.28, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %39.19 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %34.29 farklılık bulunmuştur.

Dimer [FFDA Co(II)] numunesinin deneysel $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %9.77, Scofield'in değerine göre %1.47, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %8.88, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre %11.11, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %13.48 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %11.11 farklılık bulunmuştur.

Trimer [FFDA Ni(II)] numunesinin deneysel $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının değeri Ertuğrul ve arkadaşlarının değerlerine göre %24.96, Scofield'in değerine göre %17.44, Hansen ve arkadaşlarının değerlerine göre %23.71, Khan ve arkadaşlarının değerlerine göre %25.51, Söğüt ve arkadaşlarının değerlerine göre %29.53 ve Rao ve arkadaşlarının değerlerine göre ise %25.51 farklılık bulunmuştur.

$K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarındaki bu farklılıkların sebebi kimyasal etkiler olabilir. Çünkü karakteristik X-ışınları ölçülen elementler farklı yapıdaki polimerlere bağlanmıştır.

Elementlerin kimyasal bileşiklerde yer alması durumunda yayınladıkları X-ışınlarının çizgisinin dalga boyunda, şiddetinde ve şeklinde farklılıklar gösterebilir. Ayrıca 3d elementlerinde, 1s kabuğundaki elektronların uyarılmasıyla, $3p \rightarrow 1s$ geçişi esnasında ilave bir potansiyel meydana gelir. Taşınan elektronlarla bu ilave potansiyelin perdelenmesi beklenir. Perdeleme etkisi 3d elektronlarının sayısına ve moleküler orbitallerin şekline kuvvetlice bağlıdır. Böylece; kimyasal yapıdaki farklılığın ilave potansiyelde bir değişime sebep olacağı söylenebilir. $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları üzerine kimyasal etkiler esas olarak; L, M, N,... tabakalarında Auger olayına sebep olacak elektronların bağlanma enerjilerindeki değişime bağlanabilir. 3d elementleri, kısmen doldurulmuş valans orbitalleri ve çiftlenmemiş d elektronlarından dolayı kimyasal yapıya daha hassastır. Ayrıca bu elementler dış elektron kabuklarının birbirine çok yakın yer almasından dolayı çok değerlilik özelliğine sahiptirler. Molekülün ortalama bağ uzunluğu değerliğe göre değişir. Bağ uzunluğunun değişimi; moleküler orbitallerin şeklinde ve moleküler orbitaldeki elektronların bağlanma enerjilerinde etkili olacaktır. Bağlanma enerjilerindeki bu değişim, Auger elektronu yayımlama ihtimali X-ışını yayınlama ihtimaliyetinde değiştirecektir.

KAYNAKLAR

- Apaydın, G. 2006. “65 $\leq Z \leq 92$ Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-ışını Flüoresans Parametrelerinin Ölçülmesi” Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon (Basılmamış).
- Aygün, E., Zengin, M. 1993. “Atom ve Molekül Fiziği”. Ankara Üniversitesi, Ankara, s. 273.
- Bajpai, U. D., Rai, S. and Bajpai, A. 1998. “Synthesis and characterization of metalcontaining coordination polymers of poly(methylen edihenylene terephthalamide)”, Journal of Applied Polymer Science, 48:1241-1248.
- Bertin, E. 1975. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York-London, p.38.
- Berger, L.I. 1958. Van Der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1-18.
- Bütün, H. 2007. ‘Fe_xZn_{1-x} İnce filmlerinde K β /K α Şiddet Oranlarının Ölçülmesi’ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yüksek Lisans Tez.
- Bowman, H. R., Hyde, E. 1966. Application of High Resulation Semiconductor Dedectors in X-ray Emission Spectrography Science 151,152.
- Brouwer, P. 2003. Theory of XRF. Panalytical B.V. Netherlands.
- Catenescu, O., Grigoras, M., Colotin G., Dobreanu, A., Hurduc, N. And Simionescu, I.C. 2001. “Synthesis and characterization of somealiphatic-aromatic poly(Schiff bases)” European Polymer Journal, 37: 2213-2216.
- Chang, C., Chiou, S., Luo, C. 1993. Solid State Communications 87 (11), 987–992.
- Demirci, B. 2006. İndiyum katkılı ZnO ince filmlerin bazı fiziksel özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Du, X.D. and Yu, X.D. 1997. Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymetric Mn(III) Schiff base complexes. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 126: 109-113.
- Gündüz, E. 1995. “Modern Fiziğe Giriş” Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:110, İzmir.
- Hansen, J.S. ve ark. 1970. Nuclear Instrument and Methods, 101,113-125

- Hubbell, J.H., Veigle, W.J., Briggs, E.A., Brown, R.T., Cromer, D.T. and Howerton, R.J. 1975. Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon Scattering Cross Sections, J. Phys. Chem. Ref. Data 4, 471-538.
- Jenkins R. 1986. An Introduction to X-ray Spectrometry, Heyden and Son, New York
- Jiang, H., Sun, W. and Zheng, R. 2006. "Synthesis and magnetic properties of novel containing 1,10-phenanthroline polymeric complexes", European Polymer Journal, 42: 425-433
- Kaya H. 2005. CoNiFe ince film alaşımların elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- Kazancı, A. 2010. "Polimer schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerin incelenmesi" Doktora Tezi Çukurova Üniversitesi. Adana
- Küçükönder, A. 1992. "K α /K β X-ışını Şiddet Oranlarına Kimyasal Etkiler" Doktora Tezi Atatürk Üniversitesi. Erzurum.
- Landis, D. A., Gould, F. S., Jarket, B. V. 1972. Same Aspects of X-Ray Fluorescence Spectrometers for Trace Elements Analysis. Nuclear Instruments Method, 101,127.
- Leblebici, D. 1983. Elektronik Devreler -1. İstanbul Teknik Üniversitesi, 234-43.
- Lewis W., Brown C., Wilhelmus, J. 2003. Geerts Department of Physics. Texas State University at San Marcos, San Marcos, Texas 78666, USA.
- Millan, A., Castro, C., Palacio, F. 2000 Nickel oxide magnetic nano composites inan imine polymer matrix, J. Mater. Chem., 10:1945-1947.
- Nist, 2009. Resistivity and Hall Measurement URL (Eriřim Tarihi: 06.09.2014).
<http://www.eeel.nist.gov/812/fig3.htm>
- Orta, İ. E. 2007. Furan halkası içeren aromatik azometin polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu, termal kararlılığı ve iletkenlik özelliklerinin incelenmesi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

- Samol, S., Mohapatra, N.K., Acharya, S. and Dey, R. K. 1999. "Chelating resins VIII: Studies on Chelating resins of formaldehyde and furfuraldehyde-condensed phenolic shift base derived from 4,4'-diaminodiphenylsulphone and o-hydroxyacetophenone" *Reactive & Functional Polymers*, Volume 42, Issue 1, 37-52 15
- Schroder, D.K. 1990. *Eds Renewable Energy, 2 World Renewable Energy Congress*, Pergamon Pres. Oxford, New York.
- Semat, H. 1967. "Atom ve Çekirdek Fiziğinin Temelleri" (Nasuhoğlu, R.), Ankara Üniversitesi, 161
- Siegbahn, K. 1974. *Alpha-Beta and Gamma-Ray Spectrometry*. North-Holland Publishing Company, Netherlands, s.38-39.
- Söğüt, Ö. 1995. K ve L X-ışını Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etkiler. Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 73s (yayınlanmamış).
- Söğüt, Ö. 2000. Coster-Kronig Geçiş İhtimalleri, Flüoresans Tesir Kesitleri ve Flüoresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler. Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum.
- Söğüt, Ö. 2010. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Ba, Ca, Ce ve bunların bileşiklerinin K tabakası flüoresans verimini incelemiş ve bileşiklerin flüoresans verim değerlerinin saf elementlerin değerlerine göre değiştiğini söylemiştir. Söğüt Ö. *Chinese Journal of physics* 48 (2), 212-221.
- Söğüt, Ö. 2009. Fe_xZn_{1-x} ince film alaşımlarında demir ve çinkonun K tabakasında L kabuk ve alt kabuklarına boşluk geçişlerinin ince film alaşımlarının yapılardan etkilendiğini söylemiştir. *Radiochim. Acta* 97, 695-699.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuğrul M. and Şimşek Ö. 1995. Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} spektrometredeki alaşımlarının oranı $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları grafikte verilmiştir. *Applied Spectroscopy Reviews*, 30(3), 175-180.
- Söğüt, Ö., Baydaş E., Seven S., Büyükkasap E., Küçükönder A. 2001. Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce bileşiklerinin Fe ve Cu kimyasal alaşımların kütle soğurma katsayılarına göre $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarını incelemişlerdir. *Spectrochimica Acta Part B* 56, 1367-1374.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap E. and Erdoğan H. 2002. 3d elementlerin $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarının kimyasal alaşımları incelenmiştir. *Radiation Physics and Chemistry* 64, 343- 348.

- Sögüt, Ö., Küçükönder A., Büyükkasap, E., Küçükönder E., Durdu, B.G. ve Çam, H. 2003. Br ve I radyoizotop bileşiklerinin verimi K kabuğundaki flüoresansın XRF’de ölçümü yapılmıştır. *Journal of Quantitative Spectroscopy ve Radiative Transfer* 76, 17- 21.
- Sögüt,Ö. 2006. Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} boşluk transferi ölçümü η_{KL} ve η_{KM} yapılmıştır. *Physica Scripta* 73, 466-470
- Sögüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuğrul, M., Şimşek, O. 1995. *Applied Spectroscopy Reviews* 30 (3); 175-180
- Sögüt, Ö. 2000. Coster-Kronig Geçiş İhtimalleri, Flüoresans Tesir Kesitleri ve Flüoresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler. Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum, 95 s (yayınlanmamış).
- Sögüt, Ö. ve ark. 2002. “Chemical-Effect Variation of $K\beta/K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios in 3d Elements”. *Radiation Physics and Chemistry* 64 343–348 .
- Sögüt,Ö., BalıT., Baltas H. and ApaydınG. 2013. Determination of Trace Elements in Ashes of Milk Samples by Using XRF Technique. *Asian Journal of Chemistry* 25 (8), 4385-4388.
- Sögüt, Ö., Donuk C., Apaydın G. and Bakkaloğlu O.F.2014. Examination of CoNiCu thin films by using XRF and XRD.Can. J. Phys. 92: 1–5, [dx.doi.org/10.1139/cjp-20120538](https://doi.org/10.1139/cjp-20120538).
- Sögüt,Ö., Kocaer, A. F.,Zorer, O. S., Ozdemir, Y., Dogru, M. 2014.Micro-chemical and radiological characterization using gamma-spectrometry and WDXRF spectrometry and annual effective dose of cigarette tobaccos. *Microchemical Journal*115, 19-26.
- Storm, E. and Israel, H.I. 1970. *Nuclear Data Tab, A7*, 565s.
- Şahin, Y. 1989. Çekirdek Fiziğinin Esasları. Çeviri, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum, 416s.
- Şahin, T. 2006. Elektro depozisyon tekniğiyle üretilen Co ve CoFe filmlerin, yapısal ve manyeto direnç özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Şafak, M. 2005. Co/Cu alaşım filmlerinin elektro depozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa.

- Tuzluca, F. 2007. “Bazı Elementlerin L Tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi” Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 56s (yayınlanmamış).
- Valdes, L.B. 1954. Resistivity measurements on germanium for transistors. Proceedings of the institute of radio engineers, 42, 420–427.
- Van Grieken, R.E., Markowicz, A.A. 1992. Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 9-10.
- Wang, Y. and Poirier, R.A. 1997. Factors That Influence the C=N Stretching Frequency in Imines, Journal Phys.Chem., Vol 101, pp 907-912.
- Wenner, F. 1915. A method of measuring earth resistivity, Bull of Bureau of Standards, 12, 469–478.
- Xu, M., Chai, C., Luo, G., Yang, T., Mai, Z., Lai, W. 2000. Thin solid films. 375, 205-209.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Betül DEMİREZEN
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 20.10.1987 İzmir
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (531) 562 12 96
Faks :
e-posta : betul8735@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ / Fizik Bölümü	2014
Lisans	KSÜ/ Fizik Bölümü	2011
Lise	İzmir Karataş Lisesi	2004

Yabancı Dil

İngilizce