

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELENYUM ve TELLURYUM'LU BİLEŞİKLERDE $K\alpha$ ve $K\beta$ X-
IŞINI SPEKTRUMLARI ÜZERİNE DIŞ MANYETİK ALAN ve
KİMYASAL ETKİNİN İNCELENMESİ

Harun ÇÜMEN

Doç. Dr. Sevil DURDAĞI

FİZİK
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2019
Her Hakkı Saklıdır.


Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Sevil DURDAĞI danışmanlığında, Harun ÇÜMEN tarafından hazırlanan bu çalışma 22/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (3/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza: 

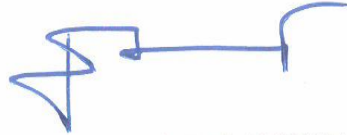
Üye : Doç. Dr. Sevil DURDAĞI

İmza: 

Üye : Dr. Öğr. Üye. Tuba AKKUŞ

İmza: 

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 06 / 09 / 2019 tarih ve 36 / 8 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

“SELENYUM ve TELLURYUM’LU BİLEŞİKLERDE $K\alpha$ ve $K\beta$ X-IŞINI SPEKTRUMLARI ÜZERİNE DIŞ MANYETİK ALAN ve KİMYASAL ETKİNİN İNCELENMESİ” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 22/08/2019

Harun ÇÜMEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SELENYUM ve TELLURYUM'LU BİLEŞİKLERDE $K\alpha$ ve $K\beta$ X-IŞINI SPEKTRUMLARI ÜZERİNE DIŞ MANYETİK ALAN ve KİMYASAL ETKİNİN İNCELENMESİ

Harun ÇÜMEN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sevil DURDAĞI

Bu çalışmada Enerji Ayırmalı X-Işını Flüoresans (EDXRF) Spektrometresi kullanarak, uygulanan farklı manyetik alan değerlerinin X-ışını çizgi enerjisi (pik merkezi, PC), yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), asimetri indeksi (AI) ve şiddet oranı ($K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\beta_1$ ve $K\beta/K\alpha$) gibi bazı pik parametreleri üzerindeki etkisini araştırmak amaçlanmıştır. Ayrıca manyetik alan ve kimyasal etki karşılaştırılarak incelenmiştir. Bu amaçla, selenid ve tellürid ihtiva eden bileşikler, B=0 T, B=0,5 T ve B=1,0 T gibi farklı manyetik alan değerlerine tabi tutulmuş ve her manyetik alan seviyesi için $K\alpha$ ve $K\beta$ spektrumları bir Si(Li) katı hal dedektörü ile kaydedilmiştir. Uyarımda ise ^{241}Am kaynağından yayınlanan 59,5 keV enerjili γ -ışınları kullanılmıştır. Sonuçlara baktığımızda ise, uygulanan farklı manyetik alan değerlerinde enerji kayması ve asimetri indeksi değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Farklı kimyasal yapılarda yine pik parametrelerinde değişimler gözlenmiş olup, bu değişimlere neyin veya nelerin neden olabileceği tartışılmıştır. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerlerinin ve FWHM değerlerinin artan manyetik alan ile azaldığı da tespit edilmiştir.

2019, 65 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Kimyasal etki, Dış manyetik alan etkisi, Enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi (EDXRF), Şiddet oranı, Pik Parametreleri.

ABSTRACT

Master Thesis

ANALYSIS of CHEMICAL EFFECT and MAGNETIC FIELD EFFECTS on *K α* and *K β* XRF SPECTRA of SELENIDE and TELLURIUM COMPOUNDS

Harun ÇÜMEN

Erzincan Binali Yıldırım University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sevil DURDAĞI

The aim of this study was to investigate the effect of different magnetic field values on peak parameters such as X-ray line energy (peak center, PC), full width at half maximum (FWHM), asymmetry index (AI) and intensity ratio values ($K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\alpha$, $K\beta_2/K\beta_1$ ve $K\beta/K\alpha$) by using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Spectrometer. In addition, magnetic field and chemical effects were compared. For this purpose, the compounds containing selenide and telluride were subjected to different magnetic field values such as $B = 0$ T, $B = 0,5$ T and $B = 1,0$ T and $K\alpha$ ve $K\beta$ spectra were recorded with a Si (Li) solid state detector for each magnetic field level. In the excitation, 59,5 keV energy 241- γ rays emitted from ^{241}Am source were used. When we look at the results, changes in energy shift and asymmetry index values were observed in different magnetic field values. Changes in peak parameters were observed in different chemical structures, and what or what might cause these changes was discussed. It was also observed that the intensity ratio values and FWHM values starts decreasing with higher levels of magnetic fields.

2019, 65 Pages

Keywords: Chemical effect, External magnetic field, Energy dispersive X-Ray spectrometry (EDXRF), Intensity ratio, Peak parameters.

TEŞEKKÜR

Sunmuş olduğum bu yüksek lisans tez çalışmasını; Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi ve aynı zamanda danışman hocam olan Sayın Doç. Dr. Sevil DURDAĞI önderliğinde, onun her türlü konuda destek ve yardımları sayesinde bitirdiğim için ilk olarak kendisine en içten dileklerle teşekkür ederim.

Fizik Bölümü Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ 'ye değerli katkıları için şükranlarımı arz ederim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince ihtiyaç duyduğum her anda bilgi ve desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Aykut ASTAM'a ve Prof. Dr. Paşa YALÇIN' a minnettarım.

Çalışmalarımın en başından sonuna kadar büyük bir sabırla hep yanımda olan kıymetli kardeşlerim İbrahim ÇÜMEN ve Özgür Fatih ÇÜMEN' e sonsuz teşekkürler. Ayrıca beraber çalıştığım özel öğretim kurumundaki öğretmen arkadaşlarıma da destekleri ve iyi dilekleri için teşekkür ederim.

Harun ÇÜMEN

Ağustos, 2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	11
2.1. X-Işınları ve Özellikleri.....	11
2.2. X-Işınlınının Elde Edilmesi.....	12
2.2.1. Doğal X-ışınları	12
2.2.2. Yapay X-ışınları.....	12
2.3. X-Işını Tüpü	12
2.4. Etkileşme Şekline Göre X-Işınları	13
2.4.1. Karakteristik X-ışınları	13
2.4.2. Sürekli (Frenleme) X-ışınları.....	14
2.5. Manyetizma	14
2.6. Malzemelerin Manyetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	18
2.6.1. Diamanyetizma	19
2.6.2. Paramanyetizma.....	19
2.6.3. Ferromanyetizma	20
2.6.4. Antiferromanyetizma.....	21
2.6.5. Ferrimanyetizma	22
2.7. Kimyasal Etki	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM	25
3.1. X-Işını Spektroskopisi ile Analiz İşlemi	25
3.2. Enerji Ayırmalı X-Işını Spektrometresi (EDXRF)	26
3.2.1 Si (Li) dedektör.....	28
3.2.2. Ön yükseltici.....	29

3.2.3. Yükseltici.....	30
3.2.4. Analog dijital dönüştürücü	30
3.2.5. Çok kanallı analizör (MCA).....	31
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	31
3.4. Deney Geometrisi.....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	35
4.1. Kimyasal Yapının ve Dış Manyetik Alanın Çizgi Şekilleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi.....	35
4.2 Kimyasal Yapının ve Dış Manyetik Alanın Şiddet Oranı Değerleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi.....	45
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	54
5.1. Dış Manyetik Alanın Çizgi Şekilleri Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi	54
5.2. Dış Manyetik Alanın Şiddet Oranı Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi	58
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	66

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Elektro Manyetik Spektrum.....	11
Şekil 2.2. X-Işını Tüpü.....	13
Şekil 2.3. Atomlarda Elektron Geçişleri ve Karakteristik X-ışını Yayımlanmasının Şematik Gösterimi.	13
Şekil 2.5. Paramanyet, Diamanyet ve Ferromanyetler İçin Manyetik Alınganlığı ($\chi=M/H$) Gösteren Manyetizasyon-Manyetik Alan Grafiği	18
Şekil 2.6. Ferrimanyetik Malzemede Spinlerin Yönelimi.	22
Şekil 3.1. EDXRF Görünümü.	27
Şekil 3.2. EDXRF Analizi Yöntemi Şematik Görünüm	27
Şekil 3.3. Katı Hal Dedektörü.	29
Şekil 3.4. EDXRF Sistemi, Elektromagnetler ve Güç Kaynağının Gösterildiği Denej Geometrisine Ait Fotoğraf.....	33
Şekil 3.5. ²⁴¹ Am Nokta Kaynakla Uyarımda Kullanıldığı EDXRF Sistemine Ait Denej Geometrisi.	34
Şekil 4.1. Pik Merkezi, FWHM ve Asimetri İndeksi. LHS Pigin Sol Yamacı, RHS Pigin Sağ Yamacı Olup Asimetri İndeksi $AI=RHS/LHS$ 'dir.	37
Şekil 4.3. CrSe, NiSe ve CuSe Bileşiklerinin Smoothe Etme (soyma) İşleminden Sonraki $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını Spektrumları.....	39
Şekil 4.4. ²⁴¹ Am Radyoaktif Kaynak İçin Deneysel Si(Li) Dedektör Veriminin $E(K\alpha)$ Enerjisine Karşılık Gelen Değişimi.	47
Şekil 4.5. ²⁴¹ Am Radyoaktif Kaynak İçin Deneysel Si(Li) dedektör Veriminin $E(K\beta)$ Enerjisine Karşılık Gelen Değişimi.	48

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1 Dış manyetik alan ve kimyasal etkinin incelenmesinde kullanılan numunelerin özellikleri.....	32
Tablo 4.1. Dış manyetik alanda selenyum bileşiklerinde $K\alpha$ X-ışını emisyon çizgilerinde Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.....	40
Tablo 4.2. Dış manyetik alanda selenyum bileşiklerinde $K\beta$ X-ışını emisyon çizgilerinde Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.....	41
Tablo 4.3. Dış manyetik alanda telleryum bileşiklerinde $K\alpha_1$ X-ışını emisyon çizgilerinde yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.....	42
Tablo 4.4. Dış manyetik alanda telleryum bileşiklerinde $K\beta_1$ X-ışını emisyon çizgilerinde yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.....	43
Tablo 4.5. Dış manyetik alanda telleryum bileşiklerinde $K\beta_2$ X-ışını emisyon çizgilerinde yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.....	44
Tablo 4.6. Dış manyetik alandaki selenyum bileşiklerinde $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerleri.....	49
Tablo 4.7. Dış manyetik alanda telleryum ve bileşiklerinde $K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\beta_1$ ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerleri.....	50

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

α	Alfa Parçacığı
B	Manyetik Alan Şiddeti
β_{Ki}	Öz Soğurma Düzeltmesi
ΔE	Manyetik Momentinden Dolayı Oluşan Enerji Değişimi
ε_{Ki}	Ki X-ışını Grubu İçin Dedektör Verimi
e	Elektronun Yüğü
eV	Elektron Volt
$\sigma_{Ki}(E)$	E Uyarma Enerjisindeki Fotoiyonizasyon Tesir Kesiti
G	Geometri Faktörü
H	Manyetik Alan Şiddeti
I_0	Gelen Radyasyon Şiddeti
N_{Ki}	K X-ışını Grubunun Şiddeti
μB	Bohr Manyetonu
$\mu(E_0)$	Gelen Karakteristik X-ışınları İçin Toplam Kütle Soğurma Katsayısı
$\mu_{Ki}(E)$	Yayımlanan Karakteristik X-ışınları İçin Toplam Kütle Soğurma Katsayısı
T_c	Curi Sıcaklığı
τ_{Ki}	$K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını Yayımlama Oranı
θ_1 ve θ_2	Sırasıyla Uyarıcı Radyasyonun Numune Üzerine Gelme ve Flüoresans Radyasyonun Yayınlanma Açılıarı
w_K	K Tabakası Flüoresans Verimi
Wb	Weber
χ	Manyetik Alınganlık
Φ	Manyetik Akı
%	Yüzde
2D	İki Boyut
3D	Üç Boyut

Kısaltmalar

ADC	Analog Dijital Dönüştürücü
AI	Asimetri İndeksi
APM	Atmosferik Partikül Madde
CK	Coster Kroning Geçişi
EDXRF	Enerji Ayırımı X-Işını Flüoresans Spektrometresi
ERMA	Elektron Probu Mikroanalizi
EXAFS	Genişletilmiş X-ışını Soğurma İnce Yapısı Spektroskopisi
FWHM	Yarı Maksimumdaki Tam Genişlik (Full Width at Half Maximum)
LHS	Pik Alanı Sol Kısım
MCA	Çok Kanallı Analizör
MCPHA	Çok Kanallı Puls Yükseklik Analizörü
PC	Pik Merkezi
PIXE	Partikül Kaynaklı X-ışını Emisyonu
RHS	Pik Alanı Sağ Kısım
SC	Sintilasyon Sayacı
WDXRF	Dalga Boyu Ayırımı X-ışını Flüoresansı
XAS	X-ışını Absorpsiyon Spektroskopisi
XES	X-ışını Emisyon Spektroskopisi
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRF	X-ışını Flüoresansı

1. GİRİŞ

Atomun iç kabuktaki yapısal özellikleri ve doğası hakkında X- ışını emisyon spektrum çizgileri çok önemli bilgiler sunmaktadır. Moleküler etkide, atomik geçişlerde, enerji seviyelerinde daha kararlı konfigürasyonları işaret etmekle birlikte, X-ışını emisyonu bazı atomik işlemlerde de kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca atomun karakteristik özelliklerinde gözlemlenen diyagram ve uydu (satellite) çizgilerindeki belirli farklılıkları, element ve bileşikler içinde belirleme imkânı verir. Bu nedenle her geçen gün bu tarz çalışmalara artan bir ilgi bulunmaktadır.

Karakteristik X-ışını spektrumları, valans elektronlarının iç kabuk enerji seviyeleri üzerindeki etkisi nedeniyle kimyasal yapısından büyük oranda etkilenir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda kimyasal etkiye nelerin sebep olduğu araştırılmış olup, her araştırmacı farklı görüşler ileri sürdüğü için net bir sonuca varılamamıştır. Genellikle kimyasal yapıya bağlı olarak karakteristik X-ışını enerjilerinde, satalit (uydu) çizgilerinde ve rölatif X-ışını şiddeti ile emisyon çizgi genişliğinde kaymalar meydana gelir. Yüksek rezolüsyona sahip X-ışını spektrometreleri kullanılarak tüm bu etkiler araştırılabilir. Peki bu kaymalara sebep olan etkenler nelerdir? Bir atom kimyasal bağa katıldığında, valans atomik orbitalleri (AOs) bileşiklerin moleküler orbitallerinin (MOs) oluşumuna iştirak eder. Molekül orbitallerinin yapısı bağdaki bileşen atomlarının yapısına bağlı olarak tayin edilir. Kimyasal bağdaki değişim valans elektronlarının yoğunluğunda bir değişime neden olabilir. Bağ çeşidine bağlı olarak, molekül veya kristalde bulunan komşu atomlardaki elektron yoğunluğu artar ya da azalır. Kimyasal açıdan bağ çeşidinin (iyonik, metalik, kovalent,...) yanı sıra, molekül yapısının özel karakteristikleri olan komplekslik ve kristallikte (atomun elektronegatifliği, koordinasyon sayısı, vb...) K X-ışını flöresans şiddet oranını etkiler. Ayrıca ligantlar ve merkez atomlar arasındaki bağ uzunluğunun yanı sıra molekülün bağ enerjileri de farklı olabilir. Farklı bağ uzunlukları, ligantlar ve merkez atomlar arasında farklı etkileşmelere neden olur ki bütün bunlarda K X-ışını geçişlerini etkiler.

Kendiliğinden meydana gelen çoklu elektron geçişler (multielektronik geçişler) atom içerisindeki yapıyı ve X-ışını emisyon spektrumunun şiddetinin belirlenmesinde önemli rol oynar. İki elektron geçişinin katkısıyla asimetric çizgi şekline sahip 3d geçiş

metallerinde bu durum kısmen doğrudur. Asimetrik şeklin oluşmasına neden olan mekanizmalar, iletim bantlarının ortaklaşa uyarılması ve final seviyelerinin etkileşmesidir. Bu olayların meydana gelme ihtimalleride eşittir. Uzun yıllardan beri süre gelen çalışmalara rağmen, fizikte çizgi şekillerindeki farklılıkların neden ortaya çıktığı net olarak açıklanamamıştır. Son zamanlarda çizgi şekillerini açıklamak amacıyla önceden yapılmış çalışmalarla Dirac-Fock hesaplamaları birleştirilerek, bakırın $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ emisyon çizgileri 3d spectator (izleyici) geçişlerinin katkılarıyla açıklanabilmiştir. Spectator geçişlerin neden olduğu çizgiler ana piklerden çıkarılmak suretiyle yapılan işlemler neticesinde ulaşılan teorik sonuçlar deneylerde desteklenmiştir (Fritsch, vd., 1998, Hölzer, vd., 1997) yaptığı çalışmasında Cr, Mn, Co, Fe, Ni ve Cu gibi altı elementin spektrumlarını alarak, çizgi şekillerini Lorentz fonksiyonuna fit etmiş ve çizginin tepe noktasının pozisyonu, çizgi genişliği ve asimetri indeksi gibi bazı pik karakteristiklerini belirlemeye çalışmıştır. Sonunda $K\alpha_2/K\alpha_1$ ve $K\beta_{1,3}/K\alpha_{1,2}$ şiddet oranı değerlerini bulmuş ve daha önceki ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırmıştır.

X-ışını spektroskopisinde, karakteristik X-ışını şiddet oranları, flüoresans tesir kesitleri, flüoresans verimler ve Coster-Kronig geçiş ihtimaliyetleri çalışmalarının birçoğunda, farklı kimyasal formlar için bulunan değerler, serbest atomlara ait teorik değerlerle karşılaştırılarak verilmiş ve kimyasal etkiler dikkate alınmamıştır. Bazı çalışmalarda (Mukoyama vd., 1986, Arndt vd., 1982, Küçükönder vd., 1993) $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları üzerine kimyasal etkinin varlığı araştırılmış ve elde ettikleri sonuçları bileşiklerin simetrisine, oksidasyon sayısına ve atomun perdeleme etkisine göre yorumlamışlardır (Mukoyama vd., 1986). Bazı araştırmacılar ise (Küçükönder vd., 1993a, 1993b, 1993c) $K\beta/K\alpha$ oranlarına kimyasal etkiyi incelemiş ve sonuçlarını değerlik durumundaki elektronların bağ ve konfigürasyonlarındaki değişimlere göre yorumlamışlardır. Deneysel olarak K X-ışınlarını çalışan araştırmacılar, numunelerini uyardırmada farklı metotlar kullanmışlardır. Numunelerini X-ışını tüpüyle, γ -ışınlarıyla, α -parçacıklarıyla, elektronlarla, protonlarla ve ağır iyonlarla bombardıman ederek K tabakası karakteristik X-ışınları ölçülmüşlerdir (Söğüt, 1995). Şiddet oranlarındaki değişim elementlerin farklı elektronik konfigürasyonu için hesaplanan teorik ve yapılan deneysel sonuçlar kullanılarak yorumlanmıştır (Raj vd., 1999, Durdağı, S. 2009).

Birkaç sülfid, sülfat ve fosfat bileşimini X-ışını flüoresans spektrometresi ile incelemiştir (Torres Deluigi, M. vd., 2003). Bağlanan hidrojen ve oksijen atomlarının sayısı ile değişim gösteren kükürt ve fosforun $K\beta$ spektral profilini analiz ettiler. Ayrıca $K\beta'$ satelit çizgilerinin menşei ve özelliklerinin açıklanmasında moleküler orbital teorisinin uygun bir açıklama sağladığını gösterdiler. Öyle ki, analiz edilen bileşikler için, sülfür ve fosforun $K\beta$ spektrumlarının bağlanan hidrojen ve oksijen atomlarının sayısına bağlı olarak farklı bir davranış sergileyen iki ana bileşen ve iki ikincil bileşeni olduğunu buldular. Özellikle, kükürt atomuyla birleştirilmiş oksijen atomlarının sayısı arttırıldığında uydu $K\beta'$ çizgisine karşılık gelen tepe yoğunluğunu arttığını ve ana tepe noktasından uzaklaştığını da buldular.

X ışını radyasyonu, atomların iç orbital elektronlarını sökebilir ve dış kabuk elektronları boşlukları uygun karakteristik X ışınlarının salınımını ile doldurabilir. Değerlik bandı ile iç kabuklar arasındaki elektron geçişlerinden kaynaklanan bu spektrumlar değerlik bandındaki elektronik yapı hakkında bilgi edinmek için veya kimyasal bağ yapısını belirlemede güçlü bir teknik sağlar. Sıklıkla ana frekanslar ile ilişkili olan (kaynağı kolay bir şekilde hesaplanabilir) birçok uydu (satelite) çizgisi de vardır. Bu çizgiler ana spektrumlardan daha yüksek veya daha düşük enerjiye sahip olabilir ve yoğunlukları genellikle çok önemlidir. Ana enerjiden daha büyük enerjileri olanların kökeni iyi bilinmektedir. Daha düşük enerjili uydu spektrumlarının yapısını açıklamada kabul gören iyi açıklamadan biri şöyledir: düşük enerji uydu çizgilerinin ilgilenilen kimyasal elemente bağlanmış bir atomun değerlik bandı yörüngeleri arasında çok güçlü bir bağdan türetilir. (O'Brien ve Skinner, H.W.B., 1940) bu açıklamayı öneren ilk kişilerdir.

Önceki bir makalede (Torres Deluigi M. vd., 2003), Al, Si ve S emisyon spektrumlarını X-ışını flüoresans spektrometresi (XRF) ile incelemiştir. Emisyon enerjilerinin ve $K\alpha$ çizgileri için göreceli geçiş olasılıklarının, saf bir elemente göre oksitlenmiş bir durum göz önüne alındığında hafifçe değiştiğini, $K\beta$ ve uyduların farklı değerlik halleri ve bağ atomları ile değiştirilmiş bir enerji ve nispi yoğunluk sergilediğini bulmuşlardır. Oksitlenmiş hallerde ortaya çıkan $K\beta'$ spektrumunun enerji ve nispi yoğunluğunun, onları karakterize etmek için de kullanılabileceğini gösterdiler.

Bu çalışmada, çeşitli kükürt bileşiklerinde (S^0 , S^{-2} , SO_3^{2-} , $S_2O_5^{2-}$, SO_4^{2-} ve $S_2O_3^{2-}$) farklı kimyasal ortamların neden olduğu etkileri teorik ve deneysel açıdan incelenmiştir (Torres Deluigi M. ve Riveros J.A., 2006). S (kükürt) $K\beta$ emisyon spektrumunda gözlenen yapısal değişiklikleri Moleküler Orbital Teorisi kullanılarak analiz etmişlerdir. Literatürden alınan teorik veriler kullanılarak hesaplanan spektrumlar ile X-ışını Flüoresans spektrometresi ile ölçülen deneysel verilerin bir uyum sergilediğini bulmuşlardır. Bazı bileşiklerde ana hat olan $K\beta_{1,3}$ ve üç uydu, $K\beta_0$, $K\beta_x$ ve $K\beta''$ olan dört çizginin varlığı belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada bulunan deneysel sonuçlar ile diğer yazarlar tarafından elde edilen teorik ve ampirik değerler arasında bir uyum gözlenmiştir.

^{82}Pb ve ^{81}Tl bileşiklerinin L_3 absorpsiyon (soğurma) çizgileri DEXAFS kullanılarak ölçülmüştür (Kainth, H. S. ve Singh, R., 2017). ^{82}Pb bileşikleri için (6 ila 2) eV aralığında enerji kayması gözlemlenirken, ^{81}Tl bileşiklerinde enerji kayması (5 ila 10) eV enerji aralığında gözlenmiştir. Her iki bileşikteki kimyasal etkiler, Pauling yöntemleri kullanılarak etkin yük hesaplanarak tanımlanmıştır (Pauling., L.,1960). Literatürde ilk kez kimyasal etki ile farklı bileşiklerin etkili yükü arasında doğrusal bir ilişki kurulmuştur.

Belirli bir bileşiğin metal yüzeyinden X-ışını soğurma kıyası pozisyonundaki özel değişiklik, metal tarafından çekirdek elektronunun bağlanma enerjisini hafifçe değiştiren kimyasal bağ oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu terim kimyasal kayma olarak bilinir ve $\Delta E = E_{metal} - E_{bileşik}$ olarak tanımlanır. Burada E_{metal} ve $E_{bileşik}$ terimleri verilen metal ve bileşikteki enerjiye karşılık gelir. Enerjideki kaymalar oksidasyon durumu, elektro negatiflik, etkin yük, yerel yapı vb. gibi çeşitli terimlere bağlıdır (Nigam, A.K., vd., 1974, Kondawar, V.K., vd., 1976, Ballal, M.M., vd., 1977, Ghatikar, M.N., vd., 1977, Mande, C., vd., 1981, Chetal, A.R., vd., 1988, Pandey, S.K., vd., 1990, Hinge, H.K., vd., 2011.). Farklı kimyasal bileşiklerdeki kimyasal bağın yapısının, enerji kaymasının oluşumu hakkında faydalı bilgiler verdiği de iyi bilinmektedir.

Krom elementinin $K\beta$ emisyon çizgilerini farklı bileşiklerde deneysel olarak analiz etmiş olup önceki verilerle karşılaştırmıştır. Bütün $K\beta$ spektrumlarının ölçümlerini dalga boyu ayırmalı XRF donanımı ile gerçekleştirilmiştir (Torres Deluigi, M. vd., 2006). Kimyasal durumun ana $K\beta_{1,3}$ çizgisinin genişliği ve pozisyonundaki olası etkilerini incelemek için yüksek çözünürlüklü ölçümler yapmışlardır. Metalik Cr ile ilişkili olarak $K\beta_{1,3}$ için Cr^{III}

de daha yüksek enerjilere ($\approx +1$ eV) Cr^{VI} de ise daha düşük enerjilere ($\approx -0,5$ eV) kayma gözlenmiştir.

Geçiş metalllerinde $K\beta$ X-ışını emisyon spektrumlarının incelenmesine uzun yıllardır devam etmektedir. $K\beta$ emisyonunun 3p 1s geçişi ile ilgili olduğu iyi bilinmesine rağmen spektral kompozisyon henüz tamamen açıklanamamıştır. En önemli çalışma (Tsutsumi, K., 1959)'ye ait olup, satalit $K\beta'$ çizgilerinin 3p3d karşılıklı geçişleri ile oluşan ana çizgiden daha düşük enerji bölgesinde gerçekleştiğini göstermiş (Kawai, J.,1990) yük transfer etkilerinin önemli olduğunu ve flüoresans spektrumlarının analizine dâhil edilmesi gerektiğini öne sürmüştür. $K\beta$ spektrumunun kantitatif yorumu henüz çözülmemiş bir problem olarak durmaktadır.

Bakırın K X-ışını absorpsiyon kıyılarını, +2 oksidasyon durumunda bulunan CuO , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ ve CuSO_4 gibi bileşiklerinde; enerji dağıtıcı EXAFS kullanılarak ölçmüştür (Joseph, D., vd., 2012). Bu bileşiklerde Cu'nun K X-ışını soğurma kıyıları için saf bakırdaki değerine kıyasla 4-7 eV enerji kaymaları gözlemlenmiştir. Cu'nun aynı oksidasyon durumuna sahip olan farklı bileşiklerindeki bu kaymalar, Cu'nun K kıyısındaki enerji farklılığı için bu bileşiklerde katyonu çevreleyen farklı kimyasal ortamların etkisini gösterir. Kimyasal etki bu bileşiklerde Cu katyonları üzerindeki etkin yüklerin belirlenmesiyle kantitatif olarak tarif edilmiştir.

Farklı kimyasal bileşiklerdeki ^{47}Ag , ^{48}Cd ve ^{50}Sn elementlerinin L tabakası emisyon çizgilerindeki pozitif ve negatif kaymalarını, yüksek çözünürlüklü dalga boyu ayırmalı X-ışını flüoresan (WDXRF) spektrometresi ile incelemiş ve X-ışını emisyon spektrumlarını belirlenmiştir (Kainth, H.S., vd., 2018a). ^{47}Ag bileşiklerinde, ölçülen $L\alpha$ X-ışını emisyon çizgilerinde (0,12 ila 0,40) eV, $L\beta_1$ için (0,27 ila 0,36) eV, $L\beta_{3,4}$ için (1,10 ila 4,89) eV, $L\gamma_1$ için (-0,09 ila 1,13) eV ve $L\gamma_{2,3}$ için (-2,08 ila 0,59) eV aralığında enerji kaymaları gözlenmiştir. Benzer şekilde, ^{48}Cd bileşikleri için, X-ışını emisyon çizgilerinde bulunan enerji kaymaları $L\alpha$ için ($\pm 0,27$ ila 0,69) eV, $L\beta_1$ (0,50 ila 2,06) eV, $L\beta_{2,15}$ (0,12 ila 0,79), $L\beta_{3,4}$ (-0,62 ila 1,79) eV, $L\gamma_1$ (0,10 ila 1,35) eV ve $L\gamma_{2,3}$ (-0,73 ila 1,75) eV şeklindedir. ^{50}Sn bileşikleri için X-ışını emisyon çizgilerindeki ölçülen kaymalar $L\alpha$ için (0,02 ila 1,81) eV, $L\beta_1$ (0,11 ila 0,78) eV, $L\beta_{2,15}$ (0,15 ila 1,40), $L\beta_{3,4}$ (0,17 ila 2,01) eV, $L\gamma_1$ (0,09 ila 1,08) eV ve $L\gamma_{2,3}$ (0,17 ila 1,40) eV şeklindedir. Etkin yükler (qP, qS, qL ve qB) dört farklı teorik yöntemle (Pauling yöntemi, Suchet yöntemi, Levine yöntemi ve Batsonav

yöntemi) hesaplanmış ve kimyasal kaymaya bağlı olarak doğrusal bir değişim bulunmuştur. Ayrıca ölçülen kimyasal kaymalar bağ uzunluğu, bağl çizgi genişliği (FWHM), etkin yük, elektronegatiflik, ligand sayısı ve Coster-Kronig (CK) geçiş süreçleri ile ilişkilendirilmiştir.

$41 \leq Z \leq 50$ atom aralığında L_1 ve $L\beta_{1,3,4}$ emisyon hatlarının genişliğini hesaplamışlar ve ^{50}Sn elementinde L_1 çizgi genişliğinde ani düşüşü belirlemişlerdir (Putila-Mantyla, P., vd., 1984). Aynı şekilde, CK geçişleri gibi etkin yük de kimyasal kaymada da önemli bir rol oynamakta olduğu bulunmuştur. Birçok araştırmacı (Xu, J.-H., vd., 1985, Bisi, O., vd., 1989, Kawai, J., vd., 1994, Jia, J.J., vd., 1995, Liu, Z., vd., 2004, Söğüt, Ö., vd., 2004) etkin yükün kimyasal kayma üzerindeki etkilerini göstermek için çeşitli yöntem ve tekniklerle önermişlerdir.

Farklı kimyasal bileşiklerin örneklemede ve veri analizlemelerinde dalga boyu ayırımı X -ışını flüoresansı (WDXRF) tekniği birçok araştırmada yaygın olarak kullanılmaktadır (Kainth, H.S., vd., 2018b). Bu çalışmada ilk defa Cl^+ un $K\alpha$ ve $K\beta_{1,3}$ X -ışını emisyon hatlarındaki kimyasal durum analizini incelemek için polikromatik S8 TIGER WDXRF spektrometresini kullanmıştır. Tüm inceledikleri numunelerde K tabakası emisyon çizgilerinin merkezi tepe konumunu belirlemek için Voigt fit etme fonksiyonu kullanılmıştır. Mevcut ölçümlerden, Cl^+ un $K\alpha$ (2,622 keV) ve $K\beta_{1,3}$ (2,817 keV) emisyon piklerinde hem pozitif hem de negatif kaymaların gözlemlenmiştir. Etkin yükün, bağl çizgi genişliğinin ve bağl şiddet oranının $I(K\beta_{1,3}/K\alpha)$ kimyasal kayma ile orantılı olduğu da görülmüştür. Ayrıca aralarında parabolik bir ilişki de kurulmuştur.

Farklı elektronik geçişlerden kaynaklanan X -ışını emisyonu çizgilerinin; elektronik yapılar, kuantum seviyeleri ve çeşitli kimyasal bileşiklerde elektron yoğunluğu hakkında yararlı bilgiler sağladığı iyi bilinmektedir. Birçok araştırmacı (Lindh, A.E., vd., 1924, Takahashi, Y., 1969, 1970, 1971, Harrison, R.M., 1983, Taniguchi, K., 1984, Küçükonder, A., vd., 2003, Tada, T., vd., 2008, Wonglee, S., vd., 2011, Kertész, Z., vd., 2013) farklı analitik teknikler kullanarak kimyasal durum davranışlarını incelemek için fosfor, kükürt ve klorun bileşiklerinin $K\alpha$ ve $K\beta$ X ışını emisyon spektrumları profillerini incelemişlerdir. Wonglee, yüksek çözünürlüklü dalgaboyu ayırımı PIXE bazlı spektrometre kullanarak atmosferik partikül madde (APM) içindeki klorun kimyasal spesifikasyonunu başarıyla gözlemlemiştir.

X ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS) ve X ışını emisyon spektroskopisi (XES), çeşitli bileşiklerde kimyasal durum analizini belirlemek için en yaygın kullanılan tekniklerdir. Bu tip spektrometreler esas olarak sert X ışınlarına dayanır ve genellikle hava ortamında çalışan sinkrotron ışınlarıyla gerçekleştirilir. Yüksek enerji çözünürlüğü elde etmek için, hedef-dedektör mesafesi o kadar büyüktür ki, düşük atom numaralı elementlerde [(1-4) keV enerji aralıklarında] kimyasal spesifikasyon mümkün değildir. Son yıllarda, partikül kaynaklı X-ışını emisyonu (PIXE), X-ışını emisyonu (XRF), enerji dağıtıcı X-ışını flüoresansı (EDXRF) ve elektron probu mikroanalizinden (ERMA) ölçülen X-ışını flüoresan tepe noktaları, farklı bileşiklerdeki kimyasal durum analizi hakkında değerli bilgiler vermektedir. Bununla birlikte, sınırlı çözünürlük, düşük veri güvenilirliği ve emisyon çizgilerinde meydana gelen çok sayıda belirsizlik, bu tür dedektörlerin düşük enerjili X-ışını tepe noktalarını daha doğru algılanmasında uygun olmayıp, kimyasal bağdaki etkileri gözlemlemek için de yeterli değildir.

Bunun yanı sıra, dalga boyu ayırmalı X-ışını flüoresansı (WDXRF) spektroskopisi, farklı türdeki numunelerin elementel bileşimini tanımlamak için kullanılan tahribatsız, daha etkili ve güçlü bir tekniktir. Bu tekniğin en büyük avantajları, yüksek hassasiyet ve doğruluğu, vakumla çalıştırılması, büyük oranda doğrusal kapsamı, yüksek enerji çözünürlüğü ve otomatik doğru matris etkilerini yapabilmesidir. Dedektörlerin ve optik enstrümantal parametrelerin geliştirilmesindeki son gelişmeler ile, bu tip spektrometreler, farklı düşük atom numaralı bileşiklerinde kimyasal özellikleri incelemek için de kullanılabilir. Cl'un $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını emisyon çizgilerinde kimyasal kaymanın belirlenebilmeye çalışıldığı birçok çalışma ve teori vardır (Takahashi, Y., 1969, 1970, 1971, Harrison, R.M., 1983, Taniguchi, K., 1984, Küçükonder, A., vd., 2003). Ancak hiçbiri bu bileşiklerdeki kimyasal etkilerin nedeni hakkında yeterli ve sistematik bilgi sağlamamaktadır.

Çeşitli floritlerin F $K\alpha$ X-ışını flüoresans (XRF) spektrumlarını ölçmüş ve $-x\text{HoF}_3\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}(70-x)\text{GeO}_2$ (mol%, $x = 10\text{-}50$) camsısında kimyasal etkiyi araştırmıştır (Nishibu S., vd., 2005). Ana pik ($K_{1,2}$) konumu ve $K_{3,4}$ olarak atfedilebilecek uydu pikin göreceli yoğunluğu, bağ kovalentliği ile açıklanmaya çalışılmıştır. Camsıların kantitatif analizleri ayrıca her bir bileşen için XRF ölçümleri kullanılarak yapılmıştır.

L_1 , L_2 ve L_3 alt kabuk floresan verimleri, Gd, Tb, Ho gibi bazı nadir toprak elementleri ve $Gd_2(CO_3)_3$, Tb_2O_3 ve Ho_2O_3 gibi bileşikler için Indus-2 synchrotron radyasyonu kullanılarak ölçmüştür (Krishnananda., vd., 2016). Yansıma geometrisinin benimsenmesiyle, karakteristik L X-ışını fotonlarının üretilmesi için elementer ve bileşik hedefler, 10 keV ve 11 keV sinkrotron radyasyonları ile uyarılmıştır. Karakteristik L X-ışını fotonlarının bu enerjileri, yüksek enerjili 5,9 keV'de 130 eV çözünürlüğü olan bir silikon katı hal dedektörü ile ölçülmüştür. L X-ışınlarının fotonlarının yoğunluğunu ölçerek, L tabakası flüoresans verimleri bazı nadir toprak elementleri ve bileşikleri için belirlenmiş ve kimyasal ortama bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek çözünürlüklü X-ışını emisyon spektroskopisi, çok çeşitli malzemelerin kimyasal ortamlarının incelenmesine izin verir (Limandri S., vd., 2018). X-ışını spektrumunun fit edilmesi ve bazı spektral özelliklerin davranışının gözlemlenmesi ile kimyasal bilgi elde edilebilir. Spektral değişiklikler, spektrumların bir olasılık dağılımı olduğu göz önünde bulundurularak hesaplanan istatistiksel parametrelerle de ölçülebilir. Başka bir olasılık istatistiksel çok değişkenli analiz yapmaktır. Temel bileşen analizi gibi. Bu çalışmada, Mn^{+2} ve Mn^{+4} oksitlerin karışımları için X ışını emisyon spektrumundaki kimyasal bilgilerin elde edilmesinde bu prosedürlerin performansı incelenmiştir. İlişkili belirsizliklerin yanı sıra elde edilen parametrelerin detaylı bir analizi de gösterilmiştir. Metodolojiler ayrıca çift perovskite oksit $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ 'nın Mn oksidasyon durum karakterizasyonu için de uygulanmıştır ($0 \leq x \leq 0,7$ ile). Sonuçlar, istatistiksel parametrelerin ve çok değişkenli analizlerin bu tür spektrumların analizi için en uygun yöntem olduğunu göstermiştir.

Ta, W, Au elementleri için 13,1 keV enerjili bremsstrahlung radyasyonu ile uyararak $I(L\alpha_{1,2})/I(L\beta_{1,2})$, $I(L\alpha_{1,2})/I(L\gamma)$ ve $I(L\beta_{1,2})/I(L\gamma)$ şiddet oranlarını incelemiştir (Wang X., vd., 2015). Elde edilen sonuçlar diğer teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında büyük bir uyuma rastlanmıştır.

Karbon, alüminyum, silikon, fosfor, titanyum, krom ve manganez bileşiklerinden yayılan K X ışını emisyon spektrumlarını, kompakt bir laboratuvar ölçekli yassı kristal X ışını flüoresans spektrometresi kullanılarak ölçmüştür (Anagnostopoulos D.F., 2018). Atomun kimyasal özelliklerine göre, K X-ışını geçişlerinin çizgi şeklinin duyarlılığı dikkate alınmıştır. Ölçülen her flüoresan geçişi için spektrometrenin yüksek enerji çözünürlüğü

ile ilgili optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ölçülen X-ışını çizgi şekillerinde tespit edilen değişiklikler, yayılan atomun kimyasal özelliklerinin çıkarılması sağlanmıştır. Laboratuvarında yüksek çözünürlüklü X-ışını emisyon spektroskopisinin, malzemelerin kimyasal karakterizasyonu için çok yönlü bir teknik olduğu gösterilmiştir.

Yüksek lisans çalışmasında, lantanit grubu bileşiklerin $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, $L_{\beta 3}$, $L_{\beta 4}$, $L_{\beta 6}$, $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2}$ ve $L_{\gamma 3}$ çizgileri üzerindeki kimyasal etki değerlerindeki değişimleri, Rh anotlu X-ışını tüpüne sahip tek kristalli (LiF) Rigaku marka ZSX 100e dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi (WDXRF) kullanarak incelemiştir (Taşpolat A., 2015). WDXRF sistemi ile X-ışınlarını LiF kristaliyle, hem orantılı sayaç (PC) hem de sintilasyon sayacı (SC) ile eş zamanlı olarak sayılabilmektedir. Kimyasal etkinin her ana grup element için farklılık gösterdiğini, bu farklılıklara ne veya nelerin neden olabileceği araştırmıştır. Ayrıca kimyasal etki, bileşiğin kimyasal bağının durumuna ve değerlik elektronlarının sayısına bağlı olarak da araştırılmıştır.

Yüksek lisans çalışmasında *K* tabakası emisyon çizgi şekilleri (yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), pik merkezi (PC), asimetri indeksi (AI)) üzerine kimyasal yapı etkileri Selenyum, Brom, Tellür ve İyot içeren bileşiklerini kullanarak incelemiştir (Genç H., 2015). $K\alpha_{1,2}$ ve $K\beta_{1,2}$ emisyon çizgilerinin belirlenmesinde Si(Li) dedektörü, uyarda ise ^{109}Cd kaynağın 22,69 keV enerjili X-ışınları ve ^{241}Am kaynağından yayınlanan 59,5 keV enerjili γ -ışınları kullanılmıştır. Farklı bileşiklerin enerji değerlerinde kaymalar ve çizgi şekillerinde değişimler gözlenmiştir. Ayrıca koordinasyon ve oksidasyon sayısı, 4p ve 5p'deki elektron sayısı, tetrahedral, oktohedral gibi kimyasal yapı gibi parametrelerdeki değişimle, *K* X-ışını geçişlerinde de değişimlere rastlanmıştır.

Porikli yaptığı çalışmada *K* tabakası X-ışını şiddet oranı ve emisyon çizgi üzerine dış manyetik alan ve kimyasal yapı etkilerini, diyamanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve paramanyetik elementler kullanarak incelenmiştir (Porikli S., 2009). 3d ve 4d geçiş elementleri ve bileşiklerinde $K\alpha$ ve $K\beta_{1,2}$ emisyon çizgilerinin belirlenmesinde Si(Li) dedektörü, uyarda ise ^{109}Cd kaynağın 22,69 keV enerjili X-ışınları ve ^{241}Am kaynağından yayınlanan 59,5 keV enerjili γ -ışınları kullanılmıştır. Manyetik alanın artan değerleri ile enerji değerlerinde kaymalar ve çizgi şekillerindeki değişimlerin yanı sıra şiddet oranı değerlerinde de sistematik azalmalar gözlenmiştir. Ayrıca, koordinasyon ve oksidasyon sayısı, 3d ve 4d'deki elektron sayısı, tetrahedral,

oktohedral gibi kimyasal yapısı, bağ uzunluğu ve bağ çeşidi gibi parametrelerdeki değişimle K X-ışını geçişlerinde değişimlere rastlanmıştır.

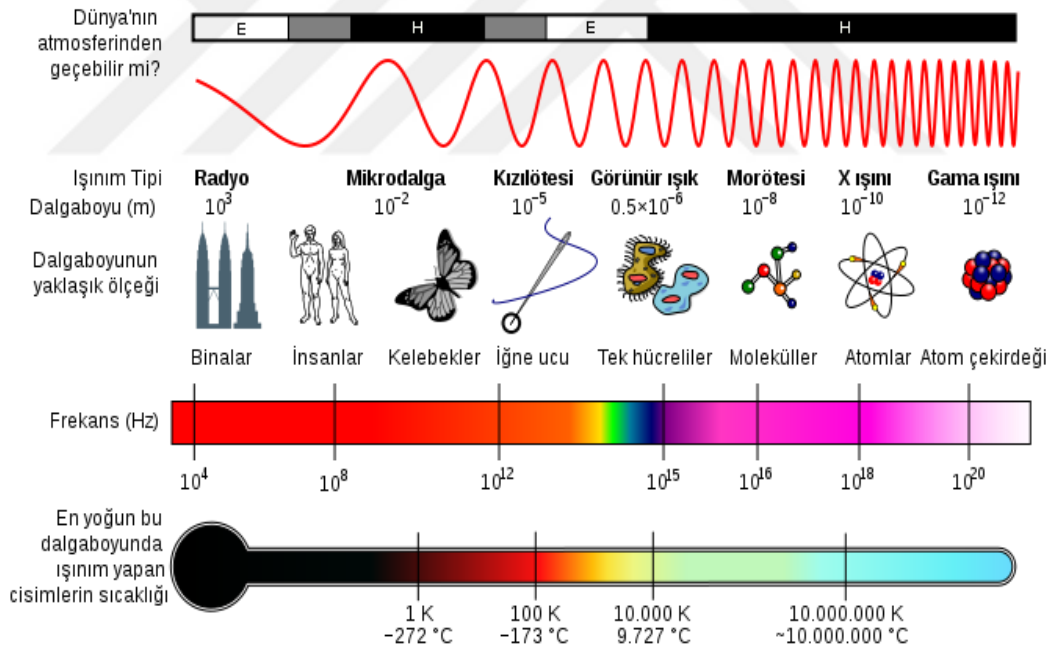
Atomik ışımının atomdaki elektrik yüklerinin titreşim veya geçiş hareketinden kaynaklanmasından dolayı ışıyan atomun manyetik veya elektrik alanda bulunması halinde yörüngenin şekli, yayımlanan foton enerjileri, spektral çizgi genişlikleri, geçiş hızları ve seviye ömürleri gibi bazı atomik parametrelerde değişikliklerin olması mümkündür (Şahin ve Kurucu 2005). Bu ise özellikle yörünge şekli sabit olmayan manyetik alt seviyelere geçişlerde yayımlanan karakteristik tepelerin şiddetlerinin dış alanda değişmesi anlamına gelir. Bu noktadan hareketle (Şahin ve Demir 2005). dış alanın X-ışınlarının açısız dağılımına etkisini belirlemek üzere 110° ve 125° 'lik saçılma açılarında atom numarası $60 \leq Z \leq 92$ aralığında olan 13 elementi (Nd, Gd, Dy, Ho, Ta, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, ve U) ^{241}Am radyoizotop kaynaktan yayınlanan $59,5 \text{ keV}$ 'lik γ -ışınları ile uyarmışlardır. K ve L tabakası şiddet oranlarını ± 7500 , ± 6000 , ± 4500 , ± 3000 , ± 1500 Gauss'luk manyetik alan şiddetlerinde, enerji ayırmalı X-ışını spektrometresiyle deneysel olarak ölçerek, anizotropi parametresinin dış alan şiddetine bağımlılığını araştırmış ve X-ışını tepelerinin enerjilerinde meydana gelen değişimleri ve kaymaları incelemiştir.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada selenid ve tellürid ihtiva eden bileşiklerde (Se, CrSe, FeSe, NiSe, CuSe, ZnSe, SnSe, Te, SnTe, Cr_2Te_3 , NiTe, Cu_2Te , ZnTe, ZrTe_2) $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgileri üzerinde uygulanan farklı manyetik alan değerlerinin ve farklı kimyasal yapılardan kaynaklanan (kimyasal kayma) farklılıkların pik parametreleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca şiddet oranı değerleri üzerine etkiler de araştırılmıştır. Ölçümler esnasında Si(Li) katı hal dedektörü ihtiva eden enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi kullanılmıştır. $B=0\text{T}$, $B=0,5\text{T}$ ve $B=1,0 \text{ T}$ olmak üzere üç farklı manyetik alan değeri belirlenmiş olup, manyetik alan değerlerindeki stabilite sayımlara başlamadan önce, sayım ortasında ve sayım bitmeden önce üç defa kontrol edilmiştir. Pik parametreleri olan asimetri indeksi, kimyasal etki (enerji kayması) ve bileşiğin yarı maksimumdaki tam genişliği değerleri hesaplanırken hem EDXRF sisteminden (Geniee 2000) hem de Orgin 9.1 programından istifade edilmiştir. Değerlik elektronları, elektron dizilimi, oksidasyon sayısı, koordinasyon sayısı ve kristal yapıdaki değişikliklere bağlı olarak, K tabakasına ait pik parametrelerindeki değişimler araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. X-Işınları ve Özellikleri

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları küçük olup giricilik dereceleri yüksek olan X-ışınına "sert X-ışını", dalga boyları büyük giricilik dereceleri az olan X-ışınlarına ise "yumuşak X-ışını" denir. Kristalografide 0,5-2,5 Å (yumuşak), radyolojide 0,5-1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyük olup, X-ışını fotonu (parçacığı) görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. Kısa dalga boylu ve yüksek enerjili olmaları bu ışınları belirleyen iki özelliğdir.



Şekil 2.1. Elektromanyetik Spektrum.

Hem dalga hem tanecik özelliği gösterip çift karakterlidirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Tanecik karakteri gösteren elektromanyetik radyasyona ise foton

denilmektedir. Elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında yer alırlar (Şekil 2.1.).

X-ışınları zararlı olup bunun başlıca sebebi X-ışınlarının yüksek enerjiye sahip olmasıdır. Yüksek enerji kimyasal bağları kırarak atomları serbest hale getirebilir. Bu ise DNA ya zarar verebilir ve kansere sebep olabilir. MR ve tomografi de soğurma oranı ile emilim oranı çok yüksek olduğu için, Röntgen bu iki yöntemle kıyaslandığında çok daha az zararlıdır.

2.2. X-Işınlarının Elde Edilmesi

Doğal X-ışınları ve Yapay X-ışınları olmak üzere X-ışınları iki şekilde elde edilirler.

2.2.1. Doğal X-ışınları

Dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar, o atomun ilk halkalarından elektron veya elektronlar koparabilir. Koparılan bu elektronun yerine daha yüksek enerji seviyelerden (üst halkalardan) elektronlar gelerek yerindeki boşluğu doldurabilirler. Bu esnada ortaya çıkan enerji fazlalığı X-ışını şeklinde dışarı salınır. Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki elektronu yakalayıp ve nötrleşebilir. Yakalanan bu elektron tabakasındaki boşalan yere diğer bir tabakadan elektron atlamasıyla da X-ışını meydana gelebilir.

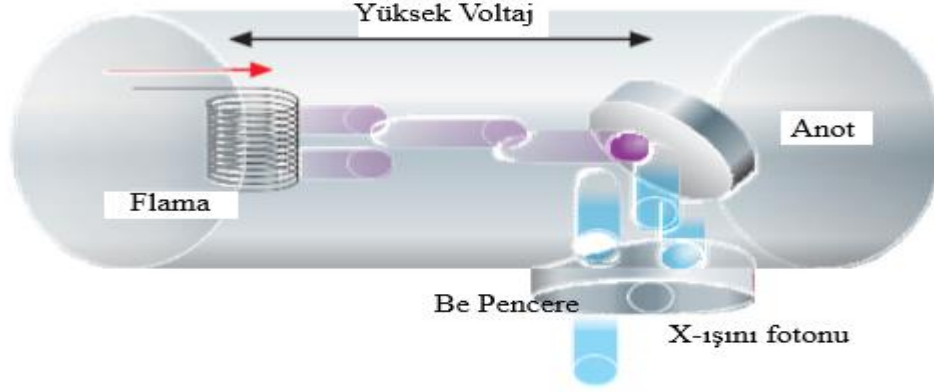
2.2.2. Yapay X-ışınları

Yapay X-ışınları; maddenin elektron, proton, hızlandırılmış parçacıklar veya iyonlar ile etkileşmesinden ya da X-ışını tüpünden veya uygun bir radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir. Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden karakteristik (çizgi) X-ışınları, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları oluşur.

2.3. X-Işını Tüpü

X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda

katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flama'dır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır.



Şekil 2.2. X-ışını Tüpü.

Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlanır. Oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır.

2.4. Etkileşme Şekline Göre X-ışınları

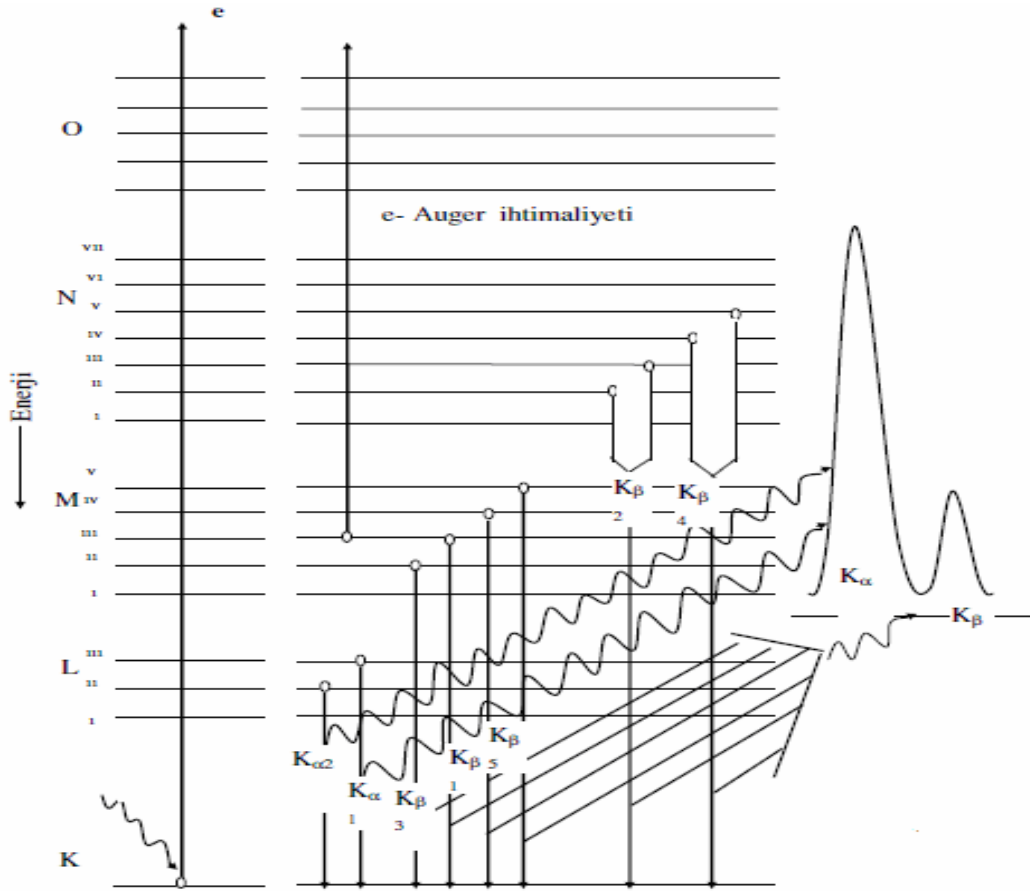
Etkileşme şekillerine göre iki türlü X-ışını vardır.

2.4.1. Karakteristik X-ışınları

Hedef atom üzerine gönderilen elektronların, tabakadaki elektronlarla etkileşimi neticesinde kazandıkları enerjiyle üst enerji seviyelerine çıkabilirler. Kararsız haldeki bu enerji seviyeleri geri bozduğunda dışarıya foton yayınlanabilir. Seviyeleri arasındaki farka eşit enerjiye sahip olan bu fotonlara karakteristik X-ışınları adı da verilir (Arslan T., 2010).

2.4.2. Sürekli (Frenleme) X-ışınları

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli X-ışınları, bu olaya da bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir.

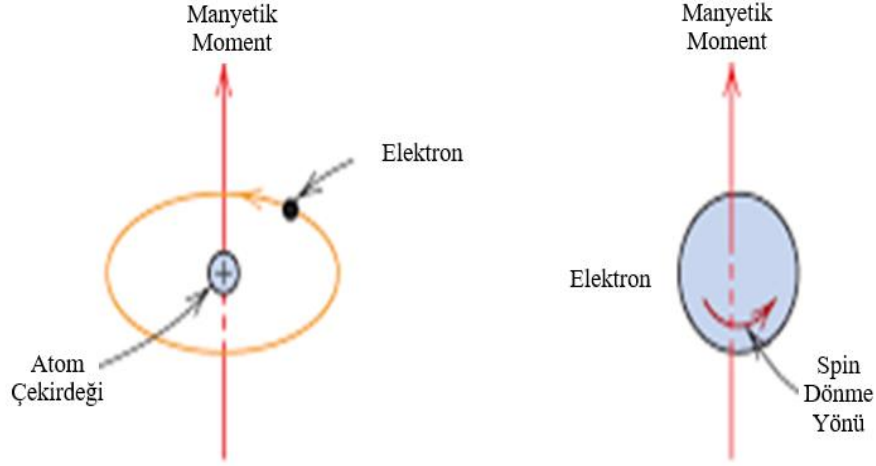


Şekil 2.3. Atomlarda Elektron Geçişleri ve Karakteristik X-ışını Yayımlanmasının Şematik Gösterimi.

2.5. Manyetizma

Katı hâl fiziği manyetizmasına ait temel birim manyetik moment olarak ifade edilir (m). Atomda iç manyetik momenti elektronların kendi eksenlerindeki spin hareketleri ve daha

sonra çekirdek çevresindeki orbital hareketleri oluştur (Şekil 2.1). Çekirdeğinde kendine ait spin hareketi olmasına rağmen oluşan manyetik moment elektronların spinlerinden çok daha düşüktür ve genellikle ihmal edilirler (Coey J., 2010).



Şekil 2.4. Çekirdek etrafında manyetik moment yönelimi ve elektronun spin-dönme yönlerinin gösterimi.

Çekirdeğe ait manyetik momentler elektrona ait manyetik momentten yaklaşık olarak 103 kat daha küçük olurlar (Çöktüren E., 2008). Atomdaki elektronların orbital ve spin momentleri kuantum mekaniği ile açıklanır. Bir atomda oluşan manyetik momentlerin vektörel olarak toplamı, toplam manyetik moment ve spin hareketlerinden dolayı oluşur. Bu bileşenler birbirlerinden farklı tüm elektronların her birinin sırayla vektörel olarak bu toplama yaptığı katkılarla oluşur. Elektrik yüklerinin hareketi sonucu ortaya çıkan etkiye manyetik alan denilmektedir. Spin hareketlerinden dolayı oluşan manyetik moment, atomun toplam manyetik momentinde daha çok rol oynar. Kuantum teorisine göre bir elektrona ait spin hareketinin büyüklüğü Bohr manyetonuna eşittir ($1 \mu B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$). Oluşan bu atom manyetik momentini elektronlardaki açısal momentum ile orantılıdır (Ohring M., 1995). Katılarda bazı geçiş metallere ve iyonlarında da manyetik moment oluşur (Coey J., 2010). Tek elektronu bulunan atomların en az bir adet çiftlenmemiş elektronu ve bu elektrona karşı gelen spin manyetik momentini bulunur (Çöktüren E., 2008). Bu bakımdan atom numaraları 21 ila 28, 39 ila 45, 57 ila 78 arasında ve 89 ve büyük olan yapılarda da manyetik momentten söz edilebilir. Atom numarası 21 ila 28 arasında olan bu yapılar çok önemli olmakla birlikte, bu aralıkta

bulunan demir, nikel vanadyum, krom, manganez ve kobalt alaşımlarında da toplam manyetik moment sıfırdan farklı olmaktadır (Çöktüren E., 2008).

Manyetizma da manyetikliği dört sınıfa incelemek daha iyi olacaktır.

1. Elektron içinde: Elektronlar kendi etraflarındaki dönüşlerinden dolayı iç ve dış yörüngedeki elektronlarda bir manyetik alan meydana getirir. Elektronun dönme yönüne göre oluşan bu manyetik alan pozitif ya da negatif olur.

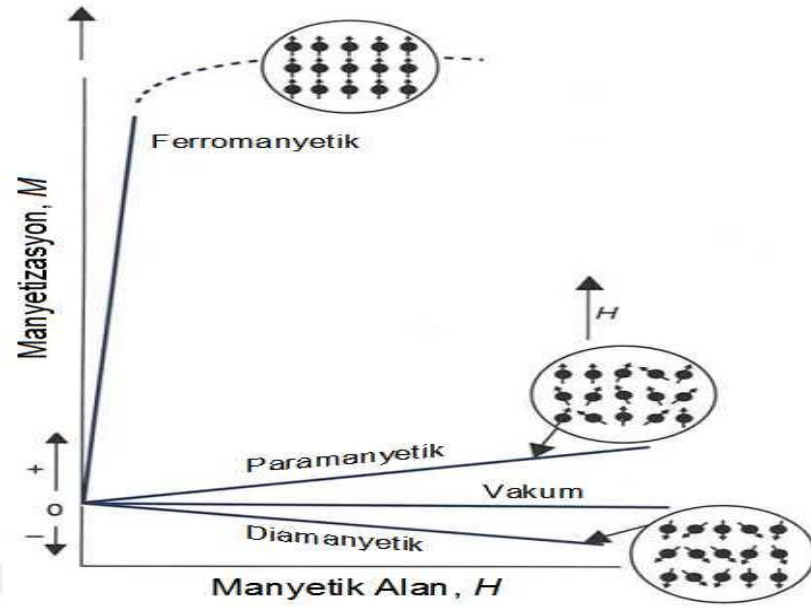
2. Atom içinde: Atomların iç yörüngelerindeki aynı sayıda negatif ve pozitif yönde dönen elektron bulunduğu için atom içerisinden dışa etki eden manyetik alan bulunmamaktadır. Bazı atomların valans elektronlarında da bu şekilde eşit olarak dağılmaktadır. Buna nazaran bazı geçiş elementlerinde boş “d” kabuğu maksimum sayıda negatif dönüşlü ve az sayıda pozitif dönüşlü elektron içerdiğinde daha kararlıdır. Buna benzer atomlar (demir, nikel, kobalt ve gadolinyum) bu şartlar altında manyetiklik gösterebilirler.

3. Domen içinde: Birden fazla atom bir araya gelerek 25 mikron civarında domen oluşturur. Bu yüzden aslında her domen genellikle sürekli bir magnettir.

4. Metal çubuk içinde: Demir atomları içinde oluşan domenler gelişigüzel yönelmişlerse, bu yapı bir manyetik özellik göstermez. Fakat dışardan bir manyetize etki alanının tesirinde bu domenler alana göre yönelirlerse yapı manyetize olur. Dış manyetize alan ortadan kalktığı zaman domenler ya yeni aldıkları yönleri korurlar (manyetiklik olarak sert yapılarda) veya tekrar gelişigüzel hale geri dönerler (manyetiklik olarak yumuşak yapılarda) (Albert G. G., 1972).

Bir manyetik alanda seçilen belirli bir yüzeyden geçen manyetik alan kuvvet çizgisi sayısına manyetik akı denir. Literatürde Φ simgesi ile ifade edilen manyetik akı, uluslararası birim sisteminde [Wb] simgesi ile gösterilen weber ile ölçülmektedir. Bir manyetik alan içinde birim yüzeyden geçen kuvvet çizgisi sayısına manyetik akı yoğunluğu ya da manyetik indüksiyon olarak ifade edilir. Manyetik akı yoğunluğu vektörü, her noktada kuvvet çizgilerinin teğetleri doğrultusundadır. B simgesi ile gösterilen manyetik akı yoğunluğu uluslararası birim sisteminde, [Wb/m²] simgesi ile gösterilen weber/m² ile ölçülür. Üzerinden elektrik akımı geçen bir iletkenin bulunduğu

ortamda oluşan manyetik alan ile bu geçen akım arasındaki fiziksel ilişki, manyetik alan şiddeti olarak adlandırılır ve H ile belirlenir. Uluslararası birim sisteminde, $[A/m]$ simgesi ile gösterilen amper/metre ile ölçülür. Bir sistemde i akımının olması, manyetik akı yoğunluğunun oluşmasına yol açan manyetik alan şiddetine neden olur. Herhangi bir noktadaki manyetik akı yoğunluğu, H manyetik alan şiddeti yanında ortama da bağlıdır. Ortam, manyetik geçirgenlik ya da permeabilite olarak adlandırılan fiziksel bir büyüklükle belirlenir. Malzemenin akıyı iletme yeteneğine manyetik geçirgenlik. Belli bir akı yoğunluğundaki (endüksiyondaki) manyetik geçirgenliğin genliği, bu noktadaki kolay mıknatıslanmanın bir ölçütüdür (Tacer E., 2004). Bir yapının, uygulanan manyetik alana karşı gösterdiği duyarlılığa manyetik alınganlık denir. Birim kütleye veya mol başına da tanımlanabilir. Malzemenin ferromanyetikmi, paramanyetikmi ya da diamanyetikmi olduğunu χM , molar alınganlığın büyüklüğü belirler (Çakır Ö., 2006). Bir ferromanyetik malzemenin manyetiklik derecesi değişirse boyutlarında buna tekabül eden bir değişme olur. Bu olaya magnetostriksiyon denir. Bunun aksi olarak, manyetik malzemenin boyutlarında bir dış tesirle değişiklik meydana gelirse manyetikliğin miktarı değişir (Albert G. G., 1972). Bir yapının manyetikleşmesini bazı durumlar oluşturur. Bu durumların en önemlilerinden biri de sıcaklıktır. Sıcaklığın bütün ferromanyetik alaşımlar üzerinde de benzer etkileri görülür. Manyetik momentlerin dizilmesiyle oluşan manyetizasyon sıcaklığa bağlıdır ve Curie sıcaklığında, T_c , domenlerin ortadan kalkmasıyla hızlı bir şekilde sıfıra düşer. Manyetik dizilim, ısının artmasıyla meydana gelen termodinamik faz değişiminin atomik dipol momentlerin dizilimini bozmasıyla yok olur. T_c 'nin üzerinde $M_s(T)$ sıfır, T_c 'nin altında $M_s(T)$ tersinirdir. Bu davranış Şekil 2.2'de nikel için görülmektedir.



Şekil 2.5. Paramanyet, Diamanyet ve Ferromanyetler İçin Manyetik Alınganlığı ($\chi=M/H$) Gösteren Manyetizasyon-manyetik Alan Grafiği (Ohring M., 1995).

Nikelin sıcaklığı arttıkça manyetikliği azalır ve nihayet Curie sıcaklığında kaybolur (Albert G. G., 1972, ve Coey J., 2010). Ferromanyetik olan üç metalin Fe, Co ve Ni'in Curie sıcaklıkları sırasıyla 1044 K, 1388 K ve 628 K'dir. Curie sıcaklığı kobalttan yüksek olan bir malzeme henüz bilinmemektedir. Manyetin Curie sıcaklığı 856 K'dir (Coey J., 2010).

2.6. Malzemelerin Manyetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Tüm maddelerin, manyetik alanla etkileştiğini ya da tepki verdiğini ve bu tepki sonucunda da karşılıklı bir etkileşimin oluşmasından dolayı maddelerin üç grupta toplanabileceğini Michael Faraday'ın (1791-1867) çalışmalarına bakarak söyleyebiliriz. Bu maddeler diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik maddelerdir. Manyetik alınganlığa (χ) göre düşünülürse eksi olan maddeler diamanyetik, artı olanlar ise paramanyetik ve ferromanyetik olarak gruplandırılabilir (Şekil 2.5) (Çöktüren E., 2008). Bunların dışında antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzeme gruplarında literatürde kullanılmaktadır.

2.6.1. Diamanyetizma

Herhangi bir maddeye manyetik alan uygulandığında, madde içerisindeki elektronlar ivmelenirler ve bunun neticesinde bir elektromotor kuvveti oluştuğunu Faraday yasasından bilinmektedir. Oluşan elektrik akımı, uygulanan alanı azaltacak yönde olduğunu ise Lenz yasasından bilinmektedir. Bu sebeple uygulanan alana zıt yönlü bir mıknatıslanma meydana gelir. Meydana gelen bu olaya diamanyetizma denir. Diamanyetik malzemeler mıknatıs tarafından itilebilirler ve manyetik alınganlıkları (χ) negatiftir. Dolayısıyla bu malzemeler, mıknatısın uyguladığı alana zıt yönde bir alana sahiptir. Çiftlenmemiş elektronu bulunmayan tüm atom veya bileşiklerde diamanyetizma görülür. Örneğin soy gazlar, hidrojen, helyum gibi malzemeler diamanyetik malzemelerdir. Fakat her diamanyetik malzeme bu etkiyi oluşturan yalnızca dışarıdan uygulanan manyetik alan değildir. Buna en iyi örnek hidrojen atomu olarak verilebilir. Hidrojenin, bir tane çiftlenmemiş elektronundan dolayı sadece spin açısıl momentumu vardır ve bununla bir diamanyetik alan oluşur. Dışarıdan hidrojene manyetik alan uygulandığında, hidrojen buna zıt yönlü bir alan oluşturur ve hafifçe itilir. Helyum atomunda da diamanyetizma görülür ancak hidrojenden farklı olarak helyum da bu diamanyetizmayı oluşturan yalnızca dış alandır. Yani hem küresel simetri vardır hem de spinleri çiftlenmiştir. Buna rağmen dışardan manyetik alan uygulandığında, hafifçe alan dışına itilir, yani diamanyetik özellik gösterir (Çakır Ö., 2006). İyi bilinen bazı diamanyetik maddeler (10^{-8} m³/kg biriminde); Quartz (Kuartz, SiO₂), Calcite (Kalsit, CaCO₃), Water (Su, H₂O)

2.6.2. Paramanyetizma

Manyetik alınganlığa pozitif yönde katkı veren metallerde görülen özelliğe paramanyetizma denir. Çiftlenmemiş elektrona sahip moleküller, iç tabakaları tam dolu olmayan serbest atom ve iyonlar sistemin toplam spininin sıfırdan farklı olmasına neden olurlar. Bunlara örnek olarak geçiş elementleri verilebilir. Paramanyetik malzemelerde manyetik momentler rastgele sıralanmışlardır. Sisteme dışarıdan manyetik alan uygulandığında alan yönüne dönerler. Ancak uygulanan alan ne kadar şiddetli ve sıcaklık ne kadar düşük de olsa, tüm manyetik momentler alan doğrultusuna yönelmezler. Bu nedenle paramanyetik malzemenin net manyetik momentleri çok küçük olup, mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler (Çakır Ö., 2006). Paramanyetik durumda, dışarıdan bir

manyetik alan uygulanmadıkça atomik momentlerin toplamı sıfır olmaktadır (Coey J., 2010). Paramanyetik maddelerin bazıları aşağıda verilmiştir (10^{-8} m³/kg biriminde). Montmorillonite (Kil), Nontronite (Demir bakımından zengin kil), Biotite (Silikat), Siderite (Karbonat), Pyrite (Sülfür).

2.6.3. Ferromanyetizma

Manyetik malzemeler olarak bilinen demir, nikel veya mıknatıs akla ilk gelenlerden bazılarıdır. Paramanyetik malzemelerin aksine ferromanyetik malzemelerin atomik momentleri çok güçlü bir etkileşim gösterirler. Bu etkileşimler elektronik değişim kuvvetleri tarafından üretilir ve atomik momentlerin paralel ya da antiparalel dizilimine yol açarlar. Değişim kuvvetleri çok büyüktür. Yaklaşık 100 Tesla'nın üzerinde bir alana eşdeğerdir ya da Dünya'nın manyetik alanından yaklaşık olarak 100 milyon kez daha güçlüdür. Değişim kuvveti, iki elektronun spinlerinin göreceli yönelimleri nedeniyle kuantum mekaniksel bir olaydır. Ferromanyetik malzemelerin manyetik momentleri paralel dizilim gösterirler ve manyetik alanın yokluğunda dahi büyük bir net manyetizasyona yol açarlar.

Doyum mıknatıslanması ve doğal mıknatıslanma arasındaki fark manyetik domain'ler ile yapılmak zorundadır. Doyum manyetizasyonu parçacık boyutundan bağımsız ancak sıcaklığa bağlı yapısal bir özelliktir. Paramanyetik ve ferromanyetik duygunluk arasında büyük bir fark vardır. Paramanyetik malzemelerle kıyaslandığında, ferromanyetik malzemelerin manyetizasyonu yüksek sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) ve orta dereceli manyetik alanlarda doygunluğa ulaşır.

Ferromanyetik maddelerin genel özellikleri şöyledir.

- 1-** Bağlı manyetik geçirgenlikleri birden çok büyüktür.
- 2-** Bağlı manyetik geçirgenlikleri, malzemenin cinsine, malzemeye daha önce uygulanan manyetik işlemlere ve manyetik alan şiddetinin değerine bağlı olarak değişkendir.
- 3-** Paramanyetik ve diamanyetik maddelerde B manyetik akı yoğunluğu ile H alan şiddeti arasındaki doğrusal bir ilişki varken, ferromanyetik malzemelerde bu ilişki doğrusal değildir.

4- Manyetik histerisise sahiptir (Çöktüren E., 2008 ve Aras., 2012).

2.6.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetizma; paramanyetizmada olduğu gibi pozitif alınganlığı çok zayıf bir manyetizma türüdür. Antiferromanyetik malzemelerde atomlar net manyetik sahiptirler ve bu manyetik momentler birbirlerine paraleldir. Fakat birbirlerini yok edecek şekilde yönelimleri birbirlerine terstir. Bu yönelimlerin ters olmasının nedeni değiş tokuş etkileşimleridir. Bu durumda malzemede net bir manyetik moment olmadığından malzeme paramanyetik gibi davranmış olur, çünkü atomların manyetik momentleri birbirlerinin etkilerini yok ederler. Antiferromanyetik maddelerin atomlarının spin momentlerinin yarısı bir doğrultuda, diğer kısmı ise bu doğrultuya ters yönde dizilir. Doğada bu durumla fazla karşılaşılmaz. Eğer şekildeki vektörler, eşit kuvvetli düşünülürse; birbirlerinin etkilerini nasıl yok ettikleri görülmektedir.

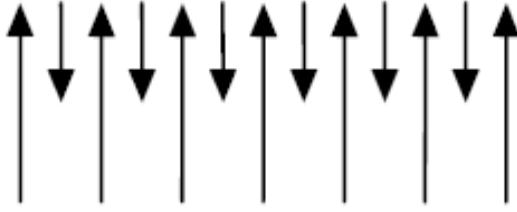
Antiferromanyetik bir malzeme, manyetik moment büyüklükleri birbirine eşit ve zıt yönlü iki örgüden oluşur. Manyetik alan yokluğunda, net mıknatıslanma sıfırdır ve yalnızca manyetik alan uygulandığında artı ve küçük değerli mıknatıslanma gözlenir.

Antiferromanyetik malzemelerin manyetik duyarlılıkları 10^{-3} (SI) düzeyindedir (Cullity 1972). MnO, NiO, CuO, MnO₂ Fe₃ antiferromanyetiktir. Hematit (Fe₂O₃) antiferromanyetizma ile birlikteyse zayıf ferromanyetizma gösterir. Bu durumdaki özelliklere “parasitik ferromanyetizma” denir. Antiferromanyetik yapılardaki komşu spinler belli bir açıda eğilmiş olabilirler ki, bu yapılara “eğik antiferromanyetik” yapılar denir. Histerisis, kalıcı mıknatıslanma, Curie sıcaklık değeri gibi özellikler, antiferromanyetik yapılarda olmamasına rağmen, yine de bu tip yapılarda mevcuttur.

Madde içinde birbirine paralel ve zıt yönlü atomların sayısı birbirine eşit değilse, bu durumda madde oldukça şiddetli mıknatıslanma gösterir. Genellikle ferritlerde görülen bu özellik ferrimanyetizma olarak isimlendirilir. Antiferromanyetizma, ferrimanyetizmanın özel bir halidir.

2.6.5. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik madde iki veya daha fazla farklı türden manyetik dipol momentlerin zıt yönde oluşması sonucu meydana gelir. Bu manyetik momentlerin zıt yönlü olması sebebiyle toplam mıknatıslanmayı azaltıcı bir etkiye sahiptir. Ferrimanyetik malzemede ferromanyetik malzeme gibi kalıcı mıknatıslanma vardır. Fakat ferromanyetik maddeye kıyaslandığında mıknatıslama daha küçüktür.



Şekil 2.6. Ferrimanyetik Malzemede Spinlerin Yönelimi.

2.7. Kimyasal Etki

Elementlerin kimyasal bileşiklerde yer alması durumunda, yayımladıkları X-ışını spektrumlarında görülen değişimler üç grupta toplanabilir.

- Yayımlanan X-ışını çizgisinin dalga boyundaki (enerjisindeki) değişim
- Yayımlanan X-ışını çizgisinin şeklindeki değişim
- Yayımlanan X-ışını çizgisinin şiddetindeki değişim

Ortalama bağ uzunluğu, değerliğin artmasıyla azaldığı gibi aynı zamanda bağ uzunluğunun azalması da ligand etkileşmesini artıracaktır. Bu da $K\beta$ X-ışını şiddetini artıracaktır. 3p orbitalindeki elektron yoğunluğunun değişmesi 3p dalga fonksiyonunda çok az bir değişime neden olduğundan, bu orbitalle ilgili geçiş ihtimali hemen hemen aynı kalır. Hem kısa hem uzun dalga boylu çizgiler için kaymalar, değerlik elektronlarının bağa katılması, elektriksel kuvvetlerin etkisi veya elektronun perdelenmesi sonucu meydana gelen enerji değişimlerinden kaynaklanmaktadır. Atomun değerlik orbitali içerisinde veya yakınında yer alan elektronların enerji dağılımlarının değişimleri karakteristik X-ışını çizgisinin bozulmasına neden olur. Karakteristik X-ışını şiddetindeki

değişim ise, geçişlere maruz kalan elektronların uyarılma ihtimallerinin ve geçiş hızlarının moleküler orbitaller için farklı değerler almasından kaynaklanmaktadır.

Molekül içerisinde bulunan bir atomdan yayımlanan karakteristik X-ışını spektrumu atomun kimyasal durumuna bağlıdır. Kimyasal etki, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde, X-ışını çizgisinin mutlak ve rölatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir ve bu etki her ana grup element içinde farklıdır. Genellikle kimyasal etkiler, bileşiğin kimyasal bağının durumuna bağlı olarak ve valans elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Maddenin moleküler bağı, kimyasal ve kristal yapısı karakteristik X-ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerini etkiler.

Kimyasal etki, kısmen doldurulmuş değerlik elektronları ve çiftlenmemiş d elektronlarının sayısı ile ilgilidir. Atom iyonlaştırılırken, 1s kabuğundaki elektronların uyarılmasıyla $3p \rightarrow 1s$ geçişi sırasında ek bir potansiyel meydana gelir. Taşınan elektronlarla bu potansiyel perdelenir. Perdeleme Fermi seviyesindeki 3d elektronlarının sayısına kuvvetlice bağlıdır. Dolayısıyla geçiş ihtimallerine bu elektronların önemli katkıları vardır. Kimyasal etkiler, özellikle geçiş metallerinin simetrik yapılarında çok hassastır. Ayrıca atomun elektronegatiflik etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek, karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini değiştirir. Rezolüsyonu iyi olan sayaçlar kullanılarak, bileşiklerin karakteristik X-ışını şiddet oranları ve kimyasal kaymalarının tespitinin ardından, koordinasyon sayısı bulunabilir.

K X-ışını yayımlama spektrumunda kimyasal etkiler, incelenen bileşiğin oktahedral ya da tetrahedral yapıda olmasına göre değişmektedir. Bir atomun kimyasal bağa katılması, onun elektron yoğunluğunda bir değişime neden olur ve değerlik elektronlarının yoğunluğu önemli ölçüde değişir. Moleküllerdeki elektronların birbirlerine yakınlığına ve bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjileri ve dolayısıyla X-ışınlarının enerjileri elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır. Bu nedenle, kimyasal bileşiklerde, ilgilenilen atomun X-ışını çizgisinin enerjisindeki değişim, kimyasal kayma olarak nitelendirilir. Kimyasal kayma, incelenen bileşiklerin bir serisi içinde elektron yoğunluğunun değişiminin incelenmesine imkân sağlar ve atomun belirli kimyasal durumları hakkında bilgi verir. Geçiş metallerinin $K\alpha$ X-ışını spektrumundan $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ şekillerindeki yarılmalar çiftlenmeyen elektron sayısının

artmasıyla artar. Enerjideki kaymalarda çiftlenmeyen elektron sayısı ile orantılıdır. Pozitif yükün artması, merkez atomu ile ligand arasındaki etkileşimin fazla olması anlamına gelir ki bu durumda atomdan yayımlanan $K\beta$ X-ışını çizgilerinden $K\beta_{2,5}$ ile $K\beta'$ 'nin artması beklenir. Çizgilerin kimyasal kayması, numune içindeki atomların kimyasal durumunun analizinde kullanılabilir. İncelenen maddenin, ABC şeklindeki bir bileşik mi yoksa $A+B+C$ gibi bir alaşım mı olduğu bu kaymalardan anlaşılabilir (Gümüş E., 2010).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. X-Işını Spektroskopisi ile Analiz İşlemi

X ışını spektrometreleri genel olarak karakteristik pik şiddetlerinin belirlenebilmesi ve numuneden gelen çok enerjili ışın demetini enerjisine göre ayırır. Spektrometre seçerken dört önemli faktör bulunmaktadır. Bunlar;

-Ayırma gücü

- Karakteristik pik

-Enerji veya dalga boyu aralığı

-Temel sayma seviyesi

Bu faktörlerden hepsi birbirine bağlı olup bağımsız değildir. Bir spektrometre için en önemli parametre piklerin ayrılması için yeterli ayırma gücüne sahip olmasıdır. Aynı zamanda spektrometre, ilgilenilen dalga boyu ve enerji bölgesinde ölçüm yapabilmeye imkânı vermelidir. Bu faktörler arasındaki ilişkiyi açıklayacak olursak; ayırma gücünün sabit tutulması, mutlak pik şiddetinin düşmesine neden olur. X-ışını spektrometrelerinin ayırma gücü, pikleri ayırma kabiliyeti olarak tarif edilir. Ayırma gücü, herhangi bir kaynak-dedektör mesafesinde kalibre edilmiş kaynaklarla belirlenebilir.

X- ışını spektrometreleri iki kısımda incelenmektedir.

1- Enerji dağılımlı spektrometreler (EDXRF)

2- Dalga boyu dağılımlı spektrometreler (WDXRF)

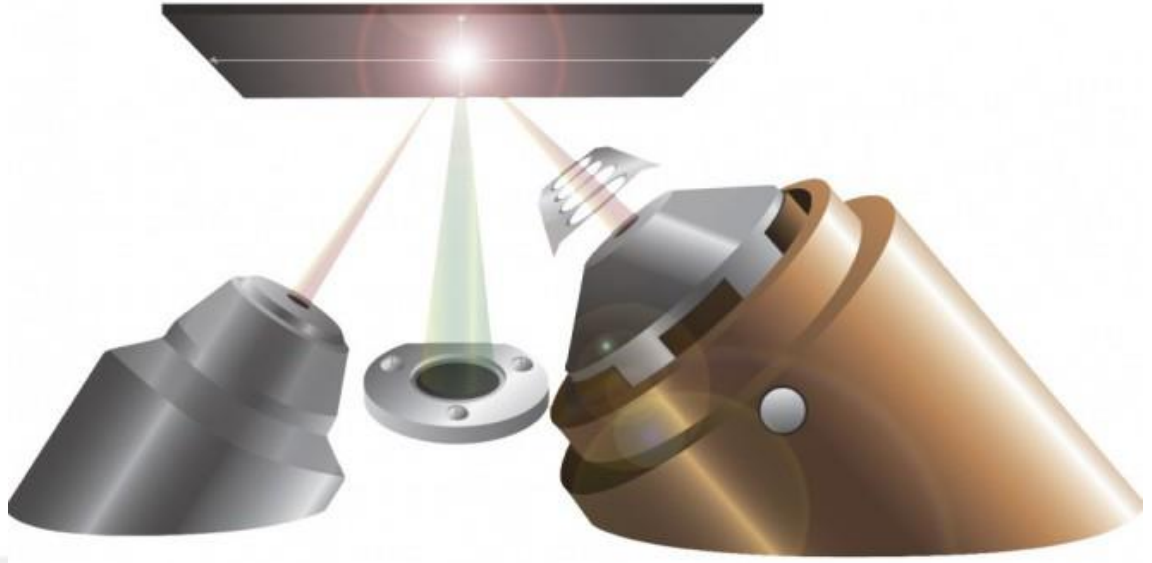
Enerji dağılımlı X- ışını spektrometreleri ile dalga boyu dağılımlı X- ışını spektrometreleri arasında dikkat edilmesi gereken önemli bir fark bulunmaktadır. Bu fark temelde cihazların çalışma prensipleriyle ilgili olup; enerji dağılımlı X- ışını spektrometreleri enerji aralığındaki tüm elementleri aynı anda ölçebilirken, dalga boyu dağılımlı sistemler sadece sisteme daha önce tanıtılmış elementleri ölçebilirler. Her iki sistemde oldukça özel olup; çok yüksek hassasiyetle aşırı düşük konsantrasyonlu veya çok küçük boyutlara sahip olan numuneler ile çalışma imkânlarını verirler. Dalga boyu

dağılımlı sistemlerde analiz edici kristalin açısal dağılımına ve kolimatör diverjansına bağlı olarak ayırma gücü; 10-100 eV aralığındadır. Enerji dağılımlı sistemlerde ise ayırma gücü hem dedektöre hem de dedektör amplifikatörüne bağlıdır. Enerji dağılımlı spektrometrelerin ana bileşenleri uyarıcı kaynak, dedektör ve sayma sistemleridir. EDXRF sistemlerinde Si(Li) veya Ge(Li) dedektörleri genel olarak kullanılır ve dedektör seçimi çok önemlidir. EDXRF sistemlerinde veriyi oluşturmak, pulsları birbirinden ayırmak ve belirlemek için ise çok kanallı analizör kullanılır.

3.2. Enerji Ayırmalı X-Işını Spektrometresi (EDXRF)

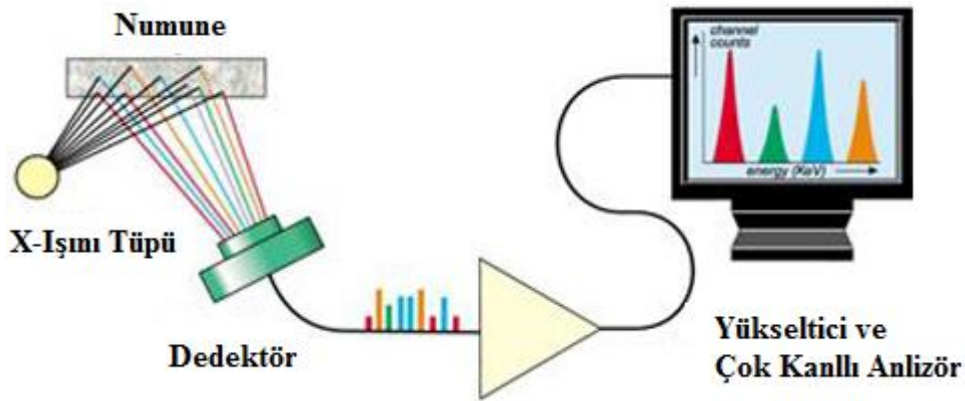
Enerji ayırmalı X-ışını spektrometresinin (EDXRF) esas bileşenleri, X-ışını uyarıcı kaynak, Si(Li) katihal sayacı, önyükseltici (preamplifier), yükseltici (amplifier), analog sayısal dönüştürücü (ADC), çok kanallı puls yükseklik analizörü (MCPHA), sistemin tüm birimlerini yöneten spektrumları alan ve değerlendirmede kullanılan "Genie 2000" programının yüklü olduğu bir bilgisayar ve bilgisayar ile sistemin diğer birimleri arasında interface görevi yapan bir dandandan (software key) oluşmaktadır.

Daha öncede bahsettiğimiz gibi enerji dağılımlı spektrometrelerde dedektörler genel olarak Si(Li) veya Ge(Li) şeklindedir. Ayrıca bir uyarıcı kaynak ve dedektör ile sayma sistemlerinden oluşur. Veri oluşturmak, pulsları ayırmak ve belirlemek için çok kanallı analizör kullanılmaktadır. Enerji dağılımlı sistemlerde dedektör seçimi oldukça önemli bir konudur. Dalga boyu ayırmalı sistemlerle kıyasladığımızda iki önemli avantajı vardır. İlki, numunenin emisyon spektrumunu aynı zamanda oluşturması ve göstermesi olup ikincisi ise mekanik olarak kullanım kolaylığı sağlamasıdır. X-ışınlarının, monokromatör ile dalga boylarına göre ayrılmasının dışında, aynı amaç doğrultusunda, farklı dalga boylarındaki ışımaya farklı cevaplar üretebilen dedektörlerde kullanılmaktadır. Kullanılan bu dedektörlerde çıkış gerilimi ya da akımı, dedektör üzerine düşen ışımının enerjisi veya frekansı ile orantılıdır.



Şekil 3.1. EDXRF Görünümü.

Dedektörün çıkış devresine yerleştirilen uygun elektronik kanallar ile monokromatör kullanımına gerek kalmadan ayırma yapılabilmektedir. Çok kanallı analizleyici olarak adlandırılan bu düzenek, üzerine düşen ışınma enerjisini 100-1000 gruba ayırabilme yeteneğine sahiptir. Monokromatör yerine, ışınmayı frekansın fonksiyonu olarak ayıran dedektörlerin kullanıldığı aletlere enerji ayırmalı adı verilir. Bu aletlerin ayırma özelliği, dalga boyu ayırmalı aletlerin ayırma özelliğine oranla daha düşüktür, fakat geniş bir aralıktaki frekansları aynı anda kaydetme özelliği ile rutin analizlerde tercih edilmektedir



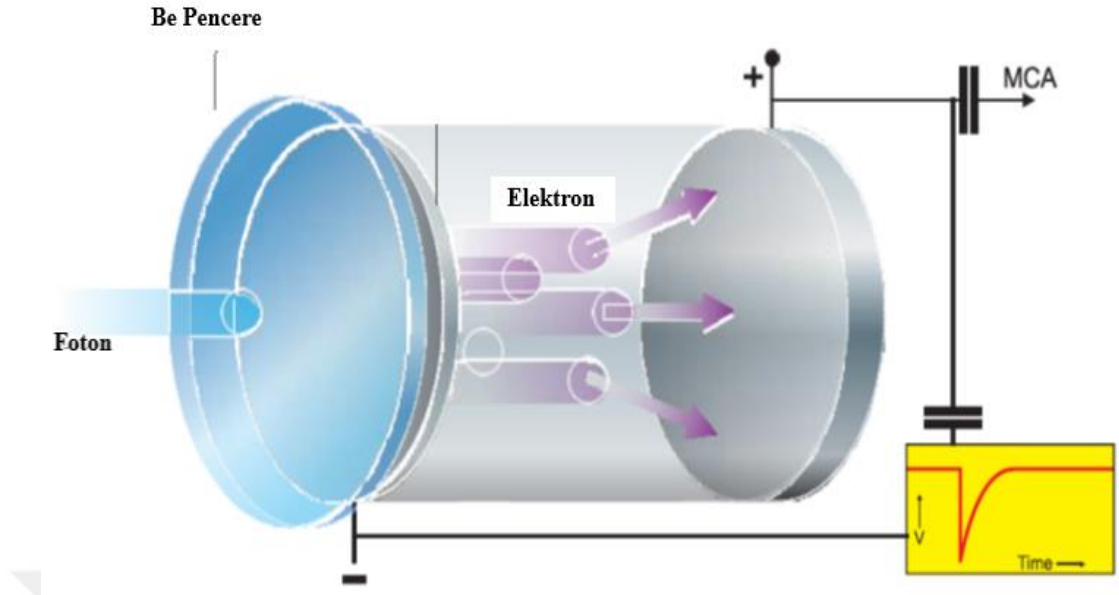
Şekil 3.2. EDXRF Analizi Yöntemi Şematik Görünüm

3.2.1 Si (Li) dedektör

İncelemek istediğimiz elementlerin karakteristik X-ışını spektrumlarını elde etmek için araştırma alanlarına bağlı olarak çeşitli yarı iletken dedektörler kullanılmaktadır. Çalışmanın amacına göre dedektör seçiminde, dedektörün hassas olduğu enerji aralığı ve ayırma gücü gibi birtakım özellikler çalışma açısından oldukça önemlidir. Enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisinde ayırma gücü en yüksek dedektörler yarı iletken dedektörlerdir. Çalışmalarımızda karakteristik X-ışınlarının enerjileri hem birbirine yakın değerlere hem de düşük enerji bölgesine düşen değerlere sahip olduğu için, yarı iletken dedektörlerden biri olan Si(Li) dedektörü kullanılacaktır. Karakteristik X-ışını şiddet ölçümlerinde kullanılan en önemli dedektörlerden biri lityum sürüklenmiş katıhal dedektörü olup, pozitif ve negatif (p tipi ve n tipi) bölgeleri arasında intristik (i-tipi) bölgeye sahip bir kristalden ibarettir.

Ayrıca böyle bir sayaç p-i-n tipi bir diyot olup, intristik bölge uygun şartlarda p-tipi germanyum (veya silisyum) içerisine lityum sürüklenmesiyle meydana gelmiştir. Dedektörün p-tipi tabakası aktif değildir ve sayma sistemine katkısı olmayan bu tabaka ölü tabaka olarak bilinir. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektörün alanı ile doğru orantılı, ancak ayırma gücü ile ters orantılıdır. Elektrotlar, lityum sürüklenmesiyle elde edilmiş germanyum yüzeyine yaklaşık olarak 200 Å kalınlığında altın buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Dedektör, en uygun ayırma gücünü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot (-196°C) sıcaklığında tutulmaktadır ve dış yüzeyden gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için 0,008 mm kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.

E enerjili bir foton dedektörün aktif alanına düştüğünde silisyum atomlarıyla etkileşir ki bu etkileşme neticesinde oluşan fotoelektronlar dedektör içerisinde ilerlerken yolları boyunca elektron-hole (boşluk) çiftleri meydana getirirler. Fotoelektronun enerjisi artık bir elektron-hole çiftleri meydana getirmeye yetmeyecek duruma gelinceye kadar bu olay devam eder. Yaklaşık -500 voltluk ters besleme potansiyeli dedektöre uygulanır.



Şekil 3.3. Katı Hal Dedektörü.

Meydana gelen elektrik alanı, fotonların oluşturduğu elektron-hole yüklerini toplar. Ters beslemeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar p-tipi bölgeye sürüklenir ve dedektör içine gelen fotonun enerjisi ile orantılı olarak elektron-hole çiftleri oluşur. n ve p tipi bölgelerde, elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deneysel sistemde kullanılan elektronik sistem vasıtasıyla, potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir.

3.2.2. Ön yükseltici

Ön yükselticinin temel görevi, dedektörün çıkışı ile sayma sisteminin geri kalan kısmı arasında en iyi bağlantıyı sağlamaktır. Aynı zamanda ön yükseltici, sinyali değiştirebilen gürültü kaynaklarını minimum yapmak için de kullanılır. Dedektörden çıkan sinyal milivolt mertebesinde ve çok zayıftır. Sinyal kaydedilmeden önce binlerce kez büyütülmelidir. Bunun yapılabilmesi için sayma sisteminde ön yükselticilere ihtiyaç duyulur. Herhangi bir sinyalin bir kablo üzerinden iletimi, sinyali belirli bir miktar azaltır. Dedektörün çıkışındaki sinyal zayıf olursa, iletme eşlik eden elektronik gürültüde kaybolabilir. Elektronik gürültüde sinyalin kaybolmasını önlemek için ön yükseltici mümkün olduğu kadar dedektörün yakınına yerleştirilir. Bundan dolayı ön yükselticinin girişi dedektörle aynı şekilde soğutulur. Ön yükseltici sinyale şekil verir

yani dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür ve yükseltici ile dedektörün empedansını eşleyerek sinyalin zayıflamasını azaltır (Tsoulfanidis, 1995).

3.2.3. Yükseltici

Bir yükselticinin esas iki görevi vardır ve bu görevler şu şekilde sıralanır.

a) Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt ederek sayılma için uygun seviyelerine yükseltmek.

b) Pulsları, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir biçime getirmek.

Çıkış puls genliği modern sistemler için 2 V'tan 10 V'a kadar değişmektedir. Amplifikatörlerin çoğu hem unipolar çıkış (sinyalin ilk kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatif) hem de bipolar (sinyal hem pozitif hem de negatif bileşene sahip) çıkış ile donatılmıştır. En iyi sinyal-gürültü (signal-to-noise) oranını elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı tercih edilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls geniiliğini belirleyen "shaping time" sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi ayırma gücü genellikle, sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için, daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya da neden olur. Bundan dolayı, eğer sistem 2.000 s^{-1} lik sayma hızlarında çalıştırılacaksa daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

3.2.4. Analog dijital dönüştürücü

Sayma sisteminde analog dijital dönüştürücünün (ADC) amacı yükselticiden gelen analog pulsu, onun genliği ve dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Bu işlem analogu sayısala dönüştürme işlemi olarak adlandırılır. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı, analizörün hafızasında biriktirilir ve sonuç olarak bu, bilinen bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır.

3.2.5. Çok Kanallı analizör (MCA)

Çok kanallı analizör sayısal hale getirilmiş pulsları kanallara yerleştirerek bilgisayar hafızasında kaydeder. Esasında, her bir kanal depolama yapmak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsları sayar. Kalibrasyon işlemi standart kaynaklar kullanılarak ölçüme başlamadan önce yapılır.

3.3. Numunelerin Hazırlanması

Se ve Te elementleri ile bu elementlerin oluşturduğu selenit ve tellürde bileşiklerinden çapı 13mm olacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlanması aşamasında meydana gelebilecek çeşitli hata ve zararı en aza indirmek için (eldiven, maske, numune hazırlama kiti vb.) araçlar kullanılmıştır. Toz halde bulunan numuneler önce akik hava kullanılarak öğütülmüş, sonra Retsch marka (200mm DIAX 50mm) 100-400 mesh'lik ince eleklerden geçirilerek parçacık büyüklüğü etkisi en aza indirgenerek, Spex (Cat B25) presleme makinesiyle preslenerek tüm numuneler çapı 13mm olacak şekilde aynı formda hazırlanmıştır. Numuneler hazırlanırken Aldrich marka macro/micro KBR DIE-13mm numune hazırlama kitinden yararlanılmıştır. Hazırlanan numuneler hassasiyeti yüz binde bir olan Denver TB 215D marka hassas terazi ile tartılmıştır. Çalışmada kullanılan element ve bileşiklerin özellikleri Tablo 3.1 de verilmiştir.

3.4. Deney Geometrisi

Deney geometrisi karakteristik X-ışınlarının şiddetlerini hem sayma hem de uyarma bakımından etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Bu amaçla EDXRF sisteminde dış manyetik alan etkisini belirlemek için şekil 3.5'te gösterilen deney geometrisi kullanılmıştır. Şekil 3.4'te ise bu deney geometrisinin resmi görülmektedir. Bu deney geometrisinde şiddeti 100 mCi olan ²⁴¹Am nokta kaynağı, karakteristik X-ışınlarının uyarabilmesi için kullanılmıştır. ²⁴¹Am nokta kaynaklı uyarmada derin ve dar Pb kapsül kullanılarak, kaynaktan yayımlanan gama ışınlarının numune üzerine mümkün olduğunca paralel bir demet halinde gelmesi sağlanmıştır.

Tablo 3.1 Dış manyetik alan ve kimyasal etkinin incelenmesinde kullanılan numunelerin özellikleri.

Element	Kimyasal Formül	Parçacık büyüklüğü (mesh)	Kütle kalınlığı (g/cm ²)	Saflığı (%)
Se	CrSe	325≤	0,3569	99,5
	FeSe	400≤	0,3985	99,0
	NiSe	325≤	0,5025	99,5
	CuSe	400≤	0,1226	99,9
	ZnSe	400≤	0,3591	99,998
	SnSe	400≤	0,2692	97,0
Te	SnTe	400≤	0,5272	99,99
	Cr ₂ Te ₃	400≤	0,7333	99,0
	NiTe	400≤	0,7592	99,0
	Cu ₂ Te	400≤	0,6448	99,5
	ZnTe	100≤	0,4096	99,99
	ZrTe ₂	325≤	0,3329	99,5

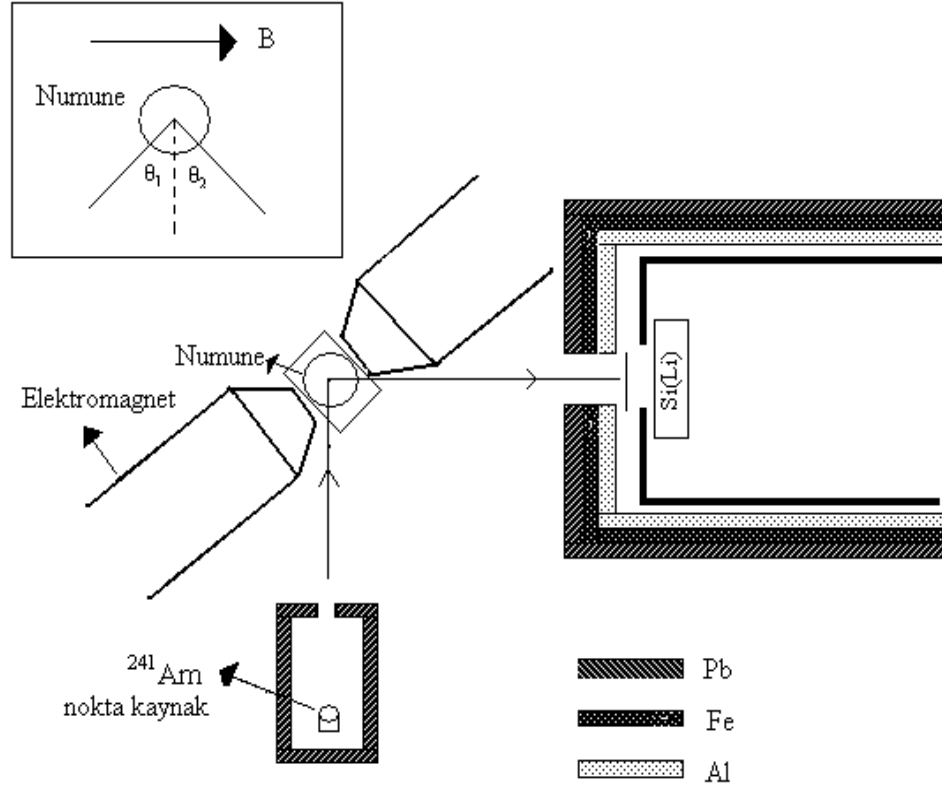
Deney geometrisinde kaynak ile numune arası uzaklık 22,72 cm ve dedektör-numune arası uzaklık 11,17 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Numuneden yayınlanan karakteristik X- ışınlarının küçük bir katı içerisinde dedektörü görmesi için ve ²⁴¹Am kaynaktan yayımlanan gama ile X-ışınlarının dedektöre doğrudan ulaşması için Pb, Fe ve Al içeren dedektör kolimatörü kullanılmıştır.

Numune yüzeyi ile dedektör ve numune yüzeyi ile kaynak arasındaki mesafe sabit tutulmuştur. Maksimum sayım elde edebilmek için kaynak-numune ile numune-dedektör arasındaki açı 45° olarak belirlenmiştir.

Numuneler, elektromıknatısın kutuplarının arasında (ortasında) bulunan bir numune tutturucusuna yerleştirilmiştir. İlk olarak manyetik alanın uygulanmadığı durumda, sonrasında ise 0,5 ve 1 Tesla'lık alan şiddetlerinde ölçümler alınmıştır. Her bir spektrumun alındığı zaman aralığında, numuneye uygulanan alanın değeri, alanın kararlılığından emin olmak için elektromıknatısın kendi kontrol ünitesi (ampermetre) ve F. W. Bell Gauss/Teslametre ile saymanın başında, ortasında ve sonunda olmak üzere üç kez ölçülmüştür. Manyetik alandaki dalgalanma 0,010 T olarak ölçülmüştür. Elektromıknatısın kutuplarından saçılmanın ve kutuplardan yayınlanan karakteristik X-ışınlarının ölçüme getireceği etkiyi belirlemek için boş sayımlar alınmış ve bu spektrum numune spektrumundan temel sayım olarak çıkarılmıştır.



Şekil 3.4. EDXRF Sistemi, Elektromagnetler ve Güç Kaynağının Gösterildiği Deneysel Geometrisine Ait Fotoğraf.



Şekil 3.5. ^{241}Am Nokta Kaynakla Uyarmada Kullanıldığı EDXRF Sistemine Ait Deney Geometrisi.

Ölçümler sırasında pik genişlemesini enerji kaymalarını ve lineer olamayan davranışları önleyebilmek ve istatistikten gelen hataları en aza indirgeyebilmek için X-ışını sayımlarının 1000 sayma/sn'den az olmamasına ve temel sayma/toplam sayma oranının düşük olmasına dikkat edilmiştir.

Alınan ölçümler Mathlab 6.5 programında yazılan ve "Genie 2000" programının formatına göre elde edilmiş ham verileri bir "text dosyası" formatına çeviren bir program vasıtasıyla text dosyasına dönüştürülerek, Microcal Origin 9.1 programında çizdirilmiştir. Bu program ve onun bünyesinde yer alan "PFM" (Peak Fitting Module) kullanılarak tepelerin enerjileri, yarı maksimumdaki tam genişlikleri ve net alanları tepelerin altındaki temel sayma çıkarılmak suretiyle tespit edilmiştir. Net alan için elde edilen sonuçlar "Genie2000" programından bulduğumuz sonuçlarla karşılaştırılmış ve net alanlarının birbirinden farkının 2,5 % olduğu görülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kimyasal Yapının ve Dış Manyetik Alanın Çizgi Şekilleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

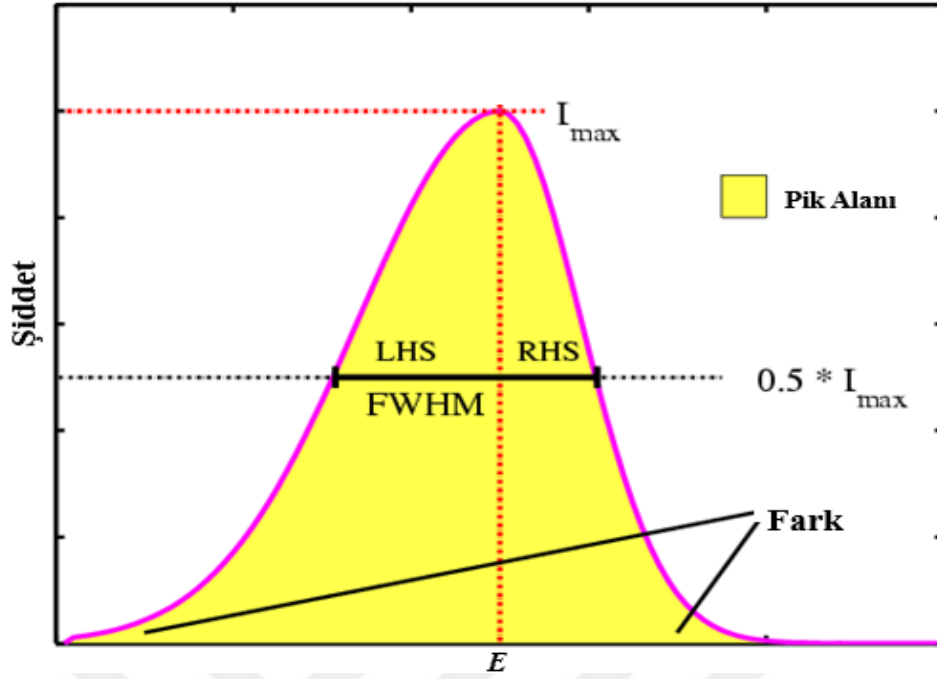
Manyetizmanın kökeni elektronların yörüngesel hareketleri, spin hareketleri ve elektronların birbirleri ile nasıl etkileştiklerine dayanır. Farklı manyetizma tiplerini göstermenin en iyi yolu malzemelerin manyetik alana karşı nasıl tepki gösterdiğini tanımlamaktır. Bu şaşırtıcı olabilir, ancak bütün maddeler manyetik özellik gösterir. Yalnız, bazı malzemeler diğer malzemelerden daha çok manyetik özellik gösterirler. Bu malzemeler arasındaki temel ayrım, bazı malzemelerde toplam atomik manyetik moment etkileşimi yoktur, oysa diğer malzemelerde, atomik manyetik momentleri arasında çok güçlü bir etkileşim vardır.

Malzemenin dielektrik özellikleri atomlar ve moleküller ile ilişkili elektrik dipollerinden kaynaklandığı gibi, manyetik özellikleri de atomların iç manyetik dipollerinden kaynaklanmaktadır. Bazı malzemeler harici olarak uygulanan manyetik alana özellikle güçlü bir tepki gösterir. En bilinen manyetik malzeme, transformatörlerde, motorlarda, jeneratörlerde, manyetik bantlarda, manyetik disklerde vb. bulunan demirdir (Fe). Ferromanyetizmanın mikroskobik kaynağı, kuantum mekaniksel bir etki olan atomik manyetik dipollerin hizalanmasıdır. Bir atomun manyetik dipol momenti, elektron yörüngesi ve elektron dönüşünden kaynaklanır. Hizalama ısı ajitasyon ile tahrip olabilir ve sıcaklık Curie noktası olarak bilinen kritik bir değeri aştığında ferromanyetizma ortadan kaybolur. Çoğu durumda elektrik alandan bağımsız olduğu düşünülen ve lineer olan dielektrik özelliklerin aksine, çoğu manyetik malzeme güçlü lineer olmayan özellik gösterir. Ayrıca, bir ferromanyetik malzemede manyetik alan çoğu zaman çoklu değerler alır. Yani dış alandaki mıknatıslama akımının bir fonksiyonu olarak manyetik alanın eğrisi akım azaldıkça kendini izlemez. Herhangi bir harici akım olmasa bile, bir manyetik alan demirde kalabilir (kalıcı mıknatıs).

Bileşikteki metalin X-ışını soğurma kıyısı pozisyonundaki kısmi değişme ki bu değişme saf haledeki elementle kıyaslanarak belirlenir ve bu etkiye kimyasal kayma (ΔE) denir. Bir metal bir bileşiğin oluşumu sırasında kimyasal bağda yer aldığı anda, metal elektronun genellikle bir pozitif iyon dönüşmesi ve dolayısıyla bir iç elektron tarafından hissedilen

elektrostatik potansiyelin artmasıyla iç elektron bağlama enerjisinin değiştiği iyi bilinmektedir. İçteki elektronlar kimyasal bir bağın oluşumuna doğrudan katılmasalarda, enerjileri kimyasal veya kristalografik ortamlarındaki değişiklikler nedeniyle biraz değişir. Bu nedenle, metalin değerliği veya oksidasyon durumu arttıkça, soğurma kıyısı ideal olarak daha yüksek bir değere doğru artmalıdır. Bununla birlikte, birçok çalışmada da gözlemlendiği gibi (Nigam, A.K., ve Gupta, M.K., (1974), Kondawar, V.K., ve Mande, C., (1976), Ghatikar, M.N., vd., (1977), Ballal, M.M., ve Mande, C., (1977), Mande, C., ve Apte, M.Y., (1981), Chetal, A.R., vd., (1988), Pandey, S.K., vd., (1990), Hinge, H.K., vd., (2011) soğurma kıyısı kayması, şu faktörler tarafından da yönetilmektedir: metal iyonundaki ligandların doğası, koordinasyon sayıları, bağın kovalent karakteri, anyonun elektronegatifliği, vb. veya bir başka deyişle, metal iyonunun kimyasal ortamı. Soğurma kenarındaki, aynı oksidasyon durumuna sahip bir metal iyonunun farklı kimyasal ortamlarına atfedilebilecek değişiklik, genel olarak kimyasal etki olarak bilinir.

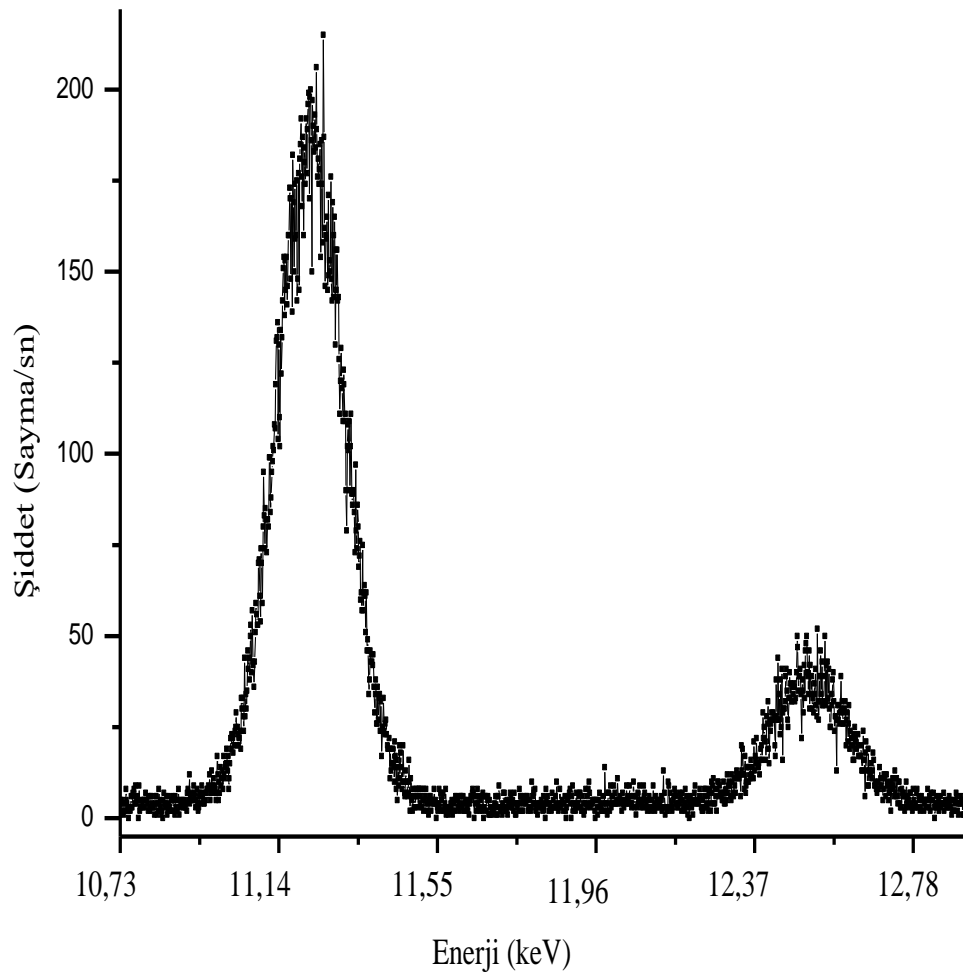
Kimyasal durum analizi spektroskopisi alanında çalışan araştırmacılar için daha ilginç bir konu haline gelmiştir. Farklı bileşiklerde kimyasal kayma analizi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), enerji ayırmalı X-ışını flüoresans (EDXRF) spektrometresi, fotoemiyon spektroskopisi (PES) ve X-ışını absorpsiyonunun kıyılarına yakın yapıları tanımlamak (XANES) en yaygın kullanılan tekniklerdir. Bütün bu teknikler, elektron yoğunluğu, kuantum halleri ve malzemelerdeki atomik ve elektronik yapılarının iç yüzünü anlamamızı sağlayan, atomların kimyasal hallerine karşı tahribatsız ve kütleyle (incelenen malzemenin kütlelerine) karşı hassas tekniklerdir. Bu çalışmada kimyasal yapı analizinde EDXRF spektrometresi kullanılmış olup, alınan bir X-ışını emisyon çizgisindeki pik merkezi, FWHM ve asimetri indeksi değerlerini nasıl belirleyebileceğimiz Şekil 4.1’de verilmiştir. FWHM ve asimetri indeksini belirlerken önce Svatziky-Golay yöntemi ile pikler smoothe (soyma) edilmiş, ardından background (temel sayma) düzeltilmesi yapılarak Gaussian fonksiyonuna fit edilmiştir. Ölçümlerdeki hatayı en aza indirmek için her bir element ve bileşikleri için çoklu ölçümler alınmış ve her bir pike Orgin 9.1 programında üç kere fit etme işlemi uygulanmıştır. Orgin 9.1 programından başka bir de pikler Geniee 2000 programında incelenerek, istatistiksel hata olabildiğince aza indirgenmeye çalışılmıştır.



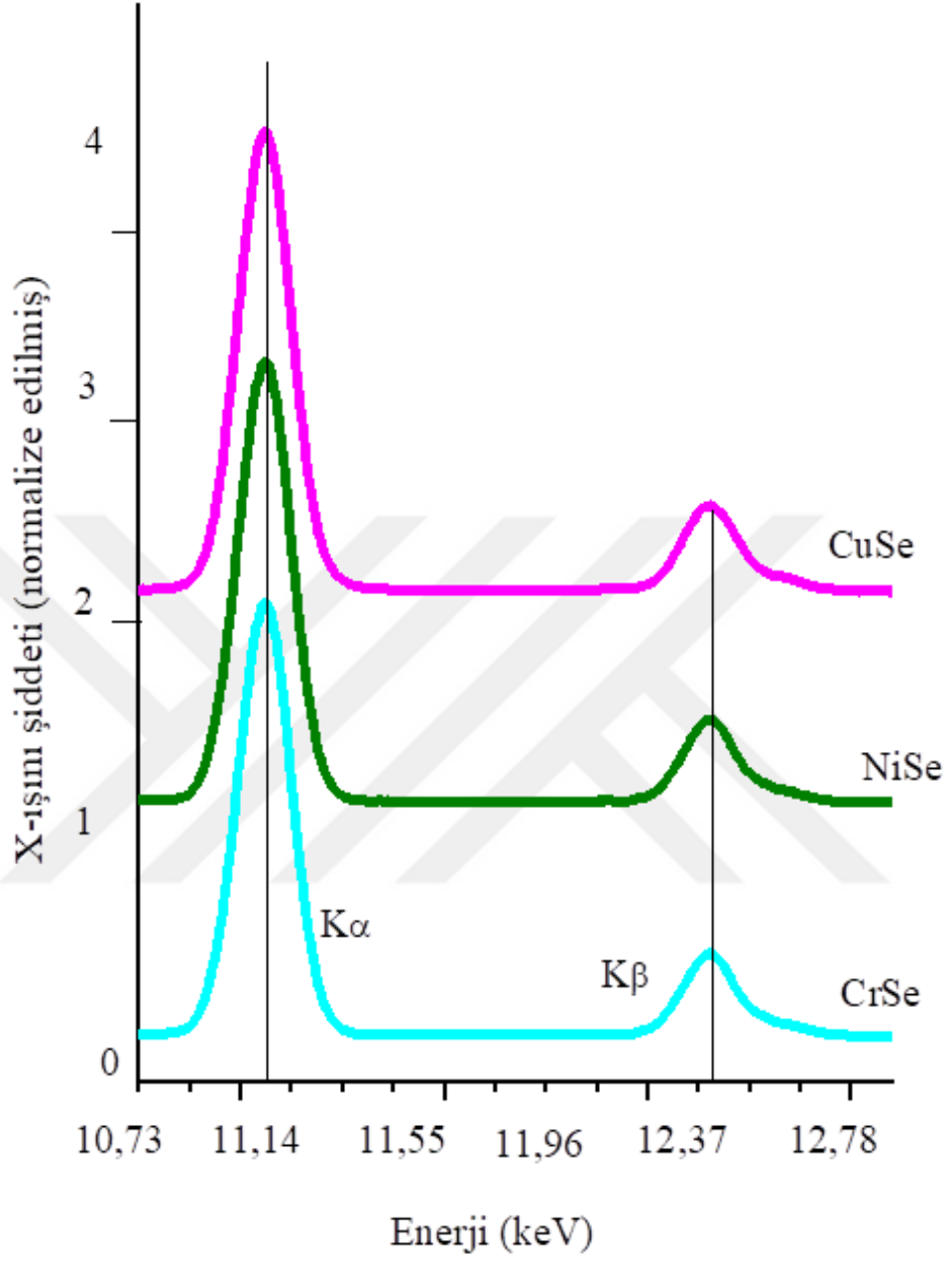
Şekil 4.1. Pik Merkezi, FWHM ve Asimetri İndeksi. LHS Pikin Sol Yamacı, RHS Pikin Sağ Yamacı olup Asimetri İndeksi $AI=RHS/LHS$ 'dir. Bu oran 1'e yaklaştıkça pikin simetrik yapıda olduğu söylenir. Ayrıca $FWHM=LHS+RHS$ 'dir.

Orgin bilimsel grafik ve veri analizi için kullanılan özel bir bilgisayar programıdır. Orgin Lab Corporation tarafından üretilmiştir ve Microsoft Windows üzerinde çalışmaktadır. Orgin'deki grafik desteği çeşitli iki ve üç boyutlu (2D/3D) haritalandırma tiplerini içerir. Orgin'deki veri analizleri arasında istatistiksel analiz, sinyal işleme, eğri uydurma ve tepe analizi bulunur. Orgin eğri fit ederken, Levenberg-Marquardt algoritmasını temel alan lineer olmayan en küçük kareler yöntemini uygular.

Farklı kimyasal yapılarda uygulanan farklı dış manyetik alan değerlerinde selenid ve tellürid içeren on iki farklı bileşiğe ait piklerin maksimum yüksekliğine karşılı gelen enerji değerlerindeki değişimler, pik merkezlerindeki kaymalar, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) ve asimetri indeksi (AI) değerlerindeki değişimler incelenmiş ve tüm değişimler Tablo 4.1-4.5'te verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.2'de CrSe bileşiğinin B=0,5T manyetik alan değerinde K X-ışını spektrumu, Şekil 4.3'te de CrSe, NiSe ve CuSe bileşiklerinin $K\alpha$ ve $K\beta$ karakteristik X-ışını spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.2. CrSe için B=0,5T manyetik alan değerinde K X-ışını spektrumu



Şekil 4.3. CrSe, NiSe ve CuSe Bileşiklerinin Smoothe Etme (soyma) İşleminden Sonraki $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını Spektrumları.

Tablo 4.1. Dış manyetik alanda selenyum bileşiklerinde $K\alpha$ X-ışını emisyon çizgilerinde Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.

Element	Dış manyetik alan	FWHM	AI	ΔE (eV)	δE (eV)
CrSe	B=0	3,423	1,452	-0,389	0
	B=0,5 T	3,256	1,252		0,263
	B=1,0 T	3,005	0,974		0,448
FeSe	B=0	3,455	0,968	-0,894	0
	B=0,5 T	3,187	0,950		0,358
	B=1,0 T	3,054	0,952		0,545
NiSe	B=0	3,370	1,367	-0,368	0
	B=0,5 T	3,140	1,172		0,438
	B=1,0 T	3,110	0,999		0,593
CuSe	B=0	3,708	0,997	0,250	0
	B=0,5 T	3,209	0,948		0,395
	B=1,0 T	3,162	0,931		0,574
ZnSe	B=0	3,433	1,445	0,331	0
	B=0,5 T	3,256	1,153		0,336
	B=1,0 T	2,899	1,041		0,509
SnSe	B=0	3,666	1,401	0,203	0
	B=0,5 T	3,423	1,325		0,216
	B=1,0 T	3,028	1,153		0,441

Tablo 4.2. Dış manyetik alanda selenyum bileşiklerinde $K\beta$ X-ışını emisyon çizgilerinde Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.

Element	Dış manyetik alan	FWHM	AI	ΔE (eV)	δE (eV)
CrSe	B=0	3,989	1,355	-0,555	0
	B=0,5 T	3,890	1,303		0,138
	B=1,0 T	3,040	0,996		0,396
FeSe	B=0	3,925	1,268	-0,444	0
	B=0,5 T	3,564	0,973		0,118
	B=1,0 T	3,288	0,964		0,227
NiSe	B=0	3,822	1,363	-0,390	0
	B=0,5 T	3,433	1,111		0,286
	B=1,0 T	2,999	0,956		0,436
CuSe	B=0	3,758	1,331	0,305	0
	B=0,5 T	3,299	1,102		0,179
	B=1,0 T	3,082	0,984		0,425
ZnSe	B=0	3,730	1,259	0,305	0
	B=0,5 T	3,545	0,975		0,325
	B=1,0 T	3,201	0,939		0,390
SnSe	B=0	3,912	1,247	0,105	0
	B=0,5 T	3,624	1,109		0,330
	B=1,0 T	3,154	1,007		0,356

Tablo 4.3. Dış manyetik alanda telleryum bileşiklerinde K α 1 X-ışını emisyon çizgilerinde yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.

Element	Dış manyetik alan	FWHM	AI	ΔE (eV)	δE (eV)
Cr₂Te₃	B=0	3,115	1,103	0,521	0
	B=0,5 T	3,084	1,076		0,447
	B=1,0 T	2,989	1,006		0,580
MnTe	B=0	3,101	1,076	0,388	0
	B=0,5 T	3,034	1,013		0,663
	B=1,0 T	2,995	0,990		0,992
NiTe	B=0	3,250	1,289	0,985	0
	B=0,5 T	3,171	1,204		0,210
	B=1,0 T	3,124	1,111		0,338
CuTe	B=0	3,119	1,157	0,670	0
	B=0,5 T	3,055	1,095		0,413
	B=1,0 T	3,000	1,032		0,584
ZnTe	B=0	3,420	1,315	0	0
	B=0,5 T	3,316	1,288		0,129
	B=1,0 T	3,243	1,206		0,138
SnTe	B=0	3,385	1,304	1,038	0
	B=0,5 T	3,211	1,219		0,155
	B=1,0 T	3,168	1,182		0,159

Tablo 4.4. Dış manyetik alanda telleryum bileşiklerinde $K\beta_1$ X-ışını emisyon çizgilerinde yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.

Element	Dış manyetik alan	FWHM	AI	ΔE (eV)	δE (eV)
Cr₂Te₃	B=0	4,221	1,097	0,818	0
	B=0,5 T	4,139	1,004		0,314
	B=1,0 T	4,064	0,985		0,542
MnTe	B=0	4,190	1,054	0,406	0
	B=0,5 T	4,126	1,012		0,286
	B=1,0 T	4,006	0,972		0,823
NiTe	B=0	4,338	1,267	0,510	0
	B=0,5 T	4,213	1,118		0,189
	B=1,0 T	4,191	1,004		0,290
CuTe	B=0	4,246	1,121	0,564	0
	B=0,5 T	4,124	1,109		0,233
	B=1,0 T	4,071	0,995		0,331
ZnTe	B=0	4,453	1,348	0	0
	B=0,5 T	4,343	1,254		0,111
	B=1,0 T	4,282	1,213		0,146
SnTe	B=0	4,445	1,311	1,009	0
	B=0,5 T	4,440	1,227		0,132
	B=1,0 T	4,229	1,164		0,144

Tablo 4.5. Dış manyetik alanda telleryum bileşiklerinde $K\beta_2$ X-ışını emisyon çizgilerinde yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), Asimetri indeksi (AI), Kimyasal kayma (ΔE) ve Enerji kayması (δE) değerleri.

Element	Dış manyetik alan	FWHM	AI	ΔE (eV)	δE (eV)
Cr₂Te₃	B=0	4,512	1,218	0	0
	B=0,5 T	4,380	1,179		0,074
	B=1,0 T	4,206	1,052		0,105
MnTe	B=0	4,405	1,185	0,981	0
	B=0,5 T	4,343	1,126		0,118
	B=1,0 T	4,155	1,117		0,133
NiTe	B=0	4,222	1,124	0,980	0
	B=0,5 T	4,106	1,086		0,174
	B=1,0 T	4,089	0,999		0,222
CuTe	B=0	4,176	1,095	0,479	0
	B=0,5 T	4,101	1,012		0,206
	B=1,0 T	4,070	0,986		0,311
ZnTe	B=0	4,105	1,063	0,662	0
	B=0,5 T	4,066	0,998		0,299
	B=1,0 T	4,002	0,967		0,490
SnTe	B=0	4,212	1,018	0,602	0
	B=0,5 T	4,084	0,992		0,213
	B=1,0 T	3,977	0,976		0,558

4.2 Kimyasal Yapının ve Dış Manyetik Alanın Şiddet Oranı Değerleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

K tabakası soğurma kıyısından büyük enerjilere sahip fotonlarla uyarılan elementlerin K tabakasının fotoiyonizasyonu sonucu oluşan boşlukların doldurulmasıyla yayınlanan karakteristik X-ışınlarının σ_{Ki} ($i=\alpha, \beta$) XRF (X-ışını flüoresans) tesir kesitleri K tabakasına ait atomik parametreler kullanılarak teorik olarak

$$\sigma_{Ki} = \sigma_{Ki}(E)w_K \tau_{Ki} \quad (4.1)$$

bağıntısından hesaplanabilir (Puri et 1995). Burada $\sigma_{Ki}(E)$ E uyarma enerjisindeki fotoiyonizasyon tesir kesiti olup, değeri Hartre-Slater potansiyel teorisine dayalı olan Scofield (Scofield 1973)'in tablolarından alınmıştır. w_K ise K tabakası flüoresans verimi olup, değerleri. (Hubbell 1994)'in tablolarından alınmıştır. τ_{Ki} , $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını yayımlama oranı olup (Carreras 2003),

$$\tau_{K\alpha} = \left(1 + \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}\right)^{-1} \quad (4.2)$$

$$\tau_{K\beta} = \left(1 + \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}}\right)^{-1} \quad (4.3)$$

ifadeleriyle verilmektedir. Bu değerlerin hesaplanmasında rölativistik Hartre-Slater teorisine dayalı $I(K\beta)/I(K\alpha)$ değerleri kullanılmıştır (Scofield 1974). K XRF tesir kesitleri

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \epsilon_{Ki} \beta_{Ki} t_i} \quad (4.4)$$

Denklemden faydalanarak deneysel olarak bulunabilir (L tabakası içinde benzer bağıntılar yazabiliriz). Burada N_{Ki} ($i=\alpha, \beta, \beta_{1,3}, \beta_{2,4}$) i . K X-ışını grubunun şiddeti, I_0 gelen radyasyonun şiddeti, G geometri faktörü, ε_{Ki} K_i X-ışını grubu için dedektör verimi ve β gelen fotonlar ile yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numunede soğurulmalarını hesaba katan öz-soğurma düzeltme faktörüdür.

$$\beta_{Ki} = \frac{\{-[\mu(E_0)\sec\theta_1 + \mu_{Ki}(E)\sec\theta_2]t\}}{[\mu(E_0)\sec\theta_1 + \mu_{Ki}(E)\sec\theta_2]t} \quad (4.5)$$

Burada $\mu(E_0)$ ve $\mu_{Ki}(E)$ sırasıyla gelen ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için toplam kütle soğurma katsayılarıdır (cm^2g^{-1}). Bu değerler tarafından (Gerward 2001) hazırlanan XCom programının Windows altında çalışan versiyonu olan WinXCOM adlı bilgisayar programından yararlanılarak bulunmuştur. θ_1 ve θ_2 sırasıyla uyarıcı radyasyonun numune üzerine gelme ve flüoresans radyasyonun yayılma açıları olup, mevcut geometri için her iki açıda 45° olarak seçilmiştir. t numunenin kütle kalınlığı olup g/cm^2 olarak verilir.

(4.4) denkleminde yer alan I_0 , G ve ε_{Ki} 'nin ayrı ayrı ölçülmesi veya hesaplanması oldukça zor ve zaman alıcı olup, bunların çarpımı olan $I_0G\varepsilon_{Ki}$, uygun enerji bölgesinde çizgileri olan çeşitli elementlerin K X-ışınlarının verdiği tepe alanları ölçülmek suretiyle belirlenebilir. Bu ölçümler alınırken diğer tüm ölçümlerinde alındığı deney geometrisi kullanılır. $I_0G\varepsilon_{Ki}$ için bulunan değerler uyarma enerjisi E 'nin bir fonksiyonu olarak çizilirse, ana ölçülerde kullanılan uyarıcı foton enerjisindeki $I_0G\varepsilon_{Ki}$ değerleri belirlenebilir. Esasen $I_0G\varepsilon_{Ki}$ enerjinin fonksiyonu olarak

$$E_{K\alpha}^3 \log(I_0G\varepsilon) = A_0 + A_1E_{K\alpha} + A_2E_{K\alpha}^2 + A_3E_{K\alpha}^3 \quad (4.6)$$

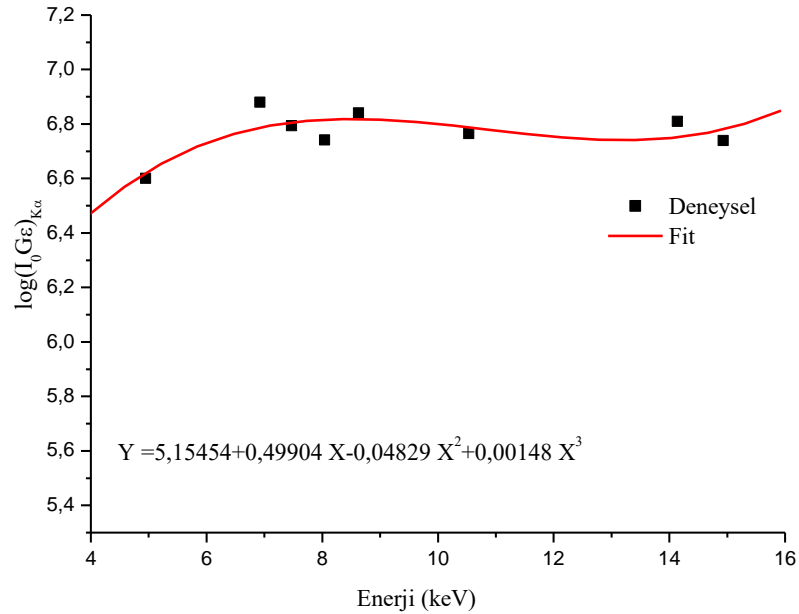
bağıntısına fit edilebilir (Rao., vd 1993). Böylece istenilen enerjideki $I_0G\varepsilon_{Ki}$ değerleriburadan tespit edilebilir. Burada $E_{K\alpha}$ $K\alpha$ X-ışınının enerjisi, A_0, A_1, A_2 ve A_3 en küçük kareler metodu ile bulunacak sabitlerdir. $I_0G\varepsilon$ değerleri ana ölçülerin alındığı deney geometrisinde ^{241}Am nokta kaynak için belirlenmiştir. ^{241}Am kaynağı ile uyardırma ise V ,

Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, ve Y elementlerinin K X-ışınlarından faydalanılmıştır. Farklı enerjiler için elde edilen $I_0G\epsilon_{K\alpha}$ ve $I_0G\epsilon_{K\beta}$ değerlerinin enerjiye karşılık değişimleri, fit denklemleri ve katsayı değerleri Şekil 4.4-4.5'te verilmiştir. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerlerinin hesaplanmasında

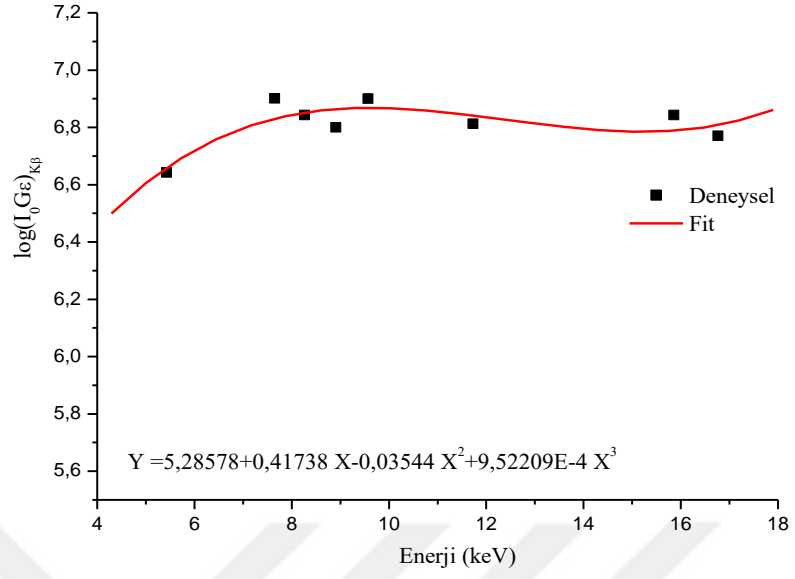
$$\frac{I(K_\beta)}{I(K_\alpha)} = \frac{N(K_\beta) \epsilon(K_\alpha) \beta(K_\alpha)}{N(K_\alpha) \epsilon(K_\beta) \beta(K_\beta)} \quad (4.7)$$

ifadesi kullanılmaktadır. Burada N_{Ki} ($i=\alpha, \beta$) fotopik altındaki net sayım, ϵ_{Ki} , $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışınları için dedektör verimidir. β_{Ki} ise öz soğurma düzeltmesi olup (4.5) denkleminde tanımlanmıştır.

Bu çalışmada selenyum içeren bileşiklerde $K\beta/K\alpha$, telleryum içeren bileşiklerde ise $K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\alpha$, $K\beta_2/K\beta_1$ ve $K\beta/K\alpha$ oranları incelenmiş olup, literatürde bulunan hem teorik hem de deneysel verilerle Tablo 4.6-4.7'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.4. ^{241}Am Radyoaktif Kaynak İçin Deneysel Si(Li) Dedektör Veriminin $E(K\alpha)$ Enerjisine Karşılık Gelen Değişimi.



Şekil 4.5. ²⁴¹Am radyoaktif kaynak için deneysel Si(Li) dedektör veriminin $E(K\beta)$ enerjisine karşılık gelen değişimi.

Tablo 4.6. Dış manyetik alandaki selenyum bileşiklerinde $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerleri.

Element	Dış manyetik alan	Şiddet oranı	DeneySEL Sonuçlar
CrSe	B=0	$K\beta/K\alpha$	0,167±0,011
	B=0,5 T	$K\beta/K\alpha$	0,159±0,012
	B=1,0 T	$K\beta/K\alpha$	0,130±0,012
FeSe	B=0	$K\beta/K\alpha$	0,154±0,010
	B=0,5 T	$K\beta/K\alpha$	0,136±0,011
	B=1,0 T	$K\beta/K\alpha$	0,129±0,012
NiSe	B=0	$K\beta/K\alpha$	0,149±0,011
	B=0,5 T	$K\beta/K\alpha$	0,139±0,011
	B=1,0 T	$K\beta/K\alpha$	0,130±0,013
CuSe	B=0	$K\beta/K\alpha$	0,152±0,009
	B=0,5 T	$K\beta/K\alpha$	0,138±0,011
	B=1,0 T	$K\beta/K\alpha$	0,131±0,013
ZnSe	B=0	$K\beta/K\alpha$	0,161±0,008
	B=0,5 T	$K\beta/K\alpha$	0,145±0,010
	B=1,0 T	$K\beta/K\alpha$	0,136±0,011
SnSe	B=0	$K\beta/K\alpha$	0,154±0,008
	B=0,5 T	$K\beta/K\alpha$	0,143±0,010
	B=1,0 T	$K\beta/K\alpha$	0,124±0,011

Tablo 4.7. Dış manyetik alanda telleryum ve bileşiklerinde $K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\beta_1$ ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerleri.

Element	Dış manyetik alan	Şiddet oranı	DeneySEL Sonuçlar
Cr ₂ Te ₃	B=0	$K\beta_1/K\alpha$	0,1804±0,009
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0613±0,012
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2989±0,010
		$K\beta/K\alpha$	0,2319±0,010
	B=0,5T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1798±0,006
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0592±0,010
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2877±0,010
		$K\beta/K\alpha$	0,2208±0,008
	B=1,0T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1786±0,009
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0587±0,011
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2756±0,009
		$K\beta/K\alpha$	0,2198±0,010
MnTe	B=0	$K\beta_1/K\alpha$	0,1801±0,007
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0604±0,007
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2963±0,006
		$K\beta/K\alpha$	0,2215±0,008
	B=0,5T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1890±0,009

Tablo 4.7. Devamı

		$K\beta_2/K\alpha$	0,0598±0,009
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2559±0,009
		$K\beta/K\alpha$	0,2204±0,011
	B=1,0T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1771±0,008
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0586±0,007
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2842±0,009
		$K\beta/K\alpha$	0,2188±0,010
NiTe	B=0	$K\beta_1/K\alpha$	0,1893±0,011
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0603±0,012
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2997±0,010
		$K\beta/K\alpha$	0,2209±0,010
	B=0,5T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1885±0,010
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0579±0,010
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2981±0,011
		$K\beta/K\alpha$	0,2119±0,010
	B=1,0T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1873±0,009
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0565±0,006
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2877±0,008
		$K\beta/K\alpha$	0,2109±0,011

Tablo 4.7. Devamı

CuTe	B=0	$K\beta_1/K\alpha$	0,1889±0,006
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0605±0,009
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2976±0,009
		$K\beta/K\alpha$	0,2319±0,011
	B=0,5T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1771±0,006
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0585±0,009
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2864±0,009
		$K\beta/K\alpha$	0,2201±0,011
	B=1,0T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1766±0,008
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0559±0,011
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2743±0,012
		$K\beta/K\alpha$	0,2197±0,010
ZnTe	B=0	$K\beta_1/K\alpha$	0,1912±0,009
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0621±0,012
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2990±0,010
		$K\beta/K\alpha$	0,2392±0,010
	B=0,5 T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1896±0,007
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0504±0,010
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2865±0,006

Tablo 4.7. Devamı

		$K\beta/K\alpha$	0,2312±0,011
	B=1,0 T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1867±0,012
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0484±0,010
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2842±0,008
		$K\beta/K\alpha$	0,2284±0,009
SnTe	B=0	$K\beta_1/K\alpha$	0,1876±0,009
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0629±0,011
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,3028±0,010
		$K\beta/K\alpha$	0,2440±0,011
	B=0,5T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1860±0,008
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0585±0,012
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2951±0,006
		$K\beta/K\alpha$	0,2312±0,009
	B=1,0T	$K\beta_1/K\alpha$	0,1818±0,007
		$K\beta_2/K\alpha$	0,0566±0,007
		$K\beta_2/K\beta_1$	0,2905±0,009
		$K\beta/K\alpha$	0,1804±0,009

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. Dış Manyetik Alanın Çizgi Şekilleri Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi

Kimyasal etkiler, karakteristik X-ışını fotonlarının enerjisindeki kayma, X-ışını fotonlarının bağıl yoğunlukları veya uydu çizgilerin oluşumu ölçülerek incelenebilir. Bileşiğin oluşumu sırasında, metal atomu pozitif bir iyona dönüşür ve bu durum elektronun çekirdek bağlanma enerjisinde değişiklik ile sonuçlanır. Kimyasal kayma (ΔE) olarak adlandırılan farklı kimyasal bileşiklere göre bir metal atomunun enerjisindeki sapma olup, $E_{\text{metal}} - E_{\text{bileşik}}$ olarak tanımlanır. E_{metal} saf metalin merkezi tepe konumunu belirtirken, $E_{\text{bileşik}}$ ilgili bileşiklerin merkezi tepe pozisyonudur.

Bu çalışmada karakteristik X-ışını spektrumlarının, atomun kimyasal yapısına bağlı olarak değişimleri incelenmiştir. Kimyasal yapı değişiminin, maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde, X-ışını çizgisinin mutlak ve rölatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirdiği bulunmuştur. Bu farklılıklara dayanarak maddenin moleküler bağı, kimyasal ve kristal yapısı karakteristik X-ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerinin nasıl etkilediği araştırılmıştır. Genellikle kimyasal etkiler, bileşiğin kimyasal bağının durumuna bağlı olarak ve değerlik elektronlarına göre yorumlanmaktadır. Ayrıca atomun elektronegatiflik etkisi, ligandların yapısı ve merkezi yayımlayıcı atomların etrafındaki ligandların dağılımı atomun simetri durumunu etkileyerek, karakteristik X-ışınlarının yayımlanma ihtimallerini değiştirir. Çözünürlüğü iyi olan sayaçlar kullanılarak, bileşiklerin karakteristik X-ışını şiddet oranları ve kimyasal kaymalarının tespitinin ardından, koordinasyon sayısı da bulunabilir. Bununla birlikte, kimyasal etki kombinasyonu ve farklı kimyasal bileşikler üzerindeki göreceli teorik açıklamaları tam olarak belirlenememiştir. Kimyasal kaymanın nedeninden Coster-Kronig (CK) geçişleri, çizgi genişliği (FWHM), etkin yük ve bağ uzunluğu vb. gibi çeşitli faktörler sorumlu bulunmuştur (Kainth, H.S., vd., (2018a).

Bu çalışmada üç farklı manyetik alan değerinde ($B=0T$, $B=0,5T$ ve $B=1,0T$) selenid ve tellürid içeren bileşiklerde pik parametreleri ve şiddet oranı değerleri incelenmiştir. Literatüre baktığımızda bugüne kadar kimyasal etkiyi araştırmak için bileşiklerle yapılan çalışmaların neredeyse tamamında bağ yapan element incelenmiş olup, bağa katılan elementler göz ardı edilmiştir. Kimyasal kayma değerleri belirlenirken pik merkezinin

doğru bir biçiminde tespit edilmesi AI ve FWHM değerleri belirlenirken de pike uygun smoothe etme işleminin uygulanmış olması gerekir. Fazla smoothe etmenin pik şeklini değiştireceği aşıkardır. FWHM, asimetri indeksi ve pik merkezindeki kayma gibi bazı parametrelerin belirlenmesinde standart sapmayı azaltmak için de spektrumların smoothe edilmesi önemlidir. izgi şekillerinin belirlenmesinde öncelikle Svatziky-Golay yöntemi ile pikler smoothe (soyma) edilmiş, ardından da background (temel sayma) düzeltilmesi yapılarak Gaussian fonksiyonuna fit edilmiştir. Pik merkezinin pozisyonu smoothe ettiğimiz çizginin maksimum şiddetinin 9/10 katına karşılık gelen noktadan bulunmuştur. Tüm bu işlemler en az üç defa tekrarlanarak istatistiksel olarak gelebilecek hata en az seviyede tutulmaya çalışılmıştır. Gauss fonksiyonu muhtemelen tüm bilim dallarında en iyi bilinen en çok kullanılan fonksiyon olup birçok fiziksel ve kimyasal işlem Gauss istatistiğine göre yapılır. Gauss fonksiyonunun en önemli özellikleri ise şunlardır:

- ❖ Hesaplaması kolaydır.
- ❖ Herkes tarafından bilinen ve iyi anlaşılmış bir fonksiyondur.
- ❖ Hem nötron hem de enerji ayırımı X-ışını toz kırınım ve X-ışını flüoresans tepelerini tanımlamak için işlevseldir (ancak açısal ayırımı X ışını kırınım tepelerini tanımlamakta iyi değildir).
- ❖ Uygun bir evrişim (convolution) özelliğine sahiptir.
- ❖ Simetriktir.

Ölçümlerden gelebilecek hataları mümkün olduğu kadar aza indirgeyebilmek için her bir element ve bileşikleri için çoklu ölçümler alınmıştır. Her bir pike Orgin 9.1 programında üç kere fit etme işlemi uygulanmıştır. Ayrıca pikler Geniee 2000 programında da incelenerek, istatistiksel hata olabildiğince aza indirgenmiştir. FWHM ve pik merkezlerinin belirlenmesinde $<0,06$ eV'luk, asimetri indeksinin belirlenmesinde de $\leq 0,13$ 'lük bir hata söz konusudur.

(Se) atomlarının valans elektronik konfigürasyonu $4s^2 4p^4$ 'tür (chalcogens için $n^2 n p^4$, burada n elemanın periyodik numarasıdır). Bağ yaparken valanslığı değişir. Örneğin valans elektronik konfigürasyonu $4d^{10} 5s^2 5p^2$ olan Kalay (Sn)'la bağ yaptığında Se atomlarının elektronegatifliği Sn atomlarından daha güçlü olduğu için, Sn atomundan iki elektronu yakalar, bu da Sn'in

$4d^{10} 5s^2 5p^2$ 'den $4d^{10} 5s^2 5p^0$ 'a ve Se'ninkine göre elektronik konfigürasyonundaki değişime yol açar. Böylece saf Se ile kıyaslandığında bileşiklerde bağ yapmasıyla birlikte elektronik yapısı değişir ve bu da kristal yapısını bozar. Tellüridli bileşikler içinde benzer yorumlar yapılabilir. Öyle ki oksijen (O), sülfür (S), selenyum (Se) 'den telluruma (Te), anyonun daha yüksek valans p durumları, daha az aktif asimetric yoğunluk veren elementlerle daha az birleşmesine karşılık gelir; bu ise elektronik yapı bozucu seviyesine karar verir.

Bu çalışmada kullanılan selenid ve tellüridli bileşiklerin neredeyse tamamı aynı (+2 veya nadirde olsa +3) oksidasyon sahiptir. Dolayısı ile burada kimyasal kaymaya veya dış manyetik alana karşılık değişimi incelenecek olan temel parametre kristal yapısı ve koordinasyon geometrisi olacaktır. Tablo 4.1-4.6'dan da görüleceği üzere $K\alpha$ piklerinin $K\beta$ piklerinden daha simetriktir. Rahatlıkla söyleyebiliriz ki atomda ne kadar çiftlenmemiş elektron varsa, emisyon çizgileri de bir o kadar asimetric yapıdadır. Selenidin $K\alpha$ ve $K\beta$ emisyon çizgilerinde en büyük FWHM değerleri 3,708 ve 3,989 eV'tur. Tüm bileşikler içinde CuSe en büyük FWHM değerine sahiptir. $K\alpha$ e $K\beta$ için bulunan FWHM değerleri kıyaslandığında maksimum değişim sırasıyla 0,703-0,990 eV'luk bir farkın olduğunu görmekteyiz. CrSe bileşiğinin artan manyetik alanla $K\beta$ piklerinin en çok değişim gösterdiği bulunmuştur. Porikli (2009)'daki çalışmasında CrSe için benzer genişlemeyi Cr piklerinde de gözlemlemiştir. Asimetri indeksi değerlerinde gördüğümüz artan manyetik alan ile sistematik azalma, FWHM değerlerinde de gözlenmiştir. $K\alpha$ ve $K\beta$ emisyon çizgileri için FWHM değerleri artan manyetik alanla birlikte monoton bir azalmanın içerisinde. FeSe hariç bulduğumuz tüm sonuçlara dayanarak $K\alpha$ piklerinin $K\beta$ piklerinden daha simetric bir yapıda olduğunu da söyleyebiliriz. SnSe gibi kristal yapısının ortorombik olduğu bileşikde, hem $K\alpha$ hem de $K\beta$ emisyon çizgileri ZnSe kübik yapıdaki bileşik ile kıyaslandığında daha simetric bir yapıdadır. Selenidli bileşikler özellikle gelecek nesil elektronik, optik, optoelektronik ve esnek sistemlerdeki potansiyel uygulamaları nedeniyle araştırılmaktadır. Aynı zamanda son zamanlarda nanokristalli malzemeler ve ince filmlerde de kullanılmaktadır. Kalay selenit (SnSe) sürdürülebilir elektronik ve fotonik sistemlerde değerini önemli ölçüde artıran zehirli olmayan ve ekonomik toprak elementleri içeren malzemelerden biridir.

Selenidli bileşikler için bulduğumuz sonuçlara benzer olarak tellurid bileşiklerinde de benzer ilişkiler mevcuttur. SnTe bileşiğinde $K\alpha$ ve $K\beta$ için FWHM değerinin ve asimetri indeksinin de diğer bileşiklere nazaran daha büyük olduğunu söyleyebiliriz. $K\beta_{1,3}$ ve $K\beta_2$ çizgileri valans elektronlarının geçişleri sonucu oluşur ve bu çizgiler kimyasal yapı değişimiyle değişir. Tablo 4.3-4.6'ta verilen $K\alpha_1$ çizgilerindeki enerji kaymaları $K\alpha$ çizgilerindeki kaymalardan daha büyüktür. Bu farklılığın nedeni olarak da yük transfer mekanizması önerilmiştir. Ayrıca bu tablolar incelendiğinde $K\beta_2$ çizgileri diğerleriyle kıyaslandığında asimetric bir yapıya sahip olduğunu ve MnTe bileşiğinde daha büyük kimyasal kayma olduğunu görebiliriz. Asimetri indeksinin büyük olduğu bileşiklerde düşük enerji bölgesinde pik genişlemektedir. Kristal yapısı hexagonal olduğunda MnTe ve Cr₂Te gibi $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgilerinde daralmalar gözlenmektedir. ZnTe ve SnTe gibi kübik yapıdaki bileşiklerde FWHM değerleri hexagonal yapıdaki bileşiklere nazaran daha büyüktür. ZnTe kolayca katlanabilir olduğundan optoelektronikte kullanılan en yaygın yarı iletken malzemelerden biridir. Kalay tellürür (SnTe) ise normalde kalaydaki boşluklar nedeniyle p tipi yarı iletken oluşturur ve düşük sıcaklıklı bir süper iletkendir. Tablo 4.4'ten de görüleceği üzere, $K\beta_1$ piklerinde FWHM değerlerindeki değişim $K\beta_2$ piklerindeki değişimle kıyaslandığında nispeten daha azdır. Ayrıca tellurid bileşiklerinde de artan dış manyetik alan ile sistematik olarak FWHM değerleri azalmaktadır. Cr₂Te'de Tellurium ile yüksek oranda doygun olan krom tellürid örneklerinin altıgen bir yapıda kristalleştiği görülmüştür, ancak trigonal kafes bozulmaları da mümkündür. Krom tellürid kuvvetli bir şekilde paramanyetik ve nanokristallerin yapımında kullanılabilir.

Bir elektromanyetik alan içindeki atom, manyetik momentlerinden dolayı manyetik alanla ve elektrik yüklerinden (veya momentlerinden) dolayı elektrik alanla etkileşir. Bir akım ilmeği bir manyetik alan ve buna karşılık gelen bir manyetik momente sahiptir. Atomik düzeydeki elektrik akım ilmekleri ağır bir çekirdek etrafında dairesel veya eliptik yörüngelerde dolanan elektronların hareketinden kaynaklanır. Dolayısıyla atomlar açısız momentleriyle orantılı bir manyetik momente sahip olurlar. Bir manyetik alanın manyetik dipol moment üzerine uyguladığı tork nedeniyle, her çevrim bir potansiyel enerjiye sahiptir (Walsh, S. 2003). Tabloları incelendiğinde manyetik alan değerlerindeki değişimle enerji değerlerinde kaymalar söz konusudur. Enerji değişimlerine, dış manyetik alan uygulandıktan sonra atomik manyetik momentlerden dolayı

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (5.1)$$

denkleminde uygun olarak ortaya çıkan yerleşim potansiyel enerjisi neden olmaktadır. Kütleli bir parçacığın kütleyle ilgili alanda, elektrik yüküne sahip bir parçacığın elektrik alanda potansiyel enerji kazanması gibi, manyetik momente sahip bir parçacık da manyetik alanda bir potansiyel enerji kazanır. Bu potansiyel momentin yönelimiyle ilgili olduğundan yerleşim potansiyel enerjisidir. Bu yerleşim potansiyel enerjisi, enerji seviyelerinin çok küçük bir miktarda değişmesine, bu da karakteristik X-ışınlarının enerjilerinde küçük değişimlere sebep olur (Demir, D., vd., 2006).

5.2. Dış Manyetik Alanın Şiddet Oranı Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi

Karakteristik çizgi enerjisi ve şiddet oranı değerleri, elektronik konfigürasyonu belirgin bir biçimde komşu atomlardan etkilenen, değerlik tabakasındaki geçişlere bağlıdır. Değerlik tabakasındaki elektron konfigürasyonundaki değişimler, sırasıyla tüm iç enerji seviyelerini etkiler. Bundan dolayı da kimyasal etki özellikle *K* ve *L* seviyelerinde daha baskın bir etkidir. Çalışmamızda özellikle *K* seviyesi üzerinde durulmuştur.

Şiddet oranı değerleri atomik yapıya kuvvetlice bağlı olduğundan atomik modelin oluşturulabilmesi için de doğru belirlenmelidir. Şiddet oranı değerlerinin hesaplanması sırasında oluşan toplam hata 4-14% civarındadır. Bu hata $K\beta/K\alpha$ değerlerinin belirlenmesinde kullandığımız farklı parametrelerden gelen katkılar neticesinde oluşmaktadır. Bunlar deneysel olarak hesapladığımız $I_0G\epsilon$ faktöründeki hata, şiddet ölçümleri, β öz soğurma düzeltme faktörünün hesaplanması ve kalınlık ölçümlerindeki hatalardan kaynaklanmaktadır. Numune kalınlıklarını ölçerken yapılacak hatayı en aza indirmek için numune kütlesi 10^{-5} hassaslığa sahip elektronik bir terazi ile 3 kez, numune yarıçapları ise bir milimetrenin yirmide biri hassaslıkla ölçüm yapılmasına imkân sağlayan bir kumpas yardımıyla yine 3 kez ölçüldü. Bütün bunların sonucunda numune kalınlığından gelebilecek hatanın 1%'den küçük olduğu bulundu. β öz soğurma düzeltme faktörü, numune kalınlığı, numune yüzeyine gelme ve yayınlanma açıları ve kütle azaltma katsayılarının belirlenmesinde gelebilecek hatalardan dolayı $I_0G\epsilon$ faktörünü hesaplarken bir miktar hata oluşur. Kütle azaltma katsayıları WinXCOM programından

bulunmuş olup, bu katsayıların hassaslığı 1% olarak verilmiştir. Ancak bu hata, numuneye ait kütle azaltma katsayısı değerinde $\sim 0,005 \text{ cm}^2/\text{g}$ 'lık bir hata getirmektedir. Açık ölçümlerinde yapılan hata ise $0,01^\circ$ olarak tespit edilmiştir. Yani β öz soğurma düzeltme faktörünün hesaplanması sırasında yapılan hata yaklaşık 0,5-2,5% aralığındadır. Ayrıca $K\alpha$, $K\beta_1$, $K\beta_2$ ve $K\beta$ X-ışını tepelerinin alanlarının belirlenmesinden kaynaklanan hata ise 1,0-3,0% aralığında olup diğer istatistiksel dalgalanmalardan gelebilecek hata aralığı ise 0,7-2,0%'dir.

$K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\alpha$, $K\beta_2/K\beta_1$ ve $K\beta/K\alpha$ gibi şiddet oranı değerlerinin doğru bir şekilde tespit edilmesi son derece önemlidir. X-ışını şiddet oranı değerlerinin dış manyetik alanla değişimleri Tablo 4.6-4.7'de sunulmuştur. Tetrahedral yapıdaki bileşikler için bulduğumuz şiddet oranı değerleri genelde oktahedral yapı için bulduğumuz değerlerden daha büyüktür. Çünkü tetrahedral simetriye sahip moleküllerde kimyasal bağ oktahedral simetriye sahip moleküllerdeki bağlardan daha kovalenttir ve bağ uzunluğu tetrahedral yapıdan daha kısadır. Bağ uzunluğunun azalmasıyla da merkez atom ile etrafındaki atomların etkileşme ihtimali artacaktır.

Uygulanan dış manyetik alanla birlikte tüm şiddet oranı değerlerinde sistematik bir azalış gözlenmiştir. Bu azalışın nedeni olarak dış alanın uygulanmasıyla elektronik seviyelerin yeniden şekillenmesini ve bununda atomik tabaka ve alt tabaka enerjileri arasında düzenli bir farklılaşmaya neden olmasını gösterebiliriz. Tellüridli bileşiklerde $K\beta/K\alpha$ şiddet oranı değerleri genelde kimyasal yapıdaki değişimle pek fazla değişmezken, $K\beta_2/K\alpha$ oranı önemli diyebileceğimiz derecede kimyasal kompozisyondan etkilenmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada EDXRF spektrometresi kullanarak farklı dış manyetik alan değerlerinde, hem pik şekilleri (asimetri indeksi, yarı maksimumdaki tam genişlik, enerji kayması) hem de şiddet oranı değerleri ($K\beta/K\alpha$, $K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\alpha$ ve $K\beta_2/K\beta_1$) incelenmiş ve önemli değişimlere rastlanmıştır. Acaba bu değişimlere ne veya neler neden olabilir? Bu soruya cevap aranırken dış manyetik alanın değişimlere neden olduğunu belirleyebilmek için, farklı kompozisyonlarda selenid ve tellürid elementlerin oluşturdukları bileşikler incelenmiştir. Literatürde çoğunlukla 3d ve 4d grubu bileşiklerde $K-L$ X-ışını spektrumu Lantanit grubu bileşiklerde ise $L-M$ ışını spektrumu üzerine kimyasal etkiler araştırılırken bağ yapan birincil elementle ilgilenilmiştir. Bu çalışma literatürde az da olsa rastladığımız bağa katılan ikincil element üzerine etkinin tartışıldığı

çalışmalardan biri olacaktır. Ayrıca manyetik alan etkisinin tartışıldığı ilk çalışma olduğundan karşılaştırmalı referans vermek zor oluştur. Sonuçlardan aynı oksidasyon sayısına sahip bileşiklerde, pik parametrelerindeki ve şiddet oranı değerlerindeki değişimler kimyasal bağ, kristal yapısı ve koordinasyon geometrisindeki değişimlere bağlı olarak yorumlanmıştır. Dış manyetik alanın bağa katılan diğer bromid ve iyodid gibi bileşiklere ait karakteristik *K* ve *L* X-ışınları üzerine benzer bir etkisinin olup olmadığını ortaya koyabilmek için çalışmalarımızın devam ettirilmesi planlanmaktadır.



KAYNAKLAR

- Albert, G. G., (1972) "Fiziksel metalurjinin esasları malzeme bilgisi " *çev. Doğan E. Güçer*, İstanbul, İTÜ,
- Anagnostopoulos, D.F., (2108) "X-ray emission spectroscopy optimization for chemical speciation in laboratory", *Spectrochimica Acta Part B*, 148, 83–91.
- Aras, M., (2012) "Malzemelerin Manyetik Açından Sınıflandırılması", *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne.
- Arndt, E., Brunner, G. and Hartman, E., (1982) "K β /K α X-ray Intensity Ratios for X-ray Production in 3d Elements by Photoionization and Electron Capture", *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 15, 887-889.
- Arslan, T., (2010) "X-ışınları ve kullanım alanları", Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Ballal, M.M. and Mande, C., (1977) *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 38, 1383.
- Bisi, O., Braicovich, L., Carbone, C., Lindau, I., Olcese, G.L. and Palenzona, A., (1989) "Chemical bond and electronic states in calcium silicides: Theory and comparison with synchrotron- radiation photoemission", *Physical Review B* 40, (15) 10194.
- Chetal, A.R., Mahto, P. and Sarode, P.R., (1988) *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 49-279.
- Coey, J. M. D., (2010) "Magnetism and Magnetic Materials", *Cambridge University Press*. Sayfa 8,9,11,12,24.
- Cullity, B. D. and Graham, C. D., (2008) "Introduction to Magnetic Materials", *Definitions and Units*. - 21.
- Çakır, Ö., (2006) "HfFe₆Ge₆ tipi intermetalik bileşiklerin manyetik özelliklerinin incelenmesi", *doktora tezi*, A.Ü., Ankara.
- Çöktüren, E., (2008) "Ferromanyetik filmlerde oluşan yüzey manyetik anizotropisinin nümerik çözümlenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, T.Ü. Edirne.
- Demir, D. and Şahin, Y., (2006) "The effect of an external magnetic field on the L₃ subshell fluorescence yields and level widths for Gd, Dy, Hg and Pb at 59,54 keV", *Nuclear Instruments and Methods in Physics* 254, 43-48.
- Durdağı, S., (2009) "Dış Manyetik Alanda 3d ve 4d Grubu Geçiş Elementlerinin K Tabakası X-ışını Şiddet Oranı ve Emisyon Çizgileri Üzerine Kimyasal

- Etkilerin Araştırılması", *Doktora Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Genç, H., (2105) "Selenit, Bromit, Tellürit ve iyoditli bileşiklerde pik parametreleri üzerine kimyasal etkilerin araştırılması", *Yüksek Lisans Tezi*, Erzincan.
- Harrison, R.M. and Pio, C.A., (1983) *Environmental Science & Technology*. 17 169–174.
- Hinge, H.K., Joshi, S.K., Shrivastava, B.D., Prasad, J. and Srivastava, K., (2011) *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 49, 168.
- Ghatikar, M.N., Padali, B.D. and Nayak, R.M., (1977) *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 10, 4173.
- Gümüş, E., (2011) "Cr, Fe, Cu ve Zn Geçiş elementlerinin oluşturduğu bazı bölgelerin k kabuğu flüoresans parametreleri üzerine kimyasal etki", *Yüksek Lisans Tezi*. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Jia, J.J., Callcott, T.T., Asfaw, A., Carlisle, J.A., Terminello, L.J., Ederer, D.L., Himpsel, F.J. and Perera, R.C.C., (1995) "Occupied electronic states of CaSi₂ and CaSi: Soft-X-ray- fluorescence spectroscopy" *Physical Review B*. 52, (7) 4904.
- Joseph, D., Basu, S., Jha, S.N. and Bhattacharyya, D., (2012) "Chemical shifts of K-X-ray absorption edges on copper in different compounds by X-ray absorption spectroscopy (XAS) with Synchrotron radiation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 274, 126–128.
- Kainth, H.S. and Singh, R., (2017) "Chemical shifts of L₃ X-ray absorption edges on lead and thallium compounds by DEXAFS using synchrotron radiation source", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 407, 197–202.
- Kainth, H.S., Singha, R., Singha, G. and Mehta, D., (2018a) "Chemical shift in L α , L β ₁, L β _{3,4}, L β _{2,15}, L γ ₁ and L γ _{2,3} emission lines of ⁴⁷Ag, ⁴⁸Cd and ⁵⁰Sn compounds", *Nuclear Inst, and Methods in Physics Research B* 414, 84–98.
- Kainth, H.S., Upmanyu A., Sharma H., Singh T. and Kumar S., (2018b) "Chemical state analysis of Cl K α and K β _{1,3} X-ray emission lines using polychromatic WDXRF spectrometer", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 416 (2018) 62–67.
- Kawai, J., Fujisawa, K. and Gohshi, Y., (1987) "Spectrochim", *Acta* 42B (6) 729–743.
- Kawai, J., Takami, M. and Satoko, C., (1990) *Physical Review Letters* 65, 2193.

- Kawai, J., Suzuki, C., Adachi, H., Konishi, T. and Gohshi, Y., (1994) "Charge-transfer effect on the linewidth of Fe $K\alpha$ X-ray fluorescence spectra", *Physical Review Letters*, **B** 50 (16) 11347.
- Kertész, Z., Furu, E. and Kavčič, M., (2013) "Spectrochim", *Acta B* 79–80 58–62.
- Kondawar, V.K. and Mande, C., (1976) *Journal of Physics C: Solid State Physics* 9, 1351.
- Krishnananda, Mirji S., Badiger N.M. and Tiwari M.K., (2016) "Effect of chemical environment on L subshell fluorescence yields using synchrotron radiation", *Journal of Alloys and Compounds* 656, 357-361.
- Küçükönder, A., Şahin Y. and Büyükkasap E., (1993a) "Dependence of the $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratio on the Oxidation State", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 170, 125-132.
- Küçükönder, A., Şahin Y. and Büyükkasap, E., (1993b) "The Effect of the Chemical Environment on The $K\beta/K\alpha$ Intensity Ratio", *IL Nuovo Cimento*, 15D, 1295-1300.
- Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E. and Kopya, A., (1993c) "Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios in Coordination Compounds of Some 3d Elements", *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 26, 101-105.
- Küçükönder, A., Sögüt O., Büyükkasap, E., Küçükönder, E. and Çam, H., (2003) *X-ray Spectrom*, 32 60–63.
- Limandri, S., Robledo J. and Tirao G., (2018) "Extracting chemical information from high-resolution $K\beta$ X-ray emission spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part B* 144 (2018) 29–37.
- Lindh, A.E., and Lundquest, O., (1924) *Ark. Matem. Astronomy. Physics*, 18, No. 14, 3 18, No. 34, 1 (1924); 18, No. 35, 1 (1924).
- Liu, Z., Sugata, S., Yuge, K., Nagasona, M., Tanaka, K and Kawai, J., (2004) "Correlation between chemical shift of Si $K\alpha$ lines and the effective charge on the Si atom and its application in the Fe-Si binary system", *Physical Review B* 69, (3), 035106.
- Mande, C. and Apte, M.Y., (1981) *Bulletin of Materials Science* 3, 193.
- Mukoyama, T., Taniguchi, K. and Adachi, H., (1986) "Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios", *Physical Review B*, 34, 3710-3716.
- Nigam, A.K. and Gupta, M.K., (1974) *Journal of Physics F: Metal Physics* 4, 1084.

- Nishibu, S., Yonezawa, S. and Takashima, M., J. (2005) *Journal of Fluorine Chemistry*, 126 1048–1053.
- Nishibu, S., Yonezawa, S. and Takashima, M., (2005) "Chemical state analysis of fluorine in various compounds using X-ray fluorescence spectra", *Journal of Fluorine Chemistry*, 126, 1048–1053.
- Pandey, S.K., Chetal., A.R. and Sarode, P.R., (1990) *Journal of the Physical Society of Japan* 59, 1848.
- Pauling, L., (1960) "The Nature of the Chemical Bond", *Cornell University Press*
- Porikli, S., (2012) "Chemical shift and intensity ratio values of Dyspersium, Holmium and Erbium L X-ray emission lines", *Radiation Physics and Chemistry* 81 (2) 113–117.
- Putila-Mantyla, P., Ohno, M. and Graeffe, G., (1984) "L X-ray linewidths of the elements Nb to Sb", *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 17 1735.
- Raj, S., Padhi, H.C. and Polasik, M., (1999) "Influence of Alloying Effect on $K\beta/K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios of V and Ni in V_xNi_{1-x} Alloys", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 155, 143-152.
- Raj, S., Padhi, H. C. and Polasik, M., (2000) "Influence of Chemical Effect on $K\beta/K\alpha$ X-ray Intensity Ratios of Cr, Mn and Co in CrSe, MnSe MnS and CoS", *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 160, 443-448.
- Raj, S., Padhi, H.C., Palit, P., Basa, D.K., Polasik, M. and Pawlowski, F., (2002) "Relative K X-Ray Intensity Studies of The Valence Electronic Structure of 3d Transition Metals", *Physical Review B*, 65, 193105.
- Söğüt, Ö., (1995) "K ve L X-ışını Şiddet oranları üzerine Kimyasal Etkiler", *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (Yayımlanmamış).
- Söğüt, Ö., Küçükönder, A., Büyükkasap, E., Küçükönder, E., Durdu, B.G. and Çam, H., (2003) "Measurement of K Shell Florescence Yields for Br and I Compounds Using Radioisotope XRF", *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 76, 17-21.
- Söğüt, Ö., (2004) "Variation of enhancement effect of Coster-Kronig transition of L_3 X-rays of Ba, La and Ce compounds", *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. 97, 388–394.
- Şahin, Y. ve Kurucu, Y., (2005) " Atom Fiziği", *Pegem A Yayıncılık*, Erzurum, 248.

- Tacer, E., (2004) "Elektromekanik enerji dönüşümü" *ders notları*, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Tada, T., Hayashi, M., Fukuda, H., Hasegawa, J. and Oguri, Y., (2008) *Nuclear Instruments and Methods in Physics* 266 2292–2295.
- Takahashi, Y., (1972) *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 45 4–7.
- Takahashi, Y. and Katsumasa Y., (1969) *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 42 3064–3072.
- Takahashi, Y., (1971) *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 44 587–589.
- Taniguchi, K., (1984) *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 57 915–920.
- Tsutsumi, K., (1959) *Journal of the Physical Society of Japan* 14, 1696.
- Torres Deluigi, M., Peino, E., Olsina, R. and Riveros de la Vega, A., (2003) "Sulfur and Phosphorus- $K\beta$ Spectra Analyses in Sulfite, Sulfate and Phosphate Compounds by X-ray Fluorescence Spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003) 1699–1707
- Torres Deluigi, M. and Riveros J. A., (2006) "Chemical Effects On The Satellite Lines of Sulfur $K\beta$ X-ray Emission Spectra", *Chemical Physics* 325 (2006) 472–476.
- O'Bryan, H.M. and Skinner, H.W.B., (1940) "The soft X-ray spectroscopy of solids. II. Emission spectra from simple chemical compounds", *Proceedings of the Royal Society A* 176 229–262.
- Ohring, M., (1995) "Magnetic properties of materials in Engineering Materials Science", *San Diego: Academic Press*, pp. 711-746.
- Xu, J.-H. and Xu, Y.-N., (1985) "Electronic structures and charge transfer of nickel silicides", *Solid State Commun.* 55 891–893.
- Wang, X., Xu Z. and Zhang L., (2015) "L X-ray intensity ratios for high Z elements induced with X-ray tube", *Radiation Physics and Chemistry* 112, 121–124.
- Wonglee, S., Tada, T., Fukuda, H., Hasegawa, J. and Oguri, Y., (2011) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 269 3111–3114.

ÖZGEÇMİŞ

21.11.1984 tarihinde Erzincan'da doğdu. İlk öğretim ve lise eğitimimi Erzincan Anadolu Lisesi'nde tamamladı ardından 2004 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2010 yılında bu bölümden mezun oldu. 2015 yılında Erzincan Üniversitesi Eğitim Fakültesi kapsamında açılan Pedagojik Formasyon eğitimini tamamladıktan sonra çeşitli özel eğitim kurumları ve Millî Eğitim Bakanlığı bünyesinde ücretli fizik öğretmenliği yaptı. 2014 yılında Erzincan Üniversitesi'nde başladığı Fizik Ana Bilim Dalındaki yüksek lisans eğitiminin son aşamasında olup şu an hala özel bir eğitim kurumunda fizik öğretmenliğine devam etmektedir.