



**GEÇİŞ METALLİ NANO FERRİT ALAŞIMLAR İÇİN K
X-IŞINI ŞİDDET ORANI ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLERİN
İNCELENMESİ VE BU ALAŞIMLARIN RADYASYON
SOĞURMA KABİLİYETLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ufuk PERİŞANOĞLU

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Prof. Dr. Lütfü DEMİR

2018

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**GEÇİŞ METALLİ NANO FERRİT ALAŞIMLAR İÇİN K X-IŞINI
ŞİDDET ORANI ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLERİN
İNCELENMESİ VE BU ALAŞIMLARIN RADYASYON SOĞURMA
KABİLİYETLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ufuk PERİŞANOĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

ERZURUM
2018

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

**GEÇİŞ METALLİ NANO FERRİT ALAŞIMLAR İÇİN K X-IŞINI ŞİDDET ORANI
ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLERİN İNCELENMESİ VE BU ALAŞIMLARIN
RADYASYON SOĞURMA KABİLİYETLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Prof. Dr. Lütfü DEMİR danışmanlığında, Ufuk PERİŞANOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma, 12/10/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği~~ / ~~oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Lütfü DEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yakup KURUCU

İmza :

Üye : Prof. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Recep POLAT

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 08.11./2018 tarih ve 44...../10..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Doktora Tezi

GEÇİŞ METALLİ NANO FERRİT ALAŞIMLAR İÇİN K X-IŞINI ŞİDDET ORANI ÜZERİNE KİMYASAL ETKİLERİN İNCELENMESİ VE BU ALAŞIMLARIN RADYASYON SOĞURMA KABİLİYETLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ufuk PERİŞANOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Lütfü DEMİR

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-ferrit alaşımlarının, 3 Ci şiddetinde ^{241}Am halka kaynaktan yayımlanan 59,54 keV ve 40 mCi ^{109}Cd nokta kaynaktan yayımlanan 22,1 keV γ -ışınları ile uyarılarak bir HPGe detektörü ile K X-ışını emisyon spektrumları elde edildi. Elde edilen spektrumların değerlendirilmesi ile $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerleri, asimetri indeksi (A_s), pik tepesi enerjileri ve kimyasal kaymaları (ΔE) alaşım etkisine bağlı olarak tespit edildi. Ayrıca alaşımlardaki Cu, Ni, Co, Fe elementleri için orbitallerdeki elektron sayısı değişimlerini belirlemek amacıyla hesaplanan $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları multikonfigürasyon Dirac-Fock (MCDF) hesaplamalarının sonuçları ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlara göre elementlerin saf hallerine göre alaşım formunda kristal yapısı, valans elektron yapısı, bağ çeşidi ve uzunluğuna bağlı olarak kimyasal kaymalar meydana geldiği gözlemlendi. Alaşımda bulunan elementin K X-ışını şiddet oranları ve 3d elektron yoğunluklarının, aynı alaşımda bulunan diğer elementin varlığından etkilendiği görüldü. Alaşımlarda genellikle elementlerin elektronegatifliklerine bağlı olarak yük transferi mekanizmasının baskın olduğu görüldü.

Çalışmanın ikinci kısmında; seçilen nano-ferrit alaşımların kütle soğurma katsayısı, etkin atom numarası ve etkin elektron yoğunluğu değerleri, transmisyon metodu kullanılarak 59,54 keV gamma enerjisi için tespit edildi. Bulunan deneysel değerler WinXCom yazılımı ile elde edilen teorik değerlerle birlikte değerlendirildi. Bu parametrelerin alaşımı oluşturan elementlerin konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. ZnFe_2O_4 'ün seçilen alaşımlar içerisinde en iyi radyasyon soğurma kabiliyetine sahip olduğu bulundu.

2018, 125 sayfa

Anahtar Kelimeler: nano- ferrit alaşım, $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranı, valans elektron yapısı, kimyasal kayma, kütle soğurma katsayısı, etkin atom numarası, elektron yoğunluğu.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF CHEMICAL EFFECTS ON K X-RAY INTENSITY RATIOS FOR NANO FERRIT ALLOYS WITH TRANSITION METALS AND EVALUATION OF RADIATION ABSORPTION CAPABILITIES OF THESE ALLOYS

Ufuk PERİŞANOĞLU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Lütü DEMİR

In the first part of this thesis, K X-ray emission spectra of ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-ferrite alloys have been obtained with a HPGe detector by inducing 59.54 keV and 22,1 keV γ -rays emitted from 3 Ci annular source ^{241}Am and 40 mCi ^{109}Cd point source. By evaluating the obtained spectra, the $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios, the full width at half maximum (FWHM) values, asymmetry index (A_s), peak energies and chemical shifts (ΔE) were determined depending on the alloying effect. In addition, calculated $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios for determining the electron number changes in the orbitals for Cu, Ni, Co, Fe elements in the alloys were compared with the results of multiconfiguration Dirac-Fock (MCDF) calculations. According to the obtained results, compared to the pure states of the elements, it was observed that in the spectrum of the alloy form, chemical shifts occurred due to crystal structure, valence electron structure, bond type and length. It has been observed that the X-ray intensity ratios and the 3d electron densities of the element in the alloy are influenced by the presence of the other element in the same alloy. It has been observed that the charge transfer mechanism predominates mainly due to the electronegativity of the elements in the alloys.

In the second part of the study; The mass attenuation coefficient, effective atomic number and effective electron density values of the selected nano-ferrite alloys were determined for the 59.54 keV gamma energy using the transmission method. The experimental values were evaluated together with the theoretical values obtained by WinXCom software. It was observed that these parameters changed depending on the concentration of the alloying elements. ZnFe_2O_4 has the best ability to absorb radiation in selected alloys.

2018, 125 pages

Keywords: nano-ferrite alloy, $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratio, valence electron structure, chemical shift, mass absorption coefficient, effective atomic number, electron density.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır. Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini, kıymetli bilgilerini ve desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Lütfü DEMİR'e en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılardan dolayı kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Yakup KURUCU ve Sayın Prof. Dr. M. Serdar GÜLTEKİN'e teşekkür ederim.

Fen Fakültesi Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yakup KURUCU'ya, Arş. Gör. Dr. Esra KAVAZ'a ve tüm Fizik Bölümü elemanlarına sağlamış oldukları kolaylıklardan dolayı teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca gösterdikleri her türlü özveri ve desteklerinden dolayı aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ufuk PERİŞANOĞLU

Eylül, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Metal Oksit Nanoparçacıkları	12
2.1.1. Nanopartikül oksitlerin sentezi.....	14
2.2. Ferrit Malzemeler	17
2.2.1. Spinel ferritin sınıflandırılması	20
2.2.1.a. Spinel ferritin kristal yapısı	21
2.2.2. Kubik garnet	22
2.2.3. Hekzagonal ferrit.....	22
2.2.4. Ferritlerin manyetik etkileşimleri.....	24
2.2.5. Neel teorisi	25
2.2.6. Ferritlerin özellikleri.....	26
2.2.7. Ferritlerin uygulamaları.....	36
2.3. X-Işınları	38
2.3.1. Sürekli X-ışınları	41
2.3.2. Karakteristik X-ışınları.....	44
2.4. Moseley Kanunu.....	48
2.5. Tesir Kesiti	50
2.6. Floresans Verim, Auger Olayı ve Coster-Kronig Geçişleri	53
2.7. Beer- Lambert yasası ve X-Işını Azaltma Katsayıları	56
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	59
3.1. X-Işını Floresans Yöntemi	59
3.1.1. Yarı iletken dedektörler.....	59

3.1.2. HPGe dedektörün çalışma prensibi	61
3.1.3. HPGe dedektörün karakteristik özellikleri	63
3.1.4. Sayma sistemi.....	63
3.1.5. Yüksek voltaj kaynağı	64
3.1.6. Ön yükseltici.....	64
3.1.7. Yükseltici.....	65
3.1.8. Analog dijital dönüştürücü (ADC)	65
3.1.9. Çok kanallı analizör.....	66
3.2. Numunelerin Hazırlanması.....	66
3.3. Deney Geometrisi.....	67
3.4. K X-Işını Tesir Kesitleri ve Şiddet Oranlarının Hesaplanması	72
3.5. FWHM, Pik Tepesi Enerjisi ve Asimetri İndeksinin Bulunması	74
3.6. Radyasyon Soğurma Parametrelerinin Hesaplanması.....	75
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	78
4.1. Alaşımların K-X Işını şiddet oranlarının ve XRF Parametrelerinin Bulunması.....	78
4.2. Nano-Ferrit Alaşımların Radyasyon Soğurma Parametreleri	107
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	110
KAYNAKLAR	120
ÖZGEÇMİŞ	126

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A_s	Asimetri indeksi
α	İnce Yapı Sabiti
σ	Tesir Kesiti
c	Işık Hızı
e	Elektron Yüğü
$EDXRF$	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektrometresi
h	Plank Sabiti
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	K X-Işını Şiddet Oranı
MCDF	Multi Configuration Dirac Fock
m_o	Elektronun Durgun Kütlesi
N	Avagadro Sayısı
n_{3d}	3d Elektron Sayısı
t	Numune Kalınlığı (gr/cm ²)
XRF	X-ışını Floresans
β	Öz-Soğurma Düzeltme Parametresi
μ_e	Numuneden Yayımlanan Fotonlar İçin Kütle Azaltma Katsayısı
μ_i	Numuneye Gelen Fotonlar İçin Kütle Azaltma Katsayısı
ω	Floresans Verim
$FWHM$	Yarı Maksimumdaki Tam Genişlik
$n_{4s,4p}$	4s,4p Elektronlarının Toplam Sayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Spinel ferrit yapı	19
Şekil 2.2. Garnet yapı	22
Şekil 2.3. Hekzagonal Stronsiyum Ferrit	23
Şekil 2.4. Oksijen iyonu ile Me^I ve Me^{II} arasındaki açı Φ	24
Şekil 2.5. Etkili manyetik etkileşim için avantajlı mesafe ve açılara sahip spinel ferritlerdeki iyon çiftlerinin konfigürasyonu	25
Şekil 2.6. Farklı manyetik davranış gösteren maddelerin dış manyetik alandaki davranışları	30
Şekil 2.7. Manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi.	31
Şekil 2.8. Tipik histerezis döngüsü	33
Şekil 2.9. X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi	39
Şekil 2.10. X-ışınlarının dalga tabiatına sahip olduğunu gösteren Laue'nin deneyi.	40
Şekil 2.11. Sürekli X-ışınlarının oluşumu.....	42
Şekil 2.12. X-ışını oluşum mekanizması	45
Şekil 2.13. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik X-ışınları	47
Şekil 2.14. X-ışınının emisyon frekansı ile atom numarası arasındaki ilişki.....	49
Şekil 2.15. Tesir kesiti ile gelen demetin şiddeti arasındaki ilişki ve tesir kesitinin geometrik yorumu	51
Şekil 2.16. a) Karakteristik X-ışını emisyonu, b) Auger elektron emisyonu.....	55
Şekil 2.17. X-ışınlarının azaltılması.....	56
Şekil 3.1. HPGe dedektör kristali ile foton etkileşimi	62
Şekil 3.2. Sayma sistemi	64
Şekil 3.3.a. Karakteristik K X-ışınlarını Am-241 halka kaynakla ölçmek için kullanılan deney geometrisi	69
Şekil 3.3.b. Karakteristik K X-ışınlarını Cd-109 nokta kaynakla ölçmek için kullanılan deney geometrisi, ...	70
Şekil 3.3.c. Deney geometrisi.	71
Şekil 3.4. Asimetri indeksi, pik enerjisi ve FWHM parametrelerinin gösterimi.	75

Şekil 3.5. Transmission deney geometrisi	76
Şekil 4.1. ^{241}Am (3 Ci) radyoaktif kaynak için HPGe dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi	79
Şekil 4.2. ^{241}Am (3 Ci) radyoaktif kaynak için HPGe dedektör veriminin $E(K\beta)$ enerjisine karşılık gelen değişimi	80
Şekil 4.3. ^{109}Cd (40 mCi) radyoaktif kaynak için HPGe dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi	80
Şekil 4.4. ZnFe_2O_4 alaşımı ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları	81
Şekil 4.5. ZnFe_2O_4 alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma.	82
Şekil 4.6. $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımı ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları	82
Şekil 4.7. $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma.....	83
Şekil 4.8. $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları	84
Şekil 4.9. $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit alaşımını oluşturan metallerin pik tepelerindeki enerji kaymaları	84
Şekil 4.10. $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları.....	85
Şekil 4.11. $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma	86
Şekil 4.12. CuFe_2O_4 ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları.....	89
Şekil 4.13. CuFe_2O_4 alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma	90
Şekil 4.14. CuFe_2O_4 alaşımında Cu elementi için meydana gelen kimyasal kayma	90
Şekil 4.15. NiFe_2O_4 ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları.....	91
Şekil 4.16. NiFe_2O_4 alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma	91

Şekil 4.17. NiFe_2O_4 alaşımında Ni elementi için meydana gelen kimyasal kayma	92
Şekil 4.18. CoFe_2O_4 ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları.....	97
Şekil 4.19. MnFe_2O_4 ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları.....	100
Şekil 4.20. Saf elementler ve nano-ferrit alaşımlar için Am-241 ile elde edilen K-X ışını şiddet oranlarının atom numarası ile değişimi	104
Şekil 4.21. Saf elementler ve nano-ferrit alaşımlar için Cd-109 ile elde edilen K-X ışını şiddet oranlarının atom numarası ile değişimi	104
Şekil 4.22. Saf metaller ve mevcut alaşımlar için atom numarasının fonksiyonu olarak 3d elektron sayılarının gösterilmesi	105
Şekil 4.23. Saf metaller ve mevcut alaşımlar için atom numarasının fonksiyonu olarak 3d elektron sayılarının gösterilmesi	105
Şekil 4.24. Saf metaller ve mevcut alaşımlar için atom numarasının fonksiyonu olarak 4s, 4p elektron sayılarının gösterilmesi.....	106
Şekil 4.25. Saf metaller ve mevcut alaşımlar için atom numarasının fonksiyonu olarak 4s, 4p elektron sayılarının gösterilmesi.....	106
Şekil 4.26. Nano Ferrit Alaşımlarının teorik kütle soğurma katsayılarının enerjiye karşılık değişimi	108
Şekil 4.27. Nano Ferrit Alaşımlarının teorik etkin atom numaralarının enerjiye karşılık değişimi	109
Şekil 4.28. Nano Ferrit Alaşımlarının teorik etkin elektron yoğunluklarının enerjiye karşılık değişimi	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ferrit malzemelerin sınıflandırılması	18
Çizelge 2.2. Bazı ilk seri geçiş metal iyonlarının hesaplanan ve gözlemlenen manyetik momentleri.....	29
Çizelge 2.3. X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri.....	46
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan numunelerin özellikleri	66
Çizelge 4.1. Zn elementi için ferrit alaşımlarında elde edilen karakteristik K X- ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı maksimumdaki tam genişlik	87
Çizelge 4.2. Zn ferrit alaşımlarında Zn'nin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları.	88
Çizelge 4.3.a. CuFe_2O_4 alaşımında Cu için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri.	93
Çizelge 4.3.b. CuFe_2O_4 alaşımı için elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları	93
Çizelge 4.3.c. CuFe_2O_4 alaşımında 3d elektron sayıları ve rölatif değişimleri.....	94
Çizelge 4.4.a. NiFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımlarında Ni için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki maksimum genişlik (FWHM),enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri	95
Çizelge 4.4.b. NiFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımlarında elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları.....	95
Çizelge 4.4.c. NiFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımlarında 3d elektron sayıları ve rölatif değişimleri	96
Çizelge 4.5.a. CoFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit alaşımlarında Co için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki maksimum genişlik (FWHM),enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri.....	98
Çizelge 4.5.b. CoFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit alaşımlarında elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları.....	98
Çizelge 4.5.c. CoFe_2O_4 alaşımında 3d elektron sayıları ve rölatif değişimleri.....	99

Çizelge 4.6.a. MnFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit alaşımlarında alaşımda Mn için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki maksimum genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri.....	101
Çizelge 4.6.b. MnFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları.....	101
Çizelge 4.7.a. Fe elementi için nano-ferrit alaşımlarında elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki maksimum genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri	102
Çizelge 4.7.b. Fe elementi için ferrit alaşımlarda elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları	103
Çizelge 4.7.c. Fe elementinin saf ve alaşım içerisinde 3d elektron sayıları ve rölatif değişimleri	103
Çizelge 4.8. Alaşımların 59,54 keV enerjide elde edilen deneysel ve teorik μ , Z_{eff} ve N_{el} değerleri.....	107

1. GİRİŞ

Fizik, kimya, malzeme bilimleri ve hatta biyosistemleri bir araya getiren nanobilimde, dünya çapındaki birkaç yıllık devrimci gelişmeler araştırmacıları bir başka anlayış düzeyine getirmiştir. Nanoparçacıkların genel olarak <100 nm yarıçapıyla birbirine bağlanmış çok sayıda atom veya molekülden oluştuğu düşünülmektedir. Bir nanoparçacığın boyutu 10^{-9} m veya $10\text{\AA}$ 'dır ve bu nedenle yaklaşık $\leq 1000\text{\AA}$ yarıçapı olan parçacıklar nanoparçacık olarak düşünülebilir. Nanoparçacıklar, nanoyapı tasarımının yapımında en temel bileşen olup, Newton'un hareket yasaları tarafından tanımlanan fakat kuantum mekaniği tarafından yönetilen basit bir molekül veya atomdan daha büyük günlük nesnelerin dünyasından çok daha küçüktür ve boyutlarından kaynaklı çok önemli fiziksel, elektronik ve manyetik özelliklere sahiptir (Sattler 2010). Bu özelliklerinden dolayı nano malzeme teknolojisi, elektronik sektöründe, biyo-medikal cihazlarda, enerji uygulamalarında, askeri amaçlı kullanımlarda ve atıkların temizlenmesinde/geri dönüşümünde potansiyel uygulama alanı bulmaktadır (Costa *et al.* 2009). Bu kadar geniş bir uygulama alanına sahip nano malzeme ve nano parçacık araştırmalarının önemli bir bölümünü de teknolojiye büyük önem arz eden manyetik parçacıklar üzerine yapılan araştırmalar oluşturur.

Ferritler tetrahedral ve oktahedral yerlerde katyon dağılımına bağlı olarak uyarlanabilen manyetik özelliklerinden ötürü, indüktörler, transformatörler, manyetik kayıt kafaları, yüksek yoğunluklu manyetik kayıt, biyotıp, ilaç üretimi, savunma sanayi, nanomalzeme üretimi, manyetik sıvılar ve veri depolama sensörleri için son yirmi yıldır büyüleyici oksit materyaller olup hala böyle olmaya devam etmektedir (Valenzuela 2005). Bu uygulamalar ferritlerin önemli bir doygunluk mıknatıslığı, yüksek elektriksel direnç, düşük elektrik kayıpları ve çok iyi bir kimyasal kararlılık temel özelliklerine dayanır.

Ferritler kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Lishun *et al.* 2008) hidrotermal (Ashiq *et al.* 2012) fiziksel buhar biriktirme (PVD) (Allwood *et al.* 2002), elektrospin (Li and Xia 2004; Baji *et al.* 2011), Sol- jel (Song *et al.* 2010) ve birlikte çöktirme metodu (Ali *et al.* 2014) gibi birçok farklı yöntemle elde edilebilirler. Bunlar arasında birlikte

çökeltme, nano ölçekli malzemelerin sentezi için öncüllerin kolayca bulunabildiği, ucuz, az zaman harcayan kolay ve çok yönlü bir yöntemdir.

Kristal yapısına göre ferritler spinel ferritler, granatlar ve hekza-ferritler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Ancak spinel ferritler diğer kristal yapılarına nazaran yüksek yoğunluklu bilgi depolama sistemi (Zolio 1984), ferro-sıvı teknolojisi (Popplewell 1995), manyetokalorik soğutma (Gunther 1990), tıbbi teşhis (Molday and Mackenzie 1982) manyetik rezonans görüntüleme (Jund and Jacobs 1995) ve gaz sensörleri (Reddy *et al.* 2000) gibi teknolojik uygulamaları nedeniyle son yıllarda daha fazla ilgi çekmeyi başarmıştır. Nano spinel ferrit parçacıkları, MFe_2O_4 (M = iki değerlikli metal iyonu, örneğin Mn, Mg, Zn, Ni, Co, Cu, vb.) yapısal formülü ile yumuşak bir manyetik malzeme türüdür. Düşük erime noktası, yüksek özgül ısısı, büyük genleşme katsayısı, düşük doyum manyetik momenti ve düşük manyetik geçiş sıcaklığı, vb. gibi ilginç ve önemli özellikleri vardır (Tian 2001; Xu *et al.* 2009). 3/4 genel katyon-anyon oranına sahip, toplam katyon valens değeri 8 ve nispeten küçük katyon yarıçapına sahip olduğundan dolayı, spinel ferritler son derece kararlı bir yapıya sahiptir ve oldukça geniş bir oksit çeşitliliği vardır.

Kobalt ferrit ($CoFe_2O_4$), yüksek Curie sıcaklığı, büyük manyetik kristal anizotropisi, yüksek çekme kuvveti, orta doyum mıknatıslaması, büyük manyetostriktif katsayısı, mükemmel kimyasal stabilite ve mekanik sertlik gibi benzersiz fiziksel özelliklere sahiptir (Wang *et al.* 2006; Rajath *et al.* 2008). $CoFe_2O_4$, oksijen atomlarının bir yüzey merkezli kübik (FCC) kafesi oluşturduğu ve Fe^{3+} iyonlarının yarısının tetrahedral A yerleri ve diğer yarısının, oktahedral B yerlerinde bulunan Co^{2+} iyonları ile işgal ettiği ters spinel bir yapıya sahiptir. Bu özellikler, kobalt ferriti teknolojik olarak önemli hale getirmiştir ve yüksek yoğunluklu manyetik kayıt (Khandekar *et al.* 2011), ferro sıvı teknolojisi, manyetik rezonans görüntüleme iyileştirmesi, biyosensörler, manyetik hipertermi (Dong-Hyun Kim *et al.* 2008; Morais 2009) ve gaz sensörleri (Deraz 2010) gibi alanlarda kullanılmasını sağlamıştır.

Nikel ferrit (NiFe_2O_4) tipik ferromanyetik özellikleri, düşük iletkenliği ve dolayısıyla daha düşük girdap akımı kayıpları, yüksek elektrokimyasal stabilite, katalitik davranış, doğada bolluk vb. nedeniyle çok yönlü ve teknolojik olarak önemli yumuşak ferrit malzemelerinden biridir (Gunjakar *et al.* 2008). Bu ferrit, spinel yapının bir birim hücreğine sekiz birim NiFe_2O_4 girdiği ters spinel yapıya sahiptir. Demir iyonlarının yarısı tercihen tetrahedral yerleri (A-alanları) doldurur ve diğerleri oktahedral yerleri (B-alanları) işgal eder (Baykal *et al.* 2008). Divalent katyonların (Ni^{2+}) kristal yapıdaki yeri nikel ferritin manyetik özellikleri ile yakından ilişkilidir. Bununla birlikte, nikel ferrit süper paramanyetik davranış gösterir ve gaz-sensör, manyetik sıvılar, katalizörler, manyetik depolama sistemleri, fotomanyetik malzemeler, manyetik rezonans görüntüleme, hedef dokuya özgü ilaç verme ve mikrodalga cihazlar gibi çeşitli uygulamaları vardır (Hasmonay *et al.* 2000; Raikher *et al.* 2004; Rana *et al.* 2005; Chu *et al.* 2007).

Demir esaslı kübik spinel serilerinden biri olan çinko ferrit (ZnFe_2O_4), tane boyutunun nanometre boyutuna indirgenmesi ile manyetik özelliklerinde çarpıcı değişiklikler gösterir. Dökme çinko ferrit, oktahedral veya B yerlerindeki Fe iyonları ile ve tetrahedral veya A yerlerindeki Zn iyonlarıyla tamamen normal bir spinel yapısındadır. B-B iyonları arasındaki antiferromanyetik (AFM) aşırı değişim etkileşimlerinden dolayı, bulk çinko ferrit $T_N=10$ K'de antiferromanyetiktir (Nakashima *et al.* 2007). Bununla birlikte, ZnFe_2O_4 'ün manyetik yapısı, bir kararsızlık durumu geliştirerek, yani A ve B yerlerindeki demir iyonlarının yeniden dağıtılmasıyla değiştirilebilir. ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x$); $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}] \text{O}_4$ olup, burada parantezler ve köşeli ayraçlar sırasıyla A ve B yerlerini, x ise inversiyon parametresidir. Oda sıcaklığında net mıknatıslama ancak nano boyutta olduğunda mümkün olabilir (Jung *et al.* 2008). Çinko ferrit, fotokataliz, bilgi depolama, elektronik cihazlar, manyetik malzemeler ve gaz sensörü gibi önemli uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Zhu *et al.* 2008; Fu and Wang 2011).

Mangan ferrit (MnFe_2O_4), çeşitli teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir çeşit manyetik malzemedir. Mangan ferritin özellikleri hazırlama koşullarının yanında kompozisyonu, morfolojisi ve parçacık büyüklüğüne bağlıdır. (MnFe_2O_4) mangan ferrit

için, tamamen kararlı durumda düşük taşıyıcı yoğunluklu yarı metal ile tamamen ters bir konfigürasyona sahiptir. Yani çinko ferrit gibi iki değerlikli katyonlar tetrahedral A yerlerindeyken, oktahedral B yerleri üç değerlikli katyonlar tarafından doldurulur ve normal spinel yapıdadır. Son zamanlarda, $MnFe_2O_4$ parçacıklarının diğer teknolojik uygulamalarına ek olarak, ağır metal iyonlarının giderilmesi ve boyaların adsorpsiyonu gibi atık su arıtımındaki uygulamalarda adsorban olarak uygun adaylar olduğu bildirilmektedir. Bu nedenle, biyo-moleküllerde yüksek afiniteye sahip olma potansiyeli nedeniyle biyo-ayırma alanına da önemli uygulamaları olabileceği düşünülmektedir (Long *et al.* 2017). Ayrıca Mangan çinko ferritler ($Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$), yüksek manyetik geçirgenlik ve düşük çekirdek kayıplarından ötürü teknolojik açıdan önemli malzemelerdir. Bu ferrit nanoparçacıkları, transformatörler, şok bobinleri, ses filtreleri ve kayıt kafaları gibi elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Xuan *et al.* 2007).

Bakır ferrit ($CuFe_2O_4$), en önemli ferritlerden biridir. Manyetik ve yarı iletkenlik özelliklerinin belirgin iyiliği sayesinde $CuFe_2O_4$ ve diğer ferritler elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Goya *et al.* 1998). $CuFe_2O_4$ 'ün tetragonal ve kübik yapılarda bulunduğu bilinmektedir. Tetragonal yapı oda sıcaklığında kararlıdır ve Jahn-Teller distorsiyonu nedeniyle 623 K ve daha yüksek sıcaklıklarda kübik faza dönüşür. Bozulma doğrudan manyetik özelliklerle ilgilidir. Kübik yapı tetragonal yapıya kıyasla daha büyük bir manyetik momente sahiptir, çünkü kübik yapıda dört yüzlü yapıda tetrahedral bölgelerde daha fazla bakır iyonu (Cu^{2+}) bulunur (Desai *et al.* 2002). Bununla birlikte, hazırlama işlemi sırasında tavlama ve soğutma hızları ile de yapısı kontrol edilebilir.

Ferit bazlı nano malzemeler, yapısal ve bunlara eşlik eden elektronik konfigürasyondaki yeniden düzenlemelerle oluşan (azalan boyut ile indüklenen) temel değişimler ve yüzey atomlarının egemenliğine bağlı olarak, genellikle elementlerin saf halinden ve dökme halden önemli ölçüde farklı yeni özellikler göstermektedir. Bu nedenle ferrit malzemeleri (gerek seramik gerekse alaşım formunda) ve onu oluşturan elementlerin elektron konfigürasyonlarının, atomlar arası ve atom içi etkileşimlerinin, iç tabaka

iyonizasyon süreçlerinin araştırılması yapısal, magnetik ve elektronik özelliklerini yorumlamada önemli katkı sağlayacaktır. Bu noktadan hareketle K X-ışınlarının bağlı şiddetlerinin doğru bir ölçümü ferrit malzemelerde kullanılan metallerin valens elektron konfigürasyonlarının değişimi hakkında bilgi sağlayabilecektir (Polasik 1998).

Geçiş metallerinde K X-ışını şiddet oranı ve bu orana kimyasal etki ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. 3d geçiş metallerinde şiddet oranları incelendiğinde tüm atomlarda $3d^{m-2}4s^2$ konfigürasyon tipi için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını; $3d^{m-1}4s^1$ için olan orandan daha büyük, $3d^m$ tipi için ise daha da küçük olarak bulunmuştur. Her bir elektron konfigürasyon tipi için $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının atom numarası ile açıkça arttığı ve elektron konfigürasyonundaki değişime önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür (Polasik 1998).

Han and Demir (2010a, 2010b), Ti_xNi_{1-x} ($x= 0,7; 0,6; 0,5; 0,4$ ve $0,3$) alaşımlarında ve saf metallerde Ti ve Ni'nin ve Ti_xCo_{1-x} ($x=0,7; 0,6; 0,5; 0,4$ ve $0,3$) alaşımlarında ve saf metallerde Ti ve Co'nun $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını EDXRF tekniğini kullanarak elektronların yeniden düzenlenme ve yük transfer durumlarını araştırdılar. Elementlerin elektron yapısını, hesapladıkları $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarını MCDF hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırarak değerlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre farklı alaşım bileşimlerinde şiddet oranlarında ve elektron popülasyonunda saf elementlere göre anlamlı bir fark olduğu görülmüştür. Bu farklılıkların saf metal atomlarının 3d ve (4s, 4p) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi ve/veya bir elementten diğerine 3d elektron transferi ile olabileceğini açıklamışlardır.

Aylıkçı *et al.* (2010), Co ve Zn elementlerinin flüoresans parametrelerine ($\sigma_{K\alpha\beta}$, üretim tesir kesiti, ω_K flüoresans verimi, $K\beta/K\alpha$, $KLM/K\alpha$, $KMM/K\beta$ şiddet oranları) alaşım etkisini gözlemlediler. Bu parametrelerin, Zn_xCo_{1-x} alaşımlarında bulunan elementlerin valens elektronlarının yeniden düzenlenmesi ve aralarındaki yük transfer sürecine bağlı değiştiğini gözlemlediler. Saydam *et al.* (2012), Fe, Se, Te saf metallerinin ve TeSe, FeSe, FeTe komplekslerinin flüoresans tesir kesitlerini σ_{ki} ve

$K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarını gözlemlediler. Saf elementlerin bant uzunluklarının ve atomlarının karşılıklı etkileşiminin sonuçları etkilediğini buldular.

Doğan *et al.* (2013) farklı kompozisyon değerlerine sahip olan farklı alaşım kompozisyonlarında, Cr ve Zn'nin $\sigma_{K\alpha\beta}$ üretim kesitleri ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarını ölçmüştür. Alaşım etkisinin flüoresans parametrelerine ve banyo sıcaklıklarına olan etkileri incelemiştir. Bu etkilerin alaşımlarda atomun ve yük transfer mekanizmasının yeniden düzenlenmesinden kaynaklandığı görülmüştür. Zn ve Cr elementleri arasındaki elektronegatiflik farklılıkları yük transfer mekanizmasından sorumludur. Cr, Zn'nin valans durumundaki Zn'den Cr'ye transfer olan elektronlarından daha büyük bir elektronegatiflik değerine sahiptir. Bu durum, Cr elementi için perdeleme etkisinin artması nedeniyle bağlanma enerjilerinin azalmasına neden olur. Böylece $K\beta$ X-ışını üretim kesiti değerleri Cr için azalırken, Zn için artacaktır.

Doğan *et al.* (2014), ftalosiyenin komplekslerinde Co, Ni, Cu ve Zn elementlerinin $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları ve $\sigma_{K\beta}$ üretim tesir kesitleri üzerine kimyasal değişimin etkisini inceledi. $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları ve $\sigma_{K\beta}$ üretim tesir kesiti üzerine farklı ligandların etkisi olduğunu buldular. Bu etkileri merkez atomdan ligandlara yük transfer sürecine göre yorumladılar.

Yük transfer işlemi, alaşımlardaki 3d geçiş metallerinin valans elektronik konfigürasyonlarının değişimlerini incelemek için hassas bir alet olarak kullanılan $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ile belirlenebilir (Raj *et al.* 1999). Gözenekli NiTi şekil hafızalı alaşımlarında Saf Ni ve Ti'nin şiddet oranları ile kıyaslandığında, Ti $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları azalırken ve Ni $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının arttığı görülmüştür. Ayrıca, Coulomb ve Babushkin ölçüm cihazlarının değerleri, saf metale göre 3d elektron sayısının artmasıyla $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının azaldığı, 3d elektron sayısının azalmasıyla arttığını göstermektedir. Bu durumda, Ni atomlarının elektronlarının Ti atomlarına aktarıldığı sonuçlardan çıkarılabilir. Ayrıca, Raj *et al.* (1999) 3d elektronların daha yüksek konsantrasyonda bir elementin

atomlarından düşük konsantrasyonlu bir elementin atomlarına geçtiğini bildirmiştir. NiTi alaşımlarında Ni konsantrasyonu Ti konsantrasyonundan daha yüksektir ve yük transferi Ni'den Ti atomlarına doğrudur (Cengiz *et al.* 2014).

Cu ve Sn'nin $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları ve $\sigma_{K\alpha\beta}$ üretim kesitleri, saf metallerde ve farklı bileşimlere sahip farklı alaşımlarda ($\text{Cu}_x\text{Sn}_{1-x}$; $x=0,48, 0,41, 0,14$ ve $0,06$) incelendiğinde, Cu ve Sn için $\sigma_{K\alpha\beta}$ üretim kesitlerinin ve $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının teorik ve yarı deneysel hesaplarla uyum gösterdiği, bunların alaşımı oluşturan element konsantrasyonu ile ters yönde olduğu tespit ettiler. Sonuçlar, bu parametrelerdeki değişimlerin, alaşımları oluşturan elementler arasındaki yük transfer işlemi ile açıklanabileceğini göstermiştir (Doğan *et al.* 2016).

X-ışını emisyon spektroskopisi (XES) element analizleri ve atomların elektronik yapısının incelenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sinkrotron radyasyon sistemleri ve yüksek çözünürlüklü X ışını spektrometreleri gibi yüksek güçlü X-ışını kaynaklarındaki teknik gelişmeler, XES'in, kimyasal ortamı ve malzemelerin elektronik yapısını incelemek için güçlü bir araç olmasını sağladı. Modern deneyler teorik hesaplamalarla birlikte, ilgili fiziksel süreçlerin ve bu malzeme atomlarının kimyasal çevre ile olan ilişkilerinin daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunurlar (Glatzel *et al.* 2005). Kimyasal çevre çoğunlukla elektronik ve molekül yapılarının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan emisyon çizgilerinin enerji kaymaları ve bağlı şiddet değişimlerini oluşturmaktadır. Aynı zamanda, değerlik bandından geçişler üzerinde de güçlü bir etkiye sahiptir ve bu etkisi emisyon spektrumunun yapısında açıkça görülebilir (Limandri *et al.* 2010).

X-ışını emisyon çizgilerinin kimyasal kayması genellikle X-ışını yayan atomun etkin yükleri veya oksidasyon sayılarıyla yorumlanır (Leonhardt and Meisel 1979) Örneğin, Al $K\alpha$ çizgileri, metalden okside giderken daha yüksek enerjiye kayar (Arber nad Urch 1988). Gohshi and Ohtsuka (1973) S, Cr ve Sn'nin kimyasal durumunu ölçülen kimyasal kaymaları, referans bileşikler ile karşılaştırarak tespit ettiler. Sadece kalitatif değil niceliksel sonuçlar da elde ettiler.

Nikel içeren 32 çeşit malzemenin Nikel K-L ($K\alpha$) X-ışını flüoresans spektrumu, bir çift-kristal X-ışını flüoresans spektrometresi kullanılarak ölçüldü. Ölçülen spektrumlardan kayma, asimetri ve spin-yörünge ayırma enerjisi elde edildi. Asimetrik $K\alpha$ çizgileri, Lorentz fonksiyonlarıyla ters çevrilmiştir. Bilinmeyen bir malzemedeki nikelin kimyasal halinin bu parametrelerin kullanımı ile analiz edilebileceği gösterilmiştir (Konishi *et al.* 1999).

Porikli *et al.* (2008) bazı nikel ve cobalt bileşiklerinde manyetik alanın artan değerleri ile birlikte enerji değerlerinde kaymalar ve çizgi şekillerindeki değişimlerin yanı sıra şiddet oranı değerlerinde de sistematik azalmalar gözlemiştir. Ayrıca, koordinasyon ve oksidasyon sayısı, 3d'deki elektron sayısı, tetrahedral, oktahedral gibi kimyasal yapısı, bağ uzunluğu ve bağ çeşidi gibi parametrelerdeki değişimle K X-ışını geçişlerinde değişimlere rastlamışlardır.

Baydaş and Öz (2009), Cr metali içeren 12 farklı bileşik için dalga boyu dağılımlı X-ışını flüoresans spektrometresi (WDXRF) ile Cr'nin $K\alpha$ ve $K\beta_{1,3}$ çizgilerinin kimyasal kayma ve yarı maksimumda tam genişlikleri (FWHM) inceledi. Kimyasal kaymalar, asimetri indeksi ve her iki X-ışını emisyon çizgisinin yarı genişlikleri, kromun oksidasyon durumuyla ilginç bir trend gösterdi. Ayrıca, $K\beta_{1,3}$ 'ler için $K\alpha$ 'lardan daha büyük kimyasal kaymalar ve FWHM bulundu. Kimyasal kayma büyüklüğünün, ligand atomlarının sayısındaki artış ile arttığı not edildi.

Baydaş and Öz (2012), Fe ve FeCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeF_2 , $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeF_3 , $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, FeF_3 , $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, FeO_3 , FeS_2 , FeSO_4 bileşikleri için kimyasal kayma ve FWHM ölçümünü WDXRF ile gerçekleştirdiler. Fe bileşikleri için hesaplanan sonuçların oksidasyon durumu ile kuvvetli korelasyon halinde olduğunu buldular. Aynı zamanda, halojen bileşikleri için kimyasal etkilerin genel olarak diğer bileşiklere göre daha fazla olduğunu tespit ettiler. Yine başka bir çalışmada Ti, Cr, Fe, Co, Cu elementlerinin bazı bileşiklerinin kimyasal kayması incelendi ve kimyasal kaymaların büyüklüğünün, ligand atomu sayısındaki artışla birlikte arttığı görüldü (Boydaş *et al.* 2015).

Mo, Nb, Zr ve Y saf metallerinin 30-400°C sıcaklık aralığında in-situ olarak enerji dağılımlı X- ışını flüoresans yöntemi (EDXRF) ile elde edilen spektrumlarının değerlendirilmesi ile K X-ışını şiddet oranları, $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışını üretim tesir kesitleri $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$, enerji kaymaları, asimetri faktörleri (A_s) ve yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) değerleri tespit edilmiştir. Metallerin elektron konfigürasyonuna bağlı olarak artan sıcaklıkla pik tepelerinde enerji kaymaları gözlenmiştir. A_s ve FWHM değerleri artan sıcaklıkla eğrinin yayvanlaşması sebebiyle artış göstermiştir (Ozdemir *et al.* 2016).

X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi tüm dünyada kullanılmaktadır. Enerji dağılımlı X-ışını floresans, kantitatif analizler için en çok kullanılan teknik olup üretim tesir kesitleri, floresans verimleri, şiddet oranları, kütle soğurma katsayıları, toplam atomik soğurma tesir kesiti, sıçrama oranları ve faktörleri gibi XRF parametrelerini tespit etmek noktasında çok verimlidir. EDXRF nispeten ucuz ve çalıştırmak için daha az çaba gerektiren bir sistemdir. EDXRF tekniği zararsız ve güvenilir olması sebebiyle çevre kirliliği, arkeoloji, tıp, adli tıp, kozmetik, endüstri, kalite kontrol laboratuvarları, madencilik, eczacılık, kimya, astronomi vs. birçok alanda kullanılmaktadır (Han and Demir 2010; Kaçal 2014).

Günlük hayatta birçok alanda kullanılan X-ışınları, gama ışınları (örneğin hastalıkların teşhisi için kullanılan cihazların radyasyonu) nükleer enerji santralleri canlıları radyasyona maruz bırakan önemli faktörlerdir. Nükleer reaktörler etrafındaki büyük radyasyon dozajı nedeniyle, hızlandırıcılar ve gama ışınları gibi yüksek radyasyon bölgelerinde, radyasyona maruz kalınmasını azaltmak için zırhlama gereklidir. Hem insanı hem de çevreyi radyasyonun zararlı etkilerinden korumak için farklı zırhlama malzemeleri üretilmiştir. Alaşımlar, süperalaşımlar, yüksek yoğunluklu beton, kurşun tuğla, çelik levha ve su ile dolu soğutma havuzları gibi katı malzemeler, en yaygın korunma biçimidir. Radyasyondan korunma noktasında radyasyonun zayıflatılması son derece önemlidir. Örneğin, X-ışınları veya gama ışınları fotoemisyon, saçılma veya çift oluşum yoluyla zayıflatılabilir. Malzemelerin radyasyon soğurma kabiliyetlerinin tespiti için birçok parametre geliştirilmiştir. Fotonların malzeme ile etkileşimleri, bir fotonun

birim kalınlık başına (cm^2/g) etkileşim olasılığı olan kütle zayıflatma katsayısı ile karakterize edilir (Hubbell 1969). Berger ve Hubbell (1987), 1 keV ile 100 GeV arasındaki enerjilerde herhangi bir element, bileşik veya karışım için $(\mu/\rho)_m$ veya foton etkileşim kesitlerini hesaplamak için XCom programını geliştirdi. XCom'un Windows sürümü WinXCom olarak adlandırılmaktadır (Gerward *et al.* 2004).

Fotonların azaltılması (saçılma ve soğurma) bir elementin yoğunluğu ve atom numarası ile ilgilidir. Beton, alaşım, cam sistemi gibi kompozit malzemeler için kendisini oluşturan elementlerin ağırlıkça yüzdelerine bağlı olarak elde edilen etkin atom numarası (Z_{eff}) ile ilişkilidir ve değerler enerji ile değişir. Birçok araştırmacı, alaşımlar, camlar ve betonlar için malzemelerin etkin atom numarası üzerine çok sayıda çalışma yapmıştır (Baltaş *et al.* 2007; Kaewkhao *et al.* 2008; Akkurt and El-Khayatt 2013; Elmahroug *et al.* 2015; Perişanoğlu 2015; Sharma *et al.* 2017).

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde, son zamanlarda teknolojik birçok uygulaması bulunan, birlikte çökeltme metodu ile üretilen spinel nano-ferrit geçiş metali alaşımların; ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları, 3 Ci şiddetinde ^{241}Am halka kaynaktan yayımlanan 59,54 ve 40 mCi ^{109}Cd nokta kaynaktan yayımlanan 22,1 keV γ -ışınları ile uyarılarak alaşım etkisine bağlı olarak belirlendi. Farklı parçacık büyüklüğüne sahip nano ferrit alaşımlar ve saf numuneler yüksek çözünürlüklü bir HPGe detektörü kullanılarak K X-ışını emisyon spektrumları elde edildi. Elde edilen spektrumların değerlendirilmesiyle pik tepesi enerjileri, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerleri, enerji kaymaları, pik asimetrileri ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları hesaplandı. Ayrıca bazı elementler için Multi Configuration Dirac-Fock (MCDF) yaklaşımı ile literatürden elde edilen elektron konfigürasyonuna bağlı 3d ve 4s,p elektron sayıları saf ve alaşım formunda nano alaşımlar için hesaplandı.

Çalışmanın ikinci bölümünde 100 mCi Am-241 nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik fotonlarla alaşımlar için transmisyon ölçüleri alındı. Alaşımların radyasyon soğurma parametreleri değerlendirildi. Kütle azaltma katsayılarının (μ) WinXCom

programından elde edilen teorik değerleri, deneysel değerlerle kıyaslandı. μ değerleri kullanarak teorik ve deneysel olarak etkin atom numarası (Z_{eff}) ve etkin elektron yoğunluğu (N_{el}) hesaplandı.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Metal Oksit Nanoparçacıkları

Metal oksitler, kimya, fizik ve malzeme biliminin birçok alanında çok önemli bir rol oynamaktadır. Metal elementler çok çeşitli oksit bileşiklerini oluşturabilirler. Bunlar, metalik, yarıiletken veya izolatör karakteri gösterebilen elektronik bir yapıya sahip çok sayıda yapısal geometriyi içinde barındırır. Teknolojik uygulamalarda oksitler, mikroelektronik devrelerin, sensörlerin, piezoelektrik cihazların, yakıt hücrelerinin, yüzeylerin paslanmaya karşı pasifleştirilmesi için kaplamaların imalatında ve katalizör olarak kullanılır. Gelişmekte olan nanoteknoloji alanındaki amaç, bulk veya tek parçacık türlerine göre önemli özelliklere sahip nanoyapılar veya nano diziler yapmaktır. Oksit nanopartiküller, sınırlı boyutu ve yüksek yoğunluklu kenar yüzey alanları ve köşelerinden dolayı eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sergileyebilir. Parçacık boyutunun, herhangi bir malzemede temel özelliklerin üç önemli grubunu etkilemesi beklenmektedir.

Birincisi, kafes simetri ve hücre parametrelerinin yapısal özelliklerini içerir. Dökme oksitler genellikle iyi tanımlanmış kristalografik yapılara sahip sağlam ve kararlı sistemlerdir. Bununla birlikte, parçacık boyutunun azaltılması ile birlikte yüzey serbest enerjisinin ve basıncın gittikçe artan önemi göz önüne alınmalıdır. Parçacık boyutu ile ilişkili olarak termodinamik kararlılıktaki değişiklikler, hücre parametrelerinin ve /veya yapısal dönüşümlerin modifikasyonunu indükleyebilir ve aşırı durumlarda, nanoparçacık, çevreyle etkileşimleri ve yüksek yüzey serbest enerjisi nedeniyle ortadan kaybolabilir. Mekanik veya yapısal kararlılığı göstermek için, bir nanopartikülün yüzey serbest enerjisi düşük olmalıdır. Bu gerekliliğin bir sonucu olarak, dökme malzemelerde düşük kararlılığa sahip fazlar, nanoyapıları çok daha kararlı hale getirebilir.

Büyüküğün ikinci önemli etkisi oksitin elektronik özellikleri ile ilgilidir. Herhangi bir materyalde, nanoyapı, esasen kesikli, atom benzeri elektronik durumların varlığından

ortaya çıkan kuantum boyutu veya sınırlayıcı etkiler üretir. Katı hal açısından bakıldığında, bu durumlar, osilatör mukavemetinde eşzamanlı bir artışla birlikte bulk benzeri durumların bir üst üste binmesi olarak düşünülebilir. Deneysel olarak oksitler üzerine taranan kuantum kısıtlamasının ek genel elektronik etkileri uyarma seviyelerinin ve optik band aralığındaki enerji kaymasıyla ilgilidir. Bir bulk oksit yüzeyinin elektronik özellikleri ile uğraşırken göz önüne alınması gereken önemli bir faktör, nanoyapılı bir oksitte bulunmayan veya sınırlandırılmamış Madelung alanının uzun menzilli etkileridir. Oksitler için teorik çalışmalar, büyük periyodik yapılardan, iyonik katılar için nispeten küçük iken, kovalent olanlar için önemli ölçüde daha büyük olduğu düşünülen küçük kümeler veya agregalara giden yükün yeniden dağılımını göstermektedir. Bir metal oksijen bağında iyoniklik veya kovalentlik derecesi, kısmi iyonik veya kovalent karaktere sahip sistemlerde parçacık büyüklüğüne büyük oranda bağlı olabilir; parçacık büyüklüğüne paralel olarak metal oksijen bağında iyonik bileşimde artış gözlenmiştir.

Yapısal ve elektronik özelliklerin katı maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, basit bir sınıflandırmada boyuttan etkilenen üçüncü grup özelliklerini belirgin bir biçimde kullandığı açıktır. Bulk haldeyken, birçok oksit geniş bant boşluklarına ve düşük bir reaktiviteye sahiptir. Bir oksit partikülünün ortalama boyutunda bir azalma, aslında, bant aralığının büyüklüğünü, iletkenlik ve kimyasal reaktivitesindeki güçlü etkisi ile değiştirir. Katı-gaz veya katı-sıvı kimyasal tepkimeler çoğunlukla katı maddenin yüzeyine ve/veya alt yüzey bölgelerine sınırlanabilir. Yukarıda bahsedildiği gibi, yüzeylerin iki boyutlu (2D) doğası, yapısal, örneğin ara boşluk durumlarının varlığı gibi elektronik, tipik olarak bulk geometrilerinin yeniden düzenlenmesi veya oluşturulması şeklinde dikkate değer özelliklere sahiptir. Nanoyapılı oksitler durumunda, yüzey özellikleri, 2D-sonsuz yüzeylere göre kuvvetle modifiye edilir ve benzeri görülmemiş emilim veya asit / baz özellikleri taşıyan katılar elde edilir. Ayrıca, bir oksit nanoparçacıkta koordine olmamış atomların (köşeler veya kenarlar gibi) veya “O” boşluklarının varlığı, spesifik geometrik düzenlemelerin yanısıra ilgili bulk materyalinin valans bandının üzerinde bulunan doldurulmuş elektronik durumlar üretmeli ve bu şekilde sistemin kimyasal aktivitesini artırmalıdır.

2.1.1. Nanopartikül oksitlerin sentezi

Oksit nanopartiküllerin sentezi için sistematik çalışmaların geliştirilmesi güncel bir zorluktur ve temel olarak karşılık gelen hazırlama yöntemleri, sıvı-katı ve gaz-katı dönüşümlerin özelliklerine dayanılarak iki ana başlık halinde gruplanabilir.

Sıvı-katı dönüşümler muhtemelen "kimyasal" çok yönlülüğü ile morfolojik özelliklerini kontrol etmek ve genellikle "aşağıdan yukarıya" yaklaşımı izlemek için en yaygın şekilde kullanılır. Bu sebeple birtakım özel yöntemler geliştirilmiştir. Bunların arasında yaygın olarak şunlar kullanılır:

✓ **Birlikte Çökeltme yöntemi:**

Bu işlemde, ortak bir ortamdan istenen metal katyonlar genellikle hidroksitler, karbonatlar, oksalatlar, formatlar veya sitratlar olarak çöktürülür. Bu çökelti daha sonra nihai toz elde etmek için uygun sıcaklıklarda kalsine edilir. Birlikte çökeltme, atomik ölçekte karıştırma ile sonuçlanır ve bu nedenle, nihai ürünün oluşturulması için gerekli olan kalsine etme sıcaklığı düşüktür ve bu da parçacık boyutunun daha düşük olmasına neden olur. Bununla birlikte, her sentez kendi özel koşullarına, öncü reaksiyonlarına, vb. sahiptir. Ayrıca, konsantrasyonu kontrol etmek için birlikte çökeltme işlemi, pH, sıcaklık ve karışımın karıştırma hızı, nihai ürünü istenen özelliklerde elde etmek için gereklidir.

Çoğunlukla, karışık metal oksitlerde boyut ve kimyasal homojenliğin kontrolü zordur. Bununla birlikte, sürfaktanların, sonokimyasal yöntemlerin ve yüksek yer çekimli reaktif çökeltinin kullanımı, ortaya çıkan katı morfolojik özelliklerin optimize edilmesi için yeni ve uygulanabilir alternatifler olarak görünür. Reaktif çökeltilerin homojen şekilde karıştırılması reaksiyon sıcaklığını düşürür. Düşük sıcaklıkta sinterleme oldukça reaktif olan ince metal oksit tozlarının sentezi için basit doğrudan bir işlem olarak kullanılır. Ancak bu işlem yüksek saflıktaki stokiyometrik fazın hazırlanması için uygun değildir. Reaktanların farklı çözünürlük ve farklı çökelti hızı varsa, bu yöntem iyi

çalışmaz. Çeşitli metal oksit türlerinin sentezi için evrensel bir deneysel koşula sahip değildir.

✓ **Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)**

Kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan ‘katı’ bir malzeme ile ‘kaplanması’ ‘kimyasal buhar biriktirme’ (Chemical Vapour Deposition), CVD yöntemi olarak tanımlanır. Kimyasal buhar biriktirme ile metalik, elementer ve seramik kaplamalar üretilir. Bunlar yaygın olarak elektronik sanayiinde, makina imalat sektöründe kesici-delici-aşındırıcı yüzey üretiminde, yüzeylere yüksek sıcaklık direnci sağlayan seramik esaslı kaplamalar üretiminde gittikçe artan oranda kullanılmaktadır. Gerek kaplama tekniğinin alışılmış yöntemlerden farkı ve daha gelişmiş donanım ihtiyacı göstermesi, gerekse üretilen kaplamaların ‘ileri teknoloji’ nitelikli olması ‘kimyasal ve fiziksel’ buhar biriktirme yöntemlerini de ‘ileri teknoloji malzemeleri üretim teknikleri’ arasına sokmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kaplama elde etmekten çok önce nikel (Mond yöntemi) ve titanyum (Van Arkel ve Kroll yöntemleri) metal üretiminde başarı ile kullanılmıştır. Ayrıca kalın tungsten ve alaşımları da bu yöntemle elde edilmiştir. Yöntemin metal üretiminden kaplama üretimine uyarlanması ise yepyeni olanaklar yaratmıştır. Yöntem yeni malzemeler ve yeni kaplamalar elde etme olanağı sağlamıştır. Bu şekilde üretilen kaplamaların gelişmiş aşınma, erozyon, korozyon, termal şok direnci, nötron absorpsiyonu ve elektriksel özellikleri, bu kaplamaların askerlik, bilim, mühendislik, havacılık, elektronik sanayileri başta olmak üzere birçok alanda önem kazanmasına neden olmaktadır.

✓ **Hidrotermal yöntem**

Hidrotermal üretim yöntemi, saf oksit tozlarının üretiminde en iyi yöntemlerden biridir. Hidrotermal terimi yüksek sıcaklık ve su basıncını ima eden yer biliminden türetilmiştir. Bu üretim tekniğinde H₂O katalizörü ve katı faz bileşeni kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi mümkün olduğunca saf ve homojen olmalıdır. Hidrotermal üretim

yöntemiyle üretilen tozlar doğrudan çözeltiden elde edilirken, toz üretim sıcaklığına bağlı olarak susuz, kristal veya amorf özellik gösterebilirler. Bu yöntemde partikül boyutu sıcaklıkla, partikül şekli ise başlangıç malzemesiyle kontrol edilebilmektedir (Somiya nad Roy 2000).

✓ Sol-jel yöntemi

Sol jel toz, fiber, ince film formlarında cam ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılan bir kimyasal çözelti prosesidir. Sol jel yaklaşımı, ekonomik ve düşük sıcaklık tekniği olması sebebiyle ilgi çekmiştir. Bu yöntem ürünün kimyasal kompozisyonu üzerinde iyi bir kontrol sağlama imkanı verir. Hatta çok düşük miktarlarda katkıların (nadir toprak elementleri, organik boyalar gibi) ilavesini ve nihai üründe iyi bir şekilde dağıtılmasını mümkün kılmaktadır. Sol jel yöntemi bir süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içerir. İleri teknoloji seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin mikron altı boyutta, saf, reaktif ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir özelliklerde olması gerekir. Sol jel yöntemi ile nano boyutlarda; seramik tozu sentezi, ince film seramik kaplamalar, seramik esaslı malzemeler ve fiberler üretilebilir.

Sol, sürekli fazı sıvıdan, disperse olmuş fazı ise katıdan oluşan yapıdır. Sıvı faz içerisinde disperse olmuş nano boyutlu katı parçacıklar eğer anında çökelmiyorsa, yapı sol olarak tanımlanır. Jel, içerisinde katı ağ yapısını oluşturan nanoparçacıkların üç boyutlu olarak yerleştiği katıya benzer ve ıslak yapıdır. Jel içerisindeki sürekli faz; nanoparçacıkların oluşturduğu katı ağ yapısı, disperse olmuş faz ise sıvı fazdır. Jeller hem katı hem de sıvı özellikler gösterirler. Yoğunlukları sıvılara yakınken, atomlar arasında katılarda olduğu gibi belirli ilişkiler mevcuttur. Solün, jele dönüşümü için, sol içerisinde dağılmış olan katı nanoparçacıkların biraraya gelerek ağ yapısı oluşturmaları gerekir. Ağ yapısının oluşabilmesi için yapıda bulunan katı parçacıkların sıvı içerisinde Brown hareketi ya da kaotik hareket ve moleküllerin sıcaklık etkisiyle rastgele hareketleri sonucunda çarpışmaları ve çarpışma sonunda yapışmaları gereklidir. Yapışma işlemi yüzeylerinde reaktif gruplar bulunan katı partiküller için çok daha kolaydır. Çünkü çarpışma sonrasında reaktif gruplar biraraya gelerek bağ

oluşturabilirler. Yüzeylerinde reaktif grup bulunmayan katı parçacıklar için yapışma gerçekleşmeyeceği için bu tür nanoparçacıkların yüzeylerinin katkı malzemesiyle (Additive) veya yüzeyin soyularak reaktif hale getirilmesi işlemlerinden geçmesi gerekmektedir. Sonuç olarak yüzey; reaktif olmayan parçacıklar, çarpışma sonunda oluşacak bağ yapısı veya elektrostatik kuvvetlerle yüzeyde biriken katkı malzemesiyle yüzeyi (reaktif) hale getirirler. Sol jelle dönüşürken, yapının viskozitesi artar ve jelleşme noktasında yapı akamayacak hale gelir. Jelleşme noktasında parçacıkların oluşturduğu ağısı yapı sıvının tüm hacmi içerisinde yayılmış olduğundan sıvının akma kabiliyeti son bulmuştur. Solün içine jelleştiricinin karıştırılmasından sonra jel oluşumu sonuna kadar geçen süreye “jelleşme süresi” adı verilir.

2.2. Ferrit Malzemeler

Ferritler ana bileşimlerinde metal oksit ve demir oksitten oluşan özel bir manyetik materyal sınıfına aittir. Manyetik, elektrik ve dielektrik özellikleri, ferritleri günümüz bilim ve teknoloji alanında daha cazip hale getirmiştir. Ferrit gibi manyetik malzemeler, yüksek kristal anizotropisi, yüksek doymuş mıknatıslanma, iyi korozyon ve tek fazlı altıgen yapıya sahip oldukları için manyetizma için büyük ilgi ve önem taşımaktadır. Ferritin bu önemli özellikleri, mikrodalga cihazlar, manyetik anahtarlar, sensörler, elektromanyetik devreler, transformatör göbeği, anten çubukları ve ilaç sektörü alanlarında kullanılmaktadır (Bhowmik and Naresh 2010). Bu özellikler büyük oranda kimyasal bileşime, sentez yöntemine, sentez koşullarına, tane boyutuna ve yüzey morfolojisine bağlıdır (Hankare *et al.* 2009). Birçok uygulama için umut verici malzemeler olarak ferritler ilgi çekmektedir. Ferritler düşük bantlı yarı iletkenler gibi davranırlar ve düşük sıcaklıkta izolatörler olarak teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. Bu uygulamalar mikrodalga cihazlar, manyetik ve magneto-optik kayıt, veri saklama vb. içerir. Yapılan kapsamlı araştırmalar ferritlerin temel yapısal, elektriksel, dielektrik ve manyetik özelliklerini araştırmaya odaklanmıştır. Ferritin özellikleri mevcut sahalarda farklı katyonların yerini alması ile değiştirilebilir. Ferritteki katyon dağılımının değişimi manyetik, yapısal ve diğer özellikleri anlamada önemli bir

hususur. Çoğu araştırmacı, spinel yapısı olan ferritlerin umut verici elektrik materyaller olduğunu belirtmiştir (Bhavikatti *et al.* 2010).

Spinel ferritlerin dikkat çekici manyetik ve elektriksel özellikleri vardır. Spinel yapılı ferritler, diğer seramik malzemelerde olduğu gibi yaygın olarak katı faz reaksiyonunda farklı oksitlerden elde edilen yüksek yoğunluklu ve düşük gözenekliliğe (metal içerisindeki küçük hava veya gaz cepleri) sahip materyallerin gerekli olduğu çeşitli teknolojik uygulamaların geliştirilmesinde önemli bir materyaldir.

Son on yılda ferritler nano boyutta ve farklı ıslak kimyasal yöntemlerle hazırlanmaktadır. Ferrit malzemenin hacim ve nano boyutlu formdaki özellikleri boyut etkisi nedeniyle birbirinden farklıdır. Islak kimyasal yöntemler arasında hidrotermal sentez, birlikte çökeltme yöntemi, sol-jel yöntemi, plazma sentezi yöntemi ve mikro dalga sentezi yöntemi bulunur. Bu ıslak kimyasal yöntemler, kristal boyutunu ve sinterleme sıcaklığını etkiler. Ferrit malzemesinin yapısal, elektriksel, dielektrik, manyetik vb. gibi fiziksel özelliklerinin radyasyondan anlamlı miktarda etkilendiği de bildirilmiştir (Lee *et al.* 1998). Ferritler ana bileşen olarak metal oksitler ile birlikte demir oksit içeren ferrimanyetik malzemelerdir. Kristal yapı temelinde ferritler ağırlıklı olarak spinel ferritler, granatlar ve hekza-ferritler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Kristal yapılarından ötürü, interstisyel bölgelerinde çeşitli katyonları barındırabilirler. Bu da ferritlerin özelliklerinde çeşitlilik meydana getirir. Spinel ferritler, granat ve hekza-ferritin uygulamaları kristal yapısından dolayı farklıdır. Bütün bu ferrit türleri, uygulama açısından da aynı derecede önemlidir ve bu nedenle birçok araştırmacı tarafından geniş bir biçimde incelenmektedir.

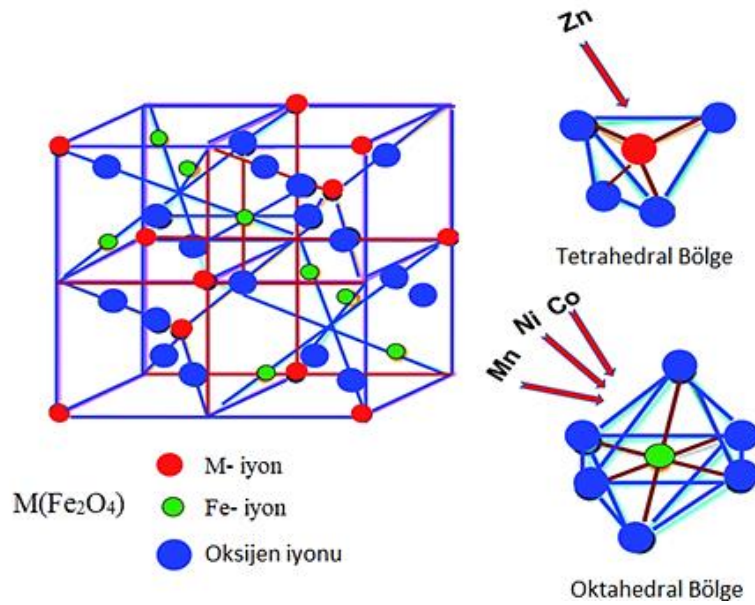
Çizelge 2.1. Ferrit malzemelerin sınıflandırılması

S.N.	Parametre	Spinel	Hekzagonal	Garnet
1	Yapı	Kübik	Kübik	Kübik
2	Molekül formülü	$M(Fe_2O_4)$	$M(Fe_{12}O_{19})$	$M_3(Fe_5O_{12})$
3	Uzay kümesi	Fd3m	P63/mmc, D6h	Ia-3d
4	Yerler	(A) & [B]	12k, 2a, 4f2, 4f1, 2b	a, c ve d

Çizelge 2.1. (devam)

5	Örnek	CoFe ₂ O ₄	CaFe ₁₂ O ₁₉	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂
6	Örgü sabiti (Å)	8.38	5.83	12.37
7	Cruie Sıcaklığı (K)	668	673	553
8	Doygunluk mıknatıslığı (emu/gm)	63	66	26
9	Elektrik özdirenci(Ω-cm)	1×10 ⁸	1×10 ⁶	1×10 ¹⁴

Spinel ferritler MFe₂O₄ formülü ile karakterize edilir, burada M Cu, Ni, Mg, Mn, Co, Zn, Cd gibi iki değerlikli metal iyonlarını temsil eder. M diğer iki değerlikli metal iyonlarıyla değiştirilebilir. Fe³⁺, Al, Cr, Ga, In vb. gibi diğer üç değerlikli iyonlarla değiştirilebilir. Kristal yapısı spinel tipi (MgAl₂O₄) kübiktir ve tetrahedral (A) bölgesi ve oktahedral [B] bölgesi olmak üzere iki bölgeye sahiptir. Birim hücre sekiz üniteden (küpe) oluşur ve bu nedenle M₈Fe₁₆O₃₂ olarak yazılabilir. Bu yapı ilk olarak Bragg ve Nishikawa tarafından bulunmuştur (Bragg 1915).



Şekil 2.1. Spinel ferrit yapısı

2.2.1. Spinel ferritin sınıflandırılması

Spinel ferritler, temel olarak katyonların tetrahedral (A) ve oktahedral [B] olmak üzere iki ana bölgede dağılımına göre üç tipe ayrılmıştır.

- a) Normal spinel ferrit
- b) Ters spinel ferrit
- c) Rasgele spinel ferrit

a) Normal spinel ferrit:

İki değerlikli metal iyonları tetrahedral (A) bölgelerini işgal ederken, 2Fe^{3+} iyonları oktahedral [B] alanındadır. Normal spinel ferritlerin en iyi örnekleri, çinko (ZnFe_2O_4) ve kadmiyum ferritler (CdFe_2O_4) olup, burada Fe^{2+} iyonları [B] yerinde, iki değerlikli metalik iyonlar Zn^{2+} veya Cd^{2+} (A) yerindedir. Katyon dağılımı genel olarak aşağıdaki gibi temsil edilebilir;



b) Ters spinel ferrit:

Ters spinel ferritte, bir üç değerlikli demir iyonu Fe^{3+} tetrahedral (A) alanındayken geri kalan üç değerlikli demir iyonları Fe^{3+} ve iki değerlikli metalik iyonlar M^{2+} [B] alanındadır. Aslında, basit ferritlerin çoğu, (örn. Nikel ferrit, kobalt ferrit) ters spinel yapıdadır. Katyon dağılımı aşağıdaki gibidir.



c) Rasgele spinel ferrit:

İki değerlikli metal iyonları M^{2+} ve Fe^{3+} iyonları hem tetrahedral (A) yerinde hem de oktahedral [B] alanında dağıtılsa rastgele spinel ferrit olarak adlandırılır. En iyi bilinen örnek bakır ferrittir. İki bölge arasında iyon dağılımı %'si, iyonik yarıçapın büyüklüğü, elektronik konfigürasyonu ve kafesin elektrostatik enerjisi gibi hassas bir katkı payıyla belirlenir. Genel olarak rasgele spinelde katyon dağılımı şu şekilde yazılabilir:



2.2.1.a. Spinel ferritin kristal yapısı

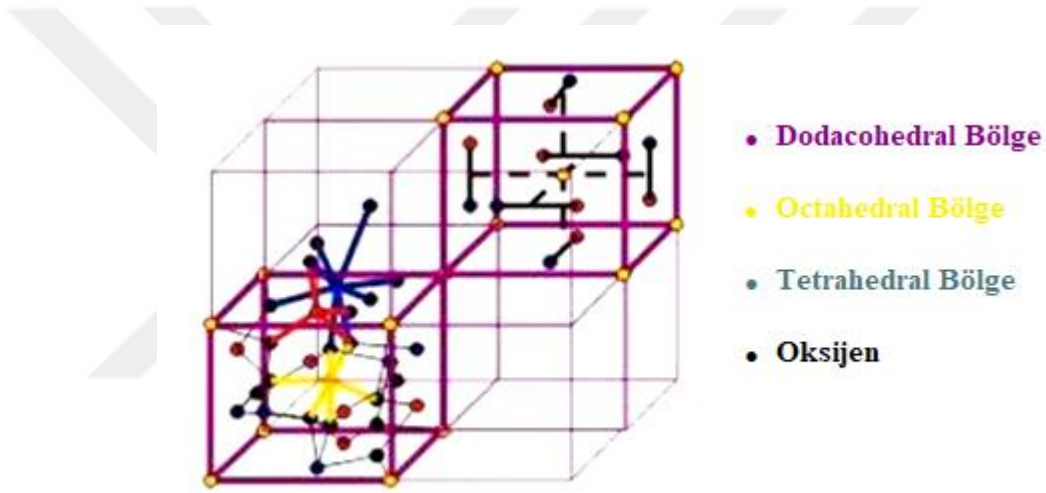
Spinel kristal yapısı öncelikle oksijen iyon örgüsü tarafından belirlenir. Oksijen iyonlarının yarıçapı, bileşik içindeki metalik iyonların yarıçapından birkaç kat daha büyüktür. Sonuç olarak, kristal yapının metal iyonları boşluklara sığacak şekilde mümkün olan en yakın oksijen iyonu katmanlarından oluştuğu düşünülür. Wyckoff (1982), spinel alan grubunu $O_h^7(Fd3m)$ aşağıdaki gibi verir;

$$\begin{array}{l} \overbrace{u, u, u; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u}, u, \bar{u}; \bar{u}, \bar{u}; \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u}^{anyon32b} \\ \frac{1}{4} - u, u + \frac{1}{4}, u + \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - u, u + \frac{1}{4}; u + \frac{1}{4}, u + \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - u \\ \\ katyon\ 16c \quad \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8} \\ katyon\ 8f \quad 0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; +0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \end{array}$$

Yüzey merkezli bir örgüde iyonların örgü içinde paketlenmesi oksijen parametresi $u = 3/8$ olduğunda mükemmeldir.

2.2.2. Kubik garnet

Kübik garnetler $\text{REFe}_5\text{O}_{12}$ formülü ile gösterilirler. Burada RE, Y veya Dy, Gd, La, vb. gibi nadir toprak iyonları ile temsil edilir. Garnetin yapısı da kübiktir ve dodekahedral (c), oktahedral (a) ve tetrahedral (d) alanlar olmak üzere üç geçiş yeri içerir. Kristal yapısı birim hücre başına 160 atom ile kübik bir formdadır ve 8 molekül $\text{REFe}_5\text{O}_{12}$ içerir. İyonlar, bir cisim merkezli kübik örgüde küp yüzeyinde c ve d iyonlarının yerleşmesi ile düzenlenir (Winkler 1971).

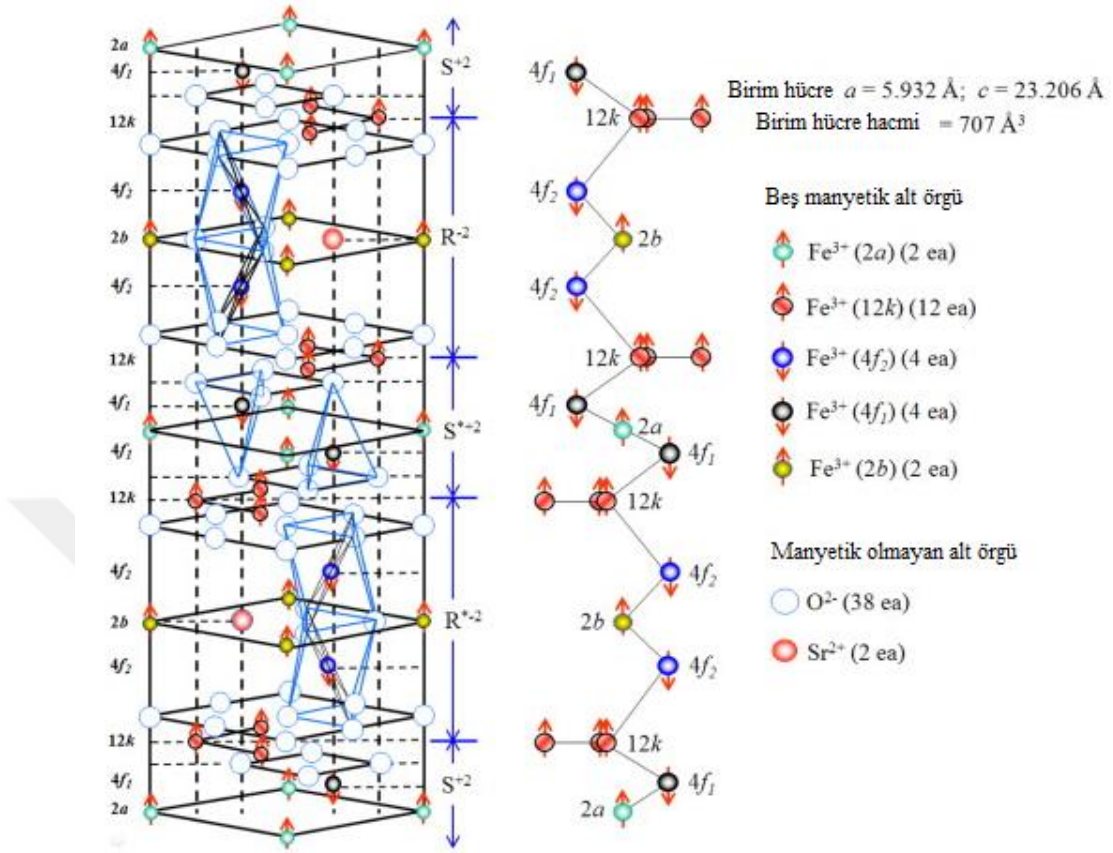


Şekil 2.2. Garnet yapısı

Birim hücre, 24 c iyonu, 16 a iyonu ve 24 d iyonu içeren bu alt birimlerin sekizinden oluşur. Her bir iyon, bir oktahedral oluşturmak üzere altı oksijen iyonu ile çevrili, her c-iyonu bir dodekahedral oluşturan sekiz oksijen iyonu ile ve her d-iyonu dört oksijen iyonu ile bir tetrahedral oluşturacak şekilde çevrelenmiştir.

2.2.3. Hekzagonal ferrit

Altıgen ferrit ilk önce Went, Rathenau, Gorter ve Van Ostershout ve Jonker, Wijn & Braun tarafından tanımlandı. Altıgen ferritler, formülü $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ ile gösterilir ve burada Me = Ba, Sr veya Pb'dir.



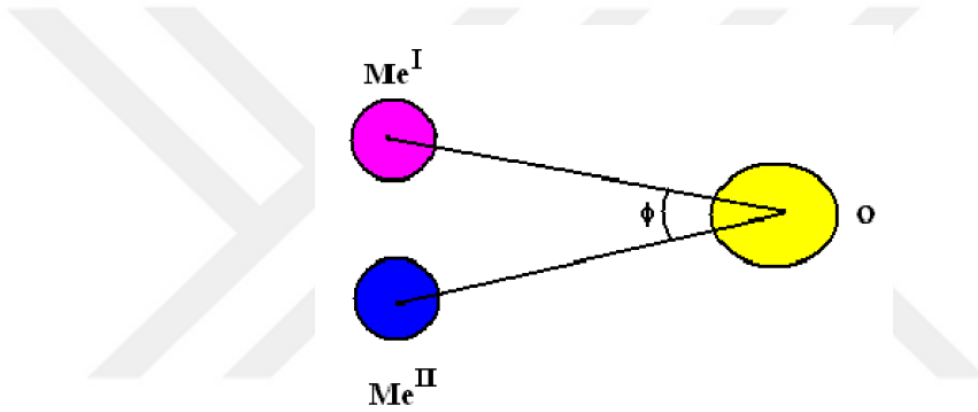
Şekil 2.3. Hekzagonal Stronsiyum Ferrit ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) (Jalli *et al.* 2008)

Kristal yapısı altıgen olup iki ünitiden oluşur. Örgü metal iyonları tarafından tetrahedral, octahedral ve trigonal bi piramit (6 oksijen iyonu ile çevrili) olarak doldurulan üç farklı bölgeye sahiptir. Yapı, oksijen kafesinin, yüzey merkezli kübik olduğu, (111) yönüne dik olarak uzanan ve ABC düzenlenmiş katmanlı bir dizi altıgen oksit tabakasından oluştuğu spinel yapısı ile ilgilidir. Altıgen ferritler M, W, Y, Z, X ve U türlerine sahiptir. Farklı altıgen ferritlerin kristal ve manyetik yapısı son derece karmaşıktır. Mıknatıslanma yönü başka bir eksene kolaylıkla değiştirilemediğinden altıgen ferritlere "sert" ferritler denir.

Üç tip ferritin arasında spinel ferritler, birçok alandaki ve akademik açıdan geniş uygulama alanları bakımından özel bir yere sahiptir.

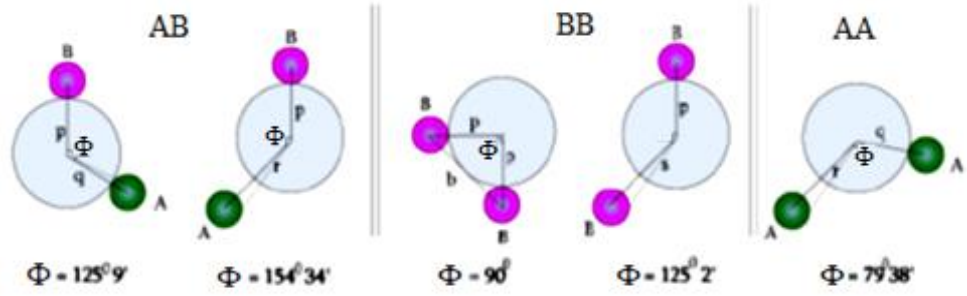
2.2.4. Ferritlerin manyetik etkileşimleri

Ferritlerde, metalik iyonlar kristalografik açıdan iki ayrı yerde, yani tetrahedral (A) ve oktahedral (B) alanlarda bulunurlar. Metalik iyonlar arasında, orta O^{2-} iyonları vasıtasıyla, süper-değişim mekanizması, yani A-A etkileşimi, B-B etkileşimi ve A-B etkileşimi ile üç tür manyetik etkileşim mümkündür. Deneysel olarak, bu etkileşim enerjilerinin negatif olduğu ve dolayısıyla paralel olmayan bir yönlendirme oluşturduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.4. Oksijen iyonu ile Me^I ve Me^{II} arasındaki açı Φ .

Genel olarak, manyetik iyon, Me^I ve Me^{II} arasındaki etkileşim enerjisinin büyüklüğü, (i) bu iyonlarla etkileşen oksijene olan uzaklığa ve (ii) Şekil 2.4'de gösterildiği gibi. Φ terimi ile temsil edilen Me^I-O-Me^{II} açısına bağlıdır. 180° 'lik açı en büyük değişim enerjisine neden olur ve mesafeler arttıkça enerji çok hızlı bir şekilde azalır. Gorter (1954) tarafından etkili bir manyetik etkileşim için uygun mesafeler ve açı için spinel ferritlerdeki iyon çiftlerinin çeşitli olası konfigürasyonları Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Etkili manyetik etkileşim için avantajlı mesafe ve açılara sahip spinel ferritlerdeki iyon çiftlerinin konfigürasyonu

Mesafe ve Φ açısının değerlerine dayanarak, üç etkileşimin içinde AB etkileşiminin en büyük boyutta olduğu sonucuna varılabilir. A-B etkileşimi için iki konfigürasyon küçük mesafelere (p , q ve q , r) sahiptir ve Φ açısının değerleri oldukça yüksektir. B-B etkileşimi için iki konfigürasyondan yalnızca birincisi etkili olacaktır, çünkü ikinci konfigürasyonda ' s ' mesafesi etkili etkileşim için çok büyüktür. Uzaklık (r) büyük ve Φ açısı 180° olduğu için A-A etkileşimi en zayıf olmaktadır. Böylece, sadece A-B etkileşimi ağırlıklı olarak, ferritlerdeki A ve B alan iyonlarının spinleri A ve B alan iyonları arasındaki farka eşit olan bir manyetik moment ile karşı manyetize olmuş alt kafes A ve B'yi, oluşturmaktadır (Şekil 2.5).

2.2.5. Neel teorisi

Neel'in teorisi aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır.

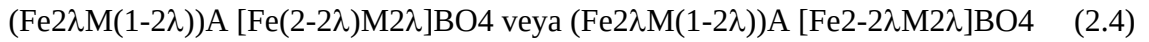
- 1) Ferrimanyetik kristal örgüsü, bir spinel yapısında iki tane alt örgüye, yani tetrahedral (A) ve oktahedral [B] bölüme ayrılabilir.
- 2) Üç manyetik etkileşim arasında (A-B, A-A ve B-B) A-B etkileşimi ve B-A etkileşimi, A-A etkileşimi ve B-B etkileşimi üzerinde özdeş ve baskındır. Bu nedenle, net manyetik moment, iki ortalama alt-kafes manyetik momentleri arasındaki farktır. Genel olarak, B kafesinde (M_B) doygunluk manyetik moment değeri A kafesinden (M_A) daha büyüktür, böylece doygunluk mıknatıslanması $M_s = |M_B - M_A|$ şeklinde yazılabilir. Bu nedenle Neel teorisi, ferritler için elde edilen deneysel olarak

gözlemlenen manyetik duyarlılık ve manyetik doyum verilerini tatminkar bir şekilde açıklayabilir.

3) Malzemede λ yüzdesi tetrahedral (A) yerinde görünen ve kalan yüzdesi μ , oktahedral [B] yerinde $\lambda + \mu = 1$ olacak şekilde görünen bir manyetik iyon türü mevcuttur.

4) Weiss moleküler bakış açısı ile materyaldeki manyetik etkileşimler nedeniyle bir iyonun manyetik alanı $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_m$ 'dir. Burada, H_0 , harici olarak uygulanan alan ve H_m , dahili veya moleküler alandır.

Neel'in ferrimanyetizma teorisi birkaç spinelin manyetik özelliklerini açıklamak için başarıyla kullanılmıştır. Neel'in modelini varsayarsak, 0 K'da doyumluk mıknatıslanma bilgisinden tetrahedral (A) ve oktahedral [B] bölgesi arasındaki olası katyon dağılımını belirleyebiliriz. Spinel ferritte doyumluk mıknatıslanma M_s , $M_s = | M_B - M_A |$ olarak ifade edilebilir. Neel'in varsayımını sağlayan MFe_2O_4 formundaki basit bir ferrit için manyetik iyonlar üç değerlikli demir (Fe^{+3}) dir. M^{+2} manyetik olmayan iyondur. Katyon dağılımı formülü şu şekilde yazılabilir:



2.2.6. Ferritlerin özellikleri

Ferritin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri, uygulama açısından çok önemlidir. Ferritlerin elektriksel ve manyetik özellikleri uygun hazırlama metodu, uygun tip ve miktarda katkı maddesinin seçimi ve sinterleme sıcaklığı vb. kullanılarak değiştirilebilir.

a) Manyetik özellikleri

Ferritin manyetik özellikleri esas olarak mevcut yerler üzerindeki metal katyonların dağılımına bağlıdır. Ferritin manyetik özellikleri intrinsik veya yapıya duyarlı ve ekstrinsik veya yapıya duyarlı olmak üzere iki gruba ayrılır. Doyumluk mıknatıslanma

ve Curie sıcaklığı yapıya duyarsız iki önemli özelliktir. Diğer yandan, yapıya duyarlı özellikler sayısızdır ve ferritin frekans bağımlılığını görüntüleyip görüntülemediğine göre statik veya dinamik olarak sınıflandırılabilir. İndüksiyon, geçirgenlik, histerezis döngüsü ve buna bağlı enerji kaybı, zorlayıcı kuvvet geriye kalan yapıya duyarlı statik özelliklerdir. Eddy akım kaybı, spin ve domain duvarların rezonansı yapıya duyarlı dinamik özelliklerdendir.

✓ **İntrinsik özellikler:**

Malzemenin karakteristiği olan ve mikroyapıdan (örneğin tanecik boyutu, tanelerin kristal yönelimi) etkilenmeyen özelliklere denir.

1) Doygunluk mıknatıslanma

Birim hacim başına maksimum mıknatıslanma yoğunluğu, ferromanyetik malzemenin doyum mıknatıslaması (M_s) olarak bilinir. Malzemeyi oluşturan atomdaki dipol momentinin gücüne ve birbirine ne kadar yoğun sıkıştırıldığına bağlı olacaktır. Atom dipol momenti, atomun doğasından ve bileşik veya alaşım içindeki genel elektronik yapısından etkilenir. Atomik momentlerin paketleme yoğunluğu, kristal yapı (yani, momentlerin aralığı) ve yapı içindeki manyetik olmayan elemanların varlığı ile belirlenecektir. Ferromanyetik malzemeler için, sonlu sıcaklıklarda, atomların ısı titreşimi momentlerin yönelmesine veya hizalanmasına ve M_s 'de bir düşüşe neden olduğundan, bu momentlerin hizalanma derecesine de bağımlıdır. Ferromanyetik malzemeler için tüm momentler paraleldir, hatta sıfır Kelvin'de hizalanmaz ve bu nedenle M_s , momentlerin göreceli olarak hizalanmasına ve sıcaklığa bağlı olacaktır.

2) Curie sıcaklığı

Çiftlenmemiş elektronların varlığı bir atom veya iyonun küçük bir mıknatıs olarak davranmasını sağlar ve bir manyetik momente yol açar. Çiftlenmemiş elektronlu atom ve iyonu bulunan bir maddede çok fazla sayıda küçük mıknatıs içerdiğinden, dış bir

manyetik alan uygulandığında kuvvet çigileri madde boyunca çekilir. Bu olay *paramanyetizma* ve madde paramanyetik olarak adlandırılır. Bütün elektronları çiftlenmiş olan bir maddeye manyetik alan uygulandığı zaman, bileşikteki manyetik moment uygulanan alana zıt yönde yönelim gösterir. Bu etki *diyamanyetizma* olarak bilinir. Bu etki bir bileşiğin manyetik momentini ölçmek için kullanılabilir. Çiftlenmemiş elektronlar tarafından oluşturulan manyetik alan onların spin ve yörünge hareketinden kaynaklanmaktadır. Manyetik moment

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (2.5)$$

olarak verilir. Bazı durumlarda yörünge bileşeni ihmal edilebilir. Bu durumda manyetik moment yalnızca spin katkısı ile verilir;

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \quad (2.6)$$

veya bir atom için çiftlenmemiş elektronların sayısı n olmak üzere;

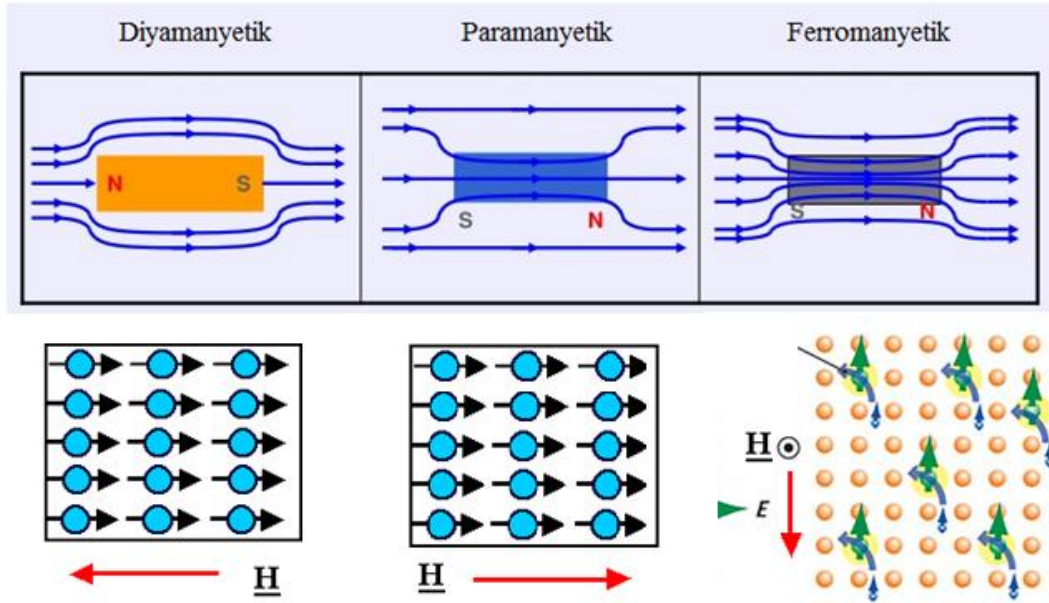
$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (2.7)$$

olarak verilir. Manyetik moment Bohr Magnetonu (BM , $\mu_B = eh/4\pi mc$) ile ölçülür. Yalnızca spin değerleri bir çiftlenmemiş elektron için 1,73, iki tane için 2,83, üç için 3,87 BM vs. olarak devam eder. Çizelge 2.1'de 3d serisinin bazı iyonlarının manyetik momentleri BM cinsinden verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı ilk seri geçiş metal iyonlarının hesaplanan ve gözlemlenen manyetik momentleri

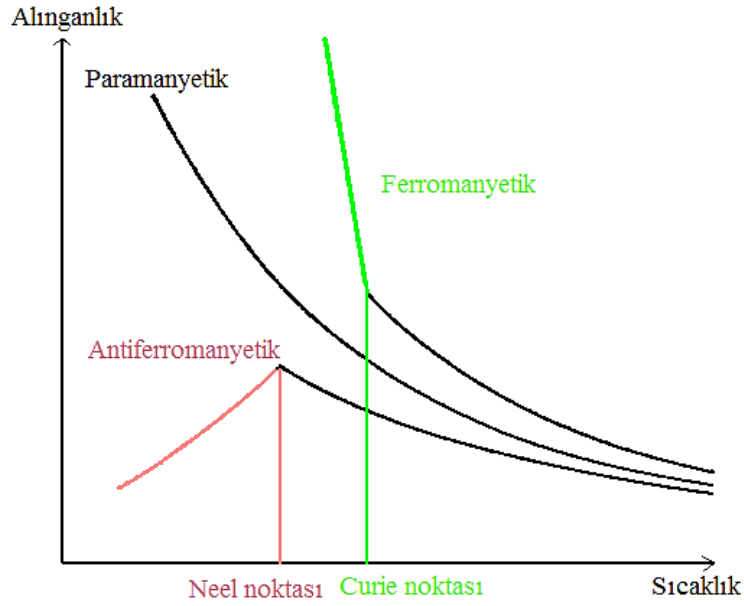
İyon	Konfigürasyon	Çiftlenmemiş elektron	BM'de Manyetik moment	
			Hesaplanan	Gözlemlenen
Sc ³⁺	3d ⁰	0	0	0
Ti ³⁺	3d ¹	1	1.73	1.75
Ti ²⁺	3d ²	2	2.84	2.76
V ²⁺	3d ³	3	3.87	3.86
Cr ²⁺	3d ⁴	4	4.90	4.80
Mn ²⁺	3d ⁵	5	5.92	5.96
Fe ²⁺	3d ⁶	4	4.90	5.3-5.5
Co ²⁺	3d ⁷	3	3.87	4.4-5.2
Ni ²⁺	3d ⁸	2	2.84	2.9-3, 4
Cu ²⁺	3d ⁹	1	1.73	1.8-2.2
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0	0	0

Bir başka manyetik davranış ise oldukça nadir görülen *ferromanyetizmadır*. Paramanyetizmanın özel bir durumudur ve çok yüksek oranda çiftlenmemiş atom veya iyon içeren maddelerde gerçekleşir. Her iyon bireysel olarak manyetik alana paralel olacak şekilde hizalanır ve bu bireysel iyonlar sayesinde manyetik moment güçlenir (Şekil 2.6). Ferromanyetik maddelerde dış alanın yokluğunda da sürüp giden büyük bir bileşke manyetik momentleri vardır. Yani atomların küçük manyetik momentleri kendiliğinden aynı yöne dönerek, ya da bir dış alan etkisiyle yönettildikten sonra artık o yönden ayrılmayarak büyük bir manyetik moment oluştururlar. Bir bölgedeki spin manyetik momentleri ile başka bir eksen doğrultusuna yönelmiş diğer bölgenin bileşke spin manyetik momentleri arasında bir dik açı vardır. Kristal içinde böylece, birbirine dik açı oluşturarak eklenen manyetik momentler, kapalı moment halkaları oluşturur. Ferromanyetik davranış başlıca metal alaşımları ve geçiş elementlerinin oksitlerinde görülür.



Şekil 2.6. Farklı manyetik davranış gösteren maddelerin dış manyetik alandaki davranışları

Paramanyetizma ve diyamanyetizma sıcaklığa bağlıdır. Ferromanyetik malzemeler “Cruie noktası” olarak bilinen belli bir sıcaklığın üstünde normal paramanyetik davranış gösterir. Bazı malzemelerde manyetik momentler, manyetik alanda her bir kutup çiftinin dayanımı çok yüksek olmasına rağmen, komşu kutup çiftlerinin birbirine zıt dizilmesinden oluşur. Ferromanyetizma ile *antiferromanyetizma* arasındaki fark, komşu kutup çiftleri arasındaki etkileşimlerdir. Komşu kutup çiftleri biri diğerini takviye eder veya zıtlaşır (Erdoğan 2001). Bununla birlikte manyetik alan kalkınca, materyal paramanyetik materyallerin gösterdiği davranışın aynısını gösterir. Néel sıcaklığı olarak bilinen geçiş sıcaklığı değerlerinde ferromanyetik materyaller gibi bu materyallerde paramanyetik özellik gösterir (Şekil 2.7). Periyodik tabloda oda sıcaklığında antiferromanyetik özellik gösteren tek element kromdur.



Şekil 2.7. Manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi

Saf elementlere nazaran daha karmaşık kristal yapısına sahip bileşiklerde sadece *ferrimanyetizma* gözlenir. Bu materyallerde karşılıklı değişim etkilerinin sonucunda kristalin bazı bölgelerinde paralel sıralanış gözlenirken, bazı bölgelerinde de anti-paralel bir sıralanış gözlemlenir. Ferrimanyetik materyal ferromanyetik materyaller gibi, manyetik alana girdiklerinde genelde daha az satürasyon (doyum) manyetizasyonuna sahip olsa da, davranışları çoğunlukta benzerdir. Örneğin Baryum ferrite ($\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3$) birim hücresinde 64 iyon içerir ve bunlardan baryum ve oksijen iyonları manyetik momente sahip değildir. Uygulanan alana paralel net bir manyetizasyon vermek için, 16Fe^{+3} iyonun paralel sıralanmış momentleri varken, 8Fe^{+3} iyonun da anti-paralel sıralanmış momentleri vardır. Fakat düşük manyetik alan değerlerinde, materyalin manyetizasyonuna sadece iyonların 1/8'i kadar katkıda bulunur.

Curie noktasının altındaki sıcaklıklarda, manyetik momentler ferromanyetik malzemelerdeki manyetik alanlar içinde kısmen hizalanır. Sıcaklık Curie noktasının altından yükseltildiğinde, termal dalgalanmalar net mıknatıslanma Curie noktası ve üzerinde sıfır olana kadar bu hizalamayı giderek yok eder. Curie noktasının üstünde, materyal tamamen paramagnetiktir.

Curie noktasının altındaki sıcaklıklarda, uygulanan bir manyetik alan, manyetizasyon üzerinde paramanyetik bir etkiye sahiptir; ancak, paramagnetizmanın ferromanyetizma ile kombinasyonu, uygulanan alan kuvveti ile bir histeresiz eğrisini takiben manyetizasyona neden olur. Curie sıcaklığında mıknatıslanma tahribatı, ikinci derece bir faz geçişi ve manyetik duyarlılığın teorik olarak sonsuz olduğu kritik bir noktadır.

✓ **Ekstrinsik (yapıya duyarlı) özellikler:**

1) Manyetik indüksiyon

Bir manyetik bileşen veya aygıtın performansı, ilgili ferromanyetik malzemenin mıknatıslanmasına bağlıysa, performansı değerlendirmek için mıknatıslanma yerine indüksiyon kullanılır. Bunun nedeni, indüksiyonun tanımının,

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.8)$$

şeklinde olmasıdır. İndüksiyon serbest uzayın manyetik geçirgenliği (μ_0), H terimi ile doğal olarak yapıya duyarlı statik özellik olur ve dolayısıyla indüksiyon uygulamada manyetizasyona göre daha faydalı ve önemlidir.

2) Geçirgenlik

Manyetik geçirgenlik (μ_m), manyetik indüksiyonun (B) manyetik alana (H) veya uygulanan alanın mukavemetine oranı olarak tanımlanır. Akı yoğunluğu ve uygulanan alanın oranına mutlak geçirgenlik denir.

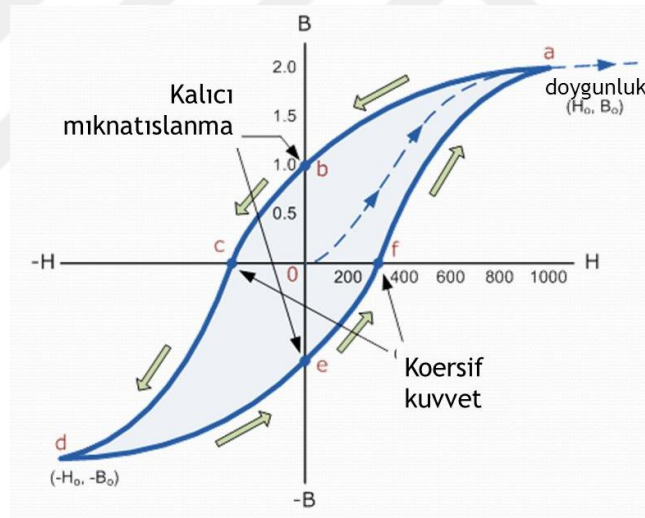
$$\frac{B}{H} = \mu_0 \left(1 + \frac{M}{H}\right) = \mu_{mutlak} \quad (2.9)$$

Bu mutlak geçirgenlik, serbest alanın manyetik sabitinin ve görel geçirgenliğin ürünüdür.

$$\frac{B}{H} = \mu_0 \mu_r \quad (2.10)$$

3) Histerezis döngüsü ve enerji kaybı

Ferromanyetik malzemeler, histeresiz döngüsü ile karakterize edilirler. Histeresiz döngüsü, tam bir mıknatıslanma periyodunda malzemenin manyetik alan şiddeti H ile manyetik akı yoğunluğu B arasındaki ilişkiyi gösterir (Tacer 2004).



Şekil 2.8. Tipik histerezis döngüsü

Histeresiz döngüsü teknik olarak manyetizmanın temelidir. Histeresiz döngüsü ferromanyetik malzemelerin domainlerde oluşan kendiliğinden manyetizasyon, M_s , gibi içsel manyetik özellikleri ile malzemenin şekil, yüzey pürüzsüzlüğü, mikroskobik kusurlar ve ısı işlem geçmişi gibi faktörlerden etkilenen mıknatıslama, koersivite, H_c gibi dışsal manyetik özellikleri birleştirmektedir. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi akı (B) mıknatıslanma kuvvetindeki değişimin (H) gerisinde kalmaktadır ve bu nedenle kapalı B - H eğrisine histerezis döngüsü denir. Bu döngü, dört-çeyrekte görülür. Uyarma akımı

ile H manyetik alan şiddeti arttırıldıkça, B manyetik akı yoğunluğu da doyma noktasını gösteren a noktasına kadar artar. Bu noktadaki alan şiddeti H_0 ile gösterilmiştir. Bu noktadan itibaren uyarma akımı dolayısı ile H alan şiddeti azaltılarak geri dönülecek olursa B'nin daha önce H'nin arttırılırken aldığı değerlerden daha büyük değerler alarak ab eğrisi boyunca azaldığı görülür. Uyarma akımı kesilerek $H=0$ yapılırsa bile B, ob ile gösterilen bir değeri alır. H'nin aynı değerleri için B'nin farklı değerler alması olayına histeresiz adı verilir. B-H çiziminde, histeresis döngüsü ile çevrelenen alanda enerji,

$$W_b = \oint H \cdot dB \quad (2.11)$$

olarak verilir. Bu manyetik enerji, ısıya dönüştürülür ve oluşumdan sonra hemen kafese yayılır ve kalıcı olarak kaybedilir. Böylece, W_b , birim hücrede m^3 başına Joule birimi cinsinden histerezis kaybı olarak adlandırılır. $H = 0$ değerine karşılık düşen $\pm B_0$ değerine mıknatıslanma ya da artık manyetik akı yoğunluğu adı verilir. $B = 0$ değerine karşılık düşen $\pm H_c$ değerine zorlayıcı kuvvet ya da koersif kuvvet adı verilir. H_c koersitif kuvvetinin değerine göre manyetik malzemeler, yumuşak ve sert manyetik malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Öyleki H_c 'ye göre,

$H_c < 10$ A/cm: Yumuşak malzeme

$H_c > 10$ A/cm: Sert malzeme şeklinde tanımlanır.

Yumuşak manyetik malzemelerde histerezis kaybı çok fazla olduğu için teknolojik uygulamalarda kullanımı çok tercih edilmemektedir. Yumuşak manyetik malzemelerin hazırlanmasında koersiviteyi minimumda tutmak temel amaçtır. DeneySEL veriler, koersivitenin diğer yapıya duyarlı manyetik özelliklerle yakından ilişkili olduğunu göstermektedir (Tacer 2004).

4) Elektriksel Özellikler

Ferritler, yüksek elektriksel dirençleri nedeniyle birçok teknolojik uygulamada yararlı bir rol oynamaktadır. Ferritlerin elektriksel özellikleri, kimyasal bileşime ve hazırlama sırasındaki çeşitli ısı işlemlere bağlıdır. DC elektriksel öz dirençteki değişim, Verwey atlamalı mekanizma temelinde açıklanabilir (Elvell, 1966). Buna göre, ferritlerdeki elektrik iletimi, aynı elementin iyonları arasında elektron atlamasından yani oktahedral bölgelerde bulunan farklı değerlikli iyonlarından kaynaklanmaktadır. Ferritlerde iletkenlik, oktahedral bölgelerde bulunan Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonları arasındaki elektronların atlamasının sonucudur. Genellikle ferritlerin elektrik direnci sıcaklık arttıkça azalır. Bu, ferritlerin yarıiletken benzeri davranışlara sahip olduğunu göstermektedir. Ferritlerin özellikleri arasında dikkate alınması gereken hususlardan biri de çok yüksek öz dirence sahip olmasıdır. Ferritlerde direnç, malzemenin kimyasal bileşimine bağlı olarak oda sıcaklığında 10^{-2} - 10^{11} Ω/cm arasında değişir. Malzemenin iletken olması gerekiyorsa, kafes en az iki farklı değerlik durumunda aynı katyonları içermelidir. Spinel'de, iki (A) alan katyonu arasındaki mesafe, komşu [B] alan katyonları arasındaki mesafeden daha büyük olduğu ve tetrahedral ve oktahedral alanlar enerji açısından eşdeğer olmadığı için, iletkenlik çoğunlukla [B] bölgesi katyonları arasındaki elektron değişimine bağlıdır.

5) Dielektrik Özellikler

Dielektrik özellikler, hazırlama yöntemi, kimyasal bileşim ve tane yapısı veya boyutu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bir ferrit hafif indirgeyici koşullar altında sinterlendiğinde, valens durumu değişir, numunede bulunan tekli katyon yüksek iletkenliğe yol açar ve böyle bir malzeme bir oksijen atmosferinde soğutulduğunda, temel bileşen üzerine yüksek dirençli filmler oluşturmak mümkündür. Taneciklerin hava boşlukları veya düşük iletken tabakalarla ayrıldığı bu ferritler homojen olmayan dielektrik malzeme gibi davranırlar. Polikristal ferritler, düşük frekanslarda birkaç bin civarında yüksek dielektrik sabitine sahipken, mikrodalga frekanslarında sadece 10-20

gibi çok düşük bir değere sahip olur. AC direnci DC direnci gibi sıcaklık arttıkça azalırken, dielektrik sabit sıcaklıktaki artışla birlikte artar.

2.2.7. Ferritlerin uygulamaları

Ferit malzemeler geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Bunlar genellikle demir ve metal oksitlerinden oluşan alaşımlar ve manyetik seramiklerdir. İlginç elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı, yarı iletkenliğe sahip ferritler en önemli malzemelerdir. Ferritler, yüksek dirençleri, daha düşük maliyet, daha kolay imalat ve üstün mıknatıslanma özellikleri nedeniyle saf metallerden daha iyi manyetik malzemeler olarak kabul edilir. Feritler, radar, ses-video ve dijital kayıt, bilgisayarların bellek çekirdeği, uydu iletişimi ve mikrodalga cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulamalarına dayanarak ferritler yumuşak ferrit ve sert ferrit olarak sınıflandırılabilir.

❖ Yumuşak Ferritler

Yumuşak ferritler, transformatör göbekleri, indüktörler, anahtarlamalı güç kaynakları (SMPS), endüktörler, konvertörler, elektromanyetik indüksiyon filtreleri, resim tüpü vb. için kullanılmaktadır. Bunlar yaygın olarak televizyon, telekomünikasyon, uzay araştırmaları, askeri cihazlarda kullanılmaktadır ve çeşitli endüstriyel uygulamalar içermektedir. Bunlar Mn, Zn, Mg, Cu ve Ni gibi iki metalin birleşimine sahip karışık ferritlerdir. Düşük kayıpları, yüksek dirençleri, akı yoğunluğu ve manyetik alanı sıfırlayıcı kuvveti nedeniyle yüksek frekanslarda faydalıdırlar. Yüksek geçirgenliğe sahiptirler.

❖ Sert ferritler

Sert ferritler daimi mıknatıslar için kullanılır. Baryum ferritler, seramik daimi mıknatısların en önemli türüdür. Yüksek mikrodalga frekansında düşük girdap akım kaybına sahip verimli trafo göbeği üretiminde kullanılmaktadırlar. Alnico alaşımlarına kıyasla yüksek dayanım kuvveti vardır. Demanyetizasyona karşı yüksek dirençlidirler.

Baryum sert ferrit, TV boruları, küçük dc motorlar ve kompakt torklu cihazlar için odaklama mıknatısları olarak kullanılır. Diğer sert ferritler ise $\text{PbO.6Fe}_2\text{O}_3$ ve $\text{SrO.6Fe}_2\text{O}_3$ 'dür. Sert ferritler ayrıca manyetik mandal ve manyetik kadirma (levitasyon) amaçları için de kullanılır.

❖ Yüksek frekans uygulamaları

Ferritler, faz değiştirici, sirkülatör, radar, uçak, uydu talimatları, uzay iletişim sistemleri vb. gibi alanlarda kullanılan ve iyi manyetik zırhlama özelliği olan malzemelerdir. Bu nedenle, bir uçak veya denizaltıyı görünmez hale getirmek için ferrit materyalleri içeren radar emici boya geliştirilmiştir.

❖ Veri depolama

Ferritler bilgisayar bellek aygıtları olarak kullanışlıdır. Manyetik kayıt ortamında, bu ferritler dikdörtgen bir histerezis döngüsüne sahiptir.

❖ Mikrodalga uygulamaları

Ferritler ve granatlar elektronik filtrelerin bileşenleri, mikrodalga cihazlar, manyetik anahtarlar ve bilgisayarlar için bellek elemanları olarak kullanılırlar. Bellek ve anahtarlama aygıtları için ferritler ince film formunda kullanılırlar. Ferritler, radyo frekans bobini, çubuk anten ve bunun gibi imalatlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

❖ Manyetik sensörler

Sıcaklık kontrolü için keskin ve belirli Curie sıcaklığına sahip ferritlerden yapılmış sensörler kullanılır. Konum ve dönüş açısı sensörleri (yakınlık anahtarı) de ferritler kullanılarak tasarlanmıştır.

❖ **Biyomedikal uygulama**

Ferrit nano materyallerin tıbbi uygulamalarının bazıları arasında hipertermi kanseri tedavisi, ilaç verme, radyoterapi, AC manyetik alan yardımcı kanser terapisi sayılabilir. Manyetik nanopartikülleri hastanın vücuduna enjekte edilebilir ve tümör hücrelerine aktarılabilir. Sonra dış manyetik alan uygulanarak manyetik moment için enerji sağlanır. Bu, enerjinin dağılmasına neden olur ve tümörlerde ısı üretir. Kanserli hücrelerin sıcaklık duyarlılığı yüksektir ve bu nedenle yok edilir. Süper paramanyetik nanoparçacıkların kalıntıları yoktur ve bu nedenle trombozun zararı önlenir.

❖ **Metalürji uygulamaları**

Ferritler, alaşım ve seramik üretimi, birçok metalurji uygulamaları ve malzeme testlerinde kullanılır.

2.3. X-Işınları

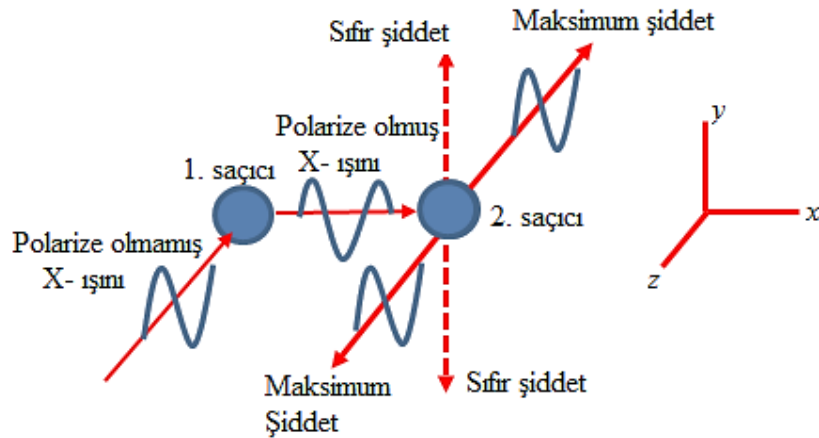
W.C. Roentgen, Würzburg Üniversitesi, Fizik Enstitüsü laboratuvarında katot ışınları üzerinde çalışırken, üstünü siyah bir kartonla örttüğü Crookes tüpünden yüksek elektrik akımı geçirdiğinde, odada bulunan bir kavanoz içindeki baryumlu platin siyanür kristallerinde kuvvetli bir floresans olayı meydana geldiğini farketmiştir.

Siyah kartonu geçebilen ve floresan yaratma özelliği olan yeni bir ışını bulduğunu anlayarak, bu ışın üzerindeki çalışmalarını sürdürmüştür. Yine bir rastlantı ile bu ışının nüfuz etme gücünün olduğunu ve bunun, değişik cisimlerde farklı olduğunu görmüştür. Örneğin, bir kurşun yaprağın ışın geçirmezliğini farkederken, kendi parmak kemiklerinin gölgelerini görmüştür. Bunun üzerine karısının elini, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kaset üzerine koyup 15 dk. ışınladıktan sonra banyo edip, parmak kemiklerinin ve iki yüzüğün fotoğraf plağında görüldüğünü ortaya koyarak, bu gözlemini kesinleştirmiştir.

Bulduğu bu ışına X-ışını adını verip, buna ilişkin "Yeni Bir Işın Hakkında Geçici Bildiri" isimli ünlü bildirisini 1895 Aralık ayı sonunda bilim dünyasına açıklamıştır. Röntgen 1901'de ilk Nobel Fizik Ödülünü almıştır. Ülkemizde x-ışınları, bulunmasından sonra bir yıl içerisinde Galatasaray lisesi Matematik ve Fizik öğretmeni Mosyö Izuar tarafından üretilmiştir.

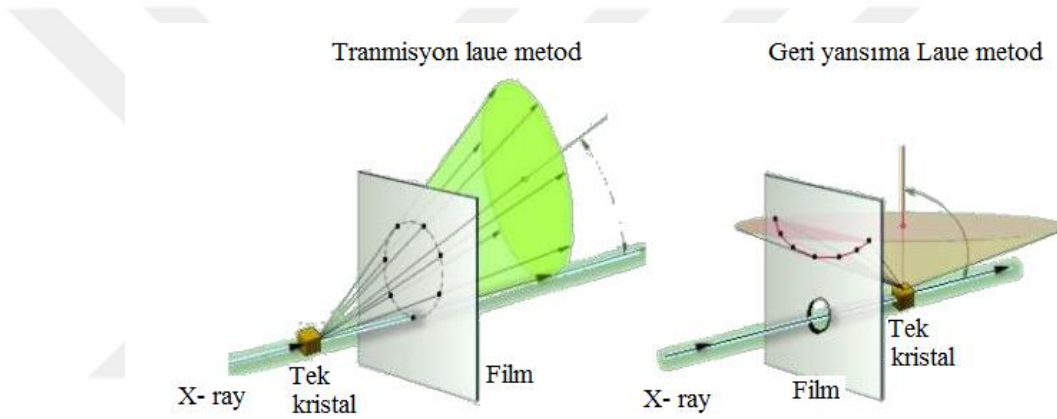
Hago ile Wind 1899'da bir X-ışını demetini dar bir yarıktan geçirmişler, böylece bir kırınım deseni elde etmeyi başarmışlardır fakat gözlenen desen oldukça küçük olduğu için kabul görmemiştir. İvmeli yükler elektromanyetik ışına yapar. Aniden durdurulan hızlı bir elektron da ivmeli hareket yapar, dolayısıyla elektronun durdurulmasıyla oluşan X-ışınları da elektromanyetik dalgalar. Bu elektromanyetik dalgaların yani X-ışınlarının; elektrik ve manyetik alanlar içinde bir sapmaya uğramadan doğru yollar boyunca ilerlediği, saydam olmayan maddeler içinden kolayca geçtiği, fosforlu maddelerin parlamasına yol açtığı ve fotoğraf plakalarına etki ettiği, keşiflerinden kısa süre sonra bulunmuştu. X-ışınlarının dalga tabiatı ilk kez 1906'da, bunların polarizasyonunu göstermeyi başaran Barkla tarafından ortaya konmuştur.

Deneyde -z yönünde kutuplanmamış (polarize olmamış) bir X-ışını demeti soldaki küçük bir karbon bloğu üzerine düşer. Bu ışınlar karbon tarafından saçılır; karbon atomları içerisindeki elektronlar X-ışınlarının elektrik vektörleri tarafından titreşime geçirilir ve sonra yeniden ışına yaparlar.



Şekil 2.9. X-ışını polarizasyonunu gösteren Barkla deneyi

Bir elektromanyetik dalgadaki elektrik alan vektörü dalganın yayılma doğrultusuna dik olduğundan, ilk X-ışınları yalnızca x-y düzlemi içinde kalan elektrik alan vektörüne sahiptir. +x yönünde saçılan X-ışını, yalnızca y doğrultusunda elektrik alan vektörüne sahip olabilir ve bu nedenle düzlem polarizedir. Bu polarizasyonu göstermek için, ışının yolu üzerine sağdaki gibi bir başka karbon blok konur. Bu bloktaki elektronlar, yalnızca y doğrultusunda titreşmektedirler ve bu yüzden sadece x-z düzlemi içinde yayılan X-ışınları ışıma yapar, y doğrultusunda ışıma olmaz. Saçılan X-ışınlarının x-z düzlemi dışında gözlenememesi X-ışınlarının dalga özelliğini doğrulamaktadır.



Şekil 2.10. X-ışınlarının dalga tabiatına sahip olduğunu gösteren Laue'nin deneyi

Bir kırınım ızgarasındaki yarığın genişliği kırınımına uğrayan dalganın dalgaboyu ile karşılaştırılabilir olması gerekmektedir. Fakat X-ışınları için önerilen dalga boyları çok küçük olduğu için X-ışınlarının gerektirdiği dar aralıklarla kırınım ağırları yapmak keşfinin ilk dönemleri için mevcut sistemlerle mümkün değildi. Von Laue X-ışınları için bir kırınım yarığı olarak tek bir kristalin kullanılabileceğini farketti. 1850'de, bir kristalin örgü olarak düzenlendiğini öne sürmüş ve bir katıda moleküller arası mesafenin 10 nm civarında olduğunu söylemiştir. Öyleyse X-ışınları bir dalga ise, bir kristaldeki atomlar onları kırınımına uğratabilirdi. Bu deneyle Laue 1912'de X-ışınlarının aynı zamanda dalga tabiatına da sahip olduğunu gösterdi. 1913'de Moseley, çizgi spektrumlarındaki çizgilerin hedef elementlerin karakteristiği olduğunu ve bunların atom numaraları gibi ardışık olduğunu gösterdi. Böylece 1920'lerin başında bilinmeyen elementler keşfedilerek periyodik tablonun oluşturulma çalışmaları başladı. Tarihsel

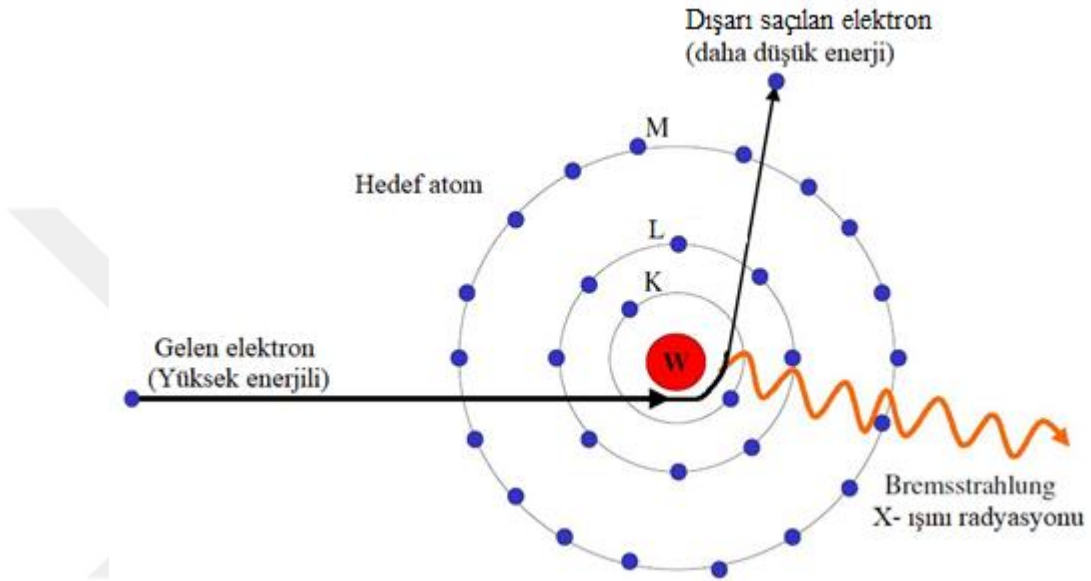
gelişim süreci, Bragg'ın, X-ışınlarının yansıma kanununu bulması, X-ışını spektrumlarının teorisinin Summerfeld tarafından çalışılması ve 1929'da Larson tarafından X-ışınlarının anormal dispersiyonunun keşfedilmesiyle devam etmektedir.

X-ışınları için $1,3 \times 10^{-11}$ 'den $4,8 \times 10^{-11}$ metreye (0,13'den 0,48 Å'a) kadar dalga boyları bulunmuştur. Sınıflandırma amacı ile, bugün dalga boyları yaklaşık 10^{-12} – 10^{-8} m (0,01-100 Å) aralığında olan elektromanyetik ışımlar X-ışınları olarak dikkate alınmaktadır. Görünür ışığa kıyasla 10^{-4} kat daha küçük dalga boyuna sahip olan X-ışınları, görünür ışıktan 10^4 kat daha enerjiktirler. Elektromanyetik yayımlama kaynağına göre yapılan sınıflandırmaya göre gama (γ) ışınlarından radyo dalgalarına kadar yayılmış sürekli ışıma dizisine elektromanyetik spektrum denir. Elektromanyetik ışımların fiziksel özellikleri bütün spektrumda aynıdır. Aynı hız ve aynı elektromanyetik tabiata sahip olan bu ışımlar arasındaki fark dalga boylarıdır (frekanslarıdır). Spektrumda dalga boyları 0,01'den 100 Å'a kadar olan elektromanyetik ışımlar X-ışınları kategorisine girer. Elektromanyetik spektrumun yüksek enerjili kısmına düşen bu kategorinin sınırları keskin değildir, kısa dalga boyu ucu γ -ışınları ile uzun dalga boyu ucu ise morötesi ışıkla karışır. X-ışınları, nitelik itibarıyla sürekli X-ışınları ve karakteristik (veya çizgi) X-ışınları olmak üzere iki grupta incelenebilirler.

2.3.1. Sürekli X-ışınları

Sürekli X-ışını, yüksek hızlı elektronlarla atom çekirdeğinin etkileşmesiyle ortaya çıkar. Yüksek hızlı elektron çekirdeğin yanından geçerken, Coulomb kuvvetinin etkisiyle yolundan sapabilir ve bu durumda enerji kaybeder. Kaybedilen bu enerji boşluğa elektromanyetik alan tarafından yayılır. De Broglie dalga modeline göre; elektron kendine eşlik eden elektromanyetik dalga ile çekirdeğin çevresinden geçer ve aniden saçılarak farklı bir yönde ivmelenir. Bu olaylar sonucunda enerjisinin bir kısmını ya da tamamını kaybeder ve bu enerji elektromanyetik radyasyon olarak boşluğa yayılır. Bu bremsstrahlung, sürekli ya da frenleme ışıınımları olarak adlandırılır. Bu şekilde, elektron birden çok bremsstrahlung etkileşmesine uğrayıp, enerjisini kısmen ya da tamamen yitirir. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu

elektronların enerjilerinin %1'i sürekli X-ışınlarının oluşmasına yol açar. Sürekli X-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışıma karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli X-ışınlarına beyaz X-ışınları da denir. Sürekli X-ışınlarının oluşumu Şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Sürekli X-ışınlarının oluşumu

Analitik amaçlarla kullanılan X-ışınları dört şekilde elde edilir:

1. Yüksek enerjili bir elektron demeti ile bir metal hedef bombardıman edilerek (X-ışını tüpü)
2. Bir maddeye birincil X-ışınları göndererek, ikincil ışınlar elde edilerek
3. X-ışını emisyonu olan bir radyoaktif kaynak kullanılarak
4. Sinkrotron kaynaklar kullanılarak.

En yaygın kullanılan X-ışını kaynağı, X-ışını tüpleridir. İçinden elektrik akımı geçirilen bir telin ısıttığı bir katot, termoiyonik ışıma yolu ile elektron salar. Katot ile metal hedef arasında uygulanan yüksek voltaj, elektronları hedefe doğru hızlandırır. Hedef yüzeyi elektron hüzmelerine göre belli bir açıya sahiptir. Elektronların

yavaşlamadan hedefe varmalarını sağlamak için tüpün havası boşaltılmıştır. Hedefe (bir X-ışını tüpünde anoda) çarpan elektronlardan çok az bir kısmı enerjilerini bir defada ve tümüyle bir X-ışını fotonu olarak yayımlayabilir. Bu elektronlar maksimum frekanslı (minimum dalgaboylu) ışımaları oluştururlar. Minimum dalga boyu (λ_{min}) hedef üzerine gelen elektronun tüm kinetik enerjisini ($E = eV_o$) tek bir fotona vermesine karşılık geldiğine göre, E yayımlanan X-ışınının enerjisi olmak üzere;

$$E = eV_o$$

$$E = \frac{hc}{\lambda_{min}}$$

yazılabilir. Buradan λ_{min} için

$$\frac{hc}{\lambda_{min}} = eV_o \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{hc}{eV_o}$$

(2.12)

ifadesi elde edilir.

Bir X-ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen, λ_{min} kısa dalgaboyu sınırıyla karakterize edilir. Burada, h Plank sabiti ($6,62 \times 10^{-27}$ erg·s), c ışık hızı, e elektronun yükü ve V_o ise tüpe uygulanan potansiyeldir. Kısa dalgaboyu sınırı ile uygulanan potansiyel arasındaki bu ilişki Duane-Hunt kanunu olarak bilinir. Sürekli ışıma ihtimali;

$$P \propto \frac{q^2 Z^2 T}{M_o^2}$$

(2.13)

ile verilir. Burada, q elektron yükü cinsinden parçacığın yükü, Z hedef maddesinin atom numarası, T parçacığın kinetik enerjisi ve M_o ise parçacığın durgun kütlesidir. Protonlar ve ağır parçacıklar elektron kütlesine göre daha büyük kütleye sahip olduklarından nispeten daha az ışırlar. Bu nedenle protonların meydana getirdiği sürekli X-ışını

spektrumunun şiddeti elektronların meydana getirdiğinden dört milyon kez daha küçüktür. Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X-ışını spektrumu şu özelliklerle karakterize edilir.

- Kısa dalgaboyu limiti $\lambda_{\min}$; bu dalgaboyu altında radyasyon gözlemlenmez.
 - Maksimum şiddetin dalgaboyu $\lambda_{\max}$ yaklaşık olarak $\lambda_{\min}/2$ dir.
 - Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası (Z) ile orantılıdır.
- Sürekliliğin dağılımı;

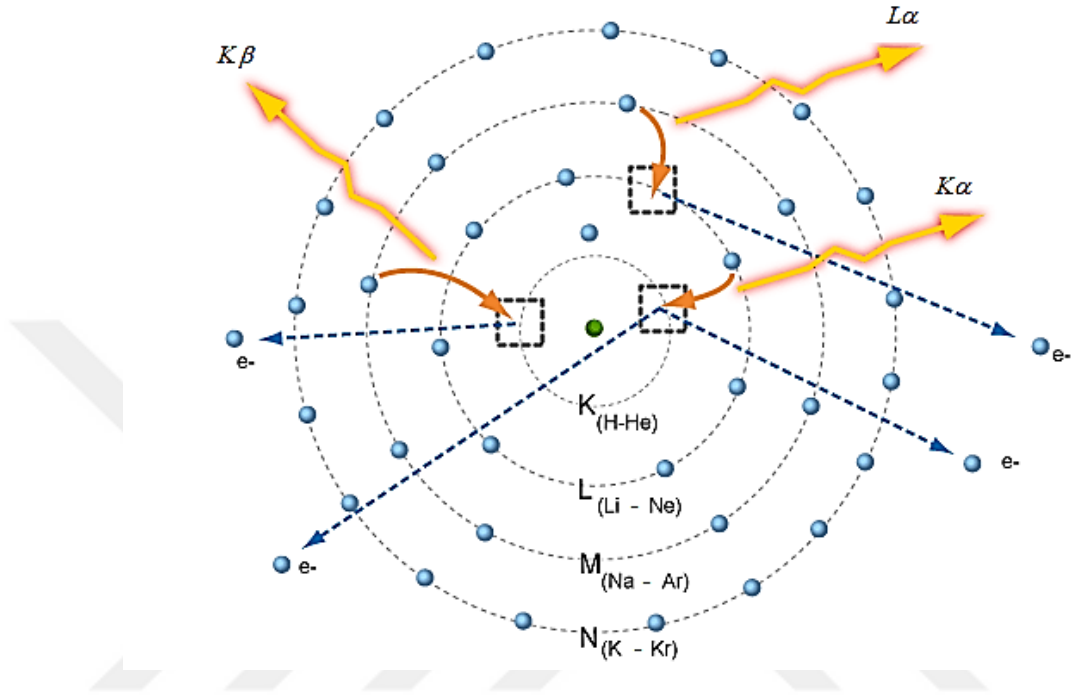
$$I(\lambda)d\lambda = KiZ \left[\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right] \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (2.14)$$

Kramer formülü ile verilir. K orantı katsayısı ve i akımdır. Bu ifadeden görüldüğü gibi şiddet dağılımı tüp akımı (i) ve atom numarası (Z) ile orantılıdır.

2.3.2. Karakteristik X-ışınları

Elektronlar atomun merkezinde bulunan çekirdek etrafında yörünge olarak adlandırılan enerji katmanlarında dolanırlar. Her bir elektronun hızından kaynaklanan bir kinetik enerjisi ve çekirdekten uzaklığına bağlı olarak da sahip olduğu bir potansiyel enerjisi vardır. Bu nedenle enerji düzeylerinde hareket eden elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına eşit olan bir enerjileri vardır. Elektronların sahip oldukları enerji iç tabakalardan dış tabakalara doğru gidildikçe artar. Bu sayede çekirdek çevresindeki elektronlar yüksek hızlarla dönmelerine rağmen konumlarını muhafaza ederler. Bu elektronların uzaysal konumları herhangi bir enerji etkisi ile bozulursa; iç tabakalara veya dış tabakalara doğru elektron geçişleri olur. Atomun herhangi bir iç tabakasından sökülen elektronun yerinde kalan boşluk, üst tabakadaki elektronlar tarafından belli geçiş kurallarına ve enerjinin minimumluğu prensibine uygun olarak doldurulur. Böyle bir doldurma sırasında enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak yayımlanır. Bu foton

yayımlandığı malzemeye has özellikler taşıdığı için o elementin karakteristik X-ışını diye adlandırılır.



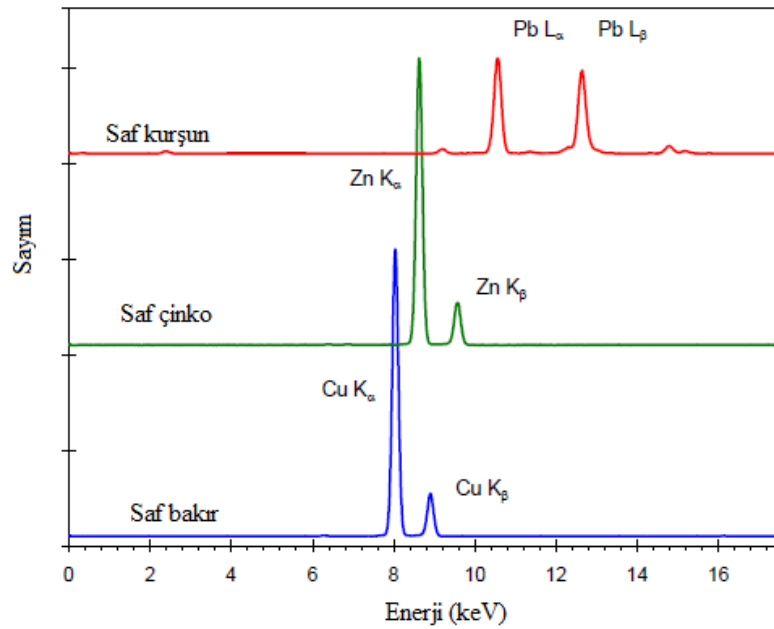
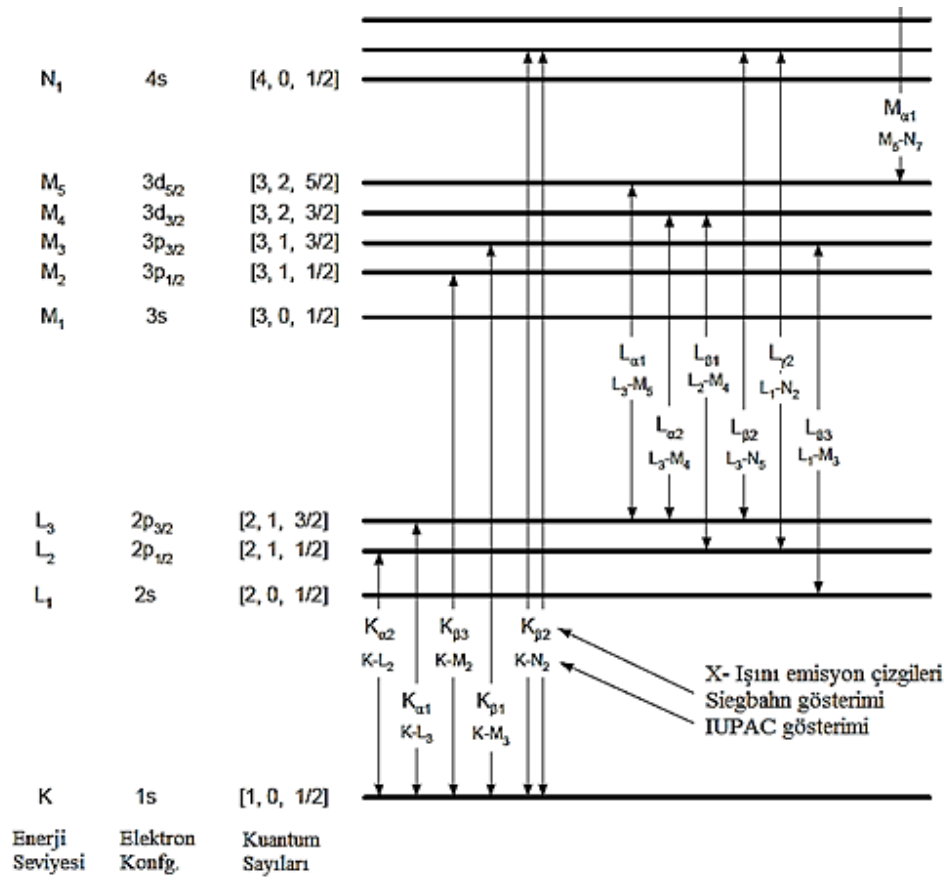
Şekil 2.12. X-ışını oluşum mekanizması

Atomlar, elektron yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiyi soğurarak veya yayımlayarak kuantum mekaniği ile açıklanabilen izinli yörüngeler arasında geçişler yapabilirler. Atomun enerji soğurarak üst seviyelere çıkması uyarma (excitation), uyarılmış elektronun enerji yayımlayarak temel hale geçmesi ise uyarılmışlıktan kurtulma (de-excitation) olarak adlandırılır. Uyarılmışlıktan kurtulma tek bir basamakta olabileceği gibi birkaç basamakta da olabilir ve her bir geçişte seviyeler arası enerji farkına eşit değerde enerji taşıyan bir foton (karakteristik X-ışını) yayımlanır. Bunlar spektrumda karakteristik çizgiler denilen $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, $M\alpha$, $M\beta$, ... çizgilerini oluştururlar. Herhangi bir tabaka veya alt tabakadaki bir boşluk üst tabakalardan bir elektron ile doldurulduğu zaman yayımlanan X-ışınlarının Siegbahn ve IUPAC gösterimleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. X-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve IUPAC gösterimleri.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	L_3-M_5	$L\gamma_1$	L_2-N_4	$M\alpha_1$	M_5-N_7
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	L_3-M_4	$L\gamma_2$	L_1-N_2	$M\alpha_2$	M_5-N_6
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_1$	L_2-M_4	$L\gamma_3$	L_1-N_3	$M\beta$	M_4-N_6
$K\beta_2'$	$K-N_3$	$L\beta_2$	L_3-N_5	$L\gamma_4$	L_1-O_3	$M\gamma$	M_3-N_5
$K\beta_2''$	$K-N_2$	$L\beta_3$	L_1-M_3	$L\gamma_4'$	L_1-O_2	$M\xi_1$	M_5-N_3
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_4$	L_1-M_2	$L\gamma_5$	L_2-N_1	$M\xi_2$	M_4-N_2
$K\beta_4'$	$K-N_5$	$L\beta_5$	$L_3-O_{4,5}$	$L\gamma_6$	L_2-O_4		
$K\beta_4''$	$K-N_4$	$L\beta_6$	L_3-N_1	$L\gamma_8$	L_2-O_1		
$K\beta_5'$	$K-M_5$	$L\beta_7$	L_3-O_1	$L\gamma_8'$	L_2-N_6		
$K\beta_5''$	$K-M_4$	$L\beta_9$	L_1-M_5	$L\eta$	L_2-M_1		
		$L\beta_{10}$	L_1-M_4	$L\lambda$	L_3-M_1		
		$L\beta_{15}$	L_3-N_4				
		$L\beta_{17}$	L_2-M_3				

Bir atomun K kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu şayet L kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı, karakteristik spektrumunun $K\alpha$ çizgisine karşılık gelir. K kabuğundaki boşluk M kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa $K\beta$ çizgisine karşılık gelen fotonlar yayımlanır. Şayet hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri K kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse, L, M, N, ... kabuklarından birinden bir elektron sökülebilir ve bu kez K kabuğuna benzer olarak L kabuğunda meydana gelen boşluğun M, N, ... kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında $L\alpha$, $L\beta$, ..., M kabuğu için $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, ... ve N kabuğu için $N\alpha$, $N\beta$, ... çizgileri kısaca L, M ve N serileri ortaya çıkmış olur. İlgili elektron geçişleri sonucunda K tabakasından yayımlanan karakteristik X-ışınları Şekil 2.13'de gösterilmiştir. K geçişleri daha düşük dalga boylarında bulunur ve α_1 ve α_2 olarak işaretlenen geçişler arasındaki enerji farkının (β_1 ve β_2 'de de olduğu gibi) çok küçük olması nedeniyle deneylerde daima tek bir hat çıkmaktadır (Şekil 2.13).



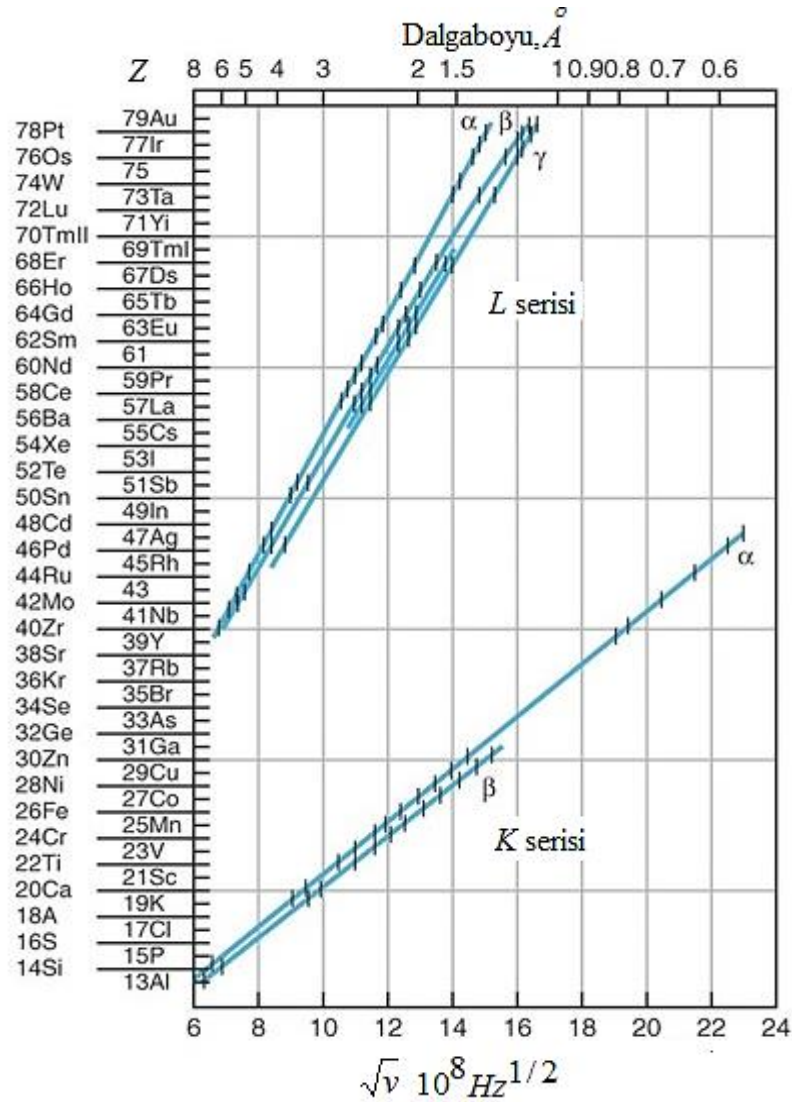
Şekil 2.13. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik X-ışınlarının gösterimi

2.4. Moseley Kanunu

X- ışını analiz ve modern X-ışını fiziği uygulamaları atom numarasının bir fonksiyonu olarak X- ışını enerjilerinin tahmin edilebilirliği açısından Moseley Yasası'na dayanır. 1913'de, Henry Moseley elementlerden yayımlanan X-ışını frekanslarını ölçtü ve X-ışını frekanslarının elementin atom numarasını tespit etmek için kullanılabileceğini gösterdi. Bu elementin atom numarasını doğrudan belirlemeye izin veren ilk deneydi. Moseley alüminyumdan altına kadar 39 elementin çizgisel spektrumunu araştırdı ve spektrumların tümünün önemli oranda birbirlerine benzer olduğunu belirledi. Çoğu durumda spektrum, K ve L serileri olmak üzere iki çizgi grubundan ibaretti. Belirli bir element için L çizgileri K çizgilerinden daha düşük frekansta oluşmakta daha ağır elementler için diğer seriler daha düşük frekanslarda görülmekte idi. Moseley her serinin n . çizgisinin ν_n frekansının hedef elementin Z atom numarası ile değiştiğini buldu ve Z 'ye karşı ν_n grafiğini çizerek,

$$\sqrt{\nu_n} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k(Z - \sigma) \quad (2.15)$$

ifadesini elde etti. Denklem (2.15) bütün X-ışını serileri için geçerlidir. Moseley Kanunu'na göre bazı spektral çizgileri için atom numarası ile frekans arasındaki ilişki Şekil 2.14'de gösterilmiştir.



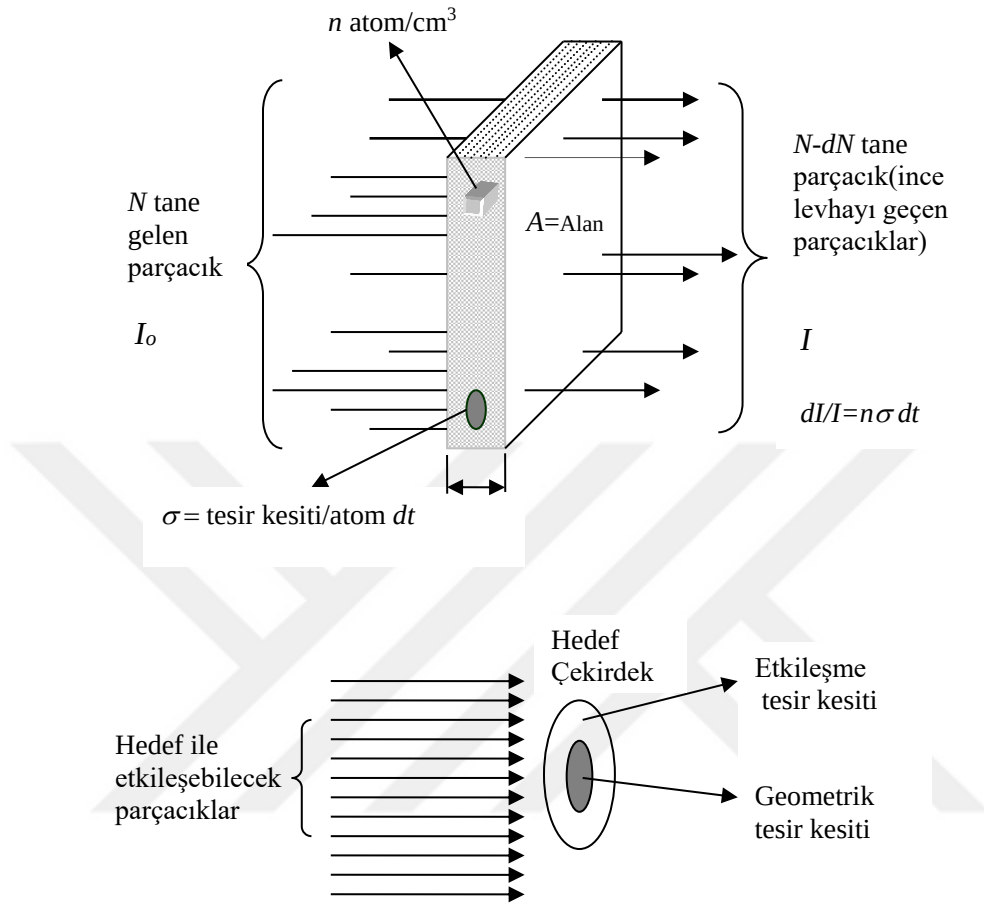
Şekil 2.14. X-ışınının emisyon frekansı ile atom numarası arasındaki ilişki

Şekil 2.14, verilen bir serinin (K veya L) frekansının karekökü ile bu ışının elde edildiği elementin atom numarası arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Atomun elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler esnasında boşluğun olduğu düzeyde veya daha alt düzeylerde bulunan elektronlar, boşluğu doldurmak için harekete geçen elektron ile çekirdek arasındaki çekim kuvvetinin küçülmesine neden olurlar. Çekirdeğin bir yörünge elektronuna uyguladığı çekimi, bu elektron ile çekirdek arasında kalan diğer elektronlar nedeniyle azaltan bu etkiye perdeleme denir. Perdeleme nedeniyle çekirdek kendi yükünden beklenen etkiyi göstermez ve sanki yükü bir miktar azalmış gibi davranır, bu yük $(Z - \sigma)$ etkin yük olarak adlandırılır. Burada σ perdeleme sabitidir.

2.5. Tesir Kesiti

Bir işlemin gerçekleşme ihtimalini tanımlayan tesir kesiti kavramı; bir olay için deneysel olarak ölçülebilen değerleri ile onun teorik olarak hesaplanabilen değerlerinin karşılaştırılabilmesine imkân tanınması nedeniyle, atomik işlevlerin ayrıntılı olarak incelenebilmesini sağlar. Tesir kesiti, foton ile madde arasındaki etkileşmenin türüne göre isimlendirilir. Örneğin foton madde tarafından soğuruluyorsa soğurma tesir kesiti, madde tarafından saçılmaya uğratılıyorsa saçılma tesir kesiti ifadeleri kullanılır.

A yüzeyine ve dt kalınlığına sahip ince bir levha üzerine I_0 şiddetiyle gelmekte olan bir foton demetini düşünelim. Bu foton demeti ince levhadan geçerken atomlardan birine çok yaklaşırsa, bu atom tarafından fotonun yutulma ya da saçılma ihtimali vardır. σ 'nın bir atomu kuşatan etkin alan olduğunu varsayalım. Eğer gelen foton bu alana düşerse foton bu alanla etkileşme yapacaktır. Levhanın birim hacmi başına n tane hedef atomu olsun (Şekil 2.15). Levha o kadar ince olsun ki, hiçbir atom öteki atom üzerine binmesin ve böylece her atomun gelen fotonla aynı ölçüde etkileşme ihtimali olsun. Eğer maddenin birim hacminde n tane atom varsa Adt hacminde $nAdt$ tane atom bulunur. Birim yüzeye düşen atom sayısı ise ndt olur. Bir atomun işlem gördüğü etkin alan σ ise ndt sayıda atomun işlem gördüğü etkin alan $n\sigma dt$ olur. Buna göre toplam etkin alan $nA\sigma dt$ dir.



Şekil 2.15. Tesir kesiti ile gelen demetin şiddeti arasındaki ilişki ve tesir kesitinin geometrik yorumu

Toplam etkin alan, madde üzerine gelen fotonun maddeyle etkileşmesi sonucu herhangi bir olayın meydana geldiği alandır. Toplam etkin alanın toplam yüzey alanına oranına etkin alan kesri denir. Etkin alan kesri F ile gösterilirse;

$$F = \frac{\text{Toplam etkin alan}}{\text{Toplam yüzey alanı}} = \frac{nA\sigma dt}{A}$$

$$F = n\sigma dt$$

(2.16)

olur. Bu nicelik I şiddetindeki şuanın ince levhadan geçerken şiddetinde meydana gelen değişiklik kesrini temsil eder. Buna göre şiddetteki dI değişimi;

$$dI = -(n\sigma dt)I \quad (2.17)$$

ifadesi ile verilir. İfadedeki (-) işareti t kalınlığı arttıkça I şiddetinin azalacağını gösterir. Bu ifadeden hareketle;

$$I = I_0 e^{-n\sigma t} \quad (2.18)$$

elde edilir. Gelen şuanın başlangıçtaki şiddeti I_0 , şuanın t kalınlığındaki malzemeyi geçtikten sonraki şiddeti ise I dir. Şuadaki parçacık sayısı şuanın şiddeti ile orantılı olduğundan (2.18) ifadesi parçacıkların sayısı cinsinden;

$$N = N_0 e^{-n\sigma t} \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada N_0 ; ince levhaya gelen parçacıkların sayısını N ise t kalınlığındaki levhayı geçen parçacıkların sayısını göstermektedir. Eğer $n\sigma t \ll 1$ ise bu durum hem levhanın geometrik olarak çok ince olmasını hem de σ 'nın çok küçük olmasını ifade eder. Buna göre; $e^{-n\sigma t} \ll 1$ ise $e^{-n\sigma t} = (1 - n\sigma t)$ yazılabilir ve (2.19) ifadesi;

$$N = N_0(1 - n\sigma t) \quad (2.20)$$

şeklini alır. Böylece t kalınlığını geçerken herhangi bir işleme uğrayan (ilgilenilen etkileşmeye giren) parçacıkların sayısı N_s için;

$$N_s = N_0 - N = N_0 - N_0(1 - n\sigma t)$$

$$N_s = N_0 n\sigma t \quad (2.21)$$

yazılabilir. Buradan da σ için,

$$\sigma = \frac{N_s}{N_0 n t} \quad (2.22)$$

ifadesi elde edilir. Tesir kesiti diye adlandırılan ve ilgilenilen olayın meydana gelme ihtimaliyetinin bir ölçüsü olan σ 'nın birimi barn'dır ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). σ alan boyutundadır ve ilgilenilen olayın tabiatına göre hedefin birim yüzey alanından küçük veya büyük olabilir.

2.6. Floresans Verim, Auger Olayı ve Coster-Kronig Geçişleri

Bir atomda floresans verim, bir enerji seviyesinde veya alt enerji seviyesinde herhangi bir yolla meydana gelen boşluğun, karakteristik X-ışını yayınlanarak doldurulması olasılığıdır (Grieken and Markowicz 1993). Bir atomdaki elektronlar, elektron yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiyi soğurarak veya yayımlayarak kuantum mekaniği ile izah edilebilen izinli yörüngeler arasında geçişler yapabilirler. Bir spektral seviyeden yayımlanan X-ışını fotonlarının sayısının aynı seviyede oluşturulan boşlukların sayısına oranı floresans verim olarak adlandırılır. Buna göre bir atomun K tabakasında, herhangi bir yolla meydana getirilen bir boşluğun bir karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaline K tabakasına ait ortalama floresans verim denir.

$$\varpi_K = \frac{I_K}{\eta_K} = \frac{\sum n(K)}{\eta_K} = \frac{n(K_\alpha) + n(K_\beta) + \dots}{\eta_K} \quad (2.23)$$

I_K numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının sayısıdır ve K tabakasına geçişlerin toplam sayısı $\sum n(K)$ 'ya eşittir. η_K ise K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır. Bir i tabakası için ortalama floresans verim;

$$\varpi_i = \frac{I_i}{\eta_i} \quad (2.24)$$

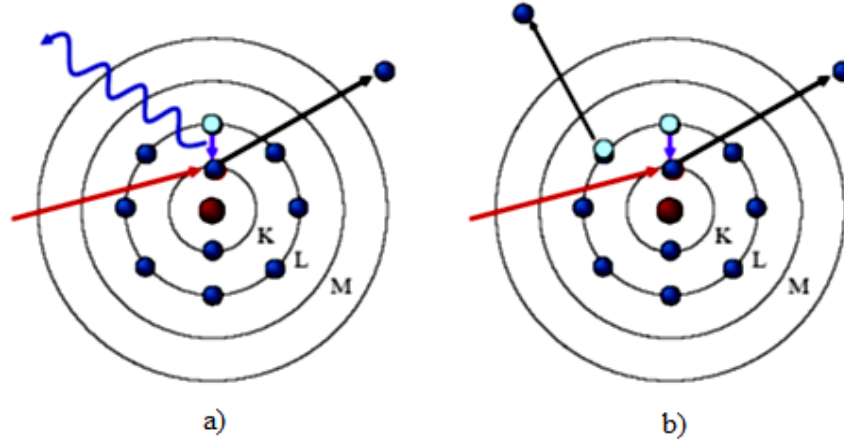
olur. Floresans verim $I_i = \eta_i$ olduğu durumda maksimum olur yani ϖ 'nın maksimum değeri 1'dir. Ortalama floresans verim seviye genişlikleri kullanılarak;

$$\varpi_i = \frac{\Gamma_R(L_i x)}{\Gamma(L_i)} \quad (2.25)$$

şeklinde de yazılabilir. Burada $\Gamma_R(L_i x)$ verilen tabakalar arası geçişlere göre ışımalı seviye genişliği, $\Gamma(L_i)$, L_i seviyesi için toplam seviye genişliğidir.

Coster-Kronig geçişleri eğer enerji seviyesi alt enerji seviyelerine sahipse söz konusudur. Bu geçişler, aynı baş kuantum sayısına sahip alt enerji seviyeleri arasındaki elektron ve boşluk kaymasıdır. K enerji seviyelerinin alt enerji seviyesi bulunmadığından K tabakası floresans verimi hesaplanırken Coster-Kronig geçişlerinin herhangi bir etkisi yoktur.

Bir atomun iç kabuğundaki boşluk oluşumunun üst kabuk elektronu ile doldurulması sonucu serbestleşen enerji her zaman karakteristik X-ışını emisyonu olarak ortaya çıkmaz. Bu enerji dış kabuktan bir elektrona verilerek onun Auger elektronu olarak yayınlanmasını sağlayabilir (Şekil 2.16). Auger elektronu emisyonu nedeniyle X-ışınlarının floresans verimi düşer.



Şekil 2.16. a) Karakteristik X-ışını emisyonu, b) Auger elektron emisyonu

Auger etkisi özellikle atom numarası küçük olan elementler için daha yaygındır, çünkü atomlarının elektronları daha zayıf bağlıdır ve karakteristik ışınları daha kolay soğurulur. K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali;

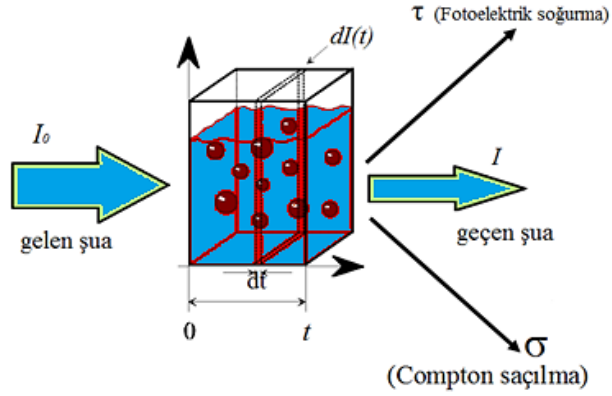
$$a_K = \frac{I_{K(Auger)}}{\eta_K} \quad (2.26)$$

olur. Burada I_K ışımasız geçişlerin sayısı, η_K ise K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır. Floresans verimin maksimum değeri 1 olduğuna göre $(1-\omega)$ değeri Auger elektronu yayımlanması ile doldurulan boşlukların kesrini verir. Buna göre aynı boşluk dağılımı için ω_i i. tabakanın ortalama floresans verimi ve $\bar{a}_i$ ortalama Auger verimi olmak üzere;

$$\omega_i + \bar{a}_i = 1 \quad (2.27)$$

yazılabilir.

2.7. Beer- Lambert yasası ve X-Işını Azaltma Katsayıları



Şekil 2.17. X- ışınlarının azaltılması

Kalınlığı dt olan bir madde üzerine gelen şua maddeyi geçtikten sonra azalacaktır. Bu azalma $-dI_0 = I_{geçen} - I_{gelen} = I - I_0 < 0$ şeklinde gösterilebilir. Burada negatif işaret gelen şua şiddetindeki azalmayı gösterir. dI_0 kendi başına pozitif bir nicelik olup şiddetteki azalmadan dolayı önüne eksi alır. Bu azalma gelen şua şiddeti ve kalınlıkla doğru orantılı olacaktır. Buradaki orantı katsayısını μ (azaltma katsayısı) dersek;

$$dI_0 = \mu I_0 dt \quad (2.28)$$

yazılabilir. Buradan

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_0}{I_0} = - \int_0^t \mu dt \quad (2.29)$$

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.30)$$

bulunur. $I = I_0 e^{-\mu t}$ ifadesi "Beer-Lambert kanunu" olarak bilinir ve bu ifadeden yazacağımız

$$\text{Geçen şiddet} / \text{Gelen şiddet} = I / I_0 = e^{-\mu t} \quad (2.31)$$

ifadesi geçme ihtimalini verir. Numune bir tek saf elementten müteşekkil değilse, numuneyi meydana getiren elementlerin toplam azaltma katsayılarının ağırlıklı ortalaması

$$\mu = \sum_m C_m \mu_m \quad (2.32)$$

ifadesinden bulunabilir. Burada C_m numune içinde m . elementin ağırlık kesri (ağırlık konsantrasyonu), μ_m ise m . elementin azaltma katsayısıdır. Kütle azaltma katsayısı, birim alanda birim kütle başına düşen azaltmayı ya da alınan enerji kesrini verir:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \text{ (cm}^2 \text{ / g)} \quad (2.33)$$

Kütle azaltma katsayısı μ_m kimyasal ve fiziksel durumlardan bağımsız olup elementlerin atomik bir özelliğidir. Sadece dalga boyu (enerji) ve atom numarasının fonksiyonudur. Ayrıca μ / ρ bileşikler, çözeltiler ve karışımlar için muhtevaya ait değerlerden hesap edilebilirler. Bu durumda μ / ρ , bileşiği teşkil eden elemanların azaltma katsayılarının ağırlıklı ortalamalarıdır. Cismin ağırlık kesirleri ($W_1, W_2, \dots$) ise bunlara karşılık $\mu_1 / \rho_1, \mu_2 / \rho_2, \dots$ hesap edilirse toplam kütle azaltma katsayısı,

$$\frac{\mu}{\rho} = W_1(\mu / \rho)_1 + W_2(\mu / \rho)_2 + \dots \quad (2.34)$$

ifadesinden bulunabilir.

X -ışınlarının toplam azaltma katsayıları hesaplanırken gerek fotoelektrik soğurma gerekse saçılma ve çift oluşumdan dolayı şiddetlerindeki azaltmalar dikkate alınmalıdır.

$$\frac{\mu}{\rho} = (\tau / \rho) + (\sigma / \rho) + (\kappa / \rho) \quad (2.35)$$

μ / ρ , toplam azaltma katsayısı; (τ / ρ) , fotoelektrik azaltma katsayısı; (σ / ρ) , saçılma azaltma katsayısı; (κ / ρ) , çift oluşum azaltma katsayısıdır.

Fotoelektrik etkileşim ihtimaliyeti, gelen ışın demetinin enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın bir değerde ise o derecede artmaktadır. O halde bir elementin atomunun verilen bir seviyesinden bir elektronu sökebilmek için gerekli minimum foton enerjisi, o atomun soğurma kıyısı olarak adlandırılır. Her bir atomun çeşitli soğurma kıyıları vardır. Bir atomun K kabuğu için bir, L kabuğu için üç, M kabuğu için beş, N kabuğu için yedi soğurma kıyısı vardır. Her atomun soğurma kıyısı enerjisi, dış yörüngeden iç yörüngeye doğru artmaktadır (Jenkins 1981).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. X-Işını Floresans Yöntemi

Analiz süresinin kısalığı, tahribatsız oluşu, değişik formlarda numune hazırlayabilme kolaylığı, periyodik tablodaki elementlerin hemen-hemen tamamının incelenebilmesine imkân tanınması, yüksek hassasiyet (ppm), ucuz maliyet ve otomasyon kolaylığı gibi avantajlara sahip olan X-ışını floresans (XRF) tekniği, bilim ve teknolojiye yaygın bir kullanım alanına sahiptir. XRF tekniği; atom-molekül, radyasyon ve astrofizik araştırmaları, çevre kirliliği analizleri, eczacılık, kimya ve tıbbi araştırmalar, endüstride kalite kontrol tespiti, arkeolojide çok kıymetli tarihi eserlerin incelenmesi ve yaşlarının belirlenmesi gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

Günümüzde XRF tekniği ile ilgili uygulamalar için pek çok spektrometre geliştirilmiştir. X-ışını spektrometrelerinin temel fonksiyonu karakteristik çizgi şiddetlerini ölçmek ve numuneden gelen çok enerjili şıayı ayırmaktır. Bir spektrometrenin karakteristik çizgileri ayırabilme kabiliyetine spektrometrenin rezolüsyonu (ayırma gücü) denir. Bir spektrometre yeterli rezolüsyona sahip olmanın yanında özellikle eser element analizlerinde istatistik bakımdan önemli ölçümler yapabilmek için temel sayma üzerinde yeterince büyük bir cevap sağlamalıdır. Ayrıca spektrometre ilgilenilen enerji veya dalga boyu bölgesinde ölçüm yapabilme imkânı sunmalıdır. Bu yüzden spektrometre seçiminde rezolüsyon, cevap fonksiyonu (karakteristik pik), temel sayma seviyesi ve enerji veya dalga boyu aralığı faktörleri önemlidir. Bu faktörler birbirinden bağımsız değildir. Mesela rezolüsyonu sabit tutmak mutlak pik şiddetinin düşmesine sebep olur.

XRF spektrometreler çevresel, jeolojik, biyolojik, kimyasal, fiziksel, endüstriyel ve benzeri alanlarla ilgili numunelerin kantitatif (nicel) ve kalitatif (nitel) element analizleri için yaygın olarak kullanılırlar. Bir atom herhangi bir yöntemle uyarıldığında atomun bir iç tabaka elektronu koparılabilir. Atomun temel hale geçişi (de-excitation) sırasında daha dış tabakadaki bir elektron bu iç tabakadaki boşluğu doldurur. İki tabaka arasındaki enerji farkı bir X-ışını fotonu olarak atomdan yayımlanır. Karakteristik piklerin sayısı bir karakteristik X-ışını spektrumu oluşturur. Piklerin enerjileri numunedeki elementlerin enerjilerini (kalitatif analiz), piklerin şiddeti ise elementlerin konsantrasyonlarını (semi-kantitatif yada kantitatif analiz) verir. Tipik bir XRF spektrometre; bir primer radyasyon kaynağı (genellikle bir radyoizotop kaynak veya X-ışını tüpü) ve numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını (sekonder X-ışınları) saymak için kullanılan bir dedektör grubundan oluşur.

3.1.1. Yarı iletken dedektörler

Yarı iletken dedektörlerde, elektron boşluk çiftleri dedektör materyali içinde fotonun doğrudan etkileşimi ile oluşturulur, bu gaz sayacında meydana gelen birincil elektron-iyon çiftlerine benzer. Elektron-iyon çiftlerinin aksine, çıkış sinyali herhangi bir çarpma işlemi yapmadan birincil yüklerin toplanması ile elde edilir. Gaz dedektörüne göre, yarı iletken dedektörler daha yüksek atom numarası (Z) ve yoğunluğa sahiptir. Ayrıca, bir yarı iletken malzeme içinde yük taşıyıcı çifti oluşturmak için gereken ortalama enerji bir kaç elektron-volttur (Si için 3.62 eV ve Ge için 2.96 eV), bu miktar gazlar için yaklaşık 30 eV ve sintilatör fotodedektör sistemi için ise 25 eV olabilir. Bu enerji/yük dönüştürme faktörlerine göre, verilen bir enerji için oluşturulmuş yük taşıyıcıların sayısı yarıiletken dedektörlerde gaz dedektörlerine göre daha yüksektir ve yük taşıyıcıların yoğunluğunun fazla olması X-ışını spektrum piklerinde çok küçük istatistiksel genişlemeye yol açar. Bu nedenle, günümüzde yarıiletken dedektörler X-ışını spektroskopisinde, özellikle enerji rezolüsyonu çok önemli olduğu zaman en çok tercih edilen dedektörlerdir (Beckhoff 2006). Si(Li), Ge(Li) ve HPGe gibi yarıiletken kristal dedektörler uygun şekil ve soğurma şartlarına sahip olmalarından dolayı daha

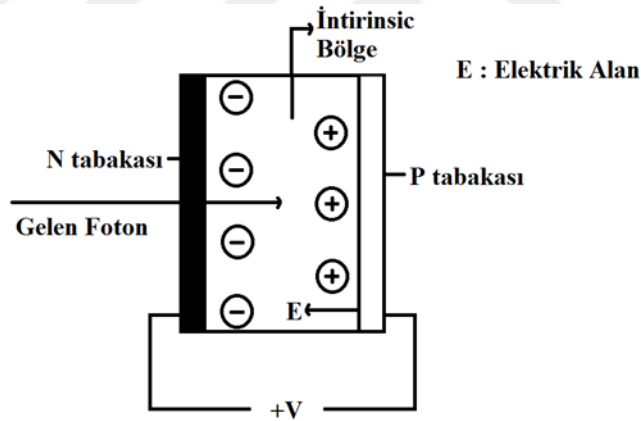
yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında HPGe dedektör kullanılmıştır ve çalışma prensibi bir sonraki bölümde açıklanacaktır.

3.1.2. HPGe dedektörün çalışma prensibi

HPGe dedektörün en önemli iki fiziksel özelliği; kalınlığı ve alanıdır. Soğurma verimliliği dedektör kalınlığı arttıkça artar. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verim ise dedektör alanı arttıkça artar, ancak bu rezolüsyonu azaltır. Dedektöre gelen fotonlar altın elektrot ve ölü tabakayı geçerek deplasyon bölgesinde bulunan Ge atomlarını uyarır. Böylece + ve – iyon çiftleri meydana gelmiş olur. Bu işlem sırasında fotonlar enerjilerinin büyük bir kısmını fotoelektronlara aktarırlar. Bu fotoelektronlar enerjileri bitinceye kadar yolları üzerinde elektron-hole çiftleri oluştururlar. Uygulanan ters beslem (-1500V) nedeniyle meydana gelen elektrik alan elektron-hole çiftlerini toplar. Ters beslem nedeniyle elektronlar n-tipi, boşluklar (holler) p-tipi bölgeye yönelirler. Sonuçta dedektöre gelen foton enerjisi ile orantılı sayıda elektron-hole çifti oluşur. Sayaç maddesinin seçiminde elektron-hole çifti veriminin büyük olması, yani elektron-hol çifti başına düşen enerjinin küçük olması tercih edilir. Aynı fotonun meydana getirdiği + ve – yükler çeşitli etkileşmelerden sonra tekrar birleşebilirler ki bu olaya rekombinasyon denir. Katıhal sayaçlarında sayaç içi bir amplifikasyon olmadığından bu sayaçlarda alçak gürültü ve yüksek kazançlı ön amplifikatöre ihtiyaç vardır. Bu iş için genellikle FET (alan etkili transistör) kullanılmaktadır. FET toplanan yükü akım pulslarına dönüştürmektedir. Dedektör elementi ve dedektör kapasitansındaki sızıntı akımı sistemin gürültüsünün artmasına ve rezolüsyonun düşmesine neden olur.

Sızıntı akımından kaynaklanan gürültü sıvı azot sıcaklığında (-196°C) ihmal edilebilir bir dereceye düşmektedir. Mikrofonik gürültü üretilmesi de rezolüsyon artmasının önemli bir kaynağıdır. FET'in sıvı azot sıcaklığında ve dedektöre yakın tutulması mikrofonikleri azaltmaktadır. Dedektörün sıvı azot içerisinde tutulması katı materyal içindeki termal olarak uyarılmış taşıyıcılardan kaynaklanan elektriksel gürültüyü de minimuma indirir.

HPGe dedektör, yukarıda belirtildiği gibi diyotları arasına uygulanan ters gerilimle çalışır. Radyasyon dedektörün hassas hacminde soğurulduğundan, soğrulan foton enerjisi ile orantılı olarak elektrik sinyaline çevrilir. Üretilen bu elektrik sinyali dedektöre yakın olan ön yükselticiye gelir. Oradan ana yükselticiye ve sonra çok kanallı analizöre ulaşır. Buraya gelen sinyal; elektronik gürültü, yük taşıyıcılarda istatistiksel dalgalanma ve tamamlanmamış yük toplanmasından dolayı genişletilmiş çizgi spektrumunu oluşturur. Temel sayma (background) radyasyonu spektrumun altında kalır. Spektrumda temel sayma bölgesinin çoğu, dedektöre gelen fotonların Compton saçılmasından bazen de dedektörü çevreleyen materyalden kaynaklanır. Kaynağın içindeki radyasyon kirliliği de spektruma olumsuz yönde katkı sağlar. Birçok dedektörde dıştaki aktif olmayan kontak tabakanın güçlü soğurmasından dolayı radyasyon miktarı beklenenin altındadır.



Şekil 3.1. HPGe dedektör kristali ile foton etkileşimi

Enerji rezolüsyonu, pik/Compton oranı, dedeksiyon verimi, pencere kalınlığı, temel sayma (background) seviyesi ve dedektör-kaynak mesafesi radyoaktif kaynaktan gelen radyasyonun spektrumunu etkiler. Yarıiletken dedektörlerin bütün yük taşıyıcılarını durdurmak için sıvı azot sıcaklığında tutulmasına ek olarak, kristalinin de vakuma alınması gerekir. Ön yükselticiler küçük sinyal akımını daha geniş sinyal pulsuna dönüştürmek için ana yükselticiye düşük dirençli (50 ohm) kablolarla bağlanır. Dirençli geri beslemeli (resistive feedback (RFB)) ve optik pulslu geri beslemeli (pulsed optical feedback (POFB)) olmak üzere iki farklı ön yükseltici vardır. RFB ön yükselticiler puls

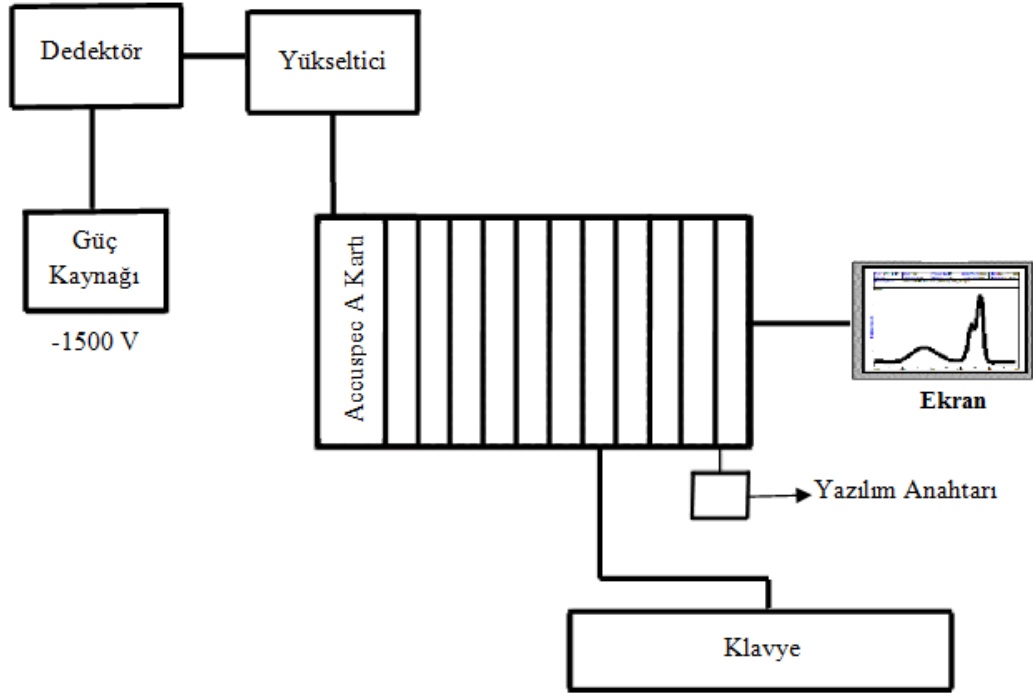
şekillendirme çıkışına sahiptirler ve bu yüzden genel amaçlı dedektörlerde kullanılır. POFB ön yükselticiler ise düşük enerji bölgesindeki yüksek rezolüsyonlu spektrometrelerde kullanılırlar. Bütün POFB ön yükselticilerin ön kısmının (FED ve LED) dedektöre yakın olması ve soğuk tutulması gerekir. Şekil 3.1'de HPGe dedektörün kristaline ulaşan fotonun yarıiletken tabaka ile etkileşimi görülmektedir.

3.1.3. HPGe dedektörün karakteristik özellikleri

Germanyum dedektörün nemden korunması için vakum odasında ve kaçak akımların kabul edilebilir bir seviyede tutulması için de sıvı azot sıcaklığında bulunması gerekir. Dedektör kristali ultra saf germanyum kristalden veya lityum sürüklenmiş germanyum kristalden de olabilir. Ön yükseltici, elektronik gürültüyü önlemek için dedektör kristali yakınlarında yer alır. Coaxial (eş eksenli), planar (düzlemsel) ve well type (kuyu tipi) gibi farklı germanyum dedektör tipleri vardır. Farklı dedektör tiplerinde gama ve X-ışınları için dedektör verimi, enerji aralığı ve enerji rezolüsyonu farklıdır. Coaxial p-tipi germanyum dedektörler gama ışınları için kullanılır ve enerji aralığı 100 keV'den yaklaşık 10 MeV'e kadardır. Bu dedektörler düşük enerjili gama ve X-ışınları için tercih edilmezler. Çünkü yüksek enerjili gama ışınları dedektörün alüminyum penceresiyle dedektörün aktif hacmine geçebilmelidir. X-ışını spektroskopisinde, n-tipi ve planar dedektörler kullanılabilir. Çünkü bu dedektörler ince berilyum pencereden yapılmıştır. Düşük enerjilerde dedektör verimi kesit alanı ve pencere kalınlığının bir fonksiyonu iken, yüksek enerjilerde dedektör veriminin az veya çok olması dedektörün aktif hacmi ile doğrudan bağlantılıdır.

3.1.4. Sayma sistemi

Sayma sistemini oluşturan elemanlar genelde bir sayma sistemi, bir detektör, ön yükseltici, yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, osiloskop ve bir yüksek voltaj kaynağından ibarettir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Sayma sistemi

3.1.5. Yüksek voltaj kaynağı

Meydana gelen yükleri toplamak için dedektör üzerine bir yüksek voltaj uygulanmalıdır. Bir iyi çalışma voltajı genellikle üretici firma tarafından belirlenir ve bu çalışmada kullanılan HPGe dedektöre -1500 V gerilim uygulanmıştır.

3.1.6. Ön yükseltici

Yarıiletken dedektör sistemlerinde genellikle yüke hassas bir ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü azaltmak için, genellikle bir alan-etkili transistör (FET) olan ön yükselticinin girişi de azot kaynama sıcaklığında muhafaza edilir. Ön yükseltici çalışmasını iyileştirmek için FET'in sıcaklığı oda sıcaklığında olan dedektörün dış muhafazasından içeriye biraz ısı sızmasına izin verilerek dedektörden daha sıcak tutulabilir. Ön yükseltici dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür. Bu yükselticiden çıkan pulsların genlikleri veya yükseklikleri dedektörde toplanan yük

miktarı ile orantılı olmalıdır. Eğer fotonun tüm enerjisi detektörde soğurulmuşsa fotonun enerjisiyle orantılı olmalıdır.

3.1.7. Yükseltici

Yükselticinin iki temel görevi vardır:

- ✓ Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt edilme ve sayılma için uygun voltaj seviyelerine yükseltme
- ✓ Puls genliği, pulslar ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sağlayarak işlemi uygun bir forma sokmak.

Modern sistemlerde maksimum çıkış pulsunun genliği 2 V'tan 10 V'a kadar değişir. Çoğu amplifikatör hem bir unipolar çıkış (yani, sinyalin pik kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) hem de bipolar çıkış (yani, sinyal hem pozitif hem de negatif bileşene sahiptir) ile donatılmıştır. En iyi sinyal-gürültü oranını (S/N) elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen “shaping time” sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezülasyon genellikle sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Üstelik daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya da neden olur. Buna göre, eğer sistem 2.000 s'lik sayma hızlarında çalıştırılabilecekse daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

3.1.8. Analog dijital dönüştürücü (ADC)

Analog dijital dönüştürücünün amacı yükselticiden gelen analog pulsun genliğiyle ve dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya dönüştürmektir. Böyle bir işleme de analoğu sayısala dönüştürme işlemi denir. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı analizörün hafızasında toplanır ve sonuçta bu bilgi bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır.

3.1.9. Çok kanallı analizör

Çok kanallı analizör (MCA) sayısal hale getirilmiş pulsu kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Gerçekte, her bir kanal depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsları sayar. Kalibrasyon işlemi ölçüme başlamadan önce standart kaynaklarla yapılmalıdır.

3.2. Numunelerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan saf metaller ve nano ferrit alaşımlar ticari olarak Ege Nanotek Kimya Sanayi Limited Şirketinden edinilmiş olup yüksek saflıkta, nano boyutta ve toz formundadır. Numunelerin nem kapma ihtimali olduğu için her numune çalışma gününde hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin mümkün olduğunca ince olması hedeflenmiştir. Böylece, elde ettiğimiz spektrumda numuneden gelen çoklu saçılma etkileri en aza indirilmiş olmaktadır. Kullanılan her numunenin yaklaşık olarak aynı kütleyle sahip olmasına özen gösterilmiştir. Farklı kütle ve kalınlığa sahip 13 mm çapında numuneler elde etmek için SPECAC manuel hidrolik press makinası yardımı ile 10 ton basınç uygulanmıştır. Tabletlerin kütleleri 10^{-4} gram hassasiyete sahip bir terazi ile tartılmıştır (Çizelge 3.1)

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan numunelerin özellikleri

Numune	Kütle (m)	Boyut	Kalınlık (t, g/cm ²)
Ni	0,4427	40 nm	0,3335
Zn	0,4425	30 nm	0,3333
Zn	0,4088	40 nm	0,3079
Cu	0,4582	40 nm	0,3452
Co	0,4450	40 nm	0,3352
Fe	0,3448	10 µm	0,2597
Cr	0,5422	10 µm	0,4084

Çizelge 3.1. (devam)

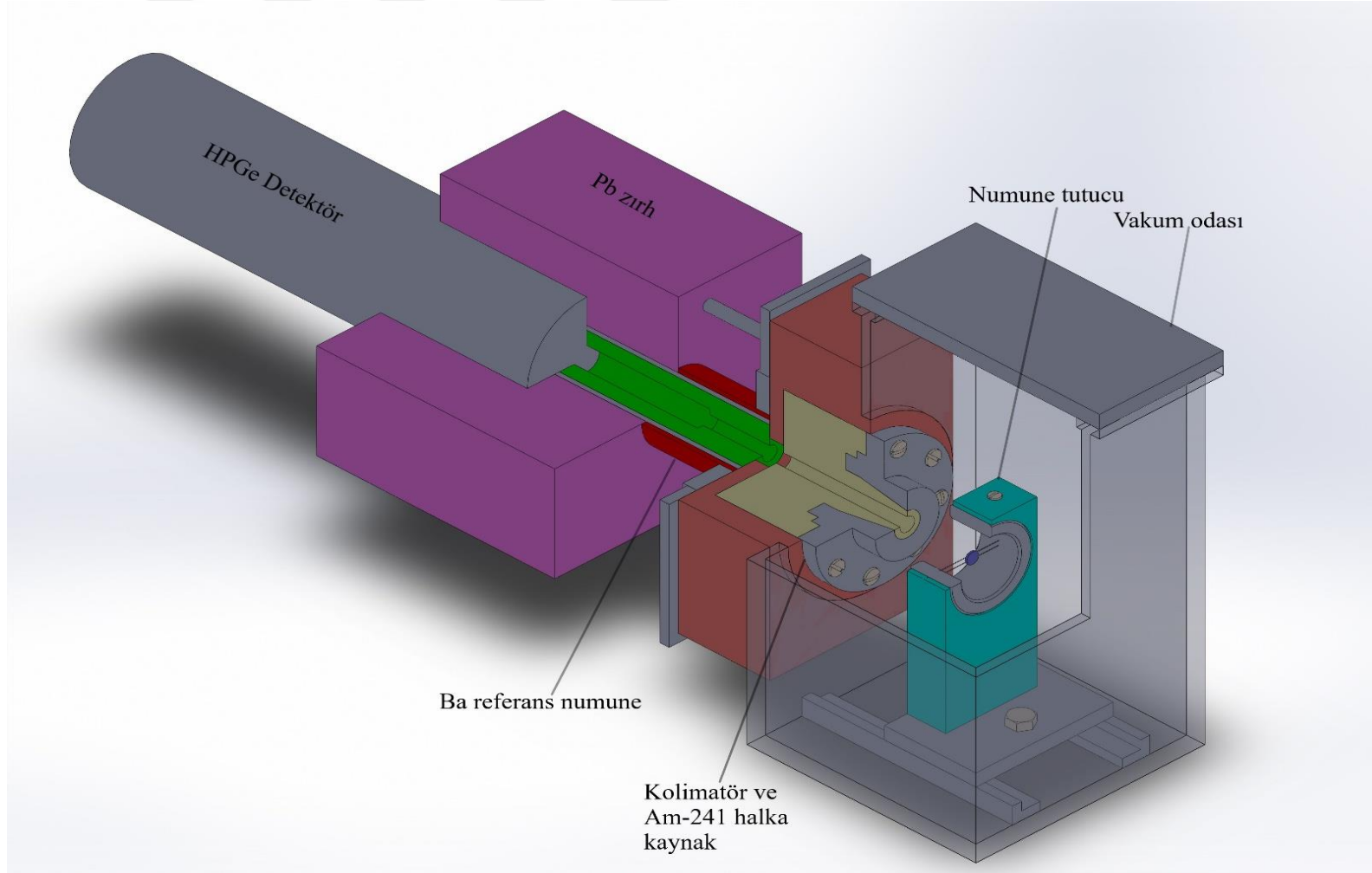
V	0,4881	10 μm	0,3677
Ti	0,4486	10 μm	0,3379
Mn	0,4275	10 μm	0,3220
TiO ₂	0,4171	10 nm	0,3142
Mn ₂ O ₃	0,4359	40 nm	0,3284
ZrO ₂	0,4226	30-50 nm	0,3183
Ge(IV)O	0,5028	10 μm	0,3788
Ga(III)O	0,4284	10 μm	0,3227
ZnFe ₂ O ₄	0,4106	30 nm	0,3093
CuFe ₂ O ₄	0,4328	30 nm	0,3260
NiFe ₂ O ₄	0,4284	30 nm	0,3227
CoFe ₂ O ₄	0,4284	30 nm	0,3227
MnFe ₂ O ₄	0,4294	30 nm	0,3235
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,4320	40 nm	0,3254
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,4285	40 nm	0,3228
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,4326	30 nm	0,3259

3.3. Deney Geometrisi

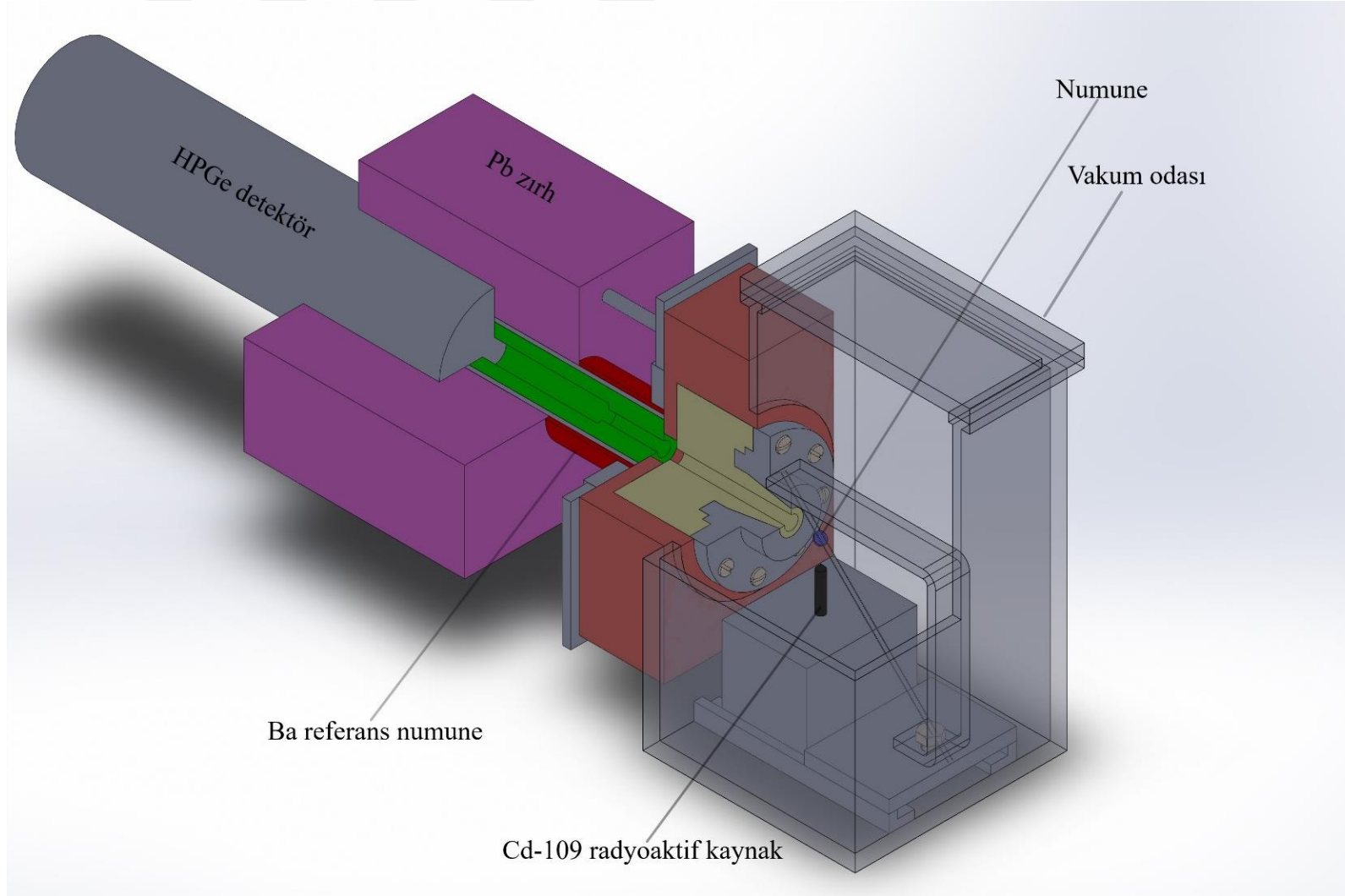
Çalışmanın ilk bölümünde deney geometrisi; HPGe detektör, detektör penceresinin bitişiğine yerleştirilmiş vakuma alınmış alüminyum bir hazne ve içerisinde kurşun kolimatörle çevrelenmiş 3 Ci şiddetinde Am-241 halka kaynak ve kaynaktan 5,5 cm uzakta numune yerleştirmek üzere tasarlanan bir aparattan oluşmaktadır (Şekil 3.3.a). Yüksek saflıkta, ince ve uniform numuneler, 3 Ci şiddetinde radyoaktif halka kaynak ve bu kaynaktan yayımlanan 59.54 keV foton enerjisi kullanılarak uyarılmıştır. Elementlere ve nano ferritlere ait K X-ışını spektrumları 24 saat süreyle iki kez tekrarlamak suretiyle elde edildi. Ayrıca aynı detektör kullanılarak, 40 mCi şiddetinde Cd-109 nokta kaynaktan yayımlanan 22,1 keV'lik fotonlarla uyarılan numunelere ait X-ışını spektrumları ise 48 saat süreyle ölçülerek elde edildi (Şekil 3.3.b). Bütün X-ışını

spektrumlarının net piklerini tespit etmek için çoklu-Gaussian küçük kareler fit metodu kullanılarak Origin 9.0 programı aracılığı ile analiz edildi. İlgili XRF parametreleri ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları verilere uygulanan gerekli düzeltmelerden sonra Gaussian fonksiyonuna fit edilen pik alanlarından faydalanılarak tespit edildi.

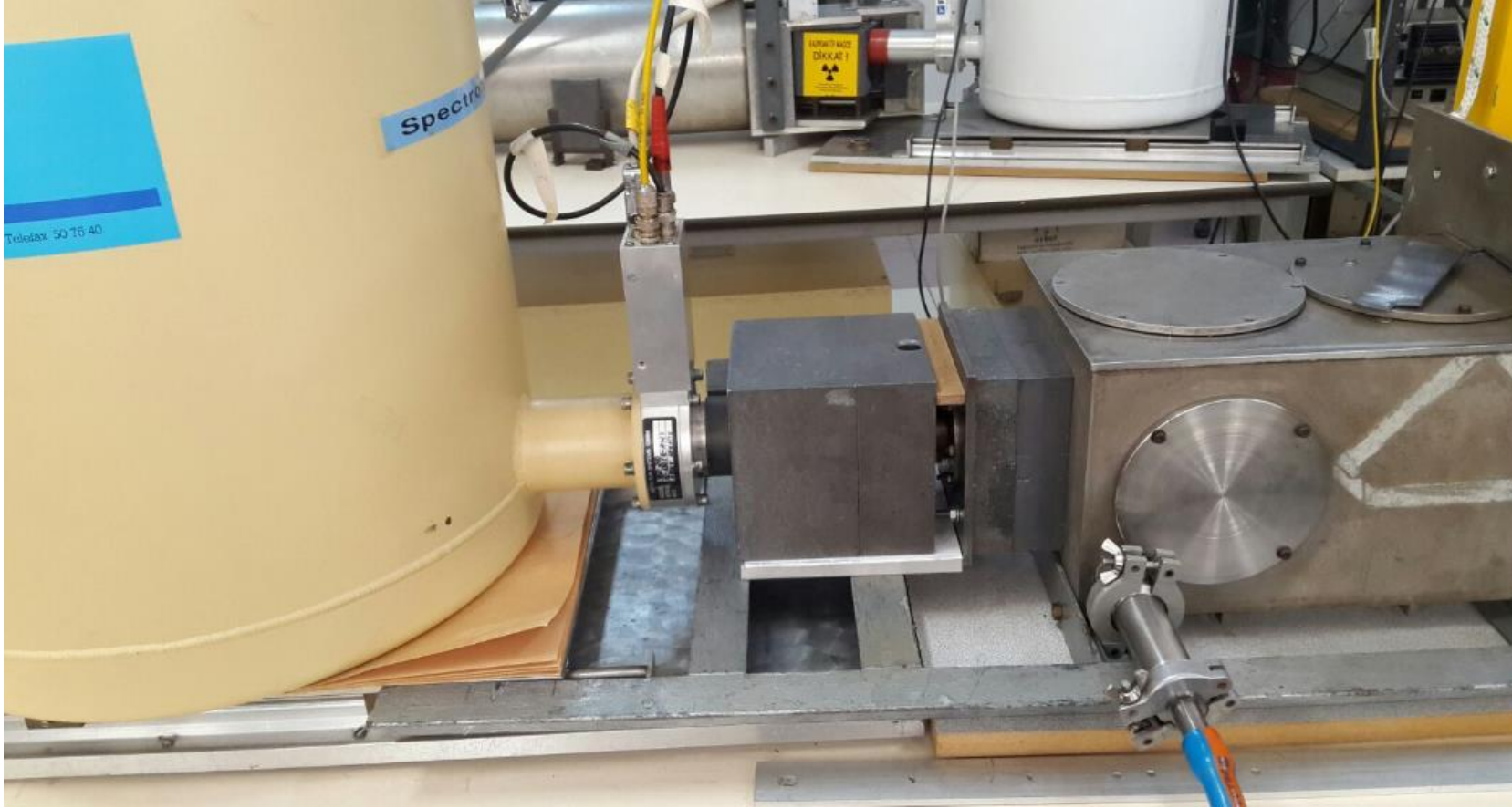




Şekil 3.3.a. Karakteristik K X-ışınlarını Am-241 halka kaynakla ölçmek için kullanılan deney geometrisi



Şekil 3.3.b. Karakteristik K X-ışınlarını Cd-109 nokta kaynakla ölçmek için kullanılan deney geometrisi,



Şekil 3.3.c. Deney geometrisi.

3.4. K X-Işını Tesir Kesitleri ve Şiddet Oranlarının Hesaplanması

K tabakasının fotoiyonizasyonu ile oluşan boşlukların doldurulması sonucu yayımlanan karakteristik K X-ışınları için şiddet, K tabakasına ait atomik parametreler kullanılarak;

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K(E) \omega_K F_{K_i} \quad i = \alpha, \beta \quad (3.1)$$

ifadesinden belirlenebilir. Burada $\sigma_K(E)$; elementin K tabakası için E uyarma enerjisinde X-ışını şiddeti (Scofield, 1973) ve ω_K ; K tabakası floresans verimidir (Hubbell, 1994). F_{K_i} ; K_i X-ışınları için kısmi emisyon hızı olup $K\alpha$ ve $K\beta$ X-ışınları için;

$$F_{K\alpha} = [1 + (I_{K\beta}/I_{K\alpha})]^{-1} \quad F_{K\beta} = [1 + (I_{K\alpha}/I_{K\beta})]^{-1} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilirler. $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri Scofield (1973)'in tablosundan alınmıştır. XRF tekniğinde herhangi bir karakteristik K_i X-ışını çizgi şiddeti deneysel olarak;

$$\sigma_{K_i} = N_{K_i} [I_0 G \varepsilon_{K_i} \beta t]^{-1} \quad (3.3)$$

ifadesi ile belirlenebilir. Burada N_{K_i} ilgilenilen pikin altındaki net sayım, I_0 uyarıcı radyasyonun şiddeti, G geometri faktörü, ε_{K_i} , K_i X-ışını grubu için dedektör verimi, t numunenin kütle kalınlığı (g/cm^2) ve β uyarıcı fotonlar ve yayımlanan K X-ışını fotonları için öz soğurma düzeltme faktörüdür ve aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\beta_{K_i} = \frac{1 - \exp[-(\mu_i/\cos\theta_1 + \mu_e/\cos\theta_2)t]}{(\mu_i/\cos\theta_1 + \mu_e/\cos\theta_2)t} \quad (3.4)$$

Burada μ_i ve μ_e sırasıyla uyarıcı fotonlar ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için kütle soğurma katsayılarıdır (cm^2/g). θ_1 ve θ_2 sırası ile uyarıcı fotonların ve yayınlanan X-ışınlarının çalışılan geometride numune yüzeyinin normali ile yaptıkları açılarıdır ve bu çalışmada $\theta_1=45^\circ$ ve $\theta_2=0^\circ$ dir. μ_i ve μ_e değerleri WinXCOM (Gerward *et al.* 2001) programı kullanılarak hesaplanır. (3.3) ifadesinde yer alan I_0 , G ve ε 'nın ayrı-ayrı ölçülmesi veya hesaplanması oldukça zor ve zaman alıcıdır. Fakat bunların çarpımı olan $I_0G\varepsilon$, ilgili enerji bölgesinde çizgileri olan çeşitli elementlerin K X-ışınlarının şiddetleri ölçülmek suretiyle belirlenebilir. Bu ölçüler asıl ölçülerin alındığı deney geometrisi ve ortam şartları muhafaza edilerek alınmalıdır. (3.3) ifadesinden hareketle;

$$I_0G\varepsilon_{K_i}=N_{K_\alpha}[I_{K_\alpha}\beta t]^{-1} \quad (3.5)$$

yazılabilir. I_{K_β}/I_{K_α} 'ın değerleri (3.5) ifadesinde farklı uyarma enerjileri için kullanılırsa, herhangi bir enerji için $I_0G\varepsilon$ değeri belirlenebilir. Bu değerler uyarma enerjisi E 'nin bir fonksiyonu olarak çizilirse, bu grafikten asıl ölçülerde kullanılan uyarıcı foton enerjisindeki $I_0G\varepsilon$ değeri bulunabilir. Esasen $I_0G\varepsilon$ enerjinin fonksiyonu olarak

$$E_{K_\alpha}^3 \log(I_0G\varepsilon) = A_0 + A_1 \cdot E_{K_\alpha} + A_2 \cdot E_{K_\alpha}^2 + A_3 \cdot E_{K_\alpha}^3 \quad (3.6)$$

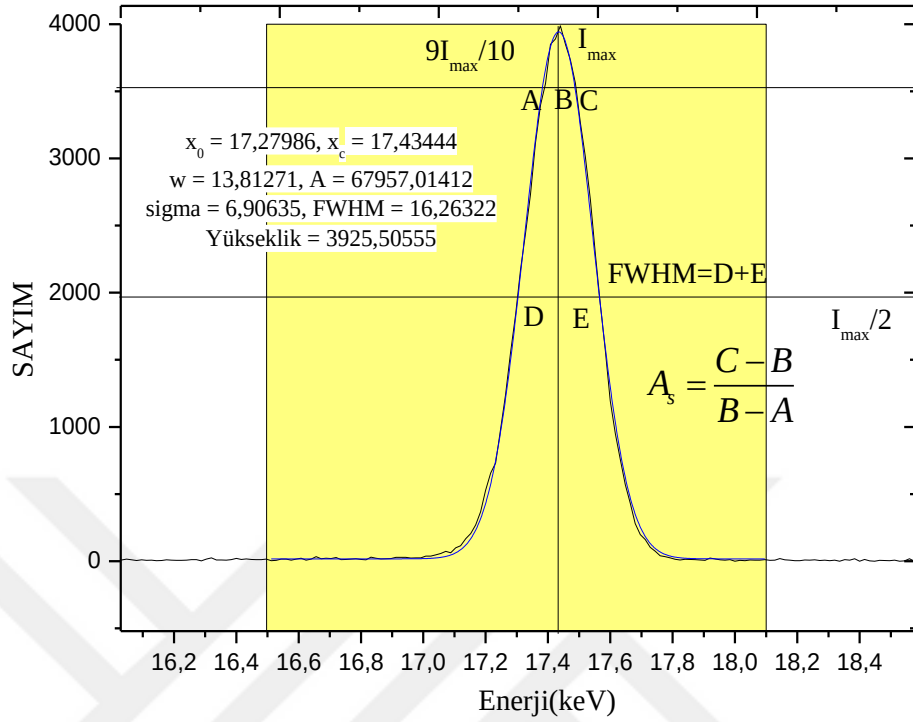
bağıntısına fit edilebilir. İstenilen enerjideki $I_0G\varepsilon$ değeri buradan kolaylıkla elde edilebilir. Burada E_{K_α} K α X-ışını enerjisi A_0 , A_1 , A_2 ve A_3 en küçük kareler metodundan bulunabilecek sabitlerdir. Bu şekilde bulunan fit edilmiş değerlerle deneysel değerler arasındaki fark %2'den küçüktür. Aslında bu farkın önemli bir kısmı K veya K α tepesinin tek enerjili tepe olmamasından, dolayısıyla enerji için hesaplanan ortalama değerlerin enerjiyi tam temsil etmemesinden kaynaklanmaktadır (Demir 2005). Buna göre I_{K_β}/I_{K_α} K X-ışını şiddet oranları için (3.3) ifadesinden hareketle;

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta}}{N_{K\alpha}} \frac{\beta_{K\alpha}}{\beta_{K\beta}} \frac{\varepsilon_{K\alpha}}{\varepsilon_{K\beta}} \quad (3.7)$$

eşitliği yazılabilir. Burada $N_{K\beta}$, $N_{K\alpha}$ ilgili piklerinin altındaki net sayım, $\beta_{K\alpha}$, $\beta_{K\beta}$ numunenin ilgilenilen çizgileri için öz soğurma düzeltme katsayıları ve $\varepsilon_{K\alpha}$, $\varepsilon_{K\beta}$ ilgili K X-ışınları için dedektör verimleridir.

3.5. FWHM, Pik Tepesi Enerjisi ve Asimetri İndeksinin Bulunması

Element radyoaktif kaynak veya başka bir uyarma mekanizması ile uyarılırsa ya da kimyasal çevresi değişirse elektronik yük dağılımı değişebilir. Bu nedenle de foton enerjileri, spektral çizgi genişlikleri, geçiş hızları, seviye ömürleri gibi bazı atomik parametrelerde değişimler meydana gelebilir. Bu değişimlerin neticesinde X-ışını tepelerinde enerji kaymaları, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) ve asimetri indeksi değerlerinde değişimler oluşur. Asimetri indeksi spektrumda gözlenen pikin merkezinden yani şiddetin en fazla olduğu noktadan çizilen bir doğrunun, pik yüksekliğinin 9/10'u olan noktada sağ ve sol tarafında kalan genişliklerin oranlanması ile bulunur. Şekil 3.4'te bir $K\alpha$ pikinin FWHM, pik tepesi enerjisi ve asimetri indeksi gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Asimetri indeksi, pik enerjisi ve FWHM parametrelerinin gösterimi.

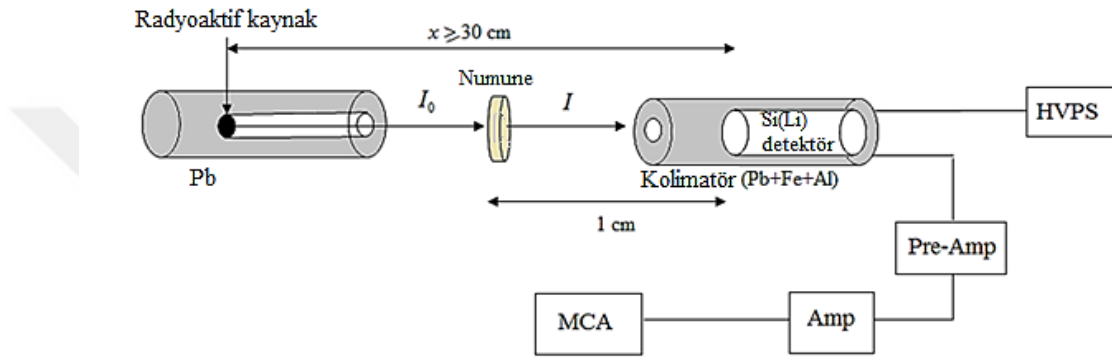
3.6. Radyasyon Soğurma Parametrelerinin Hesaplanması

Çalışmanın ikinci bölümünde 59,54 keV foton enerjili 100 mCi Am-241 radyoaktif kaynak kullanılarak nano-ferrit alaşımların kütle azaltma katsayıları (μ), etkin atom numaraları ve elektron yoğunlukları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, foton transmission değerleri (I / I_0), 5,9 keV’de FWHM’u 160 eV olan bir Si(Li) dedektörle ölçülmüştür. Alaşımların deneysel kütle azaltma katsayıları aşağıdaki denklemle belirlenmiştir

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.8)$$

Burada x numunenin kalınlığı, μ kütle azaltma katsayısı I_0 ve I sırasıyla gelen ve geçen foton şiddetidir. Spektrumlar çok kanallı bir analizör bulunan bilgisayar yazılımı MAESTRO (6.08 sürümü) kullanılarak elde edilmiştir. Bu çalışmadaki deney

geometrisi Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Ölçümler bir saat alınmış olup her numune için 5 kez tekrarlanmıştır. Ölçülen kütle azaltma katsayılarındaki genel hata $\leq 5\%$ olarak tahmin edilmektedir. Bu hata, deneysel değerleri hesaplamak için kullanılan farklı parametrelerin belirsizliklerinin, yani gama ışını piki altındaki alanın değerlendirilmesindeki hatalar, kütle kalınlığı ölçümleri ve sayım istatistiklerinin toplamıdır.



Şekil 3.5. Transmisyon deney geometrisi

Kütle azaltma katsayısının değerleri, kimyasal bileşikler veya homojen karışımlar için aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir:

$$\mu = \sum_i \mu_i = \sum_i N_i \sigma_i \quad (3.9)$$

$$\mu = \sum_i W_i (\mu / \rho)_i \quad (3.10)$$

burada, N_i , i. elementin 1 cm^3 içindeki atomların sayısı, σ_i ise mikroskobik tesir kesitidir (cm^2). W_i , i inci maddenin karışım veya bileşikteki ağırlık yüzdesi, μ_i , azaltma katsayısı, ρ ise yoğunluğudur (Bashter 1997). Alaşımların kütle azaltma katsayısının teorik (μ , cm^2/g) değeri WinXCom bilgisayar programı ile hesaplanmıştır. Bu program, 1 keV ile 1 GeV arasında değişen foton enerjileri için koherent, incoherent,

fotoelektrik soğurma ve çift oluşum için kısmi tesir kesiti değerlerine ulaşmamızı sağlar (Gerward *et al.* 2001).

Alaşımın etkin atom numaraları aşağıdaki pratik formül vasıtasıyla hesaplanmıştır.

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i f_i A_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i}{\sum_j f_j \frac{A_j}{Z_j} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j} \quad (3.11)$$

Burada f_i alaşımı oluşturan her bir elementin mol yüzdesi $\sum_i f_i = 1$, A_i atom ağırlığı, Z_j atom numarası ve $(\mu / \rho)_i$ ise kütle azaltma katsayısıdır.

Ayrıca etkin elektron yoğunluğu denklem (3.12) ile ilişkilendirilir

$$N_e = N_A \frac{n Z_{eff}}{\sum_i n_i A_i} = N_A \frac{Z_{eff}}{\langle A \rangle} \text{ (elektron/g)} \quad (3.12)$$

Burada $\langle A \rangle$ alaşımın ortalama atom ağırlığıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Alaşımların K-X Işını şiddet oranlarının ve XRF Parametrelerinin Bulunması

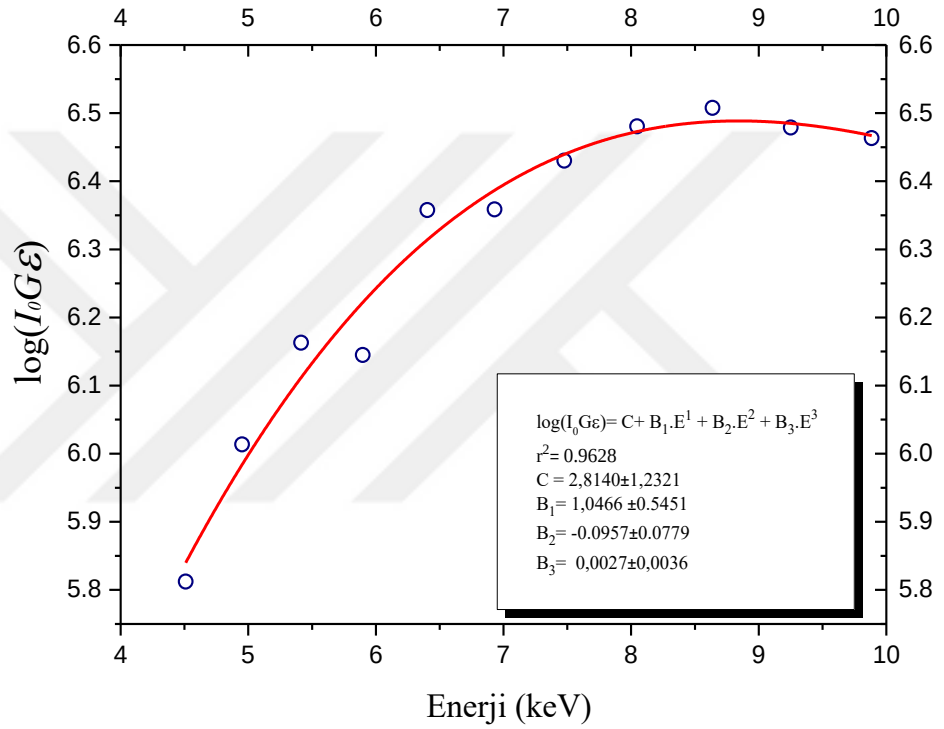
Bu tez çalışmasının ilk bölümünde ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-ferrit alaşımları, 3 Ci şiddetinde Am-241 radyoaktif halka kaynaktan yayımlanan 59,54 keV foton enerjisi ve 40mCi şiddetinde Cd-109 nokta kaynaktan yayımlanan 22,1 keV foton enerjisi kullanılarak uyarıldı ve yayımlanan X-ışınları bir HPGe dedektör yardımı ile dedekte edildi. Bütün X-ışını spektrumlarının net pik alanları Origin 9.0 programı ile belirlenerek herbir alaşım için XRF parametrelerinin ve K X-ışını şiddet oranlarının kimyasal etkiye bağlı değişimi yorumlandı.

Seçilen nano-ferrit alaşımların $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları, pik tepelerindeki enerjiler, enerji kaymaları, yarı maksimumdaki tam genişlik (Full Width Half Maximum (FWHM)) ve asimetri faktörleri tablolar halinde sunulmuştur. Herbir alaşım için alaşım içerisindeki saf metallerle kıyaslamalı olarak K X-ışını spektrumları grafiklerle sunulmuştur.

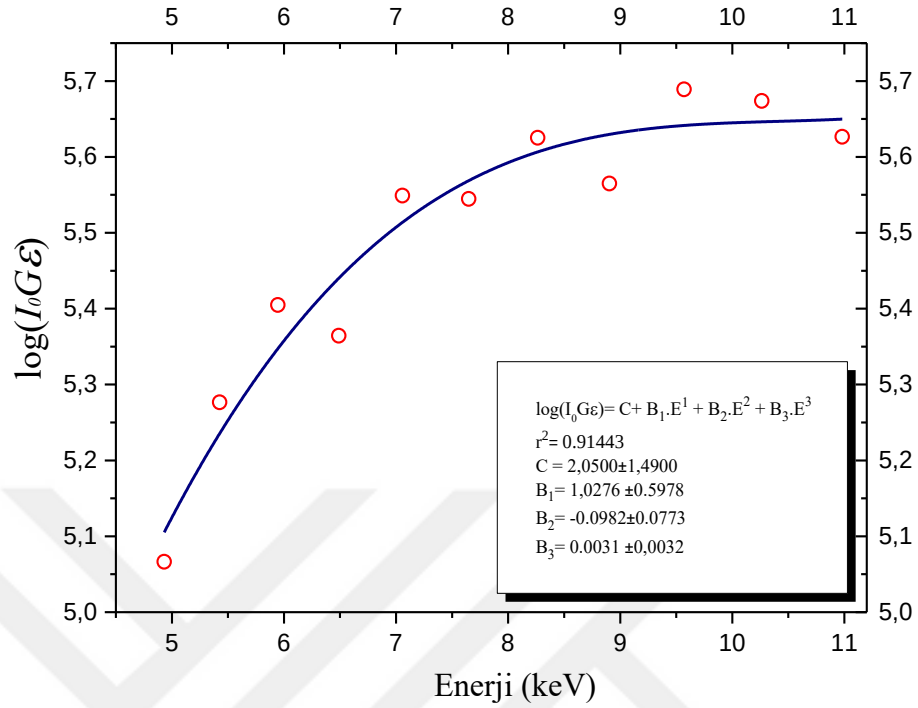
Ayrıca üzerinde çalışılan nano-ferrit alaşımları oluşturan metallerin deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranları kullanılarak, bu metallerin farklı elektron konfigürasyonları için MCDF hesaplamaları sonucu elde edilmiş değerleri ile geçiş metalleri için 3d elektronlarının sayısı (n_{3d}), 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı ($n_{4s,4p}$), saf metale kıyasla 3d elektron sayısındaki değişimler (Dn_{3d}) belirlenmiş ve çizelgeler halinde sunulmuştur. Alaşımı oluşturan metaller için atom numarasına bağlı olarak şiddet oranları ve 3d elektron sayılarında meydana gelen değişimler grafik olarak sunulmuştur.

Şiddet oranlarını belirlemek için Scofield (1973, 1974) ile Hubbell (1994)'in tablolarından ve (3.7) denkleminde yararlanılmıştır. K X-ışını şiddet oranlarını

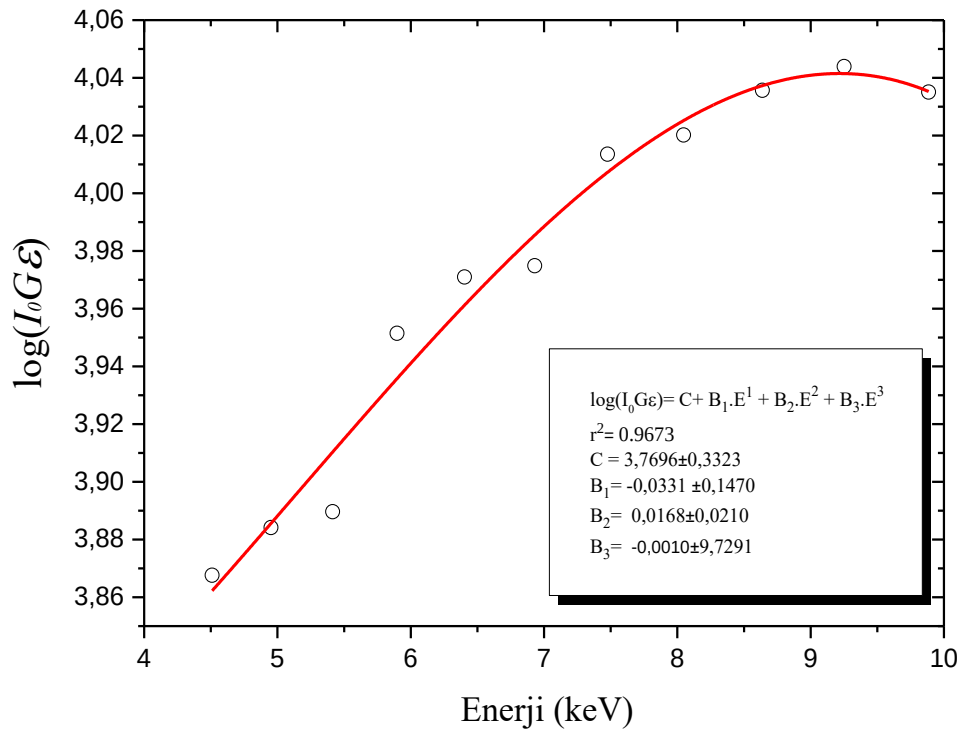
hesaplarken gerekli olan verim faktörünü ($I_0G\varepsilon$) elde etmek için ana ölçülerin alındığı deney geometrisinde aynı deney koşulları muhafaza edilerek ilgili enerji bölgesine düşen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga ve Ge K X-ışınları ölçülmüş ve elde edilen K X-ışını şiddetlerinden faydalanılmıştır. Bu şekilde elde edilen $I_0G\varepsilon$ değerlerinin $K\alpha$ ve $K\beta$ enerjisine karşılık gelen değişimi Şekil 4.1-4.3’de verilmiştir.



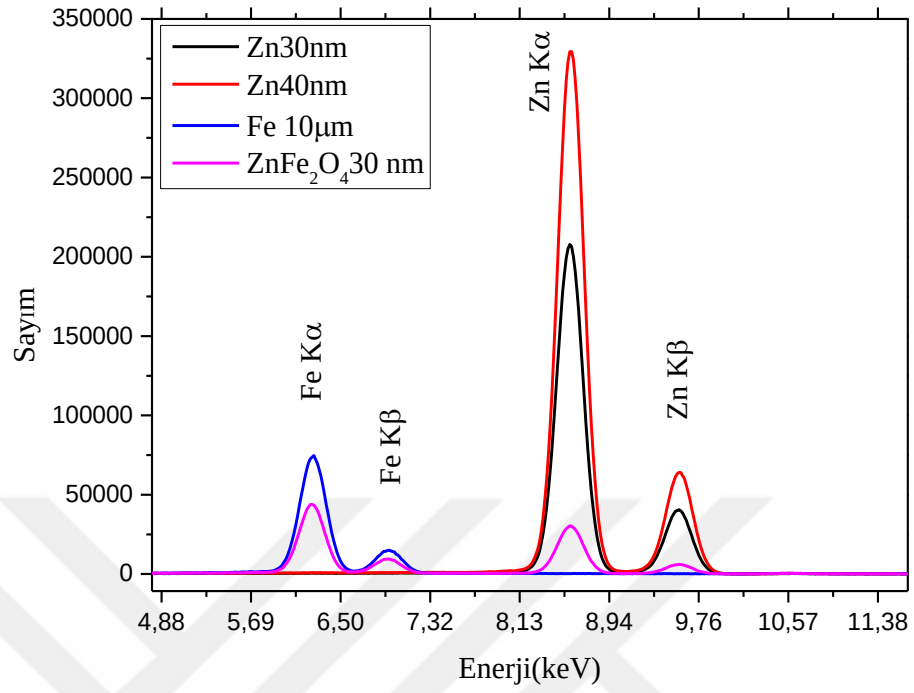
Şekil 4.1. ^{241}Am (3 Ci) radyoaktif kaynak için HPGe dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi



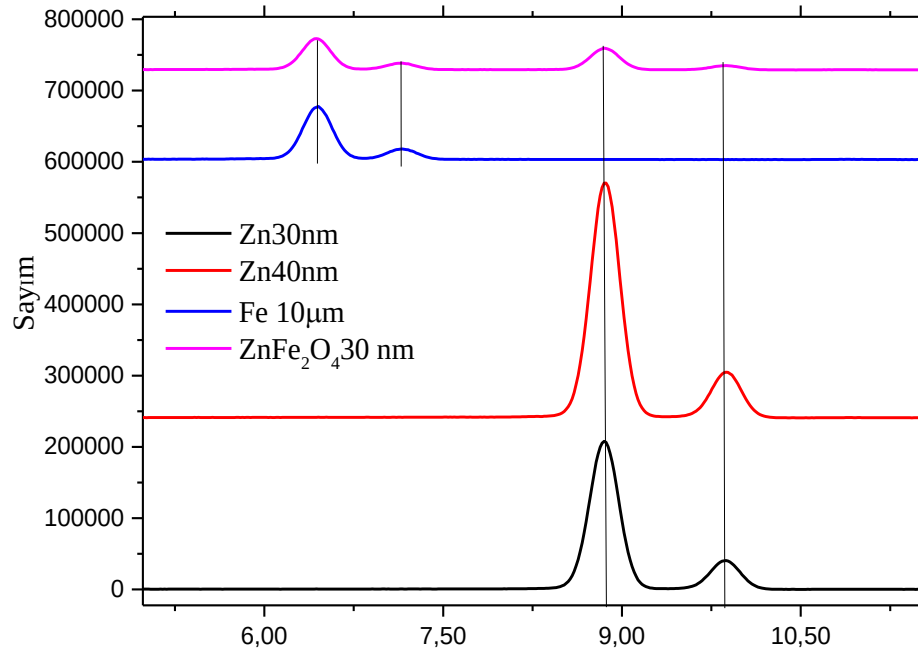
Şekil 4.2. ^{241}Am (3 Ci) radyoaktif kaynak için HPGe dedektör veriminin $E(K\beta)$ enerjisine karşılık gelen değişimi



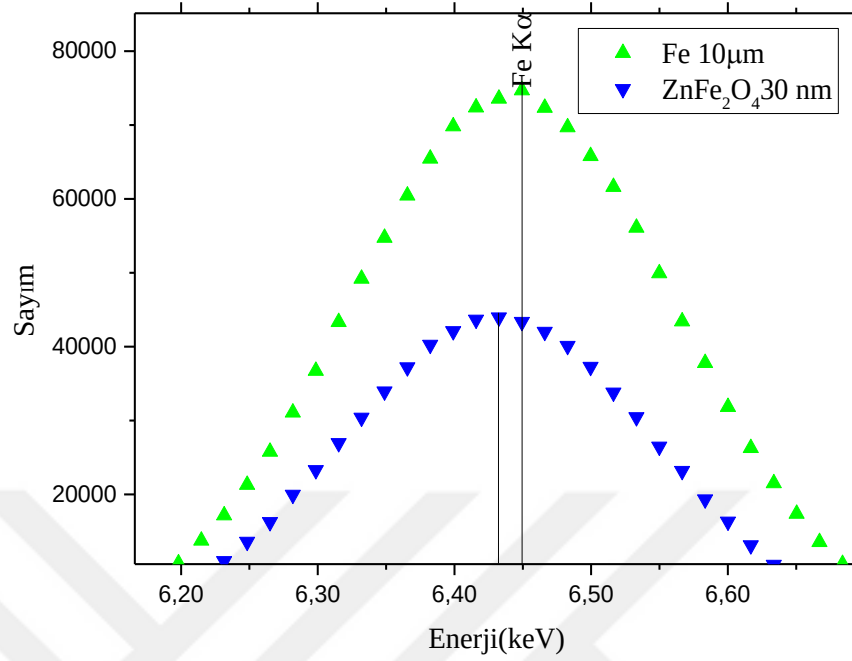
Şekil 4.3. ^{109}Cd (40 mCi) radyoaktif kaynak için HPGe dedektör veriminin $E(K\alpha)$ enerjisine karşılık gelen değişimi



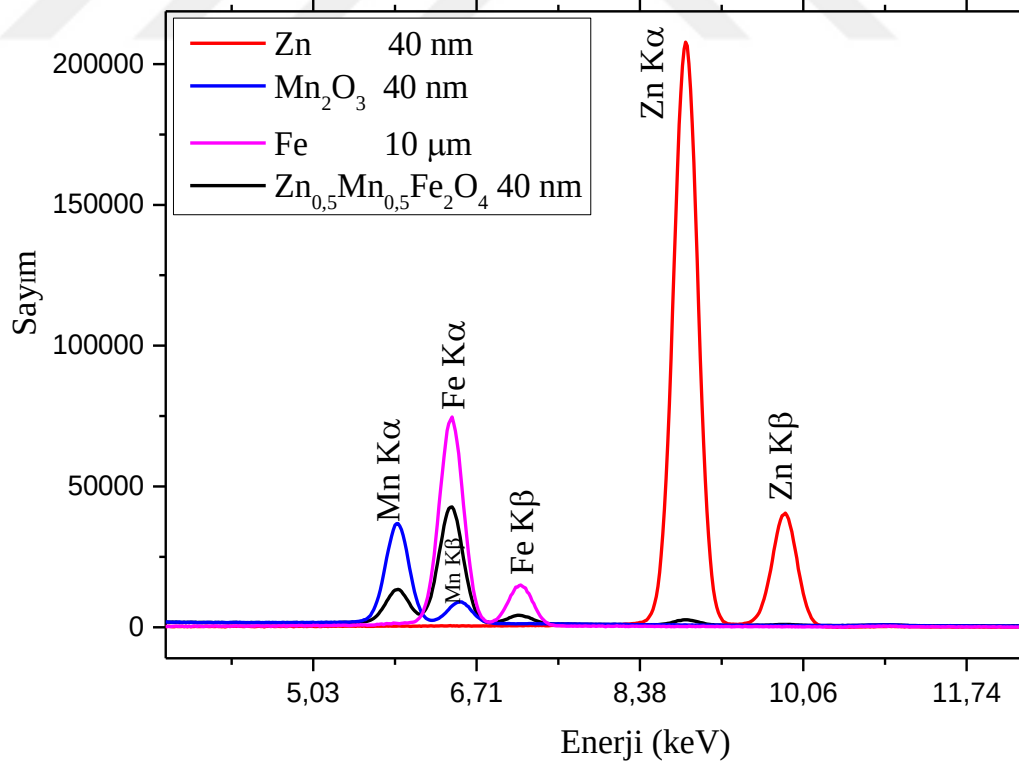
Şekil 4.4. ZnFe₂O₄ alaşımı ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları



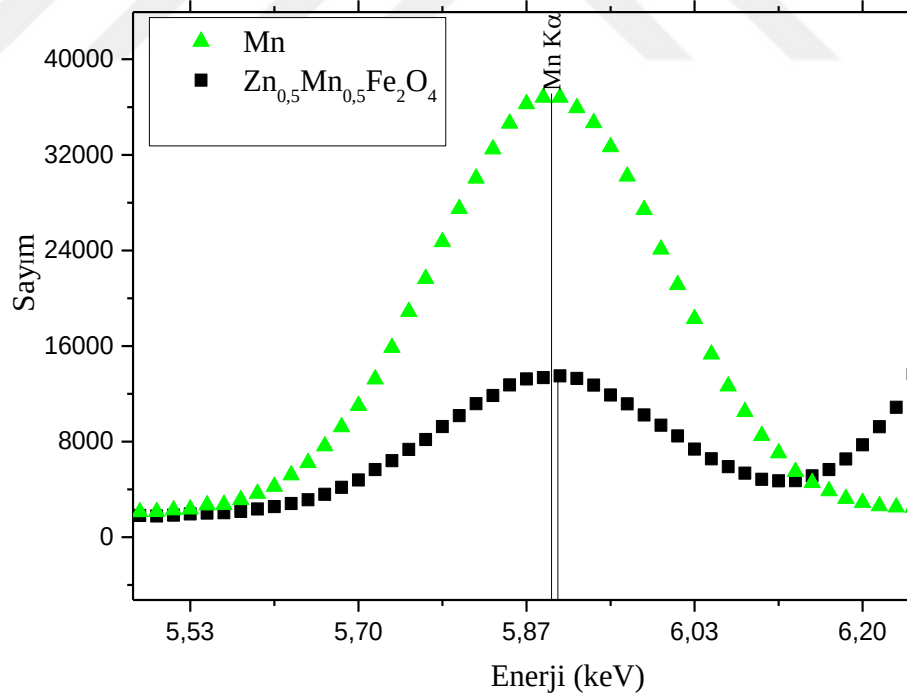
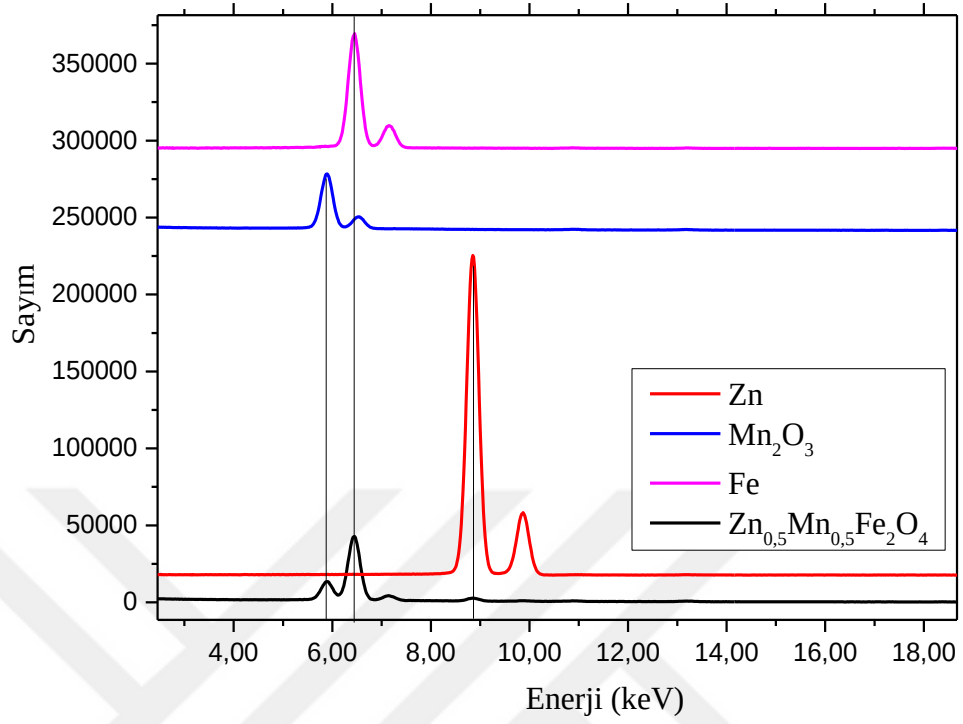
Şekil 4.5. (devam)



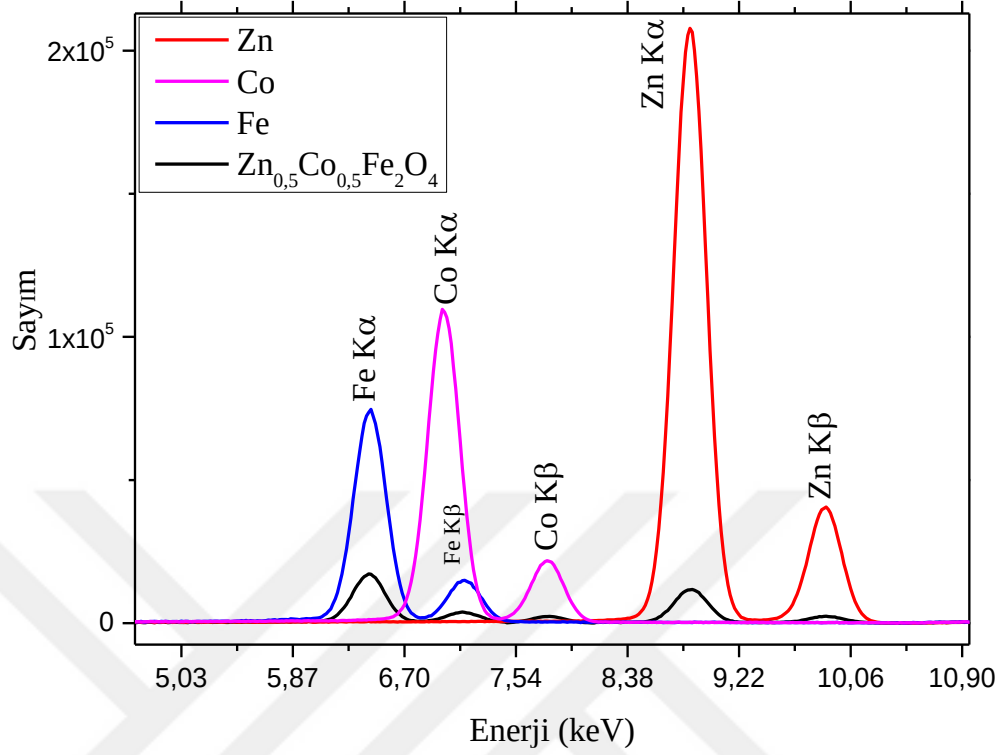
Şekil 4.5. ZnFe₂O₄ alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma



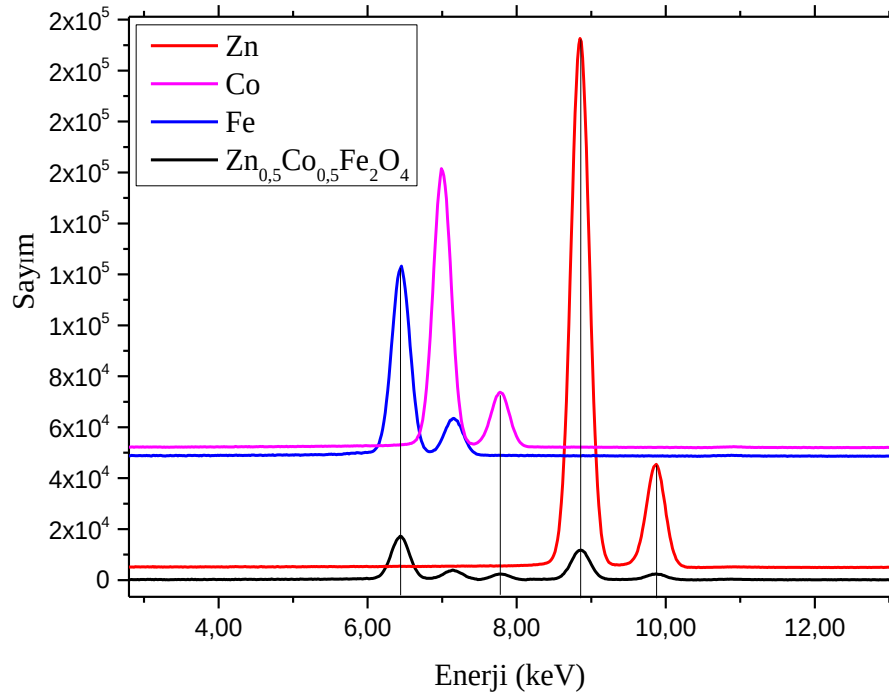
Şekil 4.6. Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ alaşımı ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları



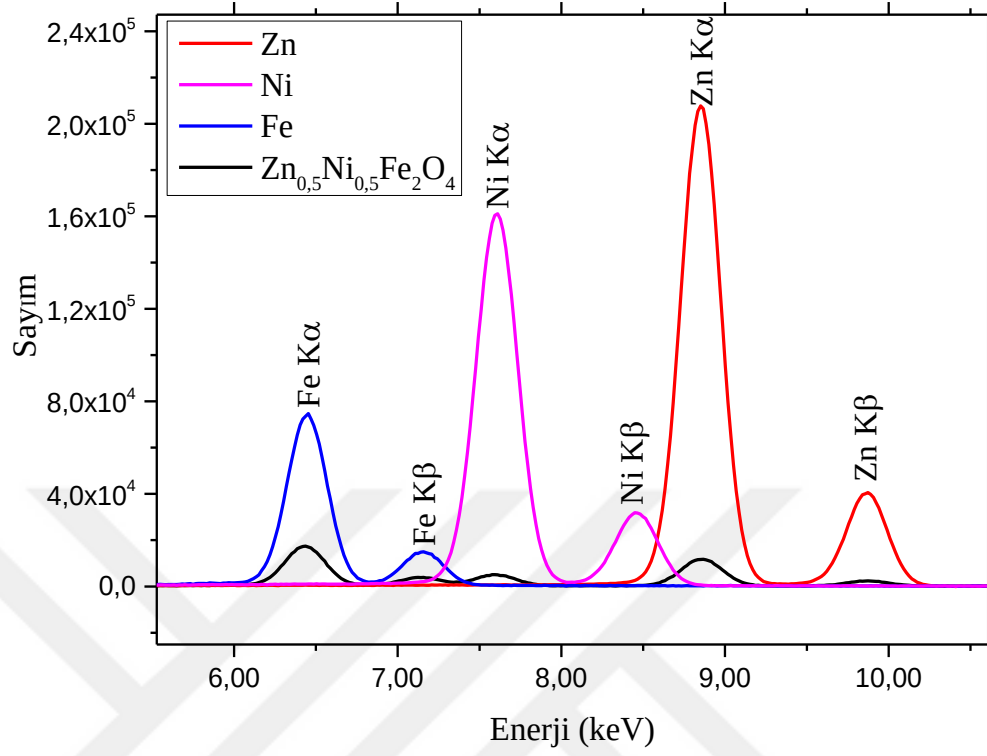
Şekil 4.7. Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma



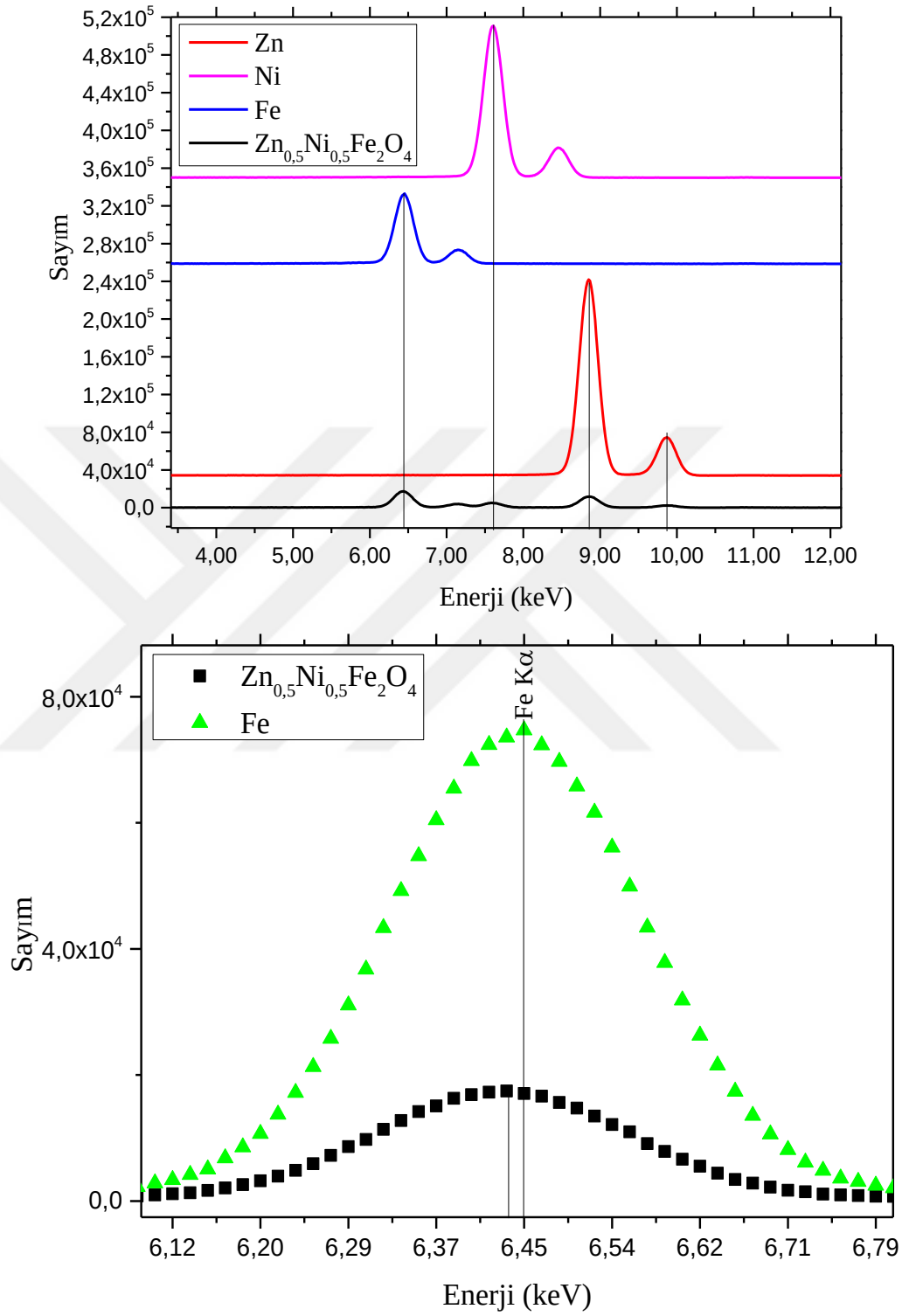
Şekil 4.8. $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları



Şekil 4.9. $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit alaşımını oluşturan metallerin pik tepelerindeki enerji kaymaları



Şekil 4.10. $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları



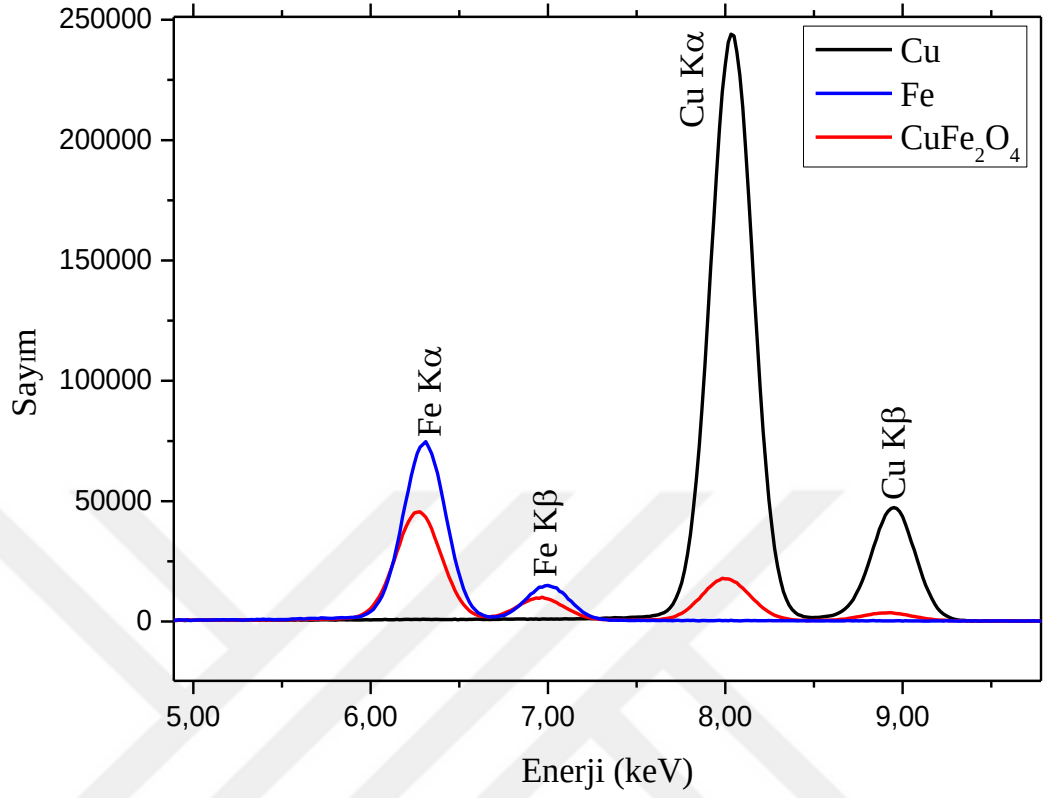
Şekil 4.11. $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaışımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma

Çizelge 4.1. Zn elementi için ferrit alaşımlarında elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) ve asimetri indeksi (A_s) değerleri.

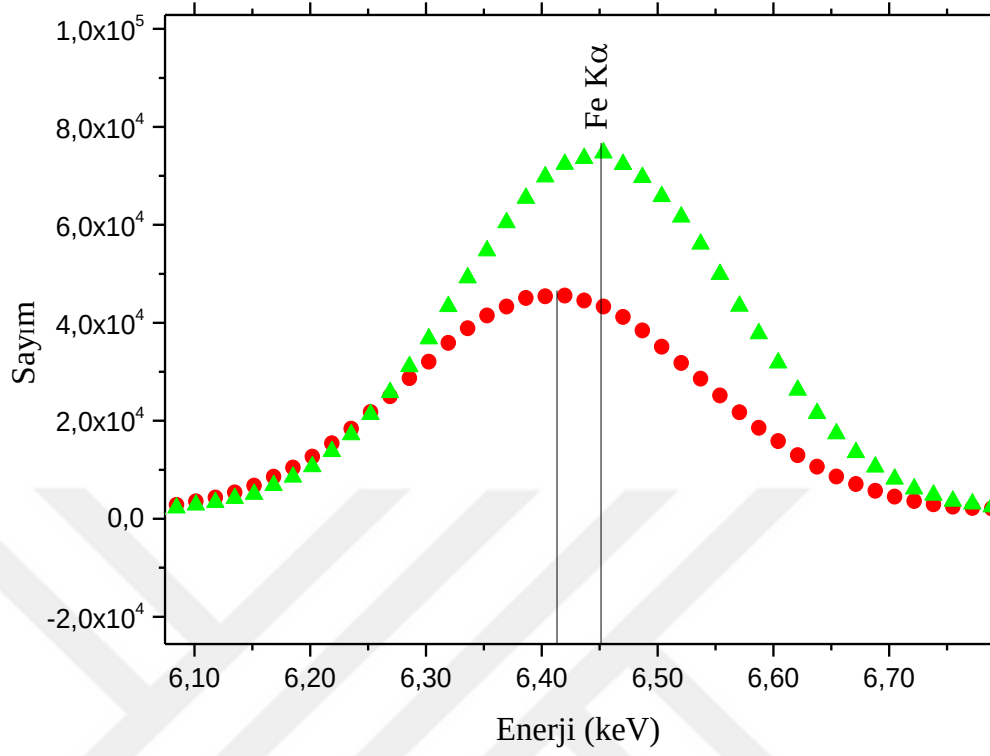
Numune	Zn							
	E (keV)		FWHM (keV)		ΔE (eV)		A_s	
	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
Zn (30 nm)	8,5894	9,5713	0,2899	0,2923	-	-	0,9753	0,9685
Zn (40 nm)	8,5713	9,5747	0,2912	0,2916	-	-	0,9897	1,0102
ZnFe ₂ O ₄	8,5899	9,5773	0,2948	0,2930	4,3265	7,9120	1,0128	1,0023
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,5889	9,5763	0,2891	0,2934	4,9024	7,7215	1,0186	1,0030
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,5988	9,5788	0,3159	0,3089	7,5021	4,1325	1,0249	1,0205
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,5931	9,5734	0,3036	0,3091	7,5140	4,0825	0,9953	1,0000

Çizelge 4.2. Zn ferrit alaşımlarında Zn'nin $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş şiddet oranları).

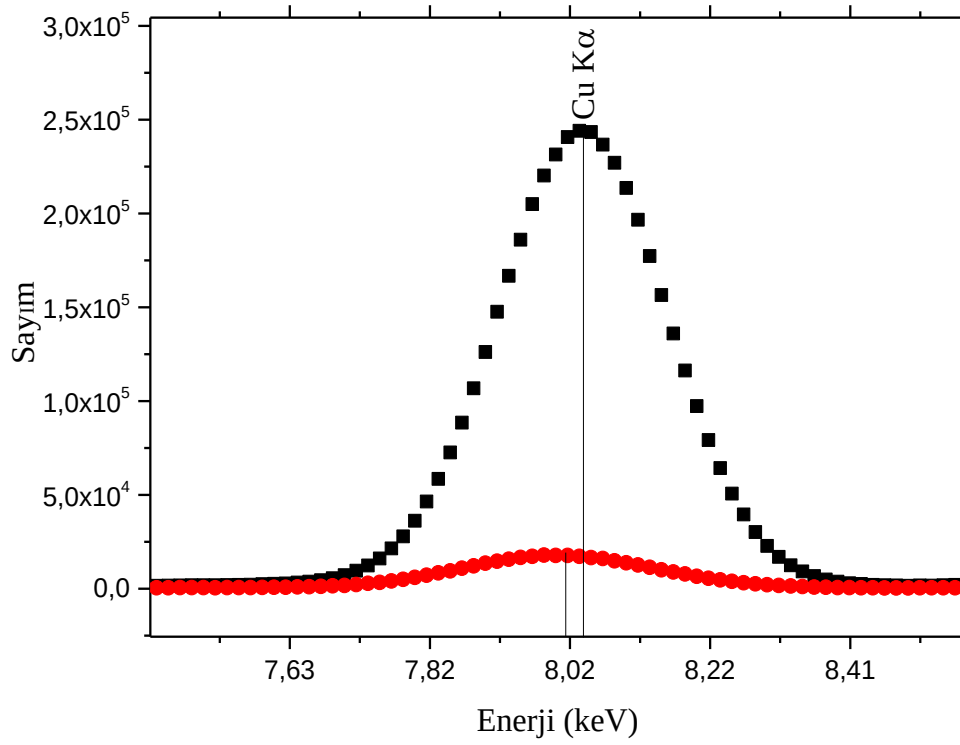
Am-241						
Element veya Alaşım	Zn			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Zn (30 nm)	0,1935	0,1503	1,0000	—	—	—
Zn (40 nm)	0,1920	0,1492	1,0000	—	—	—
ZnFe ₂ O ₄	0,1982	0,1539	1,0239	0,2067	0,1293	0,9885
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1964	0,1526	1,0153	0,2072	0,1307	0,9996
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1971	0,1536	1,0219	0,2135	0,1327	1,0148
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1967	0,1535	1,0212	0,2083	0,1295	0,9900
Fe	—	—	—	0,2090	0,1308	1,0000
Cd-109						
Element veya Alaşım	Zn			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Zn	0,1938	0,1484	1,0000	—	—	—
Zn	0,1924	0,1476	1,0000	—	—	—
ZnFe ₂ O ₄	0,1946	0,1496	1,0080	0,1828	0,1290	0,9915
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1943	0,1486	1,0067	0,1808	0,1287	0,9996
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1931	0,1481	0,9979	0,1833	0,1324	1,0176
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1941	0,1485	1,0006	0,1815	0,1288	0,9900
Fe	—	—	—	0,1824	0,1301	1,0000



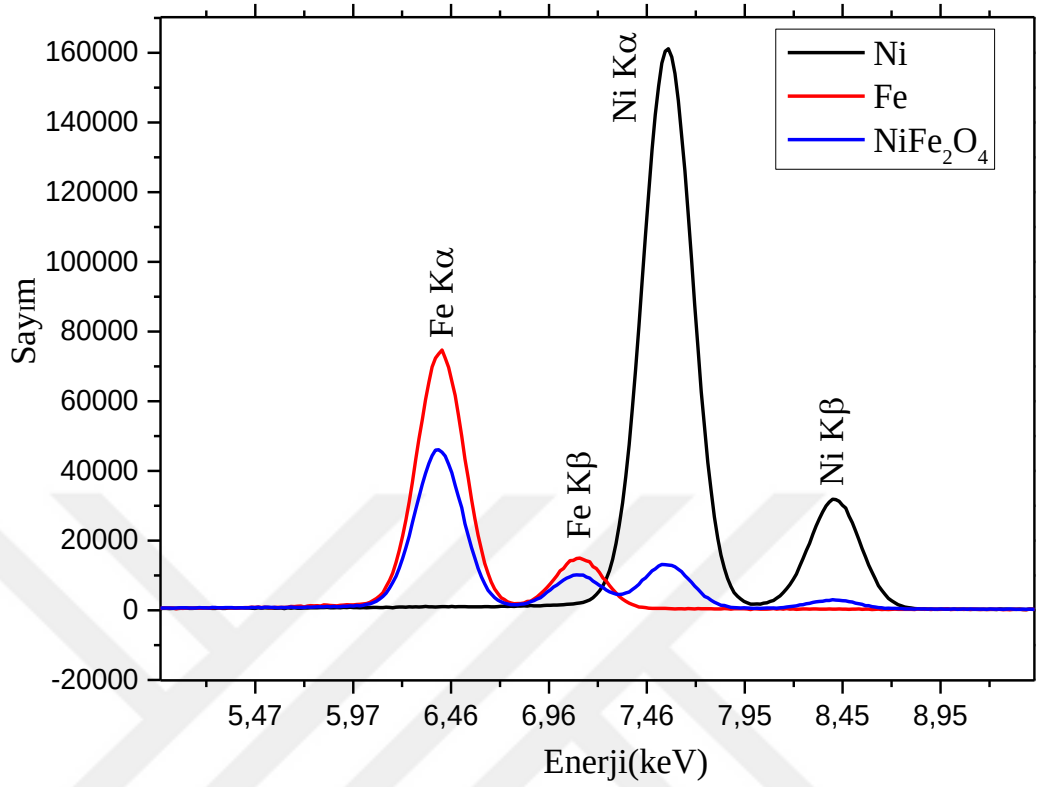
Şekil 4.12. CuFe_2O_4 ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları



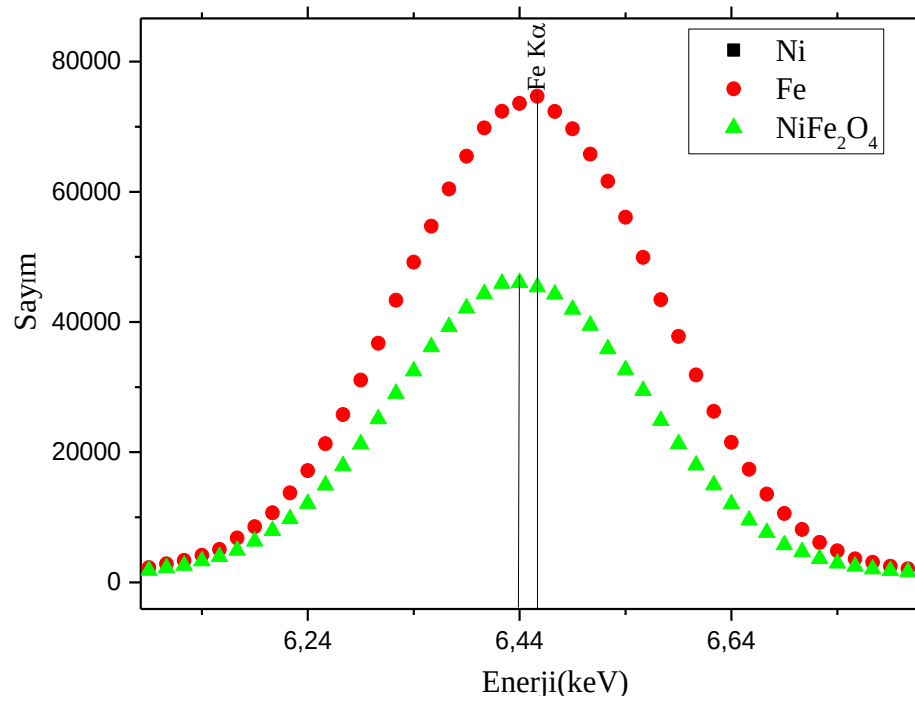
Şekil 4.13. CuFe₂O₄ alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma



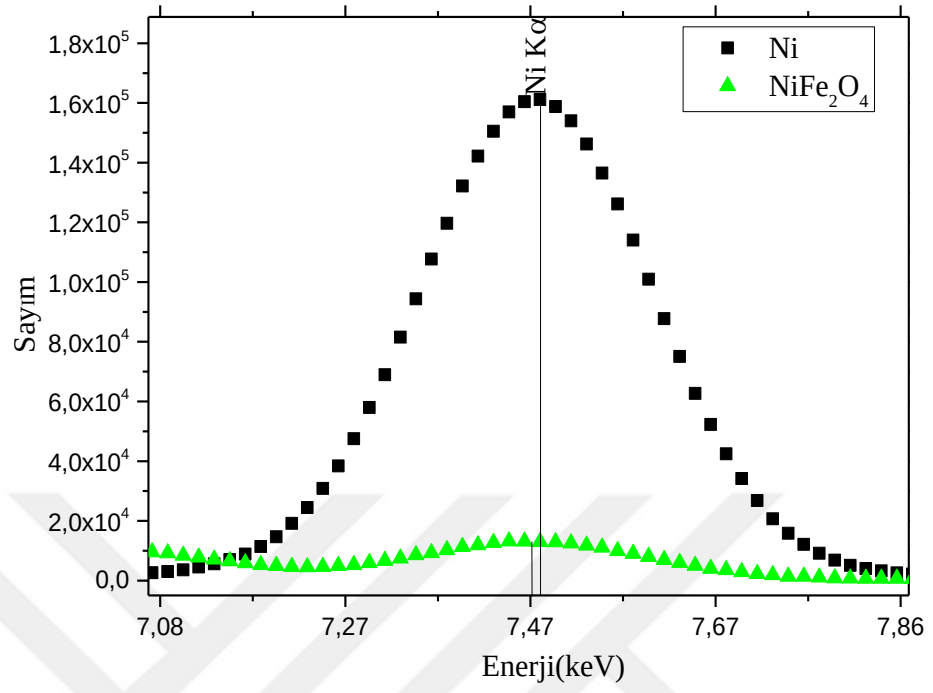
Şekil 4.14. CuFe₂O₄ alaşımında Cu elementi için meydana gelen kimyasal kayma



Şekil 4.15. NiFe₂O₄ ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları



Şekil 4.16. NiFe₂O₄ alaşımında Fe elementi için meydana gelen kimyasal kayma



Şekil 4.17. NiFe₂O₄ alaşımında Ni elementi için meydana gelen kimyasal kayma

Çizelge 4.3.a. CuFe₂O₄ alaşımda Cu için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri

Element veya Alaşım	Cu							
	E (keV)		FWHM (keV)		ΔE (eV)		A_s	
	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
Cu	8,0366	8,9426	0,2887	0,2934	-	-	0,9829	1,0872
CuFe ₂ O ₄	8,0032	8,9105	0,3146	0,3228	-33,3021	-3,6336	0,9915	0,9903

Çizelge 4.3.b. CuFe₂O₄ alaşımı için elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş şiddet oranları)

Am-241						
Element veya Alaşım	Cu			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Cu	0,1976	0,1390	1,0000	-	-	-
CuFe ₂ O ₄	0,1930	0,1385	0,9928	0,2172	0,1358	1,0382
Fe	-	-	-	0,2090	0,1308	1,0000

Çizelge 4.3.b. (devam)

Cd-109						
Element veya	Cu			Fe		
Alaşım	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Cu	0,1895	0,1385	1,0000	-	-	-
CuFe ₂ O ₄	0,1845	0,1370	0,9894	0,1841	0,1312	1,0085
Fe	-	-	-	0,1824	0,1301	1,0000

Çizelge 4.3.c. CuFe₂O₄ alaşımında 3d elektron sayıları ve rölatif değişimleri

	Cu			Fe			CuFe ₂ O			
Element veya	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	Tn_{3d}	Tn_{3d}^*	$Tn_{4s,4p}$	$Tn_{4s,4p}^*$
Alaşım	Am-241									
Cu	8,2469	1,7531	—	—	—	—	—	—	—	—
CuFe ₂ O ₄	8,4002	0,5998	0,1533	5,8832	3,1168	-1,4532	6,7222	7,6399	2,2777	1,3600
Fe	—	—	—	7,3364	1,6636	—	—	—	—	—
	Cd-109									
Cu	8,4002	1,5998	—	—	—	—	—	—	—	—
CuFe ₂ O ₄	8,8877	0,1123	0,4875	7,1609	1,8391	-0,5342	7,7365	7,9301	1,2634	1,0697
Fe	—	—	—	7,6952	1,3048	—	—	—	—	—

n_{3d} : Alaşımı oluşturan metaller için K X-ışını şiddet oranları kullanılarak belirlenen 3d elektron sayıları.

$n_{4s,4p}$: Alaşımı oluşturan metaller için 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

Dn_{3d} : İlgili metalin alaşımdaki 3d elektron sayısının saf halindeki ile kıyaslandığında 3d elektron sayısındaki değişim.

Tn_{3d} : Alaşımdaki 3d elektronlarının toplam sayısı.

Tn_{3d}^* : Saf metaller için elde edilen 3d elektron sayılarının ağırlıklı toplamından, alaşım için elde edilen toplam 3d elektronu sayısı.

$Tn_{4s,4p}$: Alaşımdaki 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

$Tn_{4s,4p}^*$: Saf metaller için elde edilen 4s, 4p elektron sayılarının ağırlıklı toplamından, alaşım için elde edilen toplam 4s, 4p elektronu sayısı.

Çizelge 4.4.a. NiFe₂O₄ ve Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe₂O₄ alaşımlarında Ni için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki maksimum genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri

Element veya Alaşım	Ni							
	E (keV)		FWHM (keV)		ΔE (eV)		A_s	
	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
Ni	7,4873	8,3267	0,2882	0,2976	-	-	0,9103	1,0144
NiFe ₂ O ₄	7,4767	8,3177	0,2990	0,2929	-10,6587	-8,9551	0,9970	1,0136
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	7,4715	8,3172	0,3037	0,2985	-15,8364	-9,5214	0,9944	1,0140

Çizelge 4.4.b. NiFe₂O₄ ve Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe₂O₄ alaşımlarında elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş şiddet oranları)

Am-241						
Element veya Alaşım	Ni			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Ni	0,1949	0,1346	1,0000	-	-	-
NiFe ₂ O ₄	0,1983	0,1396	1,0372	0,2087	0,1303	0,9961
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1968	0,1371	1,0124	0,2083	0,1295	0,9900
Fe	-	-	-	0,2090	0,1308	1,0000

Çizelge 4.4.b. (devam)

Cd-109						
Element veya Alaşım	Ni			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Ni	0,1900	0,1348	1,0000	-	-	-
NiFe ₂ O ₄	0,1930	0,1365	1,0126	0,1815	0,1290	0,9915
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1912	0,1356	1,0059	0,1812	0,1287	0,9892
Fe	-	-	-	0,1824	0,1301	1,0000

Çizelge 4.4.c. NiFe₂O₄ ve Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe₂O₄ alaşımlarında 3d elektron sayıları ve rölatif değişimleri

Element veya Alaşım	Ni			Fe			NiFe ₂ O ₄			
	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	Tn_{3d}	Tn_{3d}^*	$Tn_{4s,4p}$	$Tn_{4s,4p}^*$
Am-241										
Ni	9,0377	0,9623	—	—	—	—	—	—	—	—
NiFe ₂ O ₄	7,3561	2,6439	-1,6817	7,5914	1,4085	0,2550	7,5129	7,9035	1,8203	1,4298
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,3101	1,8949	-0,7272	8,0236	0,9763	0,6872	—	—	—	—
Fe	—	—	—	7,3364	1,6636	—	—	—	—	—
Cd-109										
Ni	8,8364	1,1636	—	—	—	—	—	—	—	—
NiFe ₂ O ₄	8,3121	1,6879	-0,5243	8,3175	0,6825	0,6223	8,3157	8,0756	1,0175	1,2577
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,6426	1,3574	-0,1938	8,5025	0,4975	0,8073	—	—	—	—
Fe	—	—	—	7,6952	1,3048	—	—	—	—	—

n_{3d} : Alaşımı oluşturan metaller için K X-ışını şiddet oranları kullanılarak belirlenen 3d elektron sayıları.

$n_{4s,4p}$: Alaşımı oluşturan metaller için 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

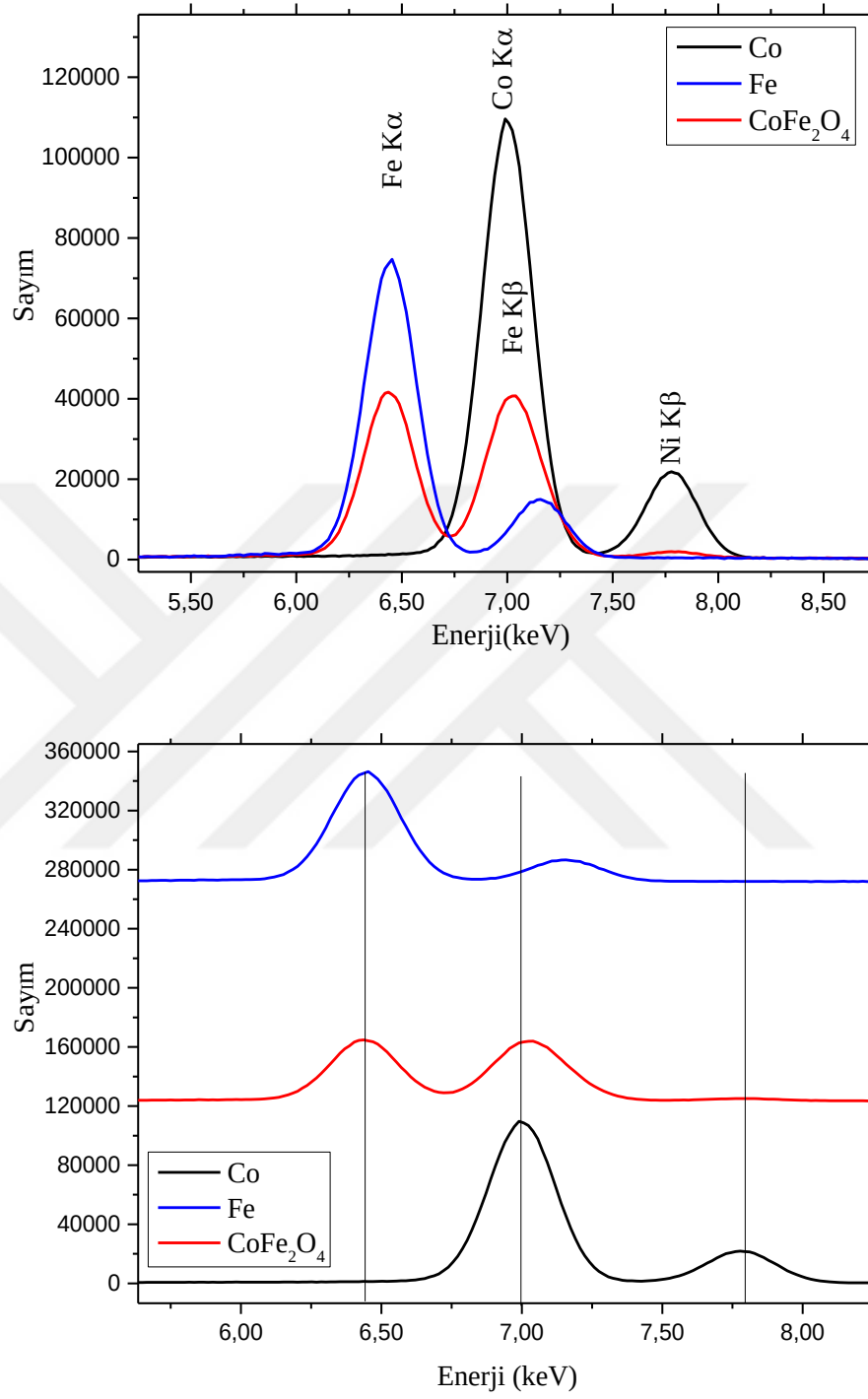
Dn_{3d} : İlgili metalin alaşımdaki 3d elektron sayısının saf halindeki ile kıyaslandığında 3d elektron sayısındaki değişim.

Tn_{3d} : Alaşımdaki 3d elektronlarının toplam sayısı.

Tn_{3d}^* : Saf metaller için elde edilen 3d elektron sayılarının ağırlıklı toplamından, alaşım için elde edilen toplam 3d elektronu sayısı.

$Tn_{4s,4p}$: Alaşımdaki 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

$Tn_{4s,4p}^*$: Saf metaller için elde edilen 4s, 4p elektron sayılarının ağırlıklı toplamından, alaşım için elde edilen toplam 4s, 4p elektronu sayısı.



Şekil 4.18. CoFe₂O₄ ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları

Çizelge 4.5.a. CoFe₂O₄ ve Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ ferrit alaşımlarında Co için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki maksimum genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri

Element veya Alaşım	Co							
	E (keV)		FWHM (keV)		ΔE (eV)		A_s	
	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
Co	6,9601	7,7329	0,2830	0,2829	-	-	1,0106	0,9896
CoFe ₂ O ₄	6,9885	7,7368	0,3061	0,3004	10,6587	3,9551	0,9847	0,9865
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	6,9789	7,7339	0,3008	0,3010	18,8210	1,2340	0,9952	0,9898

Çizelge 4.5.b. CoFe₂O₄ ve Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ ferrit alaşımlarında elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş şiddet oranları)

Am-241						
Element veya Alaşım	Co			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Co	0,2030	0,1331	1,0000	-	-	-
CoFe ₂ O ₄	0,1995	0,1328	0,9979	0,2190	0,1361	1,0406
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1982	0,1323	0,9942	0,2135	0,1327	1,0148
Fe	-	-	-	0,2090	0,1308	1,0000

Çizelge 4.4.b. (devam)

Cd-109						
Element veya Alaşım	Co			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Co	0,1909	0,1337	1,0000	-	-	-
CoFe ₂ O ₄	0,1887	0,1319	0,9884	0,1860	0,1318	1,0130
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1874	0,1310	0,9798	0,1869	0,1324	1,0176
Fe	-	-	-	0,1824	0,1301	1,0000

Çizelge 4.5.c. CoFe₂O₄ alaşımında 3d elektron sayıları ve rölatif değişimleri

Element veya Alaşım	Co			Fe			CoFe ₂ O ₄			
	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}	Tn_{3d}	Tn_{3d}^*	$Tn_{4s,4p}$	$Tn_{4s,4p}^*$
	Am-241									
Co	7,8039	1,1961	—	—	—	—	—	—	—	—
CoFe ₂ O ₄	7,9201	1,0799	0,1161	5,8535	3,1465	-1,4830	6,6098	7,3623	2,3900	1,6376
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,1228	0,8772	0,7088	7,5427	1,1573	-0,2063	—	—	—	—
Fe	—	—	—	7,3364	1,6636	—	—	—	—	—
	Cd-109									
Co	7,5843	1,4157	—	—	—	—	—	—	—	—
CoFe ₂ O ₄	8,2934	0,7066	0,7091	6,9068	2,0932	-0,7884	7,1193	7,6582	1,6310	1,3417
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,7046	0,2954	1,1203	6,6788	2,3212	-1,0164	—	—	—	—
Fe	—	—	—	7,6952	1,3048	—	—	—	—	—

n_{3d} : Alaşımı oluşturan metaller için K X-ışını şiddet oranları kullanılarak belirlenen 3d elektron sayıları.

$n_{4s,4p}$: Alaşımı oluşturan metaller için 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

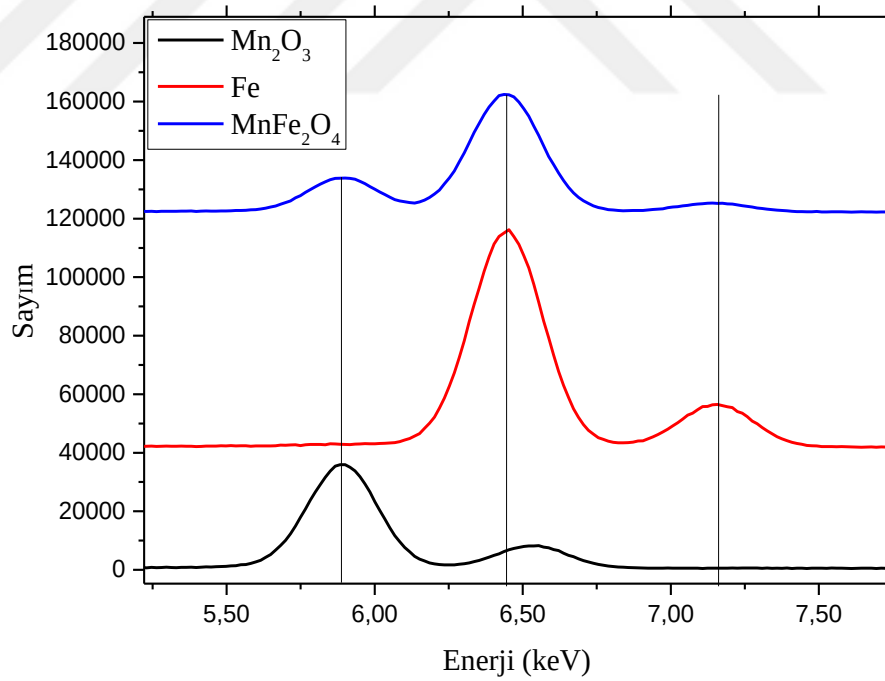
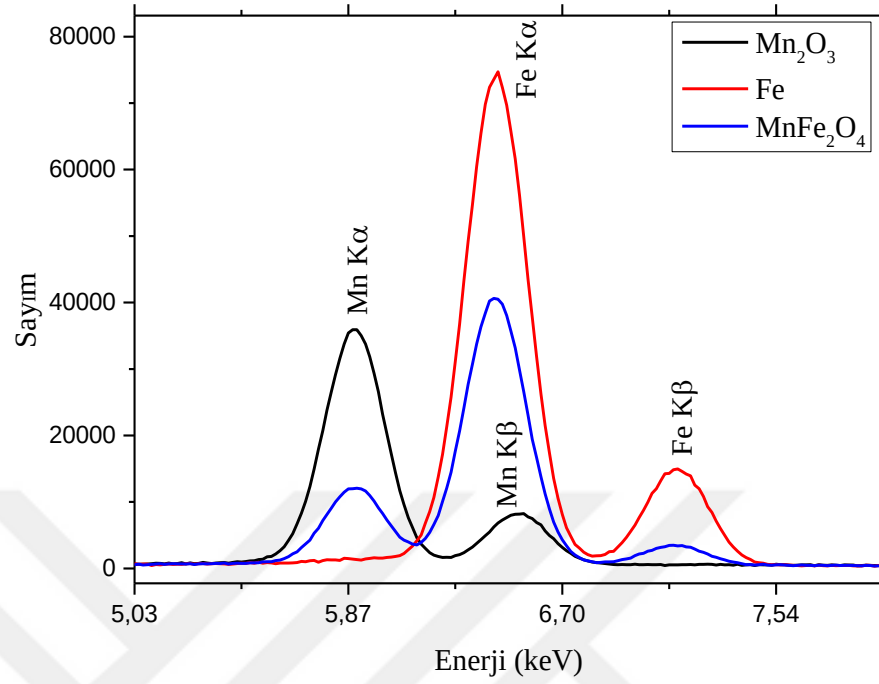
Dn_{3d} : İlgili metalin alaşımdaki 3d elektron sayısının saf halindeki ile kıyaslandığında 3d elektron sayısındaki değişim.

Tn_{3d} : Alaşımdaki 3d elektronlarının toplam sayısı.

Tn_{3d}^* : Saf metaller için elde edilen 3d elektron sayılarının ağırlıklı toplamından, alaşım için elde edilen toplam 3d elektronu sayısı.

$Tn_{4s,4p}$: Alaşımdaki 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

$Tn_{4s,4p}^*$: Saf metaller için elde edilen 4s, 4p elektron sayılarının ağırlıklı toplamından, alaşım için elde edilen toplam 4s, 4p elektronu sayısı.



Şekil 4.19. MnFe_2O_4 ferrit ve alaşımı oluşturan saf metaller için elde edilen K X-ışını spektrumları

Çizelge 4.6.a. MnFe₂O₄ ve Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ ferrit alaşımlarında alaşımında Mn için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki maksimum genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri

Element veya Alaşım	Mn							
	E (keV)		FWHM (keV)		ΔE (eV)		A_s	
	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
Mn (10 μ m)	5,8420	6,4759	0,2794	0,2916	-	-	0,9981	0,9926
Mn ₂ O ₃ (30 nm)	5,8551	6,4902	0,2890	0,2822	-	-	1,0132	0,9935
MnFe ₂ O ₄	5,8587	-	0,2836	-	16,2147	-	0,9885	-
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	5,8611	-	0,2818	-	19,1369	-	1,0111	-

Çizelge 4.6.b. MnFe₂O₄ ve Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş şiddet oranları)

Am-241						
Element veya Alaşım	Mn			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Mn (30 nm)	0,2156	0,1300	1,0000	-	-	-
Mn ₂ O ₃ (30 nm)	0,2196	0,1308	1,0059	-	-	-
MnFe ₂ O ₄	0,2219	0,1322	1,0168	0,1998	0,1297	0,9919
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,2175	0,1304	1,0026	0,2072	0,1307	0,9996
Fe	-	-	-	0,2090	0,1308	1,0000

Çizelge 4.6.b. (devam)

Cd-109						
Element veya Alaşım	Mn			Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Mn (30 nm)	0,1769	0,1296	1,0000	-	-	-
Mn ₂ O ₃ (30 nm)	0,1762	0,1291	0,9961	-	-	-
MnFe ₂ O ₄	0,1809	0,1313	1,0170	0,1762	0,1290	0,9915
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,1793	0,1305	1,0108	0,1754	0,1287	0,9996
Fe	-	-	-	0,1824	0,1301	0,9892

Çizelge 4.7.a. Fe elementi için nano-ferrit alaşımlarında elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki maksimum genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri

Element veya Alaşım	Fe							
	E (keV)		FWHM (keV)		ΔE (eV)		A_s	
	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha$	$K\beta$
Fe	6,4461	7,1526	0,2741	0,2915	-	-	1,0155	0,9654
MnFe ₂ O ₄	6,4421	7,1417	0,2747	0,2867	-4,0211	-0,0109	1,0163	0,9762
CoFe ₂ O ₄	6,4398	-	0,2842	-	-6,3012	-	1,0201	-
NiFe ₂ O ₄	6,4367	7,1523	0,2815	0,2977	-9,4321	-3,1450	0,9884	0,9878
CuFe ₂ O ₄	6,4116	7,1135	0,3011	0,3140	-30,5032	-39,1258	1,0171	1,0039
ZnFe ₂ O ₄	6,4360	7,1427	0,2744	0,2853	-4,3265	-7,9120	1,0174	1,0182
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	6,4417	7,1430	0,2746	0,2958	-4,9024	-7,7215	1,0286	1,0030
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	6,4379	7,1418	0,2816	0,2926	-7,7595	-4,7633	1,0249	1,0305
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	6,4320	7,1396	0,3014	0,3134	-14,120	-13,0235	0,9953	1,0000

Çizelge 4.7.b. Fe elementi için ferrit alaşımlarda elde edilen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları ($N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş şiddet oranları)

Element veya Alaşım	Fe		
	$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$
Fe	0,2090	0,1308	1,0000
MnFe ₂ O ₄	0,1998	0,1297	0,9919
CoFe ₂ O ₄	0,2190	0,1361	1,0406
NiFe ₂ O ₄	0,2087	0,1303	0,9961
CuFe ₂ O ₄	0,2172	0,1358	1,0382
ZnFe ₂ O ₄	0,2067	0,1293	0,9887
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,2072	0,1307	0,9996
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,2135	0,1327	1,0148
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,2083	0,1295	0,9900

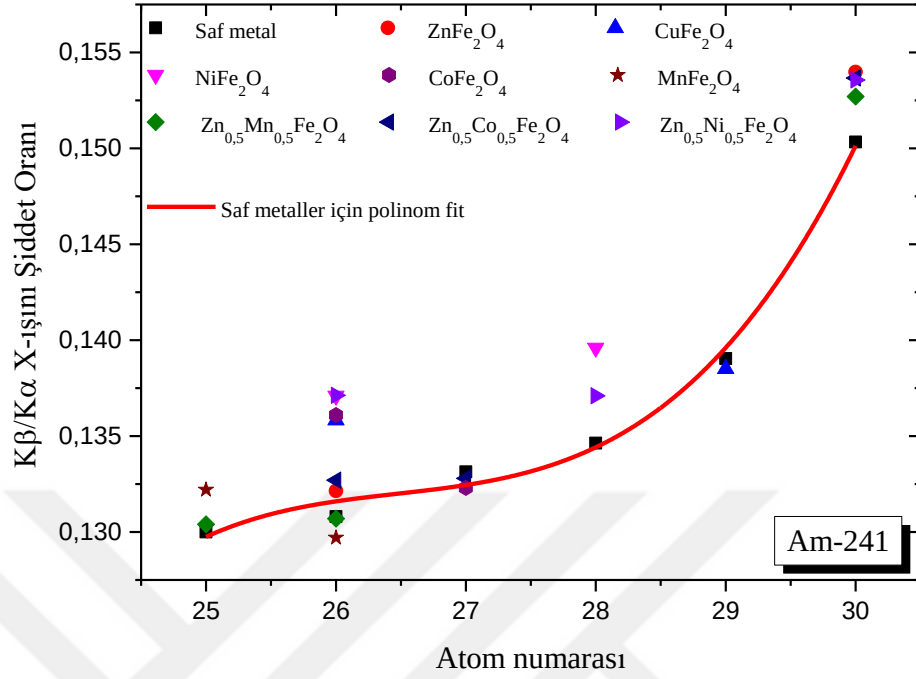
Çizelge 4.7.c. Fe elementinin saf ve alaşım içerisinde 3d elektron sayıları ve rölatif değişimleri

Element veya Alaşım	Fe		
	n_{3d}	$n_{4s,4p}$	Dn_{3d}
Fe	7,3364	1,6636	—
MnFe ₂ O ₄	7,9112	1,0887	0,5748
CoFe ₂ O ₄	5,8534	3,1465	-1,4830
NiFe ₂ O ₄	7,5914	1,4085	0,2550
CuFe ₂ O ₄	5,8534	3,1465	-1,4532
ZnFe ₂ O ₄	8,1390	0,8609	-0,8026
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	7,3928	1,6071	0,0564
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	7,5424	1,1572	0,5197
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	8,0236	0,9763	0,6872

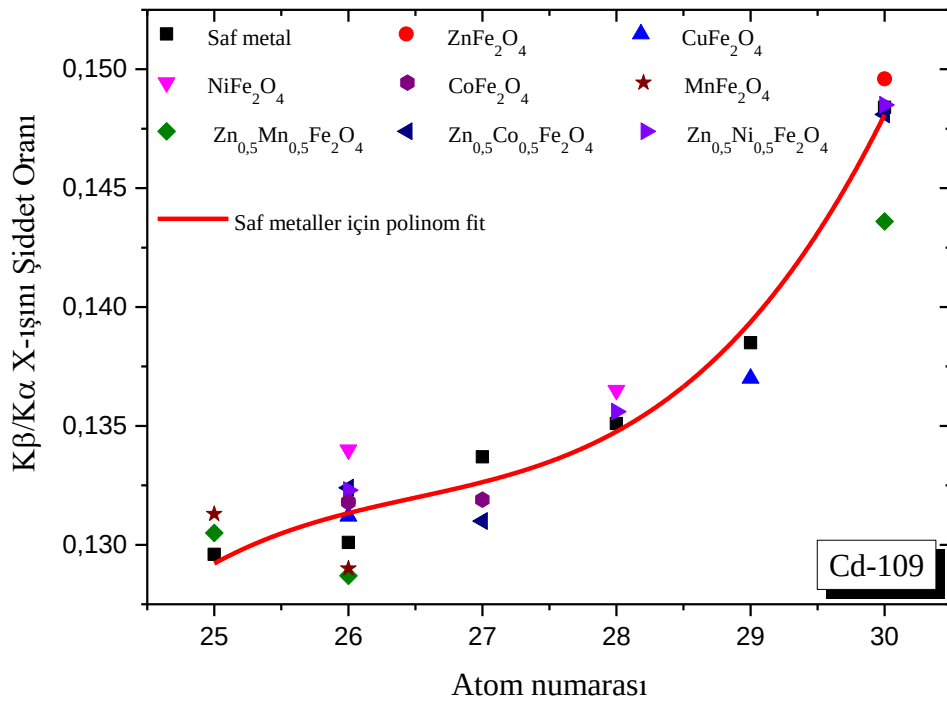
n_{3d} : Alaşımı oluşturan metaller için K X-ışını şiddet oranları kullanılarak belirlenen 3d elektron sayıları.

$n_{4s,4p}$: Alaşımı oluşturan metaller için 4s, 4p elektronlarının toplam sayısı.

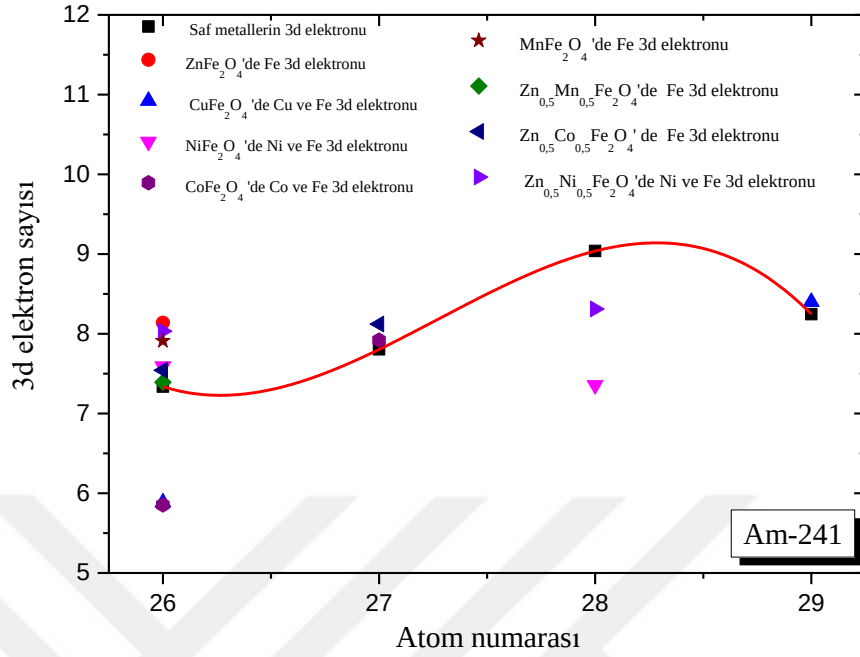
Dn_{3d} : İlgili metalin alaşımdaki 3d elektron sayısının saf halindeki ile kıyaslandığında 3d elektron sayısındaki değişim.



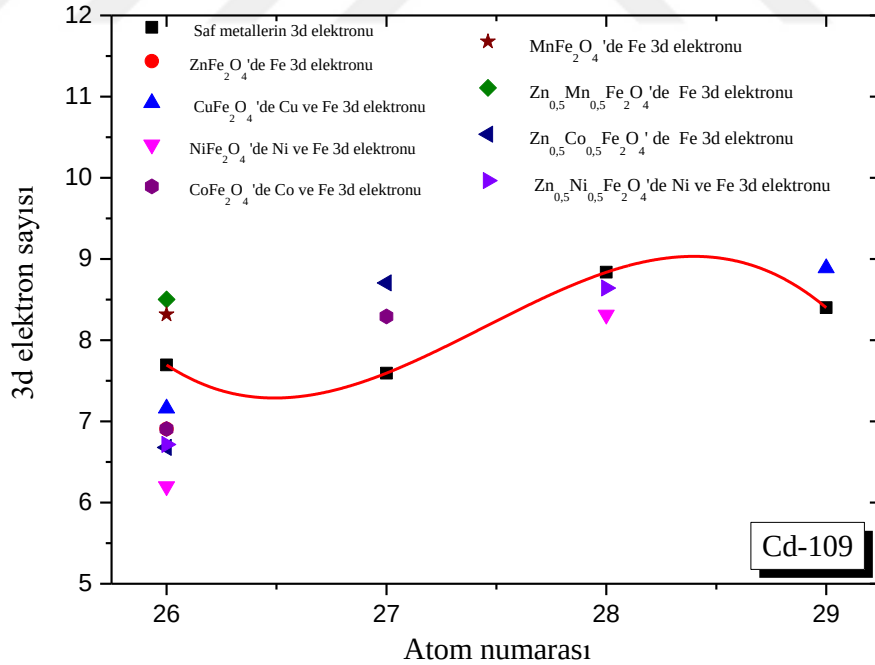
Şekil 4.20. Saf elementler ve nano-ferrit alaşımlar için Am-241 ile elde edilen K-X ışıını şiddet oranlarının atom numarası ile değişimi



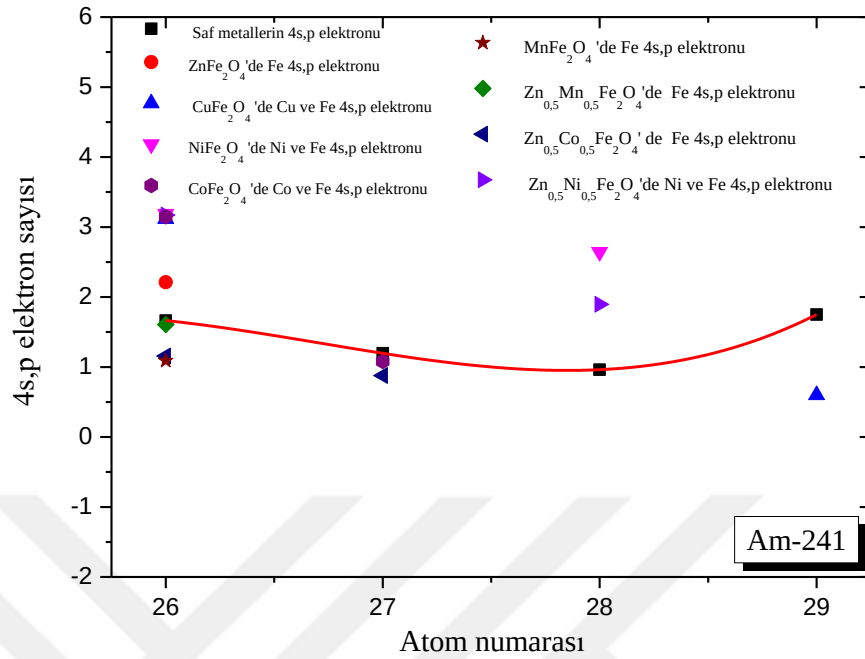
Şekil 4.21. Saf elementler ve nano-ferrit alaşımlar için Cd-109 ile elde edilen K-X ışıını şiddet oranlarının atom numarası ile değişimi



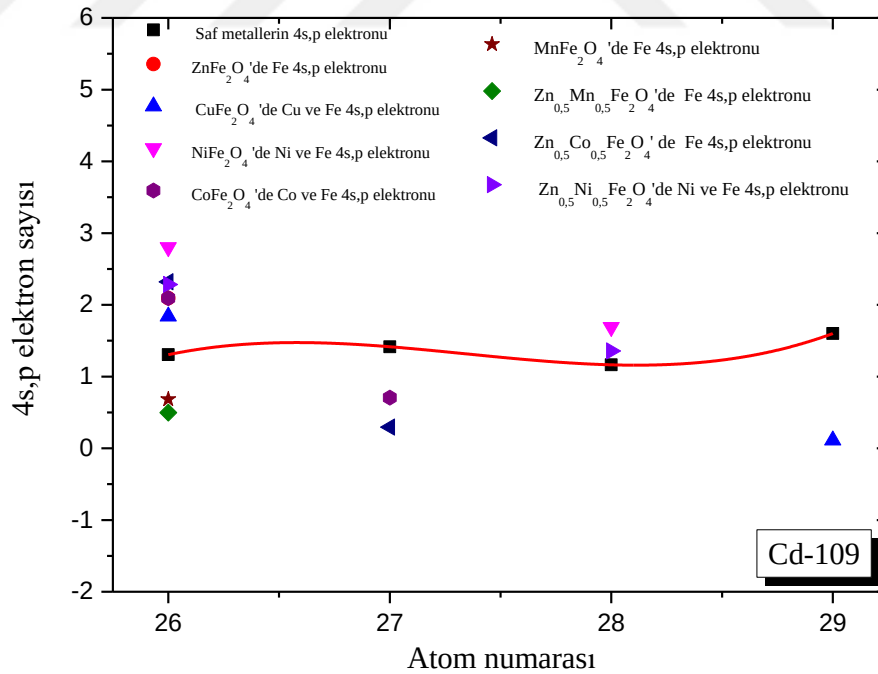
Şekil 4.22. Saf metaller ve mevcut alaşımlar için atom numarasının fonksiyonu olarak 3d elektron sayılarının gösterilmesi (Am-241 için)



Şekil 4.23. Saf metaller ve mevcut alaşımlar için atom numarasının fonksiyonu olarak 3d elektron sayılarının gösterilmesi (Cd-109 için)



Şekil 4.24. Saf metaller ve mevcut alaşımlar için atom numarasının fonksiyonu olarak 4s, 4p elektron sayılarının gösterilmesi



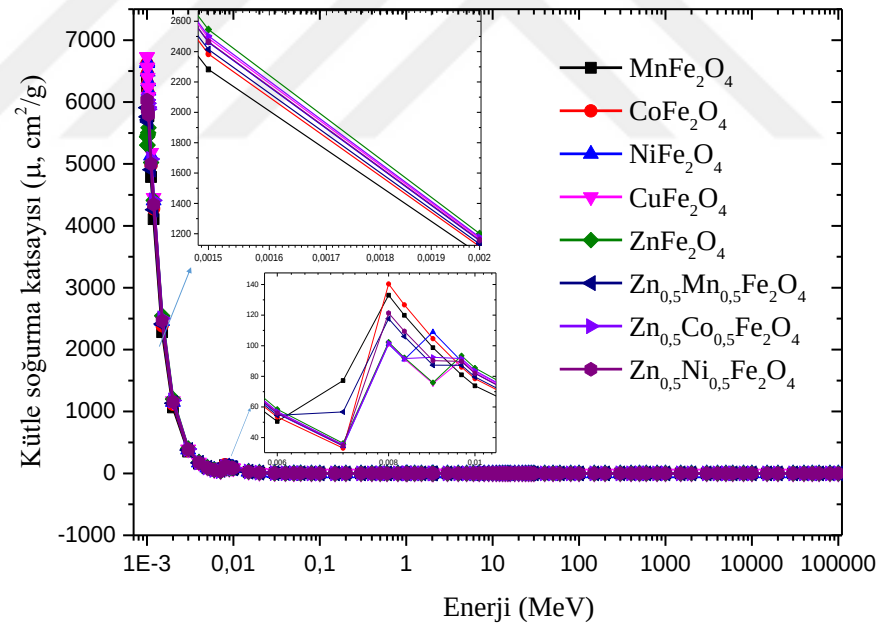
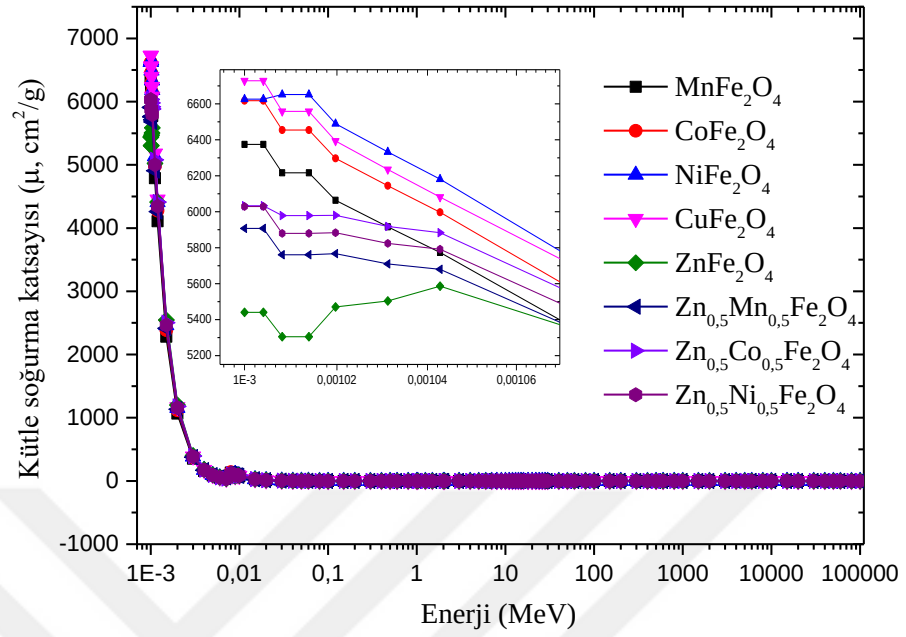
Şekil 4.25. Saf metaller ve mevcut alaşımlar için atom numarasının fonksiyonu olarak 4s, 4p elektron sayılarının gösterilmesi

4.2. Nano-Ferit Alaşımların Radyasyon Soğurma Parametreleri

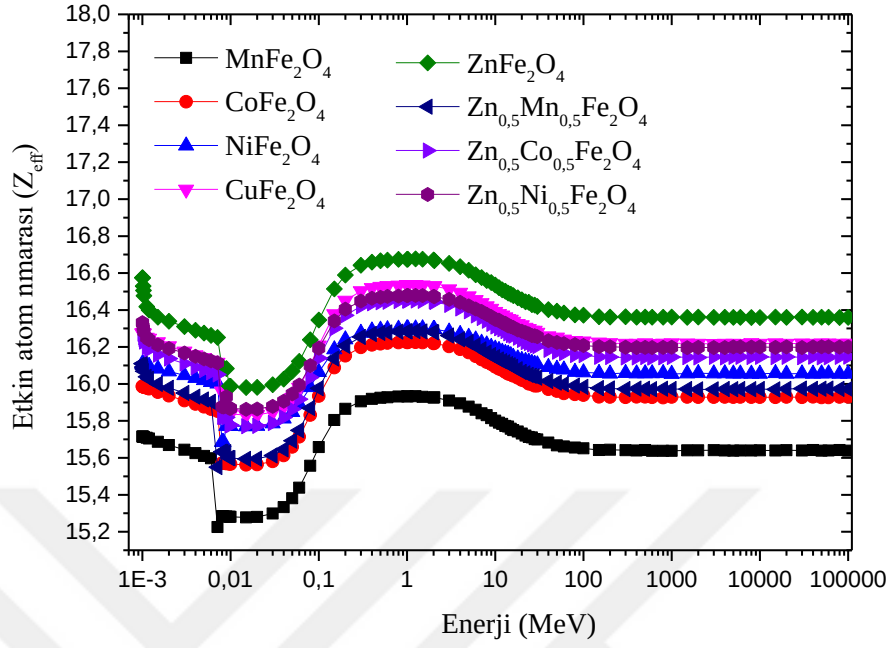
Çalışmanın ikinci kısmında transmisyon ölçümleri sonucunda alaşımların kütle soğurma katsayıları (μ_p) elde edildi. Bu sonuçlardan faydalanarak, etkin atom numaraları (Z_{eff}) ve etkin elektron yoğunlukları (N_{el}) hesaplandı. Elde edilen sonuçlar WinXCom programı ile elde edilen teorik değerlerle birlikte Çizelge 4.8’de verilmiştir. Ayrıca 1keV-1GeV enerji aralığında WinXCom programından elde edilen μ_p değerleri ile bu değerler kullanılarak hesaplanan Z_{eff} ve N_{el} değerleri enerjiye karşılık grafik formda sunulmuştur (Şekil 4.26-28).

Çizelge 4.8. Alaşımların 59,54 keV enerjide elde edilen deneysel ve teorik μ , Z_{eff} ve N_{el} değerleri

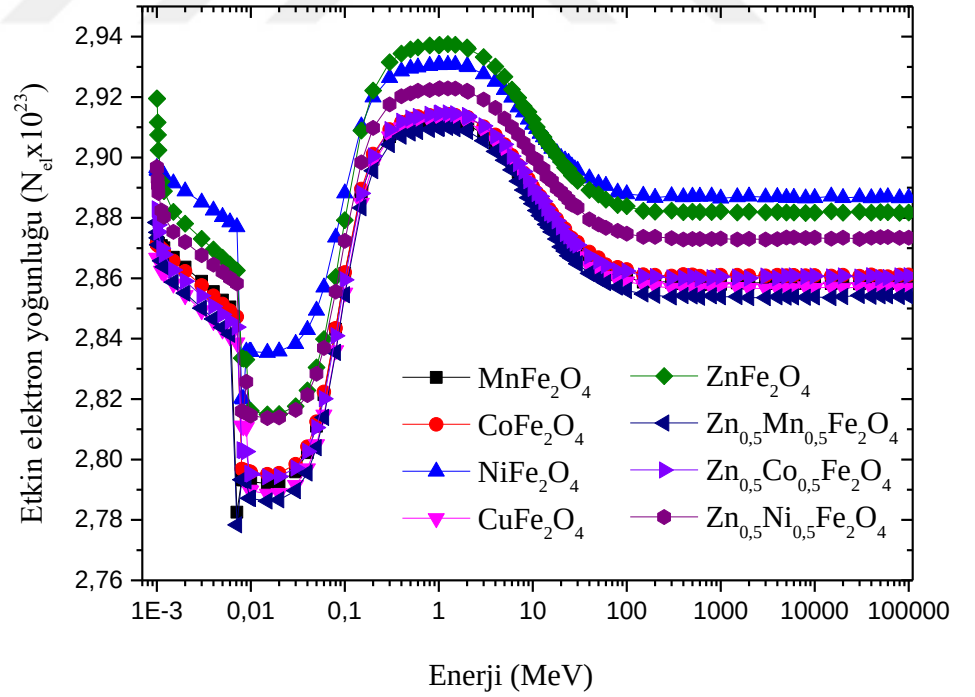
Alaşım	59,5 keV		Den.	Teo.	Den.	Teo.
	Den.	Teo.				
	μ (cm ² /g)	Z_{eff}				
MnFe ₂ O ₄	0,621	0,615	15,575	15,425	2,743	2,717
CoFe ₂ O ₄	0,648	0,652	15,648	15,698	2,810	2,819
NiFe ₂ O ₄	0,655	0,681	15,304	15,886	2,751	2,856
CuFe ₂ O ₄	0,701	0,693	16,143	15,954	2,843	2,810
ZnFe ₂ O ₄	0,780	0,717	17,516	16,089	3,061	2,812
Zn _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,666	0,659	15,606	15,772	2,788	2,818
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,677	0,685	15,732	15,918	2,788	2,820
Zn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,716	0,699	16,408	15,998	2,908	2,835



Şekil 4.26. Nano Ferrit Alaşımlarının teorik kütle soğurma katsayılarının enerjiye karşılık değişimi



Şekil 4.27. Nano Ferrit Alaşımlarının teorik etkin atom numaralarının enerjiye karşılık değişimi



Şekil 4.28. Nano Ferrit Alaşımlarının teorik etkin elektron yoğunluklarının enerjiye karşılık değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Alaşımları oluşturan bir elementten yayımlanan karakteristik X-ışını spektrumu element atomunun kimyasal çevresine bağlıdır. Kimyasal etki, maddenin kimyasal çevresine bağlı olarak X-ışını çizgisinin enerjisinde, mutlak ve rölatif şiddetinde bazı değişiklikler meydana getirir. Genellikle kimyasal etkiler, maddenin kimyasal bağının durumuna ve valens elektronlarına bağlı olarak yorumlanmaktadır. Maddenin kimyasal bağı ve kristal yapısı karakteristik X -ışını yayımlama ve soğurma ihtimallerini etkiler.

Alaşım oluşumunda metalik bağlar etkilidir. Metalik bağlanmada metallerin değerlik elektronlarının bir tanesi veya daha fazlası atomdan ayrılır ve pozitif yüklü bir katyon oluşur. Böylece oluşan pozitif katyonlar tamamen serbest elektron denizinde yüzüyor gibidir. Artık hangi elektron hangi atoma aittir, belli değildir. İşte metalik bağ pozitif metal iyonları ile çevresindeki serbest elektronlar arasındaki çekim kuvveti olarak ortaya çıkar. Metalik bağın bir yön kısıtlamasının olmaması sayesinde, metal atomlarını üç boyutlu düzen içerisinde birer küre olarak tarif edebiliyoruz ve yedi farklı kristal yapısıyla karşımıza çıktıklarını görüyoruz. Metalik bağ oluşurken alaşımları oluşturan metallerin elektronegatiflik farkı olduğundan kovalent özellik de kazanabilir. Ferritler tetrahedral ve oktahedral yerlerde katyon dağılımına bağlı olarak uyarlanabilen malzemelerdir. Bu nedenle farklı elementler kullanılarak oluşturulan ferrit alaşımlarda yerlerdeki katyon dağılımı değişime uğrar ve oluşan ferritin kristal yapısını değiştirir.

Saf çinko ve Zn ferrit alaşımlarında Zn'nin $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgileri için pik tepesi enerjileri, FWHM, asimetri indeksi ve kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Saf Zn hekzagonal kristal yapısına sahiptir. $ZnFe_2O_4$ normal spinel yapıya sahiptir ve Zn katyonları, tetragonal A yerlerinde bulunur. Hekzagonal yani altıgen yapıda, tetragonal yapıya kıyasla atomlar birbirine daha yakındır ve atomların etkileşimi daha fazladır. $MnFe_2O_4$ 'de Mn çinko ferritteki Zn^{+2} katyonları gibi tetragonal A yerlerinde bulunur ve normal spinel yapıdadır. Bu nedenle $ZnFe_2O_4$ ve $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımlarında FWHM değerlerinde artış gözlenmiştir. $CoFe_2O_4$ ve $NiFe_2O_4$ alaşımlarında divalent Co ve Ni

iyonlarının tetrahedral ve oktahedral yerlerin her ikisini de işgal ettiği ve ters spinel yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Bu yapıda da atomlar arası etkileşim hekzagonal yapıya göre azdır. Ayrıca tetrahedral yapıya nazaran oktahedral yapıda atomlar arası uzaklık daha azdır. Bunun sonucu olarak $Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ ve $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımlarında Zn için FWHM değerlerinde daha büyük bir artış gözlenmiştir. Ama genel olarak bakıldığında Zn'nin 3d orbitali tam dolu olduğu için değişimler çok büyük olmamıştır. Saf Zn ile kıyaslandığında, tüm Zn-ferrit alaşımlarında Zn'nin pik tepesi enerjilerinde 7,91-4,08 eV mertebesinde kaymalar gözlemlendi.

Geçiş metali X- ışını fotoelektron spektrumlarının geleneksel olarak yüksek bağlanma enerjisinden kaynaklanan doğal bir asimetriye sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Doniach – Šunjić denklemi, fermi seviyesinde metallerde bant içi soğurma veya emisyon için iletim elektron saçılma genliğinin yorumlanması önerisine dayanan eşsiz bir asimetri yorumu sunar (Sacher, 2009). Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi saf çinko $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgileri asimetriktir. Zn-ferrit alaşımlarda Zn $K\alpha$ ve $K\beta$ eğrileri simetrik olma eğilimindedir. Simetrik olma durumu elektronların çiftlenmemiş olması halinde mümkündür.

Çizelge 4.3.a ve 4.4.a'da sırasıyla $CuFe_2O_4$ alaşımında Cu için ve Ni ferrit alaşımlarında Ni için elde edilen karakteristik K X-ışınlarının pik tepesi enerjileri (E), yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM), enerji kaymaları ΔE (eV) asimetri indeksi (A_s) değerleri verilmiştir. Ni ve Cu elementleri yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir ve koordinasyon sayıları 12'dir. $CuFe_2O_4$ oda sıcaklığında kararlı ve tetragonal yapıya sahiptir. Koordinasyon sayısı 4'tür. Atomlar arası mesafe tetragonal yapıda azalmaktadır. Koordinasyon sayısının azalması spektrumun simetrik olmasına sebep olur. Çizelge 4.3.a'da saf Cu'nun emisyon çizgileri asimetrik iken $CuFe_2O_4$ 'de simetrikliğe yaklaşmıştır. $CuFe_2O_4$ 'de $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgilerinin FWHM değerleri saf Cu'nunkine göre artış göstermiştir. Tetragonal yapı spektrumun genişlemesine veya yayvanlaşmasına sebep olmuştur. $NiFe_2O_4$ kübik kristal yapıya sahip ters spinel ferritlerdendir. Kübik yapıda koordinasyon sayısı 4 veya 6'dır. $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$ kübik spinel yapıya sahiptir. Zn ve Ni katyonları tetrahedral yerlere yerleşirler ve

koordinasyon sayısı 4'tür (Kurian and Nair 2016). Çizelge 4.4.a'da görüldüğü gibi saf Ni K-X ışını pikleri asimetri gösterirken Ni- ferrit alaşım formunda ise simetrik yapı göstermişlerdir. Bu durum asimetrinin alaşımların kristal yapısına ve koordinasyon sayısına bağlı olduğunu doğrulamaktadır. Ni-ferrit alaşımlarında FWHM değerleri atomlar arası etkileşimin azalması sonucu artış göstermiştir. $K\alpha$ ve $K\beta$ pik tepesi enerjilerinde kaymalar gözlenmiştir. $K\alpha$ çizgisinde -15,83 ila -10,65 eV, $K\beta$ çizgisinde ise -9,52 ila - 8,95 eV aralığında enerji kayması görülmüştür.

Co hekzagonal yapıya sahip bir metal olup, CoFe_2O_4 'te O^{2-} iyonları yüzey merkezli kübik yapı oluştururken, Co tetrahedral veya oktahedral yerlerde bulunur. Yine Ni-ferrit alaşımlarda olduğu gibi koordinasyon sayısı azalmıştır ve $K\alpha$ ve $K\beta$ spektrumlarında FWHM değerlerinde saf Co'ya kıyasla artış gözlenmiştir. Pik tepesi enerjileri incelendiğinde kaymalar olduğu gözlemlendi. $K\alpha$ enerji kayması CoFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımları için sırasıyla 10,65 ve 18,82 eV iken $K\beta$ çizgileri için 3,95 ve 1,23 eV olarak tespit edilmiştir. Co için çiftlenmemiş elektron sayısı Zn, Cu ve Ni'e göre daha fazla olduğu için, saf Co için diğer metallere göre daha simetrik diyebiliriz. Bu nedenle asimetri indeksinde ferrit alaşımlarda elde edilen değerler, saf Co için elde edilen değerlere yakındır ve önemli bir değişim görülmemiştir (Çizelge 4.5.a).

Mn kübik merkezli kristal yapıya sahiptir ve koordinasyon sayısı 6'dır. MnFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımlarında Mn^{+2} katyonu tetrahedral A yerlerini işgal eder koordinasyon sayısı 4'tür. Diğer metallere göre Mn'nin koordinasyon sayısı daha düşük olduğu için, ferrit formundaki koordinasyon sayısına yakındır. Çizelge 4.6.a incelendiğinde FWHM değerlerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Mn'nin çiftlenmemiş elektron sayısı 5'tir ve çalışmada kullanılan diğer geçiş metallerine göre daha simetriktir. MnFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımlarında Mn'nin $K\alpha$ çizgisi için bulunan asimetri indeksi, saf Mn'ninkine yakındır ve hemen hemen simetrik denilebilir.

Fe, Mn gibi kübik merkezli yapıya sahiptir. Çizelge 4.7.a Fe elementinin saf halde ve çalışmada kullanılan tüm nano ferrit alaşımlarda, $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgilerinin FWHM değerleri incelendiğinde düzenli bir değişim görülmemiştir. Fe'nin koordinasyon sayısı

6 iken, ferrit alaşımlarda genellikle oktahedral yerlerde bulunduğu için ve burada da koordinasyon sayısı 6 olduğundan FWHM değerleri çok fazla etkilenmemiştir. Kimyasal kayma değerlerine bakıldığında CuFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımlarında daha fark edilir değişimler gözlenmiştir ve sırasıyla $K\alpha$ için -30,50, -14,12 eV, $K\beta$ için -39,12, -13,02 eV olarak bulunmuştur. Saf Fe'in asimetric olduğu Çizelge 4.7.a'da görülmektedir. Ferrit alaşımların hemen hemen tümünde Fe karakteristik spektrumu daha simetrik bir yapıya ulaşmıştır.

Alaşımda bulunan bir elementin K X- ışını şiddet oranları ve 3d elektron yoğunluğu, aynı alaşımda bulunan ikinci bir elementten etkilenmektedir. Valens bandında meydana gelen elektron transferi ve yeniden düzenlenme mekanizmaları, X-ışını floresans parametrelerinin incelenmesiyle belirlenebilir. İki metalin X-ışını floresans parametreleri, saf haldeki değerlerine göre aynı yönde değişim gösteriyorsa bu durum valans bandının yeniden düzenlenmesiyle, zıt yönde değişim gösteriyorsa elektron transferiyle ile açıklanır. Ayrıca kristal yapısı, bağ yapısı ve bağ uzunluğu da valens elektron yapısını etkileyeceğinden, şiddet oranlarının değişimine sebep olabilir. $K\beta$ X-ışınları 4d, 4p, 3d, 3p seviyeleri ile 1s seviyesi arasında, $K\alpha$ X-ışınları ise 2p ve 1s seviyeleri arasındaki geçişler sonucu meydana gelir.

Saf Zn ve Fe metalleri ile ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımları için elde edilen K X-ışını spektrumları Şekil 4.4-11'de verilmiştir. Zn- ferrit alaşımları için Zn ve Ni, Co, Mn ve Fe'nin ilgili alaşımdaki $K\alpha$, $K\beta$ X-ışını piklerinin şiddeti Origin 9.0 programı ile çizilmiştir. ZnFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımları ve saf Zn ve Fe için; $N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş ve Am-241 ve Cd-109 kaynakla elde edilen şiddet oranları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Saf Zn ve Fe için ölçülen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları Am-241 için sırasıyla 0,1503 ve 0,1308 ve Cd-109 için 0,1484 ve 0,1301'dir.

ZnFe_2O_4 alaşımında, Zn ve Fe'nin şiddet oranı değişimi saf haldeki değerlerine göre zıt yönlüdür. Bu durum Zn ve Fe elementleri arasında yük transferi olduğunu

göstermektedir. Fe elementinin elektronegatifliği Zn'ye göre daha fazladır (Zn; 1,64, Fe; 1,8 Pauling). Bu nedenle yük transferi Zn'den Fe'ye doğru olacaktır. $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$, $Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ ve $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımlarında da Zn'nin saf haldeki şiddet oranlarından daha büyük değerler elde edilmiştir. Bunun sebebi alaşımlarda kullanılan elementler içinde en düşük elektronegativiteye sahip olan Zn'den diğer metallere yük transferi gerçekleşmesidir. Ayrıca hekzagonal yapıda olan saf Zn'de atomlar arası etkileşim daha fazla ve bağ uzunluğu daha kısadır. Bu yüzden saf halde Zn'den elektron koparmak daha zor olacaktır ve şiddet oranı daha az olacaktır. Fe için şiddet oranı değerleri genel olarak azalmıştır. Bu azalmanın sebebi elektronların transfer olduğu elementin dış kabuk elektronlarının üzerine olan perdeleme etkisinin artması olarak düşünülebilir. Transfer olan elektronların bu sayede kabuğa bağlanma enerjileri azalacaktır ve bu da şiddet oranının azalmasıyla sonuçlanacaktır. $Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımında diğer alaşımlardan farklı olarak Fe'nin şiddet oranı artmıştır. Bu durum alaşımdaki diğer element olan Co'nun varlığı ile ilgili olabilir. Yük transferi Zn-Co arasında gerçekleşmiştir ve Fe elementinin valens bandında elektronların yeniden düzenlenmesi sonucu şiddet oranı artmış olabilir. $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımında ise hemen hemen saf Fe'nin şiddet oranına yakın bir sonuç elde edilmiştir. Her iki kaynakla elde edilen sonuçlar birbiri ile uyum içerisindedir.

Saf Cu ve Fe metalleri ile $CuFe_2O_4$ alaşımı için elde edilen K X-ışını spektrumları Şekil 4.12-14'de verilmiştir. $CuFe_2O_4$ alaşımı ve saf Cu ve Fe için; $N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş ve Am-241 ve Cd-109 kaynakla elde edilen şiddet oranları Çizelge 4.3.b'de verilmiştir. Saf Cu ve Fe için ölçülen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları sırasıyla 0,1390 ve 0,1308 dir. $CuFe_2O_4$ alaşımında Cu için elde edilen şiddet oranı saf haldekine göre azalırken, Fe'nin şiddet oranı artmıştır. Fe, Co, Ni ve Cu'ın elektronegatifliği hemen hemen aynıdır. Cu ve Fe'nin elektronegatiflikleri sırasıyla 1,9 ve 1,8 Pauling'dir. Bu durumda Fe'den Cu'ya yük transferi gerçekleşmiştir. Metallerin valens elektronlarının yeniden düzenlenme ihtimali olmakla birlikte zayıftır.

Çizelge 4.3.c’de K X-ışını şiddet oranları kullanılarak Cu ve Fe için saf hallerinde ve alaşımda elde edilen 3d ve 4s, 4p elektron sayıları ve onların rölatif değişimleri verilmiştir. Saf Cu ve Fe için sırasıyla $n_{3d}=8,2469$; 8,4002, $n_{3d}=7,3364$; 7,6951 3d elektron sayıları elde edilmiştir. Alaşımda ise Cu’nun 3d elektron sayısı saf Cu’ya göre Am-241 kaynakta 0,1533 ve Cd-109 kaynakta 0,4865 kadar artmıştır. Fe’nin 3d elektron sayısı ise Am-241 kaynakta -1,4532 ve Cd-109 kaynakta -0,5342 kadar azalmıştır. Cd kaynakla elde edilen sonuçlarda Cu’nun 3d elektron sayısındaki artışın, Fe’nin 3d elektron sayısındaki azalmaya yakın olduğu görülmektedir.

Saf Ni ve Fe metalleri ile NiFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımı için elde edilen K X-ışını spektrumları Şekil 4.14-17’de verilmiştir. NiFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımları ve saf Cu ve Fe için; $N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş ve Am-241 ve Cd-109 kaynakla elde edilen şiddet oranları Çizelge 4.4.b’de verilmiştir. Saf Ni ve Fe için ölçülen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları sırasıyla 0,1346; 0,1351 ve 0,1308; 0,1301’dir. NiFe_2O_4 alaşımında Ni ve Fe elementlerinin şiddet oranları zıt yönlü değişim göstermiştir. Ni’den Fe’ye yük transferi gerçekleşmiştir. $K\alpha$ çizgileri çekirdeğe yakın seviyeler arasındaki geçişlerden kaynaklandığı için burada çok büyük değişiklikler olacağı düşünülmemektedir. Buradaki değişim ve çalışmada kullanılan alaşımların tamamında değişim $K\beta$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Elbette ki kristal yapının değişimi de göz ardı edilemez. Ni’nin Fe’nin 3d seviyesine yük transferi sonucu Fe’nin şiddet oranı azalırken Ni’nin şiddet oranı artmıştır. Burada elektronegatiflikler aynı olmasına karşın atom çapları farklı olduğundan Ni’den yük transferi gerçekleşmiştir. $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımında Zn ve Ni’nin şiddet oranları artarken Fe’nin şiddet oranı saf haline göre azalmıştır. Burada Zn hem Ni’ye hem de Fe’ye yük transferinde bulunmuş olabilir. Ni’nin bu alaşımdaki şiddet oranı NiFe_2O_4 ’teki değerinden daha küçüktür. Bu nedenle üçlü metal alaşımlarında hem yük transferi hem de valens elektronlarının yeniden düzenlenmeleri söz konusudur.

Çizelge 4.4.c’de K X-ışını şiddet oranları kullanılarak Ni ve Fe için saf hallerinde ve alaşımlarda elde edilen 3d ve 4s, 4p elektron sayıları ve onların rölatif değişimleri

verilmiştir. Saf Ni için her iki radyoaktif kaynakla elde edilen 3d elektron sayıları sırasıyla $n_{3d}=9,0327$; 8,8364 olarak elde edilmiştir. $NiFe_2O_4$ alaşımında Ni'nin 3d elektron sayısı saf Ni'ye göre Am-241 kaynakta -1,6817 ve Cd-109 kaynakta -0,5243 kadar azalmıştır. Fe'nin 3d elektron sayısı ise Am-241 kaynakta 0,2550 ve Cd-109 kaynakta 0,6223 kadar artmıştır. Cd kaynakla elde edilen sonuçlarda 3d elektronların sayısının değişimi hemen hemen denktir. Burada 3d elektronlarının bu değişimi hem yük transferinin hem de valens elektronlarının yeniden düzenlenmesinin gerçekleştiğini göstermektedir. $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımında Zn için literatürde MCDF hesaplamalarıyla elde edilen 3d elektron sayısının şiddet oranına karşı değişimi bulunmadığından yorum yapamamaktayız. Ancak şiddet oranlarındaki değişim bize Zn'den yük transferi gerçekleştiği konusunda bilgi vermektedir.

Saf Co ve Fe metalleri ile $CoFe_2O_4$ ve $Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımları için elde edilen K X-ışını spektrumları Şekil 4.18'de verilmiştir. $CoFe_2O_4$ ve $Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımları ve saf Co ve Fe için; $N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş ve Am-241 ve Cd-109 kaynakla elde edilen şiddet oranları Çizelge 4.5.b'de verilmiştir. Saf Co için ölçülen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları sırasıyla 0,1331 ve 0,1337'dir. $CoFe_2O_4$ alaşımında Co ve Fe elementlerinin şiddet oranları zıt yönlü değişim göstermiştir ve Co'nun şiddet oranı saf hale göre azalırken, Fe'nin şiddet oranı saf hale göre artmıştır. $CoFe_2O_4$ alaşımında Fe'den Co'ya elektron transferi gerçekleşirken, $Zn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımında Zn ve Fe elementlerinin şiddet oranı artarken, Co elementinin şiddet oranı azalmıştır. Zn ve Fe'den Co'ya yük transferi gerçekleşmiş olabilir ve alaşımı oluşturan metallerin 3d, 4s ve 4p seviyelerindeki elektronları yeniden düzenlenmiş olabilir.

Çizelge 4.5.c'de K X-ışını şiddet oranları kullanılarak Co ve Fe için saf hallerinde ve alaşımlarda elde edilen 3d ve 4s, 4p elektron sayıları ve onların rölatif değişimleri verilmiştir. Saf Co için her iki radyoaktif kaynakla elde edilen 3d elektron sayıları sırasıyla $n_{3d}=7,8039$; 7,5843 olarak elde edilmiştir. $CoFe_2O_4$ alaşımında Ni'nin 3d elektron sayısı saf Ni'ye göre Am-241 kaynakta 0,1161 ve Cd-109 kaynakta 0,7091 kadar artmıştır. Fe'nin 3d elektron sayısı ise Am-241 kaynakta -1,4830 ve Cd-109

kaynakta -0,7884 kadar azalmıştır. Burada 3d elektronlarının bu değişimi hem yük transferinin hem de valens elektronlarının yeniden düzenlenmesinin gerçekleştiğini göstermektedir. $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımında Co için 3d elektron sayıları her iki kaynak için sırasıyla 0,7087 ve 1,1203 artarken Fe'nin 3d elektron sayısı -0,2063 ve -1,0164 kadar azalmıştır. Zn'nin 3d elektron yoğunluğunu tespit edemediğimizden dolayı yük transferinin nasıl dağıldığı hakkında yorum yapamamaktayız.

Saf Mn ve Fe metalleri ile $MnFe_2O_4$ ve $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımları için elde edilen K X-ışını spektrumları Şekil 4.19'da verilmiştir. $MnFe_2O_4$ ve $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ alaşımları ve saf Mn ve Fe için; $N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metallere göre normalize edilmiş ve Am-241 ve Cd-109 kaynakla elde edilen şiddet oranları Çizelge 4.6.b'de verilmiştir. Saf Mn için ölçülen $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranları sırasıyla 0,1300 ve 0,1296'dır. $MnFe_2O_4$ alaşımında Mn ve Fe elementlerinin şiddet oranları zıt yönlü değişim göstermiştir ve Mn'nin şiddet oranı saf hale göre artarken, Fe'nin şiddet oranı saf hale göre azalmıştır. Mn'nin elektronegativitesi 1,5 Pauline'dir ve Fe'den daha küçüktür. Bu nedenle $MnFe_2O_4$ alaşımında Mn'den Fe'ye yük transferi gerçekleşmiştir. $Zn_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ Mn ve Zn'de şiddet oranında artış gözlenirken Fe elementinde şiddet oranı azalmıştır. Bu durum Zn ve Mn'nin elektronegatifliğinin Fe'ye göre daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Burada Zn ve Mn'den yük transferi gerçekleşmiştir.

Saf Fe metali ile tüm ferrit alaşımlardaki Am-241 kaynakla elde edilen $N_{K\beta}/N_{K\alpha}$ düzeltilmemiş, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ düzeltilmiş ve $R_{K\beta}/R_{K\alpha}$ alaşımlar için pür metale göre normalize edilmiş değerleri Çizelge 4.7.b'de, K X-ışını şiddet oranları kullanılarak Fe'nin saf ve alaşımlarda elde edilen 3d ve 4s, 4p elektron sayıları ve onların rölatif değişimleri Çizelge 4.7.c'de toplu olarak verilmiştir.

Şekil 4.20 ve 4.21 sırasıyla Am-241 ve Cd-109 kaynakla elde edilen saf elementler ve nano-ferrit alaşımlar için K-X ışını şiddet oranlarının atom numarası ile değişimini göstermektedir. Artan atom numarası ile saf metallerde şiddet oranı artmıştır. Her iki kaynakla alınan ölçümler birbirini desteklemektedir. Şekil 4.22 ve 4.23 atom

numarasına karşılık 3d elektron sayısını ve Şekil 4.24 ve 4.24 ise 4s, 4p elektron sayısının atom numarasına bağlı değişimini göstermektedir. Genel olarak bakıldığında saf elementler için 3d elektron sayısı artma, 4s, p elektron sayıları ise azalma eğilimi göstermişlerdir. Bu beklenen bir durumdur.

Çalışmanın ikinci bölümünde çalışmada kullanılan ferrit alaşımların, radyasyon soğurma kabiliyetleri incelendi. Çizelge 4.8'e bakıldığında en büyük kütle soğurma katsayısı değeri ZnFe_2O_4 'e aitken, en düşük değer MnFe_2O_4 'de görülmüştür. Deneysel sonuçlar ve teorik sonuçlar birbiri ile uyum içindedir. Benzer sonuçlar Z_{eff} ve N_{el} değerleri için de aynı bulunmuştur. Şekil 4.26'da, (1 keV ve çevresi) düşük enerji bölgesinde alaşımın içindeki elementlerin soğurma kıyılarına bağlı olarak μ_p değerleri farklı bir değişim göstermiştir. Bu enerji bölgesinde en iyi soğurma NiFe_2O_4 'de görülmüştür. Genellikle metallerin L-I soğurma kıyıları 1 keV mertebesindedir ve bu nedenle ufak keskin pikler oluşmuştur. Zn için L seviyesinde birkaç soğurma kıyısı (L-I, L-II ve L-III) daha olduğu için bu bölgede en az soğurmayı ZnFe_2O_4 göstermiştir. 0,015-0,006 MeV enerji aralığında ZnFe_2O_4 yine en iyi soğurma kabiliyetine sahiptir. 0,006-0,02 MeV aralığında keskin pikler gözlenmiştir. Bu pikler alaşım içindeki metallerin K- soğurma kıyılarına tekabül etmektedir. Zn, Cu, Ni, Co, Fe ve Mn için sırasıyla 9,65, 8,97, 8,33, 7,70, 7,11 ve 6,53 civarında gözlenmiştir. Şekil 4.27'de Z_{eff} değerlerinin düşük enerji bölgesinde en büyük değeri ZnFe_2O_4 için aldığı ve belli enerji değerlerinde keskin bir azalma olduğu görülmektedir. Bu bölge fotoelektrik etkinin baskın olduğu enerji bölgesidir. Burada μ_p değerlerinin ani azalmasının nedeni, fotoelektrik tesir kesitinin gama enerjisine ($\sim 1 / E^{7/2}$) ve numunelerin atom numarasına (Z^{4-5}) bağlı değişiminden kaynaklanır. Ancak orta enerji bölgesinde (0,01-10 MeV), μ_p ve Z_{eff} önce artar sonra yavaşça azalır. Çünkü hedef malzemenin Compton saçılma tesir kesiti Z/E ile orantılıdır. Yaklaşık 20 MeV'den sonra ise neredeyse sabit kalır. Bu bölgede ise çift oluşum baskındır. Sonuç olarak en iyi soğurma yeteneğine sahip alaşım ZnFe_2O_4 olup bunu CuFe_2O_4 ve $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ takip etmektedir. En düşük radyasyon koruma yeteneği ise MnFe_2O_4 'de görülmüştür. N_{el} 'in enerji ile değişimi Z_{eff} ile benzerdir (Şekil 4.28). Bu sonuçlar bize nanoferrit alaşımların hem radyasyon soğurma kabiliyetlerinin iyi olması hem de üstün elektriksel özelliklerinden dolayı beton, akıllı

beton ve alaşım tasarımında, yeni cam sistemlerinin eldesinde kullanılarak radyasyondan korunma mekanizmasına ihtiyaç duyulan birçok yerde değerlendirilebilir olduğunu gstermiştir.



KAYNAKLAR

- Akkurt, I., and El-Khayatt, A. M., 2013. The effect of barite proportion on neutron and gamma-ray shielding. *Annals of Nuclear Energy*, 51, 5-9.
- Ali, K., Sarfraz, A. K., Ali, A., Mumtaz, A., and Hasanain, S. K., 2014. Temperature dependence magnetic properties and exchange bias effect in CuFe_2O_4 nanoparticles embedded in NiO matrix. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 369, 81-85.
- Allwood, D. A., Xiong, G., Cooke, M. D., Faulkner, C. C., Atkinson, D., Vernier, N., Cowburn, R. P. (2002). Submicrometer ferromagnetic not gate and shift register. *Science*, 296(5575), 2003-2006.
- Arber, J. M., Urch, D. S., and West, N. G., 1988. Determination of chromium oxidation state by X-ray fluorescence spectrometry: application to chromium (VI) and chromium (III) determination in occupational hygiene samples. *Analyst*, 113(5), 779-782.
- Aylikci, N.K., Tıraşoğlu, E., Karahan, İ.H., Aylikci, V., Cengiz, E., Apaydin, G., 2010. Alloying effect on K shell X-ray fluorescence parameters and radiative Auger ratios of Co and Zn in $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ alloys. *Chemical Physics Letters*, 484, 368-373.
- Aylikci, N.K., Tıraşoğlu, E., Karahan, İ.H., Aylikci, V., Eskil, M., Cengiz, E., 2010. Alloying effect on K X-ray intensity ratios, K X-ray production cross-sections and radiative Auger ratios in superalloys constitute from Al, Ni and Mo elements. *Chemical Physics*, 475, 135-140.
- Baji, A., Mai, Y. W., Li, Q., Wong, S. C., Liu, Y., and Yao, Q. W., 2011. One-dimensional multiferroic bismuth ferrite fibers obtained by electrospinning techniques. *Nanotechnology*, 22(23), 235702.
- Baltaş H., Çelik S., Çevik U., Yanmaz E., 2007, Measurement of mass attenuation coefficients and effective atomic numbers for MgB_2 superconductor using X-ray energies. *Radiation Measurements*, 42, 55–60.
- Baydaş, E., and Öz, E., 2009. Chemical shifts of Cr $K\alpha$ and $K\beta_1$, 3 lines by WDXRF spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 38(5), 394-398.
- Baykal Al, Kasapoglu N, Koseoglu Yk, Toprak MS, Bayrakdar H., 2008. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of NiFe_2O_4 and its magnetic characterization. *J Alloys Compd.*, 464(1-2):514-518.
- Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff R. Wedell, H. Wolff, 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer-Verlag, 899 p, Heidelberg.
- Berger, M.J., Hubbell, J.H., 1987. XCOM: photon cross sections database, web version 1.2, 1999. Available from: <<http://physics.nist.gov/xcom>> (originally published as NBSIR 87-3597: XCOM: Photon Cross Sections on a Personal Computer, Washington, DC).
- Bhavikatti, A. M., Kulkarni, S. and Lagashetty, A., 2011. Evaluation of AC conductivity & dielectric behavior of cobalt ferrite. *Int J Eng Sci Technol*, 3, 5985-5991.

- Bhowmik, R. N., & Naresh, N., 2010. Structure, ac conductivity and complex impedance study of Co_3O_4 and Fe_3O_4 mixed spinel ferrites. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8).
- Boydaş, E., Orhan, E., Boydaş, M. G., & Cömert, E., 2015. Chemical Shifts of $K\alpha$ and $K\beta_1$, 3 X-ray Emission Spectra for Oxygen Compounds of Ti, Cr, Fe, Co, Cu with WDXRF. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 195, 1757-1761.
- Bragg, W. H., 1915. XXX. The structure of the spinel group of crystals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 30(176), 305-315.
- Cengiz, E., Ozkendir, O. M., Kaya, M., Tirasoglu, E., Karahan, I. H., Kimura, S. and Hajiri, T., 2014. Alloying effect on K-shell fluorescence parameters of porous NiTi shape memory alloys. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 192, 55-60.
- Chu X.F., Dongli, J., & Chenmou, Z., 2007. The preparation and gas-sensing properties of NiFe_2O_4 nanocubes and nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(2), 793-797.
- Costa ACFM, Diniz AP, Silva VJ, Kiminami RHGA, Cornejo DR, Gama AM, Rezende MC, Gama L, 2009. Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni–Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber, *J. Alloys Compd.*, 483, 563-565.
- Deraz, N.M., 2010. Glycine-assisted fabrication of nanocrystalline cobalt ferrite system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88, 103-109.
- Desai, M., Prasad, S., Venkataramani, N., Samajdar, I., Nigam, A. K., & Krishnan, R., 2002. Enhanced magnetization in sputter-deposited copper ferrite thin films. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 246(1-2), 266-269.
- Dogan M., Cengiz E., Dilber G., 2014. K shell X-ray fluorescence parameters of Co, Ni, Cu and Zn in phthalocyanine complexes, *Radiation Physics and Chemistry*, 101, 30-35.
- Dogan, M., Olgar, M. A., Cengiz, E., & Tıraşoglu, E., 2016. Alloying effect on K shell X-ray fluorescence cross-sections and intensity ratios of Cu and Sn in $\text{Cu}_1\text{Sn}_{1-x}$ alloys using the 59.5 keV gamma rays. *Radiation Physics and Chemistry*, 126, 111-115.
- Doğan O., Bacaksız E., 2013. Alloying effects on $K\beta/K\alpha$ intensity ratios and electrical properties in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ semi-conductor alloys. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 95, 1, 15, 133-139
- Dong-Hyun Kim, David, E., Nikles, Duane T. Johnson., Christopher S. Brazel., 2008. Heat generation of aqueously dispersed CoFe_2O_4 nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 2390 – 2396.
- Elmahroug, Y., Tellili, B. and Souga, C., 2015. Determination of total mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities for different shielding materials. *Annals of Nuclear Energy*, 75, 268-274.
- Erdoğan M., 2001, (ceviri), *Malzeme Bilimi ve Muhendislik malzemeleri*, Nobel Yayın Dağıtım.
- Fu Y.S., Wang X., 2011. Magnetically separable ZnFe_2O_4 -graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 7210–7218.

- Gerward, L., Guilbert, N., Bjorn J.K., Levring, H., 2001, X-ray absorption in matter, Reengineering XCOM, Radiation Physics and Chemistry, 60, 23–24.
- Glasser, O., and Conrad, W., 1993. Röntgen and the early history of the Röntgen rays. Norman Publishing, 494 p, San Francisco.
- Glatzel, P., & Bergmann, U., 2005. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information. *Coordination chemistry reviews*, 249(1-2), 65-95.
- Gohshi, Y. and Ohtsuka, A., 1973. The application of chemical effects in high resolution X-ray spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 28(5), 179-188.
- Goya, G.F., Rechenberg, H.R., Jiang, J.Z. 1998. Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite. *Journal of Applied Physics*, 84 (2),1101-1108.
- Gunjakar JL, More AM, Gurav KV, Lokhande CD., 2008. Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe₂O₄) nano-sheets. *Appl Surf Sci.*, 254(18):5844-5848.
- Gunther, L., 1990. Quantum tunnelling of magnetisation. *Physics World*, 3(12), 28.
- Han, I., and Demir, L., 2010. Alloying effect on K to L shell vacancy transfer probabilities in 3d transition metals. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(12), 1174-1179.
- Hankare, P. P., Patil, R. P., Sankpal, U. B., Jadhav, S. D., Mulla, I. S., Jadhav, K. M., & Chougule, B. K., 2009. Magnetic and dielectric properties of nanophase manganese-substituted lithium ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(19), 3270-3273.
- Hasmonay, E., Depeyrot, J., Sousa, M. H., Tourinho, F. A., Bacri, J. C., Perzynski, R., ... & Rosenman, I., 2000. Magnetic and optical properties of ionic ferrofluids based on nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 88(11), 6628-6635.
- Hubbell J.H., Trehan, P.N., Singh N., Chand B., Mehta D., Garg M.L., Garg R.R., Singh S., Puri S., 1994, A Review, Bibliography and tabulation of K, L and higher atomic shell X-ray fluorescence yields, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23, (2), 339–364.
- Hubbell, J.H., 1969. Photon cross section, attenuation coefficients, and energy absorption coefficients from 10 keV to 100 GeV, NSRDS-NBS 29.
- Jenkins R., Gould R.W., and Gedcke D., 1995. *Quantitative X-ray Spectrometry*. Marcel Dekker Inc. 477 p, U.S.A.
- Jing Wang, Tong Deng, Yujie Dai, 2006. Comparative study on the preparation procedures of cobalt ferrites by aqueous processing at ambient temperatures. *Journal of Alloys and Compounds* 419,155-161.
- Jung, C.W., Jacobs, P., 1995. Physical and chemical properties of superparamagnetic iron oxide MR contrast agents: Ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil. *Magnetic Resonance Imaging*, 13 (5), pp. 661-674.
- Jung, J. C., Lee, H., Kim, H., Chung, Y. M., Kim, T. J., Lee, S. J., Song, I. K., 2008. Oxidative Dehydrogenation of C 4 Raffinate-3 to 1, 3-Butadiene in a Dual-bed Reaction System Comprising ZnFe₂O₄ and Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁ Catalysts: A Synergistic Effect of ZnFe₂O₄ and Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁ Catalysts. *Catalysis Letters*, 123(3-4), 239-245.

- Kaçal, M. R., 2014. Measurement of L3 subshell absorption jump ratios and jump factors for high Z elements using EDXRF technique. *Radiation Physics and Chemistry*, 100, 80-84.
- Kaewkhao, J.; Laopaiboon, J.; Chewpraditkul, W., 2008. Determination of effective atomic numbers and effective electron densities for Cu/Zn alloy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109.7: 1260-1265.
- Khandekar, M.S., Kamble, R.C., Patil, J.Y., Kolekar, Y.D., Suryavanshi, S.S., 2011. Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method. *Journal of Alloys and compounds* 509, 1861-1865.
- Konishi, T., Kawai, J., Fujiwara, M., Kurisaki, T., Wakita, H. and Gohshi, Y., 1999. Chemical shift and lineshape of high-resolution Ni K α X-ray fluorescence spectra. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 28(6), 470-477.
- Lee, J. G., Park, J. Y., & Kim, C. S., 1998. Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties. *Journal of Materials Science*, 33(15), 3965-3968.
- Leonhardt, G., & Meisel, A., 1970. Determination of Effective Atomic Charges from the Chemical Shifts of X-Ray Emission Lines. *The Journal of Chemical Physics*, 52(12), 6189-6198.
- Li, D., and Xia, Y., 2004. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced materials*, 16(14), 1151-1170.
- Limandri, S., Ceppi, S., Tirao, G., Stutz, G., Sánchez, C. G. and Riveros, J. A., 2010. High resolution study of K β' and K β 1, 3 X-ray emission lines from Mn-compounds. *Chemical Physics*, 367(2-3), 93-98.
- Lishun, Y., Liang, Q., Zheng, J., Jiang, M., Jiang, L., Sheng, J., 2008. Magnetic properties of La-Zn substituted Srhexaferrites by self-propagation high-temperature synthesis, *J. Rare Earths*, 26, 81–84.
- Long, X. Y., Li, J. Y., Sheng, D., & Lian, H. Z., 2017. Spinel-type manganese ferrite (MnFe₂O₄) microspheres: A novel affinity probe for selective and fast enrichment of phosphopeptides. *Talanta*, 166, 36-45.
- Molday, R.S., Mackenzie, D., 1982. Immunospecific ferromagnetic iron-dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells. *Journal of Immunological Methods*, 52 (3), 353-367.
- Morais, P.C., 2009. Photoacoustic spectroscopy as a key technique in the investigation of nanosized magnetic particles for drug delivery systems. *Journal of Alloys and Compounds* 483, 544-548.
- Nakashima S., K Fujita, K Tanaka, *et al.* 2007. First-principles XANES Simulations of Spinel Zinc Ferrite with a Disordered Cation Distribution[J]. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 75: 4443
- Özdemir, Y., Kavaz, E., Ahmadi, N., Ertuğrul, M., and Ekinci, N., 2016. Investigation of K X-ray intensity ratios of some 4d transition metals depending on the temperature. *Applied Radiation and Isotopes*, 115, 147-154.
- Perişanoğlu, U. and Demir, L., 2015. A study of K shell X-ray intensity ratios of Ni_xCr_{1-x} alloys in external magnetic field and determination of effective atomic numbers of these alloys. *Radiation Physics and Chemistry*, 110, 119-125.

- Polasik M., 1998, Influence of changes in the valence electronic configuration on the $K\alpha$ -to- $K\beta$ x-ray intensity ratios of 3d transition metals. *Physical Review A*, 58, (3), 1840–1845.
- Popplewell, J., Sakhnini, L., 1995. The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149 (1-2), 72-78.
- R.F. Zolio, 1984. US Patent, 4,474,866.
- Raikher, Y. L., Stepanov, V. I., Depeyrot, J., Sousa, M. H., Tourinho, F. A., Hasmonay, E., & Perzynski, R., 2004. Dynamic optical probing of the magnetic anisotropy of nickel-ferrite nanoparticles. *Journal of applied physics*, 96(9), 5226-5233.
- Raj S., Padhi H.C., Polasik M., Basa D.K., 1999, Charge transfer studies in V_3Si , Cr_3Si and $FeSi$. *Solid State Communications*, 110, 275–279.
- Rajath, P.C., Manna, R.S., Banerjee, D., Varma M.R., Suresh K.G., Nigam A.K., 2008. Magnetic properties of $CoFe_2O_4$ synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study. *Journal of Alloys and Compounds* 453, 298-303.
- Rana, S., Srivastava, R. S., Sorenson, M. M., & Misra, R. D. K., 2005. Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: anatase TiO_2 – $NiFe_2O_4$ system. *Materials Science and Engineering: B*, 119(2), 144-151.
- Reddy, C. G., Seela, K. K., Manorama, S. V., 2000. Preparation of γ - Fe_2O_3 by the hydrazine method: application as an alcohol sensor. *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4), 301-307.
- Salehi, D., Sardari, D. and Jozani, M. S., 2015. Investigation of some radiation shielding parameters in soft tissue. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(3), 439-445.
- Sattler KD. 2010. *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*. 1th ed. United States: CRC Press: Florida
- Sayyed, M. I., 2017. Half value layer, mean free path and exposure buildup factor for tellurite glasses with different oxide compositions. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 3191-3197.
- Scofield, J.H., 1973, Theoretical photoionization cross-section from 1-1500 keV, Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-51326.
- Scofield, J.H., 1974, Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-ray emission rates Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-94550 *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14, 121–137.
- Segre, E., 1980. *From X-rays to quarks: Modern physicists and their discoveries*. W.H. Freeman & Co., 352 p, New York.
- Sharma, Renu; Sharma, J. K.; Singh, Tejbir. 2017. Experimental Investigation of Effective Atomic Numbers for Some Pb-Sn Binary Alloys Using Gamma Rays Backscattering Technique. *International Journal of Pure and Applied Physics*, 13.1: 191-194.
- Somiya, S. and Roy, R., 2000. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453-460.
- Song, F., Shen, X., Xiang, J., and Zhu, Y., 2010. Characterization and magnetic properties of $Ba_{1-x}Sr_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0-1$) ferrite hollow fibers via gel-precursor transformation process. *Journal of Alloys and Compounds*, 507(1), 297-301.

- Tian MB, 2001. Magnetic Material Beijing: Tsinghua University Press.
- Valenzuela R., 2005. Magnetic Ceramics, Cambridge University Press,
- Winkler, F. T., & Dunitz, J. D., 1971. The non-planar amide group. *Journal of molecular biology*, 59(1), 169-182.
- Xu Q, Wei Y, Liu Y, Ji X, Yang L, Gu M., 2009. Preparation of Mg/Fe spinel ferrite nanoparticles from Mg/Fe-LDH microcrystallites under mild conditions. *Solid State Sci.*, 11(2):472-478.
- Xuan, Yimin, Qiang Li, and Gang Yang. 2007. Synthesis and magnetic properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials* 312.2, 464-469.
- Zhu H.L., Gu X.Y., Zuo D.T., Wang Z.K., Wang N.Y., Yao K.H., 2008. Microemulsion-based synthesis of porous zinc ferrite nanorods and its application in a room-temperature ethanol sensor, *Nanotechnology* 19, 405503.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Üsküdar’da doğan Ufuk Perişanoğlu ilköğrenimini ve ortaöğrenimini Atatürk İlköğretim Okulu’nda ve lise öğrenimini Maltepe YDA Lisesi’nde tamamladı. 2005 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitime başladı. Yüksek Lisans çalışmasını “Dış manyetik alanda bazı geçiş metal alaşımlarının K tabakası X-ışını şiddet oranlarının belirlenmesi ve bu alaşımlar için etkin atom numaralarının tayini” isimli tezle 2014’de tamamladı. 2014 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı’nda ve 2015 yılında Nanomalzeme ve Malzeme Bilimi bilim dalı’nda doktora eğitime başladı ve halen devam etmektedir.