

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**Fe, Co, Ni, Zn ve Mo ELEMENTLERİNİN OLUŞTURDUĞU ALAŞIMLARIN K X-
IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ ÜZERİNE ALAŞIM, GLİSİN VE pH
ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ

Nuray KÜP AYLIKCI

ŞUBAT 2014
TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**Fe, Co, Ni, Zn ve Mo ELEMENTLERİNİN OLUŞTURDUĞU ALAŞIMLARIN K X-
IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ ÜZERİNE ALAŞIM, GLİSİN VE pH
ETKİSİ**

Fizikçi Nuray KÜP AYLIKCI

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (FİZİK)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14.01.2014
Tezin Savunma Tarihi : 06.02.2014**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalında

Nuray K p Aylıkçı Tarafından Hazırlanan

**Fe, Co, Ni, Zn ve Mo ELEMENTLERİNİN OLUŞTURDUĞU ALAŞIMLARIN K X-
IŞINI FLORESANS PARAMETRELERİ ÜZERİNE ALAŞIM, GLİSİN VE pH
ETKİSİ**

**baŐlıklı bu alıŐma, Enstitü Yönetim Kurulunun 14 / 01 / 2014 gün ve 1537 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA

Üye : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. Orhan İELLİ

Üye : Doç. Dr. Gökhan APAYDIN

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleşmesinde değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım sayın Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü imkânı sağlayan K.T.Ü. Fizik Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof.Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞLU'na teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Fizik Bölümünde gerekli yardımı ve ilgiyi esirgemeyen sayın Prof. Dr. Ali İhsan Kobyay, Doç. Dr Gökhan APAYDIN'a, Arş. Gör. Muhammet DOĞAN'a ve tezimin numunelerini hazırlayan Mustafa Kemal Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez TÜBİTAK-BİDEB 2211 Yurt İçi Doktora Burs programı ile desteklenmiştir.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme, moral kaynağı kızım Ayşe Beren AYLIKCI ve eşim Volkan AYLIKCI'ya en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Nuray KÜP AYLIKCI

Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Fe, Co, Ni, Zn ve Mo Elementlerinin Oluşturduğu Alaşımların K X-Işını Floresans Parametreleri Üzerine Alaşım, Glisin ve pH Etkisi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU ‘nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 18/12/2013

Nuray KÜP AYLIKCI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Elektromanyetik Radyasyonun Maddeyle Etkileşmesi	6
1.2.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması	7
1.2.1.1. Fotoelektrik Olayı.....	8
1.2.1.2. Çift Oluşumu	9
1.2.1.3. Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması	10
1.2.2. Koherent Saçılma	10
1.2.3. İnkohherent Saçılma	11
1.2.3.1. Compton Saçılması.....	12
1.3. Karakteristik X-ışınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri	14
1.4. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri	19
1.5. Auger Geçişleri.....	20
1.6. Tesir Kesiti	22
1.7. Atomun Uyarılması	23
1.7.1. Radyoizotop Kaynaklar	23
1.7.2. ²⁴¹ Am Radyoizotop Kaynağı	25
1.8. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri.....	26
1.8.1. Geçiş Metallerinin Manyetik Özellikleri	27
1.9. Alaşımlar	28
1.9.1. Şekil Hafızalı Alaşımlar	29

1.9.1.1.	NiTi Bazlı Alaşım Sistemleri	30
1.9.1.2.	Cu Bazlı Alaşım Sistemleri	30
1.9.1.3.	Fe Bazlı Alaşım Sistemleri	30
1.9.2.	Heusler Alaşımları	30
1.9.3.	Süper Alaşımalar	31
1.9.3.1.	Ni-Fe Bazlı Süperalaşımalar	31
1.9.3.2.	Co Bazlı Süperalaşımalar	31
1.9.3.3.	Ni Bazlı Süperalaşımalar	32
1.10.	Alaşım Etkisini Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar	32
1.10.1.	Metalik Bağ	32
1.10.2.	Perdeleme Etkisi	34
1.10.3.	Etkin Çekirdek Yükü	35
1.10.4.	Kovalent Karakterli Metal Bağları	35
1.10.5.	Elektronegatiflik	35
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	37
2.1.	Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi (ED-XRF)	37
2.2.	Foton Dedektörlerinin Genel Karakteristikleri.....	38
2.2.1.	Yarıiletken Dedektörler	39
2.2.2.	Yarıiletken Dedektörlerinin Fiziksel Özellikleri	40
2.3.	Rezolüsyon (Ayrırma Gücü).....	43
2.4.	Sayma Sistemi	48
2.4.1.	Yüksek Voltaj Kaynağı	48
2.4.2.	Ön Yükseltici	49
2.4.3.	Yükseltici.....	49
2.4.4.	Analog Dijital Dönüştürücü.....	50
2.4.5.	Çok Kanallı Analizör (MCA).....	50
2.5.	Dedektör Verimi	51
2.5.1.	Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi	51
2.6.	Deney Geometrisi	53
2.7.	Numunelerin Hazırlanması.....	54
2.7.1.	NiMoAl Alaşımalarının Hazırlanması	54
2.7.2.	ZnCo Alaşımalarının Hazırlanması.....	55
2.7.3.	ZnFe Alaşımalarının Hazırlanması	55
2.8.	Numunelerin Uyarılması ve Sayılması.....	56

2.9.	K Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesiti Deneysel Hesabı	58
2.9.1.	Soğurma Düzeltmesi Faktörü	58
2.9.2.	I_0Ge 'nin Tayini	59
2.10.	K X-ışını Şiddet Oranı Deneysel Hesabı	61
2.11.	3d Gurubu Geçiş Metalleri İçin K kabuğu Floresans Verimi (ω_K) ve K_β/K_α X-Işını Şiddet Oranlarını Hesaplama Yöntemi	62
2.11.1.	K Kabuğu Floresans Verimi (ω_K) Hesaplama Yöntemi.....	62
2.11.2.	K_β/K_α X-Işını Şiddet Oranları Hesaplama Yöntemi	64
3.	BULGULAR	69
3.1.	Şiddet Oranı ve Tesir Kesiti İfadesi ile İlgili Bulgular.....	69
4.	SONUÇLAR.....	86
5.	ÖNERİLER	96
6.	KAYNAKLAR.....	97
7.	EKLER	101

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

Fe, Co, Ni, Zn ve Mo ELEMENTLERİNİN OLUŞTURDUĞU ALAŞIMLARIN K X-İŞİNİ FLORESANS PARAMETRELERİ ÜZERİNE ALAŞIM, GLİSİN VE pH ETKİSİ

Nuray KÜP AYLIKCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU
2014, 100 Sayfa, 19 Ek Sayfalar

Bu çalışmada Fe, Co, Ni, Zn ve Mo elementlerinin alaşımlarında K X-ışını üretim tesir kesitleri ve K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları üzerine alaşım etkisi incelenmiştir. Elde edilen değerler saf haldeki değerleri ile karşılaştırılarak incelenen parametreler üzerine alaşım etkisi incelendi.

Numuneler ^{241}Am radyoizotop halka kaynağından yayımlanan 59.5 keV enerjili γ -ışınları ile uyarıldı ve numunelerden yayımlanan karakteristik K X-ışınları, rezolüsyonu 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü ile sayıldı.

Alaşım etkisi belirgin olarak K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları ve K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti değerlerinde gözlemlendi. Ayrıca alaşım etkisini açıklamada kullanılan elektron yoğunluğundaki değişim, bir elementten diğerine olan elektron transferi ve alaşımı meydana getiren elementlerdeki valans bandının yeniden düzenlenmesi mekanizmalarıyla açıklandı.

Anahtar Kelimeler: Alaşım Etkisi, Floresans Tesir Kesiti, K X-İşını Şiddet Oranı

PhD. Thesis

SUMMARY

ALLOYING, GLYCINE and pH EFFECT ON K X-RAY FLOURESCENCE
PARAMETERS IN ALLOYS CONSTITUTE FROM Fe, Co, Ni, Zn ve Mo ELEMENTS

Nuray KÜP AYLIKCI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Prof. Engin TIRAŞOĞLU
2014, 100 Pages, 19 Pages Appendix

In this study, chemical effects on K X-ray production cross-sections and K_{β}/K_{α} X-ray intensity ratios of Fe, Co, Ni, Zn ve Mo were investigated. The alloying effect on X-ray parameters were investigated via comparing the obtained values with the pure element values.

The samples were excited by 59.5 keV γ -rays emitted from ^{241}Am radioisotope source and K X-rays emitted from samples were counted by means of Ultra-LEGe detector which has the resolution 150 eV at 5.9 keV.

The alloying effect was observed clearly in K_{β}/K_{α} X-ray intensity ratios and K_{β} X-ray production cross-sections. Also the change in electron density of valance bands which is used for explanation of alloying effect is the result of electron transfer from one element to the other and rearrangement of valance electrons in both metals.

Key Words: Alloying Effect, Fluorescence Cross-section, K X-ray Intensity Ratio

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.	Fotoelektrik, Compton ve Çift oluşumu olaylarının baskın olduğu bölgeler	7
Şekil 3.	Fotoelektrik olay; a) Etkileşmeden önce, b) Etkileşmeden sonra.....	8
Şekil 4.	Çift oluşumu olayı.....	10
Şekil 5.	Compton Saçılması	13
Şekil 6.	X-ışınlarının oluşumu	16
Şekil 7.	Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanmasının şematik gösterimi	17
Şekil 8.	Auger olayının meydana gelişi	20
Şekil 9.	Am-241 elementinin deneysel bozunma şeması (Beling, Newton ve Rose, 1952)	26
Şekil 10.	(a) Yerdeğiştirme alaşımı (b) Örgüler arası alaşım (c) Başka örgüden türeyen yerdeğiştirme alaşımı (Tunalı ve Özkar, 2005)	29
Şekil 11.	Düzlem Ge(Li) dedektör	42
Şekil 12.	Düzlem p-tipi yüksek saflıkta Ge dedektör.....	43
Şekil 13.	Dedektörlerin ayırma güçleri	45
Şekil 14.	Dedektör ve bölümleri	47
Şekil 15.	X-ışınları floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi	54
Şekil 16.	Glisin katkılı pH=3 değerinde ZnFe alaşımındaki Fe elementinin K X-ışını spektrumu.....	57
Şekil 17.	Glisin katkılı pH=3 değerinde ZnFe alaşımındaki Fe elementinin K X-ışını spektrumuna ait rezidü spektrumu	57
Şekil 18.	²⁴¹ Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I ₀ Gε'nin enerji ile değişimi.....	61
Şekil 19.	a.) Deneysel K kabuğu floresans verimi ifadesinin atom numarasına göre dağılımı.	64
Şekil 20.	a.) Deneysel K X-ışını şiddet oranlarının Z atom numarasına göre değişimi.....	67
Şekil 21.	S1 (a) ve S2 (b) numunelerinden elde edilen kırınım deseni.....	90
Şekil 22.	S3 (c) ve S4 (d) numunelerinden elde edilen kırınım deseni.....	91
Şekil 23.	S1, S2, S3 ve S4 alaşımlarının korozyon potansiyelleri	92

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Gelen foton enerjisi E için, θ saçılma açısının fonksiyonu olarak Compton saçılması yapan fotonun E' enerjileri	14
Tablo 2. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri	18
Tablo 3. Radyasyon tip ve özellikleri.....	24
Tablo 4. Al, Fe, Ni, Co, Zn ve Mo elementlerinin elektronegativite değerleri	36
Tablo 5. Yaygın olarak kullanılan dedektörler için gerekli yüksek voltaj değerleri.....	49
Tablo 6. NiMoAl alaşımlarındaki elementlerin konsantrasyonları	54
Tablo 7. $Zn_{1-x}Co_x$ alaşımlarında Zn ve Co yüzdeleri	55
Tablo 8. $Zn_{1-x}Fe_x$ alaşımlarında Fe ve Zn yüzdeleri.....	56
Tablo 9. 3d geçiş elementleri için hesaplanan deneysel ve yarı-deneysel K kabuğu floresans verimi ile K X-ışını şiddet oranı değerleri.....	68
Tablo 10. Saf Ni ve farklı konsantrasyona sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri	70
Tablo 11. Saf Ni ve farklı konsantrasyona sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri.....	71
Tablo 12. Saf Mo elementi ve farklı konsantrasyona sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $K_{\beta1,3}/K_{\alpha}$, $K_{\beta2,4}/K_{\alpha}$, $K_{\beta2,4}/K_{\beta1,3}$ X-ışını şiddet oranı değerleri	72
Tablo 13. Saf Mo ve farklı konsantrasyona sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta1}$ ve $\sigma_{K\beta2}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri	73
Tablo 14. Saf Co elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri	74
Tablo 15. Saf Co elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri.....	75
Tablo 16. Saf Zn elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri	76
Tablo 17. Saf Zn elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri	77
Tablo 18. Saf Fe elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri	78
Tablo 19. Saf Zn elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri	79
Tablo 20. Saf Fe elementi ve glisin eklenmiş farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri	80

Tablo 21. Saf Zn elementi ve glisin eklenmiş farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri	81
Tablo 22. Saf Fe elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri	82
Tablo 23. Saf Zn elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri	83
Tablo 24. Saf Fe elementi ve glisin eklenmiş farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri	84
Tablo 25. Saf Zn elementi ve glisin eklenmiş farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri	85

SEMBOLLER DİZİNİ

a_K	: K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali
\bar{a}_x	: Ortalama Auger verimi
c	: Işık hızı
E	: Gelen fotonun enerjisi
E_b	: K tabakasının bağlanma enerjisi
E_e	: K tabakasından sökülen elektronun enerjisi
E_γ	: Gelen fotonun enerjisi
E'	: Çıkan fotonun enerjisi
F	: Fono faktörü
FWHM	: Bir pulsun yarı maksimumdaki tam genişliği
$F(x,Z)$: Atomik form faktörü
F_{ij}	: X-ışınlarının yayımlanma kesri
$f_{ij}(A,R)$: Işımalı-ışınmasız Coster-Kronig geçiş ihtimaliyeti
G	: Geometrik faktör
h	: Planck sabiti
I	: Geçen ışının şiddeti
I_0	: Gelen ışının şiddeti
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$: K X-ışını şiddet oranları
m_0	: Durgun kütle
N_{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleri
P_E	: Kaynağın bozunma hızı
R	: Dedektör rezölasyonu
$S(x,Z)$: İnkoherent saçılma fonksiyonu
$T_{1/2}$: Radyoizotop için yarı ömür
r_e	: Klasik elektron çapı
t	: Maddenin kalınlığı
V	: Ortalama genişlik
Z	: Atom numarası
μ	: Lineer soğurma katsayısı
ν	: Foton frekansı

Φ	: Koherent saçılma açısı
σ_R	: Atom başına toplam koherent saçılma tesir kesiti
σ_K	: K kabuğu için üretim tesir kesiti
$\sigma_K(E)$: Toplam K kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesiti
$\sigma_{M\alpha\beta}$: $M_{4,5}$ alt kabukları üretim tesir kesiti
$\sigma_{M_i}(E)$: ($i=1-5$) M alt kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesiti
σ_C	: İnkohherent saçılma tesir kesiti
σ_C^Z	: Z atom numaralı element için tesir kesiti
$\sigma(x,Z)$: Atomik saçılma tesir kesiti
ω_{M_i}	: ($i=1-5$) M alt kabuğu floresans verimi
ω_K	: K tabakasına ait floresans verim
$\bar{\omega}_x$: Ortalama floresans verim
$\bar{\omega}_{M_{4,5}}$: $M_{4,5}$ alt kabukları ortalama floresans verimi
W	: Yarı maksimumdaki puls genişliği
$\varepsilon(E)$: E enerjili bir foton için dedektör verimi
Ω	: Katı açı
$\beta(E)$: E enerjisinde yayımlanan ışınlar için soğurma düzeltmesi faktörü
ρD	: Birim alan başına düşen madde miktarı
Γ_i	: L_i alt kabuğunun toplam genişliği
$\Gamma(X_i-Y_j)$: Kısmi genişlik
$\Gamma_R(L_iX)$: Işımalı seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı)
$\Gamma(L_i)$: L_i seviyesi için toplam seviye genişliği
η_K	: K tabakasında oluşturulan boşluk sayısı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Doğada bulunan 3d grubu elementlerinin oluşturduğu alaşımlar çevremizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu elementler mutfak gereçlerinde, tıpta, otomotiv endüstrisinde, silah mermilerinin yapımında ve takılarda kullanılmaktadır. Özellikle çinko elementinin demir, nikel ve kobalt gibi elementlerle oluşturduğu alaşımlar, saf çinko elementine nazaran korozyona dayanıklı olmalarından dolayı otomobil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Korozyona dayanıklı olan bu tür alaşımların elektronik yapısı incelenerek alaşım ile ilgili daha fazla bilgi elde edilebilir. Atomların yapısını belirlemek için X-ışını spektroskopisi en etkili spektroskopi yöntemlerinden biridir. X-ışınlarının soğurulması, saçılması ya da yayımlanması X-ışını spektroskopisinin temel tekniklerini oluşturmaktadır. Atomların üzerine düşürülen foton, proton, elektron veya iyon demetlerinin atom tarafından soğurulması ve yayımlanması esnasında iç yörüngelerinden bir elektron sökebilir. Bunun sonucunda atomda elektronlar yeniden düzenlenir ve bazı kabuklarda boşluklar meydana gelir. K kabuğunda meydana gelen bir boşluk, ya L kabuğundan ya da M, N ve O kabuklarından geçişler ile doldurulabilir. Bu geçişler sırasında yayınlanan karakteristik X-ışınları her elementte farklı özellik gösterdiğinden dolayı atomik parametre ölçümlerinde farklılık arz edecektir. Elementlere ait atomik parametrelerin doğru olarak tespit edilmesi, başta atom ve molekül fiziği, medikal fizik ve XRF yöntemi kullanılarak örneklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde oldukça önemlidir. Ayrıca, elementlerin K, L ve M kabuklarına ait floresans tesir kesitleri ve floresans verim değerlerinin bilinmesi; bilimsel araştırmalarda özellikle nükleer santrallerde ve diğer nükleer tesislerde radyasyondan korunma, radyoaktif maddelerin muhafazası, uzay çalışmalarında, cep telefonlarının kullanımı ve üretilmesinde kullanılmaktadır (Apaydın, 2006).

Periyodik tablonun 3d gurubunda bulunan elementlerin farklı tür elementlerle meydana getirdiği bileşiklerin ve kendi aralarında oluşturduğu alaşımların çok sayıdaki uygulamaları, bu elementlerin valans elektronik yapısı üzerine kimyasal etki ve alaşım etkisi ile ilgili teorik ve deneysel yöntemlerin gelişimini sağlamıştır (Pawlowski vd., 2002). Geçiş elementlerinin valans elektronik yapısının incelenmesinde, elektron yoğunluğundan etkilendiğinden dolayı, K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı hassas bir parametredir. X-ışını şiddet

oranı değerlerindeki değişimlerden yola çıkarak elementlerin valans bandı elektronik yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Fe_xNi_{1-x} şeklinde konsantrasyonu değişken olan alaşımlardaki Fe ve Ni elementlerinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları deneysel olarak ölçülmüş ve ölçülen şiddet oranları değerlerinin saf Fe ve Ni elementlerinin şiddet oranı değerleri ile karşılaştırılarak, valans bandının elektronik yapısı incelenmiştir (Raj vd., 2000; 2001). Ti, Cr ve Ni elementlerinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı üzerine alaşım etkisi çalışılmış ve alaşımdaki metallerin konsantrasyonuna göre metallerin şiddet oranındaki değişimlerden yola çıkarak, yük transferi ve valans bandının yeniden düzenlendiği durumlar açıklanmıştır (Bhuinya ve Padhi, 1992a; 1992b). Alaşım etkisi ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada ise K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarından yola çıkarak alaşımlarda bulunan Ti, Cr, Fe ve Co elementlerinin valans bandı elektronik yapısı incelenmiştir ve 3d seviyesine ait elektron sayısındaki değişimin şiddet oranı değerine etkisi yorumlanmıştır (Pawłowski vd., 2002). K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı üzerine alaşım etkisi V_xNi_{1-x} alaşımında incelenmiştir ve alaşımı meydana getiren elementlerin deneysel şiddet oranlarının, saf V ve Ni elementlerinin şiddet oranı değerlerinden farklı olduğu gözlenmiştir. Şiddet oranlarındaki değişim elementlerin farklı elektronik konfigürasyonu için hesaplanan teorik sonuçlar kullanılarak yorumlanmıştır (Raj vd., 1999). K X-ışını şiddet oranlarındaki değişimlerden yararlanarak alaşımı oluşturan metallerin valans elektronik yapısını inceleme çalışmaları Ni ve Si elementleri için yapılmıştır. Ni_3Si , Ni_2Si ve $NiSi$ stokiometrik alaşımlarındaki Ni elementinin 3d elektron yoğunluğu teorik olarak hesaplanmış ve bu değerler MCDF (multiconfiguration Dirac-Fock) yöntemi kullanılarak normalize edilmiş şiddet oranı değerleri ile karşılaştırılmıştır (Kalaycı vd., 2007).

Deneysel ve bağıl K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı, farklı konsantrasyonlara sahip alaşımlarda bulunan Co ve Cu elementleri için hesaplanmıştır. Çalışmada, alaşımlarda bulunan elementlerin şiddet oranları değerlerinin saf değerlerden farklı olduğu saptanmış ve alaşımlarda bulunan 3d elementleri için valans elektronik dağılımın farklı olması malzemelerin farklı fiziksel özelliklere sahip olmasına atfedilmiştir (Han ve Demir, 2010). 3d elektron sayıları geçiş elementleri için farklı konfigürasyonlar için LMTO (linear muffin-tin orbital) yöntemi ile hesaplanmıştır. Elde edilen veriler MCDF (multiconfiguration Dirac-Fock) yöntemi ile hesaplanan X-ışını şiddet oranları ile kullanılarak alaşımlarda bulunan 3d elementlerinin elektron yoğunluğu hesaplanmıştır (Dağıstanlı vd., 2010). Toplam kütle soğurma katsayıları Fe_xNi_{1-x} , $Fe_xCr_yNi_{1-(x+y)}$ ve Ni_xCr_{1-x} alaşımlarında; 22.1 keV, 25.0 keV, 59.5 keV ve 88.0 keV foton enerjilerinde Cr,

Fe, Ni elementleri için ölçülmüştür. Çalışılan 3d alaşımları için elde edilen toplam kütle soğurma katsayıları kullanılarak, toplam atomik ve elektronik tesir kesitleri ile etkin atom ve elektron sayıları, deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır. Tüm malzemeler için elde edilen deneysel değerler hesaplanan değerlerle karşılaştırılmıştır (Han ve Demir, 2009). K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı parametresine tavlama etkisi Fe_xNi_{1-x} , Ti_xNi_{1-x} ve Co_xCu_{1-x} alaşımlarında bulunan Fe, Ni, Ti, Co ve Cu elementleri için çalışılmıştır. Çalışmada alaşımların fiziksel özelliklerinin tavlama işleminden etkilendiği ve şiddet oranı değerlerini değiştirdiği belirtilmiştir. Aynı zamanda, belirli bir konsantrasyona sahip 3d geçiş elementi alaşımlarının elektrik, manyetik ve diğer özelliklerinin ısı ile kontrol edilebileceği vurgulanmıştır (Han ve Demir, 2010). 3d elementleri için hesaplanan K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı üzerine dış basıncın etkisi araştırılmış ve yapılan çalışmada elementlerin 3d orbitallerinin işgal sayıları basıncın fonksiyonu olarak LMTO (linear muffin-tin-orbital) yöntemi ile hesaplanmıştır. Elde edilen veriler MCDF (multiconfiguration Dirac-Fock) yöntemi ile elde edilen K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri ile karşılaştırılmıştır (Dağıstanlı ve Mutlu, 2012). Fe_xZn_{1-x} formundaki konsantrasyonu değişken olan alaşımdaki elementler için K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları ölçülmüş ve parametreye ait değerlerin birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir (Söğüt vd., 2008). Toplam kütle soğurma katsayıları Ti_xNi_{1-x} alaşımında bulunan Ti ve Ni elementleri için sırasıyla 22.1, 25.0, 59.5 ve 88.0 keV'lik foton enerjilerinde ölçülmüştür. Elde edilen veriler, toplam atomik ve elektronik tesir kesitleri ile etkin atom ve elektron sayılarının hem deneysel hem de teorik olarak hesaplanmasında kullanılmıştır. Sonuç olarak, hesaplanan parametreler enerji ve konsantrasyon değişimine göre yorumlanmıştır (Han ve Demir, 2009). K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları Ti ve Co elementleri için Ti_xCo_{1-x} alaşımlarında x'in değişen değerleri için hesaplanmıştır (Han ve Demir, 2010). Etkin atom numarası, elektron yoğunluğu hesaplamaları değişken konsantrasyonlara sahip Ti_xCo_{1-x} ve Co_xCu_{1-x} alaşımlarındaki Ti, Co, Cu elementleri için yapılmıştır (Han ve Demir, 2009). Valans elektronik konfigürasyonları K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları değerlerinden yola çıkarak Fe, Cr ve Ni elementleri (Han ve Demir, 2009) ile Ti ve Ni elementleri (Han ve Demir, 2010) için çalışılmıştır.

Fluoresans verim üzerine alaşım etkisi NiSi (Kalaycı, 2005), Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} (Büyükkasap, 1997) alaşımlarında, alaşımları oluşturan elementlerin elektronegatiflik değerlerindeki farklılıklardan yola çıkarak yorumlanmıştır. Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} alaşımlarında bulunan elementler için ışımali ve ışımsız boşluk transferi değerleri

deneysel olarak ölçülmüş ve boşluk transferi üzerine alaşım etkisi incelenmiştir (Söğüt, 2006).

Yukarıda bahsedilen X-ışını floresans parametreleri üzerine alaşım etkisinden başka geçiş elementleri için yük transfer etkisi de çalışılmıştır. Fe elementi için K_{α} X-ışını floresans spektrumunun çizgi genişliğine yük transferinin etkisi çalışılmıştır. Çalışmada değiş-tokuş etkileşmesinden kaynaklanan çoklu yarılmalardan dolayı oluşan çizgi genişliğine nazaran demiroksit bileşiklerindeki çizgi genişliklerinin daha dar olduğu tespit edilmiştir (Kawai vd., 1994). Au-Ta alaşımları için yük transferi XANES yöntemiyle çalışılmıştır. Alaşımda bulunan her iki element için $L_{2,3}$ kıyısı beyaz çizgi şiddetlerinin alaşım konsantrasyonlarına etkisi araştırılmıştır (Sammynaiken vd., 1995). İyon demetli Pd-Ag alaşımı için iç kabuktaki bağlanma enerjisindeki kayma ve $L_{2,3}$ soğurma kıyıları, yüklerin yeniden düzenlenmesi mekanizmasının incelenmesi için araştırılmıştır. Çalışmada alaşımdaki Pd elementi için $L_{2,3}$ soğurma kıyısının altında kalan alandaki azalma Pd elementindeki d elektron sayısındaki artışın sonucu olarak yorumlanmıştır (Chae vd., 1995). Aynı zamanda Pd-Ag alaşımları için yük akışı ve valans bandının davranışı incelenmiştir. Yapılan çalışmada Ag elementinin sp türü iletkenlik elektronlarında azalma ve d elektronlarının sayısında ise ihmal edilecek kadar az bir değişimin söz konusu olduğu belirtilmiştir. Elektronlardaki yeniden düzenlenme olayı ise elektronegativite öngörüsüne göre Ag elementinden Pd elementine doğru olduğu açıklanmıştır (Chae vd., 1996). Farklı bir çalışmada ise Pd-Ag alaşımlarındaki yüklerin yeniden düzenlenmesi mekanizması band dolumu, yeniden hibritleşme, elektronegativite ve elektronötrolite (elektriksel yansızlık) kavramları kullanılarak açıklanmıştır (Coulthard ve Sham, 1996). Alaşımlarla ilgili yapılan bir diğer çalışma ise Pd-Cu alaşımları ile ilgilidir. Çalışmada d elektron popülasyonunun, hibritleşme ve yük transferi mekanizmalarının bir sonucu olarak Pd elementi için arttığı belirtilmiştir (Lee vd., 1996). XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ve XANES (X-ray absorption near-edge structure) yöntemleri kullanılarak Au-Ta alaşımlarının elektronik yapısı incelenmiştir. Çalışmada alaşımda bulunan elementlerin d bantlarının yapısı araştırılmıştır (Kuhn vd., 1998). EEAES (elektron excited Auger electron spectroscopy) ve XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) yöntemleri kullanılarak Pd-Au alaşımları çalışılmıştır. Yapılan çalışmada alaşımda bulunan elementlerinin d bandının oluşumundan etkilenişi araştırılmıştır (Lee vd., 1999). Ag-Pd ve Cu-Ni alaşımları XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ve XAES (X-ray excited Auger electron spectroscopy) yöntemleri kullanılarak çalışılmıştır. Çalışmada seyreltik Ag alaşımları için d bandının

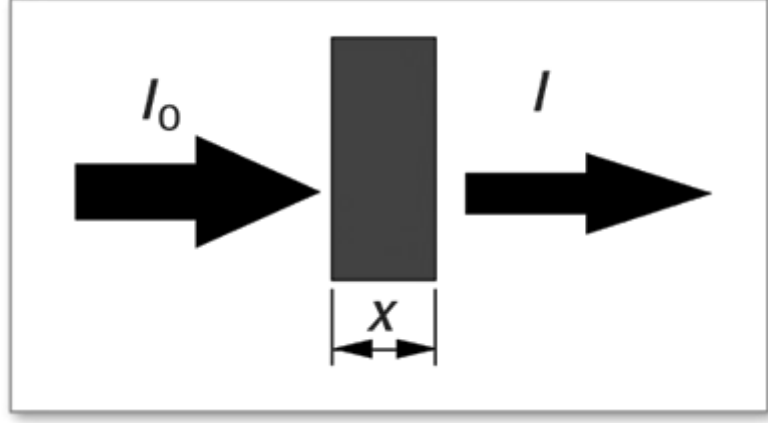
elektron kaybettiği, tam tersi durumda ise d bandının elektron kazandığı belirtilmiştir (Barbieri vd., 2004). Amorf yapıdaki Ti-Ni alaşımları için XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) yöntemiyle detaylı bir çalışma yapılmış ve çalışmanın sonucunda yük transferinin Ni elementinden Ti elementine olduğu ve yük transferinin en çok alaşımdaki konsantrasyonun %50 olduğu durumda maksimum olduğu belirtilmiştir (Seabolt vd., 2004). Geçiş elementleri ve alaşımlarının XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ve Auger spektrumu kullanılarak elektronik yapısı incelenmiş ve sonuç olarak AuPd, CuPd, AgPd, AuCu, AgAu ve CuNi gibi alaşımlarda yük transferi mekanizmasının önemsiz olduğu açıklanmıştır (Kleiman, 2005). V_xNi_{100-x} ve Fe_xNi_{100-x} alaşımlarının d elektron sayısı hem EELS yöntemi hem de K_β/K_α şiddet oranı kullanılarak hesaplanmıştır. Fakat yapılan incelemeler sonucunda her iki yöntemin de de elektron sayısındaki değişimin ölçümünde yetersiz olduğu açıklanmıştır (Yang ve Zhang, 2008). Mo elementi için L X-ışını spektrumunun yapısı üzerine valans elektronik yapısındaki değişimin etkisi incelenmiştir. Çalışmada Breit etkileşmeli MCDF (Multiconfiguration Dirac-Fock) hesaplamaları kullanılmıştır (Polasik vd., 2009). Ti ve Ni elementlerinin oluşturduğu alaşımların elektronik yapısı XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ve NEXAFS (near-edge X-ray absorption spectroscopy) yöntemleri ile incelenmiştir. Alaşımdaki Ni elementinin d bandındaki elektron sayısının atom başına 0.13 elektron azaldığı ve elementlerin yüzdesine bağlı olmadığı ancak Ti elementi için atomik kompozisyona bağlı olduğu tespit edilmiştir. Elementlerin d elektron sayısı değişse de, Ti ve Ni elementleri arasındaki yük transferi mekanizmasının önemsiz olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi ise atomlar arası d ve sp elektronlarının yeniden düzenlenmesi olarak açıklanmıştır (Senkovskiy vd., 2012).

Bu çalışmada Fe, Co, Ni, Zn ve Mo elementlerinin meydana getirdiği alaşımlar için K X-ışını şiddet oranları ve tesir kesitleri üzerine alaşım etkisi incelenmiştir. Numuneler 50 mCi'lik ^{241}Am radyoaktif halka kaynağı kullanılarak uyarılmış, Fe, Co, Ni, Zn ve Mo elementleri ve meydana getirdiği alaşımlar için K X-ışını şiddet oranları ve floresans tesir kesitleri hesaplanmıştır.

Numunelerden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının sayılmasında rezolüsyonu 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe katihal dedektörü kullanılmıştır. Ultra-LEGe dedektörü için 59.5 keV enerjili foton yayımlayan 50 mCi'lik ^{241}Am radyoaktif kaynağı kullanılarak verim eğrisi tespit edilmiştir.

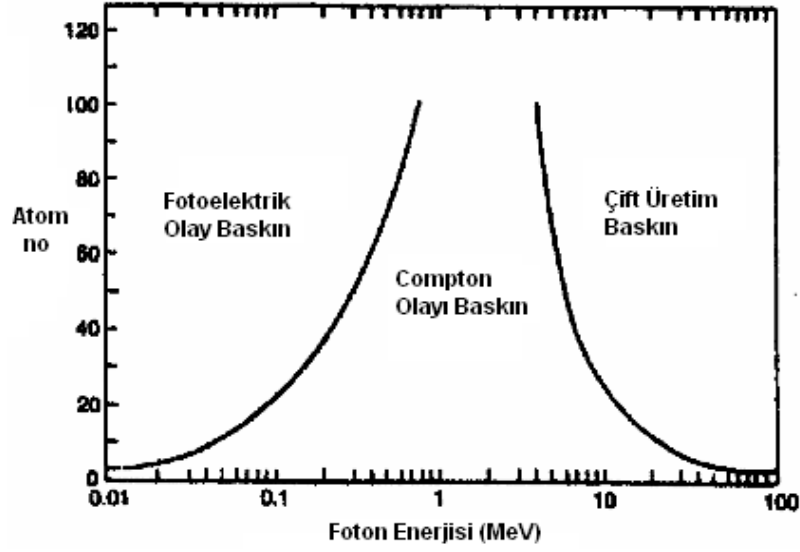
1.2. Elektromanyetik Radyasyonun Maddeyle Etkileşmesi

Monokromatik bir x-ışını demeti, sonsuz kalınlığa sahip olmayan bir maddeyle etkileştiğinde, çıkan ışının şiddetinde bir azalma meydana gelir. Şekil 1’de elektromagnetik radyasyonun şiddetinin azalmasının şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 1. Elektromagnetik radyasyonun azalmasının şematik gösterimi

Madde ile etkileşmeler sonucunda iki temel olay meydana gelir. Bunlardan birincisi, elektromanyetik radyasyonun enerjisinin bir kısmını kaybetmesiyle oluşan (inkoherent, compton) veya hiç kaybetmeden oluşan (koherent) saçılma olayı, diğeri ise elektromanyetik radyasyonun tamamen soğurulmasıyla meydana gelen fotoelektrik olay ve çift oluşumdur. Şekil 2’de fotoelektrik, Compton ve çift oluşumu olaylarının baskın olduğu bölgeler gösterilmektedir.



Şekil 2. Fotoelektrik, Compton ve Çift oluşumu olaylarının baskın olduğu bölgeler

Maddeyi geçen demetin şiddeti, maddeye gelen demetin şiddetine, maddenin kalınlığına ve cinsine bağlı olarak;

$$I=I_0e^{-\mu t} \quad (1)$$

bağıntısı ile verilmektedir ve bu bağıntı Lambert-Beer kanunu olarak bilinir. Bu kanun bize birim kalınlıktaki maddeyi geçen elektromagnetik radyasyon demetinin şiddetindeki azalmanın soğurucu materyalin kalınlığıyla üstel olarak azalacağını gösterir. Burada, I_0 gelen ışının şiddeti, I geçen ışının şiddeti, μ lineer soğurma katsayısı ve t ise maddenin kalınlığıdır. Maddenin içerisine gelen radyasyon, maddenin atomlarının; bağlı elektronları, serbest elektronları ve çekirdeği ile etkileşir.

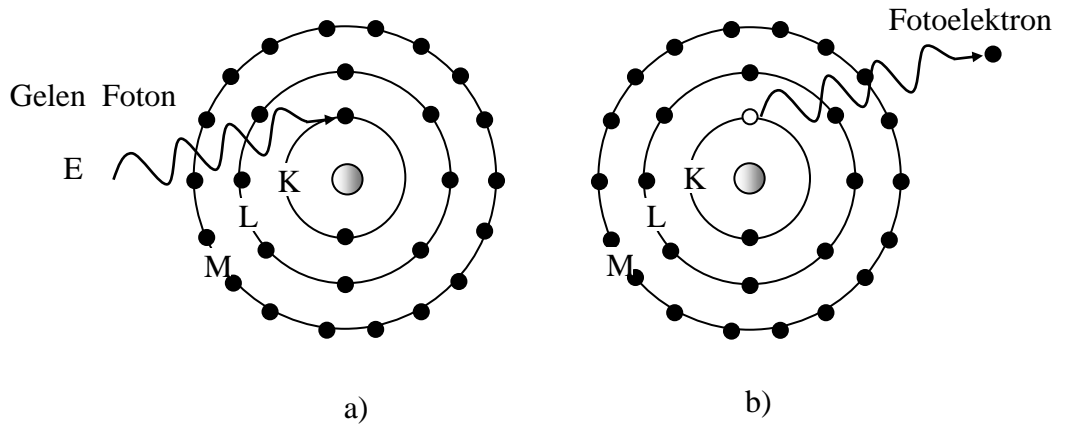
Elektromagnetik radyasyonun maddeyle etkileşmesi genel olarak, soğurma ve saçılma olarak iki gurup altında toplanabilir (Tertian ve Claisse, 1982; Tıraşoğlu, 1994).

1.2.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması

Elektromagnetik radyasyonun madde içerisinde soğurulması çeşitli olaylar sonucunda meydana gelmektedir ve bu olayların en baskın olanları fotoelektrik olay ve çift oluşumdur.

1.2.1.1. Fotoelektrik Olayı

Gelen fotonun enerjisi atoma bağlı bir elektronun bağlanma enerjisinden fazlaysa, söz konusu elektronla etkileştiğinde fotonun enerjisi soğurulacak ve E_e enerjisiyle atomdan fırlatılacaktır. Bu olaya fotoelektrik olay, fırlatılan elektrona da fotoelektron denir. K tabakası elektronlarından birinin fırlatılmasıyla sonuçlanan bir fotoelektrik olay Şekil 3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. Fotoelektrik olay; a) Etkileşmeden önce, b) Etkileşmeden sonra

K tabakasından sökülen elektronun enerjisi E_e ,

$$E_e = E_\gamma - E_b \quad (2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_γ , gelen fotonun enerjisi, E_b ise K tabakasının bağlanma enerjisidir. Fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğurulma ihtimaliyeti o kadar büyüktür. Foton enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden daha küçük olduğunda fotoelektrik olayın meydana gelme olasılığı azalır.

K kabuğunda oluşan boşluk, atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulur. Bunun sonucu olarak iki tabakanın bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip bir foton yayımlanır ve bu foton karakteristik X-ışını olarak adlandırılır.

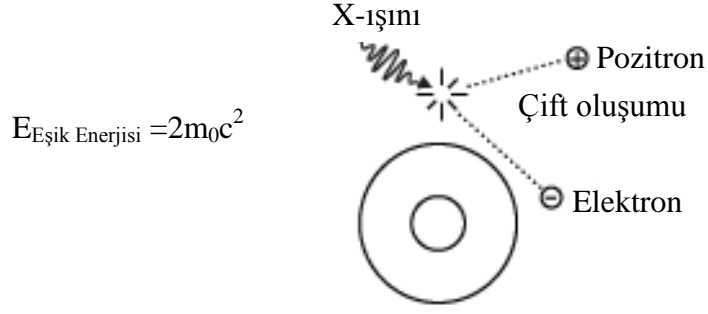
Meydana gelen bu karakteristik X-ışını her zaman atomu terk etmez, bazen enerjisini atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birisine verir ve elektronu atomdan sökerek yok olur. Bu olaya Auger olayı, sökülen elektrona da Auger elektronu denir. Böylece, meydana getirilen bir boşluk için her zaman bir karakteristik X-ışını

yayımlanmaz. Meydana getirilen boşluk başına X-ışını yayımlama ihtimali floresans verim (ω) olarak tanımlanır. Floresans verim 0 ile 1 arasında değerler alır. Küçük atom numaralı elementler için Auger elektronu yayımlanma ihtimali, büyük atom numaralı elementlerinkine göre daha büyüktür. Bunun nedeni, küçük atom numaralı elementlerde iç kabuklar arası elektron geçişinden yayımlanan foton enerjisi dış kabukların soğurma kıyılarına, büyük atom numaralı elementlerinkinden daha yakın olmasıdır. Büyük atom numaralı elementler içinse karakteristik X-ışını yayımlama ihtimali küçük atom numaralılara göre daha büyüktür (Apaydın, 2002).

1.2.1.2. Çift Oluşumu

Birkaç MeV'lik aralıktaki γ ışını enerjileri için çift oluşumu önde gelen bir etkileşme mekanizmasıdır. Bu olayda fotonun enerjisi çekirdeğin Coulomb alanında bir pozitron elektron çiftine dönüşür. Bundan dolayı foton enerjisi, elektronun durgun kütle enerjisinin iki katından daha büyük yani 1022 keV olmalıdır. Fazla enerji, $E_\gamma - 2m_0c^2$, kinetik enerji olarak iki parçacık arasında paylaşılacaktır. Şekil 4'te bir X-ışını fotonunun çekirdeğin etki alanında bir pozitron ile bir elektrona dönüşmesi olayı verilmektedir. Hem elektron hem de pozitron komşu atomda yavaşlatılacaktır. Pozitron son olarak bir elektronla reaksiyona girecek ve yok olacaktır. Eğer bu olay, pozitronun kinetik enerjisinin tümü tamamen kaybolduktan sonra meydana gelirse yaklaşık $m_0c^2 = 511$ keV enerjili iki foton üretilecektir. Bu iki foton, momentumun korunumu için hemen hemen zıt yönde yayımlanacaktır. Elektron genellikle zayıf bir şekilde atoma bağlı olduğu için, küçük bir miktar enerji uygun bir momentumla birlikte atoma transfer edilebilir. Bu enerji kaybının sonucu olarak iki fotonun enerjisi m_0c^2 'den biraz daha az olacaktır. Yok olma noktasında elektronun hareketinden kaynaklanan Doppler etkisinden dolayı, foton çizgisinin doğal genişliği yaklaşık 2 keV'dir.

X-ışını floresans tekniğinde uyarma için genellikle 1.02 MeV'den daha küçük enerjili fotonlar kullanıldığından çift oluşum olayının meydana gelmesi çalışmamızda söz konusu değildir (Debertin ve Helmer, 1988).



Şekil 4. Çift oluşumu olayı

1.2.1.3. Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması

Elektromagnetik radyasyonun madde ile etkileşmesi olaylarından bir diğeri de saçılmadır. Saçılma olayını saçılan ışının enerjisine göre koherent saçılma ve inkoherent saçılma olmak üzere iki guruba ayırabiliriz. Koherent saçılmada elektronlar ve fotonlar arasındaki çarpışma rastgeledir. Bu tip saçılma serbest veya bağlı elektronlarla meydana gelir ve elektronların zayıf bir şekilde bağlı olduğu düşük atom numaralı elementlerde yüksek oranda meydana gelir. İnkoherent saçılma ise inelastik saçılmanın bir sonucudur ve elektronların sıkıca bağlı olduğu yüksek atom numaralı elementlerde yüksek oranda meydana gelir (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.2. Koherent Saçılma

Koherent saçılma gelen fotonun enerjisinde ve fazında bir değişiklik olmadan meydana gelen saçılma olarak tanımlanır. Koherent saçılmada gelen ve saçılan fotonların fazları arasında bir ilişki vardır. Atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti her bir elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamından yararlanılarak bulunur. Koherent saçılmaya örnek olarak Thomson, Delbrück, Rayleigh ve Nükleer Rezonans saçılmalar verilebilir. Atom tarafından saçılan radyasyonun şiddetini bulmak için her bir bağlı elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamı alınır.

Atom başına toplam koherent saçılma tesir kesiti,

$$\sigma_R = \pi r^2 \int_0^\pi [F(x, Z)]^2 (1 + \cos^2 \Phi) \sin \Phi d\Phi \quad (3)$$

ile verilmektedir. Burada $F(x, Z)$, teorik elektron dağılımları (Hartree-fock veya Thomas-Fermi modelleri) kullanılarak teorik olarak hesaplanan ve saçılan dalga ile Z orbital elektronları arasındaki faz farkını ifade eden atomik form faktörü; Φ , koherent saçılma açısı; x ise dalga boyu ve açığa bağlı bir parametredir. Gelen demet yönünde herhangi bir faz farkı söz konusu olmadığı için, bu yöndeki saçılma şiddeti en büyüktür. Saçılma genliği bir elektronun Z katıdır ve saçılma şiddeti Z^2 ile orantılıdır. Diğer yönlerde saçılan şiddetler daha düşüktür ve koherent saçılma açısının artan değerleri için azalan $[F(x, Z)]^2$ niceliğine orantılıdır (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.3. İnkohherent Saçılma

İnkohherent saçılma, gelen foton ile saçılan fotonun enerjilerinin birbirinden farklı olduğu saçılmadır. Bu saçılmada gelen foton ile saçılan foton arasında faz farkı vardır. Atomlar arası etkileşimi dikkate almadan herhangi bir yönde ortalama saçılma şiddetini hesaplayabiliriz. Ortalama şiddet;

- 1) Gelen fotonun $h\nu$ enerjisine,
- 2) Saçılma açısı Φ 'ye; ve
- 3) Elementin Z atom numarasına

bağlıdır.

Φ açısında serbest bir elektronun inkohherent saçılma tesir kesiti Klein-Nishina denkleminde verilir.

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 \left(\frac{h\nu'}{h\nu} \right)^2 \left(\frac{h\nu}{h\nu'} - \frac{h\nu'}{h\nu} - \sin^2 \phi \right) \quad (4)$$

Burada σ_c , inkohherent saçılma için tesir kesiti; Ω , katı açıdır.

Toplam saçılma tesir kesiti ise;

$$\sigma_c^Z = \pi r_e^2 \int_0^\pi S(x, Z) H(\alpha, \phi) \sin \phi d\phi \quad (5)$$

olarak verilir. Burada σ_c^Z , Z atom numaralı element için tesir kesiti; S(x,Z), atomik saçılma tesir kesiti; $r_e = e^2/mc^2$ klasik elektron çapı; H(α , ϕ) ise;

$$H(\alpha, \phi) = \left[1 + \alpha(1 - \cos \phi) \right]^{-2} \left[1 + \cos^2 \phi + \frac{\alpha^2 (1 - \cos \phi)^2}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)} \right] \quad (6)$$

formülü ile verilir.

İnkohherent saçılma ; Compton saçılması, Nükleer saçılma ve Raman saçılması olmak üzere üç guruba ayrılır. Bu saçılmaların en etkin olanı Compton saçılmasıdır (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.3.1. Compton Saçılması

Compton saçılması olayında, foton enerjisinin yalnızca bir kısmı elektrona transfer edilir ve artan enerji ikincil bir foton olarak yayınlanır. Compton saçılmasında saçılan foton ve elektronun enerjileri, enerji ve momentum korunumu gereği, saçılma açlarına bağlıdır. Saçılma açıları Şekil 4'teki gibi tanımlanır. Burada E gelen fotonun enerjisi, E' ve E_e sırasıyla çıkan fotonun ve elektronun enerjileri ve α inceyapı sabiti, m_0c^2 elektronun durgun kütle enerjisidir (511 keV). O halde ikincil fotonun enerjisi;

$$E' = E[1 + \alpha(1 - \cos \theta)]^{-1} \quad (7)$$

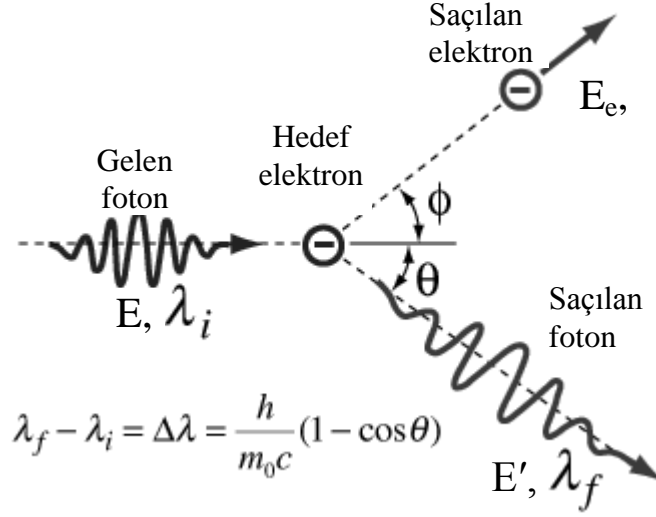
ve saçılan elektronun enerjisi;

$$E_e = E \left[1 - \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \right] \quad (8)$$

ile verilir. Elektronun saçılma açısı ise;

$$\tan \phi = \frac{1}{[1 + \alpha \tan(\theta/2)]} \quad (9)$$

bağıntısıyla verilir. Çok küçük foton saçılma açıları için elektron enerjisi sıfıra gider ve bundan dolayı ikincil foton yaklaşık olarak gelen fotonla aynı enerjiye sahiptir. Fakat 180° 'lik saçılma açısı için saçılan foton $E/(1+2\alpha)$ olan büyük bir enerjiye sahiptir. Gelen fotonun farklı enerjileri için saçılma açısı θ 'nın fonksiyonu olarak saçılan fotonun E' enerjileri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 5. Compton Saçılması

Tablo 1. Gelen foton enerjisi E için, θ saçılma açısının fonksiyonu olarak Compton saçılması yapan fotonun E' enerjileri

Açı (derece)	Saçılan Foton Enerjisi (keV)				
	E=10	E=100	E=300	E=1000	E=3000
0	10	100	300	1000	3000
2	10	100	300	999	2989
5	10	99.9	299	993	2934
10	10	99.7	297	971	2754
22.5	9.99	98.5	287	871	2074
45	9.94	94.6	256	636	1103
67.5	9.88	89.2	220	453	649
90	9.80	83.6	189	338	437
112.5	9.73	78.7	166	270	329
135	9.67	74.9	150	230	272
157.5	9.63	72.6	141	210	244
180	9.62	71.8	138	204	235

Gelen fotonun enerjisini hangi etkileşmelerle kaybettiğini bulmak için, saçılan fotonun etkileşme olayları incelenir. Yüksek enerjili (1 MeV gibi) bir foton için, bir dizi fotoelektrik soğurma olayı ile enerjisini vermeden önce her biri ikincil bir foton enerjisi üreten bir dizi Compton saçılması olayı meydana gelebilir. Bundan dolayı gelen foton enerjisi maddenin büyük bir kısmıyla etkileşebilir.

Compton olayı fotoelektrik olayın aksine dış tabaka elektronlarında daha baskındır ve compton saçılması gelen fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden çok büyük olduğunda, ihmal edilecek kadar, baskın olarak meydana gelir (Debertin ve Helmer, 1988).

1.3. Karakteristik X-ışınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri

Elektromagnetik spektrumda X-ışınları bölgesi, yüksek frekanslı gama ışınları bölgesiyle düşük frekanslı ultraviyole ışınları bölgesi arasında bulunur ve frekansı yaklaşık 10^{18} Hz civarındadır. X-ışınları oldukça kısa dalga boylu, yüksek frekanslı ve yüksek enerjili ışınlardır ve bu özelliklerinden dolayı, kurşun muhafaza hariç, birçok materyale nüfuz edebilir. X-ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomlardaki

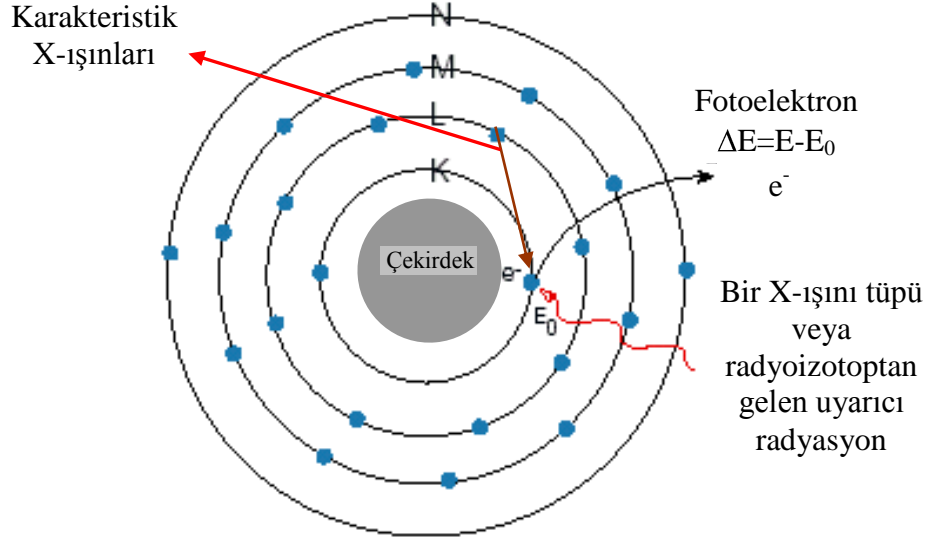
farklı seviyeler arasında elektron geçişlerinden meydana gelirler. Yüksek enerjili elektronların bir hedefe gönderilerek bu hedef madde içinde adım adım yavaşlatılmasıyla oluşan X-ışınlarına, sürekli X-ışınları veya Bremsstrahlung ışınları adı verilmektedir. Sürekli X-ışını spektrumu veren olaylara örnek olarak iç dönüşüm elektronları, β ışınları, Compton geri tepme elektronları ve Auger elektronlarını verebiliriz.

Bir atom K,L,M,... olarak adlandırılan ana kabuklara ayrılmıştır ve bu ana kabuklar K kabuğu hariç hemen hemen aynı aralıklı seviyelerle alt kabuklara ayrılmıştır. Bu şekilde elektronlar mümkün en düşük uygun enerji seviyelerinde bulunurlar. Yani atom temel haldedir. Elektromagnetik radyasyonla, materyalden geçen yüklü parçacıkla veya nükleer işlemlerle enerji atomun bir veya daha çok elektronuna transfer edilebilir ve uyarılmış bir duruma yükselir. Elektron ne kadar güçlü bir şekilde atoma bağlıysa, onu uyarmak için o kadar büyük bir enerji transferi gereklidir. K kabuğunda oluşan bir boşluğa üst kabuktan bir elektron geçişi, atomun enerjisini azaltabilir ve böylece temel hal durumuna geri dönmeye yardım eder. Esas itibariyle bu atom, bağımsız bir elektronun K kabuğuna transfer edildiği bir geçişle temel hale geri döner. Ancak, böyle bir doğrudan yeniden uyarma çok muhtemel değildir. Daha yaygın bir bozunma şekli, ardaşık yeniden uyarılmış geçişleridir. Bu geçişlerin her birinde, iki atomik seviyenin enerji farkına yaklaşık olarak eşit bir enerjiyle bir X-ışını yayımı meydana gelir (yayım sürecinde enerji ve momentum korunması gerektiğinden, küçük bir miktar enerji geri tepen atoma aktarılabilir).

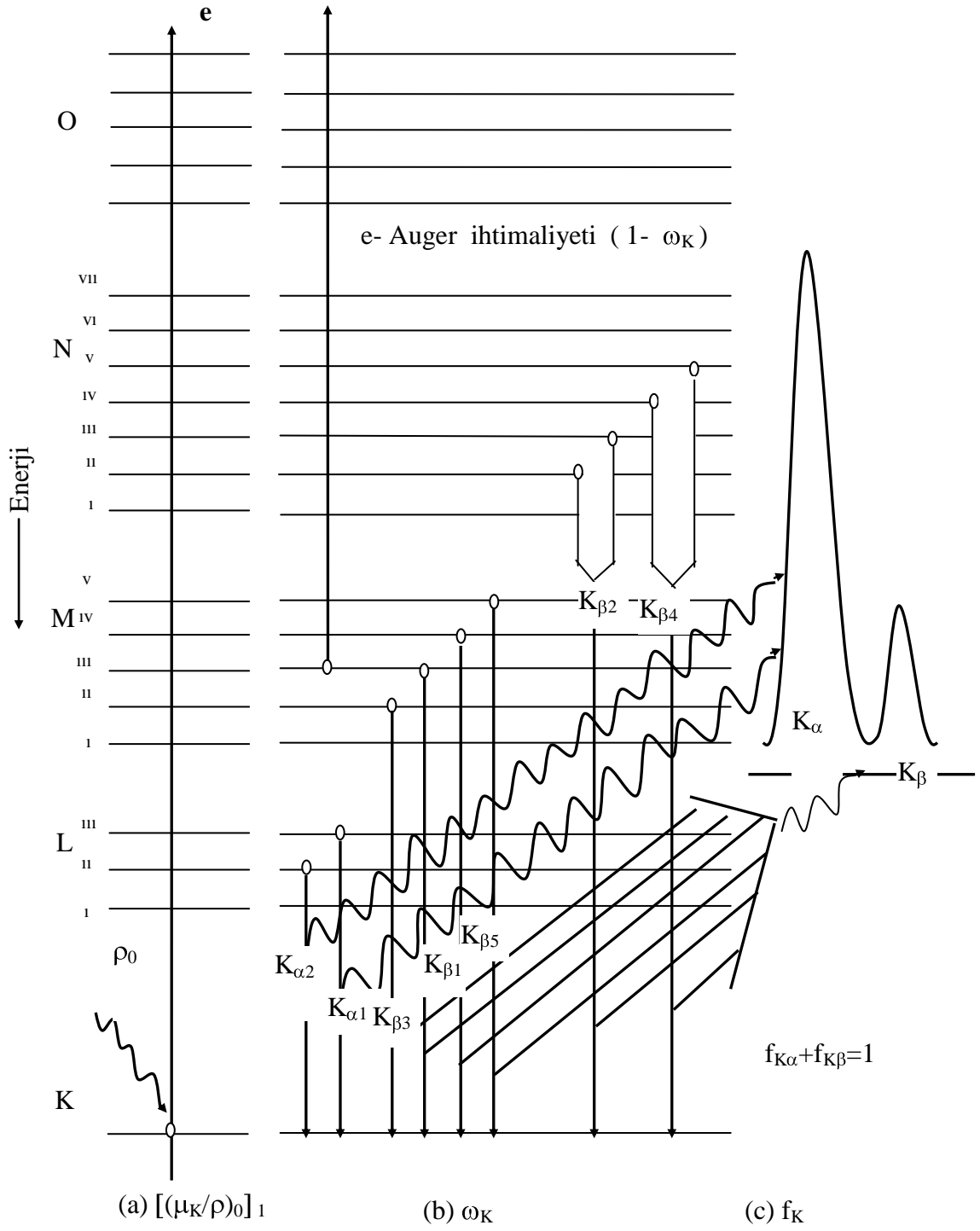
Bir atomun K tabakasından bir elektron söküldüğünde meydana gelen boşluk L, M, N,... üst tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk L tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulursa oluşan karakteristik X-ışını $K\alpha$, diğer üst tabaka elektronları tarafından doldurulursa oluşan karakteristik X-ışınına $K\beta$ X-ışını adı verilir. L karakteristik X-ışını çizgileri de buna benzer olarak meydana gelir. Şekil 6'da atomun bağlı iç yörünge elektronlarının dış yörüngelere uyarılması neticesinde çekirdeğe yakın bir kabukta meydana gelen boşluğun daha dış kabuklardaki elektronlarca doldurulmasıyla karakteristik X-ışınlarının oluşumu gösterilmiştir. K kabuğunda oluşan bir boşluğun diğer üst kabukların alt kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurulmasıyla yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimlerine göre Tablo 2'de gösterilmiştir. Şekil 7'de ise atomlardaki elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması şematik olarak gösterilmiştir. Burada;

a) Soğurulmayı, b) Karakteristik X-ışını yayımlanma ihtimaliyetini, c) Herhangi bir

karakteristik X-ışını yayımlanma yüzdesini göstermektedir (Debertin ve Helmer, 1988; Apaydın, 2002).



Şekil 6. X-ışınlarının oluşumu



Şekil 7. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanmasının şematik gösterimi

Tablo 2. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K_{\alpha 1}$	K-L _{III}	$L_{\beta 17}$	L _{II} -M _{III}
$K_{\alpha 2}$	K-L _{II}	$L_{\gamma 1}$	L _{II} -N _{IV}
$K_{\beta 1}$	K-M _{III}	$L_{\gamma 2}$	L _I -N _{II}
$K_{\beta 2}'$	K-N _{III}	$L_{\gamma 3}$	L _I -N _{III}
$K_{\beta 2}''$	K-N _{II}	$L_{\gamma 4}$	L _I -O _{III}
$K_{\beta 3}$	K-M _{II}	$L_{\gamma 4}'$	L _I -O _{II}
$K_{\beta 4}'$	K-N _V	$L_{\gamma 5}$	L _{II} -N _I
$K_{\beta 4}''$	K-N _{IV}	$L_{\gamma 6}$	L _{II} -O _{IV}
$K_{\beta 5}'$	K-M _V	$L_{\gamma 8}$	L _{II} -O _I
$K_{\beta 5}''$	K-M _{IV}	$L_{\gamma 8}'$	L _{II} -O ₆
$K_{\beta 5}'''$	K-N _{III}	$L_{\gamma 13}$	L _I -P _{II}
L_1	L _{III} -M _I	$L_{\gamma 13}'$	L _I -P _{III}
$L_{\alpha 1}$	L _{III} -M _V	L_{η}	L _{II} -M _I
$L_{\alpha 2}$	L _{III} -M _{IV}	L_{λ}	L _{III} -M _I
$L_{\beta 1}$	L _{II} -M _{IV}	L_S	L _{III} -M _{III}
$L_{\beta 2}$	L _{III} -N _V	L_t	L _{III} -M _{II}
$L_{\beta 3}$	L _I -M _{III}	L_U	L _{II} -N _{IV}
$L_{\beta 4}$	L _I -M _{II}	L_v	L _{II} -N _{VI}
$L_{\beta 5}$	L _{III} -O _{IV,V}	$M_{\alpha 1}$	M _V -N _{VII}
$L_{\beta 6}$	L _{III} -N _I	$M_{\alpha 2}$	M _V -N _{VI}
$L_{\beta 7}$	L _{III} -O _I	M_{β}	M _{IV} -N _{VI}
$L_{\beta 7}'$	L _{III} -N _{VI,VII}	M_{γ}	M _{III} -N _V
$L_{\beta 9}$	L _I -M _V	$M_{\xi 1}$	M _V -N _{III}
$L_{\beta 10}$	L _I -M _{IV}	$M_{\xi 2}$	M _{IV} -N _{II}
$L_{\beta 15}$	L _{III} -N _{VI}		

1.4. Floresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri

Bir atomda herhangi bir yolla K tabakasında meydana getirilen bir boşluğun karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaline, K tabakasına ait floresans verim denir ve

$$\omega_K = \frac{I_K}{\eta_K} \quad (10)$$

bağıntısıyla verilir. Burada I_K numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının sayısı; η_K ise K tabakasında meydana getirilen boşluk sayısıdır. Floresans verim seviye genişlikleri vasıtasıyla

$$\omega_i = \frac{\Gamma_R(L_i X)}{\Gamma(L_i)} \quad (11)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada $\Gamma_R(L_i X)$ L_i ($i=1, 2, 3$) alt tabakaları arasındaki geçişlere göre ışımalı seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı); $\Gamma(L_i)$, L_i seviyesi için toplam seviye genişliğidir. X ise X= L_j, M, N, O; $j>i$ ile verilir. Daha yüksek atomik tabakalar için floresans verim tanımı iki sebepten dolayı daha karışıktır:

- 1) K tabakası haricindeki diğer tabakalar birden fazla alt tabakalara ayrılmıştır. Ortalama floresans verim bu tabakaların nasıl iyonize olduğuna kuvvetlice bağlıdır.
- 2) Ayrıca L, M, N, O, ... tabakalarının alt tabakaları arasında meydana gelen geçiş şeklinde tanımlayabileceğimiz Coster-Kronig geçişlerde mevcuttur.

Herhangi bir yolla x tabakasının x_i alt tabakasından meydana getirilmiş boşluğun daha yüksek x_j alt tabakasına geçme ihtimali f_{ij} ile gösterilir. Coster-Kronig geçişler ışımalı ve ışımsız olarak iki kısımda ifade edilir. Buna göre f_{ij} 'nin ışımalı kısmı $f_{ij}(R)$ ile, ışımsız kısmı $f_{ij}(A)$ ile gösterilir. $f_{ij}(R) \ll f_{ij}(A)$ olup, x tabakasından i ve j alt tabakaları arasında meydana gelen Coster-Kronig geçişleri için

$$f_{ij} = f_{ij}(R) + f_{ij}(A) \quad (12)$$

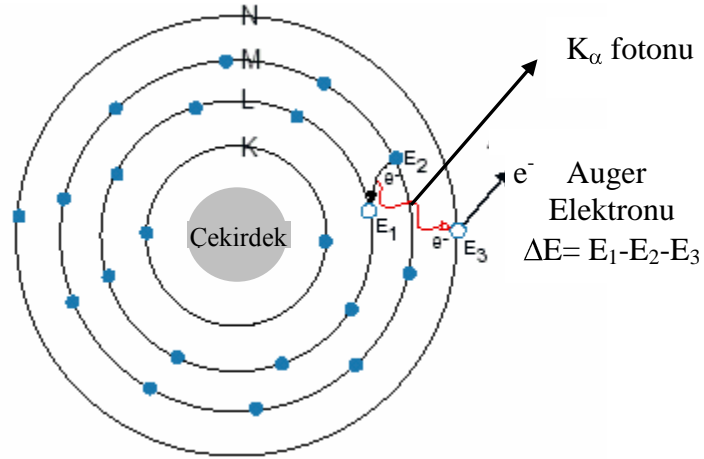
olarak yazılabilir. $f_{ij}(R)$, $f_{ij}(A)$ 'nın yanında ihmal edilirse,

$$f_{ij} = \frac{\Gamma_A(L_i L_j X)}{\Gamma(L_i)}; X = M, N, O \text{ ve } j > i \quad (13)$$

olur. Burada Γ_A Auger kısmi genişliğidir (Auger geçiş hızlarının toplamı) (Apaydın, 2002).

1.5. Auger Geçişleri

Bir atomda iç yörüngelerin uyarılmasıyla meydana getirilen bir boşluk üst tabakalardan elektron geçişi ile doldurulur. Bu işlem sırasında açığa çıkan enerji genellikle X-ışını fotonu şeklinde yayımlanır. Bununla birlikte, uyarılan atom fazla enerjisini bir elektronunu yayımlayarak serbest bırakabilir. Bu olay ışımasız geçişler, iç dönüşüm ve Auger olayı gibi adlarla bilinmektedir. X-ışını fotonu gibi, Auger elektron enerjisi de yayımlayıcı elemente ait bir karakteristiktir. Şekil 8'de Auger olayının meydana gelişini gösterilmiştir.



Şekil 8. Auger olayının meydana gelişini

Auger fotoelektrik etkiyi incelemek için Wilson odasını kullanmış ve tek enerjili, yavaş ve enerjileri enerji korunum denklemiyle açıklanamayan elektronlar tespit etmiştir. Deney sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- i. Fotoelektron ve ona eşlik eden Auger elektronu aynı atomda meydana gelir.

- ii. Auger elektronlarının yönü geşigüzeldir ve fotoelektronların yönünden bağımsızdır.
- iii. Gelen X-ışınlarının enerjisi artarsa, fotoelektronların menzili de artar fakat Auger elektronlarının menzili sabit kalır. Yani Auger elektronlarının enerjisi, X-ışınlarının enerjisine bağılı değildir.
- iv. Auger elektronlarının enerjisi aynı atomun, atom numarasının artışıyla birlikte artar.
- v. Her fotoelektrona Auger elektronu eşlik etmez (Agarwal, 1979).

Auger olayı küçük atom numaralı elementlerde elektronlar atoma daha zayıf bağılı olduğu ve karakteristik fotonlar daha kolay soğurulduğu için daha yaygın görülür. Aynı şekilde elektronlar daha zayıf bağılı olduğundan dolayı Auger olayı K serisine göre L serisi için daha baskındır.

K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali a_K , ışımasız geçişlerin sayısı I_{KA} ve meydana getirilen boşluk sayısı η_K olmak üzere

$$a_K = \frac{I_{KA}}{\eta_K} \quad (14)$$

ile verilir. Auger verimi, floresans verim ve Coster-Kronig verim arasında

$$\omega_i^x + a_i^x + \sum_{j=i+1}^k f_{ij} = 1 \quad (15)$$

bağıntısı yazılabilir. Yazdığımız bu bağıntıdan faydalanarak bir atomun L tabakası için aşağıdaki bağıntıları yazabiliriz.

$$\omega_1 + a_1 + f_{12} + f_{13} = 1 \quad (16)$$

$$\omega_2 + a_2 + f_{23} = 1 \quad (17)$$

$$\omega_3 + a_3 = 1 \quad (18)$$

.

.

.

Belli bir tabakanın boşluk dağılımı için ortalama floresans verimi ($\overline{\omega}_x$) ve ortalama Auger verimi (\overline{a}_x) toplamı bire eşittir; yani,

$$(\overline{\omega}_x) + (\overline{a}_x) = 1 \quad (19)$$

şeklinde yazılabilir.

X-ışını olayı ve Auger olayı, ışımalı Auger olayı terimiyle birleştirilebilir. Bu durumda bir boşluk doldurulur ve bir X-ışını ve bir elektronun her ikisi birlikte yayımlanır. Yarıiletken dedektörlerle ölçülen spektrumlarda bu, ana X-ışını piklerinin düşük enerji kenarında satellite piklerinin görülmesine neden olur (Debertin ve Helmer, 1988; Ertuğral, 2004).

1.6. Tesir Kesiti

Tesir kesiti verilen bir olayın meydana gelme ihtimaliyetinin ölçüsüdür. Bu nicelik deneysel olarak ölçülebilir bir nicelik olduğundan nükleer işlemlerin ayrıntılı olarak incelenmesini mümkün kılar.

A yüzeyine ve t kalınlığına sahip ince bir levhanın birim hacminde n tane atom varsa ve herhangi bir olayın meydana gelmesiyle orantılı olarak atomu kuşatan etkin alan σ ise, maddede işlem gören yüzey $A.n.t.\sigma$ olur. $n.\sigma.t=f$ etkin alan kesri adını alır ve levha üzerine düşürülen radyasyonun levhadan geçerkenki şiddetindeki değişimin kesrini temsil eder. Madde üzerine gelen N radyasyondan N_s tanesi s türündeki olayı gerçekleştiriyorsa tesir kesiti klasik olarak,

$$\sigma = \frac{N_s}{n.N.t} \quad (20)$$

ifadesiyle verilir (Çolak, 1992).

1.7. Atomun Uyarılması

Uyarma, atomdan elektron söküp, iyonlaşma meydana getiren olaylara denir. Uyarılan atom yörünge elektronlarının yeniden düzenlenmesinde genellikle bir foton salar, bu fotona karakteristik X-ışını floresans fotonu denir ve her element için enerjileri farklıdır. Bu ışınların spektrumlarına X-ışını floresans spektrumu denir. Bilinmeyen bir numune içindeki elementlerin analizinde en iyi vasıta bu karakteristik ışınımlardır. Eğer bir madde X-ışınları ile bombardıman edilip uyarılıyorsa bu ışınlara primer ışınlar, atom tarafından yayınlanan floresans ışınlarına ise sekonder veya karakteristik X-ışınları denir. Çalışmalarımızda uyarma işlemi için ²⁴¹Am radyoizotop kaynağı kullanılmıştır.

1.7.1. Radyoizotop Kaynaklar

X-ışını analizinde genellikle radyoizotop kaynaklar kullanılır. Radyoizotop kaynaklar, X-ışını spektrometrik uygulamalarında dört temel özellikleri ile karakterize edilebilirler:

- a) Radyoaktif bozunma ve yayımlanan radyasyonun tipi, (α , β , γ yayımlama, K veya L elektronu yakalama)
- b) Yayımlanan radyasyonun enerjisi,
- c) Kaynak aktivitesi,
- d) Kaynağın yarı-ömrü,

Radyoaktif bozunma, radyoaktivite özelliğine sahip olan atomların kararsız çekirdeklerinin parçalanmasıyla yeni bir çekirdek oluşması ve atom çekirdeklerindeki bu değişiklikler sonucu radyasyon yayımlanması olayıdır.

Sonuç olarak kararsız bir atom, kararlı hale gelinceye kadar bir seri dönüşüme uğrar ve böylece meydana gelen seriye bozunma zinciri denir. Bu bozunma sırasında dışarı radyoaktif parçacıklar (α , β) ve γ -ışını yayımlanır. Tablo 3.'te bozunma sonucu yayımlanan radyasyon tipleri ve özellikleri verilmiştir.

Radyoizotopların aktivitesi, radyoaktif atomların bozunması (parçalanması) ile orantılıdır. Bir kaynağın aktivitesi, saniyedeki bozunma sayısı olarak tanımlanır ve bu Bekerel olarak ta isimlendirilir. Bekerel (Bq) yerine SI birim sisteminde Curie (Ci) kullanılır. Bir Curie $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq'dir.

Tablo 3. Radyasyon tip ve özellikleri

Radyasyon Tipleri	Özellikleri
Gamma ışınımı	Atom çekirdeğindeki fotonlar tarafından yayılan elektromagnetik dalgalarıdır.
Beta ışınımı	Atom çekirdeğinden yayılan ve elektron olarak da adlandırılan çok yüksek hızlı taneciklerdir.
Alfa ışınımı	Atom çekirdeğinden yayılır, iki proton ve iki nötron içermektedir. En iyi örnek elektronsuz Helyum atomu verilebilir.
Nötronlar	Atomun çekirdeğinden kollüzyon ve fisyon tepkimeleri sonucunda yayılan nötr taneciklerdir.
X-ışınları	Elektronların enerji seviyelerindeki değişimden yayımlanan elektromagnetik dalgalarıdır. Atom çekirdeğinden yayılmazlar.

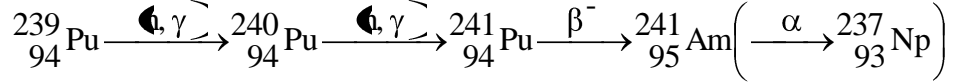
Yayımlanan ışınların sayısı zamanla azalır. Bir radyoizotop atomun t süre sonundaki bozunanlarının sayısı;

$$N = N_0 e^{-0.693t/T_{1/2}} \quad (21)$$

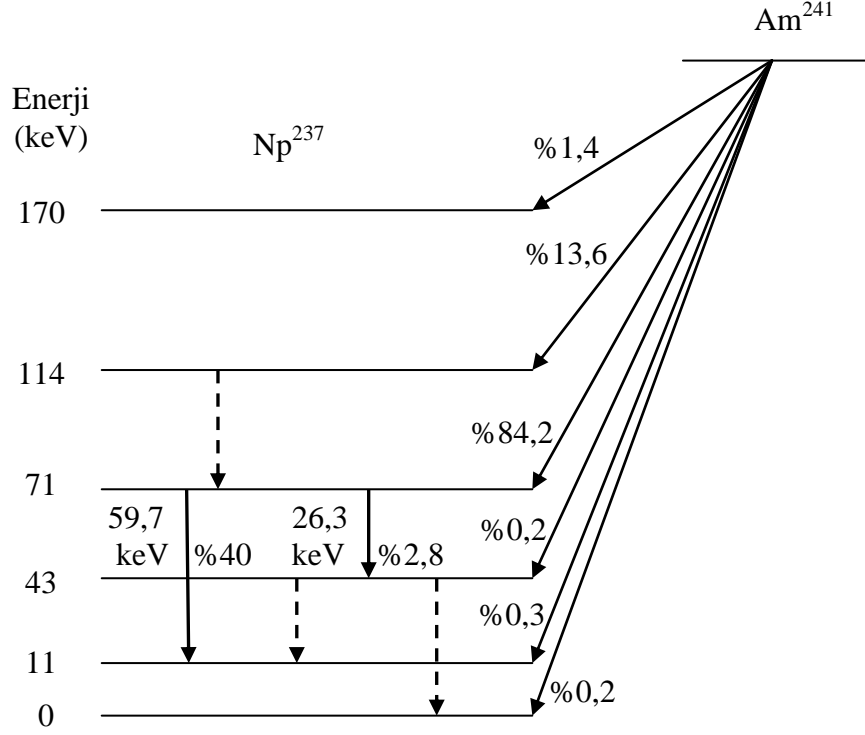
eşitliği ile bulunur. Burada $T_{1/2}$ radyoizotop için yarı ömürdür ve bu yarı ömür süresi sonunda kaynaktaki esas yayımlanmaların sayısı yarıya iner. Radyo izotop kaynak bir, iki yarı ömürlük süreden sonra genellikle yenilenir. Radyoizotop kaynakların fiziksel boyutları küçüktür. Radyoizotopların emniyetli kullanımı için uluslar arası standartlar vardır. Birçok ülkede sağlık bakanlığı veya atom enerjisi yetkilileri bu işi yürütmektedir. Her bir organizasyonun radyoaktif maddeleri kullanabilmek için bir lisansa sahip olması gerekir. Uluslar arası Radyoloji Komisyonu insanın sağlıklı yaşayabilmesi için alabileceği yıllık radyasyon dozunu $3,6.10^{15}$ Bq olarak belirlemiştir.

1.7.2. ²⁴¹Am Radyoizotop Kaynağı

Am-241 radyoizotopu, Pu-239'un ardışık nötron yakalama reaksiyonlarından oluşan Pu-241'in beta bozunumundan sonra meydana gelmektedir. Ardışık nötron yakalama ve β bozunumundan oluşan ürünler;



şeklindedir. Bu radyoaktif çekirdek yapay olarak üretilen kararsız bir izotoptur ve yarılanma süresi yaklaşık 432 yıldır. Daha sonra Am-241 elementi α bozunumuna uğrayarak neptünyum radyoaktif çekirdeğine dönüşür ve kararlı bizmut oluşana kadar bozunma süreci devam eder. Neptünyum ile başlayıp bizmuta kadar devam eden bozunma süreci neptünyum serisi olarak adlandırılır. Nötron yakalama, atomik çekirdeğin bir veya daha fazla nötronla çarpıştığı nükleer bir reaksiyon çeşididir ve ağır bir çekirdek oluşturmak için bir araya gelirler. Nötronlar elektriksel yükü olmadığı için, yüklü parçacıklara göre çekirdeğin içine kolaylıkla girer. β^- bozunumunda zayıf etkileşme bir nötronu, bir protona dönüştürürken bir elektron ve bir tane antinötrino yayımlanır. Alfa bozunumu ise bir atomik çekirdeğin bir alfa parçacığı yayımladığı bozunma çeşididir ve alfa bozunumuna uğrayan çekirdeğin atom numarası 2 ve kütle numarası 4 azalır. Gama bozunumunda da bir çekirdek yüksek enerji durumundan düşük enerji durumuna elektromanyetik radyasyon yayımlayarak geçer ve çekirdeğin içindeki protonların ve nötronların sayısı değişmez. Şekil 9'da Am-241 radyoizotopunun Np-237 izotopuna dönüşümünü göstermektedir.



Şekil 9. Am-241 elementinin deneysel bozunma şeması (Beling, Newton ve Rose, 1952)

1.8. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri

Geçiş metalleri periyodik tablonun d bloğu olarak adlandırılan bölgesinde yer alır. Bu metallerin en çok rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d yörüngeleri mevcuttur. Birinci sıra geçiş metalleri $[Ar]3d^n4s^2$ şeklinde ve ağır geçiş metalleri olarak adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri de sırasıyla $[Kr]4d^n5s^2$ ve $[Xe]4f^{14}5d^n6s^2$ şeklinde genel elektron dizilişine sahiptir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin atomlaşma enerjileri birinci sıra elementlere göre daha yüksektir. Bundan dolayı metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş metallerine göre ikinci ve üçüncü sıra metallerinin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır.

Bazı karakteristik özellikleri bakımından geçiş metalleri temel grup elementlerinden ayrılır. Geçiş metallerinin hepsi çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir. Bileşikleri genellikle renklidir ve bileşiklerin çoğu paramanyetiktir. Metal iyonları değişik

molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir. Geçiş metallerinin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çeşitli olması d yörüngesinde bulunan elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Geçiş metallerinin her sırası periyodik tabloda incelendiğinde sıraların orta bölgesinde yer alan geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. Değerlik ile ilgili başka bir önemli husus ise ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin düşük değerlikli bileşiklerinde genellikle metal metal bağları vardır.

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonları renksizdir. Geçiş metallerine ait bileşiklerin renkli olması d orbitallerindeki elektron geçişinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişlerine ait enerji ışık spektrumunun görünür bölgesinde (720-400nm) ise bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri iki türdür. Bunlardan birincisinde metale ait d orbitallerinin birindeki elektron, metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi adı verilir. d-d geçişlerinde atomdan atoma elektron geçişi söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişleri ise yük aktarım geçişleri olarak adlandırılır. Bu geçişler de iki çeşittir. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale elektron geçişi vardır. Bu durumda atomdan atoma yük geçişi söz konusu olduğundan dolayı bu tür geçişler yük aktarım geçişleri olarak adlandırılır. Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik oluşur. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğu için olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması çok şiddetlidir. ancak d-d geçişleri ise genellikle yasaklı geçişlerdir. Bu yüzden ışık soğurması zayıftır. Kaba bir yaklaşım yapıldığında d-d geçişleri soluk renklere ve yük aktarım geçişleri ise belirgin renklerin oluşumuna neden olur.

1.8.1. Geçiş Metallerinin Manyetik Özellikleri

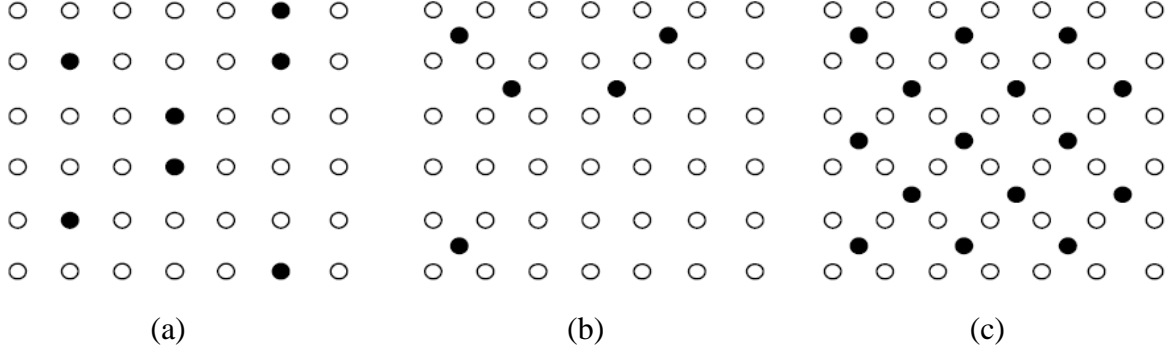
Eksi yüklü bir parçacık olan elektron spin hareketinden dolayı bir manyetik momente sahiptir. Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkileneceği için elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron karşıt spinli olarak yer alacağından çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentlerinin yönleri birbirine göre zıttır ve birbirinin etkisini

yok ederler. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitalerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetikdir. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çeker ve diyamanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini iter. Kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıda olan paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse bu tür maddeler antiferromanyetikdir. Geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitalerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasını sağlar. Bir geçiş metaline ait bileşiğin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir (Tunalı ve Özkar, 2005).

1.9. Alaşımalar

Bileşik ya da çözelti olarak veya ikiden fazla elementten oluşan metal niteliğinde olan maddelere alaşım denir ve alaşımın bileşimine giren elementler çoğunlukla metallerdir. Metallerin kendi aralarında bileşik oluşturma yetenekleri yoktur ve ancak eritilip bir araya getirilerek bir karışım türünü meydana getirebilirler. Alaşımalar bir metalin atomları arasında diğer atomların gelişigüzel dağıldığı homojen katı çözeltiler olabilir. Katı çözeltiler, bazen atomları yer değiştirmesiyle, bazen de örgüler arasına atomların yerleşmesiyle meydana gelebilir. Yerdeğiştirme alaşımlarında, çözücü metal atomlarından bazılarının yerini çözünen metal atomları almaktadır (Şekil 10a). Örgüler arası alaşımlarda çözünen metal atomları çözücü metal atomları arasındaki boşluklara yerleşir (Şekil 10b). Bununla beraber söz konusu olan fark belli bir esasa dayanmaz. Çünkü örgüler arası atomlar da belli bir düzene sahip olabilirler (Şekil 10c). Bundan dolayı düzenli yapıdaki bu alaşımlar başka bir yapının yer değiştirmiş şekli gibi düşünülebilir ve alaşımın yeni bir yapıdaki katı çözelti olarak ele alınması daha doğru bir yaklaşım olur. Katı çözeltilerin yeni yapısının başlangıçtaki yapıyla olan ilişkisi çoğunlukla raslantıdır. İki metalin yer değiştirme alaşımı meydana getirebilmesi için; atom yarıçaplarının birbirine yakın, saf halde örgü yapılarının aynı ve elektropozitifliklerinin benzer olması gerekir. Örnek olarak, sodyum ve potasyum kimyasal yönden birbirine benzemektedir ve ikisi de cisim merkezli kübik yapıdadır. Ancak yarıçapları farklı olduğundan dolayı bu iki metal katı çözelti oluşturamaz. Diğer yandan d bloğunun sağ yanında bulunan iki komşu element olan bakır

ve nikel benzer elektropozitifliğe sahiptir ve kristal yapıları aynı, atom yarıçapları birbirine yakın olduğundan geniş bir bileşim aralığında alaşım oluştururlar.



Şekil 10. (a) Yerdeğiştirme alaşımı (b) Örgüler arası alaşım (c) Başka örgüden türeyen yerdeğiştirme alaşımı (Tunalı ve Özkar, 2005)

Bu çalışmada NiMoAl, ZnCo ve ZnFe alaşımları çalışılmıştır. Özellikle çinko alaşımları korozyona dayanımları, boyanabilir ve kolay şekillenebilir özellikte olmalarından dolayı çeşitli endüstriyel sektörlerde kullanımı artmıştır. Demir, nikel ve kobalt gibi gurup 8 metallerinin çinko metali ile yaptığı alaşımların korozyona dayanımları daha yüksektir. Bu alaşımların içerdiği metal kompozisyonları korozyona dayanımlarını etkilemekte ve metal kompozisyonları da akım yoğunluğu, banyo pH'sı, basınç, sıcaklık gibi dış parametrelerden etkilenmektedir.

Yaygın olarak bilinen alaşımlar; şekil hafızalı alaşımlar, heusler alaşımları ve süper alaşımlardır.

1.9.1. Şekil Hafızalı Alaşımlar

Şekil hafıza etkisinin keşfinden bu yana çok farklı alaşım sistemleri üzerinde çalışılmış olmakla beraber üzerinde en çok çalışılan sistemler NiTi bazlı ve Cu bazlı alaşım sistemleridir. Bununla beraber, son yıllarda Fe bazlı ve Ni bazlı alaşımlar da bu alaşım sistemlerinin özellikle manyetik özelliklerinin araştırılması bağlamında üretilmekte ve incelenmektedir.

1.9.1.1. NiTi Bazlı Alaşım Sistemleri

Şekil hafızalı alaşım sistemleri içinde üzerinde en çok çalışılan ve ticari anlamda en yaygın kullanıma sahip alaşımlardır. Bu alaşımlar çok büyük şekil hafıza gerinimine sahip, termal kararlılıkları yüksek alaşımlardır. Bu alaşımlar, korozyona karşı dayanıklılıkları ve biyo uyumlulukları sebebiyle biyomedikal uygulamalarda rahatlıkla kullanılmaktadır.

NiTi sistemi eş atomlu intermetalik bir alaşım sistemidir. Bu tür alaşımlar sıra dışıdır çünkü kabul edilebilir sınırlar içerisinde fazlardan nikel veya titanyum çözebilir. Bu aşırı çözümlene yeteneği sayesinde alaşım sisteminin hem dönüşüm özelliklerini hem de mekanik özelliklerini istenilen şekilde değiştirmek için diğer elementler katılabilir.

1.9.1.2. Cu Bazlı Alaşım Sistemleri

Cu bazlı alaşımları NiTi alaşımlarına göre daha ucuz olmalarının yanı sıra, daha iyi elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. Cu bazlı alaşımlar NiTi alaşımlarına göre daha küçük histerezis gösterirler. En temel alaşım sistemleri ise CuZn ve CuAl alaşımlarıdır.

Bakır esaslı alaşımlar, CuZnAl ve CuAlNi şeklinde üçlü alaşım sistemleri oluşturabilir. Bu tür alaşımların dörtlü modifikasyonu da mümkündür.

1.9.1.3. Fe Bazlı Alaşım Sistemleri

FeNiCoTi ve FeMnSi demir bazlı şekil hafızalı alaşımların başlıcalarıdır. FeNi₃₁Co₁₀Ti₃ alaşımı özel termodinamik işlemlerden sonra şekil hafızası etkisi gösterir. Yaklaşık 150°C'de termal histerezisi vardır. Ticari anlamda iyi bilinen bir başka demir alaşımı ise FeMnSi alaşımıdır. Si elementi şekil hafıza etkisini iyileştirmek için kullanılır (Özcan 2010).

1.9.2. Heusler Alaşımları

Heusler alaşımları üçlü intermetalik bileşimlerdir. Yarı ve tam Heusler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Stokiyometrik bileşimleri yarı Heusler alaşımları için XYZ, tam Heusler alaşımları için X₂YZ'dir. X ve Y elementleri periyodik tabloda geçiş metalleri grubunda

iken Z ise ana grup elementleridir. Mn elementi çoğu Heusler yapılarında Y pozisyonlarında yer alırken çok nadiren de olsa X pozisyonlarını doldurduğu da farz edilir.

Heusler alaşımları çok ilginç manyetik özelliklere sahiptir. Çoğu Heusler alaşımları ferromanyetik ve uygulanan zayıf bir alanla doyuma ulaşırlar. Eğer tam Heusler yapılarında manyetik moment Mn atomları tarafından taşınıyorsa manyetik moment değeri çoğunlukla yaklaşık $4\mu_B$ civarında gözlenir. 3d (X) ve sp (Z) atomlarının Heusler alaşımlarının manyetik ve diğer özellikleri üzerindeki rolü dörtlü Heusler alaşımlarına yaygın bir şekilde uygulanmıştır (Özmen, 2012).

1.9.3. Süper Alaşımlar

Süperalaşımlar, ergime sıcaklığının %70'ine kadar olan yüksek çalışma sıcaklık değerlerinde bile çok iyi mekanik mukavemet, korozyon ve oksidasyon direncine sahiptir. Son yıllarda çok düşük elektrik direncine sahip olduğu ve bu özelliğini yüksek sıcaklıklarda büyük oranda koruyabildiği, yüksek ergime sıcaklığı ve çok iyi oksidasyon direnci olduğu için başta kaynak ve elektrik-elektronik endüstrisi olmak üzere tıp ve dişçilik alanında kullanılmaktadır. Süper alaşımlar, Ni bazlı, Ni-Fe bazlı ve Co bazlı süperalaşımlar olmak üzere üç temel gruba ayrılmaktadır.

1.9.3.1. Ni-Fe Bazlı Süperalaşımlar

İçerdiği demir miktarı nedeniyle diğer süperalaşımlara nazaran maliyeti daha düşük alaşımlardır. Bunun nedeni yapı içindeki Ni elementinin miktarının düşük olmasıdır. Bu nedenle bu alaşımlar Ni bazlı süperalaşımlar kadar yüksek sıcaklıklarda çalışamazlar.

1.9.3.2. Co Bazlı Süperalaşımlar

Bu alaşımların ana matrisini kobalt oluşturmaktadır. Kobalt, atomik ölçü, ergime sıcaklığı ve yoğunluk gibi pek çok fiziksel özellik bakımından nikel çok benzemektedir. Kobalt bazlı süperalaşımların kimyasal içeriğinde yüzde ağırlık olarak %50-60 arasında kobalt, mukavemeti ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncini arttırmak için %20-30 arasında krom, tokluğu arttırması için %20 ye kadar nikel, ayrıca mukavemet ve katı çözümleri oluşturması için %5-10 arasında tungsten ve düşük miktarlarda molibden,

mukavemet ve sertliği arttırması için %0,1-1 arasında karbon bulunur, bunların yanı sıra tantal, demir ve niyobyum gibi diğer elementler de istenilen çeşitli özellikleri elde etmek maksadıyla kullanılmaktadır. Kobalt bazlı süperalaşımın vakumda ergitilmesi gerekli olmadığı için maliyeti nikel bazlı süperalaşımlara göre biraz daha düşüktür. Bu alaşımların oksidasyon dirençleri nikel bazlı alaşımlara göre daha düşüktür ve özellikle de yüksek sıcaklarda korozyon dirençleri küçüktür.

1.9.3.3. Ni Bazlı Süperalaşımlar

Nikel bazlı süperalaşımlar, yüksek oranda nikel sayesinde kararlı bir içyapı oluştururlar ve nikel sayesinde indirgeyici (asidik) ortamlarda korozyon dayanımları artar. Krom ilavesi ise bu alaşımlara, sertlik, oksitleyici ortamlarda korozyona ve oksidasyona dayanımı daha da artar. Bunun sonucu olarak da alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda korunan mukavemet, iyi bir işlenebilirlik, korozyon ve oksidasyona karşı iyi bir dayanım kazanırlar. Özellikle 700 °C'nin üzerinde uzun süre dayanımlarının önemli bir bölümünü koruduklarından dolayı yüksek sıcaklık uygulama alanlarının gereksinimlerine uygundur ve bu nedenle kullanım alanı genişlemektedir. Kullanım alanına bağlı olarak ihtiyaçları karşılaması için nikel bazlı süperalaşımlar içerisine Mo, Co, Nb, Zr, B, Fe ve diğer elementler eklenmektedir (Kahraman, 2008).

1.10. Alaşım Etkisini Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar

1.10.1. Metalik Bağ

Metalik madde içinde atomları bir arada tutan kuvvet metalik bağ olarak adlandırılır. Genel olarak metal atomların valans elektronlarının bulunduğu en dış kabuk komşu atomların valans elektronların bulunduğu kabukla örtüşür. Sonuç olarak metal atomların valans elektronları bir atomdan diğerine hareket eder ve belli bir atoma bağlı değildir. Bundan dolayı metalik maddelerde valans elektronları, kovalent maddelerde olduğu gibi yerleşmemiştir. Yani valans elektronları tüm kristal boyunca serbestçe dolaşabilir. Geride pozitif iyon bırakan elektronların atomları ile valans elektronları arasındaki etkileşme, bileşik ya da metalik kristali bir arada tutan bağlanma kuvvetinin oluşumuna neden olur.

Metalik bağlar iki kısımda incelenir. Birincisi valans elektronlarının metal iyonların sp kabuklarında olduğu durumdur ve bu tür bağlanma oldukça zayıftır. İkincisi ise kısmen dolu d kabuklarına ait valans elektronlarının bağlanmasıdır. Bu tür bağlanma ise oldukça kuvvetlidir. Metalik madde içinde bu iki tür bağ birlikte bulunsa bile d bağları daha baskın olur.

Basit metaller sp elektronları ile bağlanır. Bu metal atomlarının elektronları, doldurulmamış sp kabuklarındaki birkaç elektron hariç, dolu atomik kabuklarda bulunur. Doldurulmamış kabuklardaki elektronlar metal iyonundan ayrılmıştır ve kristal içinde serbestçe dolanır. Bu elektronlar iletim elektronlarıdır ve metallerde iletkenliğe neden olur. Elektrik alanı uygulandığında valans elektronları daima hareket etme serbestliğine sahiptir. Hareketli valans elektronlarının varlığı ve aynı zamanda metal iyonları arasındaki bağlanma kuvvetinin yöne bağlı olmayışı çoğu metalin yumuşaklık ve dövülebilme özelliklerini açıklar.

Metalik kristallerde iletim elektronları serbestçe hareket etse bile, bu elektronlar kristal içinde düzgün bir biçimde dağılmıştır. Negatif elektronlar ile pozitif iyonlar arasındaki kuvvetli çekim ve elektronlar arasındaki güçlü itme kuvveti metalik madde içindeki herhangi bir yük dengesizliğini önler. Elektronların karşılıklı etkileşimi elektron hareketinin birbiriyle ilişkili olduğu anlamına gelir ve her bir elektronun hareketi komşu elektronların konumlarına bağlıdır. Elektronlar arasındaki bu karşılıklı ilişki, kristal içindeki her bir birim hücrenin sahip olduğu ortalama elektron sayısının katyonun pozitif yükünü karşılamasını sağlar ve bu yüzden metalik kristalin birim hücresi elektriksel olarak nötrdür.

Birleşme enerjisi kristal durumda bulunan atomların düzenlenmesiyle elde edilen enerjidir. Yalıtkanlar ve yarıiletkenler büyük birleşme enerjisine sahiptir ve bu katıların atomları güçlü bir şekilde birbirlerine bağlıdır ve sert katıyı oluştururlar. sp bağlarında elektronu bulunan metaller çok küçük birleşme enerjisine sahiptir. Bağlanmanın bu çeşidi oldukça zayıftır ve kristalleri bir araya çok zor getirilir. Sodyum gibi basit metallerin tek kristalleri mekanik olarak zayıftır.

Metalik bağlanmanın farklı bir türü, doldurulmamış d kabuklarına sahip atomlardan oluşan geçiş metallere bulunur. d orbitalleri bir iyonun sp orbitallerine kıyasla daha sıkı bağlıdır ve d kabuklarındaki elektronlar iyonun uzaklaşmaz. d orbitalleri komşu atomların d orbitalleriyle bir kovalent bağ oluşturur. Geçiş metallere d elektronları ile oluşan kovalent bağlar basit metallerin sp elektronları ile yapılan zayıf bağlardan daha kuvvetlidir

ve birleşme enerjisi daha büyüktür. Kristal düzenlenimler geçişmetallerinin davranışında önemlidir ve sıkı paket fcc, bcc ve hcp düzenlenimlerinde meydana gelirler.

Metalik bağlar polar değildir çünkü element halinde bulunan saf metallerde ve hatta alaşımlarda bile bağ etkileşmesine katılan atomlar arasında elektronegativite farkı yoktur ya da bu fark çok küçüktür (URL– 1, 2008).

Metalik bağın kuvveti metalik iyonun büyüklüğüne ve valans elektronlarının sayısına bağlıdır. İyon boyutu ne kadar küçükse metal bağı o kadar kuvvetlidir. Bu durum, iyon ne kadar küçük olursa elektron denizindeki elektronların iyonları daha iyi bir arada tutabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca elektron denizindeki valans elektronları ne kadar fazla olursa metal bağı o kadar güçlü olur (URL– 2, 2008).

1.10.2. Perdeleme Etkisi

Perdeleme etkisi çok elektronlu atomlarda, atomun çekirdeği ile bir elektronu arasındaki çekimi tarif etmek için kullanılan bir terimdir. Hidrojen gibi tek elektronlu sistemlerde elektrona etkileyen net kuvvet tam olarak çekirdeğin elektriksel çekim kuvvetine eşittir. Fakat çok sayıda elektron atomik sistemlere eklendiğinde n kabuğundaki herbir elektron hem çekirdeğin hem de iç kabukta bulunan diğer elektronların itme kuvvetlerini hisseder. Bu durum dış kabuk üzerindeki net kuvvetin çok az olmasına yol açar ve bu tür elektronlar çekirdeğe çok sıkı bağlı değildirler. Perdeleme teorisi aynı zamanda valans kabuğuna ait elektronların atomdan kolaylıkla koparılabilme nedenini açıklamaktadır.

Kuantum mekaniksel etkilerden dolayı perdeleme etkisinin boyutunu kesin olarak hesaplamak oldukça zordur çünkü elektronun çekirdeğe göre konumu söz konusu olduğunda elektronun belirtilen konumda bulunma olasılığı bilinmelidir. Etkin çekirdek yükünün gerçek değeri elektronun çekirdeğe göre konumundan ve aynı zamanda elektron-elektron itmesinden dolayı dalgalanma halindedir (URL– 3, 2009).

Perdelemenin büyüklüğü perdeleme sabiti S ile gösterilir. S 'nin değeri dış elektronun bulunduğu orbitalin türüne göre değişir. Çekirdeğin Z^* etkin yükünü bulmak için, çekirdeğin Z gerçek yükünden S perdeleme sabiti çıkarılmalıdır. Etkin yükün hesaplanması için perdeleme sabitinin değerinin bilinmesi gerekir.

1.10.3. Etkin Çekirdek Yükü

Etkin çekirdek yükü, perdeleme sabitinin büyüklüğüne göre değişiklik gösterir. Elementlerin dış kabuklarında bulunan valans elektronları üzerine elektron perdelemesinin az olduğu durumlarda etkin çekirdek yükü artacak ve elektronlar çekirdek tarafından daha çok çekileceği için elementlerin atom yarıçapları küçülecektir. Bir elementte elektron yoğunluğunu artışı etkin yükün de artacağı anlamına gelmez. Elektron yoğunluğunun artışı perdeleme sabitini de artıracığından bu durumda etkin çekirdek yükü azalır. Etkin çekirdek yükünün azaldığı durumlarda dış elektronlar çekirdek tarafından daha az bir kuvvetle çekileceğinden elementin atom yarıçapı için artış söz konusudur.

1.10.4. Kovalent Karakterli Metal Bağları

Geçiş metallerindeki metalik bağlar doldurulmamış d kabuklarındaki elektronlarla karakterize edilir. d hibrit orbitalleri sp hibrit orbitallerinden daha sıkı bağlıdır ve d orbitallerindeki elektronlar iyondan uzaklaşmaz. d orbitalleri komşu atomların d orbitalleri ile bir kovalent bağ oluşturur. Metal atomları valans elektronlarını ne komşu atomlarla paylaşır ne de iyon oluşturmak için elektron kaybeder. Bunun yerine metalin dış enerji seviyeleri örtüşür ve bu yüzden metalik bağlar kovalent bağlara benzerlik gösterir.

1.10.5. Elektronegatiflik

Elektronegatiflik, iki atom arasında ortaklaşa kullanılan elektronların atomlar tarafından çekilmesinin ölçüsüdür. Kimyasal elementlere ait elektronegatiflik değerlerinin yaygın olarak kullanılan ölçüsü Linus Pauling tarafından belirlenmiştir ve elementleri azalan elektronegatif değerlerine göre tablo haline getirmiştir. Elektronegatiflik ölçeği atomların farklı kombinasyonları arasındaki bağların enerjilerinin kıyaslanmasıyla belirlenir.

Elektronegatiflik değerleri birbirinden oldukça farklı olan elementler iyonik bileşikler oluştururlar. Alaşımaları oluşturan elementler arasında ise çok az elektronegatiflik farkı vardır.

Tablo 4'te çalışmamızda kullanılan Al, Fe, Co, Ni, Zn ve Mo elementlerinin elektronegativite değerleri Pauling ölçeğine göre verilmiştir.

Tablo 4. Al, Fe, Ni, Co, Zn ve Mo elementlerinin elektronegativite değerleri

Element	Atom Numarası	Elektronegativite Değeri (Pauling Ölçeği)
Al	13	1.61
Fe	26	1.83
Co	27	1.88
Ni	28	1.91
Zn	30	1.65
Mo	42	2.16

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Enerji Ayrımlı X-ışını Floresans Spektroskopisi (ED-XRF)

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) , atom numarası $Z >4$ büyük elementlerin kalitatif ve kantitatif miktarını milyonda bir oranında hassasiyetle belirlemede kullanılan tahripsiz analitik yöntemlerden biridir. XRF yönteminin en önemli avantajları; geniş aralık (ppm' den % (m/m)), yüksek hassasiyet (0,1%) ve numune hazırlamak için çok az miktarda örnek gerektirmesidir. XRF ilk olarak jeoloji de demirli ve demirsiz alaşımlar, yağlar, maden cevheri, minareler gibi örneklerin rutin analiz çalışmalarında tercih edilen bir yöntemdi (Lemberge, 2000). Zaman içerisinde analitik laboratuvarlarında ED-XRF spektrometreleri yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun anlamı günümüzde alışılmış uygulamalar olarak bilinen AAS ve ICP' nin yerini ED-XRF' nin almasıdır. Hem endüstride hem de bilim dallarında ED-XRF' nin kullanımı düşüncesinin mevcut olduğunu söylenebilmektedir (Schramm, 2000).

Oda sıcaklıklarında radyasyonun tespiti için sayısız katihal malzeme mevcuttur. Bu sıcaklıklarda dedektörün zayıf akımından ileri gelen gürültü seviyesi yüzünden, kullanılan malzeme geniş enerji aralıklığına sahip olmalıdır. Ayrıca bu malzemelerin yük transfer özellikleri de yüksek olmalıdır. Bu malzemeler arasında ilk ve yaygın olarak kullanılanları Galyum arsenik (GaAs), Kadmiyum tellur (CdTe) ve Civa iyodür (HgI_2) 'dür. Bunlar içerisinde HgI_2 dedektörleri, ED-XRF cihazlarında kullanımı ve ticari şeklinin olması sebebiyle en uygun olanıdır. CdTe dedektörleri yüksek durdurucu gücü sebebiyle oda sıcaklıklarında gama spektroskopisinde kullanılır. Bu dedektörlerde son yıllarda enerji rezolüsyonundaki iyileşme sebebiyle ED-XRF için tercih edilmeye başlamıştır. GaAs dedektörleri 1973'lerden sonra pek fazla gelişim göstermemişlerdir.

ED-XRF spektroskopisindeki gelişmenin en önemli kısmı, 1970' lerin başında lityum sürüklenmiş silikon dedektörlerin (Si(Li)) gelişimiyle başlamıştır. Daha önceleri ED-XRF cihazlar yalnızca sınırlı rezülasyonlara sahip gaz ayrımlı veya sintilasyon sayaçlarından oluşurdu. Bu yüzden bu detektörler yalnızca üs üste binmiş 2 veya 3 elementin karakteristik sinyallerini tespit edebilirlerdi. Sintilasyon ve gaz ayrımlı sayaçlarla karşılaştırıldığında üs üste binmiş pikleri ayırmada katihal dedektörlerinde daha

az problemlerle karşılaşıldı. Yinede analitik sonuçların kesinliği için üst üste binmiş piklerin çözümlene çalışmaları hala devam etmektedir.

X-ışını tüpünden veya bir radyoaktif kaynaktan bir X-ışını fotonu numuneye çarptığı zaman, X-ışını ya atom tarafından soğrulur veya numune içinde saçılır. Bir X-ışını atom tarafından soğrulması sonucunda tüm enerjisini en içteki elektrona verir ve bu olay “Fotoelektrik etki” olarak adlandırılır. Bu süreçte X-ışının enerjisi yeterli ise elektronu iç kabuklardan söker ve boşluklar oluşturur. Bu boşluklar atomda kararsız bir durum meydana getirir. Atom tekrar kararlı hale dönebilmesi için dış kabuklardan iç kabuklara elektron transfer eder. Elektronun transferi sırasında kabukların bağlanma enerjilerinin arasındaki fark kadar bir enerjide karakteristik X-ışınları yayımlanır. Yayımlanmış X-ışınlarının üretimine “X-ışını floresans” veya XRF adı verilir. X-ışınları yardımıyla yapılan bulma ve analiz işlemi X-ışını floresans analiz olarak adlandırılır. Analiz işlemlerinde genellikle en içteki K ve L kabukları dikkate alınır.

XRF alanındaki analiz çalışmalarında büyük bir kısmında kimyasal yapı analizleri için “yumuşak” (soft) X-ışını spektrumları kullanılır. Yumuşak X-ışını pikleri, salınmış atomun etrafındaki elektronik yapıyı (veya kimyasal bağlanmayı) direkt belirleyen ince yapının sıkça görünümünü sağlar. Böylece pik pozisyonundaki kayma, şiddet dağılımındaki değişim veya ekstra piklerin görünümü durumları, oksidasyon durumu, koordinasyon sayısı ve kovalent bağlı ligandların doğası gibi çeşitli kimyasal faktörlerle ilişkilendirilir (Brundle vd., 1992; Apaydın, 2006).

2.2. Foton Dedektörlerinin Genel Karakteristikleri

Foton dedektörlerinin ölçüm sırasındaki çalışma aşamaları birbirine benzemektedir. X-ışını floresans spektroskopisinde kullanılan dedektörlerin çoğu (gaz dedektörleri, NaI(Tl) sintilatörleri, Ge(Li), HpGe, Ultra-LEGe ve Si(Li) yarıiletken dedektörleri) aynı zamanda elektronları ve ağır yüklü parçacıkları saymakta da kullanılır. Bu dedektörlerin çalışması

- a) Fotoelektrik soğurma, Compton saçılması veya çift oluşumu olaylarıyla foton enerjisinin, elektronların ve pozitronların kinetik enerjisine dönüşümü.
- b) Elektronlarla uyarma sonucunda, uyarılmış moleküler seviyelerin, elektron-delik çiftlerinin veya elektron-iyon çiftlerinin oluşumu.

- c) Moleküler seviyelerin yeniden uyarılma ile yayımlanan fotonların veya yük taşıyıcılarının ölçümü ve toplanması.

alanlarını içerir.

Bir kaynaktan yayımlanan bir foton spektrumu genellikle her biri tek enerjili olan foton grupları tarafından oluşturulur. Bir dedektör bu tür bir çizgi spektrumunu çizgi ve sürekli spektrumun bir bileşenine dönüştürecektir. Çizgi spektrumları gözlenebildiği sürece, bu çizgi spektrumları fotonların gerçek şiddetlerini ve enerjilerini belirlemede kullanılabilir. Ancak tek enerjili foton gurubu için pik üretmede dedektörün kabiliyeti pik genişliği ve pik verimi ile karakterize edilir. Genişlik genellikle keV biriminde FWHM (yarı maksimumdaki tam genişlik) olarak tanımlanır ve aynı zamanda rezolüsyon (ayırma gücü) olarak da adlandırılır. Dedektörün pik verimi, tüm foton enerjisi soğurulduğunda uygun pikteki (tam enerji piki) sayıların sayısının, o enerjide kaynaktan yayımlanan fotonları sayısına oranıdır. Hem pik genişliği ve hem de pik verimi foton enerjisinin bir fonksiyonudur.

Fotoelektrik soğurma, Compton saçılması veya çift oluşumu olaylarıyla foton enerjisinin, elektronların ve pozitronların kinetik enerjisine dönüşümünde, dedektör materyalinin yoğunluğu, atom numarası ve hacmi önemlidir. Eğer materyal düşük yoğunluk, düşük atom numarası ve küçük hacimdeyse, dedektöre gelen fotonun etkileşme ihtimaliyeti düşük olacak ve şayet dedektörle gelen foton arasında bir etkileşme olursa fotonun tüm enerjisinin dedektörde soğurulma ihtimaliyeti de düşük olacaktır. Bu yüzden bir çizgi spektrumunu ölçmek için böyle bir dedektörün kullanımı düşük enerjili fotonlarla sınırlandırılabilir. Yüksek enerjili fotonlar için tek enerjili çizgi spektrumları gözlenmeyebilir. Bunun yerine sadece sürekli bir spektrum gözlenir. Bundan dolayı, böyle bir dedektör gelen fotonları saymak için kullanışlı olabilir ancak bir enerji spektrumunun değerini ölçmede sınırlı kalacaktır.

2.2.1. Yarıiletken Dedektörler

Yarıiletken dedektörler esasen iyonizasyon odaları gibi çalışan katı hal cihazlardır. Bu tür dedektörlerde yük taşıyıcıları, gaz dedektörlerinde olduğu gibi elektronlar ve iyonlar değil, elektronlar ve deliklerdir. Yarıiletken dedektörler gaz dedektörlerine kıyasla bazı avantajlara sahiptirler fakat bu dedektörlerin kristalleri NaI(Tl) dedektörlerinkinden daha düşük atom numarasına sahiptirler ve boyut bakımından daha da küçüktürler. Bu sebeple,

fotoelektrik soğurma, compton saçılması veya çift oluşumu olaylarıyla foton enerjisinin, elektronların ve pozitronların kinetik enerjisine dönüşümü işlemine göre bu dedektörler, NaI(Tl) dedektörlerine göre bazı dezavantajlara sahiptirler. Si ve Ge yarıiletken dedektörleri kendi aralarında karşılaştırılırsa germanyumun hem atom numarası hem de yoğunluğu silisyumun atom numarası ve yoğunluğundan daha büyük olduğu için daha fazla avantaja sahiptir.

Işıktan ziyade yükün topladığı bu dedektörler için en önemli nicelik kaç tane elektron-delik çifti veya yük taşıyıcısının oluşacağıdır. Bu işlemde istatistiksel değişimler meydana gelebilir ve oluşan elektron-delik çiftlerinin sayısı ne kadar büyükse bu değişim o kadar sabit kalacaktır. Yani tek enerjili radyasyondan gelen çizgi spektrumlarının genişliği daha dar olacaktır.

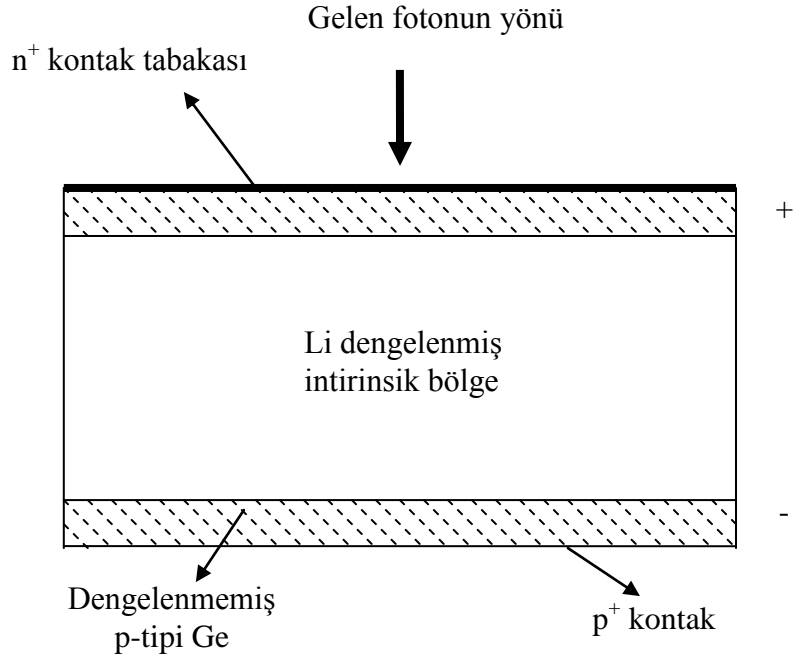
Gazlı sayıcılar ile yarıiletken dedektörler arasındaki en büyük fark, bir yük taşıyıcı çifti oluşturmak için gerekli ortalama enerjidir. Bu enerji gazlı dedektörler için yaklaşık 30 eV, yarıiletken dedektörler için ise yaklaşık 3 eV'tur. Bu değerlerden yarıiletken kristallerden oluşan dedektörlerde çok daha az istatistiksel genişlemeyle piklere sahip olacağı söylenebilir (Debertin ve Helmer, 1988).

2.2.2. Yarıiletken Dedektörlerinin Fiziksel Özellikleri

Silisyum ve germanyum gibi yarıiletken malzemelerin bir tek kristalinde tanımlanan atomik elektron durumları, bütün olarak kristalin karakteristiği olan enerji bantlarına genişletilebilir. Herhangi bir uyarma yokken, en dış yörüngede bulunan elektronlar valans bandı olarak adlandırılan bir enerji bandında bulunurlar. Sonraki yüksek durum, yasak enerji aralığı olarak bilinen bir enerjiyle valans bandından ayrılan iletim bandına bağlıdır. Eğer safsızlıklar mevcut değilse, yasak enerji aralığı izin verilmeyen durumları içermez. Bir elektron, en az yasak bant aralığınıninkine eşit olan bir enerjinin ona verilmesiyle, valans bandından iletim bandına geçebilir. İletim bandındaki elektron, uygulanan dış elektrik alanın etkisi altında hareket etmek için serbesttir ve bir elektrotta toplanabilir. Elektronun uyarılması sonucunda oluşturulan boşluk veya delik, elektronun yönüne zıt olan bir elektrik alanın yardımıyla hareket eder. Elektronların ve deliklerin hareket mekanizmaları farklı olduğu için, kristalin içinde hareket eden iki yükün hızı yani mobiliteleri farklı olacaktır.

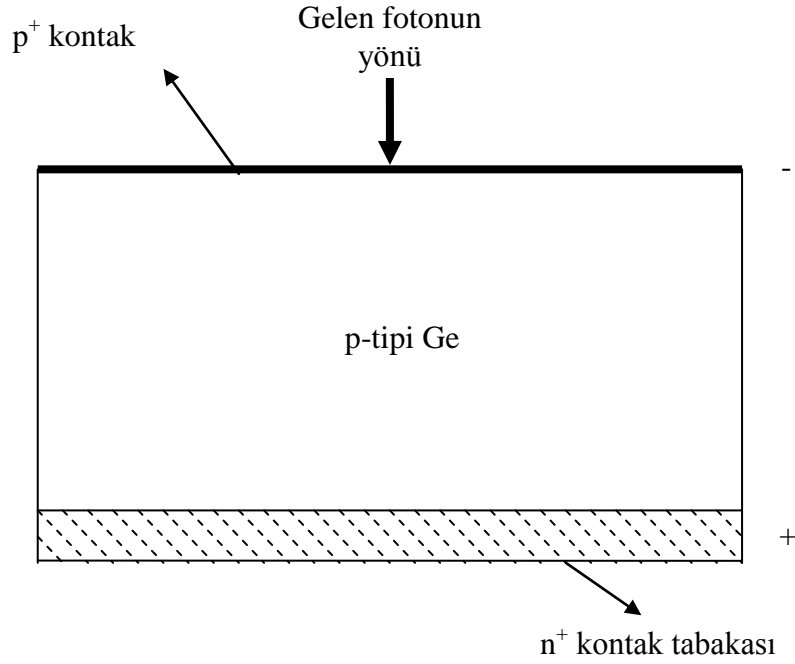
Bir foton kristalle etkileştiği zaman valans bandında bulunan elektronlar gelen fotonlarla etkileşerek iletim bandına uyarılırlar. Bu birincil elektronlar, eğer yeterince enerjik ise, ilave ikincil elektronlar oluşabilir. Bu ardışık işlemler boyunca birincil elektron enerjisi, aygıtın elektrotlarında toplanmak için serbest olan birçok elektron-delik çifti üretiminde tüketilir. Bu yükü toplamak için yaklaşık 1000 V/ cm'lik bir elektrik alan gereklidir. Her bir dedektör için farklı bir besleme voltajı olabilir. Bu voltaj, bir voltaj düşmesi ihtimalini minimum yapmak için yeterince küçük, iyi bir yük toplanmasını ve dolayısıyla iyi bir pik şekillenimi sağlamak için yeterince büyük seçilir.

Pratikte yarıiletken kristal malzeme, kusursuz yani tamamen saf olmadığından foton dedektörlerinin işlemesi daha karışıktır. Üç değerlik elektronu bulunan bor, aliminyum, galyum ve indiyum gibi elementlerin safsızlık etkisi, kristal yapının içine serbest deliklerin girmesidir. Bu tür safsızlıklar elektronları alabildiğinden akseptör (alıcı) safsızlıkları olarak adlandırılır. Aynı şekilde fosfor, arsenik, antimon gibi beş değerlikli elektronlara sahip safsızlıklar serbest elektronları yapıya sokar. Bunlar ise elektron verebildiğinden donör (verici) safsızlığı olarak adlandırılır. Böyle bir kristale uygulanan elektrik alanı, bu deliklerin veya elektronların varlığına dayanan bir elektrik akımıyla sonuçlanır. Bu akımdaki istatistiksel değişimler, foton etkileşmeleri için pulsların dedekte edilebildiği seviyenin altında bir gürültü seviyesine neden olur. Yarıiletken dedektörler ilk üretildiği zamanlarda, akseptör safsızlıklarından kaynaklanan gürültü seviyesi herhangi bir fotondan meydana gelen pulsların görülmesini tamamen engelleyebilirdi. Bu kararlı durum akımını kabul edilebilir bir seviyeye indirmek için kristalin içinde serbest yük taşıyıcılarından yoksun bir intrinsik bölge oluşturmak gerekiyordu. Bu germanyum materyaline lityum iyonlarının sürüklenmesiyle yapıldı. Lityum, p-tipi kristalin üst yüzeyine bırakıldı ve germanyum kristalinin hacminin tamamına sürüklendi. Arayer donör safsızlığı olan lityum, bir intrinsik bölge oluşturmasıyla akseptör safsızlıklarını dengeler. Bu Ge(Li) dedektörü olarak adlandırılır. Bu tür bir düzlem dedektörün yapısı Şekil 11'de gösterilmektedir. Üst yüzeyde bulunan fazla lityum bir elektrik kontağı gibi görev yapan n^+ tabaka ile sonuçlanır ve karşı yüzeyde dengelenmemiş ince bir tabaka kalır. Böyle bir dedektörde lityum oda sıcaklığında sürüklenmeye devam edecektir. Dedektörün bu özelliğinden dolayı, nakliye süreci de dâhil olmak üzere, daima soğuk (genellikle sıvı azot sıcaklığı) saklanmalıdır.



Şekil 11. Düzlem Ge(Li) dedektör

Yeterince saf olan germanyum metali için intrinsik bölge doğrudan oluşturulabilir. Bu yapı p-tipi germanyumun bir yüzeyine lityum buharlaştırılmasıyla elde edilir ve kısa bir zaman için germanyumun içine difüz edilmesine izin verilir. Bu n⁺-p kavşağına uygulanan bir ters besleme, bir intrinsik bölge oluşturmak için her iki yüzeydeki kavşaktan çoğunluk taşıyıcılarını iter. Serbest taşıyıcıların gerileme işlemi, yüklü atomlar tarafından indüklenen elektrostatik alanın uygulanan dış elektrik potansiyelden kaynaklanan alanı dengeleyene kadar kavşağın her iki tarafında da devam eder. Elektron-delik çiftinin oluşturduğu bölgenin kalınlığı uygulanan alan ve materyaldeki safsızlık konsantrasyonu ile ilgilidir. Şekil 12’de gösterilen bu dedektör, intrinsik veya yüksek saflıkta Ge dedektörü olarak adlandırılır ve bu dedektörler Ge(Li) dedektörünün aksine oda sıcaklığında saklanabilir.



Şekil 12. Düzlem p-tipi yüksek saflıkta Ge dedektör.

Foton etkileşmeleriyle iletim bandına uyarılan elektronlara ilave olarak, burada termal olarak uyarılan elektronlar da vardır. Uyarmanın bu şekli istatistiksel gürültü (temel sayma) meydana getirir. Bu gürültüyü azaltmak için yarıiletken foton dedektörleri düşük sıcaklarda çalıştırılmalıdır. Bu işlemin mümkün olduğu en yüksek sıcaklık, kristal safsızlıklarının ve kusurlarının çokluğu ve tipine bağlıdır ve pratik işlem sıcaklığı sıvı azot sıcaklığıdır (Debertin ve Helmer, 1988).

2.3. Rezolüsyon (Ayrırma Gücü)

Yük oluşma işleminin istatistiği, her bir dedektörün kendisine ait özellikleri ve buna ek olarak yük toplama işleminin tamamlanabilirliği, elektronik gürültü gibi faktörler dedektörün ayırma gücünü veya pik genişliğini (FWHM) etkiler. Pik genişliğine yük oluşma işleminin istatistiğinden olan katkı her bir dedektör materyaline özgüdür. Tek kristal germanyumda bant genişliği 77 K'de 0,67 eV'tur. Ge kristalinde serbest elektron-delik çifti oluşturmak için $e=2,96$ eV'luk bir ortalama enerji gerekmektedir. Bu Si için $e=3,76$ eV'tur. Ekstra enerji örgü fononlarının oluşumunda harcanır. Çiftlerin ortalama sayısı $N=E_{\gamma}/e$ olsa da, farklı uyarma tipleri arasındaki foton enerjisinin bölünmesi, çiftlerin sayısında istatistik dağılıma neden olur. Böylece pulsların genliklerinin istatistiksel bir

dağılımı dedektör hacminde tamamen soğurulan tek enerjili foton grupları tarafından üretilir. Eğer her bir çift bağımsız olarak oluşturulursa, Poisson istatistiği uygulanabilir ve N'nin dağılımının standart sapması $N^{1/2}$ olur. Buna karşın elektron-delik çiftlerinin oluşum istatistiği Poisson değildir. Fano tarafından sunulan teoriye göre çiftlerin sayısında gözlenen ortalama karekök sapma $(F.N)^{1/2}$ olarak tanımlanır. Burada F fano faktörüdür. Bu ifadeden gözlenen pik genişliğine katkı aşağıdaki gibi olur.

$$w_i = 2,355(F \cdot E_\gamma \cdot e)^{1/2} \quad (22)$$

Fano faktörü her bir dedektör materyali için ölçülmelidir ve bu faktör materyalin kendine has özelliğidir. Germanyum ve silisyum için Fano faktörü sırasıyla 0,06 ve 0,08'dir. Yarıiletken dedektörlerde iyi bir rezolüsyon elde etmek için F'nin değerinin 1'den küçük olması gerekmektedir. Pik genişliğine bu katkı $E_\gamma^{1/2}$ ile artar. Pik genişliğine bir sonraki katkı birincil olarak yük taşıyıcılarının kaybına bağlıdır ve her bir dedektörün karakteristiğidir. Serbest elektronlar ve deliklerin eksik toplanmasından sorumlu olan en önemli işlem yük tuzaklanmasıdır. Bir yük taşıyıcı, safsızlıklar ve kristal kusurlarıyla enerji aralığına giren durumların birine yakalandığında tuzaklanma meydana gelir ve ayrıca uyarma tuzaklanmış yükün serbest kalması için gereklidir ve böylece yükün toplanmasına izin verir. Bir yük taşıyıcısının tuzaklanması, tuzak durumunun enerjisinin, kristal ve standart soğutma metodunun karakteristiği ile sabittir. Elektrik alan ise besleme voltajı ile ilgilidir ve besleme voltajı ayarlanabilir bir büyüklüktür. Artan voltaj yük toplanmayı iyileştirdiğinden, dedektör normal olarak maksimum voltaj yakınlarına ayarlanabilir. Yük taşıyıcılarının her bir tipinin yakalanabildiği, hem akseptör hem de donör tuzakları kristalin içinde mevcuttur.

Toplam pik genişliğinin karesi

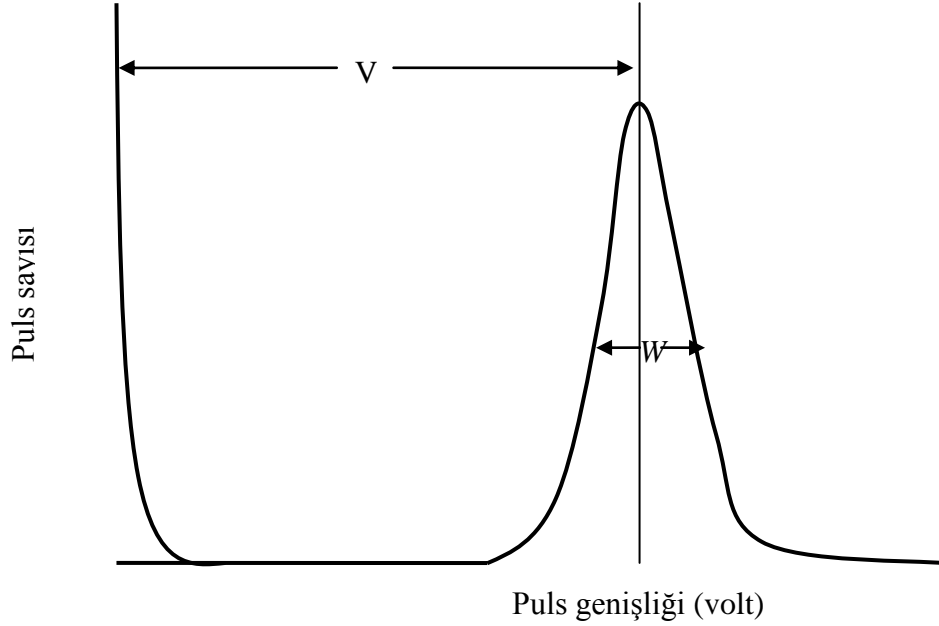
$$w^2 = w_i^2 + w_x^2 + w_e^2 \quad (23)$$

ile verilir. Burada w_i her bir dedektör materyaline özgü olan ve yük oluşma istatistiğinden gelen katkıdır. w_x tuzaklanma gibi dedektör etkilerinden gelen katkıdır. w_e elektronik devrelerden gelen katkıdır. Bu üç terimin her biri Gaussian dağılıma sahiptir.

Şekil 13'te gösterildiği gibi dedektörün rezolüsyonu R,

$$R = \frac{W}{V} \quad (24)$$

şeklinde verilir. Bu bağıntıda W yarı maksimumdaki puls genişliği ve V ise ortalama genişliktir.



Şekil 13. Dedektörlerin ayırma güçleri

Pikin yarı maksimumdaki tam genişliği ise;

$$FWHM=W \times E \quad (25)$$

şeklinde verilmektedir. Rezolüsyonu en iyi olan dedektörler yarı iletken dedektörlerdir. Yarı iletken dedektörlerde en çok Si ve Ge dedektörleri kullanılmaktadır.

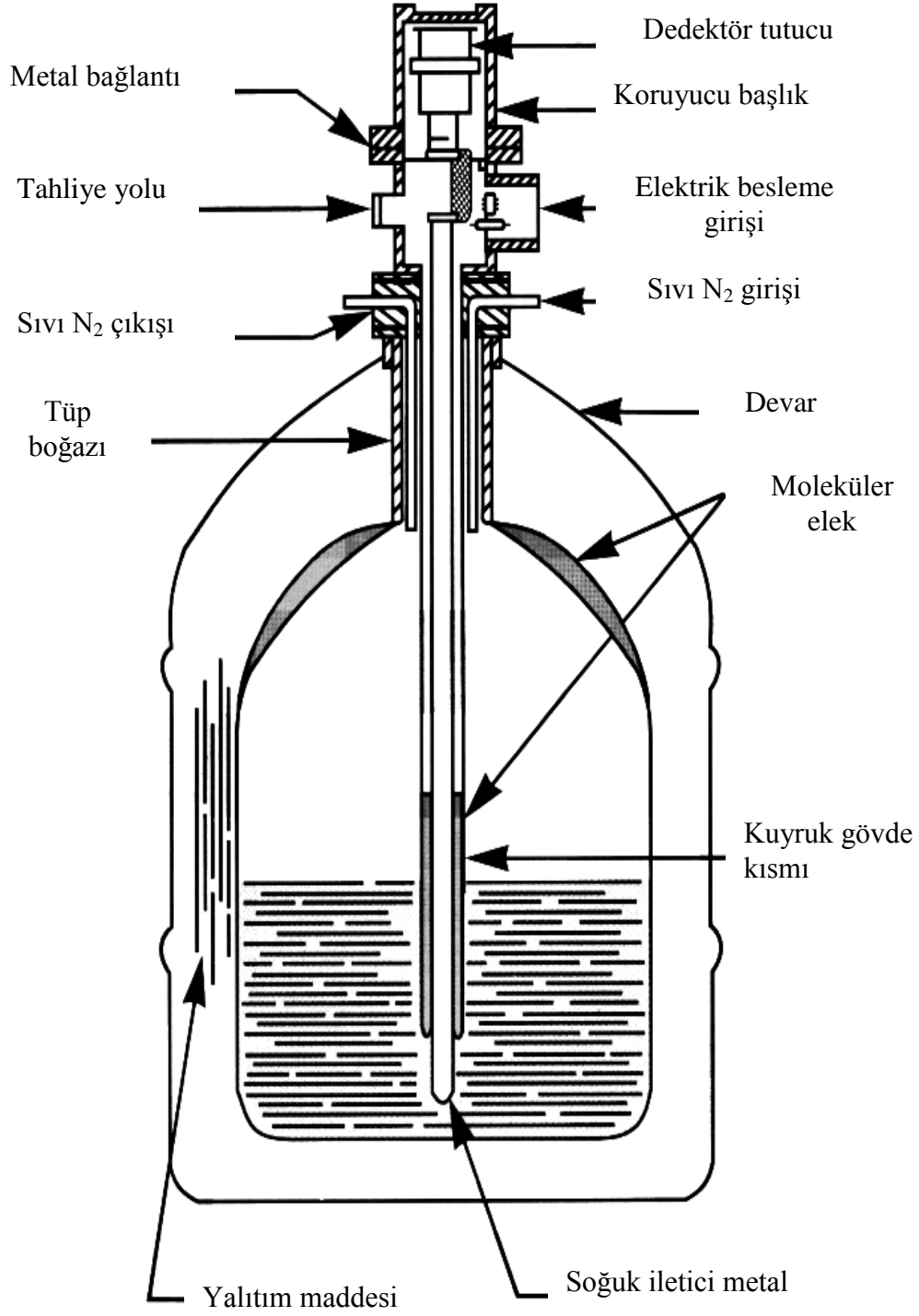
Yapılan bu çalışmada, karakteristik x-ışınlarının şiddetleri ölçülmüştür. İncelenen element ve bileşiklerine ait spektrumlar Ultra-LEGe dedektörü ve buna bağlı elektronik sistem kullanılarak elde edilmiştir. Bu dedektörler yaklaşık 200 eV'tan 500–600 keV'a kadar olan enerji bölgesini kapsamaktadır. Dedektörün iki önemli özelliği alanı ve kalınlığıdır. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektör alanı arttıkça artar. Kullandığımız dedektörün aktif alanı 30 mm² ve kalınlığı 5 mm'dir. Dedektör en

uygun ayırma gücü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında (-196°C) tutulmalıdır. Bunun için dedektör, 30 lt sıvı azot alabilecek bir devar kabına yerleştirilmiştir. Dedektör, dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmelerini önlemek için 30 mikron kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.

Sayacın aktif bölgesine E enerjili bir foton düştüğü zaman germanyum atomları iyonlaşır. Foton enerjisinin tamamını fotoelektronlara verir ve fotoelektron enerjisi bitinceye kadar yolu boyunca elektron-delik çifti meydana getirerek dedektör içinde hareket eder.

Ultra-LEGe dedektöre yaklaşık 500 voltluk ters besleme gerilimi uygulanır. Meydana gelen elektrik alan, fotonların oluşturduğu elektron-delik çiftlerini toplar. Ters beslemeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar ise p-tipi bölgeye yönelirler.

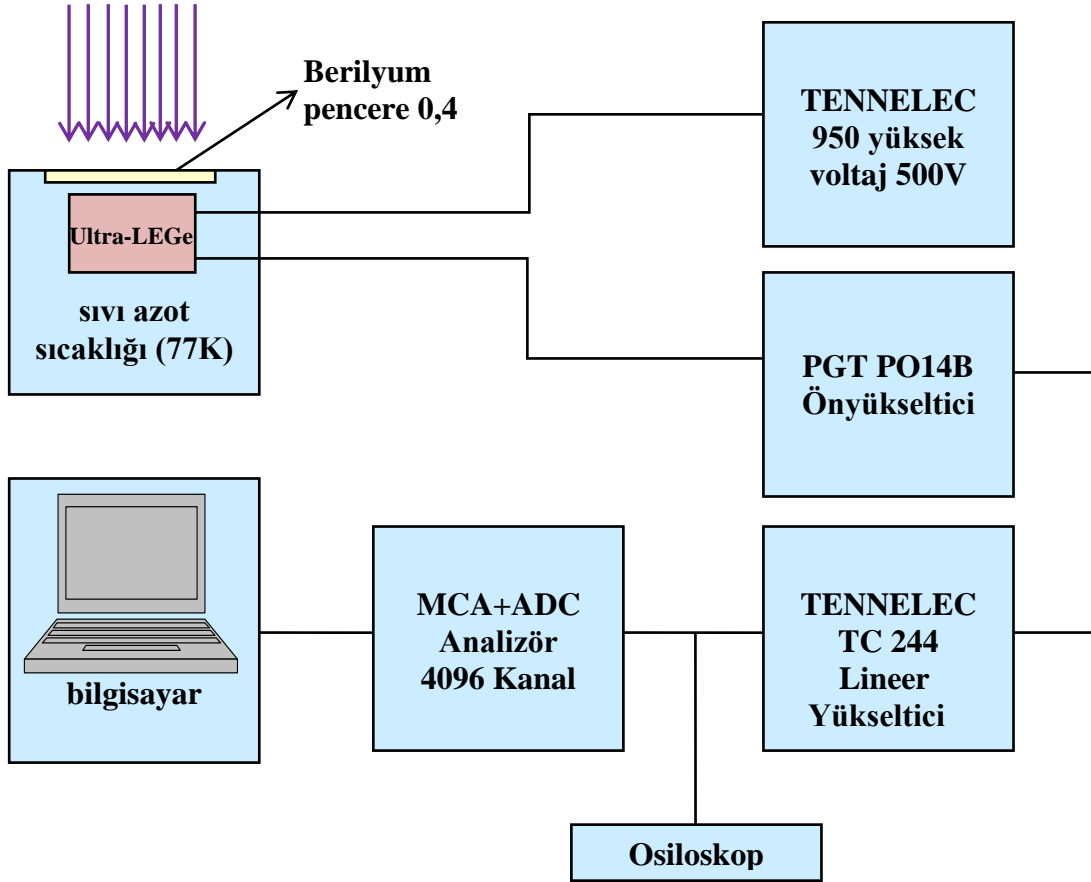
p-tipi ve n tipi bölgelerde elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik düzenek aracılığıyla potansiyel puls, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir. Dedektör şekil 14'te görüldüğü gibi sıvı azot kabının içine bağlanmış olan bir vakum odasına monte edilmiştir. Böylece dedektörün hassas yüzeyi rutubetten ve diğer kirleticilerden korunmuştur (Debertin ve Helmer, 1988)



Şekil 14. Dedektör ve bölümleri

2.4. Sayma Sistemi

Bir dedektör, ön yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, osiloskop ve bir yüksek voltaj kaynağı sayma sistemini oluşturmaktadır. Şekil 15 sayma sisteminin şematik gösterimini vermektedir.



Şekil 15. X-ışınları floresans ölçüm sistemi diyagramı

2.4.1. Yüksek Voltaj Kaynağı

Yüksek voltaj kaynağı, dedektörün çalışması için gerekli olan negatif veya pozitif voltajı sağlar. Dedektörlerin birçoğu yüksek pozitif voltaja gereksinim duyar. Bilinen dedektörler için tipik yüksek voltaj değerleri Tablo-5'te verilmektedir. Yüksek voltaj

kaynağı, giriş voltajının değişebilmesine rağmen çıkış voltajının çok az değişeceği bir biçimde ayarlanır (Tsoulfanidis, 1995).

Tablo 5. Yaygın olarak kullanılan dedektörler için gerekli yüksek voltaj değerleri

Dedektör	Yüksek voltaj (YV)
İyonizasyon Odaları	YV <1000
OrantılıSayaçlar	500< YV<1500
Geiger-Müller sayaçları	500< YV<1500
Li sürüklenmiş yarıiletken dedektörler	100< YV<3000

2.4.2. Ön Yükseltici

Ön yükselticinin temel görevi, dedektörün çıkışı ile sayma sisteminin geri kalan kısmı arasında en iyi bağlantıyı sağlamaktır. Aynı zamanda ön yükseltici, sinyali değiştirebilen gürültü kaynaklarını minimum yapmak için de kullanılır.

Dedektörden çıkan sinyal milivolt mertebesindedir ve çok zayıftır. Sinyal kaydedilmeden önce binlerce kez büyütülmelidir. Bunun yapılabilmesi için sayma sisteminde ön yükselticilere ihtiyaç duyulur. Herhangi bir sinyalin bir kablo içinden iletimi, sinyali belirli bir miktar azaltır. Dedektörün çıkışındaki sinyal zayıf olursa, iletme eşlik eden elektronik gürültüde kaybolabilir. Elektronik gürültüde sinyalin kaybolmasını önlemek için ön yükseltici mümkün olduğu kadar dedektörün yakınlarına yerleştirilir. Bundan dolayı ön yükselticinin girişi dedektörle aynı şekilde soğutulur. Ön yükseltici sinyale şekil verir yani dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür ve yükseltici ile dedektörün empedansını eşleyerek sinyalin zayıflamasını azaltır (Tsoulfanidis, 1995).

2.4.3. Yükseltici

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

- a) Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt ederek sayılma için uygun seviyelerine yükseltmek.
- b) Pulsarı, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir biçime getirmek.

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

2.4.4. Analog Dijital Dönüştürücü

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

2.4.5. Çok Kanallı Analizör (MCA)

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

2.5. Dedektör Verimi

EDXRF sistemi ile yapılan çalışmalarda dedektör veriminin bilinmesi gerekir. Dedektör verimi, dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranı yada dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların yüzdesi olarak tanımlanır.

Dedektör verimliliğinin tayini için kalibre edilmiş kaynaklara ihtiyaç vardır. Bu kaynakların bozunmalarında foton yayımlama ihtimali değerleri bilinmelidir. Dedektör verimliliğini etkileyen faktörleri kolimatör faktörü, dedektör maddesi, dedektörün hassas bölgesi, imalat faktörü ve kıyılardan kaçmalar şeklinde sıralayabiliriz.

2.5.1. Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi

Verim tayini için genelde nokta kaynaklar kullanılır. Kaynağın şekli farklı olduğunda, kaynak homojen olarak foton yayımlayamayacağından bu durum dedektör verimini etkiler. Bunun için kaynağın en çok fotonları yaydığı bölgesi dedektörün ortasına gelecek şekilde yerleştirilmeli ve kaynak sabitleştirilmelidir.

Bir dedektörün bir enerjideki verimi, dedektörden sabit bir uzaklıkta bulunan standart kaynaktan birim zamanda dedektöre gelen ve sayılan fotonların sayısını bilmekle tayin edilebilir. Bu şekilde elde edilen verim bütün geometri ve soğurma faktörlerini içine almaktadır.

Kullanılan kaynağın verim tayini yapılırken şiddeti (I);

$$I=I_0 \exp(-\lambda t) \quad (40)$$

bağıntısı ile bulunur. Burada I_0 kaynağın ilk şiddeti, λ bozunma sabiti ve t ise kaynağın imalatından ölçüm alınmaya kadar geçen süredir. Eğer kaynaktan çıkan fotonlar farklı enerjilerde ise yayımlanan fotonların her enerjideki yayımlanma kesri tespit edilmelidir. Tespit edilen enerjideki yayımlanan foton sayısı (I_{Ex}),

$$I_{Ex}=[I_0 \exp(-\lambda t)].W_{Ex} \quad (41)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada W_{Ex} , E_x enerjisinde yayınlanan fotonların kesridir. (41) denkleminde bulunan şiddet, 360° 'lik geometrik sayımda olduğundan dedektörün bu enerjideki verimi

$$E_{fEx} = \frac{I_d}{I_{Ex}} \quad (42)$$

ile verilir. Burada I_d , dedektörün ilgili enerjide saydığı foton sayısıdır. Deneysel olarak E enerjisindeki fotopik verimliliği,

$$\varepsilon(E) = \frac{4\pi N_E}{\Omega_0 TRP_E} \quad (43)$$

bağıntısından hesaplanabilir . Burada N_E , T zamanı içinde dedektörde sayılan foton sayısı, R ve P_E ise sırasıyla kaynağın bozunma hızı ve E enerjili fotonun kaynaktan yayınlanma ihtimaliyetidir. Sayma için etkin katı açı Ω_0 ise

$$\Omega_0 = \frac{\pi r^2}{(d + Z)^2} \quad (44)$$

bağıntısıyla verilebilir. Mutlak verimlilik tayininde katı açı düzeltmesi yoktur. Bu nedenle mutlak verimlilik

$$\varepsilon(E) = \frac{N_E}{TRP_E} \quad (45)$$

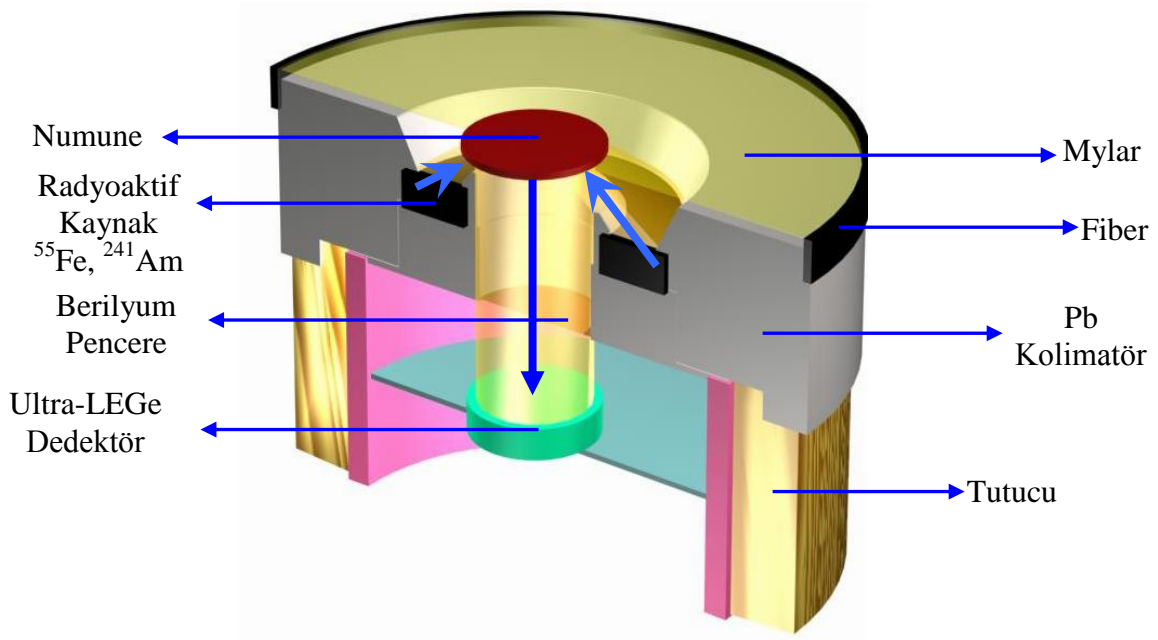
şeklinde yazılabilir.

Kaynaktan gelebilecek hataları ortadan kaldırmak için, bağıl verimlilik tayininin yapılması daha uygundur. Dedektör yapısının bozulmasından dolayı verimliliğin zamanla değişeceği de dikkate alınmalıdır. Ultra-LEGe dedektörünün verimlilik eğrisinin tayini yapılırken aşağıdaki sınıflandırma yapılabilir (Ertuğral, 2004).

- 1) Mutlak verimlilik: Sayaçta sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak sayaç uzaklığına bağlıdır.
- 2) İntirinsik verimlilik: Sayacın intirinsik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.
- 3) Bağlı verimlilik: Herhangi bir enerjideki sayaç verimliliğinin diğer enerjilerdeki sayaç verimliliğine oranı olarak tanımlanır.
- 4) Fotopik (Sayma) verimliliği: Sayaçta, ilgili enerjide sayılabilir büyüklükte puls meydana gelme ihtimaliyetidir.
- 5) Radyal verimlilik: Herhangi bir enerjide sayaç verimliliğinin sayaç yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder.

2.6. Deney Geometrisi

Deney geometrisi, sayma ve uyarma bakımından karakteristik X-ışınlarının şiddetlerini etkileyen faktörlerden birisidir. Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi için atomların uyarılması gerekmektedir. Çalışmamızda dedektör, radyoaktif kaynak ve numune arasındaki ölçüm geometrisi Şekil 15'te gösterildiği gibidir. Bu geometri uyarı radyasyonunun numune yüzeyi ile yaptığı açı 45° ve numuneden yayımlanan X-ışını fluoresans radyasyonunun da numune yüzeyi ile yaptığı açı 90° olacak biçimde hazırlanmıştır.



Şekil 15. X-ışınları floresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi

2.7. Numunelerin Hazırlanması

2.7.1. NiMoAl Alaşımlarının Hazırlanması

NiMoAl alaşım eriyiğinin oluşması için argon atmosferi altında vacuumda endüklemlerle eritme yöntemi kullanılmıştır ve son bileşim matrise uygun miktarda Al eklenmesiyle hazırlanmıştır. Alaşımlara çubuk şekli verilmiştir. Numuneler 1273 K'de 60 dakika tavalama işlemi ile homojenleştirme işlemi ve bu işlemi takip eden oda sıcaklığında soğutulduktan sonra kullanılmıştır. Alaşım kompozisyonu Spektrolab M5 modeli mikroanaliz araştırma sistemi ile belirlenmiştir. Alaşımı oluşturan elementler ve element konsantrasyonları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 6. NiMoAl alaşımlarındaki elementlerin konsantrasyonları

Numune Kodu	Ni	Mo	Al
S1	73.500	20.140	5.360
S2	69.580	21.830	7.602
S3	76.090	17.400	5.520
S4	74.810	17.860	6.200

2.7.2. ZnCo Alaşımlarının Hazırlanması

Zn_{1-x}Co_x alaşımları oda sıcaklığında klorid sülfat depolama banyosunda alüminyum altlıklar üzerine sabit potansiyel altında elektrodopolama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrolitler 18MΩ-cm iki kez saflaştırılmış su kullanılarak hazırlanmıştır. Banyo pH değeri NaOH ve hidroklorik asit kullanılarak 3 ile 6 değerleri arasında değişmektedir.

Tablo 7 Co ve Zn elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonlarının elektrolit pH değerine göre değişimini göstermektedir. pH değerinin artışıyla beraber Co yüzdesi artarken pH=6 değerinde Co yüzdesi azalmıştır.

Tablo 7. Zn_{1-x}Co_x alaşımlarında Zn ve Co yüzdeleri

pH	3	4	5	6
Co yüzdesi	2.2	4.3	4.68	4
Zn yüzdesi	97.8	95.7	95.3	96.0

2.7.3. ZnFe Alaşımlarının Hazırlanması

Zn_{1-x}Fe_x alaşımları sülfat banyosunda AISI 4140 çelik disk altlıklar ve alüminyum üzerine sabit akım altında elektrodopolama yöntemiyle hazırlanmıştır. AISI 4140 çelik disk altlıklar %36 C, %80 Mn, %0.5 Si, %91.4 Cr, %30 Ni, %85 Mo, %7.5 V, %7 S, %14.3 Cu ve %3.4 P elementlerinden oluşmaktadır. Altlıkların eni ve boyu 1.5 cm'dir. Depolamadan önce altlıklar, standart endüstriyel metotla hazırlanmıştır. Bundan dolayı, altlık yüzeyinin ıslanabilirliği ve reaktivitesi artmıştır. Bu aşamalardan sonra elektrodopolamayı kavramak için malzemeyi hemen kullanmak gerekir çünkü altlık kendiliğinden oksitlenebilir. Zn_{1-x}Fe_x alaşımları 40 g dm⁻³ ZnSO₄.7H₂O, 20 g dm⁻³ FeSO₄.7H₂O, 25 g dm⁻³ Na₃C₆H₅O₇ ve 16 g dm⁻³ H₃BO₃ kimyasallarından oluşan sülfat kaplama banyosunda depolanmıştır. Hidroklorik asit ve sodyum hidroksit kullanılarak banyo pH değerleri 3 ile 6 arasında değişmektedir. Kullanılan elektrolit saf analitik kimyasallar ve iki kez saflaştırılmış su kullanılarak hazırlanmıştır. Oluşan malzemelerin kantitatif konsantrasyonları 15-30 kV altında çalışan enerji ayırmalı spektrometrelili JEOL taramalı elektron mikroskopu

kullanılarak belirlenmiştir. Tablo 8’de alaşımlarda bulunan element yüzdeleri değişen pH değerlerine göre verilmiştir.

Tablo 8. $Zn_{1-x}Fe_x$ alaşımlarında Fe ve Zn yüzdeleri

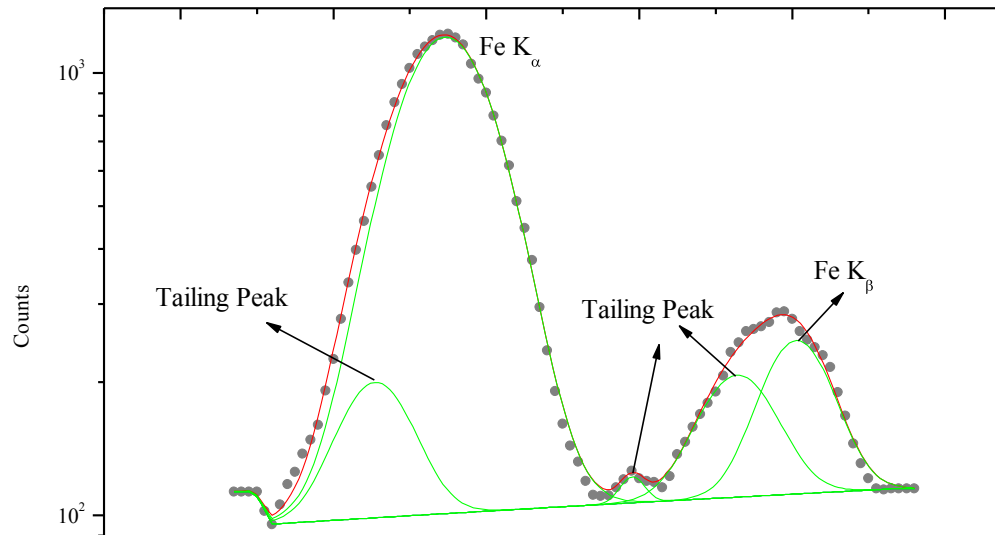
pH değerleri	Zn yüzdesi	Fe yüzdesi	Glisin katkı pH değerleri	Zn yüzdesi	Fe yüzdesi
3	88.2	11.2	3	96	4
4	78	22	4	78	22
5	72	28	5	83	17
6	65	35	6	86	14

2.8. Numunelerin Uyarılması ve Sayılması

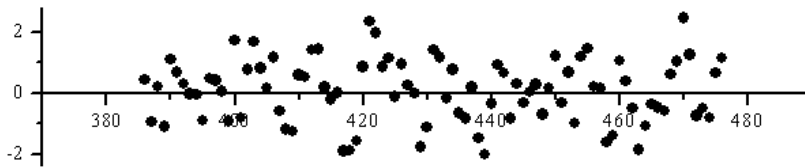
Çalışmamızda, numunelerimiz filtre edilmiş 50mCi’lik ^{241}Am radyoaktif kaynağından yayımlanan 59.543 keV enerjili γ -ışınları ile uyarılmıştır. Bu sayede elementlerin K tabakası, soğurma kıyısından büyük bir enerjiyle uyarılması sağlanmıştır. Aynı zamanda numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının, spektrumdaki temiz bölgelere düşmesine dikkat edilmiştir. Uyarma sonucunda numunelerden gelen karakteristik X-ışınları yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) 5.9 keV’de 150eV, aktif alanı 30mm², kalınlığı 5mm ve Berilyum pencere kalınlığı 30 μ m olan Canberra marka bir Ultra-LEGe dedektörle sayılmıştır.

Karakteristik X-ışınları ölçümü ile ilgili çalışmalarda numunelerin uyarılması sonucu elde edilen karakteristik spektrumların, dolayısıyla da spektrumu oluşturan pik şiddetlerinin doğru ölçülmesi çok önemlidir. İncelenen elementin karakteristik piklerinden başka kaçak pikler, satallite pikleri, çoklu saçılmalardan meydana gelen kuyruklanmalar, üst üste binme pikler, sayaç atomlarının karakteristik X-ışını gibi piklerde meydana gelir. Bu piklerin analiz edilerek numuneye ait gerçek karakteristik X-ışını piklerinin elde edilmesi gerekmektedir. Çalışmamızda bu tip pikleri ayırt edebilmek için OriginPro 7.5 SR0 (Demo Version) programı ve bu program içerisinde bulunan, PFM (Peak Fitting Module) modülü yardımıyla K X-ışını pikleri analiz edilmiştir. Bu programın tercih edilmesinin amacı Genie 2000 programının pikleri net olarak ayırmamasıdır. Bu program yardımıyla pik alanlarını kolaylıkla ayırabildiğimizi gösteren pH=3 olan glisin katkı ZnFe

alaşımındaki Fe elementinin K_{α} , K_{β} ve kuyruklanma pikleri Şekil 16’da verilmektedir. Aynı alaşımın K X-ışını spektrumuna göre çizilen rezidü spektrumu Şekil 17’de gösterilmektedir.



Şekil 16. Glisin katkılı pH=3 değerinde ZnFe alaşımındaki Fe elementinin K X-ışını spektrumu



Şekil 17. Glisin katkılı pH=3 değerinde ZnFe alaşımındaki Fe elementinin K X-ışını spektrumuna ait rezidü spektrumu

2.9. K Kabuğu X-Işını Üretim Tesir Kesiti Deneysel Hesabı

Karakteristik X-ışını şiddeti, ilgili elementin tesir kesitine, uyarıcı radyasyonun şiddetine, elementin numune içindeki miktarına (konsantrasyon), geometrik faktörüne, numune içindeki soğurma faktörüne ve X-ışınlarının sayıldığı sayacın verimliliğine bağlıdır. Buna göre şiddet ifadesi,

$$N = I_0 G \varepsilon m_i \beta \sigma \quad (46)$$

ile verilir (Tıraşoğlu, 1994). Buradan hareketle K X-ışını üretim tesir kesiti ifadesi,

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} m} \quad \text{[} = \alpha, \beta, \alpha\beta \text{]} \quad (47)$$

olarak verilir. Burada N birim zamanda ölçülen karakteristik X-ışını şiddeti, I_0 numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynak numune ve numune dedektör konumuna bağlı geometrik faktör, ε X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi, β soğurma düzeltme faktörü ve m numune içindeki analitin madde miktarıdır (g/cm^2).

2.9.1. Soğurma Düzeltmesi Faktörü

Numunelerin uyarılması sonucunda meydana gelen karakteristik X-ışınları numune içinden geçerken numune atomları tarafından soğurulmaktadır. Bu nedenle dedektör tarafından ölçülen X-ışını şiddeti yayımlanandan farklı olacaktır. Bu durumun şiddet ölçümlerine dayalı bütün çalışmalarda mutlaka dikkate alınması gerekmektedir. Yayımlanan X-ışını şiddeti ($N_{yay.}$) ile ölçülen X-ışını şiddeti ($N_{ölç.}$) arasında,

$$N_{ölç.} = N_{yay.} \beta \quad (48)$$

şeklinde bir ifade olmalıdır. Burada β soğurma faktörü olup enerjiye, numune atomlarına, X-ışınlarının numuneye geliş ve çıkış açıları ile numune kalınlığına bağlıdır. Dolayısıyla numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını bulmak için ölçülen X-ışını şiddeti β faktörüne bölünmelidir. Bu yüzden β 'ya soğurma düzeltmesi faktörü de denir ve;

$$\beta_{(i)} = \frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos \theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos \theta_2} \right) \rho D \right]}{\left(\frac{(\mu/\rho)_{(\gamma)}}{\cos \theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_{(i)}}{\cos \theta_2} \right) \rho D} \quad (i=K,L) \quad (49)$$

olarak verilmektedir. Burada, sırasıyla $(\mu/\rho)_{(\gamma)}$ ve $(\mu/\rho)_{(i)}$ kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için numunenin toplam kütle azaltma katsayılarıdır. θ_1 ve θ_2 sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yaptıkları ortalama açılarıdır. Yaptığımız çalışmada kullandığımız deney geometrisinde θ_1 geliş açıları sürekli sabit tutularak 45° , numuneden çıkan X-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açı $\cos(\theta_2)=1$ alınmıştır. ρD (g/cm^2) ise birim alan başına düşen madde miktarı (kalınlık) olup tartılan numune miktarının, numune alanına bölünmesiyle bulunur.

$$\mu/\rho = \sum w_i (\mu/\rho)_i \quad (50)$$

bağıntısıyla verilmektedir. Bu ifadede w_i , i. elementin konsantrasyonu (ağırlık yüzdesi), $(\mu/\rho)_i$ ise i. elementin E enerjisindeki kütle azaltma katsayısıdır.

Elementlerin ilgili enerjilerindeki toplam kütle azaltma katsayılarının hesaplanmasında Berger ve Hubbell tarafından (Berger vd., 1998) geliştirilen XCOM bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu programın veri tabanı, 1-100 GeV enerji aralığında karışım, bileşik veya herhangi bir element için tesir kesiti ve kütle azaltma katsayılarını hesaplamak için kullanılır. XCOM hem standart hem de kullanıma bağlı olarak istenilen enerjide, tesir kesiti ve kütle azaltma katsayılarını verir. Ayrıca fotoelektrik, koherent ile inkoherent saçılma ve çift oluşum gibi kısmi kütle azaltma katsayılarının hesaplamalarını da içerir.

2.9.2. $I_0 G \epsilon$ 'nin Tayini

Dedektör verimi deney geometrisi ile değiştiğinden her deneysel çalışma için dedektör verimi tayini yapılması gerekir. Böylece dedektör verimi yardımıyla şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verimlerin değerleri bulunabilir. Foton

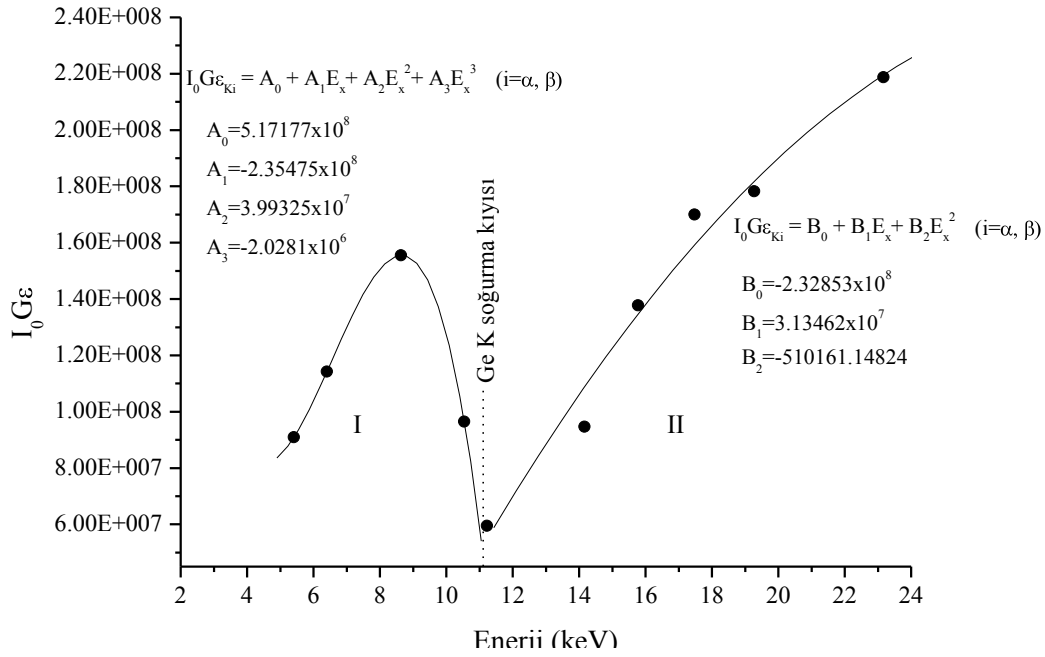
şiddeti, geometrik faktör ve X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi ifadelerini içeren $I_0G\varepsilon$ değeri çalışmamızda deneysel olarak hesaplanmıştır. ^{241}Am radyoaktif Kaynağı ile Cr, Fe, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ru ve Cd elementlerinin uyarılması sonucunda elde edilen K_α ve K_β X-ışınları yardımıyla,

$$I_0G\varepsilon = \frac{N_{K_i}}{\sigma_{K_i}\beta_{K_i}m_i} \quad \text{[} = \alpha, \beta \text{]} \quad (51)$$

bağıntısından bulunmuştur. $N_{K_i}, \sigma_{K_i}, \beta_{K_i}, m_i$ ifadeleri denklem (47) de izah edildiği gibidir. Bulunan ^{241}Am için $I_0G\varepsilon$ değerlerinin karakteristik X-ışını enerjileri ile değişim grafiği Şekil 18'de çizilmiştir. Bununla birlikte bu grafiğin regrasyonu sonucu elde edilen fit denklemleri, aşağıdaki denklem kullanılarak $I_0G\varepsilon$ enerjinin bir fonksiyonu olacak şekilde deneysel verilere uygun hale getirilerek aynı şekiller üzerinde gösterilmiştir.

$$I_0G\varepsilon = A_0 + B_1E_x + B_2E_x^2 + B_3E_x^3 + B_4E_x^4 + B_5E_x^5 + \dots \quad (52)$$

Bu denklemlerdeki E_x, K_i ($i = \alpha, \beta, \alpha\beta$) X-ışınlarının enerjileri olup $A_0, B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, \dots$ katsayıları ise sabit değerlerdir.



Şekil 18. ^{241}Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen $I_0\text{Ge}$ 'nin enerji ile değişimi

2.10. K X-ışını Şiddet Oranı Deneysel Hesabı

Bir elementin herhangi bir karakteristik X-ışını şiddeti

$$I = \frac{N}{\varepsilon\beta} \quad (53)$$

ile ifade edilir. Burada N istenilen elementin karakteristik X-ışınına ait pikin net alanı, ε , karakteristik X-ışını enerjisinde dedektörün verimi ve β soğurma düzeltme faktörüdür. Bu ifade yardımıyla elementlerin karakteristik X-ışını şiddet oranı,

$$\frac{I(K_\beta)}{I(K_\alpha)} = \frac{N(K_\beta)}{N(K_\alpha)} \times \frac{\varepsilon(K_\alpha)}{\varepsilon(K_\beta)} \times \frac{\beta(K_\alpha)}{\beta(K_\beta)} \quad (54)$$

Bu bağıntıda N_{Ki} ($i = \alpha, \beta$) karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleridir. β_{Ki} ($i = \alpha, \beta$) karakteristik X-ışınları için soğurma düzeltmesi faktörü olup denklem (49) dan

hesaplanmıştır. ε_{Ki} ($i = \alpha, \beta$) ise karakteristik X ışınları için dedektör verimliliği olup $I_0 G \varepsilon$ 'nin enerjisinin bir fonksiyonu olarak elde edilen fit denkleminde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir.

2.11. 3d Gurubu Geçiş Metalleri İçin K kabuğu Floresans Verimi (ω_K) ve K_β/K_α X-Işını Şiddet Oranlarını Hesaplama Yöntemi

2.11.1. K Kabuğu Floresans Verimi (ω_K) Hesaplama Yöntemi

Literatürde K kabuğu floresans verimi ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmada

$$\left(\frac{\omega_K}{1 - \omega_K} \right)^{1/4} = \sum_i A_i Z^i \quad (55)$$

formülü kullanılmıştır. Deneysel verilerden elde edilen bu fit denkleminde deneysel K kabuğu floresans verimi elde edilmiştir. Daha sonra $(\omega_K/(1-\omega_K))^{1/4}$ niceliği hesaplanmış ve bu değerler Z atom numarasının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Fit denklemini için kullanılan fonksiyon ise aşağıda yazılan polinomdur.

$$\left(\frac{\omega_{K-\text{exp}}}{1 - \omega_{K-\text{exp}}} \right)^{1/4} = \sum_{n=0}^3 b_n Z^n \quad (56)$$

Bu denkleminde $\omega_{K-\text{exp}}$ literatürde var olan deneysel değerlerdir ve bu değerlerden yola çıkarak K kabuğu floresans verimleri aşağıda formül yardımıyla bulunabilir.

$$\omega_K = \left(\frac{f \cdot \omega_{K-\text{exp}}}{1 + f \cdot \omega_{K-\text{exp}}} \right) \quad (57)$$

Yukarıdaki denkleminde

$$f \cdot \omega_{K-\text{exp}} = -0.79622 + 0.13934Z - 0.0046Z^2 + 6.41077 \times 10^{-5} Z^3 \quad (58)$$

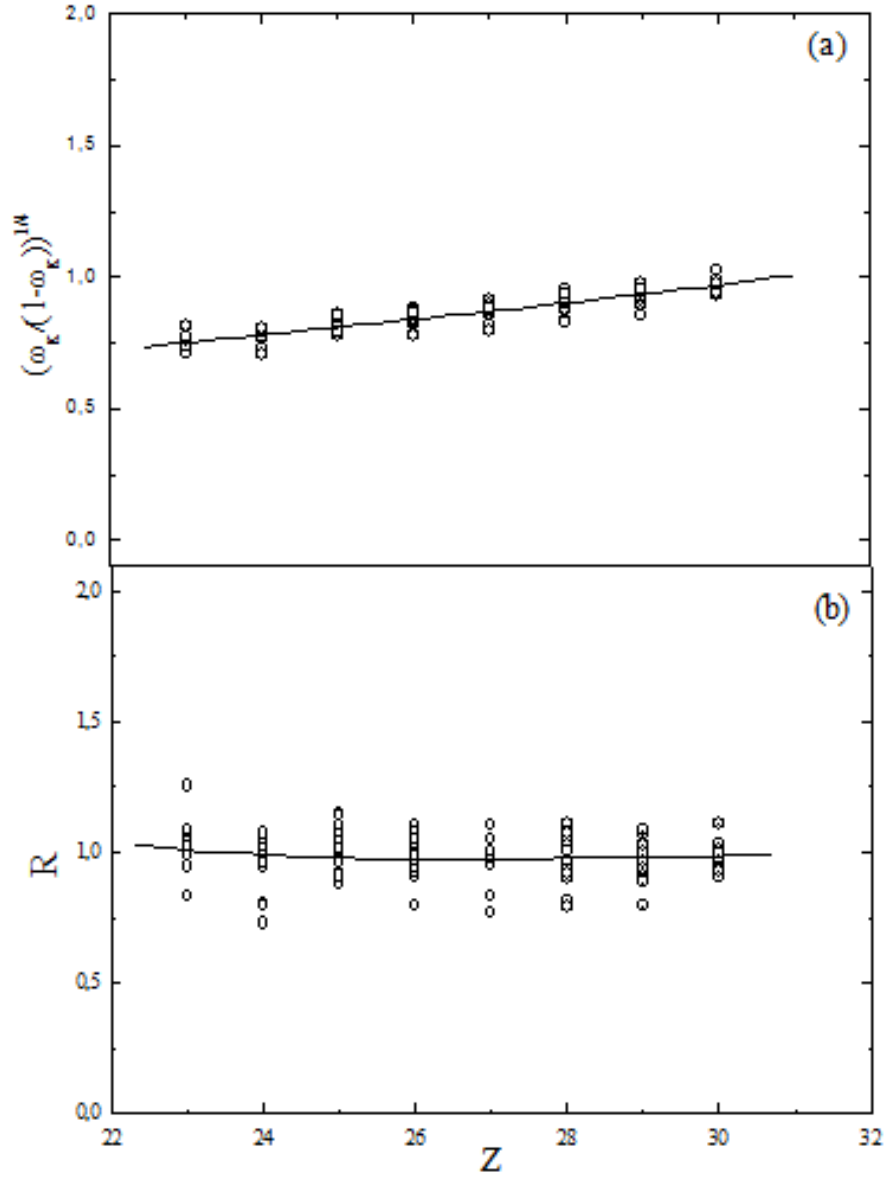
şeklindedir. Deneysel değerler $\left(\frac{\omega_{K-\text{exp}}}{-\omega_{K-\text{exp}}} \right)^{1/4}$ Şekil 19.a'da Z atom numarasının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Aynı şekil denklem 56'ya göre fit denkleminin sonuçlarını göstermektedir. Yarı-deneysel formül için, yayınlanan aynı deneysel değerler K kabuğu floresans verimlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır ve Krause'nin değerleri ile kıyaslanmıştır. Daha sonra $R = \omega_{K-\text{exp}} / \omega_{K-\text{Krause}}$ oranı Z atom numarasının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir ve (R, Z) noktaları üçüncü derece polinom vasıtasıyla interpolate edilmiştir. Sonuç olarak yarı-deneysel K kabuğu floresans verimlerinin hesabı için aşağıdaki formül elde edilir.

$$\omega_{K-\text{exp}} = \omega_{K-\text{Krause}} R \quad (59)$$

Bu denklemde R değerleri,

$$R = -2.11954 + 0.3559Z - 0.0134Z^2 + 1.67184 \times 10^{-4} Z^3 \quad (60)$$

şeklinde bir denklemdir. Fit denkleminin sonuçları ise Şekil 19.b'de verilmiştir (Küp Aylıkçı, 2011).



Şekil 19. a.) Deneysel K kabuğu floresans verimi..... ifadesinin atom numarasına göre dağılımı.
 b.) Normalize edilmiş K kabuğu floresans verimlerinin atom numarasına göre değişimi.

2.11.2. K_{β}/K_{α} X-Işını Şiddet Oranları Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada kullanılan veriler, literatürde geçerli olan değerlerin derlenmesine dayanır. Elementlerin K X-ışını şiddet oranlarının hesaplanmasında, deneysel formül olan

$$\left(\frac{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right)_{\text{exp}}}{\left(1 - \left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right)_{\text{exp}} \right)} \right)^{1/4} = \sum_i A_i Z^i \quad (61)$$

ifadesi kullanılmıştır. Bu formülde $\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right)_{\text{exp}}$ ifadesi literatürde var olan deneysel değerlerdir.

Şiddet oranlarının Z atom numarasına göre eğilimi üçüncü derece polinom olan

$$\left(\frac{\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}}{\left(1 - \frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right)} \right)^{1/4} = \sum_{n=0}^3 b_n Z^n \quad (62)$$

ifadesi ile yazılır. Bu ifadeden yola çıkarak K X-ışını şiddet oranı

$$\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} = \left(\frac{g \cdot \left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right)}{\left(1 + g \cdot \left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right) \right)} \right) \quad (63)$$

$$g \cdot \left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right) = 1.62337 - 0.12744Z + 0.00532Z^2 - 7.26344 \times 10^{-5} Z^3 \quad (64)$$

Denklemler 62 ile ifade edilen fit denkleminin sonuçları Şekil 20.a'da tam çizgi ile gösterilmiştir. Deneysel değerler ise noktalarla belirtilmiştir.

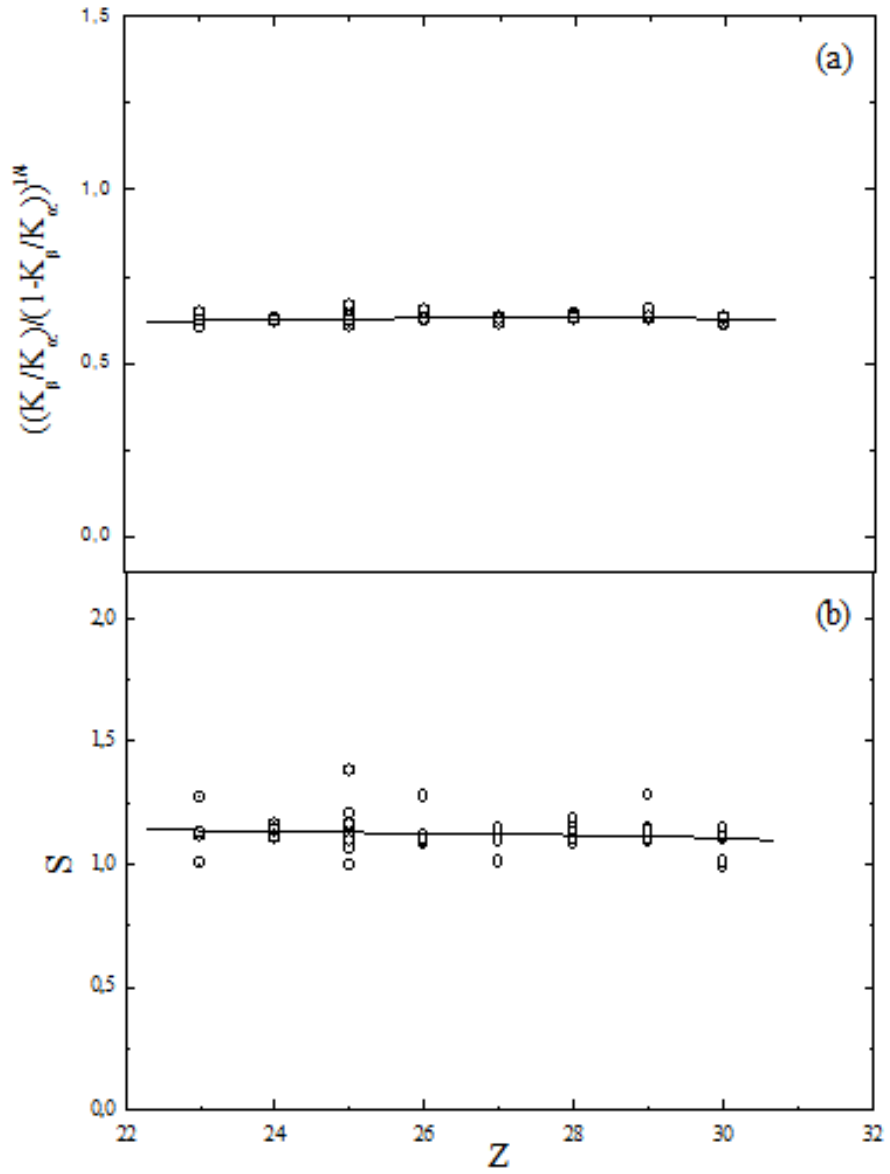
Yarı deneysel K X-ışını şiddet oranı formülünün belirlenmesi için, normalize edilmiş K X-ışını şiddet oranlarının tanımlanması yoluyla yarı deneysel şiddet oranları hesaplanmıştır. Normalize edilmiş şiddet oranı S,

$$S = \left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right)_{\text{exp}} / \left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \right)_{\text{Scofield}} \quad (65)$$

Teorik K X-ışını şiddet oranı değerleri Scofield tarafından (Scofield, 1974) Hartree-Slater teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra normalize edilmiş K X-ışını şiddet oranı S parametresi Z atom numarasının bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve S'nin interpolasyonu sonucunda,

$$S = 5.14073 - 0.47052Z + 0.01823Z^2 - 2.34525Z^3 \quad (66)$$

ifadesi elde edilir. Fit denkleminin sonuçları ise Şekil 20.b'de gösterilmiştir.



Şekil 20. a.) Deneysel K X-ışını şiddet oranlarının Z atom numarasına göre değişimi
 b.) Normalize edilmiş K X-ışını şiddet oranı değerlerinin atom numarasına göre değişimi

Yukarıda yazılan tüm denklemlerin sadece 3d geçiş elementleri için geçerlidir. Aksi takdirde hatalı veriler elde edilir.

Deneysel ve yarı-deneysel olarak hesaplanan K kabuğu floresans verimi ve K X-ışını şiddet oranı değerlerindeki sapmalar hataların ortalama karekökü ile hesaplanmıştır. Sapmalar,

$$\varepsilon_{RMS} = \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{N} \left(\frac{\chi_j^{exp} - \chi_j^{cal}}{\chi_j^{cal}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (67)$$

formülüyle hesaplanmıştır. Bu denklemde N deneysel verilerin sayısı, χ_j^{exp} deneysel K kabuğu floresans verimi ve deneysel K X-ışını şiddet oranı, χ_j^{cal} hesaplanan K kabuğu floresans verimi ve hesaplanan K X-ışını şiddet oranı değerleridir.

Hesaplanan değerler Tablo 9'da verilmiştir. Tablodaki deneysel ve yarı-deneysel K kabuğu floresans verim değerleri, yarıdeneysel olarak tesir kesiti değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır (Küp Aylıkçı, 2011).

Tablo 9. 3d geçiş elementleri için hesaplanan deneysel ve yarı-deneysel K kabuğu floresans verimi ile K X-ışını şiddet oranı değerleri

Z	ω_K				K_β/K_α			
	Deneysel	ε_{RMS}	Yarıdeneysel	ε_{RMS}	Deneysel	ε_{RMS}	Yarıdeneysel	ε_{RMS}
23	0.245	0.099	0.243	0.101	0.1307	0.085	0.1287	0.088
24	0.275	0.115	0.276	0.116	0.1324	0.020	0.1276	0.030
25	0.305	0.087	0.308	0.086	0.1342	0.085	0.1322	0.090
26	0.336	0.076	0.340	0.076	0.1358	0.059	0.1339	0.062
27	0.369	0.109	0.372	0.110	0.1369	0.043	0.1352	0.038
28	0.403	0.098	0.403	0.098	0.1371	0.026	0.1362	0.027
29	0.438	0.071	0.437	0.071	0.1362	0.044	0.1346	0.049
30	0.474	0.047	0.471	0.047	0.1338	0.052	0.1365	0.057

3. BULGULAR

3.1. Şiddet Oranı ve Tesir Kesiti İfadesi ile İlgili Bulgular

Çalışmamızda Fe, Co, Ni, Zn ve Mo elementleri ve oluşturduğu alaşımların K kabuğuna ait K_{α} ve K_{β} üretim tesir kesiti ile K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri Tablo 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 ve 25'te verilmiştir.

Tablo 10. Saf Ni ve farklı konsantrasyona sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri

Numune	Element	K_{β}/K_{α} şiddet oranları									
		Deneysel	Teorik ^a	Teorik ^b	Teorik ^c				Teorik ^d		
					X-ışınında iyonlar	Elektronik konfigürasyon	Coulomb ölçüsü	Babushkin ölçüsü	Elektronik konfigürasyon	Coulomb ölçüsü	Babushkin ölçüsü
Ni	Ni	0.1122±0.0057	0.1227	0.1401	Ni ⁴⁺	3d ⁷	0.1403	0.1415	----	----	----
					Ni ⁺	3d ⁷ 4s ² 4p ¹	0.1397	0.1410	----	----	----
					Ni ³⁺	3d ⁸	0.1364	0.1376	----	----	----
					Ni ⁺	3d ⁸ 4s ²	0.1361	0.1374	3d ⁸ 4s ²	0.1361	0.1374
					Ni ²⁺	3d ⁹	0.1333	0.1345	----	----	----
					Ni ⁺	3d ⁹ 4s ¹	0.1333	0.1345	3d ⁹ 4s ¹	0.1333	0.1345
					Ni ⁺	3d ¹⁰	0.1313	0.1325	3d ¹⁰	0.1313	0.1325
S3 Ni _{76.09} Mo _{17.4} Al _{5.52}	Ni	0.0957±0.0048	----	----	----	----	----	----	----	----	----
S4 Ni _{74.81} Mo _{17.86} Al _{6.2}	Ni	0.0842±0.0043	----	----	----	----	----	----	----	----	----
S1 Ni _{73.5} Mo _{20.14} Al _{5.36}	Ni	0.0995±0.0050	----	----	----	----	----	----	----	----	----
S2 Ni _{69.58} Mo _{21.83} Al _{7.602}	Ni	0.0802±0.0040	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Teorik^a (Scofield, 1973)

Teorik^b (Scofield, 1974)

Teorik^c (Raj vd., 1999)

Teorik^d (Polasik, 1998)

Tablo 11. Saf Ni ve farklı konsantrasyona sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri

Numune	Element	$\sigma_{K\alpha}$		$\sigma_{K\beta}$	
		Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Ni	Ni	0.4590±0.0234	0.4370	0.0516±0.0026	0.0528
S3 Ni _{76.09} Mo _{17.4} Al _{5.52}	Ni	0.4071±0.0207	-----	0.0389±0.0019	-----
S4 Ni _{74.81} Mo _{17.86} Al _{6.2}	Ni	0.4421±0.0225	-----	0.0372±0.0018	-----
S1 Ni _{73.5} Mo _{20.14} Al _{5.36}	Ni	0.4072±0.0207	-----	0.0405±0.0020	-----
S2 Ni _{69.58} Mo _{21.83} Al _{7.602}	Ni	0.4586±0.0233	-----	0.0368±0.0018	-----

Tablo 12. Saf Mo elementi ve farklı konsantrasyona sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $K_{\beta_{1,3}}/K_{\alpha}$, $K_{\beta_{2,4}}/K_{\alpha}$, $K_{\beta_{2,4}}/K_{\beta_{1,3}}$ X-ışını şiddet oranı değerleri

Numune	Element	$K_{\beta_{1,3}}/K_{\alpha}$		$K_{\beta_{2,4}}/K_{\alpha}$		$K_{\beta_{2,4}}/K_{\beta_{1,3}}$	
		Deneysel	Teorik ^e	Deneysel	Teorik ^e	Deneysel	Teorik ^e
Mo	Mo	-----	0.1570	-----	0.0226	-----	0.1443
S3 Ni _{76.09} Mo _{17.4} Al _{5.52}	Mo	0.1538±0.0078	-----	0.0186±0.0009	-----	0.1210±0.0061	-----
S4 Ni _{74.81} Mo _{17.86} Al _{6.2}	Mo	0.1630±0.0083	-----	0.0162±0.0008	-----	0.0992±0.0050	-----
S1 Ni _{73.5} Mo _{20.14} Al _{5.36}	Mo	0.1572±0.0080	-----	0.0195±0.0009	-----	0.1240±0.0063	-----
S2 Ni _{69.58} Mo _{21.83} Al _{7.602}	Mo	0.1562±0.0079	-----	0.0160±0.0008	-----	0.1024±0.0052	-----

Teorik^e (Scofield, 1973)

Tablo 13. Saf Mo ve farklı konsantrasyona sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta1}$ ve $\sigma_{K\beta2}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri

Numune	Element	$\sigma_{K\alpha}$		$\sigma_{K\beta1}$		$\sigma_{K\beta2}$	
		Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Mo	Mo	-----	2.2990	-----	0.3610	-----	0.0521
S3 Ni _{76.09} Mo _{17.4} Al _{5.52}	Mo	2.1815±0.1112	-----	0.3356±0.0171	-----	0.0406±0.0020	-----
S4 Ni _{74.81} Mo _{17.86} Al _{6.2}	Mo	2.3986±0.1223	-----	0.3910±0.0199	-----	0.0388±0.0019	-----
S1 Ni _{73.5} Mo _{20.14} Al _{5.36}	Mo	2.1559±0.1099	-----	0.3390±0.0172	-----	0.0420±0.0021	-----
S2 Ni _{69.58} Mo _{21.83} Al _{7.602}	Mo	2.3679±0.1207	-----	0.3699±0.0188	-----	0.0379±0.0019	-----

Tablo 14. Saf Co elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri

Numune	pH	Element	K_{β}/K_{α}					
			Deneysel	Hesaplanan ^f			Teorik ^d	
				Deneysel	Yarı-deneysel	Elektronik konfigürasyon	Coulomb Ölçüsü	Babushkin Ölçüsü
Co	---	Co	0.1230±0.0062	0.1369	0.1352	3d ⁸ 4s ¹	0.1326	0.1340
						3d ⁹	0.1304	0.1318
						3d ⁸ 4s ²	0.1361	0.1374
14B Zn _{0.978} Co _{0.022}	3	Co	0.1019±0.0051	-----	-----	-----	-----	-----
13B Zn _{0.957} Co _{0.043}	4	Co	0.0992±0.0050	-----	-----	-----	-----	-----
7B Zn _{0.953} Co _{0.0468}	5	Co	0.1065±0.0054	-----	-----	-----	-----	-----
12B Zn _{0.96} Co _{0.04}	6	Co	0.1026±0.0052	-----	-----	-----	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkcı, 2011)

Teorik^d (Polasik, 1998)

Tablo 15. Saf Co elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri

Numune	pH	Element	$\sigma_{K\alpha}$			$\sigma_{K\beta}$		
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Deneysel	Hesaplanan ^f	
				Yarı-deneysel	Yarı-deneysel		Yarı-deneysel	Yarı-deneysel
Co	---	Co	0.325±0.016	0.329	0.332	0.0400±0.0020	0.0398	0.0402
14B Zn _{0.978} Co _{0.022}	3	Co	0.337±0.017	-----	-----	0.0343±0.0017	-----	-----
13B Zn _{0.957} Co _{0.043}	4	Co	0.342±0.017	-----	-----	0.0339±0.0017	-----	-----
7B Zn _{0.953} Co _{0.0468}	5	Co	0.314±0.016	-----	-----	0.0334±0.0017	-----	-----
12B Zn _{0.96} Co _{0.04}	6	Co	0.328±0.016	-----	-----	0.0336±0.0017	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkcı, 2011)

Tablo 16. Saf Zn elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri

Numune	pH	Element	K_{β}/K_{α}			
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Teorik ^a
				Deneysel	Yarı-deneysel	
Zn	---	Zn	0.1200±0.0061	0.1338	0.1365	0.1410
14B Zn _{0.978} Co _{0.022}	3	Zn	0.1502±0.0076	-----	-----	-----
13B Zn _{0.957} Co _{0.043}	4	Zn	0.1541±0.0078	-----	-----	-----
7B Zn _{0.953} Co _{0.0468}	5	Zn	0.1607±0.0081	-----	-----	-----
12B Zn _{0.96} Co _{0.04}	6	Zn	0.1539±0.0078	-----	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkçı, 2011)

Teorik^a (Scofield, 1973)

Tablo 17. Saf Zn elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri

Numune	pH	Element	$\sigma_{K\alpha}$			$\sigma_{K\beta}$		
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Deneysel	Hesaplanan ^f	
				Yarı-deneysel	Yarı-deneysel		Yarı-deneysel	Yarı-deneysel
Zn	---	Zn	0.600±0.031	0.585	0.582	0.0720±0.0036	0.0724	0.0719
14B Zn _{0.978} Co _{0.022}	3	Zn	0.566±0.028	-----	-----	0.0851±0.0043	-----	-----
13B Zn _{0.957} Co _{0.043}	4	Zn	0.567±0.028	-----	-----	0.0874±0.0044	-----	-----
7B Zn _{0.953} Co _{0.0468}	5	Zn	0.550±0.028	-----	-----	0.0884±0.0045	-----	-----
12B Zn _{0.96} Co _{0.04}	6	Zn	0.579±0.029	-----	-----	0.0866±0.0044	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkcı, 2011)

Tablo 18. Saf Fe elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri

Numune	pH	Element	K_{β}/K_{α}						
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Teorik ^a	Teorik ^d		
				Deneysel	Yarı-deneysel		Elektronik Konfigürasyon	Coulomb Ölçüsü	Babushkin Ölçüsü
Fe	---	Fe	0.1267±0.0064	0.1358	0.1339	0.1391	3d ⁶ 4s ²	0.1349	0.1366
							3d ⁷ 4s ¹	0.1317	0.1334
							3d ⁸	0.1294	0.1310
Zn _{0.882} Fe _{0.118}	3	Fe	0.1034±0.0052	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn _{0.78} Fe _{0.22}	4	Fe	0.1045±0.0053	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn _{0.72} Fe _{0.28}	5	Fe	0.0970±0.0049	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn _{0.65} Fe _{0.35}	6	Fe	0.0900±0.0046	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkcı, 2011)

Teorik^a (Scofield, 1973)

Teorik^d (Polasik, 1998)

Tablo 19. Saf Zn elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri

Numune	pH	Element	K_{β}/K_{α}			
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Teorik ^a
				Deneysel	Yarı-deneysel	
Zn	---	Zn	0.1200±0.0061	0.1338	0.1365	0.1410
Zn _{0.882} Fe _{0.118}	3	Zn	0.1389±0.0070	-----	-----	-----
Zn _{0.78} Fe _{0.22}	4	Zn	0.1424±0.0072	-----	-----	-----
Zn _{0.72} Fe _{0.28}	5	Zn	0.1429±0.0072	-----	-----	-----
Zn _{0.65} Fe _{0.35}	6	Zn	0.1537±0.0078	-----	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkçı, 2011)

Teorik^a (Scofield, 1973)

Tablo 20. Saf Fe elementi ve glisin eklenmiş farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri

Numune	pH (glisin eklenmiş)	Element	K_{β}/K_{α}						
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Teorik ^a	Teorik ^d		
				Deneysel	Yarı-deneysel		Elektronik Konfigürasyon	Coulomb Ölçüsü	Babushkin Ölçüsü
Fe	---	Fe	0.1267±0.0064	0.1358	0.1339	0.1391	3d ⁶ 4s ²	0.1349	0.1366
							3d ⁷ 4s ¹	0.1317	0.1334
							3d ⁸	0.1294	0.1310
Zn _{0.96} Fe _{0.04}	3	Fe	0.1068±0.0054	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn _{0.78} Fe _{0.22}	4	Fe	0.1069±0.0054	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn _{0.83} Fe _{0.17}	5	Fe	0.0917±0.0046	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn _{0.86} Fe _{0.14}	6	Fe	0.0845±0.0043	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıklı, 2011)

Teorik^a (Scofield, 1973)

Teorik^d (Polasik, 1998)

Tablo 21. Saf Zn elementi ve glisin eklenmiş farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri

Numune	pH (glisin eklenmiş)	Element	K_{β}/K_{α}			
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Teorik ^a
				Deneysel	Yarı- deneysel	
Zn	---	Zn	0.1200±0.0061	0.1338	0.1365	0.1410
Zn _{0.96} Fe _{0.04}	3	Zn	0.1319±0.0067	-----	-----	-----
Zn _{0.78} Fe _{0.22}	4	Zn	0.1399±0.0071	-----	-----	-----
Zn _{0.83} Fe _{0.17}	5	Zn	0.1422±0.0072	-----	-----	-----
Zn _{0.86} Fe _{0.14}	6	Zn	0.0987±0.0050	-----	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkçı, 2011)

Teorik^a (Scofield, 1973)

Tablo 22. Saf Fe elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri

Numune	pH	Element	$\sigma_{K\alpha}$			$\sigma_{K\beta}$		
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Deneysel	Hesaplanan ^f	
				Yarı-deneysel	Yarı-deneysel		Yarı-deneysel	Yarı-deneysel
Fe	---	Fe	0.294±0.014	0.270	0.273	0.0372±0.0018	0.0326	0.0330
Zn _{0.882} Fe _{0.118}	3	Fe	0.286±0.014	-----	-----	0.0304±0.0015	-----	-----
Zn _{0.78} Fe _{0.22}	4	Fe	0.268±0.013	-----	-----	0.0280±0.0014	-----	-----
Zn _{0.72} Fe _{0.28}	5	Fe	0.271±0.013	-----	-----	0.0263±0.0013	-----	-----
Zn _{0.65} Fe _{0.35}	6	Fe	0.269±0.013	-----	-----	0.0242±0.0012	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıklı, 2011)

Tablo 23. Saf Zn elementi ve farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri

Numune	pH	Element	$\sigma_{K\alpha}$			$\sigma_{K\beta}$		
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Deneysel	Hesaplanan ^f	
				Yarı-deneysel	Yarı-deneysel		Yarı-deneysel	Yarı-deneysel
Zn	---	Zn	0.600±0.031	0.585	0.582	0.0720±0.0036	0.0724	0.0719
Zn _{0.882} Fe _{0.118}	3	Zn	0.592±0.030	-----	-----	0.0822±0.0041	-----	-----
Zn _{0.78} Fe _{0.22}	4	Zn	0.601±0.030	-----	-----	0.0856±0.0043	-----	-----
Zn _{0.72} Fe _{0.28}	5	Zn	0.615±0.031	-----	-----	0.0879±0.0044	-----	-----
Zn _{0.65} Fe _{0.35}	6	Zn	0.590±0.030	-----	-----	0.0907±0.0046	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkçı, 2011)

Tablo 24. Saf Fe elementi ve glisin eklenmiş farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri

Numune	pH (glisin eklenmiş)	Element	$\sigma_{K\alpha}$			$\sigma_{K\beta}$		
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Deneysel	Hesaplanan ^f	
				Yarı- deneysel	Yarı- deneysel		Yarı- deneysel	Yarı- deneysel
Fe	---	Fe	0.294±0.014	0.270	0.273	0.0372±0.0018	0.0326	0.0330
Zn _{0.882} Fe _{0.118}	3	Fe	0.280±0.014	-----	-----	0.0299±0.0015	-----	-----
Zn _{0.78} Fe _{0.22}	4	Fe	0.259±0.013	-----	-----	0.0277±0.0014	-----	-----
Zn _{0.72} Fe _{0.28}	5	Fe	0.278±0.014	-----	-----	0.0255±0.0013	-----	-----
Zn _{0.65} Fe _{0.35}	6	Fe	0.277±0.014	-----	-----	0.0234±0.0012	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıkçı, 2011)

Tablo 25. Saf Zn elementi ve glisin eklenmiş farklı pH değerlerine sahip alaşımlarında deneysel ve teorik $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ X-ışını üretim tesir kesiti değerleri

Numune	pH (glisin eklenmiş)	Element	$\sigma_{K\alpha}$			$\sigma_{K\beta}$		
			Deneysel	Hesaplanan ^f		Deneysel	Hesaplanan ^f	
				Yarı- deneysel	Yarı- deneysel		Yarı- deneysel	Yarı- deneysel
Zn	---	Zn	0.600±0.031	0.585	0.582	0.0720±0.0036	0.0724	0.0719
Zn _{0.882} Fe _{0.118}	3	Zn	0.609±0.031	-----	-----	0.0803±0.0040	-----	-----
Zn _{0.78} Fe _{0.22}	4	Zn	0.594±0.030	-----	-----	0.0831±0.0042	-----	-----
Zn _{0.72} Fe _{0.28}	5	Zn	0.600±0.031	-----	-----	0.0853±0.0043	-----	-----
Zn _{0.65} Fe _{0.35}	6	Zn	0.604±0.030	-----	-----	0.0596±0.0030	-----	-----

Hesaplanan^f (Küp Aylıklı, 2011)

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada konsantrasyonu değişken olan NiMoAl alaşımlarındaki Ni ve Mo, ZnCo alaşımlarındaki Zn ve Co, ZnFe alaşımlarındaki Zn ve Fe elementlerinin K kabuğu floresans tesir kesitleri ile K X-ışını şiddet oranları ölçülmüştür. Elde edilen değerler, elementlerin saf haldeki parametre değerleri ile literatürde yer alan teorik değerlerle kıyaslanarak alaşım etkisi incelenmiştir. İncelenen X-ışını floresans parametrelerine ait deneysel değerler, literatürde yer alan teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 10-25'te verilmiştir.

3d gurubu elementleri kendi aralarında bileşik oluşturamazken alaşım denen bir karışım türünü oluşturabilirler ve 3d gurubu elementleri bir araya geldiğinde metal bağları ile birbirine bağlanarak alaşımları oluştururlar. Metal bağlarının oluşumunda metallerin en dış kabuğunu oluşturan valans bantları birbiriyle örtüşür. Örtüşme sonucu oluşan bağ metalik bağ olsa da, 3d metalleri arasında az da olsa bir elektronegatiflik farkı vardır ve bu farktan dolayı, örtüşme sonucu oluşan metalik bağ kovalent karakter gösterebilir. Valans bandındaki elektronlar, metalik bağın kendine has özelliğinden dolayı, kristal yapı içinde serbestçe hareket eder ve iki veya daha fazla 3d gurubu elementi bir alaşımı oluşturduğunda en dış kabuktaki elektron yoğunluğu sabit kalmaz. Elektron yoğunluğundaki değişim bazı fiziksel parametrelerdeki değişim olarak kendini gösterir. Bu değişim alaşım etkisi ya da yabancı element etkisi olarak adlandırılır.

Bu çalışmada farklı kompozisyonlara sahip alaşımlarda bulunan elementlerin alaşım etkisi, incelenen X-ışını parametre değerlerinin değişiminden yola çıkarak incelenmiştir. Alaşımda bulunan elementlerin K X-ışını şiddet oranı ve K kabuğu X-ışını üretim tesir kesiti parametrelerindeki değişimin sebebi, geçiş elementlerinin 3d seviyesindeki elektron yoğunluğunun değişimi ile ilişkilidir. 3d elektron yoğunluğundaki değişim,

- i. Alaşımı oluşturan her bir elementin valans bandının yeniden düzenlenmesi
- ii. Alaşımdaki metallerden birinin 3d seviyesinden diğer elementin 3d seviyesine elektron transferi

mekanizmalarıyla açıklanmaktadır. Alaşımda bulunan bir elementin 3d elektron yoğunluğu, aynı alaşımda bulunan ikinci bir elementin varlığından etkilenmektedir. Komşu atomun varlığından dolayı 3d elektron yoğunluğundaki değişim 2p orbitallerinden daha çok 3p orbitallerinin yapısını ve buna bağlı olarak K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını

değiştirecektir. Bunun sebebi 3p orbitallerinin 3d elementlerinin valans bandına (3d4s) yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

Valans 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 (alaşımdaki iki elementin parametrelerinde artma veya azalma) gösteriyorsa bu durum valans bandının yeniden düzenlenmesi mekanizmasıyla, zıt yönde değişim (alaşımdaki bir elementin parametresinde artma diğerinde azalma) gösteriyorsa elektron transferi mekanizması ile açıklanır.

X-ışını floresans parametrelerindeki değişimin kaynağı elektron yoğunluğunun değişimidir. Ancak her X-ışını floresans parametresinin değerinin alaşım etkisinden dolayı saf haldeki değerlerine göre değişmesi söz konusu değildir. K_{α} X-ışını üretim tesir kesiti gibi iç kabuklara ait parametreler değişmeyebilir. Çünkü iç kabuklar çekirdeğe daha yakındır ve çekirdeğin etkin yükünün en fazla hissedildiği bölge atomun iç kabuğudur. Çekirdeğe yakın olan elektronların bağlanma enerjileri daha büyük olduğu için yabancı elementin etkisi en çok dış kabuğu oluşturan valans bandında görülebilir. Aynı alaşımda bulunan bir elementten diğerine yük transferi olduğunda, elektronların transfer olduğu elementin dış kabuk elektronlarının üzerine olan perdeleme etkisi artacağından dolayı, bu elektronlar daha az etkin çekirdek yükünü hissedecek ve kabuğa bağlanma enerjileri azalacaktır. Elektronların kabuğa bağlanma enerjilerindeki azalma ışımali olayların gerçekleşme ihtimaliyetini azaltırken, ışımsız olayların gerçekleşme ihtimaliyetini artırır. Dış kabuk elektron yoğunluğunun azaldığı elementte ise perdeleme azacağından dolayı, dış kabuk elektronları kabuğa daha sıkı bağlanacak ve ışımali olayları gerçekleşme ihtimali artacaktır.

K_{β} X-ışınları 4d, 4p, 3d, 3p seviyeleri ile 1s seviyesi arasında, K_{α} X-ışınları ise 2p ve 1s seviyeleri arasındaki geçişler sonucu meydana gelir. Ni elementinin en dış kabuğu $3d^8 4s^2$ ve Mo elementinin en dış kabuğu $4d^5 5s^1$ şeklindedir. Dış tabakalar açık bir kabuk oluşturduğundan dolayı alaşım etkisinden en çok bu tabakalara ait geçişler etkilenecektir. Ni elementi için $\sigma_{K_{\alpha}}$ değerleri, Mo elementi için $\sigma_{K_{\alpha}}$, $\sigma_{K_{\beta 1}}$, $K_{\beta 1,3}/K_{\alpha}$ değerleri iç tabakalara ait parametreler olduğundan dolayı alaşım etkisinden fazla etkilenmez. Çünkü iç tabakalar çekirdeğe daha yakın olduğu için bu tabakalara ait elektronlar daha sıkı bağlıdır. Yapılan çalışmada Ni elementi için $\sigma_{K_{\alpha}}$ değerlerindeki değişim ile Mo elementi için $\sigma_{K_{\alpha}}$, $\sigma_{K_{\beta 1}}$,

$K_{\beta 1,3}/K_{\alpha}$ değerlerindeki değişimler deneysel hata sınırları içinde kalması yukarıda açıklanan durumun bir sonucudur.

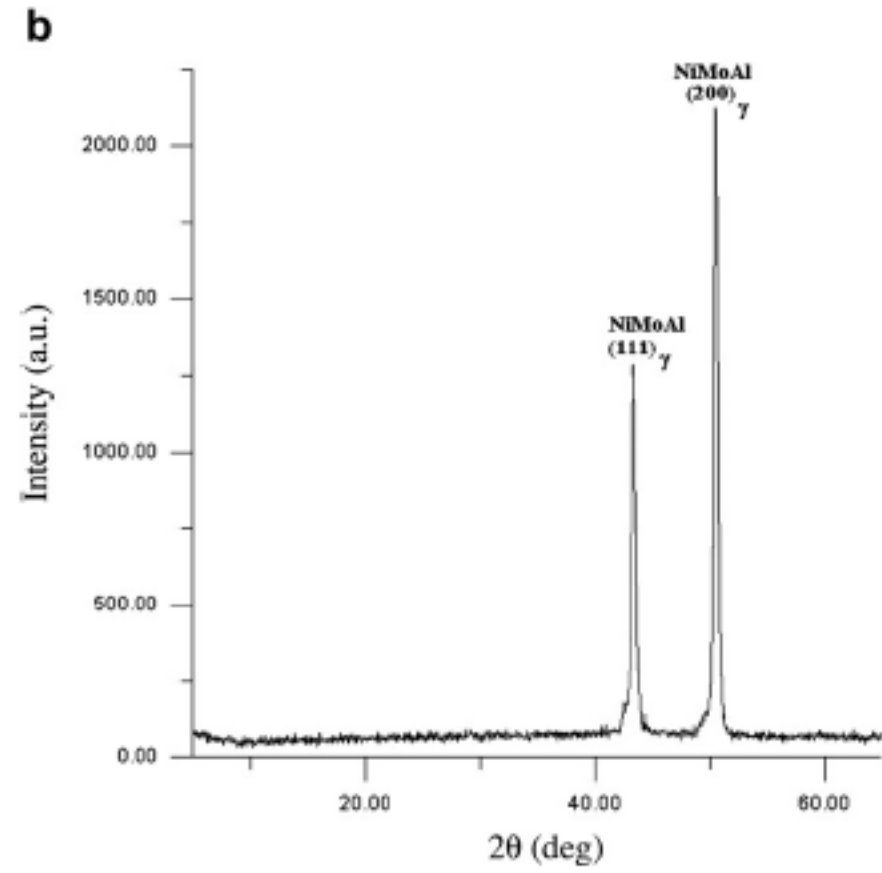
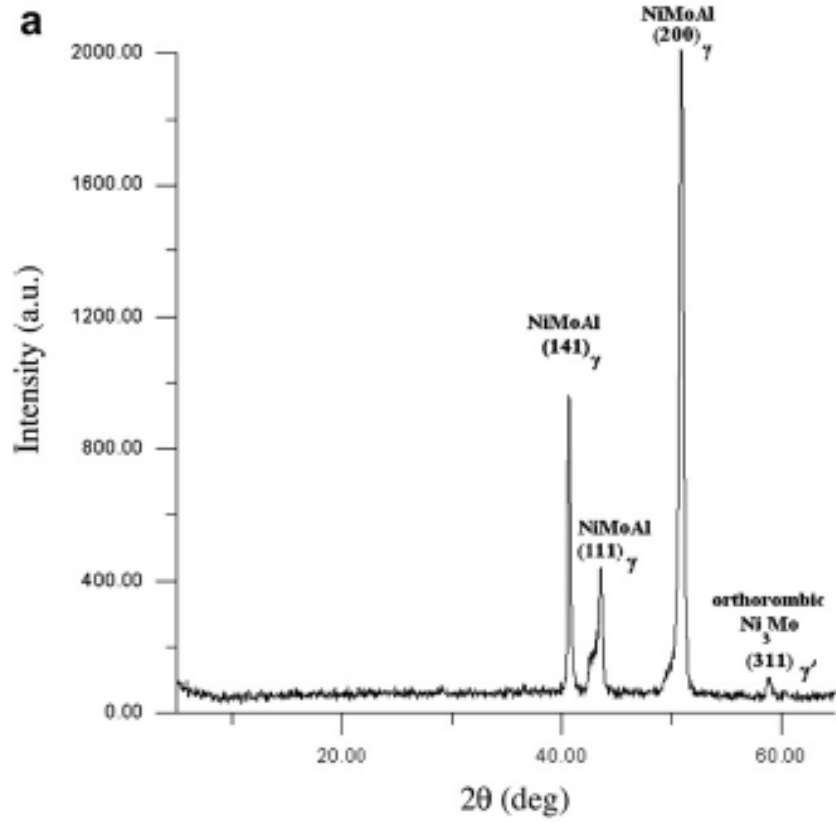
Yapılan çalışmada alaşımlarda bulunan Ni elementinin K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerleri azalan Ni konsantrasyonlarına göre sırasıyla %22, %31, %19 ve %34; K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti değerleri ise sırasıyla %26, %29, %23 ve %30 oranında azalmıştır. Mo elementinin alaşımdaki parametre değerlerinde artan Mo konsantrasyonuna göre $K_{\beta 2,4}/K_{\alpha}$ için sırasıyla %17, %28, %13, %29; $K_{\beta 2,4}/K_{\beta 1,3}$ için %16, %31, %14, %29 ve $\sigma_{K\beta 2}$ için ise %21, %25, %19, %27 azalma gözlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi iki elemente ait parametre değerlerinin aynı yöndeki değişimi valans bandının yeniden düzenlenmesi mekanizmasıyla açıklanmıştır. Fakat yeniden düzenlenme mekanizması, X-ışını floresans parametrelerinde yük transferine nazaran çok büyük bir değişime yol açmaz ve bu değişimler çalıştığımız deneysel sistemin deneysel hata sınırları içinde kaldığından dolayı, meydana gelen değişimler sadece bir elementten diğerine valans elektronlarının transferi mekanizması ile açıklanmalıdır. Yük transferi mekanizması ise en iyi Tablo 4'te gösterilen elektronegativite değerleri yardımı ile açıklanabilir. Elektronegativite değerleri göz önüne alındığında bu çalışmada yük transferi Al elementinden Ni ve Mo elementine doğru gerçekleşmiştir. Tablo 10-13 dikkatli bir şekilde incelenirse Ni elementi için $\sigma_{K\beta}$, K_{β}/K_{α} değerleri ve Mo elementi için $\sigma_{K\beta 2}$, $K_{\beta 2,4}/K_{\alpha}$ değerleri artan Al konsantrasyonuna göre azalmıştır. Fakat sadece Al elementinden diğer elementlere olan yük transferi söz konusu değildir. Aynı zamanda Ni elementinden Mo elementine de yük transferi göz önüne alınmalıdır. Çünkü Ni elementi Al elementinden, Mo elementi ise Ni ve Al elementinden büyük elektronegativite değerine sahiptir. Ni elementi için parametrelerdeki değişim artan Al elementine göre yorumlandığında Al konsantrasyonunun arttıkça değişimin de arttığı gözlenmiştir. Al konsantrasyonu arttıkça Ni elementine transfer edilen elektron sayısı artacak ve bu elektronlar dış kabuklarda bulunan elektronlar üzerine perdeleme etkisini arttırır ve artan perdeleme etkisi ile dış kabukların hissettiği etkin çekirdek yükü azalır. Daha az etkin çekirdek yükünü hisseden elektronların buldukları kabuğa bağlanma enerjileri azalır. Elektronların kabuğa bağlanma enerjilerinin azalması X-ışınlarının meydana gelme olasılığı azalır.

Benzer yorumlar alaşımlarda bulunan Mo elementinin parametre değişimleri için de yapılabilir. Mo elementinin parametre değerlerindeki değişim de Al elementinin konsantrasyonundaki değişime paraleldir. Al konsantrasyonu arttıkça hesaplanan

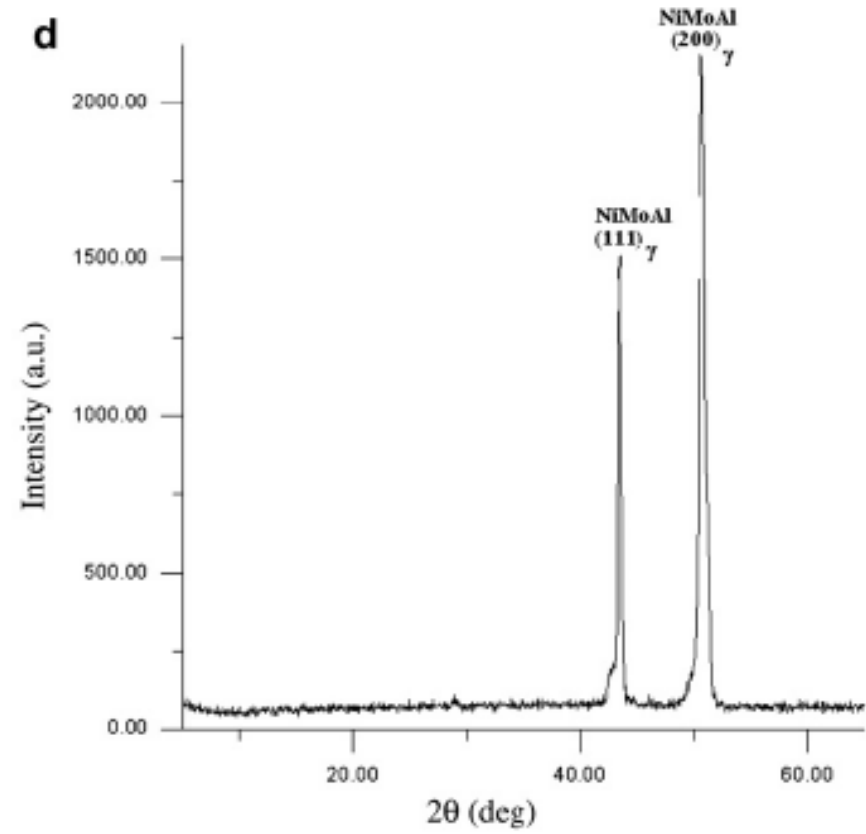
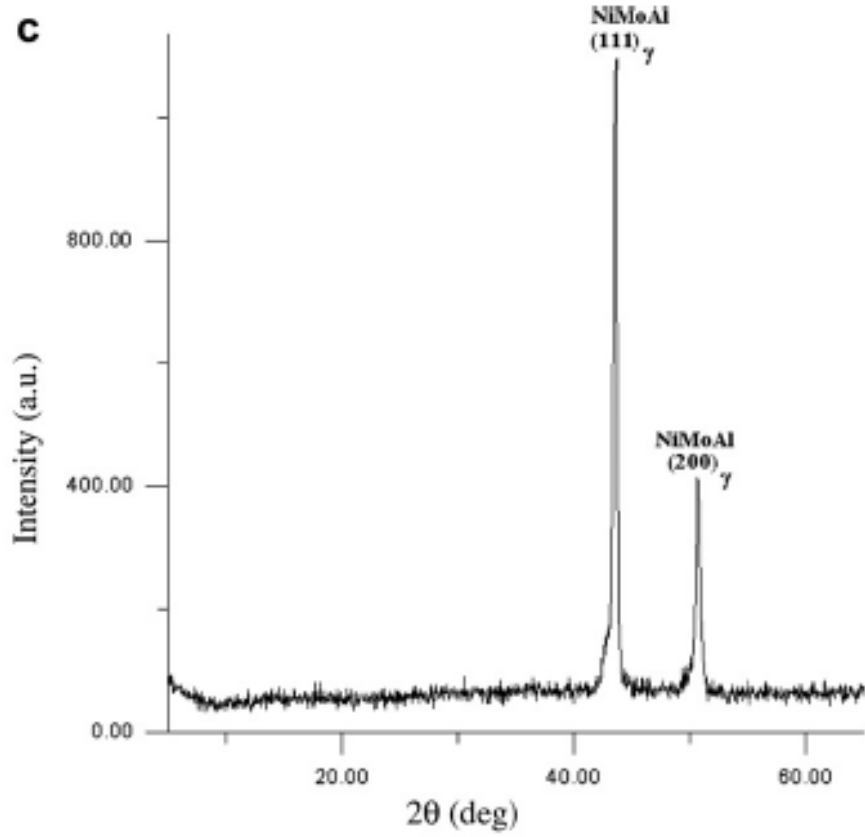
parametrelerdeki değişimler de artmıştır. Ancak S4 alaşımında $K_{\beta 2,4} / K_{\beta 1,3}$ değerinde en S2 alaşımına göre daha az Mo ve Al elementi konsantrasyonuna sahip olmasına rağmen en yüksek değişim oranı gözlenmiştir. Bunun sebebi tesir kesiti değerlerine bakılarak anlaşılır. Çünkü tesir kesitlerinin oranı aynı zamanda şiddet oranı parametresine eşittir. $K_{\beta 2,4} / K_{\beta 1,3}$ parametresinde paydada bulunan $\sigma_{K\beta 1}$ değeri saf değere nazaran artmıştır ancak $\sigma_{K\beta 2}$ değeri saf değere göre azalmıştır. Paydadaki artma ve paydaki azalmanın sonucu olarak S4 alaşımında Mo elementi için $K_{\beta 2,4} / K_{\beta 1,3}$ parametresinde maksimum azalma gözlenir.

şekil 21 ve 22’de NiMoAl alaşımları için X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde S2, S3 ve S4 numunelerin γ fazında Ni tabanlı katı çözeltiden oluştuğu gözlenirken sadece S1 alaşımının ekstra metallar arası γ' Ni₃Mo fazında oluştuğu gözlenmiştir. g kaymasının en güçlü çizgisi S1,S2 ve S4 için (2 0 0) düzlemi, S3 için (1 1 1) düzlemdir. Ayrıca g fazının örgü parametresindeki artışın Al konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Fakat aynı eğilim Ni ve Mo elementlerinin oluşturduğu kompozisyonlarda gözlenemez.

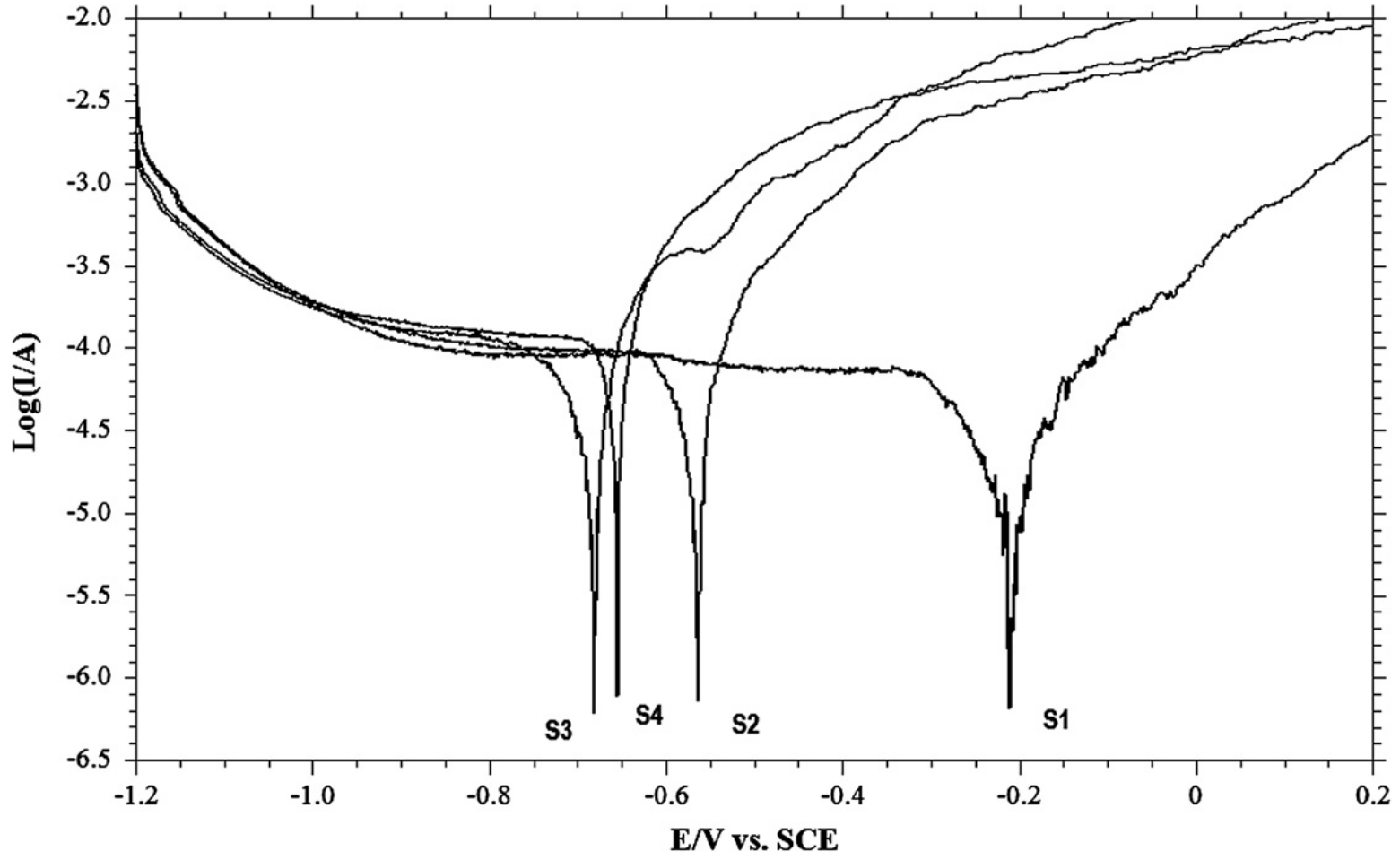
Mo, Ni ve Al yüzdeleri çalışılan alaşımlar için korozyonun yavaşlamasında veya yok olmasında önemli bir role sahiptir. şekil 23’te NiMoAl alaşımlarının bileşim yüzdelerinin korozyon davranışına etkisini göstermektedir. şekilden, S1 alaşımından S2 alaşımına gidildiğinde Mo yüzdesinin artmasıyla serbest korozyon potansiyelinin daha negatif olduğu görölmektedir. Düşük korozyon potansiyeline sahip olan S3 alaşımının korozyona olan dayanıklılığı zayıf olup, S1 alaşımına kıyasla yüksek korozyon akım yoğunluğuna sahiptir. S1 alaşımının daha iyi korozyon dayanıklılığına sahip olması ekstra γ' Ni₃Mo fazında oluşmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak NiMoAl alaşımlarına ait parametreler yeniden incelenirse, azalan Ni veya artan Mo yüzdelerine göre parametrelerdeki değişim artarken sadece S1 alaşımında azalma gözlenmiştir. S1 alaşımının X-ışını floresans parametrelerindeki değişimin farklı özellik göstermesi yukarıda açıklanan durumun bir sonucu olabilir.



Şekil 21. S1 (a) ve S2 (b) numunelerinden elde edilen kırınım deseni



Şekil 22. S3 (c) ve S4 (d) numunelerinden elde edilen kırınım deseni



Şekil 23. S1, S2, S3 ve S4 alaşımlarının korozyon potansiyelleri

Tablo 14, 15 ve 16 ve 17’de farklı pH değerlerine sahip Zn ve Co elementlerinin oluşturduğu alaşımlara ait K X-ışını floresans parametrelerine ait değerler verilmiştir. pH değerlerinin değişimi hidrojen çıkışı ve hidrojen adsorpsiyonundan dolayı alaşımların konsantrasyonlarını değiştirmektedir. Filmlerin oluşumu esnasında, metalik iyonlar hidrojenle birlikte anottan katoda taşınır ve bu süreç ortamın asitliğini ve hidrojen miktarını değiştirir. Bununla birlikte pH değerleri redoks indirgeme potansiyelini değiştirir ve metal iyonlarının daha düşük potansiyelde altlık malzemesine bağlanmasını sağlar. pH değerlerinin alaşım derişimlerini değiştirme nedenini açıklamanın bir başka yolu katot akım verimliliğidir. pH değerlerinin azalması (bazı filmler için pH artışı söz konusu olabilir) katot akım verimliliğini azaltır ve bu durum farklı alaşım kompozisyonlarına neden olur. Özellikle katot akım verimliliği ile pH değerleri arasındaki ilişki Zn elementinin Fe türü atomlarla yaptığı alaşımlarda esas faktördür. Banyo pH değeri 3’ten 5’e artarken Co konsantrasyonunun da arttığı gözlenmiştir fakat banyo pH değeri daha da arttırıldığında Co konsantrasyonu için azalma söz konusudur. pH değerleri alaşımlarda bulunan elementlerin konsantrasyonlarını değiştirdiğinden dolayı X-ışını floresans parametreleri de pH değişiminden etkilenecektir. K X-ışını floresans parametrelerinden dış kabuklara ait parametreler alaşım etkisinden daha çok etkilenir. Nitekim bu durum Tablo 15 ve Tablo 17’de görülebilir. $\sigma_{K\alpha}$ değerleri deneysel hata sınırları içinde kaldığından dolayı alaşım etkisinden etkilenmemiştir. Zn ve Co elementleri 3d geçiş elementleri olduğundan dolayı dış kabuğu 3d ve 4s seviyelerinden oluşmaktadır. Bu seviyelerin altında kapalı kabuklar oluşur ve bu iç kabuklar çekirdeğin etkin yükünü daha fazla hisseder. Dış seviyeler ise açık kabuk oluşturduğundan dolayı elektron alış verişi daha kolaydır ve bu yüzden bu seviyeler alaşım etkisinden daha çok etkilenir. Co elementinin farklı alaşımlarda bulunan K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti değerleri saf metaller için hesaplanan farklı iki değerden daha düşüktür ve bu değişimler %13 ile %16 arasında değişmektedir. Zn elementi için ise değişimler %17 ile %22 arasında değişmektedir ve hesaplanan saf değerlerden daha yüksek değerlere sahiptir. Değişimler zıt yönde olduğundan dolayı alaşımlardaki elementlerin yük yoğunluğunun değişimi Zn elementinden Co elementine olan yük transferidir. Çünkü Co elementi Zn elementinden daha yüksek elektronegatiflik değerine sahiptir. Zn elementinden Co elementine olan elektron transferi, Co elementinin dış kabuklarda bulunan elektronlar üzerine perdeleme etkisini arttırır. Perdelemenin artmasına paralel olarak, daha önce de belirtildiği gibi, ışımali olayların meydana gelme

ihtimaliyeti azalacak ve buna bağılı olarak Co elementinin K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti değerleri de azalacaktır.

Benzer açıklamalar K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri için de yapılabilir. Fakat tesir kesiti değerlerindeki değişim Zn ve Co konsantrasyonlarındaki değişimlere paralel iken, şiddet oranı değerlerindeki değişim için aynı şey söylenemez. Yani bazı alaşımlarda değişimler Zn ve Co konsantrasyonlarından bağımsızdır. Hatta, K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti değerleri Co konsantrasyonunun artmasıyla azalmış ya da Zn konsantrasyonunun azalmasıyla artmıştır. Daha önce belirtildiği gibi 12B alaşımı hariç pH değerlerindeki artış Co elementinin konsantrasyonlarında artışa neden olmuştur. Bu değişim, Zn elementinden Co elementine olan yük transferinden dolayı, 14B alaşımına kıyasla K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerinde bir azalmaya yol açmıştır. pH değeri 5 olan 7B alaşımında, 13B alaşımına kıyasla Co konsantrasyonu artar ve buna bağılı olarak şiddet oranı değerinde bir azalmanın gözlenmesi gerekir fakat bu durum bizim çalışmamızda gözlenememiştir. Çünkü pH değerinin 6 olduğu durumda Co konsantrasyonu bir önceki alaşıma kıyasla daha düşüktür. pH değerinin 6 olduğu durumda Co konsantrasyonunun düşmesi polarizasyonun azalmasından kaynaklanır. Bu ise depolama mekanizmasının normal depolama tarafından yönetildiğini gösterir. Normal depolama, polarizasyondaki azalmanın daha az soy metal yapısına sahip elementin içeriğini azalttığını tanımlar.

Co konsantrasyonundaki bir azalma 12B alaşımına göre K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerlerinde bir azalmaya yol açar fakat belirtilen durumun tersine sonuçlar tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi, K_{α} ve K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti değerlerinin aynı yönde değişmesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü tesir kesitlerinin oranı şiddet oranına eşittir ve bu durum Co konsantrasyonunun artıp azalmasıyla gözlenen ters davranışların bir sonucudur.

Zn ve Fe elementlerinin oluşturduğu alaşımlara ait veriler Tablo 18, 19, 20, 21, 22, 23 ve 24 ve 25'te verilmiştir. Tablolar incelendiğinde yukarıdaki açıklamaların benzeri bu alaşımlar için de yapılabilir. Parametrelerdeki değişimlerin esas kaynağı konsantrasyon değişimidir ve pH değerlerinin değişmesi konsantrasyonları da etkileyeceğinden X-ışını parametrelerinde farklılıklar gözlenecektir. Glisin eklenmemiş durumda pH değerleri artarken alaşımlardaki Fe yüzdelere artış gözlenmiştir. Fakat glisin eklenmiş durumda Fe yüzdesi hızlıca artmış daha sonra azalmıştır. Alaşımlarda bulunan Fe elementi için K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti değerleri saf değerlere nazaran daha düşüktür ve değişim oranları %6 ile %26 arasındadır. Fakat Zn elementinin parametre değerleri ise saf değerlere nazaran

daha yüksek ve değişim oranları %13 ile %29 arasındadır. Bu değişimler yukarıda açıklandığı gibi sadece yük transferi mekanizmasıyla açıklanabilir. Çünkü daha önce de belirtildiği gibi yeniden düzenlenme mekanizmasında parametrelerdeki değişimler çok büyük olmadığından dolayı, çalışmamızda deneysel hata sınırları içinde kalacaktır. Aynı zamanda alaşımlarda bulunan Zn ve Fe elementlerinin parametrelerindeki değişimin zıt yönlü olması da yük transferi mekanizmasının baskın olduğunu destekler. Yük transferi mekanizması en iyi elementler arasındaki elektronegativite farkı yöntemiyle açıklanır. Fe elementi Zn elementinden daha büyük elektronegativite değerine sahip olduğu için yük transferi Zn elementinden Fe elementine doğru olacaktır. Fe elementinin valans bandı elektronları üzerine perdeleme etkisinin artışı da, Fe elementinin K X-ışını floresans parametre değerinde saf değerine nazaran düşüşün sebebini açıklar.

K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerlerindeki değişim için de benzer şeyler söylenebilir. Fe elementinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri saf değerlerden düşük ve değerler %21 ile %37 arasında değişmektedir. Zn elementinde ise K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri saf değerlerden yüksek ve değerler %1.4 ve %27 arasında değişmektedir. Bu elementlerin şiddet oranı değerlerine bakılarak da yük transferi mekanizmasının baskın olduğu söylenebilir. Ancak bazı alaşımlarda uyumsuz davranışlar gözlenmiştir. $Zn_{0.882}Fe_{0.118}$ ve $Zn_{0.96}Fe_{0.04}$ alaşımlarında Zn elementine ait K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri deneysel hata sınırlarımızın içinde kalmıştır. Aynı zamanda $Zn_{0.96}Fe_{0.04}$ and $Zn_{0.86}Fe_{0.14}$ alaşımlarında Zn ve Fe elementlerindeki şiddet oranı değerleri aynı yönde değişmiştir. Yeniden düzenlenme mekanizması parametrelerde çok büyük bir değişime neden olmayacağı için parametrelerdeki değişimler bizim deneysel sistemimizin hata sınırları içinde kalacaktır. Yani aynı yöndeki değişimleri yeniden düzenlenme mekanizmasıyla açıklamak mümkün değildir. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı parametresi, K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti ile K_{α} X-ışını üretim tesir kesitinin oranıdır. K_{α} X-ışını üretim tesir kesiti değerlerindeki değişim deneysel hata sınırları içinde kalsa da, şiddet oranı parametresi her iki X-ışını üretim tesir kesiti değerlerinden etkilenecektir. Buradan da bizim deneysel sistemimiz için, alaşım etkisini açıklamada en güvenilir parametrenin K_{β} X-ışını üretim tesir kesiti olduğu söylenebilir.

5. ÖNERİLER

Bu çalışma, çözünürlüğü daha yüksek spektrometreler kullanılarak tekrar yapılabilir. Yeniden düzenlenme ve yük transferi mekanizması böylece daha ayrıntılı olarak ele alınabilir. Ayrıca iç kabuklardaki elektron yoğunluğunda değişim olup olmadığı da incelenebilir. Çalışmamızda alaşımların konsantrasyonları ve banyo pH'ı değiştirilerek elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Manyetik alan gibi başka dış parametreler değiştirilerek de benzer çalışmalar yapılabilir.

Literatürde genellikle 3d gurubu elementlerinin oluşturduğu alaşımlar incelenmiştir. 4d gurubu elementlerinin kendi aralarında veya 3d gurubu elementleri ile oluşturduğu alaşımlar hazırlanabilir ve bu elementlerin alaşım etkisi incelenebilir. Alaşım etkisi ile ilgili çalışmalar genellikle K kabuğuna ait parametrelerle ilgilidir. Çalışmalar L kabuğuna ait parametrelere genişletilebilir. Ayırma gücü yüksek olan cihazlar kullanılarak ışımalı auger parametreleri üzerine alaşım etkisi de incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Agarwal, B.K., 1979. X-ray Spectroscopy: An Introduction, Springer-Verlag, Berlin, New York.
- Apaydın, G., 2002. $69 \leq Z \leq 92$ Bölgesindeki Bazı Elementlerin M Kabuğuna Ait Tesir Kesitlerinin, Ortalama Floresans Verimlerinin Ve Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Apaydın, G., 2006. $65 \leq Z \leq 92$ Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-Işını Floresans Parametrelerinin Ölçülmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Barbieri, P.F., de Siervo, A., Carazzole, M.F., Landers, R. ve Kleiman, G.G., 2004. XPS and XAES Study of Ag-Pd and Cu-Ni Alloys: Spectra, Shifts and Electronic Structure Information, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 135, 113-118.
- Beling, J.K., Newton, J.O. ve Rose, B., 1952. The Decay of ^{241}Am , Phys. Rev., 87, 670-671.
- Berger, M. J., Hubbell, J. H., Seltzer, S. M., Coursey, J. S. ve Zucker, D. S., 1998. XCOM: Photon Cross Sections Database, NIST Standart Reference Database, 8, (XGAM).
- Brundle, C.R., Evens, C.A. ve Wilson Jr. S., Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, New York, 1992.
- Bhuinya, C.R. ve Padhi, H.C., 1992. Alloying Effect on the K_{β}/K_{α} X-Ray Intensity Ratios of Ti, Cr and Ni, Journal of Physics B, 25, 5283-5287.
- Bhuinya, C.R. ve Padhi, H.C., 1992. Alloying Effect on K_{β} -to- K_{α} Intensity Ratios in $\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}$ and $\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}$ Alloys Studied by γ -ray Fluorescence and Fast Proton Ionization, Physical Review A, 47, 4885-4890.
- Büyükkasap, E., 1997. Alloying Effect on K Shell Fluorescence Yield in $\text{Cr}_x\text{Ni}_{1-x}$ and $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}$ Alloys, Spectrochimica Acta Part B, 53, 499-503.
- Chae, K.H., Lee, Y.S., Jung, S.M., Jeon, Y., Croft, M. ve Whang, C.N., 1995. Valence Band Electronic Redistribution in Ion-Beam-Mixed Pd-Ag Alloys, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 106, 60-64.
- Chae, K.H., Lee, Y.S., Whang, C.N., Jeon, Y., Choi, B.S. ve Croft, M., 1996. Charge Redistribution in Ion-Beam-Mixed Pd-Ag Alloys, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 117, 123-128.
- Coulthard, I. ve Sham, T.K., 1996. Charge Redistribution in Pd-Ag Alloys from a Local Perspective, Physical Review Letters, 23, 4824-4827.
- Çolak, S., 1992. Zr ve Nb'a ait K Tabakası Floresans Tesir Kesitlerinin Enerji ile Değişiminin Araştırılması, Y. Lisans Tezi, Atatürk Üni. Fen Bil. Enst., Erzurum.

- Dağıstanlı, H., Kalaycı, Y. ve Mutlu, R.H., 2010. Calculated Valence Electronic Structure of 3d Metals for Use in the X-Ray Intensity Ratio Studies, Radiation Physics and Chemistry, 79, 938-940.
- Dağıstanlı, H.ve Mutlu, R.H., 2012. Effect of External Pressure on the K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios of 3d Metals, Radiation Physics and Chemistry, 81, 240-241.
- Debertin, K. ve Helmer, R. G., 1988. Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishes, New York, U.S.A., 1-100.
- Ertuğral, B., 2004. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetinin Ölçülmesi ve Hesaplanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Han, İ. ve Demir, L., 2009. Determination of Mass Attenuation Coefficients, Effective Atomic and Electron Numbers for Cr, Fe and Ni Alloys at Different Energies, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 267, 3-8.
- Han, İ. ve Demir, L., 2009. Mass Attenuation Coefficients, Effective Atomic and Electron Numbers of Ti and Ni Alloys, Radiation Measurements, 44, 289-294.
- Han, İ. ve Demir, L., 2009. Studies on Effective Atomic Numbers, electron Densities from Mass Attenuation Coefficients in Ti_xCo_{1-x} and Co_xCu_{1-x} Alloys, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 267, 3505-3510.
- Han, İ. ve Demir, L., 2009. Valence-Electron Configuration of Fe, Cr and Ni in Binary and Ternary Alloys from K_{β} -to- K_{α} X-ray Intensity Ratios, Physical Review A, 80, 052503.
- Han, İ. ve Demir, L., 2010. Charge Transfer and Delocalization Studies from K_{β}/K_{α} Intensity Ratios in Co_xCu_{1-x} Alloys, Annals of Nuclear Energy, 37, 822-826.
- Han, İ. ve Demir, L., 2010. Valence-Electron Configuration of Ti and Ni in Ti_xNi_{1-x} alloys from K_{β} -to- K_{α} X-ray Intensity Ratio Studies, Applied Radiation and Isotopes, 68, 1035-1039.
- Han, İ. ve Demir, L., 2010. Effect of Annealing Treatment on K_{β}/K_{α} X-ray Intensity Ratios of 3d Transition-Metal Alloys, Physical Review A, 81, 062514.
- Han, İ. ve Demir, L., 2010. Relative K X-ray Intensity Studies on Valence-electron Structure of Ti and Co in Ti_xCo_{1-x} Alloys, Physical Review A, 82, 042514.
- Kahraman, F. 2008. Süperalaşımın Nitrürlenerek Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kalaycı, Y., Ağuş, Y., Özgür, S., Efe, N., Zararsız, A., Arıkan, P. ve Mutlu, R.H., 2005. Influence of Alloying Effect on Nickel K-shell Fluorescence Yield in Ni-Si Alloys, Spectrochimica Acta Part B, 60, 277-279.
- Kalaycı, Y., Aydınuraz, A., Tuğluoğlu, B. ve Mutlu, R.H., 2007. Valence Electronic Structure of Ni in Ni-Si alloys from Relative K X-ray Intensity Studies, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 255, 438-440.
- Kawai, J., Suzuki, C., Adachi, H., Konishi, T. ve Gohshi, Y., 1994. Charge-transfer Effect on the Linewidth of Fe K_{α} X-ray Fluorescence Spectra, Physical Review B, 50, 11347-11354.

- Kleiman, G.G., 2005. Electronic Structure Information of Metals and Alloys from Auger and Photoemission, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 228, 137-143.
- Kuhn, M., Sammynaiken, R. ve Sham, T.K., 1998. Electronic Structure of Au-Ta Alloys: An X-ray Spectroscopy Study, Physica B, 252, 114-126.
- Küp Aylıkçı, N., Aylıkçı, V., Kahoul, A., Tıraşoğlu, E., Karahan, İ.H. ve Cengiz, E., 2011. Effect of pH Treatment on K-Shell X-ray Intensity Ratios and K-Shell X-Ray-Production Cross Sections in ZnCo Alloys, Physical Review A, 84, 042509.
- Lee, Y.S., Whang, C.N., Jeon, Y., Choi, B.S., Han, T.J., Woo, J.J. ve Croft, M., 1997. Study of the L_3 edges of Ion-Beam-Mixed Pd-Cu Alloys by X-ray Absorption Spectroscopy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 129, 387-391.
- Lee, Y.S., Chung, Y.D., Lim, K.Y., Whang, C.N., Kim, J.H., Kang, H.J. ve Woo, J.J., 1999. Electron Excited Auger Line Shape Study of Ion-Beam-Mixed Pd-Au Alloys, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 105, 77-84.
- Lemberge, P., 2000. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Using Partial Least Squares and Monte Carlo Simulations, Universiteit Antwerpen, Faculteit Wetenschappen, Departement Scheikunde, Phd Thesis.
- Özcan, G., 2010. Şekil Hafızalı Alaşımların Farklı Sıcaklıklarda (5-300K) Magnetik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Özmen, T., 2012. $Co_2MnAl_{1-x}Sn_x$ Heusler Alaşımlarının Manyetik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Pawlowski, F., Polasik, M., Raj, S., Padhi, H.C. ve Basa, D.K., 2002. Valence Electronic Structure of Ti, Cr, Fe and Co in some alloys from K_{β} -to- K_{α} X-Ray Intensity Ratio Studies, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 195, 367-373.
- Polasik, M., 1998. Influence of Changes in the Valence Electronic Configuration on the K_{β} -to- K_{α} X-Ray Intensity Ratios of the 3d Transition Metals, Physical Review A, 58, 1840-1845.
- Polasik, M., Koziol, K., Slabkowska, K., Czarnota, M. ve Pajek, M., 2009. Influence of Changes in the Valence Electronic Configuration on the Structure of L-X-ray Spectra of Molybdenum, Journal of Physics: Conference Series, 163, 012050.
- Raj, S., Padhi, H.C. ve Polasik, M., 1999. Influence of Alloying Effect on K_{β}/K_{α} X-Ray Intensity Ratios of V and Ni in V_xNi_{1-x} Alloys, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 155, 143-152.
- Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Pawlowski, F. ve Basa, D.K., 2000. Valence Electronic Structure of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} alloys from relative K X-ray Intensity Studies, Solid State Communications, 116, 563-567.
- Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Pawlowski, F. ve Basa, D.K., 2001. K_{β} -to- K_{α} X-Ray Intensity Ratio Studies of The Valence Electronic Structure of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} Alloys, Physical Review B, 63, 1-4.
- Sammynaiken, R., Kuhn, M. ve Sham, T.K., 1995. Charge Transfer in Au-Ta Alloys: Double Resonance at the Au and Ta $L_{2,3}$ -edge, Physica B, 208&209, 371-372.

- Schramm, R., 2000. Why Using XRF for Analysis?, Spectro Analytical Instruments.
- Scofield, J. H., 1973. Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore Laboratory (UCRL), No: 513626.
- Scofield, J. H., 1973. Exchange Corrections of K X-ray Emission Rates, Physical Review A, 9, 1041-1049.
- Scofield, J. H., 1974. Relativistic Hartree-Slater Values for K and L X-ray Emission Rates, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 121-137.
- Seabolt, M.A., Ogden, W.R., Chourasia, A.R. ve Ishida, A., 2004. A Study of Amorphous Ti-Ni Alloys by X-ray Photoelectron Spectroscopy, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 135, 135-141.
- Senkovskiy, B.V., Usachov, D.Y., Fedorov, A.V., Vilkov, O.Y., Shelyakov, A.V. ve Adamchuck, V.K., 2012. Electronic Structure of Ti-Ni Alloys: An XPS and NEXAFS Study, Journal of Alloys and Compounds, 537, 190-197.
- Söğüt, Ö., Bütün, H., Karahan, İ.H., Tıraşoğlu, H. ve Apaydın, G., 2008. Investigation by XRF and XRD of Zn and Fe in Fe_xZn_{1-x} Thin Films, Physica Scripta, 78, 065701.
- Tertian, R. ve Claisse, F., 1982. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Heyden and Son Ltd., London, U.K., 3-24.
- Tıraşoğlu, E., 1994. Enerji Dispersiv X-ışını Floresans Analizinde Şiddetlendirme Etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 2005. Anorganik Kimya, 5. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- URL-1, www.britannica.com/EBchecked/topic/377591/metallic-bond Metallic Bond. 5 Kasım 2008.
- URL-2, www.saskschools.ca/curr_content/chem20/metals/strength.html The Strength of a Metallic Bond. 6 Kasım 2008.
- URL-3, www.nationmaster.com/encyclopedia/Effective-nuclear-charge Effective Nuclear Charge. 6 Kasım 2008.
- Yang, W.G. ve Zhang, X., 2008. The Discrepancy of the Measured Change of d-electron Occupancy in V_xNi_{100-x} and Fe_xNi_{100-x} Alloys Using EELS and K_{β} -to- K_{α} X-ray Intensity Ratios, Journal of Alloys and Compounds, 466, 5-11.

7. EKLER

Ek 1. Doktora Tez Çalışmasından Yayınlanan SCI İndeksli Makaleler



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemphys

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

N. Kup Aylikci^{a,*}, E. Tiraşoğlu^a, İ.H. Karahan^b, V. Aylikci^a, M. Eskil^c, E. Cengiz^a

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, Karadeniz Technical University, 61080 Trabzon, Turkey

^b Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Mustafa Kemal University, 31040 Hatay, Turkey

^c Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Aksaray University, 68100 Aksaray, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2010

In final form 23 August 2010

Available online 18 September 2010

Keywords:

Alloying effect

Cross-sections

K X-ray intensity ratios

Radiative Auger intensity ratios

Charge transfer

Ni-based superalloys

ABSTRACT

In this study, $\sigma_{K\alpha\beta}$ production cross-sections, K_{β}/K_{α} , KLM/K_{α} and KMM/K_{β} RAE intensity ratios of Ni and $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta 1,2}$ production cross-sections, $K_{\beta 1,3}/K_{\alpha}$, $K_{\beta 2,4}/K_{\alpha}$, $K_{\beta 2,4}/K_{\beta 1,3}$, KLM/K_{α} and KMM/K_{β} RAE intensity ratios of Mo have been measured in pure metals and in superalloy specimens. The samples were excited by 59.5 keV γ -rays from a ²⁴¹Am annular radioactive source. *K* X-rays emitted by samples were counted by an Ultra-LEGe detector with a resolution of 150 eV at 5.9 keV. The effect of alloying on the fluorescence parameters of Ni and Mo, phase structure, and corrosion behavior were investigated. The X-ray fluorescence parameters of Ni and Mo in superalloys indicate significant differences with respect to the pure metals. These differences are attributed to the reorganization of valence shell electrons and/or charge transfer phenomena in superalloys.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the aircraft engine and aerospace industry, Ni-based superalloys are widely used due to their high temperature strength and high corrosion resistance. This fact has obliged us to explain these alloys' effect on the X-ray fluorescence parameters. The modifications in these values explain the changes in valence electronic structures of energy levels pertaining to atoms in superalloys. These changes can come into existence by means of two ways. First is the transfer of valence electrons between the atoms which constitute superalloys and second is the reorganization of valence electronic states of each atom in the alloys.

There are many studies which have been devoted to the alloying effect on the *K* X-ray fluorescence parameters. These studies have a great importance for understanding of the valence electronic structure of these alloys due to the extensive application in technology. In our earlier studies, we have determined the effect of alloying on the X-ray fluorescence parameters [1,2] and radiative Auger ratios in some alloy compositions [2]. The valence electronic structures of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} alloys and of Ti, Cr, Fe, Co in some alloys were investigated by using the changes in relative K_{β}/K_{α} X-ray intensity ratio. The changes in 3d electron population of elements in various alloys were explained by assuming the rearrangement of electrons between 3d and (4s, 4p) states [3–5].

Influence of the alloying effect on the *K* X-ray intensity ratio was investigated for V and Ni elements in V_xNi_{1-x} alloys. The changes in the valence electronic structure and the 3d electron population of elements in those alloys were clarified by rearrangement and charge transfer models [6]. In addition to these studies, the alloying effect on the K-shell fluorescence yield was investigated for Ni in Ni–Si alloys [7] and for Cr, Ni, Al elements in Cr_xNi_{1-x} and Cr_xAl_{1-x} alloys [8]. Those studies demonstrated that the K-shell fluorescence yield which was different for elements in various alloys was affected by the alloying effect. Aside from these studies, XPS and XAES studies of Ag–Pd and Cu–Ni alloys were performed using the Auger parameter shift [9]. Alloying effect on the electronic structures of Nb and Mo was investigated. The electronic structure was calculated using DV-X α cluster method and two alloying parameters; the bond order BO and the d-orbital energy level MD were calculated for various elements M in these metals [10]. Electronic structures of Au–Al thin-film alloys by high energy XPS and XANES were studied. It is concluded that the direction of charge transfer was in agreement with the differences in electro-negativity values of elements [11]. An interpretation of core-level shifts in Cu and Pd alloy compositions in terms of charge transfer between these atoms was carried out [12]. A study of high-resolution Cu L₃-edge XANES spectra for a series of Cu–Au alloys was reported. From the results of calculations it was concluded that Cu gained d charge and Au lost d charge in Cu–Au alloy system [13]. By using XPS and Ni/Cu L₃ and K-edge XANES spectra, the charge redistribution in a Ni–Cu alloy system was investigated [14].

* Corresponding author. Tel.: +90 462 3772542; fax: +90 462 3253195.

E-mail address: nuraykup@ktu.edu.tr (N.K. Aylikci).

We know that the changes in the valence electronic structures affect the K X-ray intensity ratios. The reason of this fact is the charge transfer and reorganization processes modifying the screening of outer electrons. But the reorganization of an atom can also occur with radiationless transitions. In this process X-ray produced in the atom is transferred to another bound electron. Apart from the radiative and non-radiative transitions, there may be an alternative decay process for filling a vacancy instead of undergoing a forbidden quadrupole transition [15,16]. This transition is called radiative Auger transition in which the outer bound electron and the photon are emitted simultaneously. The radiative Auger process causes a satellite structure on the low energy side of main peak. The KMM and KLM Auger peaks are found low energy side of K_{β} and K_{α} main peaks, respectively.

There are large number of investigations about the radiative Auger effect. High resolution measurements of the KMM [17] and the KLM [18] radiative Auger effects were carried out for ^{42}Mo , ^{44}Ru , ^{46}Pd , ^{48}Cd and ^{50}Sn . The $\text{KMM}/K_{\beta 1,3}$ and the $\text{KLM}/K_{\alpha 1,2}$ radiative Auger intensity ratios were calculated and compared to the relativistic Hartree-Fock theoretical predictions of Scofield. The $\text{KLM}/K_{\alpha 1,2}$ yield ratio of Ar was determined by means of a high-resolution X-ray diffractometry with two different reflecting-type curved crystal spectrometers. The relative uncertainties of the experimental results were obtained about 20%. These uncertainties were attributed to the unknown shape of the radiative Auger transitions [19]. The low energy satellites of $K_{\beta 1,3}$ lines of metallic V, Cr, Mn and Fe were measured and the spectra were interpreted in terms of the KMM radiative Auger effect. The total intensities were compared with the theoretical radiative Auger shake-off calculation [20]. Besides, for metallic elements Co, Ni, Cu and Zn, the low energy satellites of lines were evaluated and the intensities of the satellite peaks were compared with theoretical predictions [21]. The 50–300 keV protons were used for exciting characteristic X-rays from thick targets of the elements from $Z = 21$ to 32. The K-shell X-ray production cross-sections, the K_{β}/K_{α} X-ray intensity ratios, the KLM/K_{α} and the KMM/K_{β} radiative Auger intensity ratios were measured. The results were compared with theoretical values. It was concluded that photopeak tailing effects increased for lower photon energies and this situation was explained by the relative radiative Auger intensities which exceeded theoretical expectations for the lighter targets because of the solid state effects to radiative Auger intensity [22]. The KMM radiative Auger transition probabilities were calculated for Ca, Ti and Cr using the time-dependent perturbation theory. The obtained results are compared with the recent experimental data and the other theoretical values [23].

In this paper, the effect of alloying on K X-ray intensity ratios, K X-ray production cross-sections, radiative Auger ratios, phase structure, and corrosion properties in superalloys which constitute of Mo, Ni and Al element with different concentrations has been determined.

2. Experimental procedure

2.1. Specimen preparation and composition analysis

A vacuum induction melting technique under argon atmosphere was employed to produce the Ni–Mo–Al alloy melting with commercial Ni and Mo and the final composition was prepared after adding a suitable amount of commercial Al to the matrix. The alloy was forged in bar shape. The specimens were studied after homogenizing annealing at 1273 K for 60 min followed by air cooling in room temperature. Alloy composition was determined by a Spectrolab M5 type probe microanalysis system. The composition of newly designed alloy is in Table 1.

Table 1

Alloy composition (wt.%) and the lattice parameters of the alloy specimens.

Specimen code	Ni	Mo	Al	a_{γ}	Phase constitution
S1	73.500	20.140	5.360	3.558	γ, γ'
S2	69.580	21.830	7.602	3.604	γ
S3	76.090	17.400	5.520	3.600	γ
S4	74.810	17.860	6.200	3.608	γ

2.2. X-ray diffractograms

X-ray diffractograms were taken immediately after cooling treatment from samples of all the alloys. All samples were then kept at room temperature and X-ray diffractograms were taken at intervals. For X-ray measurements, a Shimadzu XRD-6000 X-ray diffractometer was used. Powder diffractograms were taken with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation with wavelength 1.54056 Å. The scanning speed of the Geiger counter was chosen as 2° , $2\theta/\text{min}$ for all the diffractograms.

Diffraction planes in NiMoAl alloys shown in Table 1 processed with the heat treatment explained in alloy specimen preparation section have been calculated by X-ray powder diffraction method. Typical powder diffractograms obtained from the specimens of S1, S2, S3 and S4 are shown in Fig. 1(a)–(d) with indexed peaks, respectively.

2.3. X-ray fluorescence analysis

The geometry of the experimental set-up for ^{241}Am annular source used in the X-ray fluorescence analysis is shown in Fig. 2. The excitation energy of ^{241}Am source is 59.6 keV. This radioisotope source was used to obtain the K X-rays from the Ni and Mo elements and the K X-rays from the samples were detected by a collimated Ultra-LEGe detector having a thickness of 5 mm and an energy resolution of 150 eV at 5.96 keV. In the present study, Figs. 3(a) and 4(a) show the spectra of K X-rays of Ni and Mo in S2 super alloy, respectively. The residue spectra with respect to K X-ray spectra of Ni and Mo in S2 superalloy are shown in Figs. 3(b) and 4(b), respectively.

The experimental K-shell X-ray intensity ratios K_i/K_j were evaluated using the following equation:

$$\frac{I_{K_i}}{I_{K_j}} = \frac{N_{K_i}}{N_{K_j}} \frac{\beta_{K_j}}{\beta_{K_i}} \frac{\varepsilon_{K_j}}{\varepsilon_{K_i}} \quad (i = \beta, \beta_{1,3}, \beta_{2,4} \text{ and } j = \alpha \text{ and } \beta_{1,3}), \quad (1)$$

where N_{K_i}/N_{K_j} represents the ratio of the counting rates under the K_i and K_j peak, β_{K_i}/β_{K_j} is the ratio of self-absorption correction factors of the target that accounts for the absorption of incident photons and emitted K X-ray photons, and $\varepsilon_{K_j}/\varepsilon_{K_i}$ is the ratio of the detector efficiency values for K_j and K_i X-rays, respectively.

The experimental K-shell radiative Auger ratios KLM/K_{α} were calculated using the following equation:

$$\frac{I_{\text{KLM}}}{I_{K_{\alpha}}} = \frac{N_{\text{KLM}}}{N_{K_{\alpha}}} \frac{\varepsilon_{K_{\alpha}}}{\varepsilon_{\text{KLM}}} \frac{\beta_{K_{\alpha}}}{\beta_{\text{KLM}}} \quad (2)$$

and the $\text{KMM}/K_{\beta 1,3}$ ratios were

$$\frac{I_{\text{KMM}}}{I_{K_{\beta 1,3}}} = \frac{N_{\text{KMM}}}{N_{K_{\beta 1,3}}} \frac{\varepsilon_{K_{\beta 1,3}}}{\varepsilon_{\text{KMM}}} \frac{\beta_{K_{\beta 1,3}}}{\beta_{\text{KMM}}}, \quad (3)$$

where N_{KLM} and N_{KMM} represent the ratio of counting rates under the KLM and the KMM peaks, $\beta_{K_{\alpha}}/\beta_{\text{KLM}}$ and $\beta_{K_{\beta 1,3}}/\beta_{\text{KMM}}$ are the ratio of self-absorption correction factors of the target that accounts for the absorption of incident photons and emitted K X-ray photons,

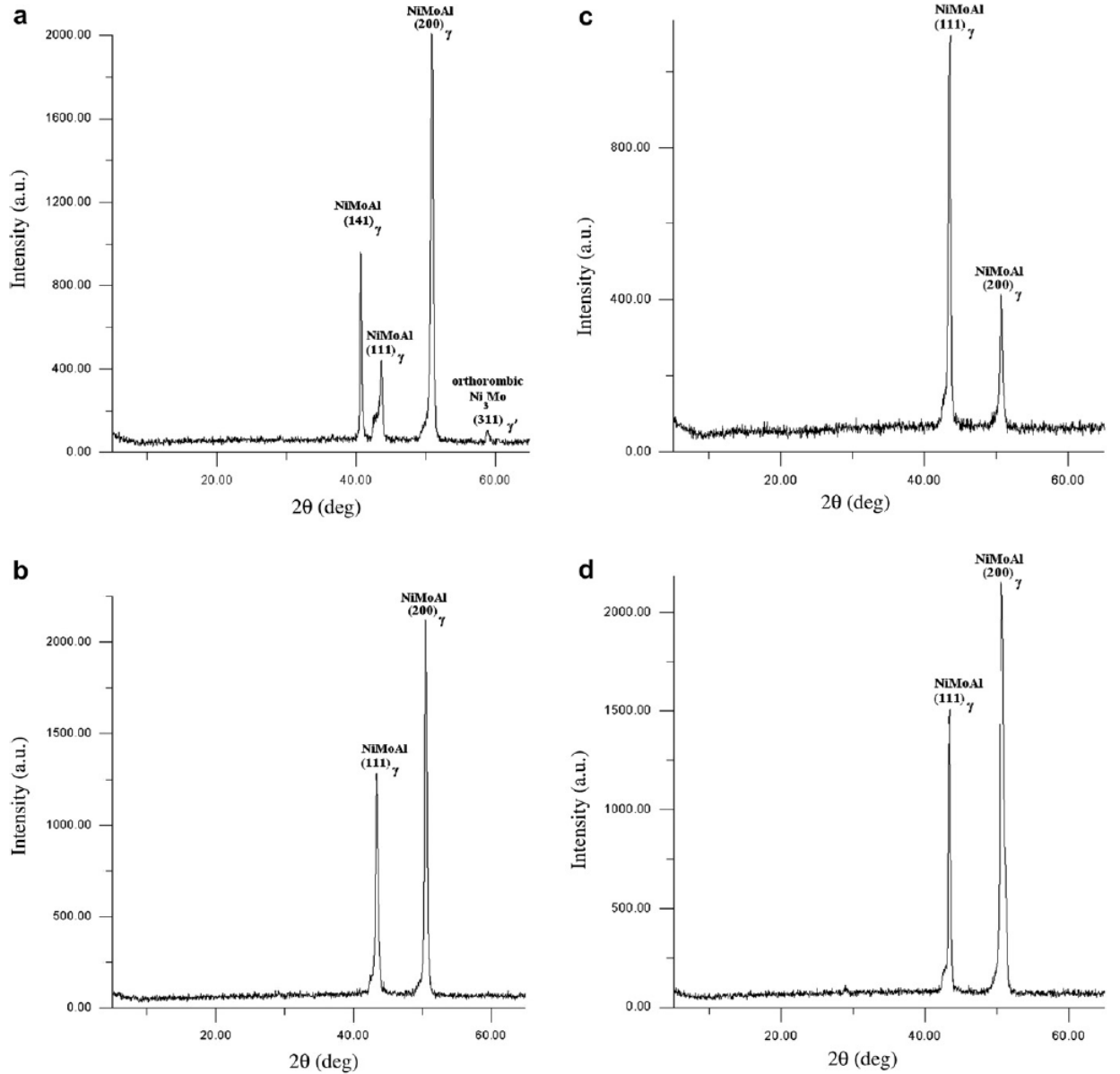


Fig. 1. Typical powder diffractograms obtained from the specimens of (a) S1, (b) S2, (c) S3 and (d) S4.

respectively. The ratio $\varepsilon_{K\alpha}/\varepsilon_{KLM}$ is the detector efficiency values for K_{α} and KLM X-rays and $\varepsilon_{K\beta_{1,3}}/\varepsilon_{KMM}$ is for $K_{\beta_{1,3}}$ and KMM X-rays.

The K_i X-ray production cross-sections were obtained by using the following relation:

$$\sigma_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{I_0 G \varepsilon_{K_i} \beta_{K_i} m_i} \quad (i = \alpha, \beta, \beta_{1,3} \text{ and } \beta_{2,4}), \quad (4)$$

where N_{K_i} is the measured intensity (area under the photopeak) corresponding to the K_i X-rays, I_0 is the intensity of the incident radiation, G is the geometrical factor, ε_{K_i} is the detection efficiency for the K_i X-rays and β_{K_i} is the self-absorption correction factor for the target material, which accounts for the absorption in the target of the incident photons and the emitted characteristic X-rays. m_i is the thickness of the target in g/cm^2 .

The self-absorption correction was calculated using the equation

$$\beta_{K_i} = \frac{1 - \exp\{[-(\mu_{\text{inc}} \csc \theta_1 + \mu_{\text{emt}} \csc \theta_2)m_i]\}}{(\mu_{\text{inc}} \csc \theta_1 + \mu_{\text{emt}} \csc \theta_2)m_i}, \quad (5)$$

where μ_{inc} is the mass attenuation coefficient (cm^2/gr) of incident photons and μ_{emt} is the mass attenuation coefficient (cm^2/gr) of emitted characteristic X-rays [24]. The angles of incident photons and emitted X-rays with respect to the surface of the samples θ_1 and θ_2 were equal to 45° and 90° in the present experimental set-up, respectively. To determine the β_{KLM} and β_{KMM} values in radiative Auger ratios, the Auger energies were taken from Larkins' studies [25].

The product $I_0 G \varepsilon$, containing the terms related to the incident photon flux, geometrical factor and absolute efficiency of the X-ray detector, was determined by collecting the K_{α} and K_{β} X-ray spectra of samples of Cr, Fe, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ru and Cd from ^{241}Am using the equation

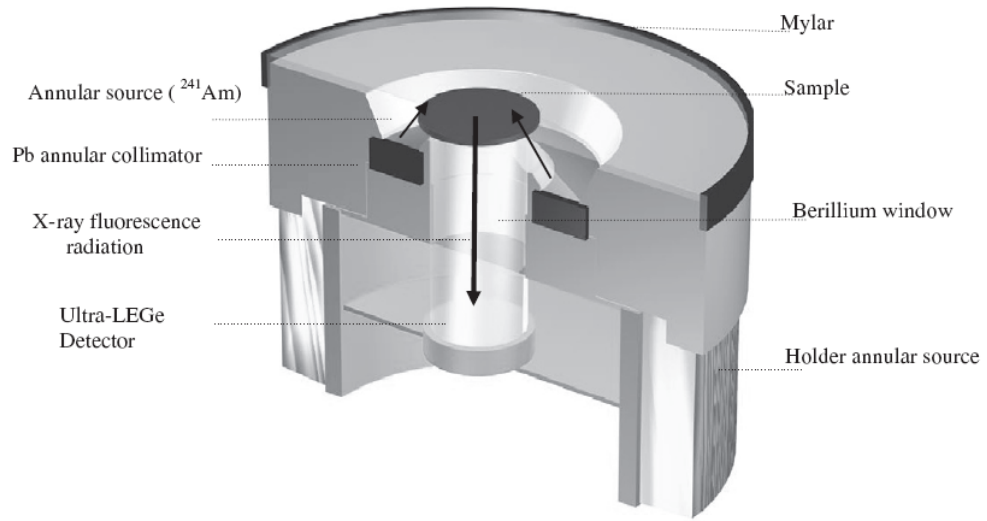


Fig. 2. Geometry of the experimental set-up.

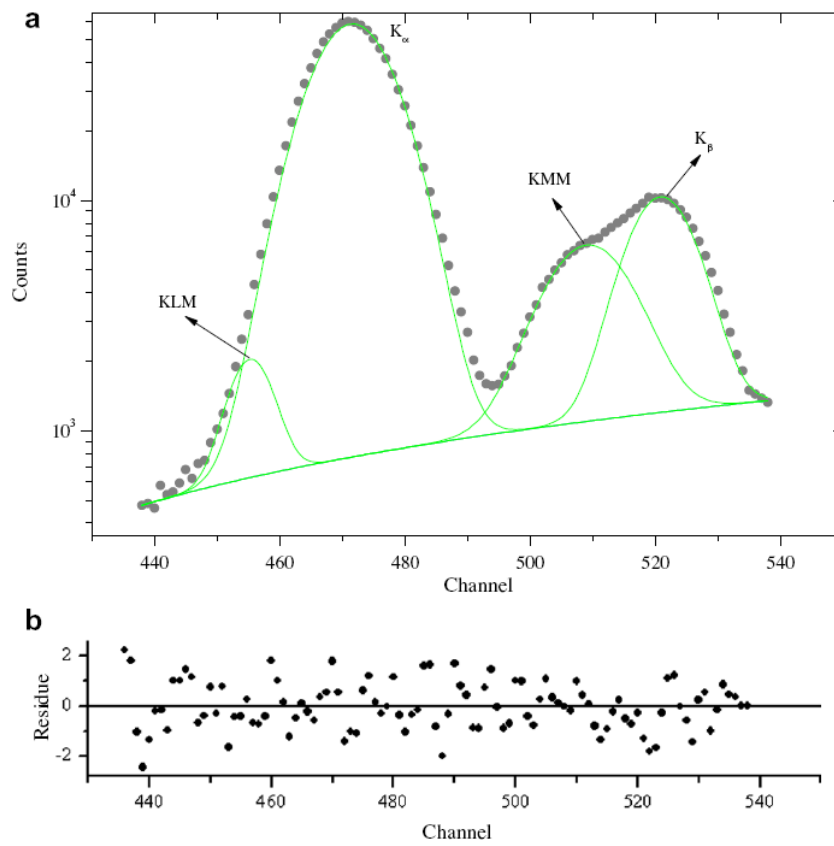


Fig. 3. (a) Typical K X-rays spectra of Ni in S₂ super alloy. (b) A residue spectrum with respect to K X-ray spectra of Ni in S₂ super alloy.

$$I_0 G \epsilon_{K_i} = \frac{I_{K_i}}{\sigma_{K_i} \beta_{K_i} m_i}, \quad (6)$$

where I_{K_i} is the measured intensity (area under the photopeak) corresponding to the K_i group of X-rays, I_0 is the intensity of the inci-

dent radiation, G is the geometric factor, ϵ_{K_i} is the detection efficiency for the K_i group of X-rays and β_{K_i} is the self-absorption correction factor for the target material, which accounts for the absorption in the target of the incident photons and the emitted characteristic X-rays. m_i is the thickness of the target in g/cm^2 .

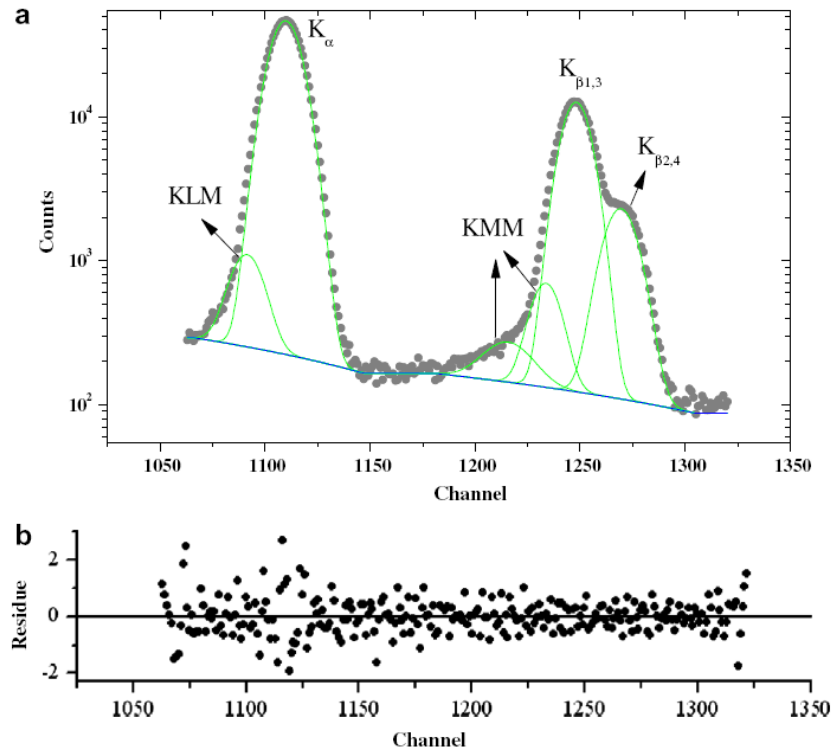


Fig. 4. (a) Typical K X-rays spectra of Mo in S₂ super alloy. (b) A residue spectrum with respect to K X-ray spectra of Mo in S₂ super alloy.

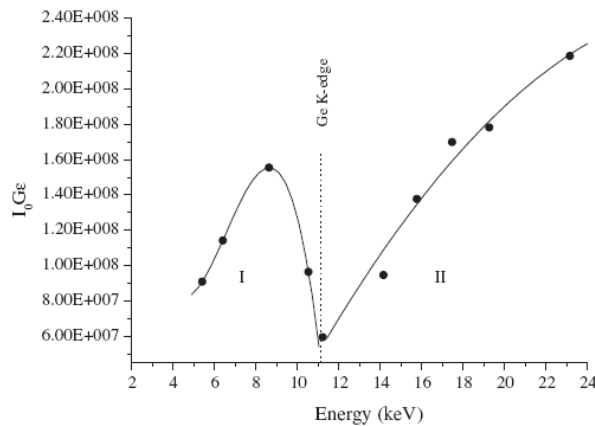


Fig. 5. The variation of the factor $I_0 G \epsilon$ as a function of the mean K X-ray energy.

The variations of the factors $I_0 G \epsilon_{K_i}$ were plotted as a function of the mean K X-ray energy for ^{241}Am and also, $I_0 G \epsilon_{K_i}$ values were determined for the present study using the following equations:

$$Y = A + B_1 X + B_2 X^2 + B_3 X^3 \quad (\text{1st part}), \quad (7)$$

$$Y = C + D_1 X + D_2 X^2 \quad (\text{2nd part}), \quad (8)$$

Where X is the K_α , K_β , KLM and KMM energy and the constants A , B_1 , B_2 , B_3 , C , D_1 and D_2 are evaluated from the fitting polynomial. $I_0 G \epsilon_{K_i}$ variations as a function of mean K X-ray energies are demonstrated in Fig. 5.

Theoretical values of σ_{K_i} X-ray production cross-sections were calculated using the following equation:

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K(E) \omega_K F_{K_i}, \quad (9)$$

where $\sigma_K(E)$ is the K-shell photoionization cross-section of the given element for the excitation energy E [26], ω_K is the K-shell fluorescence yield [27], and F_{K_i} is the emission rate of the fractional X-ray for K_i X-rays [28].

Table 2

The experimental σ_{K_α} , σ_{K_β} production cross-sections of Ni in the pure metals and in the different alloy compositions.

Sample	Constitution element	σ_{K_α}		σ_{K_β}	
		Present work	Theoretical ^a	Present work	Theoretical ^a
Ni	Ni	0.4590 ± 0.0234	0.4370	0.0516 ± 0.0026	0.0528
S3	Ni	0.4071 ± 0.0207	–	0.0389 ± 0.0019	–
Ni _{76.09} Mo _{17.4} Al _{5.52}	Ni	0.4421 ± 0.0225	–	0.0372 ± 0.0018	–
S4					
Ni _{74.81} Mo _{17.86} Al _{6.2}	Ni	0.4072 ± 0.0207	–	0.0405 ± 0.0020	–
S1					
Ni _{73.5} Mo _{20.14} Al _{5.36}					
S2	Ni	0.4586 ± 0.0233	–	0.0368 ± 0.0018	–
Ni _{69.58} Mo _{21.83} Al _{7.602}					

^a Calculated.

Table 3
The experimental K_{β}/K_{α} intensity ratios of Ni in the pure metals and in the different alloy compositions.

Sample	Constitution element	K_{β}/K_{α} intensity ratios		Theoretical [6]			Theoretical [32]				
		Present work	Theoretical [26]	Theoretical [31]	ions in the movement of X-ray emission	Electronic configuration	Coulomb Gauge	Babushkin Gauge	Electronic configuration	Coulomb Gauge	Babushkin Gauge
Ni	Ni	0.1122 ± 0.0057	0.1227	0.1401	Ni ⁴⁺	3d ⁷	0.1403	0.1415	-	-	-
					Ni ³⁺	3d ⁷ 4s ² 4p ¹	0.1397	0.1410	-	-	-
					Ni ²⁺	3d ⁸	0.1364	0.1376	-	-	-
					Ni ²⁺	3d ⁸ 4s ²	0.1361	0.1374	3d ⁸ 4s ²	0.1361	0.1374
					Ni ²⁺	3d ⁹	0.1333	0.1345	-	-	-
					Ni ²⁺	3d ⁹ 4s ¹	0.1333	0.1345	3d ⁹ 4s ¹	0.1333	0.1346
					Ni ²⁺	3d ¹⁰	0.1313	0.1325	3d ¹⁰	0.1313	0.1325
S3	Ni	0.0957 ± 0.0048	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S4	Ni	0.0842 ± 0.0043	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1	Ni	0.0995 ± 0.0050	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S2	Ni	0.0802 ± 0.0040	-	-	-	-	-	-	-	-	-

2.4. Corrosion measurements

The electrochemical behaviors of the superalloys were analyzed in 3 wt.% NaCl aqueous solution at room temperature in a Pyrex glass cell. The corrosion behaviors of the samples were investigated by a potentiodynamic polarization technique. Polarization measurements were performed with an electrochemical analyzer/workstation (Model 1100, CH Instruments, USA) with a three-electrode configuration. The exposed area of the specimens was about 1 cm². The specimens were covered with a cold setting resin and immersed into the solution until a steady open circuit potential (ocp) was reached. After equilibration, polarization started at a rate of 1 mV/s.

3. Results and discussion

The experimental results for the K_{β}/K_{α} X-ray intensity ratios, K_{α} and K_{β} X-ray production cross-sections and KLM/ K_{α} , KMM/ K_{β} radiative Auger ratios Ni and Mo in various alloy compositions are presented in Tables 2–6.

The effect of alloying can be observed via the changes in the X-ray fluorescence parameters relative to the pure metal value. The cause of these differences is the changes in the binding energy of electronic levels pertaining to metals in superalloys. It is clear that in multi-electron atomic systems, outer shell electrons do not feel the whole nuclear charge due to the screening of inner shell electrons. Thus, the binding energy of outer shell electrons in which the screening effect is ruled out is more than the screened state of these electrons. Because the screening effect of inner shell electrons reduces the effective nuclear charge amount of screening constant this fact causes a decrease in binding energy of outer shell electrons and so outer shells are sensitive to the changing of electronic population.

It is known that the group of K_{β} X-rays originates from the transitions between 4d, 4p, 3d, 3p and 1s levels. In addition K_{α} X-rays consist of the transitions between 2p and 1s levels. The valence state of transition elements is $(n-1)d$ and nd levels. In this study the effect of alloying in superalloys containing 3d and 4d transition elements has been investigated. Nickel is 3d transition element and its valence state is 3d⁸4s² but Mo element which is 4d transition element has the valence state 4d⁵5s¹. Since the outer levels are the most influenced states by the alloying effect, the group of K_{β} X-rays should be the most affected transitions in our superalloy system.

The variation of valence state electron population can be interpreted by two mechanisms. First is the rearrangement process between the valence energy levels of the single atom and second is the charge transfer process between the elements which constitute the alloy [6]. In our earlier study it was found that there was a charge transfer process between the atoms in Zn_xCo_{1-x} alloys and the inverse changes in the parameters were attributed to the transferring of valence electrons from one element to another [2].

The element, which has greater electronegativity value than the other elements in the alloy, will attract the valence electrons of the neighboring element and so this element is polarized owing to the electronegativity difference. As seen in Table 7, Mo element has greater electronegativity value than Ni and Ni has greater electronegativity value than Al element.

It is seen from Tables 2–5 that σK_{α} values for Ni atom and σK_{β} , $\sigma K_{\beta 1}$, $K_{\beta 1,3}/K_{\alpha}$ values for Mo atom in superalloys do not change more relative to experimental error limits. It can be concluded from these explanations that inner shell transitions are not affected by the alien element effect. Since inner shells constitute a closed shell, inner shell electrons are more tightly bound

Table 4The experimental σK_{α} , $\sigma K_{\beta 1}$ and $\sigma K_{\beta 2}$ production cross-sections of Mo in the pure metals and in the different alloy compositions.

Sample	Constitution element	σK_{α}		$\sigma K_{\beta 1}$		$\sigma K_{\beta 2}$	
		Present work	Theoretical ^a	Present work	Theoretical ^a	Present work	Theoretical ^a
Mo	Mo	–	2.2990	–	0.3610	–	0.0521
S3	Mo	2.1815 ± 0.1112	–	0.3356 ± 0.0171	–	0.0406 ± 0.0020	–
Ni _{76.09} Mo _{17.4} Al _{5.52}	Mo	2.3986 ± 0.1223	–	0.3910 ± 0.0199	–	0.0388 ± 0.0019	–
S4							
Ni _{74.81} Mo _{17.86} Al _{6.2}	Mo	2.1559 ± 0.1099	–	0.3390 ± 0.0172	–	0.0420 ± 0.0021	–
S1							
Ni _{73.5} Mo _{20.14} Al _{5.36}	Mo	2.3679 ± 0.1207	–	0.3699 ± 0.0188	–	0.0379 ± 0.0019	–
S2							
Ni _{69.58} Mo _{21.83} Al _{7.602}							

^a Calculated.**Table 5**The experimental $K_{\beta 1,3}/K_{\alpha}$, $K_{\beta 2,4}/K_{\alpha}$ and $K_{\beta 2,4}/K_{\beta 1}$ intensity ratios of Mo in the pure metals and in the different alloy compositions.

Sample	Constitution element	$K_{\beta 1,3}/K_{\alpha}$ intensity ratios		$K_{\beta 2,4}/K_{\alpha}$ intensity ratios		$K_{\beta 2,4}/K_{\beta 1,3}$ intensity ratios	
		Present work	Theoretical [26]	Present work	Theoretical [26]	Present work	Theoretical [26]
Mo	Mo	–	0.1570	–	0.0226	–	0.1443
S3	Mo	0.1538 ± 0.0078	–	0.0186 ± 0.0009	–	0.1210 ± 0.0061	–
Ni _{76.09} Mo _{17.4} Al _{5.52}	Mo	0.1630 ± 0.0083	–	0.0162 ± 0.0008	–	0.0992 ± 0.0050	–
S4							
Ni _{74.81} Mo _{17.86} Al _{6.2}	Mo	0.1572 ± 0.0080	–	0.0195 ± 0.0009	–	0.1240 ± 0.0063	–
S1							
Ni _{73.5} Mo _{20.14} Al _{5.36}	Mo	0.1562 ± 0.0079	–	0.0160 ± 0.0008	–	0.1024 ± 0.0052	–
S2							
Ni _{69.58} Mo _{21.83} Al _{7.602}							

Table 6The experimental KLM/K_{α} and KMM/K_{β} intensity ratios of Ni in the pure metals and in the different alloy compositions.

Sample	Constitution element	KLM/K_{α} RAE intensity ratios ^a		KMM/K_{β} RAE intensity ratios ^a	
		Present work	Theoretical [31]	Present work	Theoretical [31]
Ni	Ni	0.4030 ± 0.0205	0.3910	3.6080 ± 0.1840	3.5127
Mo	Mo	–	0.1090	–	1.34
S3	Ni	0.4748 ± 0.0242	–	4.2574 ± 0.2171	–
Ni _{76.09} Mo _{17.4} Al _{5.52}	Mo	0.1277 ± 0.0065	–	1.6140 ± 0.0823	–
S4	Ni	0.4881 ± 0.0248	–	4.4706 ± 0.2280	–
Ni _{74.81} Mo _{17.86} Al _{6.2}	Mo	0.1325 ± 0.0067	–	1.6285 ± 0.0830	–
S1	Ni	0.4524 ± 0.0230	–	4.1367 ± 0.2109	–
Ni _{73.5} Mo _{20.14} Al _{5.36}	Mo	0.1254 ± 0.0063	–	1.5728 ± 0.0802	–
S2	Ni	0.4988 ± 0.0254	–	4.6303 ± 0.2361	–
Ni _{69.58} Mo _{21.83} Al _{7.602}	Mo	0.1358 ± 0.0069	–	1.6652 ± 0.0849	–

^a Expressed as percent for KLM/K_{α} and KMM/K_{β} .**Table 7**

Electronegativity values of Al, Ni and Mo.

Element	Z	Electronegativity
Al	13	1.61
Ni	28	1.91
Mo	42	2.16

to the electronic levels than the outer shell electrons and they are more attracted by the nucleus. Thus it can be said that valence state electrons are free to move throughout the metallic structure. This behavior leads to much more changes in the outer level transitions and binding energy of electrons to the energy levels.

In an alloy system, the physical mechanism for the changes of outer shell electron distribution can be determined according to the modifications of the X-ray fluorescence parameters. A decrease of the number of valence or outer shell electrons causes an increase of cross-section and intensity ratio values but on the contrary, radiative Auger ratios will decrease. In this context, an increase of the

number of valence shell electrons should cause a decrease of cross-section and intensity ratio values except for Auger ratios. On the basis of these statements, the physical mechanism for the metal in alloy system can be determined easily. If the charge transfer mechanism is dominant, a decrease of the X-ray fluorescence parameters in atoms of one species always corresponds to an increase of these parameters in atoms of second or other species. The changes in the same direction show that the rearrangement process is the commanding mechanism for atoms in alloy system.

In this study, the charge transfer mechanism is observed from Al to Ni and Mo due to the bigger electronegativity value of Ni and Mo than Al. If the tables are analyzed it can be seen that σK_{β} , K_{β}/K_{α} values for Ni and $\sigma K_{\beta 2}$, $K_{\beta 2,4}/K_{\alpha}$ values for Mo element decrease with increasing Al concentration. The charge transfer mechanism results in these changes. But only the charge transfer mechanism from Al elements to others is not sufficient to explain these phenomena. The probable mechanism should be determined between Ni and Mo element.

We will first start with S2 alloy which has the lowest Ni concentration to explain the changes of electron population for Ni element.

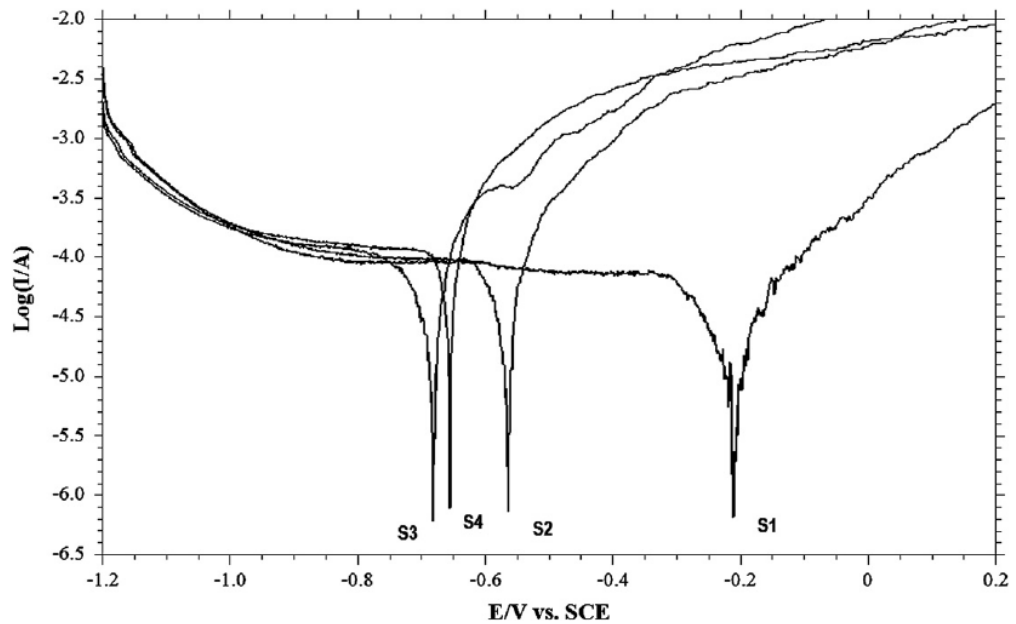


Fig. 6. Corrosion potentials of the specimens of S1, S2, S3 and S4.

Table 8
Uncertainties in the quantities used to determine the parameters.

Quantity	Nature of uncertainty	Uncertainty (%)
$N(K_i)$ ($i = \alpha, \beta$, KLM, KMM)	Counting statistic	≤ 3
$I_0 G \epsilon_{K_i}$	Errors in different parameters used to evaluate factor	≤ 2
β	Error in the absorption coefficients at incident and emitted photon energies	≤ 3
t	Non-uniform thickness	≤ 2

It is observed that σK_β and K_β/K_α values decrease for Ni in S2 alloy relative to pure metal value. This means that the valence state electron population increases for this metal and the increasing of screening causes the decreasing binding energy of outer shell electrons. Consequently, this effect results in the reduction of these stated parameters relative to pure Ni. Thus the increment of Ni concentration should cause to the decrement of σK_β and K_β/K_α values. But not only the Ni concentration but also Al concentration should be considered. For S1 alloy, it can be seen that σK_β and K_β/K_α values increase relative to S2 alloy since it has a lower Al concentration. The increment of Ni concentration should attract more electrons from Al element but decrement of Al concentration decreases transferred electrons to Ni. In brief, if Tables 2 and 3 are analyzed it can be seen that the increment of Al concentration leads to the decrement of stated values despite increasing Ni concentration.

Similar comments can be made to explain the charge transfer effect in Mo element. S3 superalloy system has the lowest concentration and it has the biggest electronegativity value. In this case the migration of valence state electrons should be from Al and Ni element to Mo element. For all alloy system $\sigma K_{\beta 2}$, $K_{\beta 2,4}/K_\alpha$ and $K_{\beta 2,4}/K_{\beta 1,3}$ values are lower than that of pure metal value and if the tables are analyzed again according to increment of Mo concentration the decrement of these values are higher in alloys which have higher Al concentration than others or vice versa. This means,

when both Al and Mo concentrations are increased there is more electron transition from Al and Ni to Mo.

The values of σK_β , K_β/K_α X-ray intensity ratios and KLM, KMM radiative Auger ratios in alloys for Ni atom are changed relative to the pure Ni value. It is observed that K_β X-ray production cross-section values and K_β/K_α X-ray intensity ratios are decreased relative to the pure metal value but on the contrary there is a prominent increase in the values of KLM and KMM radiative Auger ratios. The reason of this treatment is that more electrons are transported to Ni 3d state in the alloy structure. These transported electrons cause an increase in the values of screening constant of the atom, i.e. valence state electrons are more screened than that of pure metal by the transported electrons. An increase in the screening means that effective charge of the nucleus reduces and the valence state electrons feel less nuclear charge than that of pure Ni. Thus the binding energy of outer level electrons will become less and the probability of the production of X-rays will decrease. On the contrary, the probability of the production of Auger electrons will increase since the less binding energies of electrons lead to the increase in the Auger yields. The similar results are observed for Mo element but only $K_{\beta 2,4}$ X-rays are affected by the alien element effect since it is an outer shell electron transition for Mo element.

The maximum change is observed for S4 alloy which has less Al concentration than S2 superalloy system. Because of $K_{\beta 1,3}$ value Mo element increases when the $K_{\beta 2,4}$ value decreases but for S2 superalloy system the changes are in the same direction for $K_{\beta 1,3}$ and $K_{\beta 2,4}$ transitions. Thus this result causes the maximum change in $K_{\beta 2,4}/K_{\beta 1,3}$ value for S4 alloy system and it can be seen from cross-section values in Table 4.

According to the analysis results of X-ray diffractograms (as shown in Fig. 1), it was identified that the alloy specimens 2, 3 and 4 were composed of Ni-base solid solution γ -phase but only the alloy specimen 1 has an extra intermetallic γ' Ni₃Mo phase. The strongest line of γ shift is (2 0 0) plane for alloy specimens 1, 2 and 4 but the strongest plane is (1 1 1) for the alloy specimen 3. It seems that the changing content of Al is effective on the in-

crease of the lattice parameter of the γ -phase but the same trend could not be observed from the Ni and Mo compositions.

The percentage of molybdenum (Mo), aluminum and nickel within the investigated superalloys seemed to play an important role in inhibiting corrosion. Fig. 6 shows the linear sweep voltammograms corresponding to the influence of component content on the corrosion behavior of the Ni–Mo–Al alloys. It can be seen that the free corrosion potentials of Ni–Mo–Al alloys become more negative as the Mo content increases S1 to S2. The S3 superalloy exhibits poorer corrosion resistance in the solution having lower corrosion potential and higher corrosion current density compared to S1 superalloy. In addition, the S3 superalloy shows a rapid increase in current. A Ni-based alloy benefits from the formation of a passive layer protecting its surface from corrosion [29] and the composition of the bulk alloy determines the composition of a protective passive layer [30]. The corrosion potential (E_{corr}) of the least corroding is S3 alloy and the most corrosion resistive alloy is S1 alloy. Compared with S3 alloy, it is found that the corrosion potential of the deposited S1 alloy is 224% nobler. The main factor of the best corrosion property of S1 superalloy is originated from the extra intermetallic γ' Ni₃Mo phase.

The uncertainties in the measurements are estimated to be less than 6% and are found propagating the errors in various parameters used for the determination of X-ray parameters. The uncertainties in these parameters are listed in Table 8.

To acquire more absolute results about alloying effects on the K X-ray fluorescence parameters, we plan to extend these measurements for various alloys.

4. Summary and conclusions

In this paper, it is shown that the X-ray fluorescence parameters can be used for determining the alloying effect and it is found that outer shells have more affected states by the changing of electron population. The differences in parameters of metals in alloys relative to pure metal value arise from the delocalization or charge transfer. In this experimental work, charge transfer mechanism is observed between Al, Ni and Mo element. Since Mo has the biggest electronegativity value, charge transfer phenomena occurs from Al and Ni to Mo. The electronegativity value of Ni is bigger than that of Al and so valence state electrons migrate from Al to Ni. Also concentration increment affects the values of parameters. In the case of increment of Al concentration, the numbers of migrated electrons to other elements increase but in the case of increment of Ni or Mo concentration these elements attract more electrons from the element which has a lower electronegativity value. The migration of valence state electrons to Ni or Mo element increases the

screening of these states and outer shells feel the less effective nuclear charge than inner shells. Because of this reason, inner shells are the least affected states by the alloying effect and the X-ray fluorescence parameters of Ni and Mo is lower than that of pure metals. In this work, σK_{α} values for Ni atom and σK_{α} , $\sigma K_{\beta 1}$, $K_{\beta 1,3}/K_{\alpha}$ values for Mo atom in superalloys do not change more relative to experimental error limits but the other parameters change relative to pure metal value except for these stated values since the outer shells are most affected states by the alloying effect.

References

- [1] N.K. Aylikci, E. Tirasoglu, G. Apaydin, E. Cengiz, V. Aylikci, Ö.F. Bakkaloglu, Chem. Phys. Lett. 475 (2009) 135.
- [2] N.K. Aylikci, E. Tirasoglu, İ.H. Karahan, V. Aylikci, E. Cengiz, G. Apaydin, Chem. Phys. Lett. 484 (2010) 368.
- [3] S. Raj, H.C. Padhi, M. Polasik, F. Pawlowski, D.K. Basa, Phys. Rev. B 63 (2001) 073109.
- [4] S. Raj, H.C. Padhi, M. Polasik, F. Pawlowski, D.K. Basa, Solid State Commun. 116 (2000) 563.
- [5] F. Pawlowski, M. Polasik, S. Raj, H.C. Padhi, D.K. Basa, Nucl. Instrum. Methods B 195 (2002) 367.
- [6] S. Raj, H.C. Padhi, M. Polasik, Nucl. Instrum. Methods B 155 (1999) 143.
- [7] Y. Kalayci, Y. Agus, S. Ozgur, N. Efe, A. Zararsiz, P. Arkan, R.H. Mutlu, Spectrochim. Acta, Part B 60 (2005) 277.
- [8] E. Buyukkasap, Spectrochim. Acta, Part B 53 (1998) 499.
- [9] P.F. Barbieri, A. De Siervo, M.F. Carazzolle, R. Landers, G.G. Kleiman, J. Electron Spectrosc. 135 (2004) 113.
- [10] S. Inoue, J. Saito, M. Morinaga, S. Kano, J. Phys. – Condens. Mat. 6 (1994) 5081.
- [11] H. Piao, N.S. McIntyre, G. Beamson, M.-L. Abel, J.F. Watts, J. Electron Spectrosc. 125 (2002) 35.
- [12] R.J. Cole, N.J. Brooks, P. Weightman, Phys. Rev. B 56 (1997) 12178.
- [13] T.K. Sham, A. Hiraya, M. Watanabe, Phys. Rev. B 55 (1997) 7585.
- [14] H.H. Hsieh, Y.K. Chang, W.F. Pong, J.Y. Pieh, P.K. Tseng, T.K. Sham, I. Coulthard, S.J. Naftel, J.F. Lee, S.C. Chung, K.L. Tsang, Phys. Rev. B 57 (1998) 15204.
- [15] F. Bloch, P.A. Ross, Phys. Rev. 47 (1935) 884.
- [16] F. Bloch, Phys. Rev. 48 (1935) 187.
- [17] Ch. Herren, J.-Cl. Dousse, Phys. Rev. A 53 (1996) 717.
- [18] Ch. Herren, J.-Cl. Dousse, Phys. Rev. A 56 (1997) 2750.
- [19] A. Mühleisen, M. Budnar, J.-Cl. Dousse, J. Hoszowska, Z.G. Zhao, X-Ray Spectrom. 27 (1998) 337.
- [20] A. Servomaa, O. Keski-Rahkonen, J. Phys. C 8 (1975) 4124.
- [21] O. Keski-Rahkonen, J. Ahopelto, J. Phys. C 13 (1979) 471.
- [22] S.J. Cipolla, Nucl. Instrum. Methods A 422 (1999) 546.
- [23] G.B. Baptista, J. Phys. B 34 (2000) 389.
- [24] M.J. Berger, J.H. Hubbell, XCOM: Photon cross-sections on a personal computer (version 1.2), NBSIR85-3597, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, USA, for version 3.1, 1999, see <<http://physics.nist.gov/>>.
- [25] F.P. Larkins, Atomic Data Nucl. Data Tables 20 (1977) 311.
- [26] H. Scofield, Lawrence Livermore Laboratory (UCRL), vol. 51326, 1973.
- [27] M.O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data 8 (1979) 307.
- [28] N. Broll, X-Ray Spectrom. 15 (1986) 271.
- [29] G.R. Baran, J. Prosthet. Dent. 50 (1983) 639.
- [30] J.D. Bumgardner, L.C. Lucas, Dent. Mater. 9 (1993) 252.
- [31] J.H. Scofield, Phys. Rev. A 9 (1974) 1041.
- [32] M. Polasik, Phys. Rev. A 58 (1998) 1840.

Effect of pH treatment on K-shell x-ray intensity ratios and K-shell x-ray-production cross sections in ZnCo alloys

N. Kup Aylikci,^{1,*} V. Aylikci,¹ A. Kahoul,^{2,3} E. Tıraşoğlu,¹ İ. H. Karahan,⁴ and E. Cengiz¹

¹Department of Physics, Faculty of Sciences, Karadeniz Technical University, TR-61080 Trabzon, Turkey

²Bordj-Bou-Arredj University Center, Institute of Science and Technology, 34000, Algeria

³Physics Department, Laboratory LESIMS, Ferhat Abbas University, Faculty of Science, 19000 Setif, Algeria

⁴Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Mustafa Kemal University, TR-31040 Hatay, Turkey

(Received 7 June 2011; published 18 October 2011)

In this study, empirical and semiempirical K -shell fluorescence yields (ω_K) and $K\beta/K\alpha$ intensity ratios from the available experimental data for elements with $23 \leq Z \leq 30$ were calculated to compare them with elements in different alloys. The experimental data are fitted using the quantity $[\omega_K/(1 - \omega_K)]^{1.4}$ vs Z to deduce the empirical K -shell fluorescence yields and $K\beta/K\alpha$ intensity ratios. The empirical and semiempirical K -shell fluorescence yield values were used to calculate the K x-ray-production cross-section values for pure Co and Zn elements. Also, $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ production cross sections and $K\beta/K\alpha$ intensity ratios of Co and Zn have been measured in pure metals and in different alloy compositions which have different pH values. The samples were excited by 59.5-keV γ rays from a ²⁴¹Am annular radioactive source. K x rays emitted by samples were counted by an Ultra-LEGE detector with a resolution of 150 eV at 5.9 keV. The effect of pH values on alloy compositions and the effect of alloying on the fluorescence parameters of Co and Zn were investigated. The x-ray fluorescence parameters of Co and Zn in the alloying system indicate significant differences with respect to the pure metals. These differences are attributed to the reorganization of valence shell electrons and/or charge transfer phenomena.

DOI: 10.1103/PhysRevA.84.042509

PACS number(s): 32.30.Rj

I. INTRODUCTION

Zinc and zinc alloys are widely used in the automobile industry to electroplate steel to provide corrosion resistance. The corrosion resistance of a pure zinc coating on steel is not satisfactory under severe atmospheric conditions. When elemental zinc is alloyed with iron-group metals, zinc shows better corrosion resistance than the pure metal. Thus, the investigation of properties of ZnCo alloys is interesting since these alloys exhibit a significantly higher corrosion resistance than pure zinc [1,2]. Depending on the preparation conditions, i.e., electrolyte composition, temperature, current density, and pH of the solution, different properties can be obtained. This fact makes ZnCo alloys important in exploring the effect of pH on the structure of these alloys. The effect of pH also changes the concentration of elements in the samples and distribution of outer shell electrons. The observed changes in the distribution of outer shell electrons lead to alteration of the binding energy of these electrons. The study of x-ray fluorescence parameters provides useful information on the electronic structure of 3d transition metals in their alloys and compounds. The information about the distribution of outer shell electrons is obtained by the different value of these parameters of elements in different alloy compositions since the x-ray fluorescence parameters depend on the physical and chemical environments of the elements in the samples. This dependence can be explained by the changes of the 3d electron population of the transition metal. The changes of the 3d electron population are explained by two mechanisms. The first mechanism is the transfer of valence shell electrons from one element to the other and the second is the reorganization of

valence shell electrons in each atom. In alloys the 3d electron transfer or delocalization is responsible for the change in these parameters. Therefore it can be said that the x-ray fluorescence parameters are a sensitive tool to investigate the structure of transition metals in alloys.

The alloying effect is explained by the change of the 3d electron population of both elements in different alloy compositions. The change of the 3d electron population in the atom will modify the 3p orbitals more than the 2p orbitals which results in a change of the $K\beta$ -to- $K\alpha$ ratio. In the 3d transition metal series, the valence state is 3d4s shells and the valence state electrons or outer shell electrons are more affected by the alloying or alien element effect than inner shell electrons. In the literature, many studies related to the effect of alloying are available and these studies are important for understanding the valence electronic structure of metals. The valence electronic structures of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} alloys and of Ti, Cr, Fe, and Co in some alloys were investigated by using the changes in the relative $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio. The changes in the 3d electron population of elements in various alloys were explained by assuming rearrangement of electrons between 3d and (4s,4p) states [3–5]. Influence of the alloying effect on the K x-ray intensity ratio was investigated for V and Ni elements in V_xNi_{1-x} alloys. The changes in the valence electronic structure and 3d electron population of elements in those alloys were clarified by rearrangement and charge transfer models [6]. In addition to these studies, the alloying effect on the K -shell fluorescence yield was investigated for Ni in Ni-Si alloys [7] and for Cr, Ni, and Al elements in Cr_xNi_{1-x} and Cr_xAl_{1-x} alloys [8]. Electronic structures of Au-Al thin-film alloys by high-energy x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and x-ray absorption near-edge structure (XANES) were studied. It is concluded that the direction of charge transfer was in agreement with

*nuraykup@ktu.edu.tr

TABLE I. Solution compositions for the alloy electrodeposition.

Solution compositions	ZnCo
ZnSO ₄ (M)	0.5
CoSO ₄ (M)	0.1
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O (g l ⁻¹) (sodium citrate)	25
H ₃ BO ₃ (g l ⁻¹)	40
NH ₄ Cl (g l ⁻¹)	45
Na ₂ SO ₄ (g l ⁻¹)	0.5
Solution pH	3, 4, 5, 6
Temperature (°C)	Room temperature
Deposition time (min)	10
Voltage (V)	-3

the differences in electronegativity values of the elements [9]. An interpretation of core-level shifts in Cu and Pd alloy compositions in terms of charge transfer between these atoms was carried out [10]. A study of high-resolution Cu *L*₃-edge XANES spectra for a series of Cu-Au alloys was reported. From the results of the calculations it was concluded that Cu gained *d* charge and Au lost *d* charge in the Cu-Au alloy system [11].

In this paper the effect of alloying on *Kβ*-to-*Kα* x-ray intensity ratio and *Kα*, *Kβ* x-ray-production cross sections has been determined. To compare the measured experimental values with pure element values, *K*-shell fluorescence yields and *Kβ*/*Kα* intensity ratio values have been calculated empirically and semiempirically from the available experimental data. The alloying effect has been observed as the differences in the x-ray fluorescence parameters from a given element incorporated in different alloys.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Electrodeposition of ZnCo alloys

Zn_{1-x}Co_x alloys were prepared by electrodeposition under potentiostatic conditions on aluminum substrates from a chloride sulfate plating bath at room temperature (Table I). The electrolytes were prepared using 18 MΩ-cm twice-distilled water.

The pH value of the bath was varied between 3 and 6 using hydrochloric acid and NaOH. The area of the deposits was 1.5 cm × 1.5 cm. The employed electrolyte was prepared using pure analytical chemicals (Merck). The counter electrode was made from platinum. The reference electrode used in all experiments was a saturated calomel electrode (SCE).

Table II shows the dependence of the Co and Zn concentrations in the films on the pH value of the electrolyte. Co concentration of the coatings increased with increasing bath pH between pH values 3 and 5, but further increase in the bath pH caused a decrease.

TABLE II. Compositions of the films.

Electrolyte pH	3	4	5	6
Co at. %	2.2	4.3	4.68	4
Zn at. %	97.8	95.7	95.3	96.0

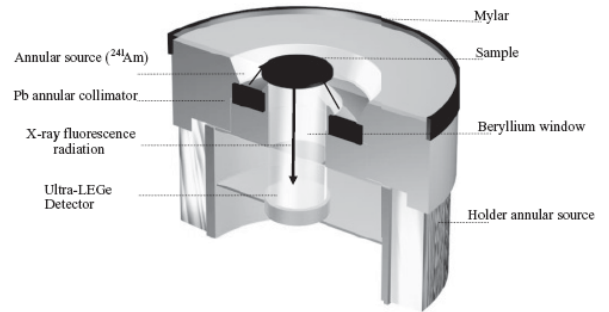


FIG. 1. Geometry of the experimental setup.

B. X-ray fluorescence analysis

The geometry of the experimental setup for the ²⁴¹Am annular source used in the x-ray fluorescence analysis is shown in Fig. 1. The excitation energy of the ²⁴¹Am is 59.6 keV. This radioisotope source was used to obtain the *K* x rays from the Co and Zn elements and the *K* x rays from the samples were detected by a collimated Ultra-LEGe detector having a thickness of 5 mm and an energy resolution of 150 eV at 5.96 keV. The spectra were analyzed by using the Origin Company (ORIGIN 7.0 demo version) software program using a least-squares fit method. In the experimental determinations, spectral deconvolution is one of the main problems that arise when determining these parameters due to the strong peak overlapping in energy dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) system. Good statistics are necessary for this purpose and a careful fitting methodology is required in order to obtain accurate values for the peak areas. Figures 2(a) and 2(b) show a typical Co and Zn *K* x-ray spectrum for the 14B alloy, respectively. If the figures are analyzed carefully, one can see the tailings which exist at the low-energy side of the main *K* x-ray peaks. When an electron is knocked out of the *K* shell, the reorganization of an atom is not explained by only purely radiative and nonradiative deexcitation events. Some researchers proposed that there may be an alternative decay process for filling a vacancy instead of undergoing a forbidden quadrupole transition [12,13]. In this decay process, when an inner shell hole of an atom is filled, released energy is shared between the photon and electron. It is called the radiative Auger effect. This effect can provide important information on the many-particle interaction in the atom [14]. The radiative Auger process gives rise to a satellite structure on the low-energy side of the main peak. *KMM* and *KLM* Auger peaks are found on the low-energy side of the *Kβ* and *Kα* main peaks, respectively. To obtain the proper results about the intensity ratio, cross-section and fluorescence values for the lower-energy tailing of the main peaks have to be extracted. If the tailing is not extracted from the main peak, the result can be erratic and this can be interpreted as an alloying effect or chemical effect, etc. For this purpose a fitting program was used to extract the lower-energy tailing because of the radiative Auger effect (RAE), and all the x-ray spectra were carefully analyzed and the peaks are shown in logarithmic scale. In addition to this the *r*² value can be inspected and this value is almost 0.99 for the whole range and measurements. The residue spectrum concerns the peak-determining process. If it is desired to know the main

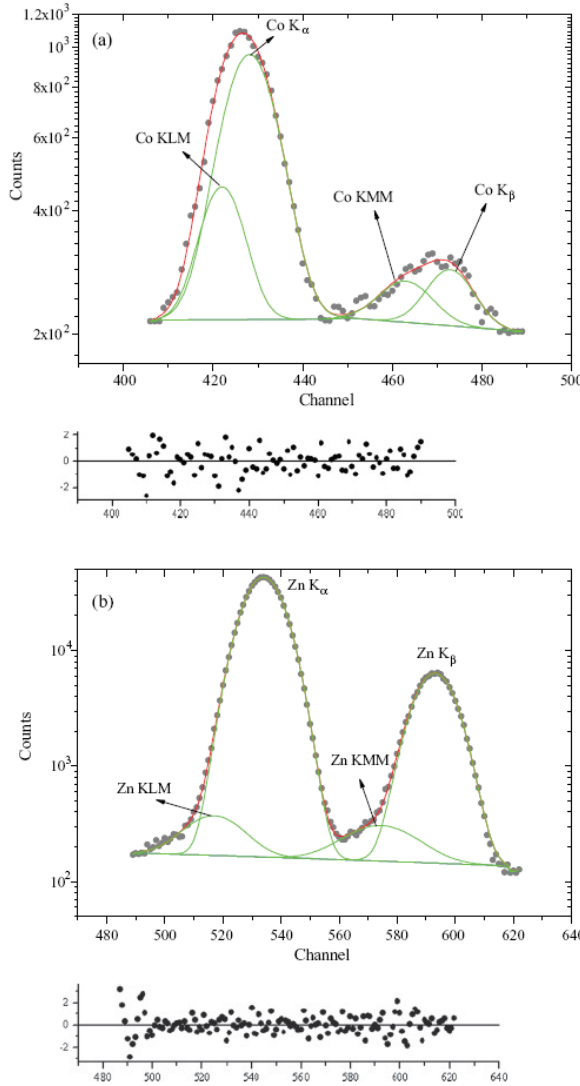


FIG. 2. (Color online) (a) Typical Co K x-ray spectrum for alloy 14B with residue spectra. (b) Typical Zn K x-ray spectrum for alloy 14B with residue spectra.

peak and the hidden peak or peaks, the residue spectra have to be checked out carefully. The residue spectra were given for Co and Zn peaks for the 14B alloy in Figs. 2(a) and 2(b).

The experimental K -shell x-ray intensity ratios K_i/K_j were evaluated using the following equation:

$$\frac{I_{K_i}}{I_{K_j}} = \frac{N_{K_i}}{N_{K_j}} \frac{\beta_{K_j}}{\beta_{K_i}} \frac{\varepsilon_{K_j}}{\varepsilon_{K_i}} \quad (i, j = \alpha, \beta), \quad (1)$$

where N_{K_i}/N_{K_j} represents the ratio of the counting rates under the K_i and K_j peak, β_{K_j}/β_{K_i} is the ratio of self-absorption correction factors of the target that accounts for the absorption of incident photons and emitted K x-ray photons, and $\varepsilon_{K_j}/\varepsilon_{K_i}$ is the ratio of the detector efficiency values for K_j and K_i x rays, respectively.

The K_i x-ray-production cross sections were obtained by using the following relation:

$$\sigma_{K_i} = \frac{N_{K_i}}{I_0 G \varepsilon_{K_i} \beta_{K_i} m_i} \quad (i = \alpha, \beta), \quad (2)$$

where N_{K_i} is the measured intensity (area under the photopeak) corresponding to the K_i x rays, I_0 is the intensity of the incident radiation, G is the geometric factor, ε_{K_i} is the detection efficiency for the K_i x rays, β_{K_i} is the self-absorption correction factor for the target material, which accounts for the absorption in the target of the incident photons and the emitted characteristic x rays, and m_i is the thickness of the target in g/cm^2 .

The self-absorption correction was calculated using the equation

$$\beta_{K_i} = \frac{1 - \exp\{[-(\mu_{\text{inc}} \csc \theta_1 + \mu_{\text{emt}} \csc \theta_2) m_i]\}}{(\mu_{\text{inc}} \csc \theta_1 + \mu_{\text{emt}} \csc \theta_2) m_i}, \quad (3)$$

where μ_{inc} is the mass attenuation coefficient (cm^2/g) of incident photons and μ_{emt} is the mass attenuation coefficient (cm^2/g) of emitted characteristic x rays [15]. The angles of incident photons and emitted x rays with respect to the surface of the samples θ_1 and θ_2 were equal to 45° and 90° in the present experimental setup, respectively.

The product $I_0 G \varepsilon$, containing the terms related to the incident photon flux, geometrical factor, and absolute efficiency of the x-ray detector, was determined by collecting the $K\alpha$ and $K\beta$ x-ray spectra of samples of Cr, Fe, Zn, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ru, and Cd for ^{241}Am using the equation

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = \frac{I_{K_i}}{\sigma_{K_i} \beta_{K_i} m_i}, \quad (4)$$

where I_{K_i} is the measured intensity (area under the photopeak) corresponding to the K_i group of x rays, I_0 is the intensity of the incident radiation, G is the geometric factor, β_{K_i} is the self-absorption correction factor for the target material, m_i is the thickness of the target in g/cm^2 , and ε_{K_i} is the detection efficiency for the K_i group of x rays. The detector efficiency ε is the quantity which gives the fraction of particles being detected, i.e., the ratio of the number of particles detected per unit time to the number of particles impinging upon the detector per unit time. We calculated detector efficiency ($I_0 G \varepsilon$) values using Eq. (4) for some K x-ray energies. Then these values were plotted as a function of K x-ray energies and were fitted. We obtained two polynomial equations. Due to these equations, we obtained the values of the detector efficiency in different exciting energies. We determined detector efficiency for the energies below the Ge edge energy using Eq. (5) (for part I). Also we determined the detector efficiency for energies above the Ge edge energy using Eq. (6) (for part II):

$$Y = A + B_1 X + B_2 X^2 + B_3 X^3 \quad (\text{part I}), \quad (5)$$

$$Y = C + D_1 X + D_2 X^2 \quad (\text{part II}), \quad (6)$$

where X is the $K\alpha$, $K\beta$ energy and the constants A , B_1 , B_2 , B_3 , C , D_1 , and D_2 are evaluated from the fitting polynomial. $I_0 G \varepsilon_{K_i}$ variations as a function of mean K x-ray energies are demonstrated in Fig. 3. In the photon energies which are equal and almost equal to Ge edge energy (11.102 keV) $I_0 G \varepsilon$

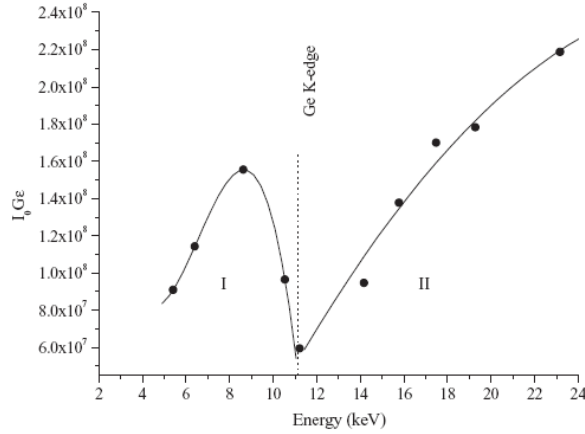


FIG. 3. The variation of the factor $I_0 G \epsilon$ as a function of the mean K x-ray energy.

are reduced because the photons are absorbed by Ge detector crystal.

Theoretical values of σ_{K_i} x-ray-production cross sections were calculated using the following equation:

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K(E) \omega_K F_{K_i}, \quad (7)$$

where $\sigma_K(E)$ is the K -shell photoionization cross section of the given element for the excitation energy E [16], F_{K_i} is the emission rate of the fractional x-ray for K_i x rays [17], and ω_K is the K -shell fluorescence yield that is calculated empirically and semiempirically as in the following procedure.

III. Calculation procedure of ω_K and $K\beta/K\alpha$

A. K -shell fluorescence yield ω_K

Several attempts were performed regarding the experimental determination of K -shell fluorescence yields. In this work, the well-known formula

$$[\omega_K / (1 - \omega_K)]^{1/4} = \sum_i A_i Z^i \quad (8)$$

has been used which is utilized by different authors [18–23]. Taking into account this formula, empirical K -shell fluorescence yields were derived by fitting the experimental data. Then the quantity $[\omega_K / (1 - \omega_K)]^{1/4}$ was calculated and was plotted vs the atomic number Z . The analytical function used for the fitting is the following polynomial:

$$\left(\frac{\omega_{K-\text{expt.}}}{1 - \omega_{K-\text{expt.}}} \right)^{1/4} = \sum_{n=0}^3 b_n Z^n \quad (9)$$

where $\omega_{K-\text{expt.}}$ is the published existing experimental data and from these values K -shell fluorescence yields can be deduced by the following formula:

$$\omega_K = \left\{ \frac{[f(Z)]^4}{[1 + f(Z)]^4} \right\}, \quad (10)$$

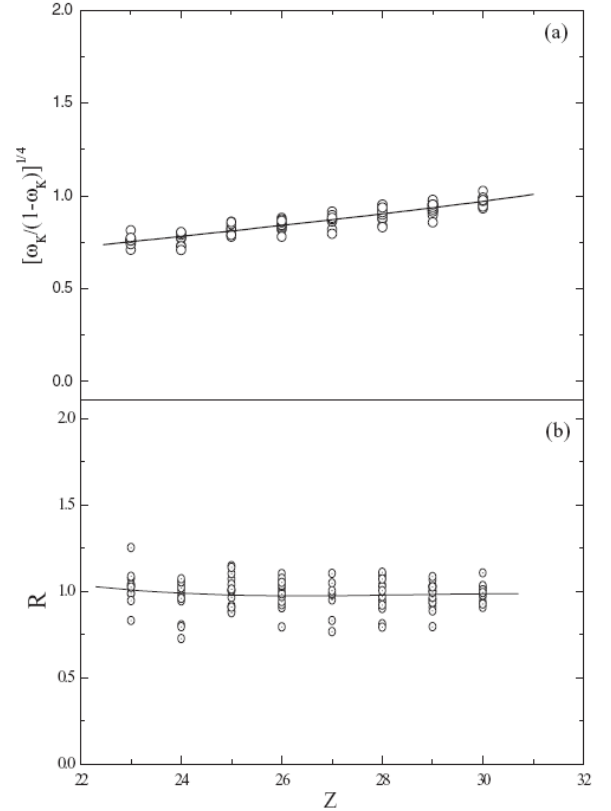


FIG. 4. (a) Distribution of experimental K -shell fluorescence yields $[\omega_K / (1 - \omega_K)]^{1/4}$ as a function of atomic number. The curve is the fitting according to Eq. (9). (b) Evolution of the normalized experimental K -shell fluorescence yields as a function of atomic number. The fits are also represented by solid lines according to Eq. (13).

where $f(Z)$ is

$$f(Z) = -0.79622 + 0.13934Z - 0.0046Z^2 + 6.41077 \times 10^{-5}Z^3. \quad (11)$$

The experimental data $(\frac{\omega_{K-\text{expt.}}}{1 - \omega_{K-\text{expt.}}})^{1/4}$ are presented in Fig. 4(a) as a function of the atomic number Z . The same figure shows the fitting results according to Eq. (9) (full lines).

For the semiempirical formula, the same published experimental data used for the calculation of empirical K -shell fluorescence yields were compared with the K -shell fluorescence yields of Krause [24] and the ratio $R = \omega_{K-\text{expt.}} / \omega_{K-\text{Krause}}$ was plotted against the atomic number Z . Then, the set of points (R, Z) was interpolated by a simple third-degree polynomial and consequently the semiempirical K -shell fluorescence yields were deduced as follows:

$$\omega_{K-S-\text{emp}} = \omega_{K-\text{Krause}} R, \quad (12)$$

where

$$R = -2.11954 + 0.3559Z - 0.01342Z^2 + 1.67184 \times 10^{-4}Z^3. \quad (13)$$

The fitting results are shown in Fig. 4(b).

B. $K\beta/K\alpha$ intensity ratio

The database used in this present work relies on different compilations which are available in the literature. For the calculation of K x-ray intensity ratios of elements, the empirical formula

$$\left\{ \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{expt.}} \left/ \left[1 - \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{expt.}} \right] \right\}^{1/4} = \sum_i A_i Z^i \quad (14)$$

was used where $\left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{expt.}}$ were the existing experimental intensity ratio values. The tendency of $\left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)$ with the atomic number Z is written by the following third-order polynomial:

$$\left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)^{1/4} = \sum_{n=0}^3 b_n Z^n. \quad (15)$$

Using this formula, the K x-ray intensity ratio can be expressed as

$$\frac{K\beta}{K\alpha} = \left\{ \frac{[g(Z)]^4}{[1 + g(Z)]^4} \right\}, \quad (16)$$

where $g(Z)$ is

$$g(Z) = 1.62337 - 0.12744Z + 0.00532Z^2 - 7.26344 \times 10^{-5}Z^3. \quad (17)$$

The fitting results are presented in Fig. 5(a) with full lines defined by Eq. (15). The dots are the experimental data.

Finally, for the determination of the semiempirical K x-ray intensity ratio formula, we calculate the semiempirical intensity ratio by means of defining the normalized experimental K x-ray intensity ratios as

$$S = \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{expt.}} \left/ \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{Scofield}} \right. \quad (18)$$

The theoretical K x-ray intensity ratio was calculated by Scofield using the Hartree-Slater theory [25]. Afterwards, the normalized parameter S was plotted as a function of atomic number Z and the interpolation expression of the S parameter was obtained as follows:

$$S = 5.14073 - 0.47052Z + 0.01823Z^2 - 2.34525Z^3. \quad (19)$$

The fitting results are shown in Fig. 5(b).

As a consequence of these expressions, the semiempirical K x-ray intensity ratio can be deduced by the following:

$$\left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{S\text{-expt.}} = \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{Scofield}} S. \quad (20)$$

An eye should be kept on these proposed semiempirical and empirical formulas and their associated expressions as they are valid only within the region of $3d$ transition elements. On the contrary, these expressions will give erroneous values.

The deviation of the calculated empirical and semiempirical ω_K and $K\beta/K\alpha$ values of $3d$ transition elements from the corresponding experimental values is expressed in terms of the *root-mean-square error* (ε_{RMS}). It is calculated for each

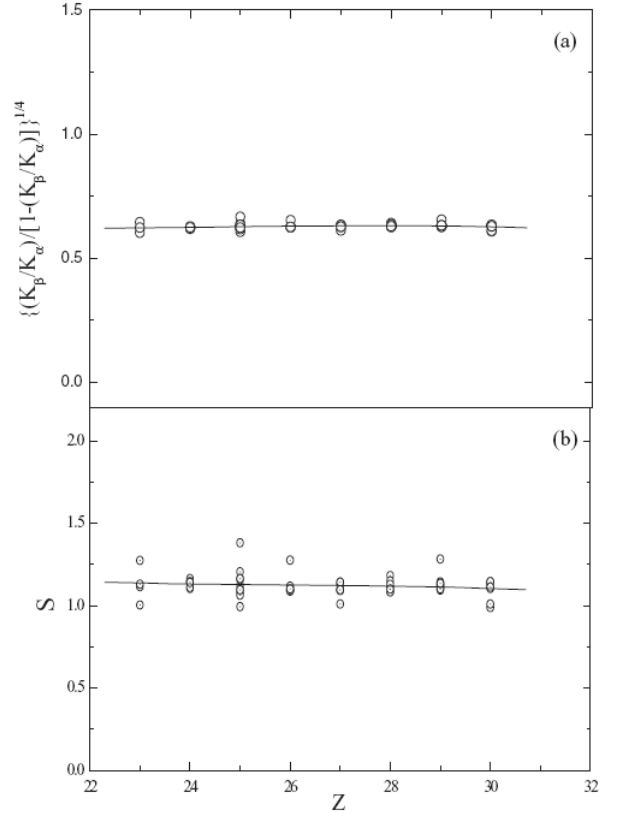


FIG. 5. (a) Distribution of experimental $\left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)$ intensity ratio $\left\{ \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right) / \left[1 - \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right) \right] \right\}^{1/4}$ as a function of atomic number. The curve is the fitting according to Eq. (15). (b) A plot of $\left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{expt.}} / \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{Scofield}}$ as a function of atomic number. The dots are $\left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{expt.}} / \left(\frac{K\beta}{K\alpha} \right)_{\text{Scofield}}$ and the curve is the fitting S according to Eq. (19).

of the formulas (9), (12), (15), and (20) using the following equation:

$$\varepsilon_{RMS} = \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} \left[\frac{\chi_j(\text{expt.}) - \chi_j(\text{calc.})}{\chi_j(\text{calc.})} \right]^2 \right\}^{1/2}, \quad (21)$$

where N is the number of the experimental data, and $\chi(\text{expt.})$ is the experimental ω_K for the K -shell fluorescence yields and the experimental $K\beta/K\alpha$ for the intensity ratio. And finally, $\chi(\text{calc.})$ is the calculated ω_K for the K -shell fluorescence yields and the calculated $K\beta/K\alpha$ for the intensity ratio.

The calculated empirical and semiempirical ω_K and $K\beta/K\alpha$ values of $3d$ transition elements have been put in Table III with the interpolation errors. In this table, calculated empirical and semiempirical K -shell fluorescence yield values were used for the semiempirical calculation of cross-section values. Afterwards, cross-section and K x-ray intensity ratio values for pure elements were checked against the main components of alloys which were in different specimen compositions.

TABLE III. Calculated empirical and semiempirical ω_K and $K\beta/K\alpha$ values of 3d transition elements with the interpolation errors (ε_{RMS}).

Z	ω_K				$K\beta/K\alpha$			
	Empirical	(ε_{RMS})	Semiempirical	(ε_{RMS})	Empirical	(ε_{RMS})	Semiempirical	(ε_{RMS})
23	0.245	0.099	0.243	0.101	0.1307	0.085	0.1287	0.088
24	0.275	0.115	0.276	0.116	0.1324	0.020	0.1276	0.030
25	0.305	0.087	0.308	0.086	0.1342	0.085	0.1322	0.090
26	0.336	0.076	0.340	0.076	0.1358	0.059	0.1339	0.062
27	0.369	0.109	0.372	0.110	0.1369	0.043	0.1352	0.038
28	0.403	0.098	0.403	0.098	0.1371	0.026	0.1362	0.027
29	0.438	0.071	0.437	0.071	0.1362	0.044	0.1346	0.049
30	0.474	0.047	0.471	0.047	0.1338	0.052	0.1365	0.057

C. Evaluation of calculation procedure

To check our calculation procedure graphically, Fig. 6(a) shows the evolution of our results (empirical and semiempirical K -shell fluorescence yields ω_K) together those of Krause [24]. Also the results of our empirical and semiempirical intensity ratio $K\beta/K\alpha$ are presented in Fig. 6(b) together with the theoretical values reported by Scofield [25]. It is clear from Fig. 6(a) that our empirical and semiempirical K -shell fluorescence yields give very good agreement with

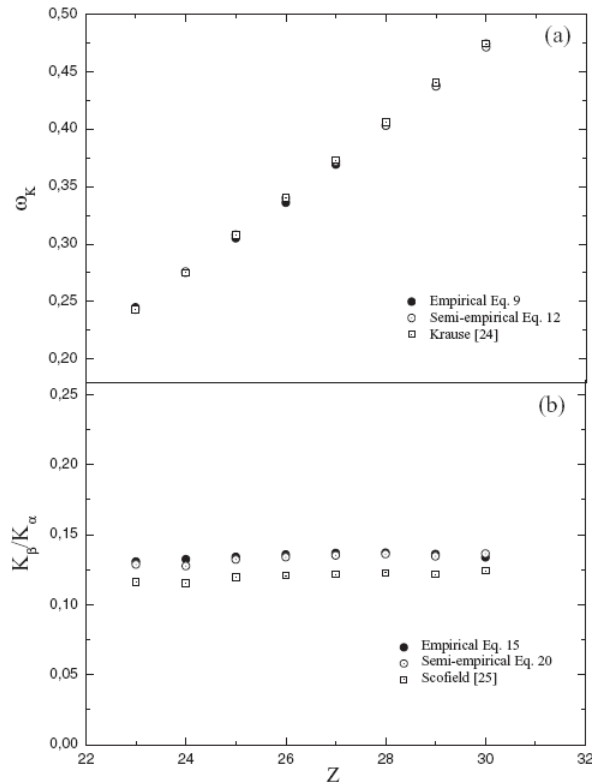


FIG. 6. (a) Empirical and semiempirical K -shell fluorescence yields ω_K from this work compared to those of Krause [24] as a function of the atomic number Z . (b) Empirical and semiempirical intensity ratio ($\frac{K\beta}{K\alpha}$) from this work compared to those of Scofield [25] as a function of the atomic number Z .

Krause's values [24] for the range of elements $23 \leq Z \leq 30$ and the deviations are $<1.19\%$ for the empirical calculation, and $<0.74\%$ for the semiempirical calculation (the deviation between our values and the other calculation were calculated using the equation $D(\%) = |(\omega - \omega_{emp}) / \omega_{emp}| \times 100$). For our intensity ratio $K\beta/K\alpha$ calculation, we found that our results are less satisfactory and the values of Scofield [25] are less than our calculation. We believe that this disagreement is due to the different effective weighting in the two approaches in which the spread of the experimental data is expected to be the main reason. In fact, the calculation of the semiempirical values is based on both the theoretical and the experimental values via the fitting of the S parameter, while for the empirical calculation only the experimental data are used, and on the other hand the theoretical calculation of Scofield is based on the Hartree-Slater theory. The deviation between our calculation and the theoretical values of Scofield [25] vary in the range of 7.25%–12.91% for the empirical intensity ratio and 9.08%–10.06% for the semiempirical calculation.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Most of the works were concerned with the effect of alloying on the changes in x-ray fluorescence parameters (K -shell fluorescence yields, K x-ray intensity ratios, etc.) or valence electronic structure of elements in different alloy

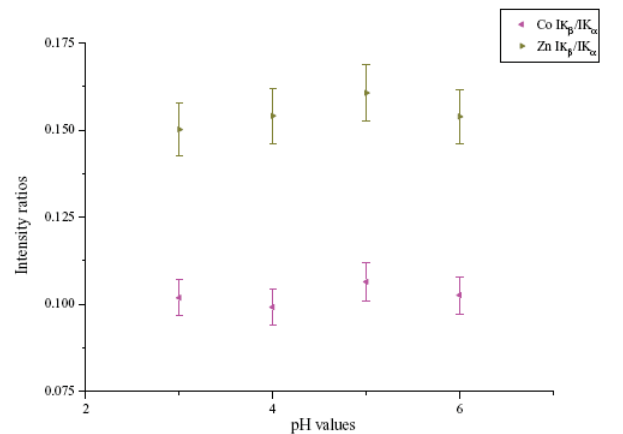


FIG. 7. (Color online) The changes in the $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio of Co and Zn.

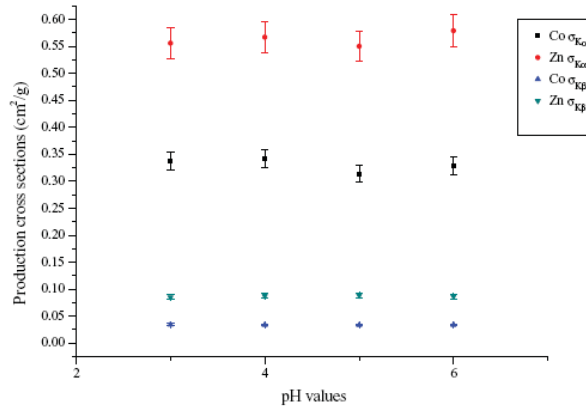


FIG. 8. (Color online) The changes in the $\sigma_{K\alpha}$ and $\sigma_{K\beta}$ values of Co and Zn.

compositions. In those studies, the alloy compositions were changed step by step and the effect of alloying was explained by means of the changes in the valence electronic structure or x-ray fluorescence parameters. But in this study the effect of pH has been investigated both on the composition of the specimen and the x-ray fluorescence parameters.

The increment of pH values, as can be seen from Table II, changes the composition of films because of the hydrogen evolution and hydrogen adsorption. During the formation of films, metallic ions are moved from anode to cathode with hydrogen and this process changes the acidity of the surroundings and the hydrogen amount. Besides, pH values change the reduction redox potential and provide metal ions for bonding to substrate material at lower potential. The other way to explain the alteration of alloy composition according to different pH values is the cathode current efficiency. The decrement of pH values (or it can be an increment of pH values for some films) reduce the cathode current efficiency and this fact causes different alloy compositions. In particular, the relationship between cathode current efficiency and pH values is the main factor for Zn alloys with Fe-like atoms.

Table II shows the dependence of Co and Zn concentrations in the films on the pH value of the electrolyte. Co concentration in the alloys increased with increasing bath pH between pH values 3 and 5, but further increasing in the bath pH caused a decrease. Since pH values change the concentration of alloys, outer shell electrons will be affected and the valence state electron distribution will change. Due to the alteration of outer shell electron distribution, K x-ray fluorescence parameters will be different in various pH values as can be seen in Figs. 7 and 8. In Fig. 8, the changes in the $\sigma_{K\alpha}$ values of Co and Zn in different pH values have been demonstrated but these values become different within experimental error limits.

The measured $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratios, and the $K\alpha$ and $K\beta$ x-ray-production cross sections of Co and Zn elements in various alloy compositions of $Zn_{1-x}Co_x$ alloys are presented in Tables IV and V. Also, these parameters have been calculated empirically and semiempirically for pure 3d transition elements (Table III) but two different semiempirical values have been obtained in the calculation of cross-section values. The values of Co and Zn have been used to compare them in various $Zn_{1-x}Co_x$ alloys for interpreting the effect of alloying. According to our measurements, the $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio and the $K\alpha$, $K\beta$ x-ray-production cross-section values for Co and Zn in various alloy compositions are very different from the calculated empirical and semiempirical pure element values; these differences can be explained by the effect of alloying.

It is known that two or more transition metals come together to form an alloy and transition metals come together with metallic bonding. In a metallic bond, valence electrons or outer shell electrons are free to move throughout the metal or alloy. Thus, the outer shells will be more affected states than the inner shells and this fact can be seen from our measurements. If one looks through Table IV, it can be seen that the observed changes of $K\beta$ x-ray-production cross sections are more significant than $K\alpha$ x-ray, and $K\alpha$ x-ray-production cross sections are unchanged within experimental error limits. This can be explained by two reasons. First is the effective charge which is felt by the electrons and the second is open shells. The valence electronic distribution of 3d transition metals are

TABLE IV. The experimental $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta}$ production cross sections of Co and Zn in the pure metals and in the different alloy compositions.

Sample	pH values	Constitution element	$\sigma_{K\alpha}$ (cm ² /g)			$\sigma_{K\beta}$ (cm ² /g)		
			Present work	Calculated		Present work	Calculated	
				Semiempirical ^a	Semiempirical ^b		Semiempirical ^a	Semiempirical ^b
Co	—	Co	0.325 ± 0.016	0.329	0.332	0.0400 ± 0.0020	0.0398	0.0402
Zn	—	Zn	0.600 ± 0.031	0.585	0.582	0.0720 ± 0.0036	0.0724	0.0719
14B	3	Co	0.337 ± 0.017	—	—	0.0343 ± 0.0017	—	—
Zn _{0.978} Co _{0.022}	—	Zn	0.566 ± 0.028	—	—	0.0851 ± 0.0043	—	—
13B	4	Co	0.342 ± 0.017	—	—	0.0339 ± 0.0017	—	—
Zn _{0.957} Co _{0.043}	—	Zn	0.567 ± 0.028	—	—	0.0874 ± 0.0044	—	—
7B	5	Co	0.314 ± 0.016	—	—	0.0334 ± 0.0017	—	—
Zn _{0.953} Co _{0.0468}	—	Zn	0.550 ± 0.028	—	—	0.0884 ± 0.0045	—	—
12B	6	Co	0.328 ± 0.016	—	—	0.0336 ± 0.0017	—	—
Zn _{0.96} Co _{0.04}	—	Zn	0.579 ± 0.029	—	—	0.0866 ± 0.0044	—	—

^aCalculated by Eq. (7) for calculated empirical ω_K value.

^bCalculated by Eq. (7) for calculated semiempirical ω_K value.

TABLE V. The experimental $K\beta/K\alpha$ intensity ratios of Co and Zn in the pure metals and in the different alloy compositions.

Sample	pH values	Constitution element	Present work	$K\beta/K\alpha$ intensity ratios			Electronic configuration	Coulomb gauge	Babushkin gauge
				Calculated		Theoretical [27]			
				Emperical	Semiempirical				
Co	—	Co	0.1230 ± 0.0062	0.1369	0.1352	—	$3d^8 4s^1$	0.1326	0.1340
							$3d^9$	0.1304	0.1318
							$3d^8 4s^2$	0.1361	0.1374
Zn	—	Zn	0.1200 ± 0.0061	0.1338	0.1365	0.1410	—	—	—
14B	3	Co	0.1019 ± 0.0051	—	—	—	—	—	—
$Zn_{0.978}Co_{0.022}$		Zn	0.1502 ± 0.0076	—	—	—	—	—	—
13B	4	Co	0.0992 ± 0.0050	—	—	—	—	—	—
$Zn_{0.957}Co_{0.043}$		Zn	0.1541 ± 0.0078	—	—	—	—	—	—
7B	5	Co	0.1065 ± 0.0054	—	—	—	—	—	—
$Zn_{0.953}Co_{0.0468}$		Zn	0.1607 ± 0.0081	—	—	—	—	—	—
12B	6	Co	0.1026 ± 0.0052	—	—	—	—	—	—
$Zn_{0.96}Co_{0.04}$		Zn	0.1539 ± 0.0078	—	—	—	—	—	—

composed of $3d4s$ levels. Under these levels, closed shells are formed and these inner shells feel more effective nuclear charge than outer shells. Additionally, inner shell electrons are bound more tightly than outer shells since the outer shell constitutes an open shell which is more affected by the alloying effect. The obtained $K\beta$ x-ray-production cross-section values for Co element in different alloy compositions are lower than that of two calculated semiempirical pure metal values. The changes lie between 13% and 16%. For Zn element, the changes lie between 17% and 22% and $K\beta$ x-ray-production cross-section values are higher than that of pure element values. These changes can be explained by two mechanisms. The first mechanism is the transfer of outer shell electrons from atoms of one element to atoms of the other element and the second is the rearrangement of electrons between $3d$ and ($4s$, $4p$) states of each atom in an alloy system. It can be concluded from our results that the rearrangement mechanism cannot explain the observed changes of $K\beta$ x-ray-production cross-section values, since the rearrangement process does not cause a big change for these parameters and these changes are negligible within the experimental error limits. Thus, to faithfully explain the changes of the $K\beta$ x-ray-production cross sections of Co and Zn in different alloy compositions, the charge transfer mechanism has to be assumed.

In the case of charge transfer mechanism, the changes should be in opposite directions. The charge transfer mechanism from one element to the other can be explained by electronegativity values of Co and Zn (Table VI). Elemental Co has a bigger electronegativity value than elemental Zn and charge transfer should occur from Zn to Co. During the charge

transfer from Zn to Co, the screening effect on the outer shell electrons will increase and the binding energy of the outer shell of Co will decrease. Decreasing of the binding energy of the outer shell electrons causes a decrement of K x-ray emission probability but the opposite effect will be observed for Zn for which the electrons are removed from it because of the lower electronegativity value.

Similar results can be observed for $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio values. For Co, the measured experimental values are lower than the calculated empirical and semiempirical values and these changes are between 21% and 27%. On the contrary, for Zn element, $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio values are higher than that of the calculated pure element value and these changes are between 10% and 20%. Also the changes in $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio values can be explained by the charge transfer mechanism from Zn to Co but the changes are not parallel to the changes of Co or Zn concentrations in some alloy compositions. On the contrary, $K\beta$ x-ray-production

TABLE VI. Electronegativity values of Co and Zn.

Element	Z	Electronegativity (Pauling scale)
Co	27	1.88
Zn	30	1.65

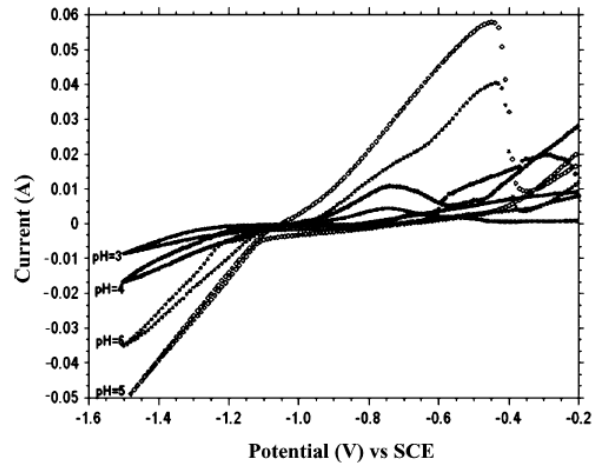


FIG. 9. Cyclic voltammograms for different pH values.

TABLE VII. Uncertainties in the quantities used to determine the parameters.

Quality	Nature of uncertainty	Uncertainty (%)
$N(K_i)$ ($i = \alpha, \beta, KLM, KMM$)	Counting statistic	≤ 3
$I_0 G \epsilon_{K_i}$	Errors in different parameters used to evaluate factor	≤ 2
β	Error in the absorption coefficients at incident and emitted photon energies	≤ 3
t	Nonuniform thickness	≤ 2

cross-section values decrease vs the increment of Co concentration or increase vs the decrement of Zn concentration. There is an inverse ratio between the concentration of elements and $K\beta$ x-ray-production cross-section values. It can be seen in Table V that the increasing of pH values causes the increment of Co concentration except for 12B alloy. This alteration gives rise to a decrement of $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio compared to 14B alloy owing to the transfer of outer shell electrons from Zn to Co. For 7B alloy with a pH value of 5, Co concentration increases and this should cause a decrement of $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio with respect to 13B alloy, but it could not be observed in our measurements. The more the pH value of the alloy increases the less Co concentration we have for the 12B alloy system and Co concentration is less than the 7B alloy in the 12B alloy. Increased pH of the electrolyte (pH = 6) decreased the contents of Co in the deposits by the decrease of polarization, indicating that the deposition mechanism was governed by a normal deposition. Normal deposition describes that the reduction of polarization decreases the content of less noble metal in the deposits. In Fig. 9 it can be seen from the cyclic voltammetry curves that the increase of the electrolyte pH caused a decrease of the dissolution peak (A) except for pH = 6. This peak corresponds to the preferential dissolution of zinc, so the decrease of dissolution peaks can be related to the composition of the dissolved deposit. It can be considered that an increase in the bath pH causes a decrease in the rate of zinc deposition except pH = 4, causing the observed decrease in size of the dissolution peaks. Brenner [26] classified the electrodeposition of ZnCo alloys as anomalous. Codeposition of Zn and Co is, however, not always anomalous since at low current densities, it is possible to obtain normal deposition, where Co deposits preferentially to Zn.

A decrement of Co concentration should cause an increase of $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio value versus 12B alloy but on the contrary, the inverse effects have been fixed. The reason for this is that the decreasing of the $K\alpha$ and $K\beta$ values are in the same direction and so $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio values show reverse treatment against the decrement or increment of Co concentration.

The uncertainties in the measurements are estimated to be $<6\%$ and are found due to propagating the errors in various parameters used for determination of x-ray parameters. The uncertainties in these parameters are listed in Table VII.

To acquire more absolute results about alloying effects on the K x-ray fluorescence parameters, we plan to extend our measurements for various alloys.

V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this paper, it is shown that pH values change the concentration of alloy compositions and this behavior causes an alloying effect. The effect of alloying can be seen by the changes of the K x-ray fluorescence parameters. To explain the effect of alloying, $K\alpha$, $K\beta$ x-ray-production cross-section values and $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio values were calculated empirically and semiempirically for pure elements. The comparison of measurements according to the calculated pure element value showed that outer shells were more affected than the inner shells, and the changes in the parameters could be explained by transfer of 3d electrons or outer shell electrons from Zn to Co since the rearrangement process did not cause a big change which is negligible within experimental error limits for these parameters.

The charge transfer mechanism was explained by the electronegativity differences between Zn and Co elements. Elemental Co has a bigger electronegativity value than Zn and the transfer of valence state electrons should go from Zn to Co. In this case, the screening effect in elemental Co will be bigger than that of Zn. The increase of screening will cause a decrease of binding energy of outer shells and thus $K\beta$ x-ray-production cross-section values will decrease for Co but will increase for Zn. A similar explanation can be made for $K\beta/K\alpha$ x-ray intensity ratio values except for elemental Co in 7B and 12B alloys, for which adverse effects have been observed vs our explanations. This fact is the result of the decrement of $K\alpha$ and $K\beta$ values in the same direction.

- | | |
|---|---|
| <p>[1] T. Tsuru, S. Kobayashi, T. Akiyama, H. Fukushima, S. K. Gogia, and R. Kammel, <i>J. Appl. Electrochem.</i> 27, 209 (1997).</p> <p>[2] I. H. Karahan, <i>Optoelectron. Adv. Mater., Rapid Commun.</i> 2, 828 (2008).</p> <p>[3] S. Raj, H. C. Padhi, M. Polasik, F. Pawlowski, and D. K. Basa, <i>Phys. Rev. B</i> 63, 073109 (2001).</p> <p>[4] S. Raj, H. C. Padhi, M. Polasik, F. Pawlowski, and D. K. Basa, <i>Solid State Commun.</i> 116, 563 (2000).</p> | <p>[5] F. Pawlowski, M. Polasik, S. Raj, H. C. Padhi, and D. K. Basa, <i>Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B</i> 195, 367 (2002).</p> <p>[6] S. Raj, H. C. Padhi, and M. Polasik, <i>Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B</i> 155, 143 (1999).</p> <p>[7] Y. Kalayci, Y. Agus, S. Ozgur, N. Efe, A. Zararsiz, P. Arikan, and R. H. Mutlu, <i>Spectrochim. Acta, Part B</i> 60, 277 (2005).</p> <p>[8] E. Buyukkasap, <i>Spectrochim. Acta, Part B</i> 53, 499 (1998).</p> |
|---|---|

- [9] H. Piao, N. S. McIntyre, G. Beamson, M.-L. Abel, and J. F. Watts, *J. Electron Spectrosc.* **125**, 35 (2002).
- [10] R. J. Cole, N. J. Brooks, and P. Weightman, *Phys. Rev. B* **56**, 12178 (1997).
- [11] T. K. Sham, A. Hiraya, and M. Watanabe, *Phys. Rev. B* **55**, 7585 (1997).
- [12] F. Bloch and P. A. Ross, *Phys. Rev.* **47**, 884 (1935).
- [13] F. Bloch, *Phys. Rev.* **48**, 187 (1935).
- [14] A. Mühleisen, M. Budnar, and J.-Cl. Dousse, *Phys. Rev. A* **54**, 3852 (1996).
- [15] M. J. Berger and J. H. Hubbell, XCOM: Photon cross sections on a personnel computer (version 1.2), NBSIR85-3597, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, USA. For version 3.1, 1999, see [<http://physics.nist.gov/>].
- [16] H. Scofield, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-51326 (1973), .
- [17] N. Broll, *X-Ray Spectrom.* **15**, 271 (1986).
- [18] M. Has, *Ann. Phys.* **5**, 16 473 (1932).
- [19] E. Arends, *Ann. Phys.* **22**, 281 (1935).
- [20] P. R. Gray, *Phys. Rev.* **101**, 1306 (1956).
- [21] E. H. S. Burhop and J. Phys, *Radium* **16**, 625 (1955).
- [22] V. O. Kostroun, M. H. Chen, and B. Crasemann, *Phys. Rev. A* **4**, 429 (1971).
- [23] A. Kahoul, A. Abassi, B. Deghfel, and M. Nekkab, *Radiat. Phys. Chem.* **80**, 369 (2011).
- [24] M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979).
- [25] J. H. Scofield, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 121 (1974).
- [26] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys* (Academic Press, New York, 1963), Vol. II.
- [27] J. H. Scofield, *Phys. Rev. A* **9**, 1041 (1973).
- [28] M. Polasik, *Phys. Rev. A* **58**, 1840 (1998).

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Giresun ilinin Espiye ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Espiye Şehit Hüseyin Tahmaz İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini Giresun Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünü kazandı ve 2007 yılında birincilikle mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve TÜBİTAK 2210 numaralı Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı'nı kazandı. 2009 yılının şubat ayında Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Aynı yıl doktora öğrenimine başlamış ve TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Doktora Burs programını kazanmıştır. SCI kapsamında yer alan uluslar arası dergilerde 15 makalesi mevcuttur. Ayrıca uluslar arası sempozyumlarda sunulmuş 3 adet bildirisi bulunmaktadır.

Evli ve bir kız çocuk annesi olan Nuray KÜP AYLIKCI iyi derecede İngilizce bilmektedir.