

**T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Pr-Tl-Se ÜÇLÜ SİSTEMİNDE Pr₂Se₃-Tl₂Se İÇ KESİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Ayten ÇOBAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ADİYAMAN

2011

Her hakkı saklıdır

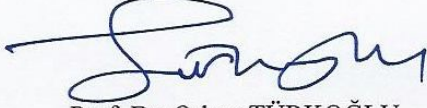
TEZ ONAYI

Ayten ÇOBAN tarafından hazırlanan "Pr-Tl-Se ÜÇLÜ SİSTEMİNDE Pr₂Se₃-Tl₂Se İÇ KESİĞİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda 03.01.2011'de **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ceyran VELİYEV

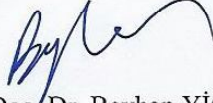


Jüri Üyeleri :




Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ERCİYES ÜNİVERSİTESİ, KİMYA



Yrd. Doç. Dr. Beyhan YİĞİT

ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ, KİMYA



Yrd. Doç. Dr. Ceyran VELİYEV

ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ, KİMYA

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. H. Vedia TOKER

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Pr-Tl-Se ÜÇLÜ SİSTEMİNDE Pr₂Se₃-Tl₂Se İÇ KESİĞİNİN İNCELENMESİ

Ayten ÇOBAN

Adıyaman Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ceyran VELİYEV

Yarı iletken sistemlerin günümüzde teknolojik uygulama imkânları geniş olduğundan dolayı önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Literatürden farklı sentezlenen yeni yarı iletken malzemelerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu büyük önem taşımaktadır. Bu karakterizasyonlar, uygulama öncesi malzeme hakkında ön bilgi vermektedir. Pr ve Tl kalkojenitleri perspektifli malzemeler olup yarı iletken özelliğe sahiptirler. Üretilen kalkojenitlerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyon sonuçlarına göre sanayide hangi alanda kullanılmaya daha uygun olduğu tespit edilmeye çalışılacaktır. Bu çalışma; Pr₂Se₃-Tl₂Se sistemini fiziksel-kimyasal analizler (XRD, DTA, mikro yapı ve mikro sertlik özellikleri (MYA ve MSA), yoğunluk tayini, kimyasal özellikler v.b analizler ile) yardımıyla denge diyagramının oluşturulması, yeni yarı iletken fazlarını ve katı çözümleri tespit etmeyi ve bileşiklerin kararlılığını tespit etmeyi, katkı konsantrasyonu, eğer varsa kristal geçişlerini, sertliğini, yoğunluğunu ve bazı kimyasal özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Bunların magnetik malzeme olduğu saptanmıştır. Sistemde üçlü bileşik vardır. Bu bileşiğin erimesi ilk defa öğrenilmiştir. PrTlSe₂ bileşiği 1390°C’de kongruent erir. Pr₂Se₃-Tl₂Se bu Pr-Tl-Se üçlü sistemin ikiliye özdeş (quasi-binary) kesimi olup ötektik türüdür. Sistemde Tl₂Se bileşiği esnasında oda sıcaklığında %3 mol Pr₂Se₃ çözüldüğü tespit edilmiştir. Pr₂Se₃ esnasında ise katı çözümleri alanı pratik olarak halen saptanmamıştır.

2011, 124

Anahtar Kelimeler: Kalkojenitler, faz diyagramı, talyum, yarı iletken malzemeler.

ABSTRACT

Ms Thesis

THE INVESTIGATION OF THE Pr_2Se_3 - Tl_2Se JOIN IS INTERNAL SECTION OF THE Pr-Tl-Se TERNARY SYSTEM

Ayten ÇOBAN

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ceyran VELİYEV

With extensive possible technological applications, semiconductor systems have become an important field of study today. Physical and chemical characterization of new semiconductor materials synthesized differently from the literature plays a significant role. Such characterizations provide preliminary information about the prior material to application. Pr and Tl chalcogenides are perspective materials, with semiconductor quality. The present study aims to establish the phase diagram of the Pr_2Se_3 - Tl_2Se system using physical-chemical analyses (XRD, DTA, microstructure and microhardness properties (MSA and MHA), density determination, chemical properties etc. analyses); to identify new semiconductor phases, in the solid solution field, and stability of compounds; and to explore doping concentration, crystal transition, if any, its hardness, density, and certain chemical properties. This project will also attempt to determine the particular appropriate in the industrial sectors for the using of the produced chalcogenides in accordance with the results of their physical and chemical characterization. The system contains a ternary compound. This melting behavior has been studied for the first time. The compound PrTlSe_2 melts congruently at 1390°C ; respectively. The Pr_2Se_3 - Tl_2Se join is a quasi-binary internal section of the Pr-Tl-Se ternary system is a eutectic type. At room temperature, the Tl_2Se -based solid solution extends to 3.0 mol % Pr_2Se_3 ; the Pr_2Se_3 solubility practically has not been investigated yet.

2011, 124

Key Words: Chalcogenide, phase diagram, thallium, semiconductor materials.

TEŞEKKÜR

Projenin bütün sentez reaksiyonları ve karakterizasyonlara yönelik ölçümlerin tamamı Adıyaman Üniversitesi'nde bulunan grubumuza ait olan Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi, fiziksel-kimyasal analizin kompleks yöntemi ile ilgili olan ölçümler ise İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarları'nda gerçekleştirildi.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Ceyran VELİYEV'e, Kimya Bölüm Başkanı Doç. Dr. Murat KOCA'ya, aynı zamanda saygıdeğer bölüm hocalarıma en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FEFBAP2009-12 nolu projesi olarak desteklenmiştir. Verdiği destekten dolayı ADYÜBAP'a teşekkür ederiz.

Çalışmam sırasında destek ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan aileme ve bu süre zarfında fikirlerinden yararlandığım değerli arkadaşım Şadiye DEMİR'E teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	1
1.2 Kaynak Özetleri.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Selenyum.....	5
2.1.1 Bulunuşu ve elde edilişi.....	5
2.1.2 Özellikleri.....	5
2.1.3 Kullanıldığı yerler.....	8
2.2 Talyum.....	9
2.2.1 Bulunuşu ve elde edilişi.....	9
2.2.2 Özellikleri.....	9
2.2.2.1 Fiziksel özellikleri.....	10
2.2.2.2 Kimyasal özellikleri.....	10
2.2.2.3 Reaksiyonları.....	11
2.2.3 Talyumun kullanım alanları.....	13
2.3 Praseodim.....	14
2.3.1 Bulunuş ve elde edilişi.....	14
2.3.2 Özellikleri.....	15
2.3.2.1 Kimyasal özellikler.....	15
2.3.2.2 Fiziksel özellikler.....	17
2.4 Pr-Se Sistemi.....	19
2.5 Pr-Tl Sistemi.....	28
2.6 Tl-Se Sistemi.....	31
2.7 PrSe-TlSe Sistemi.....	38
2.8 Pr ₂ Se ₃ -Tl ₂ Se ₃ Sistemi.....	40

2.9 Ln-TI-X (X=S, Se, Te) Sistemleri.....	41
2.10 Tl_2S_3 - Pr_2S_3 Sistemi.....	47
2.11 Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3 Sistemi.....	48
2.12 Pr-TI-Se Üçlü Sistem Hakkında.....	50
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	52
3.1 Materyal.....	52
3.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler.....	52
3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	52
3.2 Oksi-Gaz Kaynağı.....	54
3.2.1 Oksijen tüpleri.....	54
3.2.2 Basınç düşürücüler.....	55
3.2.3 Kaynak üfleci.....	55
3.2.4 Kaynak gözlüğü.....	56
3.2.5 Valfler.....	57
3.2.6 Hortumlar.....	57
3.3 Malzeme Hazırlama Tekniği.....	58
3.3.1 Numune hazırlanması ve malzeme sentezi.....	59
3.4 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	60
3.5 Yüksek Sıcaklık-Diferansiyel Termal Analiz (HDTA).....	63
3.6 X-Işını Toz Difraksiyon Yöntemi (XRD).....	64
3.7 X-Işını Jeneratörü, X-Işını Tüpü ve Monokromatör.....	68
3.8 Gonyometre.....	69
3.9 Sistem Kontrolü ve Bilgi İşlem Ünitesi.....	70
3.10 Mikroyapı Analizi (MYA).....	70
3.10.1 Zımparalama işlemi sarf malzemeleri.....	72
3.10.2 İnce zımparalama işlemi için sarf malzemeleri.....	74
3.10.3 Elmas ile parlatma işlemi.....	75
3.11 Mikrosertlik Analizi.....	76
3.11.1 Mikrosertlik deneyi.....	78
3.11.2 Aşınma deneyleri.....	78
3.12 Yoğunluk Analizi.....	79
4. BULGULAR.....	80

4.1 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların Sentezi ve Deney Kısmı.....	80
4.2 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımlarının DTA Bulguları.....	81
4.3 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların X-Işınları Toz Difraksiyon Bulguları.	87
4.4 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların Mikroyapı Analiz Bulguları.....	91
4.5 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların Mikrosertlik Analiz Bulguları.....	93
4.6 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların Yoğunluk Ölçüm Bulguları.....	93
5. TARTIşMA VE SONUÇ.....	94
KAYNAKLAR.....	97
EKLER.....	108
EK 1 Elementlerin ve Bileşiklerin Atom-Molekül Ağırlıkları.....	109
EK 2 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sisteminin Başlangıç Bileşiklerinin Mol Yüzdesi.....	110
EK 3 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sisteminde Farklı Konsantrasyon Aralığında Başlangıç Bileşiklerin Yapısındaki Elementlerin Miktarının Hesaplanması.....	111
EK 4 Pr₂Se₃-Tl₂Se Binar Bileşenlerinin Sentezi.....	115
EK 5 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sisteminde Farklı Konsantrasyon Aralığında Bulunan Maddelerin Yapısındaki Elementlerin Yüzdelerinin Hesaplanması...	119
EK 6 Bileşiklerin Yapısındaki Elementlerin Atom Halinde Yüzdeleri.....	123
ÖZGEÇMİş.....	124

SİMGELER ve KISALTMALAR

Pr	Praseodim
Tl	Talyum
Se	Selenyum
H	Hidrojen
I	İyot
Cl	Klor
O	Oksijen
F	Flor
Br	Brom
Ca	Kalsiyum
Te	Tellür
S	Kükürt
In	İndiyum
Ge	Germanyum
Xe	Ksenon
Sm	Samaryum
Tb	Terbiyum
Dy	Disprosiyum
Ho	Holmiyum
Er	Erbiyum
Tm	Tulyum
Cr	Krom
Fe	Demir
B	Bor
Th	Toryum
Cu	Bakır
I	Işık demeti şiddeti
H _μ	Mikrosertlik
θ	Yansıma Açısı
d	Düzlemler Arası Uzaklık

a, b, c	Birim hücre sabitleri
K	Kelvin
ρ	Yoğunluk
ρ_{pik}	Piknometrik yoğunluk, g/cm ³
ρ_{rent}	Röntgenik yoğunluk, g/cm ³
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
hkl	Miller indisleri
Å	Angström (1Å= 10 ⁻¹ nm = 10 ⁻¹⁰ m)
P	Yük
α	Alfa parçacığı
β	Beta parçacığı
γ	Gama parçacığı
λ	Dalgaboyu
r	Atomlar arası uzaklık
s	Frekans faktörü
c	Elektromagnetik dalga yayılma hızı (ışık hızı)
t	Zaman
n, m	Küçük tam sayı değerli sabitler
β	Isıtma oranı
F(r)	Atomik kuvvet
V(r)	Potansiyel enerji
E _a	Yasak enerji aralığı
F(E)	Fermi faktörü
k	Boltzmann sabiti (1,38066 10 ⁻²³ J/K)
h	Planck sabiti
T	Mutlak sıcaklık
n(E)	Elektronlarla dolu durumların enerjisi
N(E)	Durum enerji yoğunluğu
λ	Isı iletkenlik katsayısı
α	Isı elektrik hareket gücü
σ	Elektriksel iletkenlik katsayısı
$\sigma_n (-)$	- Yüklü elektronların iletkenliği

$\sigma_p(+)$	+ Yüklü elektronların iletkenliği
μ_n	Elektronun mobiliteleri
μ_p	Boşlukların mobiliteleri
τ	Titreşim periyodu
z	Empedans
q	Elektrik yükü
S	Entropi
H	Entalpi
G	Gibbs serbest enerjisi
C_p	Isı kapasitesi
E_{exp}	Deneysel enerji
E_1	İletkenlik bandındaki enerji seviyesi
E_2	Valens bandındaki enerji seviyesi
E_v	Verici elektronların enerji seviyesinin valans bandından uzaklığı
E_a	Alıcı elektronların enerji seviyesinin iletkenlik bandından uzaklığı
ΔE	Enerji farkı
σ_v	Verici iletkenliği
σ_a	Alıcı iletkenliği
N^{+v}	Verici elektronların iyonize olan yoğunluğu
N^{-a}	Alıcı boşlukların elektronlarla dolma yoğunluğu
μ_a	Verici elektron mobilitesi
μ_v	Alıcı elektron mobilitesi
N_v	Vericilerin maksimum katkı yoğunluğu
N_a	Alıcıların maksimum katkı yoğunluğu
eV	Elektron volt, enerji birimi
ns	Nano saniye, $1 ns=10^{-9}s$
nm	Nano metre, $1nm=10^{-9}m$
ϵ, η	Modifikasyon sabiti
R	Röntgen
a, u	Keyfi birim
Bq	Becquerel

ED	Eşdeğer doz
exp	Exponansiyel
TLV	Eşik sınır değeri (Threshold Limit Value)
EPA	Çevre koruma ajansı (Environmental Protection Agency)
TL	Termolüminesans
TLD	Termolüminesans dozimetre
XRD	X-ışınları toz difraktometresi
LED	Işık yayan diyot (Light Emitting Diode)
OLED	Organik ışık yayan diyot
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
MSA	Mikrosertlik analizi
MYA	Mikroyapı analizi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Monokristal selenyum.....	8
Şekil 2.2 Monokristal talyum.....	12
Şekil 2.3 Monokristal praseodim	16
Şekil 2.4 Monokristal halinde praseodim selenit: a-Pr ₂ Se ₃ -eğri kenarlı kristal biçimi (x120); b-Pr ₃ Se ₇ -düzleşmiş kristaller (x18); c-PrSe _{1,9} -piramit büyüme (x60).....	20
Şekil 2.5 Pr-Se sisteminin faz diyagramı.....	23
Şekil 2.6 Pr-Se sisteminin faz diyagramı.....	26
Şekil 2.7 NaCl tipli bileşiklerin Pr-Se: Pr ₃ Se _{7±x} ; Pr ₄ Se _{7±x} (PrSe _{1,8-x}); Pr ₅ Se ₆ ; Pr _{3-x} Se ₄ fiziksel bilgileri.....	28
Şekil 2.8 Pr-TI sisteminin faz diyagramı (Rolla).....	29
Şekil 2.9 Pr-TI sisteminin faz diyagramı (Griffin).....	29
Şekil 2.10 Pr-TI sisteminin faz diyagramı (Delfino).....	30
Şekil 2.11 Pr-TI sisteminin faz diyagramı (Massalski).....	30
Şekil 2.12 TI-Se sisteminin faz diyagramı (Dzhafarov).....	33
Şekil 2.13 TI-Se sisteminin faz diyagramı (Massalski).....	36
Şekil 2.14 PrSe-TISe sisteminin faz diyagramı; a ve b TISE-PrSe sistem eriyiklerinin yapısının mikrosertliğe bağlılığı (YDTA (1), DTA (2)).....	38
Şekil 2.15 TISE-PrSe sisteminin katı alaşımlarının X-Işınları Toz Kırınım Deseni.	39
Şekil 2.16 Pr ₂ Se ₃ -Tl ₂ Se ₃ sisteminin faz diyagramı.....	40
Şekil 2.17 Tl ₂ S ₃ -Pr ₂ S ₃ sisteminin faz diyagramı.....	48
Şekil 2.18 Tl ₂ Te ₃ -Pr ₂ Te ₃ sisteminin faz diyagramı.....	49
Şekil 2.19 Pr-TI-Se sisteminde iki ve üç fazlı bölgelerin üçgen diyagram içinde şematik olarak gösterilmesi.....	51
Şekil 3.1 Protherm PTF 12/105/450 model dikey tüp fırın.....	53
Şekil 3.2 Vakum sisteminin şeması.....	53
Şekil 3.3 Metan ve Oksijen tüpü.....	54
Şekil 3.4 Manometre.....	55
Şekil 3.5 Üfleç.....	56
Şekil 3.6 Kaynak Gözlüğü.....	56
Şekil 3.7 Oksijen Hortumu.....	57
Şekil 3.8 Shimadzu DTG-60H model DTA cihazı	62

Şekil 3.9 DTA düzeneğinin şeması.....	63
Şekil 3.10 Isıtma sırasında elde edilen diferansiyel ısı analiz DTA eğrisi.....	63
Şekil 3.11 X-ışını tüpü.....	65
Şekil 3.12 a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi, b) Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterilmesi.....	66
Şekil 3.13 Bruker AXS D8 Advance model X-Işınları Toz Difraktometresi (XRD) cihazı.....	68
Şekil 3.14 X-ışını difraktometresi.....	69
Şekil 3.15 Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.....	71
Şekil 3.16 Kaba zımparalama işlemi sarf malzemeleri.....	73
Şekil 3.17 İnce zımparalama işlemi sarf malzemeleri.....	74
Şekil 3.18 İnce zımparalama işlemi sarf malzemeleri.....	75
Şekil 3.19 Duramin-1 Sertlik Ölçüm Cihazı.....	76
Şekil 3.20 Vickers izi.....	76
Şekil 3.21 Vickers izinin geometrisi.....	77
Şekil 3.22 Knoop izi.....	77
Şekil 3.23 Mikrosertlik ölçümünün yapıldığı yüzey.....	78
Şekil 3.24 Piknometre.....	79
Şekil 4.1 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri; 1- $\%90\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%10\text{Ti}_2\text{Se}$; 2- $\%80\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%20\text{Ti}_2\text{Se}$; 3- $\%70\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%30\text{Ti}_2\text{Se}$	83
Şekil 4.2 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri; 4- $\%60\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%40\text{Ti}_2\text{Se}$; 6- $\%50\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%50\text{Ti}_2\text{Se}$; 8- $\%40\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%60\text{Ti}_2\text{Se}$	84
Şekil 4.3 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri; 9- $\%33,3\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%66,6\text{Ti}_2\text{Se}$; 10- $\%30\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%70\text{Ti}_2\text{Se}$; 11- $\%25\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%75\text{Ti}_2\text{Se}$	85
Şekil 4.4 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri; 12- $\%20\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%80\text{Ti}_2\text{Se}$; 14- $\%5\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%95\text{Ti}_2\text{Se}$; 15- $\%3\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%97\text{Ti}_2\text{Se}$	86
Şekil 4.5 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri; a- $\%60\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%40\text{Ti}_2\text{Se}$; b- $\%50\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%50\text{Ti}_2\text{Se}$	86
Şekil 4.6 $\text{Ti}_2\text{Se-Pr}_2\text{Se}_3$ sistemin katı eriyiklerinin X-ışınları toz kırınımı çizgisel tarama diyagramı; 1- Ti_2Se , 2-30, 3-50, 4-70 mol.% Pr_2Se_3 , 5- Pr_2Se_3	90
Şekil 4.7 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerinin mikroyapısı; a- $\%75\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%25\text{Ti}_2\text{Se}$; b- $\%50\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%50\text{Ti}_2\text{Se}$; c- $\%33,3\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%66,6\text{Ti}_2\text{Se}$	92
Şekil 5.1 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}_3$ sisteminin faz diyagramı.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Selenyum elementinin polimorfları.....	7
Çizelge 2.2 Praseodim'in fiziksel özellikleri.....	17
Çizelge 2.3 Pr elementinin kristallik modifikasyonu.....	18
Çizelge 2.4 Pr elementinin kristal yapısı.....	18
Çizelge 2.5 ^{150}Pr izotonunun muonik atom verileri.....	19
Çizelge 2.6 ^{150}Pr izotopunun enerji düzeyi.....	19
Çizelge 2.7 Pr-Se bileşiklerine ait yapısal parametreler.....	22
Çizelge 2.8 PrSe_{2-x} yapısındaki atomlar arası mesafeler.....	24
Çizelge 2.9 Pr_2Se_3 ve Pr_3Se_4 (20 °C) bileşiklerine ait bazı fiziksel parametreler....	25
Çizelge 2.10 $\text{PrSe}_{1,9}$ yarı kristal numuneye ait özel elektrik iletkenliği ve ısı elektrik hareket gücü.....	25
Çizelge 2.11 Pr-Se kristal yapı verileri.....	27
Çizelge 2.12 Pr_2Se_3 bileşiğinin termodinamik özellikleri.....	28
Çizelge 2.13 TI-Se kristal yapı verileri.....	31
Çizelge 2.14 TI-Se ara fazlarının kristal yapısı ve örgü sabitleri.....	35
Çizelge 2.15 TISE bileşiğinin termodinamik özellikleri.....	37
Çizelge 2.16 Ln-TI-X (X=S, Se, Te) üçlü sistemlerin bazı fiziko kimyasal özellikleri.....	43
Çizelge 2.17 TlLnX_2 türlü bileşiklerin kristallografik verileri.....	46
Çizelge 2.18 Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3 sistem eriyiklerinin yapısı, yoğunluğu ve sertliği.....	50
Çizelge 4.1 Pr_2Se_3 - Tl_2Se eriyiklerinin tavlama sonra sıcaklık etkilerinin, yoğunluklarının ve mikrosertliklerinin yapıya bağlılığı.....	82
Çizelge 4.2 Pr_2Se_3 sistemine ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri.....	87
Çizelge 4.3 Tl_2Se sistemine ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri.....	88
Çizelge 4.4 %70 Pr_2Se_3 -%30 Tl_2Se 'e ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri...	88
Çizelge 4.5 %30 Pr_2Se_3 -%70 Tl_2Se 'e ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri...	89
Çizelge 4.6 %50 Pr_2Se_3 -%50 Tl_2Se 'e ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri...	89

1.GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

İş dünyasının görünüşünü değiştirecek yeni bir sanayi devriminin başlangıcı olarak ileri sürülen nanoteknoloji, sayısal bilgisayarlardan sonra yaşamımızı etkileyen en önemli gelişme olarak nitelendirilmektedir. Kuantum teknolojileri olarak belirtebileceğimiz bu teknolojiler günümüz endüstrisinde elektronik, fizik, kimya, tekstil, tıp, uzay, iletişim, görüntüleme, tarım, genetik, biyoloji, birçok bilimsel teknolojik üretim ve araştırma biçimini etkilemiş, yeni kavramların gelişmesine yol açmış ve bu yöndeki ürünler günümüz laboratuvar ortamlarından çıkarılarak seri üretimle kullanımlara sunulmaya başlanmıştır. Türkiye'nin nanoteknoloji alanında araştırma ve geliştirme çalışmaları yürüten belli başlı ülkeler arasında yer alması gerekmektedir (<http://www.haberler.com/nanoteknoloji-uygulamalar> 2010).

Manyetik, elektronik, opto-elektronik malzeme teknolojileri grubuna giren malzemeler üst düzeyde performans özellikleri ile teknolojik sistemlerin içerisinde önemli işlevsel roller oynarlar ve otomotiv başta olmak üzere elektrik, elektronik, mikroelektronik, mekatronik ve savunma sistemleri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılırlar. Bunların en önde gelen örneği sensörlerin uygulamaların da görülmektedir. Bu grupta bulunan manyetik malzemelerde, özellikle son 20 yıllık süreçte çok önemli gelişmeler gözlenmektedir. Pek çok teknolojik gelişim, elektrik ve elektronik teçhizatı yaygın olarak kullanılan manyetik malzemeler olmasaydı gerçekleşmeyecekti. Burada en önemli gelişim Nd-Fe-B (neodimyum-demir-bor) magnetlerinin daha üstün manyetik özellikleri ve düşük maliyetleriyle, SmCo (samaryum-kobalt) ve AlNiCo (alüminyum-nikel-kobalt) malzemelerin yerini almasıyla gerçekleşmiştir. Diğer yandan seramik ferritler halen büyük bir pazar payına sahiptir. Esas itibarıyla "bilgi çağı"nın teknolojik uygulamalarında "bilgi"nin işlenmesi, depolanması ve iletilmesi büyük önem taşımaktadır ve burada malzeme bilim ve teknolojileri son derece stratejik bir rol oynar. Elektronik ve fotonik malzemeler bilgi ve iletişim teknolojilerinde giderek artan

işlevsellikte yer almaktadır. Mikroelektronik, nanoelektronik ve telekominükasyonsistemlerinde elektrik sinyallerinin üretilmesi, iletilmesi, kontrol edilmesi, yükseltilmesi ve anahtarlanması gibi tüm işlemlerde bu malzemeler kullanılmaktadır. Silika esaslı optik kablo teknolojisi, lazer teknolojisi, ultra-hızda işlem yapan devreler, iletken ve yarı iletkenler, optik sensörler, fotovoltaikler, sıvı kristal teknolojisi bu alanların başında gelmektedir. Bu yüzyılda en önemli gelişmeler bu saydığımız alanların “nanoteknolojik” uygulamaları ile gerçekleşecektir. Son dönemde özellikle otomotiv sektöründe ve elektro-mekanikle ilgili sektörlerde görülen canlanma ve ihracat artışı, ülkemizde bu alanlarla ilgili önemli bir potansiyelin varlığını göstermektedir (<http://bilgiekonomisi.googlepages.com> 2010). Bu bakımdan yarı iletken malzemelerden III. ve VI. grup elementleri ile elde edilen malzemeler özellikle sanayide geniş bir uygulama sahasına sahiptir. Bununla ilgili çalışmalar tüm dünyada son zamanlarda artış göstermiştir. Sentezlenen yarı iletkenlerin farklı kalınlıklarda büyütülmesi ile elde edilen yarıiletken birimler, yüksek performanslı devre elemanları üretilmesine olanak sağlamaktadır. Benzer şekilde LED, OLED, güneş pili, elektronik ve telekomünikasyon devre elemanlarında, dirençlerde, halografik hafıza ve kayıt sistemlerinde, sensör sistemlerinde, mikrodalga sistemlerinde ve buna benzer birçok teknolojik uygulamada kullanılmaya başlanmış ve önem kazanmıştır. Örneğin La, Ce, Nd ve Pr gibi metallerin magnezyum alaşımına eklenmesi metalin korozyon direncinin üç kat artmasını sağlar. Bu yüzden malzemelerin özellikleri hakkında bilgi ihtiyacı da artmaya başlamıştır. Ülkemizin bu alandaki eksikliğini kapatabilmesi için hızlı ve kararlı çalışmalar yürütmesi gerekmektedir.

Lantanitlerin, karakteristik elektron konfigürasyonları nedeniyle, “manyetik” ve diğer bazı fiziksel özellikleri de lantanitlerle ilgili özel uygulama alanları bulunmasına yol açmıştır. Lantanitler, sıcaklık azaldıkça paramanyetikten antiferromanyetiğe sonra ferromanyetiğe geçer. Curie noktası altında kalıcı manyetik özelliğe sahiptirler yani uygulanan manyetik alan kalktığında manyetik özelliklerini korurlar. Manyetik bakımdan bu malzemelerin teknolojide kullanım alanları da gün geçtikçe artmaktadır. AC güç trafolarında, alçak ve yüksek frekans trafolarında, elektrik motorlarında, elektronik devrelerde, aç-kapa (switch on–switch off) düğmelerinde, magnetik alan ve doğrultucularında ve alarm sistemlerinde kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerin farklı

ısıll işleme tabi tutulduğunda elektrik, magnetik ve mekanik özellikleri değişmektedir. Bu değişmeler manyetik ölçüm sistemleri, DTA, DSC ve Rezistivite ölçüm sistemleri vb. olarak bilinmektedir. Pr_2X_3 ($X=S, Se$) yapıllı bileşiklere çeşitli elementler ve onların kalkojenitlerini katkı olarak ilave ettiğimizde, bunların fiziksel-kimyasal özellikleri değişir. TI kalkojenleri de yarı iletken malzemeler gibi tekniğin muhtelif alanlarında geniş uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler muhtelif metal- yarıiletken geçişlerin (Goryunova vd. 1960) elde edilmesinde kullanılır. Bundan dolayı özelliklerin değişmesi, değiştiren etkenlerin etkisini bilmek önem arz etmektedir.

Yüksek lisans tezi ile ülkemizde bu alandaki bilimsel çalışmalara katkı sağlanması, aynı zamanda Pr ve TI kalkojenitlerinden elde edilecek bileşiklerin kararlılığını inceleyip, fiziksel-kimyasal özelliklerini araştırarak elektronikte kullanılan kompleks özellikli malzemeler elde ederek literatüre kazandırmak amaçlanmıştır. Düşük üretim maliyetleriyle üretilecek olan üçlü kalkojenitlerin ileride sanayiye yönelik uygulamaları hedeflenmektedir. Yapılan çalışma ile elektronik ve telekomünikasyon alanında devre elemanlarında, görüntüleme teknolojisinde, halografik bellek ve benzeri manyetik kayıt sistemlerinde uygulama alanı bulmaktadır. Literatürden farklı olarak $Pr_2Se_3-TI_2Se$ sisteminde kimyasal karşılıklı etkinin karakterini incelemek, kimyasal özelliklerini araştırmak öncelikli hedefler arasındadır. Yüksek lisans tezinin tamamlanmasıyla ileride yapılacak olan benzer çalışmalar içinde zemin oluşturulmuş olacaktır.

1.2 Kaynak Özetleri

Doert ve Graf (2005), yaptıkları çalışmada $PrSe_2$ yapısının monoklinik olduğu belirlenmiş, uzay grubu $P2_1/a$, örgü sabitleri $a= 8.396(2) \text{ \AA}$, $b= 4.184(1) \text{ \AA}$, $c= 8.431(2) \text{ \AA}$, ve $\beta= 90.08(4)$, Se-Se arasında uzaklık: $2.467(1) \text{ \AA}$ olduğu tespit edilmiştir.

Folchnandt ve Schleid (2001), Pr_2Se_3 bileşiğinin kristal türünü Th_3P_4 , uzay grubunu $I\bar{4}3d$, birim hücre boyutunu ise $a= 0.89117 \text{ nm}$ olarak saptamışlardır.

Römermann vd. (2000), TI-Se sistemini diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ve X-ışınları toz difraksiyon (XRD) yöntemi ile araştırıp, faz diyagramıyla ilgili bilgiler elde etmişlerdir. Tl_2Se , $TlSe$, Tl_2Se_3 bileşiklerinin varlıklarını saptamışlardır.

Madelung vd. (2000), birim hücre boyutları $a=8.927\text{\AA}$ olan kübik yapılı Pr_2Se_3 bileşiğinin (Th_3P_4 defolu yapısı, uzay grubu $Td-I43d$) fiziksel özelliklerini poli ve mono kristal halinde praseodim selenitleri sentez etmek için birkaç yöntem geliştirmişlerdir. Metal praseodim ve selenitleri kolay oksitlendiği için tüm hazırlık ve çalışmalar (metalın ufaltılması, tüpe yerleştirilmesi, sentez, yakma, termik analiz, eritme vs.) inert gaz atmosferinde, aynı zamanda vakum altında bir ortamda yapılmıştır. 1100°C için temel malzemesi kuvars olan (kayık, tüp, kroze, Stepanov kapları) kaplar, 1500°C sıcaklığa kadar alüminyum oksit ve 2000°C için molibden ve tantal kullanılmıştır. Praseodim, selenyum ile 435°C ' den başlayarak ekzotermik tepkimeye girdiği gözlenmiştir.

Madelung vd. (1998), tarafından $TlSe$ 'in kristal yapısı, debye sıcaklığı, ısı kapasitesi, yoğunluğu, erime noktası, etkili kitleler, örgü sabitleri, termal genleşme, fonon dağılım ve dalga sayıları, grup yapısı, enerji açığı, elastik modülleri, sıkıştırılabilirliği, hacim katsayısı (Young Modulus), poisson oranı tespit edilmiştir.

Federov vd. (1977), kalkojenit talyum elementi üzerinde yaptıkları çalışmalarda talyum kalkojeniti özelliklerine göre galyum ve indiyum kalkojenitlerinden farklılık gösterdiği, bu bileşiklerin düşük sıcaklıkta eridiği, fakat düşük değerlikli bileşiklerinin daha dayanıklı olduğu saptanmıştır. Bir kısım talyum kalkojenitlerinin yarı iletkenlik özelliğine sahip değilken yarı metaller özellik gösterdiği belirtilmiştir.

Stasova ve Vainshtein (1958), tarafından Tl_2Se bileşiğinin tetrahedral yapıları olduğu, örgü sabitini $a=8,52\text{\AA}$, $c= 12,68\text{\AA}$, uzay grubunu ise $P4/ncc$ olarak tespit etmişlerdir. C eksenine dikey TI ve Se atomunun katman oluşturduğu belirtilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Selenyum

2.1.1 Bulunuşu ve elde edilişi

1817 yılında İsveçli kimyacı Jons Jacob Berzelliuss bakır piritlerden sülfürik asit üretimi sırasında kurşun odalarında tortulaşmasıyla selenyum elementini keşfetmiştir (<http://www.kimmuh.com> 2010). Selenyumun ismi Yunanca "ay" kelimesinden türetilmiştir ve yine Yunanca "dünya" anlamına gelen tellür ile yakın benzerliğini temsil etmektedir (Bingham vd. 2001). Doğada 66. nadir element olan selenyumun yer kabuğunda ortalama konsantrasyonu 0,05 ppm'dir. Periyodik cetvelde ametal kükürt ile metalloid tellür arasında yer alır ve ametal özelliğini taşır. Selenyum elementi Se sembolüyle gösterilir. Selenyumun üç tane alotropik formundan gri hegzagonal yapısı foto-iletkenlik ve yarı iletkenlik özelliğine sahiptir (Çizelge 2.1).

2.1.2 Özellikleri

Selenyum bakır, çinko ve kurşun gibi metallerin üretimi sırasında yan ürün olarak 16 ton/yıl kalsite ile üretilir. Selenyum ana üretim kaynağı bakır anot çamurlarıdır ve bu çamurların soda veya sülfürik asit ile kavrulması ile geri kazanılır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı başta fotoelektrik hücreler olmak üzere elektronik, cam, metalurji, tarımsal ve biyolojik alanlarda endüstriyel uygulamaya sahiptir (Habashi 1997, Bingham vd. 2001, www.atsdr.cdc.gov 2010). Selenyum kirliliğinin en önemli nedeni, selenyum içeren katı atık depo sahaları ve bu tür sahaların bulunduğu bölgelerde yetişen tarım ürünlerinin besin zincirine girerek insan vücuduna kadar ulaşmasıdır. Selenyum düşük konsantrasyonda vücut için önemli bir iz elementi olmakla beraber yüksek konsantrasyonda zehirlidir. Selenyum, pek çok vitamin ve sülfür içeren aminoasitler ile etkileşim halindedir. Aynı zamanda civa, kadmiyum, kurşun, gümüş, bakır ve arsenik gibi bir çok metalin toksikolojik etkisini azaltır. Kanda düşük selenyum konsantrasyonu kalp hastalıklarına yol açar.

Örneğin, Çin’de selenyum eksikliğine bağlı olarak görülen Keshan hastalığı (bir çeşit kalp rahatsızlığı) özellikle çocuklarda yüksek oranda ölüme neden olmaktadır. Kandaki selenyum konsantrasyonu 60-100 µg/lit olmalıdır. Ayrıca selenyum tiroit hormonu olan triiodothyronine (T3) üretiminde kullanılan enzimin bir parçasıdır dolayısıyla selenyum eksikliği tiroit hormonunun fonksiyonunda bozukluklara yol açar.

Selenyum alımı 5 mg/gün’den yüksek olursa saç kaybı, tırnak morfolojisinde değişim, ishal, merkezi sinir sisteminde bozukluklar (felç, parestezi ve hemiflegi), böbrek ve karaciğer hasarları, iştahsızlık gibi belirtiler gösterir. Çalışma ortamında yüksek selenyum konsantrasyonun da çalışanlarda baş ağrısı ve “selenyum nezlesine” rastlanmaktadır. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırma sonucunda uygun miktarda alınan selenyumun canlıları kansere neden olan kimyasallara ve ultraviyole ışınlarına karşı koruduğunu göstermiştir. Epidemiyolojik çalışmalar neticesinde insanlarda selenyumun eksikliğinden kaynaklanan kalp rahatsızlıkları riski selenyum fazlalığından kaynaklanana oranla 2-3 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Çok az sayıdaki selenyum bileşiği ani ölümlere neden olmaktadır. Sindirim sistemindeki mukos membranlarında tahrişe, karaciğer hasarına ve akciğerde toksik ödemlere neden olduğu da gözlenmiştir (Güven vd. 2004).

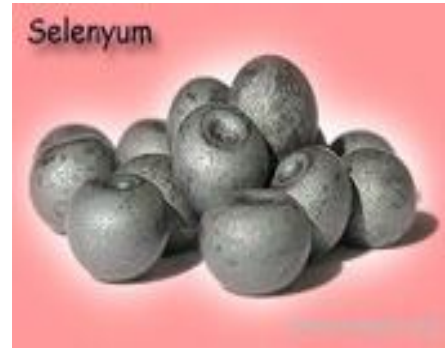
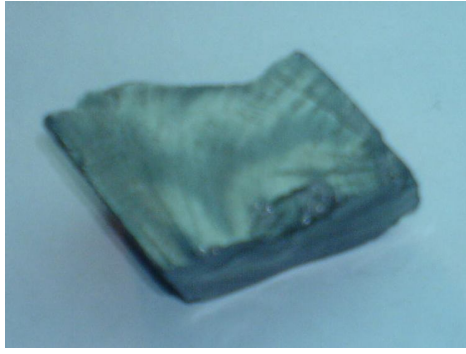
Değişik yiyeceklerde selenyum içeriği bölgedeki doğal selenyum içeriğine, insansal aktivitelere bağlı olarak çok geniş oranda değişmektedir. Analitik verilere göre tipik selenyum içeren yiyecekler (ıslak ağırlıkları baz alınmıştır) karaciğer, böbrek ve deniz mahsullerinde 0.4-1.5 mg/kg; ette 0.1-0.4 mg/kg; tahıl ve ürünlerinde 0.1-0.8 mg/kg; süt ürünlerinde 0.1-0.3 mg/kg ve pek çok sebze, meyvede 0.1 mg/kg’dır. Ancak düşük selenyum içeren topraklarda bu oranlar değişmektedir. Selenyumun havadaki ve sudaki konsantrasyonu genelde düşüktür. Örneğin, havada 10 ng/m³ den azdır ve suda ise µg/litre’den daha da azdır. Selenyumun en zehirleyici bileşiği maksimum değeri 0,05 ppm olan hidrojen selenürdür. Diğer selenyum bileşiklerinin maksimum değeri 0,1 ppm’dir. Amerika’ daki TLV değeri 0,2 mg/m³’dir. Almanya’da içme suyundaki limit değeri 0,008 mg/l olup EPA maksimum sınır seviyesini 0,01 mg/l olarak önermektedir.

Çizelge 2.1 Selenyum elementinin polimorfları

Modifi- kasyon	Yapı türü	Pirson sembolu	Uzay Grubu	Örgü sabiti, A, grad	Hata, A, grad	Not
α -Se	α -Se	mP32	P2 ₁ /n	a=9,05 b=9,07 c=11,61 β =90,46	0,01 0,01 0,01 0,05	293°K. Buerger'in kamerası
//-	--/--	--/--	--/--	a=9,064 b=9,072 c=11,596 β =90,52	0,001 0,001 0,001 0,03	293°K. Kamera Buerger'a ve arka çekim, 293-328°K ölçülen aralığında termal genişleme katsayısı
--/--	--/--	--/--	--/--	a=9,054 b=9,083 c=11,601 β =90,49		
--/--	--/--	--/--	--/--	a=9,31 b=8,07 c=12,85 β =93,13		
β -Se	β -Se	mP32	P2 ₁ /a	a=9,31 b=8,07 c=12,85 β =93,8	0,01 0,01 0,01 0,05	293°K. Buerger'in kamerası
--/--	--/--	mP64	--/--	a=15,018 b=14,713 c=8,789 β =93,61	0,001 0,001 0,001	
δ -Se	δ -Se	hR6	R3(-)	a=11,362 c=4,429	0,001 0,008	T<378°K
ϵ -Se	α -Po	cP1	Pm3 (-)m	a=2,982	0,003	99.98 %; metastabil modifi.
--/--	Biln	hP1	P6/mmm	a=2,527 c=2,373		160<P<350 kbar;
γ -Se	γ -Se	hP3	P3,21	a=4,3659 c=4,9537		298°K
--/--	--/--	--/--	--/--	a=4,3662 c=4,9536		Difrakto-metr Filipsa
--/--	--/--	--/--	--/--	a=4,361 c=4,955		--/--
--/--	--/--	--/--	--/--	a=4,3671 c=4,9523		Röntgen yapı analizi. Se-Te sisteminde yapıya bağlı olarak a, Å ve c, Å araştırılması.
--/--	--/--	--/--	--/--	a=4,3683 c=4,9548		303°K. Kamera Buerger'a ve arka çekim, 435°K'ne kadar sıcaklık aralığında parametrelerin ölçülmesi.
--/--	--/--	--/--	--/--	a=4,35517 c=4,94945	0,00004 0,00002	293°K. Şerrera- Debay metodu, 293-322°K sıcaklık aralığında a, Å ve c, Å bağlılığının ölçülmesi.
--/--	--/--	--/--	--/--	a=4,35517 c=4,94938		293°K. Prins'in ve Dekeyser'in Kamerası.483°K kadar kafes sabitinin sıcaklığa bağlılığının araştırılması.
--/--	--/--	--/--	--/--	a=4,3 c=4,89		303°K. Elektrografya

2.1.3 Kullanıldığı yerler

Selenyum düşük maliyet ve güvenilirliğinden dolayı değiştirgeç (konverter) teknolojisinde doğrultmaç (redresör) yarı iletken diyotlarında, bunun yanı sıra fotonik cihazlarda (heksagonal), elektrofotografik kopyalama cihazlarında (amorf selenyum), farklı selenitler sentezlenerek lüminofor olarak televizyonda, optik ve sinyal aygıtlarında, termorezistör'de kullanılır (Şekil 2.1). Selenyum yeşil camı renksizleştirmek içinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. İnce taneli dökme çelik yapımında, çelik sektöründe, paslanmaz çeliklerin mekanik özelliklerini iyileştirmede de kullanılır. Ayrıca sodyum selenat (Na_2SeO_4), krom ve alüminyumun korozyona karşı direncini arttırır. Bunun yanında saf selenyum alkali metallerle veya klor, iyod gibi halojenlerle karıştırılıp p tipi yarı iletken oluştururlar.



Şekil 2.1 Monokristal selenyum
(<http://www.kimyaevi.org> 2010)

Fotoiletken özelliği nedeniyle fotokopi makinelerinde, cam endüstrisinde, özellikle yakut renkli cam ve mine yapımında kullanılır. Ayrıca, fotoğrafik toner, fotoelektrik gözeler, televizyon kameraları ve ışık ölçerlerin yapımında, güneş pillerinde, yarı iletken ve çelik yapımında da katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (<http://www.kimmuh.com> 2010).

2.2 Talyum

2.2.1 Bulunuğu ve elde ediliğu

Oda koğuullarında (25°C) katı gümüğumsü renkde olan p-blok elementi talyum 1861'de Sir William Crookes adlı bir İngiliz tarafından keğufedilmiğu (John 1989 ve Habashi 1997) ve 1862'de Lamy adlı bir Fransız tarafından izole edilmiğu (Habashi 1997, Baldwin ve. Marshall 1999, Bingham vd. 2001). Atom numarası 81 olan talyum elementi TI sembolüyle gösterilir. Talyum metali ve bileşikleri çok toksik maddelerdir. Bu nedenle kullanım esnasında çok dikkatli olunmalıdır. Bıçakla kesilebilecek kadar yumuğuak bir metaldir.

2.2.2 Özellikleri

Yoğuunluğu	11.850 g/ml
Erime noktası	304°C (577K)
Kaynama noktası	1473°C (1746K)
Molar hacmi	17.22 ml/mol
Mineral sertliğu	1.2
Özgöl ısısı	0.129 J g ⁻¹ K ⁻¹
Isı iletkenliğu	0.461 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Buharlağuma entalpisi	165 kJ mol ⁻¹
Atomlağuma entalpisi	182 kJ mol ⁻¹

2.2.2.1 Fiziksel özellikleri

İyonlaşma enerjisi;

I. İyonlaşma enerjisi: 589.4 kJ mol⁻¹

II. İyonlaşma enerjisi: 1971 kJ mol⁻¹

III. İyonlaşma enerjisi: 2878 kJ mol⁻¹

2.2.2.2 Kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^4 5s^2 p^6 d^{10} 6s^2 p^1$

Kabuk yapısı 2, 8, 18, 32, 18, 3

Elektronegatiflik 1.62 (Pauling birimine göre)

2.25 (Sanderson elektronegativitesine göre)

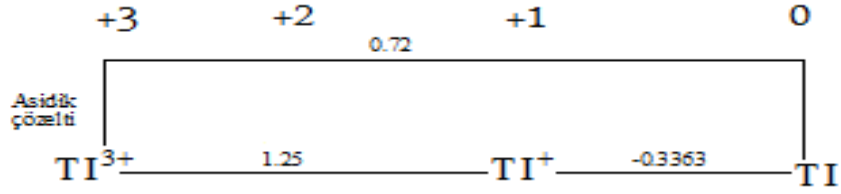
Elektron ilgisi 19.2 kJ mol⁻¹

Atomik yarıçap 190 pm (156 pm hesaplanan)

İzotopları;

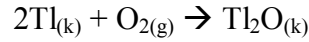
İzotop	Yarılanma süresi
²⁰⁰ Tl	1.087 gün
²⁰¹ Tl	3.040 gün
²⁰² Tl	12.23 gün
²⁰³ Tl	Kararlı

İndirgenme potansiyeli

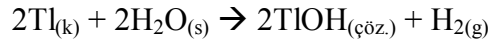


2.2.2.3 Reaksiyonları

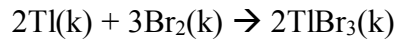
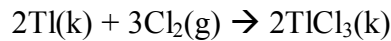
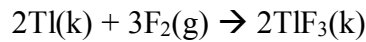
Hava ile reaksiyonu: Çok reaktif bir metal olan talyum kesildiği zaman 20°C'lik ortamda yavaş yavaş matlaşarak yüzeyi gri oksit tabakası ile kaplanır (Baldwin ve Marshall 1999). Oksitlenerek talyum-I-oksit ve talyum-III-oksit dönüşürken ısıtma esnasında bu durum daha hızlı gerçekleşir. Bu oksit tabakası metalin hava ile etkileşmesine engel olur. Oksijen ile beraber ısıtılması sonucunda zehirli talyum-I-oksit bileşimini oluşturur. Bu nedenle talyum benzin, kerosen ve gliserin içerisinde saklanır (Habashi 1997).



Su ile reaksiyonu: Talyum metali havadaki nem nedeni ile matlaşır. Suda çözünerek zehirli talyum-I-hidroksit çözeltisini oluşturur.



Halojenler ile reaksiyonu: Talyum metali halojenlerle reaksiyona girerek zehirli talyum-III-halojenürlerini oluştururlar.



Asit ile reaksiyonu: Talyum metali seyreltik sülfürik asit ve hidroklorik asit içerisinde yavaşça çözünür.

Talyum doğada sülfürlü ve alkali metallerin yer aldığı cevherlerde ve deniz suyunda bulunmaktadır (Baldwin ve Marshall 1999). Talyum ile kirlenmiş bölgelerde konsantrasyonlar: havada $<1 \text{ ng/m}^3$, suda $<1 \text{ } \mu\text{g/litre}$, sudaki çökeltilerde $<1 \text{ mg/kg}$ 'dır. Bitki ve hayvan kaynaklı besinlerde talyum $<1 \text{ mg/kg}$ (kuru ağırlık) içermektedir. İnsanlar tarafından alınan besinlerde talyumun ortalama $5 \text{ } \mu\text{g/gün}$ 'den az olduğu görülmektedir. Solunum sistemiyle alınımı ise $<0.005 \text{ } \mu\text{g TI/gün}$ 'dür (www.portfolio.mvm 2010). Saf talyumun kendisi kötü mekanik özellikleri ve oksitlenme eğiliminin yüksek olması sebebiyle doğrudan kullanıma uygun değildir (Habashi 1997). Talyum iyi bilinen yüksek zehirleyici etkiye sahip metallere biridir (Şekil 2.2). Eskiden birçok hastalıkta (zührevi, dizanteri ve tüberküloz gibi) tıbbi ilaç olarak kullanılıncaya zehirleyici etkisi ortaya çıkmıştır. Talyumun bir diğer kullanımı da belirli deri enfeksiyonlarının tedavisindedir. Ancak tedavi açısından olumlu özelliği ve zehirli etkisi arasında çok dar bir aralık olması nedeniyle bu kullanımı oldukça sınırlıdır. Bunların yanında bir diğer önemli kullanım alanı ise tarım ilaçlarıdır. Kokusu ve tadı olmayan talyumsülfat rodentisit (kemirgen öldürücü) ve karınca öldürücü olarak da kullanılır. Talyum özellikle mantarda akümüle olabilmektedir.

İnsan aktivitelerine bağlı olarak yer kabuğunda ve atmosferde eser miktarlarda talyum bulunmaktadır. Yer kabuğunda talyum konsantrasyonu 1-3 ppm civarında olup en sık rastlanan 58. element olarak bilinmektedir. Talyum biyo-akümülatif olduğundan besin zincirinden geçebilmekte ve bitki ile hayvanlarda olduğu gibi balık ve kabuklu deniz hayvanlarında da akümüle olabilmektedir.



Şekil 2.2 Monokristal talyum
(<http://www.kimyaevi.org> 2010)

2.2.3 Talyumun kullanım alanları

- Talyum bromür ve klorür kristalleri infrared optik materyal yapımında,
- Yüksek kırılma indisine sahip olan talyum oksit cam yapımında,
- Gama ışınları detektörlerinde,
- Yüksek yoğunluktaki TI sıvıları minerallerden çökelek ayırmak amacı ile,
- Talyum sülfat elektrik iletkenliği nedeniyle ışığı infrared ışığına dönüştürür, buda fotosellerin yapımında kullanılır (www.kimyaevi.org/elementler 2010).

Talyumun diğer kullanımları pigmentler, boyalar, deri ve ağaçların mantar ve bakterilere karşı doyurulması ile minerolojik ayırmadaki kullanımını içermektedir. Talyum iyonları çok iyi derecede nükleer manyetik etki göstermektedir ve alkali metallerin özellikle potasyum iyonu (K^+) ve sodyum iyonu (Na^+)'nun biyolojik fonksiyonlarını örnek almak için prob olarak kullanılmıştır. Saf talyum, kötü mekanik özellikleri ve oksitlenme eğiliminin yüksek olması sebebiyle doğrudan kullanıma uygun değildir. Talyum ve tuzlarının diğer kullanım alanları ise taklit mücevherler, seramik, yarı iletken ve yüksek reaktif bir indekse dayalı optik lenslerdir (www.health.net 2010). Polimerizasyon ve epoksidasyon için kullanılan talyum tuzları hidrokarbonların ve olefinlerin oksidasyonu için kullanılır.

Talyum endüstriyel olarak optik camların üretiminde, yarı iletkenlerde, bazı alaşımlarda, düşük-sıcaklık termometrelerinde, devre anahtarlarında (şalter), kimya endüstrisinde, katalitik proseslerde ve yeşil havai fişeklerde kullanılmaktadır (www.portfolio.mvm. 2010). Kükürt (S), selenyum (Se) ve arsenik (As) ile oluşturduğu bileşikler $125^{\circ}C-150^{\circ}C$ arası sıcaklıklarda sıvı hale geçen camların yapımında kullanılır. Bu camlar oda sıcaklığında normal cama benzer özellikler gösterirler. Kızılötesi ışığa maruz kaldığında elektrik iletkenliğinin değişmesi nedeniyle güneş gözlüklerinde kullanılır. Talyum bromid-iyodit kristalleri de kızılötesi optik malzemelerin yapımında kullanılır. Ancak bazı ülkelerde kullanımını yasaklanmıştır (http://www.kimyasarayi.com 2010).

2.3 Praseodim

2.3.1 Bulunuş ve elde ediliş

1885 yılında Avusturyalı C.F. Aver von Welsbach tarafından keşfedilmiştir. Simgesi Pr olan praseodim elementinin atom numarası 59'dur. Yunanca praseodim yeşil demektir. Nadir bulunan bir toprak elementidir ve lantanitlere aittir. Diğer dillerdeki isimleri ise şöyledir; Latince'de Praseodymium, Fransızca'da Praséodyme, Almanca'da ise Praseodym'dır (<http://www.chem100.ru> 2010).

Atomik Yapısı;

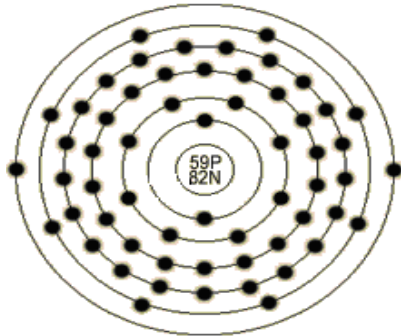
Atomik yarıçapı:	2.67Å
Atomik hacimi:	20.8 cm ³ /mol
Kovalent yarıçapı:	1.65Å
Kesit alanı:	3.9 barns±0.5
Kristal yapısı:	Heksagonal

Praseodim elementinin;

Elektron konfigürasyonu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4f^3 5p^6 6s^2$

Her enerji seviyesindeki elektronlar: 2, 8, 18, 21, 8, 2

Kabuk Modeli;



Pr elementinin;

↔ İyonik yarıçapı: 1.013Å

↔ Doldurulan orbital seviyesi: $4f^3$

↔ Elektron sayısı: 59

↔ Nötron sayısı: 82

↔ Proton sayıları: 59

↔ Valans elektronları: $4f^3 6s^2$

↔ Yükseltgenme basamağı (sayısı): 3, 4

↔ Radyoizotopları: Yok

2.3.2 Özellikleri

2.3.2.1 Kimyasal özellikler

Elektron negatiflik (Pauling);	1.13
İyonizasyon potansiyeli;	
Birinci=	5.46
İkinci=	10.551
Üçüncü=	21.62
Valans elektron potansiyeli (-eV);	42.64

Praseodim (Pr) hava korozyonuna karşı evropyum (Eu), lantanyum (La), seryum (Ce) ve neodim (Nd)'den daha fazla dirençlidir, fakat Pr havaya maruz kaldığında metal yeşil-oksit tabakasına dönüşür. Metal hareketsiz bir atmosfer altında veya mineral yağ içerisinde ya da petrol içerisinde barındırılmalıdır (Şekil 2.3). Pr izolasyonunun kısa bir özeti vardır: Pr metali ticari olarak mevcuttur, saf olduğu için onu laboratuvar ortamında yapmak zorunlu değildir. Yeryüzünde çok geniş alanlarda mevcuttur.

Bu elementin diğer bir özelliği ise radyasyon yayıcı etkiye sahip olmasıdır. Bunun için bilim adamları bazı önlemler almaktadır ve hala bu element ile ilgili araştırmalar devam etmektedir. Türkiye'nin bu maden bakımından da zengin olduğu sanılmaktadır. Doğaya zararı ve faydası diğer elementlerde olduğu gibi vardır.

Pr cam ve seramik sanayisinde, özel elik yapımında ve ısıya dayanıklı magnezyum alaşımlarının üretiminde kullanılır (<http://www.teknolojikarastirmalar.com> 2010). Pr_2O_3 (Praseodim Oksit) olarak da bilinen, işlenmesi en zor maddelerden biridir. Diğer nadir toprak metalleriyle birlikte, film stüdyolarında ışıklandırma ve projeksiyon amaçlı olarak kullanılır. Praseodim tuzları, cam ve emaye renklendirmede kullanılır. Ayrıca, cam yapımı sırasında çıkan sarı ışığı filtreleme özelliği nedeniyle cam yapımcılarının koruyucu gözlüklerinde de kullanılır.



Şekil 2.3 Monokristal praseodim
(<http://www.kimyaevi.org> 2010)

2.3.2.2 Fiziksel özellikler

Çizelge 2.2 Praseodim'in fiziksel özellikleri

Ortalama atomik kütle;	140.9077
Kaynama noktası;	3785 K, 3512°C, 6354°F
Boyca genişleme katsayısı;	0.0000065 cm/°C (0°C)
İletkenlik;	
Elektrik iletkenliği	0.0148 10 ⁶ /cm Ω
Isı iletkenliği	0.125 W/cmK
Yoğunluğu;	6.77g/cc 300K
Niteliği;	Nadir toprak metali
Elastik katsayı;	
Bulk katsayısı	29/GPa
Rigidity katsayısı	15/GP
Erime noktası;	1204K, 931°C, 1708°F
Sertlik;	
Brinell sertliği	481 MN m ⁻²
Vickers sertliği	400 MN m ⁻²
Molar hacmi;	20.8 cm ³ /mol
Fiziksel hali (20°C 1atm.);	Katı
Isınma ısısı;	0.19J/gK

Pr elementinin kristal yapısı Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Pr elementinin kristallik modifikasyonu

Modifi- kasyonu	Yapı Türü	Pirson Sembolü	Uzay Grubu	Örgü Sabit, A, grad	Hata, A, grad	Not
α -RP	α -La	hP4	P6 ₃ /mmc	a=3,6721 c=11,8326		298°K
--/--	--/--	--/--	--/--	a=3,6725 c=11,8354	0,0007 0,0012	
β -RP	W	cI2	Im3m	a=4,13		T>1068°K
--/--	--/--	--/--	Im3(-)m	--/--		Yüksek sıcaklıklı modifikasyonu. 1094°K de ölçüm
δ -RP	δ -Pr	hP6	P3 ₂ 1	a=3,24 c=15,762		P \geq 144 kbar; 144 kbar da ölçüm.
γ -RP	Cu	cF4	Fm3m	a=4,88		P>40 kbar
--/--	--/--	--/--	Fm3(-)m	a=5,186		Yüksek sıcaklıklı modifikasyonu. 293°K de ölçüm
--/--	--/--	--/--	--/--	a=4,88		Yüksek sıcaklıklı modifikasyonu. 298°K ve 40kbar basınçta ölçüm

Çizelge 2.4 Pr elementinin kristal yapısı (Villars vd. 2007)

Pr	Pearson sembolü: hR24	Alan grubu:(166)R-3m-hc
Yapısal özellikler: Çarpık yakın c istif katmanları paketlenmektedir. Cu içinde formasyon türevi (bir c.c.c.p. atom düzenlenmesi için prototop) (Hamaya vd.1993).		
Pr		
a=0.64699, c=1.6102 nm, c/a=2.489, V=0.5837 nm ³ , Z=24		
sitede wyck. sym. x y z Occ. Atomik çevre		
Pr1	18h	m 0.4896 0.5104 0.2577 küpoktahedron Pr ₁₂
Pr2	6c	3m 0 0 0.2284 küpoktahedron Pr ₁₂

E_{deney} -deneysel muonik atom geçiş enerjisi, istatistiksel hatalar, üst değerleri: $2p_{1/2}-1s_{1/2}$ daha düşük değerler $2p_{3/2}-1s_{1/2}$ olarak listelenmiştir. E_{theor} -fermi dağıtım iki parametre kullanılarak, enerji geçişlerle hesaplanan t-kalınlığı 2,30 FM (Fricke ve Heilig 2004) olarak bulunmuştur. ${}_{59}\text{Pr}^{150}$ muonik $2p_{1/2}-1s_{1/2}$ geçiş enerjileri, muonik Barrett yarıçap ve yarıçapa bağlı model Çizelge 2.5’de verilmiştir. Çizelge 2.6’da ise ${}_{59}\text{Pr}^{150}$ izotopunun enerji düzeyi verilmiştir.

Çizelge 2.5 ${}_{59}\text{Pr}^{150}$ izotonunun muonik atom verileri (Reutter 1987)

E_{deney} [keV]	E [keV]	N_{pol} [keV]	$c_{[\text{fm}]}$	$\langle r^2 \rangle / 2_{\text{model}}$	$a_{[1/\text{fm}]}$	k	$C_z [10^{-3} \text{ fm/keV}]$	$R^{\mu} a_{[\text{fm}]}$
4185.908(27)	4185.905	1.726	5.7950	0.1248	2.2420	-2.409	6.2565(1;12)	
4263.595(27)	4263.598	1.784	4.892	0.1234	2.2394	-2.355	6.2572(1;13)	

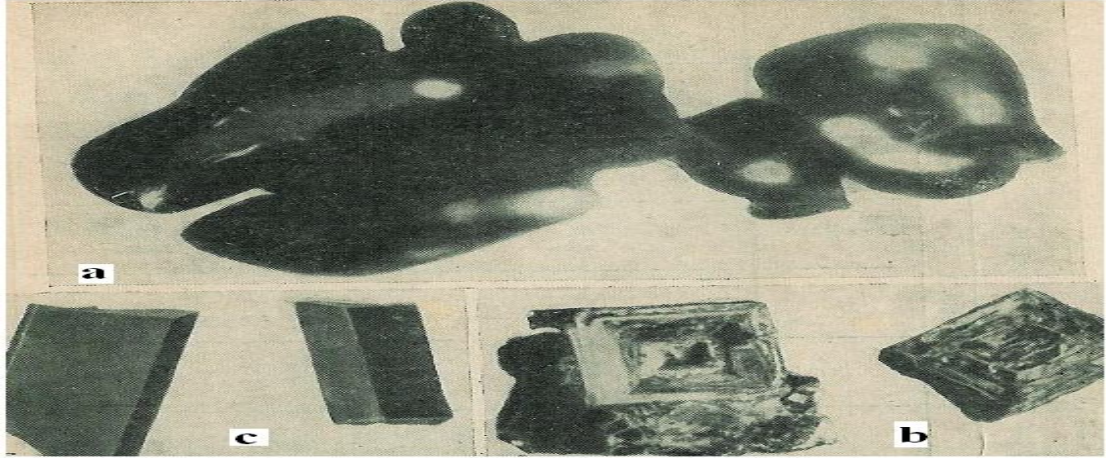
Çizelge 2.6 ${}_{59}\text{Pr}^{150}$ izotopunun enerji düzeyi (Der Mateosian ve Tuli 1995, Helmer 2004, Sukhoruchkin ve Soroko 2008a)

E^*	$J \pi$	T 1/2	[keV]	Γ cm
0.0	(1-)	6.19 (16)s	110	1+

Sukhoruchkin vd. (1998), ${}_{59}\text{Pr}^{141}$ izotopunun nötron rezonans parametrelerini, Sukhoruchkin ve Soroko (2008b), ${}_{59}\text{Pr}^{133}$ izotopunun enerji düzeyini, Pr için dallanma oranlarını ve Wolf (1997), praseodim’in karakterizasyonunu belirtmişlerdir.

2.4 Pr-Se Sistemi

Pr_3Se_4 ve Pr_2Se_3 sentezi için 150-200 atm Ar (Argon) basınca karşı iki sıcaklıkta karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Praseodim’in bütün selenitleri monokristal halde gaz taşıyıcı yöntemle (Kalitin vd. 1964, 1965) elde edilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Monokristal halinde praseodim selenit: a- Pr_2Se_3 -eğri kenarlı kristal biçimi (x120); b- Pr_3Se_7 -düzleşmiş kristaller (x18); c- $\text{PrSe}_{1\pm x}$ -piramit büyüme (x60) (Yarembash ve Eliseev 1975)

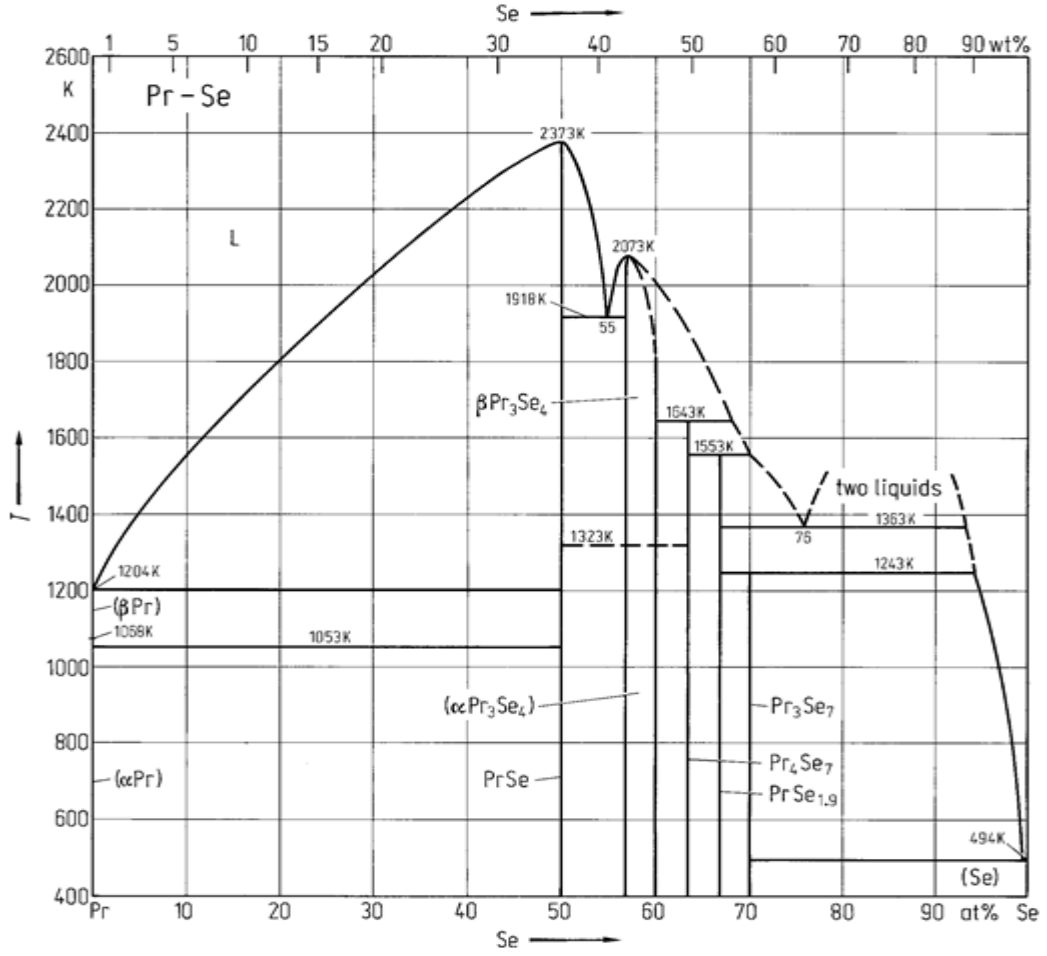
Golubkov (1969), tarafından PrSe (Praseodim selenit) monokristalinin yönlü katılma yöntemi ile sentez edilebilirliği araştırılmıştır. PrSe'in kristallokimyasal verileri Çizelge 2.7'de verilmiştir. NaCl (Sodyum klorür) yapı tipi monoselenit olan PrSe'in $\text{PrSe}_{1\pm x}$ katı çözümleri ile oluştuğu bundan dolayı doğrusal fazlı olmadığı gözlenmiştir (Juze 1960). $\text{PrSe}_{1\pm x}$ iki fazlı örgü sabiti $a=5,925 \text{ \AA}$ 'dur (Yarembash 1967). Pr_3Se_4 ve Pr_2Se_3 fazları sırası ile koyu mavi ve kırmızımsı renktedir. Pr_2Se_3 monokristal kırmızı yakut renginde, boyutları 0,05 mm'den 0,3 mm'ye kadardır. Monokristalin biçimi çok karmaşıktır, prizmaların ve oktahedralin birleşmesi sonucu oluşmuştur.

Metal atomların düzleminde Pr_2Se_3 kristallerinin boş yerleri bulunmaktadır. Pr sekiz selenyum atomla çevrilidir. Çokyüzlü koordinasyon'da Se-Se bağ uzunluğu 3,34 Å, Pr-Se bağ uzunluğu 3,09 Å'dur. Komşu çokyüzlülerin Pr-Pr arasındaki mesafesi 4,14 Å'dur. Koordinasyon sayısı sekiz olan Pr-Se bağ uzunluğu yaklaşık olarak Pr^{3+} (1,03 Å) ve Se^{2-} (1,99 Å) iyonlarının yarıçap değerlerinin toplamı kadardır. Se-Se arasındaki mesafe uzunluğu selenyumun iyon yarıçaplarından (3,98 Å) çok daha azdır. PrSe'de kimyasal bağ türünü biraz daha farklı değerlendirmek mümkündür (yani sırası ile LaSe ve CeSe'de). LaSe 3,03 Å'da ve PrSe 2,97 Å'da Me-Se bağ uzunluğu; La^{3+} 1,04 Å, Se^{2-} 1,99 Å ve Pr^{3+} 1,03 Å iyonların yarıçap değerlerinden biraz çoktur. Bu bileşiklerde küçük bir yüzdelerde iyonik bağ içeren metalin kovalent bağ karışımında olduğu saptanmıştır (Eliseev vd. 1969). Pr_4Se_7 monokristali koyu sarı renklidir güçlü bir metalik parlantısı vardır. Eliseev ve Yarembash (1966, 1967), makalelerinde Pr_4Se_7 'in

monoklinik örgüsü ve uzay grubu $P2_1/a = C^5_{2h}$ olan La_4Se_7 ile aynı yapıda olduğunu ve ayrıca çalışmalarında $Pr_4Se_{6,40}$ için $a=b=8.29\pm 0,01 \text{ \AA}$, $c=8.43\pm 0,01 \text{ \AA}$ ve Pr_4Se_7 için $a=b=8.34\pm 0,01 \text{ \AA}$, $c=8.46 \pm 0,01 \text{ \AA}$ olduğunu tespit etmişlerdir. Benacerraf vd. (1959), verilerine göre Pr_2Se_{4-x} ve $Pr_{2+x}Se_4$ poliselenitler tetragonal örgü periyodu homojen alanda 8.34 \AA 'dan 8.38 \AA 'a kadar, c/a oranı ise 1,008 den 1,014'e kadar değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.7 Pr-Se bileşiklerine ait yapısal parametreler (Yarembash ve Eliseev 1975)

Selenitler	Renk	Kristal Sistemi	Uzay grubu	Yapı Türü	Birim Hücre Boyutları A°, (örğü sabitleri),				Yoğunluk g/cm ³		Kaynaklar
					a	b	c	c/a	Pik.	Röng.	
PrSe	Sarıdan mor kırmızıya kadar kırmızımsı	Kubik	Fm ³ m	NaCl	5,950 5,947 5,9433				6,80 6,85	6,932 6,90	(Landelli ve Kleber 1964, Gsneydner 1965, Golubkov 1969)
Pr ₃ Se ₄	Koyu mavi		<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8,927 8,881				6,92 6,82	6,89 6,99	(Gsneydner 1965, Kalitin vd.1966, Eliseev vd. 1969)
Pr ₂ Se ₃	Nar kırmızısından karmen kırmızısına kadar		<i>I43d</i>	Th ₃ P ₄	8,89 8,927				6,48 6,38	6,46 6,46	(Guittard vd.1964, Obolonçik vd. 1966, Dudnik vd. 1966)
Pr ₄ Se ₇	Koyu Sarı	Mono-klinik	P2 ₁ /a	La ₄ Se ₇	8,44 8,32	8,44 8,32	8,49 8,43	1,006 $\beta \approx 90^\circ$	6,20 6,40	6,15 6,46	(Eliseev vd. 1969)
PrSe ₂ PrSe _{1,9}	Koyu Gri	Tetra-gonal	P4/nmm	Fe ₂ As	8,39 4,16		8,46 8,46	1,008 2,033	6,66 6,55	6,71 6,62	(Gsneydner, 1965, Eliseev vd. 1966, 1969)



Şekil 2.5 Pr-Se sisteminin faz diyagramı (Yarembash ve Eliseev 1975)

Pr-Se faz diyagramı La-Se faz diyagramıyla benzerdir (Şekil 2.5). Benacerraf (1959), yılında yaptığı çalışmada $\text{PrSe}_{1,8}$ - PrSe_2 homojen alanda örgü periyodu ve c/a oranının arttığını belirtmiştir. Eliseev vd. (1966, 1969), 2x2 mm ölçüleri olan kare piramit biçiminde ki $\text{PrSe}_{1,9}$ monokristalini (kesilmiş) incelemiştir. Yapılan çalışmalarda X-ışınları toz kırınım yöntemi sonucu PrSe_{2-x} 'ün tetragonal kafesi ve uzay grubu $P4/nmm$ ve $Z=2$ olan LaTe_2 (Fe_2As) ile aynı yapıda olduğu saptanmıştır (Eliseev vd. 1969). Atomların koordinat parametreleri $Z_{\text{Pr}}=0,280$, $Z_{\text{Se1}}=0$, $Z_{\text{Se2}}=0,642$, Pr-Se (3,09 Å) ve Se_1 - Se_1 (2,94 Å) kısa bağları Pr^{+3} (1,04 Å koordinasyon sayısı 9) ve Se^{2-} (2,16 Å koordinasyon sayısı 12) iyon yarıçapları ile kıyaslanınca PrSe_{2-x} bileşiğinin bağ türünün iyon-kovalent olduğu (Çizelge 2.8) saptanmıştır.

Çizelge 2.8 PrSe_{2-x} yapısındaki atomlar arası mesafeler (Yarembash ve Eliseev 1975)

Bağ	Uzunluk	Bağ	Uzunluk
Pr-Se ₁	3,15	Se ₁ -Se ₁	2,94
Pr-Se ₂ (α)	3,02	Se ₂ -Se ₂	3,80
Pr-Se ₂ (σ)	3,10	Se ₁ -Se ₂	3,70
Pr-Pr	4,16	-	-

Golubkov (1969), çalışmasında 77-1300K aralığında PrSe'in manyetik duyarlılığının sıcaklığa bağlılığını incelemiştir. PrSe'in etkili manyetik momenti ($\mu_{\text{etk.}}=3,50 \mu_B$) ³H₄ termal üçüzlerden 4f² elektron konfigürasyonuna sahiptir ve bu değerinde üç değerlikli Pr⁺³ iyonunu karşılamaktadır. Düzenlemenin manyetik olanağı T_C=22K değerinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Yarembash 1970).

Pr_{3-x}Se₄ ve Pr₂Se₃ yapıları koyu mavi ve kırmızı kahve renklidir. Elektrik, ısı iletkenliği ve ısı elektrik hareket gücü katkı yarıiletkenlere özgü kurallara uygun olarak büyüklük oran değerleri Çizelge 2.9'da verilmiştir. Pr_{3-x}Se₄ örgüsünde defo oluşmasının nedeni selenyum miktarının artması ile ısı iletkenliğinin düşmesidir (Juze 1960). Pr₄Se₇ için elektrik iletkenliği büyüklüğü σ (ohm⁻¹ cm⁻¹), ısı elektrik hareket gücü α (mkv/grad) ve ısı iletkenliği λ (10² w cm grad⁻¹) sırası ile değerleri 4,7 10⁻⁶; -60; 0,72 ve 1,2 10⁻⁴; -40; 0,64'dir (Yarembash 1967, Kuznetsov 1971).

Çizelge 2.9 Pr₂Se₃ ve Pr₃Se₄ (20°C) bileşiklerine ait bazı fiziksel parametreler (Yarembash ve Eliseev 1975)

Se, at. %	σ , ohm ⁻¹ cm ⁻¹	α , mkv/grad	λ , 10 ² wcmgrad ⁻¹	z , grad ⁻¹
57,1	0,7·10 ³	-3	2,42	2,6·10 ⁻⁵
57,9	1·10 ²	-68	0,82	5,5·10 ⁻⁵
59,2	1,5·10 ⁻⁶	+310	0,6	2,4·10 ⁻¹¹
60,0	1,0·10 ⁻⁶	+300	0,33	2,6·10 ⁻¹¹

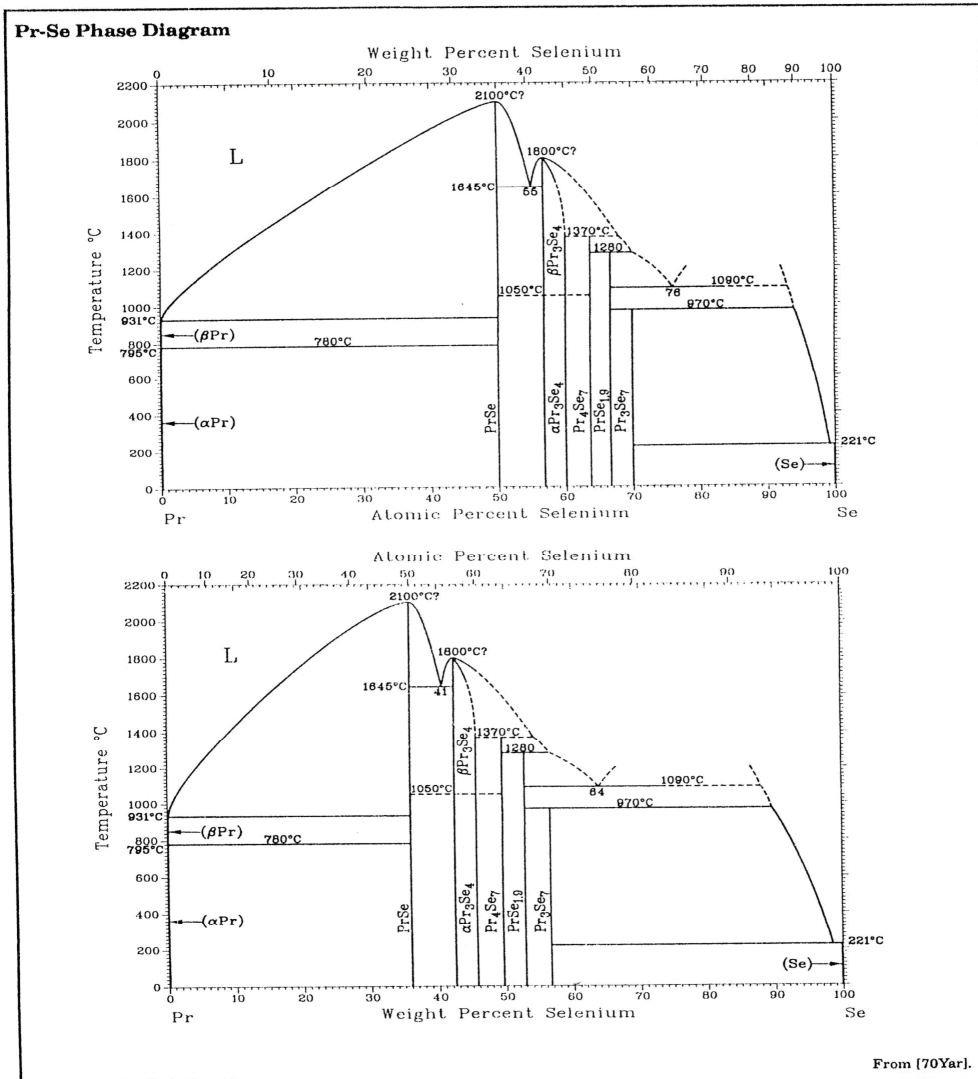
PrSe_{1,9}'ün manyetik duyarlılık ölçüsü yaklaşık 7000E gerilim alanında ölçülmüştür. Etkili manyetik moment ($\mu_{\text{etk.}}=3,62 \mu_B$) ³H₄ terme cevap verir çünkü manyetik düzenlenme olasılığı T_c<0 (H⊥c)'dir (Chechernikov vd. 1967). 20°C bakıra karşı PrSe_{1,9} monokristali n tipi iletkenliğe sahiptir ve $\sigma=10^{-5}$ ohm⁻¹cm⁻¹, $\alpha=370-400$ mkv/grad'dır (Çizelge 2.10). Bu büyüklük PrSe_{1,9} kristali olmayan numuneler için elde edilen değerden güçlü derecede farklılık göstermektedir.

Çizelge 2.10 PrSe_{1,9} yarı kristal numuneye ait özel elektrik iletkenliği ve ısı elektrik hareket gücü (Yarembash 1967)

T, °C	σ , ohm ⁻¹ cm ⁻¹	α , mkv/grad	T, °C	σ , ohm ⁻¹ cm ⁻¹	α , mkv/grad
20	1,5	190	260	5,0	331
40	4,3	245	300	5,3	332
80	5,4	264	400	-	333
170	4,8	305	480	-	341

PrSe_{1,9} için c ekseninde dik alana yönlendirilen Curie negatif sıcaklığı, manyetik momentlerinin antiparalel olarak yerleşmesine imkân verir. Son yıllarda nötron kırınımı ile manyetik yapıya sahip saf Pr 25K altında Nd'e benzer olarak antiferro manyetik özellik de olduğu gözlenmiş ve PrSe_{1,9} için manyetik duyarlılığın anizotropoların önemini ortaya koymuştur (Chechernikov vd. 1967). Yarembash (1967), çalışmasında PrSe_{1,9}'nin mikrosertliğinin H μ = 001 olan bir düzlemde λ değerinin (6,80010⁻⁶cm³/mol) λ H⊥c (4000 10⁻⁶cm³/mol) değerinden daha büyük olduğunu tespit etmiştir. H μ (p) eğrisi gaussov tüpü dağılımına yakındır p= 30gr (C=5sn)'dir; H μ değeri

ise $360 \pm 10 \text{ kg/mm}^2$ 'dir. Lineer (hatlı) genişleme faktörü (α_{IIc}) ise $[(-60)-(+340^\circ\text{C})$ sıcaklık aralığında] $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ 1/grad}$ 'a eşittir (Lashkarev vd. 1969). Pr-Se sisteminde beş ara faz varlığı PrSe , Pr_5Se_6 , Pr_3Se_4 , Pr_2Se_3 , Pr_4Se_7 , PrSe_2 ve Pr_3Se_7 tespit edilmiştir, bunlardan PrSe 'in kongruent eriyen olduğu (Şekil 2.6) belirlenmiştir (Kalitin 1966, Yarembash vd. 1966, 1967). Pr_3Se_4 bileşiği %57,14–59,97 Se ($x=0-0,33$); $\text{Pr}_4\text{Se}_7 \pm x$ ise %62,96–64,28 konsantrasyonu içinde homojendir (Çizelge 2.11).



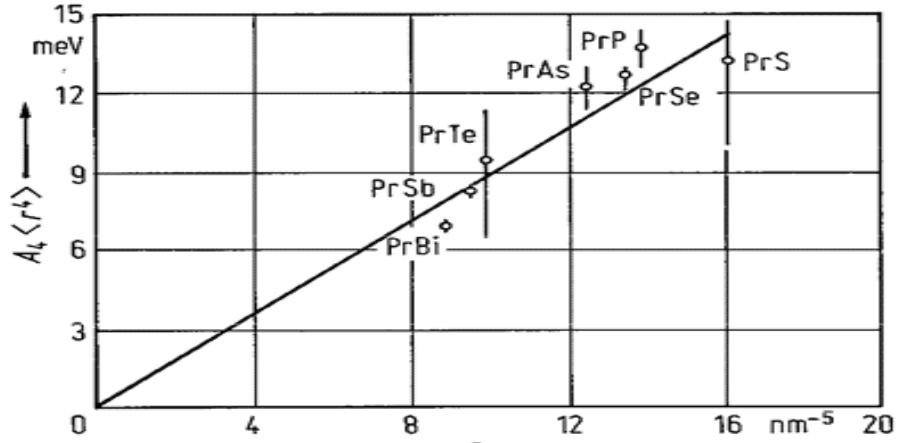
Şekil 2.6 Pr-Se sisteminin faz diyagramı (Massalski 1990)

Buhar faz taşıma tekniği I₂ (iyot) ile PrSe_{1,9} tek kristali elde edilmiştir. Bu kristal tetragonal yapıda olup, uzay grubu P4₂/n; Z =20; a = 9.296(2) ve c =16.860(4) Å, formül olarak yapısı RESe_{1,9} olarak belirlenmiştir. Manyetik ölçümleri RE₂₀(Se(I)₂)₈Se(I)₂₂Se(II)₂₀ olarak tespit edilmiştir (Fischer vd. 1989). Pearson (1972, 1991), tarafından Pr-Se kristal yapısı, Westbrook ve Fleischer (2002) tarafından ise PrSe'in kristal yapısı incelenmiştir.

Çizelge 2.11 Pr-Se kristal yapı verileri (Massalski 1990)

Faz	Bileşimi, % Se	Pearson Sembolü	Uzay Grubu	Bericht Yapı İsmi	Prototip
(βPr)	-	cI2	Im $\bar{3}$ m	A2	W
(αPr)	-	hP4	P6 ₃ /mcm	A3'	αLa
PrSe	50	cF8	Fm $\bar{3}$ m	B1	NaCl
βPr ₃ Se ₄	-56,6 - 60	cI28	I $\bar{4}$ 3d	D7 ₃	Th ₃ P ₄
αPr ₃ Se ₄	-56,6 - 60	tI28	I4/mcm	D2 _C	MnU ₆
Pr ₄ Se ₇	63,6	tP22	P4/mmm		
PrSe _{1,9}	-66,7	tP6	P4/mmm	C38	Cu ₂ Sb
Pr ₃ Se ₇	70				
(Se)	100	hP3	P3 ₁ 21	A8	γSe

Goodenough vd. (1970a), çalışmasında NaCl tipli PrSe bileşiğinin yapısını ve Th₃P₄ tipli Pr₂Se₃, Pr₃Se₄, Pr₄Se₇, PrSe₂ bileşiklerinin yapısını, manyetik, optik ve elektriksel özelliklerini ölçmüştür (Şekil 2.7). Çizelge 2.12'de Pr₂Se₃ bileşiğinin termodinamik özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.7 NaCl tipli bileşiklerin Pr-Se: $\text{Pr}_3\text{Se}_{7\pm x}$, $\text{Pr}_4\text{Se}_{7\pm x}$ ($\text{PrSe}_{1.8-x}$), Pr_5Se_6 : $\text{Pr}_{3-x}\text{Se}_4$ fiziksel bilgileri (Arons vd. 1982a)

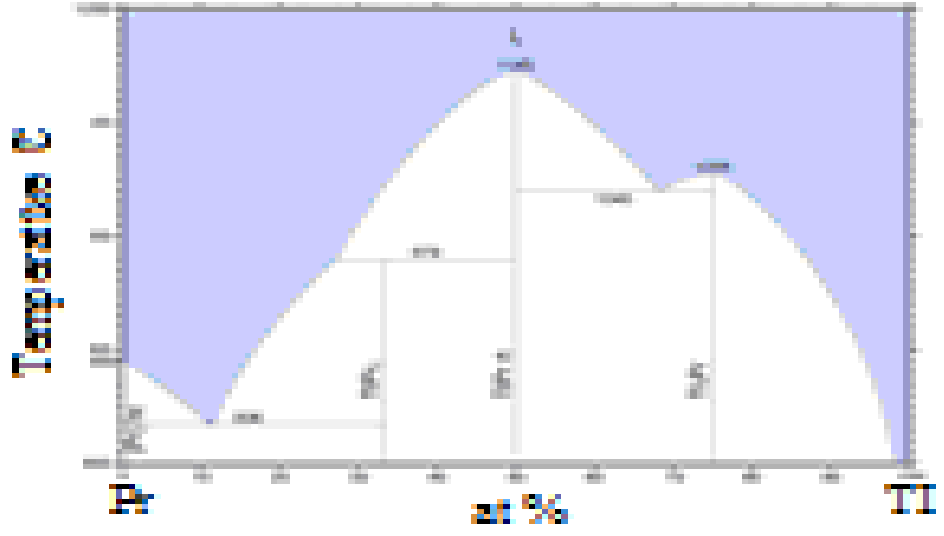
Pr ve kalkojenitlerinin dördüncü sıra kristal alan parametrelerinin bir işlevi de a^5 (a =örgü sabitleri) esnek olmayan nötronlara dağılmasıdır (Arons vd. 1982b).

Çizelge 2.12 Pr_2Se_3 bileşiğinin termodinamik özellikleri (Zargarov ve Gamidov 2004)

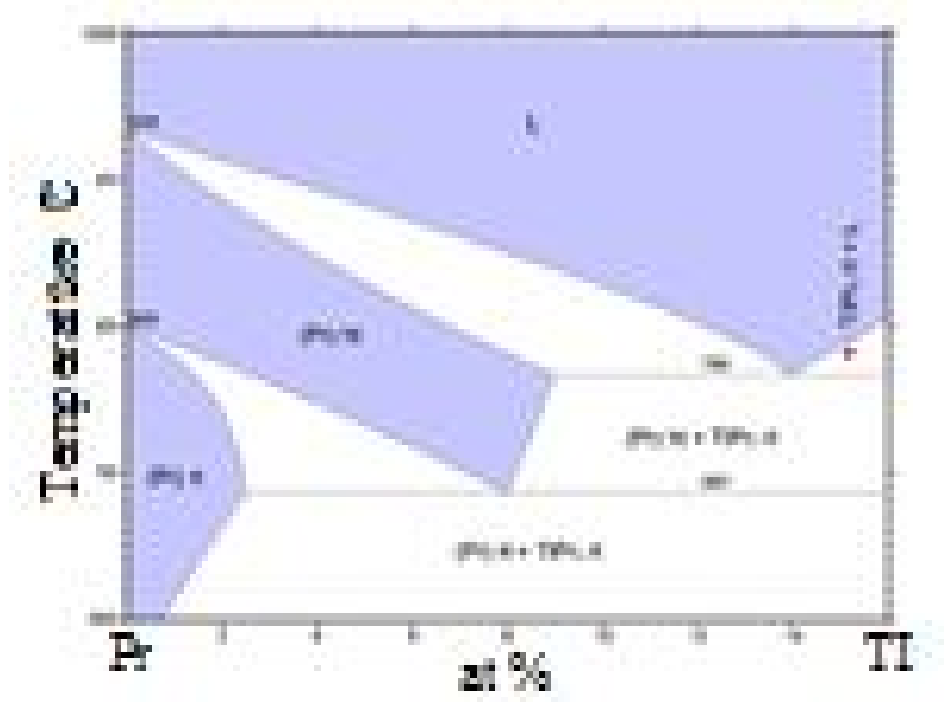
No	Kimyasal formüller	Özellikleri	Özelliklerinin verileri	Kaynaklar
1	Pr_2Se_3	$\Delta H_f^{\circ}_{298,15}$, kJ/mol	-1198.4	Mustafayev vd. 1977
		$\Delta G_f^{\circ}_{298,15}$, kJ/mol	-930.1	“
		$\Delta S_f^{\circ}_{298,15}$, kJ/(mol.K)	-35.5	“
		$S^{\circ}_{298,15}$, kJ/(mol.K)	-238.7	“

2.5 Pr-Tl Sistemi

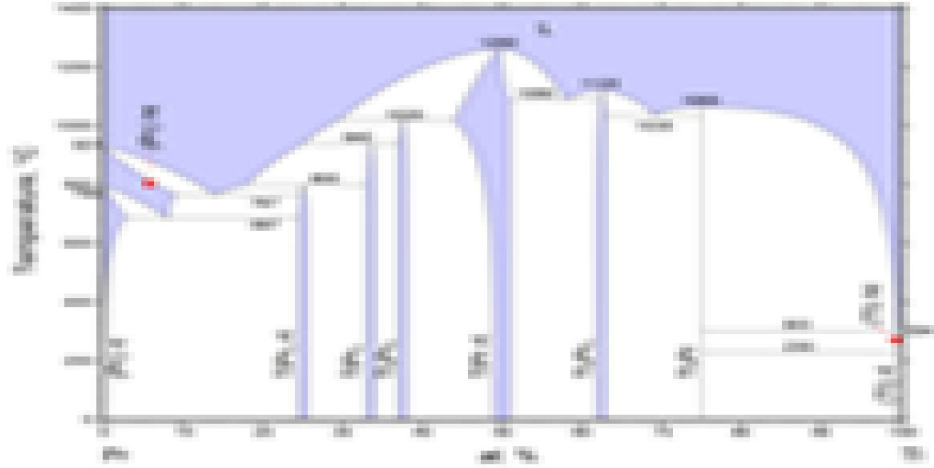
Pr-Tl sisteminin faz diyagramı literatürde (Şekil 2.8) Tl %0 - 100 aralığında ve 800°C - 1200°C aralığında (Rolla 1943), Tl %0 - 15 ve 600°C - 1000°C aralığında (Şekil 2.9) (Griffin 1970), 0°C - 1400°C aralığında (Şekil 2.10) çalışılmıştır (Delfino vd. 1981, 1990) ve elde edilen bu diyagram bazı el kitaplarına (Lyakisheva 1997, 2000, Massalski 1990) alınmıştır (Şekil 2.11). PrTi_3 faz diyagramı ile ilgili çalışmalarda yapılmıştır (Westbrook ve Fleischer 2002).



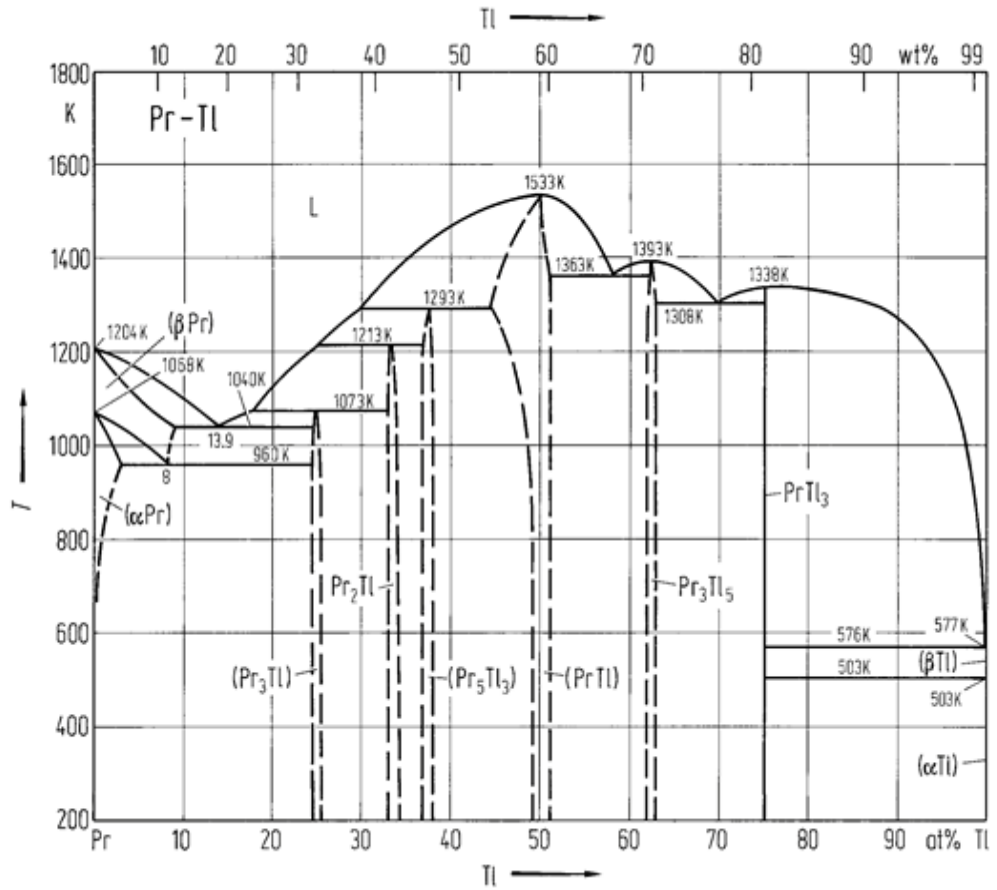
Şekil 2.8 Pr-Ti sisteminin faz diyagramı (Rolla 1943)



Şekil 2.9 Pr-Ti sisteminin faz diyagramı (Griffin 1970)



Şekil 2.10 Pr-Tl sisteminin faz diyagramı (Delfino vd. 1990)



Şekil 2.11 Pr-Tl sisteminin faz diyagramı (Massalski 1990)

2.6 Tl-Se Sistemi

Tl-Se sisteminin faz diyagramı ve yapı incelemesi termal analiz ile defalarca araştırılmış (Vasilev vd. 1967, 1971, Morgaut vd. 1981) ve sonuçlar kitaplarda özetlenmiştir (Khansen ve Anderko 1962, Medvedeva 1968, Abrikosov vd. 1975). 603K ve 663K'de kongruent eriyen iki stokiometrik bileşik Tl_2Se ve $TlSe$ 'in varlığı tespit edilmiştir. Elektro hareketli güç yöntemi ile 192-274°C'ye dayanıklı kongruent eriyen Tl_2Se , $TlSe$ ve Tl_2Se_3 bileşiklerin oluşumu kanıtlanmıştır (Vasilev vd. 1967, 1971). Düşük selenit Tl_2Se yumuşak, metal parlaklıklı, koyu tabakalı maddedir. Yoğunluğu $9,65g/cm^3$ ve dörtgen şeklinde kristalleşir. Metal tipinde elektrik iletkenliği vardır. Monoselenit $TlSe$ yumuşaktır, metal parlaklığında koyu leylak rengindedir ve yoğunluğu $8,2 g/cm^3$ 'dür. Monosulfite benzemekte ve tetrahedral örgüde kristalleşir (Vasilev vd. 1967, 1971). Araştırmalar sonucunda kübik merkezli yüksek modifikasyonlu yeni Tl-Se bulunmuştur (Çizelge 2.13). Fakat Tl_2Se_3 bileşiği tespit edilememiştir. Saf Se ile %63 mol aralığında cam oluşumu, kristalleşme koşulları belirlenmiştir (Morgaut vd. 1981).

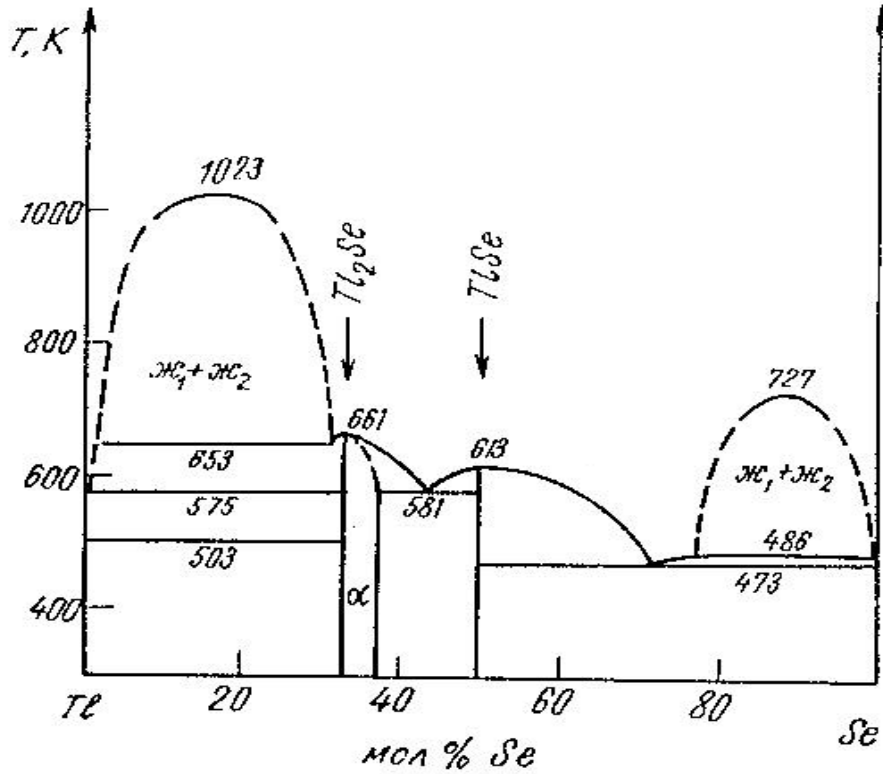
Çizelge 2.13 Tl-Se kristal yapı verileri (Massalski 1990)

Faz	% Se Bileşimi	Sembol	Uzay Grubu	Bericht Yapı İsmi	Prototip
(β Tl)	0	cI2	$Im\bar{3}m$	A2	W
(α Tl)	0	hP2	$P6_3/mmc$	A3	Mg
Tl_2Se	33.3 - 38	tP32	$P4/ncc$
$\beta TlSe$	50	tI16	$I4/mcm$	B37	$TlSe$
$\alpha TlSe$	50
Tl_2Se_3	60	hP4	$P6_3mc$	B4	ZnS(wurtzite)
(Se)	100	hP3	$P3_121$	A8	γSe

Termik analizin verilerine göre 663K ve 611K'de kongruent eriyen iki kesin stokiometrik Tl_2Se ve $TlSe$ bileşiklerinin varlığı bulunmuş, 547K'de peritektik tepkime ile olduğu $S+TlSe \rightarrow Tl_2Se_3$ saptanmıştır. 465K'de $\alpha-Tl_2Se_3 \rightarrow \beta-Tl_2Se_3$ polimorf dönüşüm meydana gelmiştir. Selenyum eriyikleri %79,9-96,4 konsantrasyon aralığında tabakalaştığı gözlenmiştir. Tl_2Se ve $TlSe$ bileşikleri arasında ötektikliğin 557K sıcaklıkta, Tl_2Se_3 ve Se arasında ise 445K'de olduğu tespit edilmiştir (Obukhov ve Butireva 1949). Elektrik hareket gücü ölçümlerinin verileri esasında gösterilenlerin dışında %37,5 Se 'da yeni faz ortaya çıkmıştır. Tl_2Se ile heterojen karışım oluşturan yeni fazın formülünün Tl_5Se_3 olduğu tahmin edilmiştir (Terilowski vd. 1968). Aynı zamanda Tl_2Se_3 'ün oda sıcaklığında dayanıklı olduğu saptanılmıştır. Vasilev vd. (1971, 1975), geniş sıcaklık aralığını kullanarak aynı metotla Tl_2Se_3 'ün 465K sıcaklık altında bulunmadığını tespit etmişlerdir. Selenyumun %33,3-37,5 konsantrasyon aralığında Tl_2Se fazı için homojen alan bulunmuştur (Vasilev vd. 1971). Tl_2Se ve $TlSe$ bileşiklerin varlıkları rentgönografik (Ketelaar vd. 1939, Hahn ve Klinger 1949) ve elektrografik yöntemle de doğrulanmıştır (Stasova ve Vainshtein 1958).

Daha önce kimyasal formülü Tl_2Se olarak açıklanan tetragonal faz gerçekte Tl_5Se_3 formülüne sahiptir ve Cr_5B_3 'ün yapısal türü gibi davranır (Man vd. 1980). Yüksek basınçta faz dengesi DTA yöntemi ile incelemesi yapılmıştır (Stasova ve Vainshtein 1958). Geniş homojen alan ile (%34,5-37,5 Se konsantrasyon aralığında) Tl_5Se_3 bileşiğin varlığı ve sıcaklığın basınca (166K/GPa) karşı çok yüksek duyarlılığı bulunmuştur. $\epsilon-Tl_5Se_3 \rightarrow \eta-Tl_2Se_3$ polimorf dönüşüme sahip basıncın (280K/GPa) artması ile sıcaklık aniden düşmüştür. $Tl-Se$ sisteminde basıncın artması ile Tl_2Se fazı inkongruent, Tl_5Se_3 ise kongruent eriyen bileşik olduğu tespit edilmiştir (Ponyatovski ve Kazandjan 1982). $Tl-Se$ sistemi sıvı hale dönüştürülerek entalpisi ölçülmüştür. H^E eğri üzerinde minimum bağıllığı mol yüzdesinde talyumun uygun olarak yapısı Tl_2Se olduğu, Tl_2Se erime noktasından yukarıda ısıya dayanıklılığını koruduğu belirlenmiştir (Malkawa vd. 1971). $Tl-Se$ sisteminin denge diyagramında iki tabakalaşma vardır (Şekil 2.12). Tabakalaşma sınırı, monotektik sıcaklık, yoğunluk-yapı ve yoğunluk-sıcaklık grafiğine dayanan metot ile belirlenmiştir.

Kanda vd. (1968), verilerine göre TI-Se sisteminde talyum olan tarafta tabakalaşma alanı 102 ± 1 K kritik tabakalaşma sıcaklığına ve Se %0,1-32,9 aralığında 653 ± 2 K de monotektik yatay hatta sahip olduğu tespit edilmiştir. Obukhov ve Butireva (1949), verilerine göre ise bu yatay hat 627 K; Ponyatovski ve Kazandjan (1982), verilerine göre 653 K'dir.



Şekil 2.12 TI-Se sisteminin faz diyagramı (Dzhafarov 1988)

İkinci tabakalaşma alanı bu sistemde 727 ± 1 K'de tabakalaşmanın kritik sıcaklığı ve 474 K monotektik sıcaklıkta karakterize olduğu belirlenmiştir (Kanda vd.1968). Bu kritik sıcaklık Obukhov ve Butireva (1949) verilerine göre 475 K dir, Bratter vd. (1978) verilerine göre 493 K, Turkina ve Orlova (1983), verilerine göre ise 486 ± 3 K'dir.

Monotektik yatay ekseninde Se %77-99,9 bileşim limitinde yerleşir. Bratter vd. (1978), verilerine göre %23,7TI ve %73,6 Se içermektedir. Turkina ve Orlova (1983), verilerine göre ise %78-99 Se içermektedir. Daha sonraki çalışmalarda Tl_2Se_3 bileşiğinin varlığı inkâr edilmiştir (Bratter vd. 1978, Turkina ve Orlova 1983, Kabre 1974).

Kabre (1974), Tl_2Se ve $TlSe$ bileşiminin uygun olarak 661K ve 613K sıcaklıkta kongruent eridiğini, bileşimde %43 Se ve 581K sıcaklıkta eriyerek ötektik oluşturduğunu tespit etmiştir. Talyum selenit ile selenyum arasında karşılıklı etkinin karakteri de aynı zamanda ötektiktir. Ötektik bileşim ~%71 Se ve erime sıcaklığı $473\pm 3K$ olduğu saptanmıştır (Bratter vd. (1978), verilerine göre ise 475K'dir). %34-45 Se bileşim alanında sadece Tl_2Se ve $TlSe$ bileşiği tespit edilmiştir (Turkina ve Orlova 1983). Kabre vd. (1974), verilerine göre selenyumla zengin olan eriyik bölge olmadığını, Tl_2Se_3 bileşiminin ise mevcut olmadığını belirtmiştir. Bu da Tl_2Se_3 bileşiminin varlığının rentgönolojik olarak hiçbir çalışmada olmadığını gösterir. Tl_2Se temelinde homojen görünür alanlardaki verilerin eksik olduğu gözlenmektedir (Kabre vd. 1974). Tl_2Se %33,3-37,5 konsantrasyon aralığında Se homojen alana sahiptir (Vasilev vd. 1971). Bu sonuçlar kristal yapı araştırması ile onaylanmıştır (Stasova ve Vainshtein 1958). Stasova ve Vainshtein (1958), Tl_2Se yapısında Tl ve Se atomlarının tabaka oluşturduğunu böylece Tl ve Se katmanları arasına Se atomu girerek değişken yapılu bileşim $Tl_2Se-Tl_5Se_3$ kompleks bileşiminin oluştuğunu belirtmişlerdir. $Tl-Se$ sistemin araştırılması yukarıda belirtilenleri onaylamaktadır (Gotuk vd. 1980, Asadov vd. 1982, Babanly vd. 1985, 1986). Elektromotor güç metodu ile $Tl-Se$ sisteminde fazların termodinamik karakterizasyonu ölçülmüştür. Bu verilere göre $TlSe$ için $\Delta G_{f, 298}^{\circ} = -30,06\pm 0,05 kJ/gr at.$; $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -30,48\pm 0,27 kJ/gr at.$; $\Delta S_{f, 298}^{\circ} = -1,41\pm 0,70 J/K gr at.$; Tl_2Se için $\Delta G_{f, 298}^{\circ} = -31,80\pm 0,08 kJ/gr at.$; $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -30,84\pm 0,38 kJ/gr at.$; $\Delta S_{f, 298}^{\circ} = 3,18\pm 1,00 J/Kgrat$ değerlerinde olduğu ölçülmüştür (Vasilev vd. 1971, 1975). Termodinamik veriler doğrudan hesaplanmadığından dolayı %60 Se'un yapısı Tl_2Se_3 olarak kabul edilmiştir.

Tl_2Se ve $TlSe$ için esneklik buhar ölçümü sonucunda katı fazda hiç ayrılma gözlenmemiştir. Buhar miktarının esnekliği temelinde hesaplanan ısıl süblimleşme $TlSe$ için $\Delta H_T^{\circ} \approx 128,91 kJ/mol.$; Tl_2Se için $\Delta H_T^{\circ} \approx 112,44 kJ/mol$ olarak hesaplanmıştır (Mamedov vd. 1970). $TlSe$ ve Tl_2Se için ısı kapasitesi 12-300K ve 3-640K aralığında ölçülmüştür (Bukow vd. 1975). C_p (J/K mol.), S_T (J/K mol.), H_T-H_0 (KJ/mol.) sıcaklık değerlerinde düzenleme yaparak tablolaştırmaya uygun olarak 298K'de $TlSe$ için 49, 57, 98, 13, 11422, 6 ve Tl_2Se için ise 82, 14, 174, 60, 20148, 85 bulunmuştur. Bu çalışmada talyum selenitin erime ısısı ve entropisi belirlenmiştir.

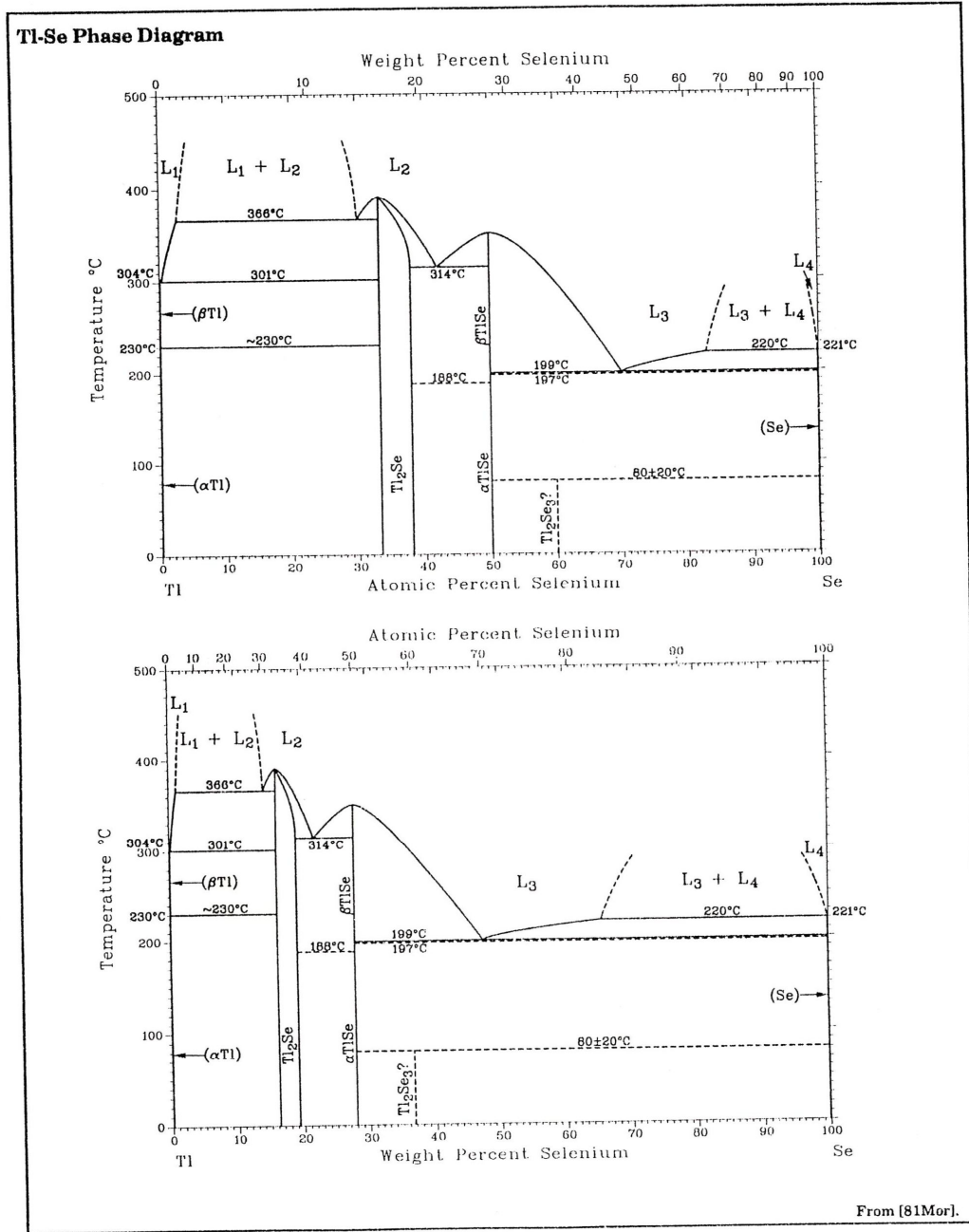
Tl₂Se için: $\Delta H_{erime}=16,95$ kJ/mol, $T_{erime}=659$, $\Delta S_{erime}=25,72$ J/Kmol ve TlSe için: $\Delta H_{erime}=22,19$ kJ/mol, $T_{erime}=619$, $\Delta S_{erime}=35,85$ J/Kmol olarak bulunmuştur (Morgaut vd. 1982). Talyum selenitlerden talyum monoselenitin pratik uygulama alanlarının olduğu ve TlSe'in p-n geçiş alanına girmesi ile selenyum düzenleyicisi için bu düzelticinin geri direncini artırdığı deneyler sonucunda gözlenmiştir (Guseinov vd. 1964). TlSe monokristali aynı zamanda kızılötesi ışına karşı duyarlı olduğu da deneyler sonucunda belirlenmiştir (Ahundov vd. 1960). Her bir katmanda Tl ve Se atomları eşkenar dörtgenin tepesine yerleşmiş ve bir düzlem diyagonalı boyunca uzamıştır. Monoselenit talyumun aynı zamanda örgü sabitleri $a= 8,02\text{\AA}$; $c=7,00\text{\AA}$; $Z=4$; uzay grubu I4/mcm olan dörtgen şeklinde kristal sistem yapıdadır. TlSe yapısı, çevresinde Tl⁺ tek yüklü iyonlar bulunan Thomson küplerinden ve üç yüklü talyum (Tl⁺³) iyonu ile işkâl edilmiş dörtyüzlüden oluşmuştur. Atomlar arası mesafelerin analizi ile talyum selenitde iyonik-kovalent bağın varlığı görülmüştür bu da Tl₂Se ve TlSe yapısının güçlü anizotrop özelliğe sahip tabakalı yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2.14 Tl-Se ara fazlarının kristal yapısı ve örgü sabitleri (Vasilev vd. 1967)

Faz	Yapı	Türü	a[nm]	b[nm]	c[nm]	Kaynaklar
βSeTl	tetr.	SeTl	0.803		0.698	71Ito1
Se_3Tl_2	mono	Se_3Tl_2	1.8159	0.7182	0.8064	76Ram1
				$\beta=135.45^\circ$		

Talyum kalkojenitlerin fotoelektron spektroskopik araştırılması da yapılmıştır (Porte ve Tranquard 1980). Bir seri talyum bileşikleri için Tl₂S, TlS, Tl₂Se, TlSe, Tl₅Te₃, TlTe ve Tl₂Te₃ röntgenik olarak değerlik spektrumlarının ölçümleri yapılmıştır (<http://www.springerlink.com> 2010). Tl₂Se - TlSe bileşimlerinin her ikisi de tetragonal yapılı olup (Çizelge 2.14) Tl₂Se (/P32, uzay grubu) ve TlSe ($\tau/16$, uzay grubu) erime sıcaklıkları uygun olarak 390 -330°C olarak belirlenmiştir. Tl₂Se₃ 547±5K'de inkongruent olarak eridiği, peritektik reaksiyon üzerine kristallendiği, 192°C'de polimorf şekil değişimi gösterdiği, kübik yapıda olduğu ve $a=18,4$ Å değerini aldığı analiz sonuçlarında tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda TlSe'nin elektronik bant yapısı bilinmemektedir. Oda sıcaklığında TlSe doğrudan 0,75 volt'luk elektrik sinyali

verir ve bu optik geçiş güçlü kutuplaşmalara bağımlı olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Madelung vd. 1998). TI - Se sisteminin faz diyagramı ilk kez Morgaut vd. (1981) tarafından çalışılmıştır, sonraki yıllarda bu diyagramdan yola çıkılarak yapılan çalışmalarda diyagramın en son hali Massalski (1990) tarafından oluşturulmuştur (Şekil 2.13). Çizelge 2.15’de ise TISE bileşiğinin termodinamik özellikleri verilmiştir.



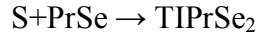
Şekil 2.13 TI-Se sisteminin faz diyagramı (Massalski 1990)

Çizelge 2.15 TlSe bileşiğinin termodinamik özellikleri (Zargarov ve Gamidov 2004)

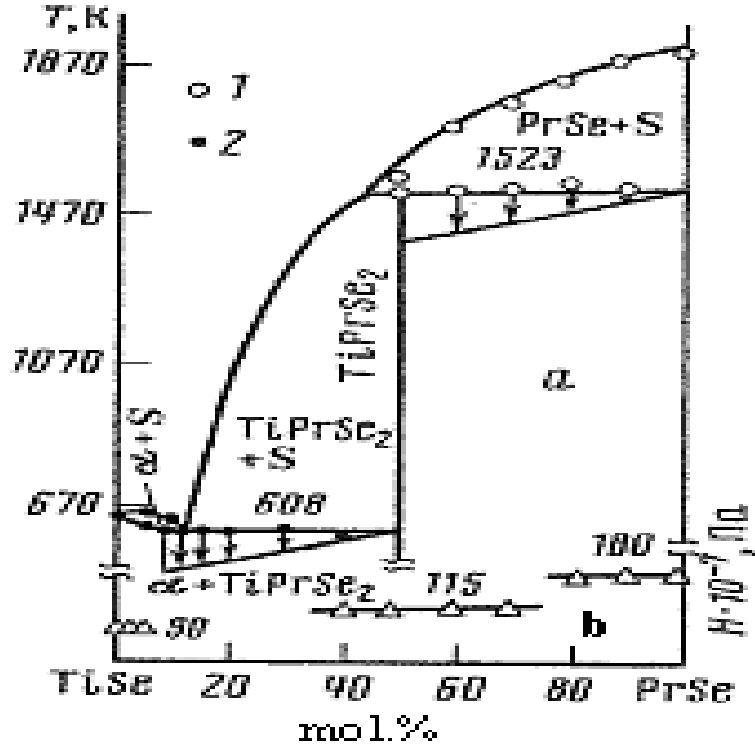
Kimyasal Formülü	Özellikleri	Özelliklerinin Verileri	Kaynaklar
TlSe	$T_{er.}, K$	603	Guseinov vd. 1984,
	$\rho, \text{ohm}\cdot\text{cm}$	2-200	"
	$E_g, (300K), \text{eV}$	0.67	"
	Akım taşıyıcının konsantrasyonu, cm^{-3}	10^{13}	"
	Isı elektro motor küveti sabiti, mkv/grad	400	"
	İletkenlik tipi	P	"
	$C_{p298,15}, J/(\text{mol}\cdot\text{K})$	49.98	Guseinov vd. 1984,
	$S_{298,15}^{\circ}, J/(\text{mol}\cdot\text{K})$	102.7	Mamedov vd. 1966,
	$\Delta H_{298,15}^{\circ}, J/(\text{mol}\cdot\text{K})$	11.95	Babanly vd. 1992,
	$\theta_D, K (T=0^{\circ}\text{K})$	94 ± 1	1993,
	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ KJ/mol}$	60.97 ± 0.53	"
	$\Delta G_{298}^{\circ} \text{ KJ/mol}$	60.12 ± 0.1	Guseinov ve Ahundov
	$S_{298}^{\circ}, J/(\text{mol}\cdot\text{K})$	2.85 ± 1.4	1960,
	Tl ₂ Se	$T_{er., \text{ink.}} K$	623
a, nm		0.8024	"
c, nm		0.7018	"
Örgü sabiti türü		tetragon.	"
Z		4	"
d, pik., g/cm^3		8.15	"
d, rent., g/cm^3		8.19	"
hareketli delik, $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$		40	"
$\partial (\Delta E_g)/\partial (T), \text{eV/K}$		-3.9	"
E_g, eV		0.56	"
$\chi''/\chi', \text{wt/cm}^2 \text{ grad}$		0.021/0.012	"
m_n^*		0.30	"
m_p^*		0.60	"
$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ kJ/mol}$		92.56 ± 1.13	Babanly vd. 1992,
$\Delta G_{298}^{\circ} \text{ kJ/mol}$		95.4 ± 0.25	"
$S_{298}^{\circ} J/(\text{mol}\cdot\text{K})$		9.53 ± 3.0	"
Tl ₅ Se ₃		Örgü sabiti türü	tetragon.
	a, nm	0.854	"
	c, nm	1.238	"
	uzay grubu	$C_{4h^3}-P4/n$	"

2.7 PrSe-TiSe Sistemi

PrSe-TiSe sistemi Pr-Ti-Se üçlü sisteminin ikiliye özdeş kesigi olup 1523K'de inkongruent eriyerek $TiPrSe_2$ bileşimini oluşturmaktadır. Ötektik nokta %5 mol PrSe'e ve 600K'e denk gelmektedir (Kerimova vd. 1989). Oda sıcaklığında TiSe %2 mol PrSe'de çözünür. %50-80 mol aralığında PrSe eriyiklerinin DTA eğrisinde 1523K sıcaklığında endotermik etkileri görünür bu da peritektik tepkime ile yeni fazın $TiPrSe_2$ oluşumuna cevap verir.

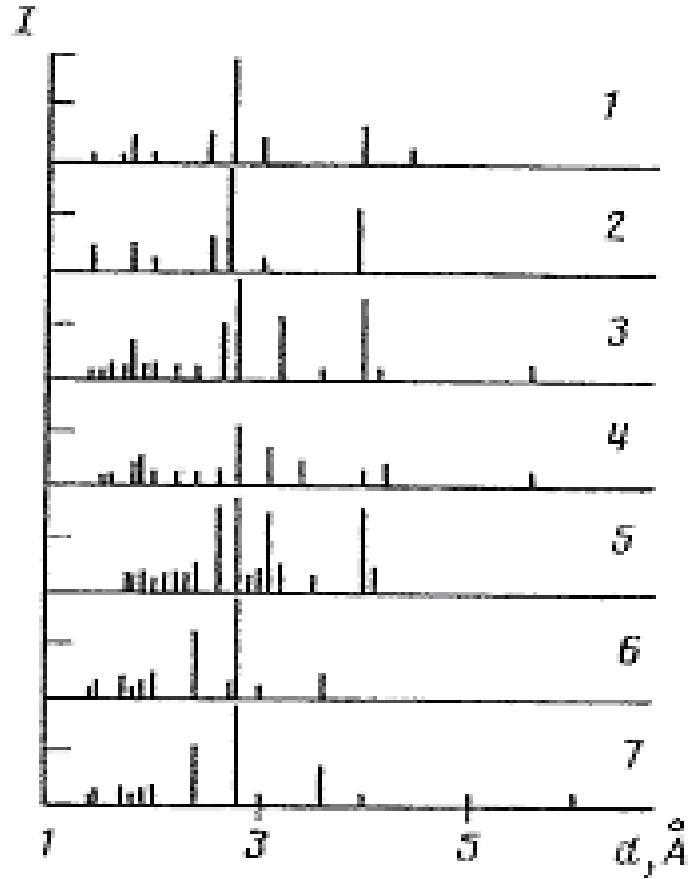


Mikroyapı analizi göstermişirki $TiSe(\alpha)$ 'ya dayanan homojen alan dışında sistemin eriyikleri iki fazlıdır. %5 mol PrSe ötektik yapıya sahiptir. Ötektik izleri %50 mol PrSe'e kadar devam ettiği gözlenmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 PrSe-TiSe sisteminin faz diyagramı; a ve b TiSe-PrSe eriyik yapısının mikrosertliğe bağlılığı (YDTA (1), DTA (2) verileri) (Kerimova vd. 1989)

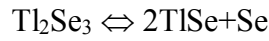
%50 mol $TiPrSe_2$ 1200K'de iki hafta tavlatıldığında bir faz elde edilmiştir. %50-80 mol PrSe bileşiği iki bileşiğin karışımını ($TiPrSe_2$ ve PrSe) içermektedir. Mikroyapı analiz sonuçları X-ışınları toz difraksiyon yöntemi ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Şekil 2.15'de %2 mol PrSe'in X-ışınları toz difraksiyon desenlerinde TiSe'in katı çözelti hatları tekrarlanma gözlenmiştir. %30 mol PrSe'in X-ışınları toz difraksiyon desenleri α faz ve yeni hat $TiPrSe_2$ 'den ibarettir. %50 mol PrSe eriyiğinin X-ışınları toz difraksiyon desenleri PrSe ve $TiPrSe_2$ hatlarını içermektedir. %90 mol PrSe eriyiği ise PrSe ve $TiPrSe_2$ 'ye özgü hatları içermektedir. TiSe - PrSe eriyiklerin sertliğinin ölçülmesi sonuçların da α fazın sertliği 88.10^{-7} - 90.10^{-7} , $TiPrSe_2$ fazın sertliği 115.10^{-7} , PrSe fazının sertliği ise 180.10^{-7} Pa olduğu hesaplanmıştır (Kerimova vd. 1989).



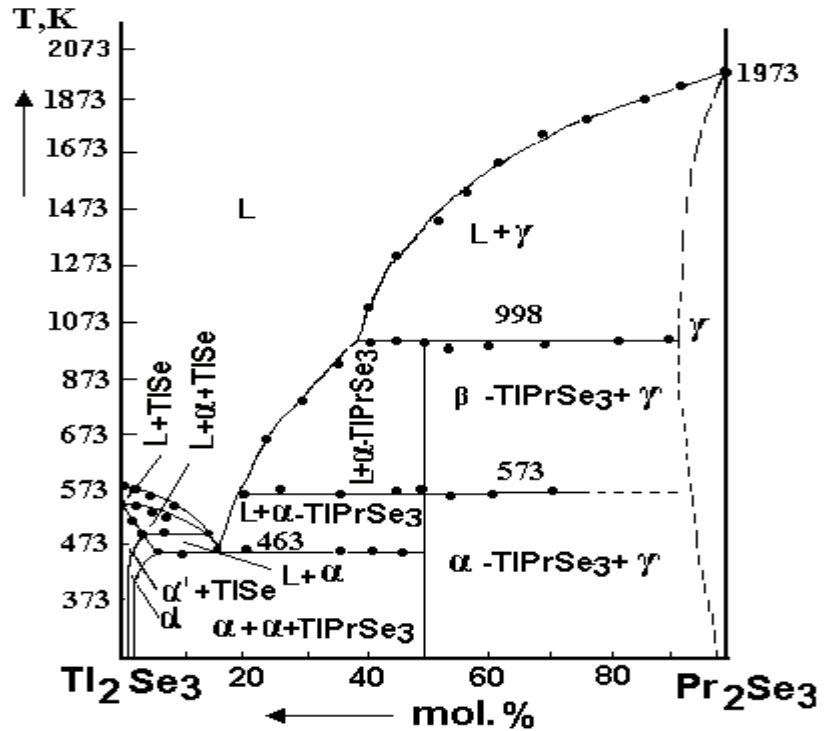
Şekil 2.15 TiSe-PrSe sisteminin katı alaşımlarının X-ışınları Toz Kırınım Deseni ($CuK \alpha = 1.54056 \text{ \AA}$, Ni filtreli), (1-TiSe; 2-2,0; 3-10; 4-30; 5-50; 6-90 mol % PrSe; 7-PrSe) (Kerimova vd. 1989)

2.8 Pr₂Se₃-Tl₂Se₃ Sistemi

Pr₂Se₃-Tl₂Se₃ faz diyagramı fiziksel kimyasal analizin kompleks metodu ile oluşturulmuştur. Bu sistem ikiliye özdeş olmayıp 998±5K'de inkongruent eriyen yeni bir üçlü bileşik (TlPrSe₃) tespit edilmiştir. Bu bileşiğin iki α- ve β- modifikasyonu olduğu α modifikasyonundan β'ya geçişin 573±5K sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir. Sistemin Tl₂Se₃'le zengin olan alanında ~513±5K sıcaklıkta ise ayrışma olduğu gözlenmiştir.



Tl₂Se₃ ve Pr₂Se₃ 463±5K sıcaklık da ötektikliğin oluştuğu ve %15 mol Pr₂Se₃ yapısında olduğu görülmüştür. Düşük solidus hattında %4-50 mol Pr₂Se₃ konsantrasyon aralığında Tl₂Se₃ içeren α'-katı çözelti ve α-TlPrSe₃ katı çözeltisi vardır. α-TlPrSe₃-Pr₂Se₃ alaşımların yapısı (%50-100 mol Pr₂Se₃) α-TlPrSe₃ ve γ iki fazlı yapısı Şekil 2.16'da gösterilmiştir (Valiyev (Ahmedova) 2003).



Şekil 2.16 Pr₂Se₃-Tl₂Se₃ sisteminin faz diyagramı (Valiyev (Ahmedova) 2003)

2.9 Ln-Tl-X (X=S, Se, Te) Sistemleri

Ln-Tl-X (X=S, Se, Te) türündeki bileşiklerin sentezi, faz dengesi ve kristal özellikleri de incelenmiştir (Flahaut vd. 1965, 1968, Karayev 1966, Yarembash 1967, Poltmann ve Hahn 1971, Abdullayev ve Karaev 1972, Kabre vd. 1972, 1974, Guseinov vd. 1973, Rustamov vd. 1981). TlLaX₂ (X=S, Se, Te) kalkojenitlerini elde etmek amacı ile La-Tl-X sisteminin X-ışınları toz difraksiyon analizi yapılmıştır. Başlangıçtaki madde olarak TlX, La (Lantanyum) ve X'in stokiometrik karışımı incelenmiştir. 400°C-1000°C sıcaklık aralığında Tl₂X ve La₂X₃ karışımı kendini homojen olarak göstermiştir, 1100°C'ye kadar ısıtıldığında ise TlLa₅S₃ bileşiği elde edilmiştir. Kafes parametreleri: a=8.80 (S), 9.14 (Se), 9.697(Te), ρ(deney) 5.63-6.99, Z=2, yapısal türü Th₃P₄ olarak bulunmuştur (Poltmann ve Hahn 1971).

DySe-TlSe diyagramı 200°C - 600°C sıcaklık aralığında araştırılmıştır (Abdullayeva 1981, Guseinov vd. 1981, 1987, Eliseev ve Kuzmicheva 1990, Suski ve Palewski 2003). TlSe-DySe sisteminde TlDySe₂ bileşiği olduğu tespit edilmiş ve yapısını Kabre vd. (1974) incelemiştir. Tl₂S-Eu₂S₃ ve Tl₂Se-Eu₂Se₃ (Çizelge 2.16) sistemleri diferansiyel termal analiz ve X-ışınları toz difraksiyon analizi ile detaylıca incelenmiştir (Poltmann ve Hahn 1971). TlLnS₂ (Ln=Sm - Lu) türlü tiyolantanat bileşikler elde edilmiştir (Rustamov vd. 1981). La₂Se₃-In₂Se₃ ve Pr₂Se₃-In₂Se₃ sistemleride diferansiyel termal analiz ve X-ışınları toz difraksiyon analizi ile incelenerek LaInSe₂ ve PrInSe₃ türlü bileşikler elde edilmiştir (Karayev 1966). Tl₂S-Er₂S₃, Tl₂Se-Er₂Se₃ sistemleri ise aynı analiz yöntemleriyle Poltmann ve Hahn (1971) tarafından incelenmiştir. Tl₂Se-Er₂Se₃ sisteminde 384°C'de ötektiklik olduğu, TlErS₂ erime sıcaklığının 1750°C olduğu, TlErSe₂'in ise 1800°C olduğu analiz sonuçlarıyla saptanmıştır.

Poltmann ve Hahn (1971), yılındaki çalışmalarında Tl₂X-Ln₂X₃ sistemlerinde NaFeO₂ türünde ikinci faz oluştuğunu TlErS₂, TlErSe₂ ve TlErTe₂ yapıda kristallendiğini belirtmişlerdir. Röntgenografik olarak TlLnX₂'ün heksagonal olarak kristallendiği Rustamov vd. (1981) tarafından kesinleşmiştir. Galyum (Ga), indiyum (In) ve nadir toprak elementlerinin kalkojenitlerinin benzeri sistemlerinin kimyasal karşılıklı etkisi

daha ayrıntılı olarak incelenmiştir (Keyserukhs kaya vd. 1972, Abdullayev ve Karaev 1972). Diferansiyel termal analiz, X-ışınları toz difraksiyon ve mikro yapı analiz yöntemleri ile $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ sisteminin tüm konsantrasyon aralığındaki etkileşimleri incelenmiş, 1180°C sıcaklıkta kongruent eriyen, kimyasal yapısı NdInS_3 olan bileşiğinin varlığı saptanmıştır (Abdullayev ve Karaev 1972).

Çizelge 2.16 Ln-TI-X (X=S, Se, Te) üçlü sistemlerinin bazı fiziko kimyasal özellikleri
(Zargarov ve Gamidov 2004)

No	Kim. Form	Özellikleri	Özelliklerin Verileri	Kaynaklar
1	TIYSe ₂	Örgü sabiti	monoklin.	Hamidov 1973
		a, nm	0.727	"
		b, nm	1.634	"
		c, nm	0.423	"
		β^0	110	"
		Z	4	"
		V, a ³	472.19	"
		d, pik., g/cm ³	6.41	"
		d, rent., g/cm ³	6.34	"
2	TICeSe ₂	a, nm	0.8048	Guseinov vd. 1970, 1977
		c, nm	0.7188	"
		Örgü sabiti	tetragon.	"
		Z	4	"
		d, pik., g/cm ³	7.21	"
		d, rent., g/cm ³	7.24	"
3	α -TIPrSe ₃	T _{er.} inkong., K	1423±5K	Akhmedova 2002
		$\alpha \leftrightarrow \beta$	1013K±5	"
		a, nm	0.741±0,01	"
		Z	4	"
		d, pik., g/cm ³	7.36·10 ³	"
		H μ , n/mm ²	1250	"
4	TISmSe ₂	Örgü sabiti	monoklin.	Hamidov 1973
		a, nm	0.747	"
		b, nm	1.642	"
		c, nm	0.429	"
		β^0	111	"
		Z	4	"
		V, a ³	489.94	"
		d, pik., g/cm ³	7.23	"
		d, rent., g/cm ³	6.947	"
5	TIGdSe ₂	T _{er.} kong., K	1800	Guseinov vd. 1970, 1977
		a, nm	0.8002	"
		c, nm	0.6376	"
		Z	4	"
		Örgü sabiti	tetragon.	"
		d, pik., g/cm ³	8.39	"
		d, rent., g/cm ³	8.454	"

Çizelge 2.16 Ln-Tl-X (X=S, Se, Te) üçlü sistemlerinin bazı fiziko kimyasal özellikleri
(Zargarov ve Gamidov 2004)

No	Kim. Form	Özellikleri	Özelliklerin Verileri	Kaynaklar
6	TlTbSe ₂	Örgü sabiti	monoklin.	Hamidov 1973
		a, nm	0.738	"
		b, nm	1.638	"
		c, nm	0.426	"
		β^0	110	"
		Z	4	"
		V, a ³	483.91	"
		d, pik., g/cm ³	7.38	"
		d, rent., g/cm ³	7.13	"
		Örgü sabiti	monoklin.	Hamidov 1973
		a, nm	0.736	"
		b, nm	1.635	"
		c, nm	0.423	"
		β^0	110	"
Z	4	"		
V, a ³	478.33	"		
d, pik., g/cm ³	7.52	"		
d, rent., g/cm ³	7.23	"		
7	TlDySe ₂	T _{er.} kong., K	1800	Guseinov vd. 1970, 1977
		Örgü sabiti	tetragon.	"
		a, nm	0.798	"
		c, nm	3.2466	"
		Z	16	"
		d, pik., g/cm ³	6.70	"
		d, rent., g/cm ³	6.74	"
		Örgü sabiti	monoklin.	Hamidov 1973
		a, nm	0.729	"
		b, nm	1.635	"
		c, nm	0.423	"
		β^0	110	"
		Z	4	"
		V, a ³	473.36	"
d, pik., g/cm ³	7.21	"		
d, rent., g/cm ³	7.36	"		
8	TlHoSe ₂	Örgü sabiti	monoklin.	Hamidov 1973
		a, nm	0.723	"
		b, nm	1.631	"
		c, nm	0.421	"
		β^0	110	"
		Z	4	"

Çizelge 2.16 Ln-TI-X (X=S, Se, Te) üçlü sistemlerin bazı fiziko kimyasal özellikleri
(Zargarov ve Gamidov 2004) (devam)

No	Kim. Form	Özellikleri	Özelliklerin Verileri.	Kaynaklar
9	TlErSe ₂	V, a ³	472.96	"
		d, pik., g/cm ³	7.45	"
		d, rent., g/cm ³	7.40	"
		Örgü sabiti	monoklin.	Hamidov 1973
		a, nm	0.722	"
		b, nm	1.628	"
		c, nm	0.421	"
		β^0	110	"
		Z	4	"
		Va ³	465.01	"
		d, pik., g/cm ³	7.56	"
		d, rent., g/cm ³	7.56	"
10	TlYbSe ₂	T _{er.kong} , K	1800	Guseinov vd. 1970, 1976
		a, nm	0.7800	"
		b, nm	0.6900	"
		Örgü sabiti	tetragon.	"
		Z	4	"
		d, pik., g/cm ³	8.30	"
		d, rent., g/cm ³	8.33	"
		delik hareketliliği, cm ² / V·s	750	"
		E _g , eB	0.58	"
		$\chi^{\parallel}/\chi^{\perp}$ Wtr/cm ² ·K)	0.0140	"
		Örgü sabiti	monoklin.	"
		a, nm	0.720	"
		b, nm	1.621	"
		c, nm	0.419	"
		β^0	110	"
		Z	4	"
		V, a ³	489.02	"
		d, pik., g/cm ³	7.23	"
		d, rent., g/cm ³	7.27	"

YbInSe₃ yapılı üçlü bileşik stokiometrik olarak elementlerden sentezlenmiştir (Abdullayev ve Karaev 1972). Diferansiyel termal analiz, X-ışınları toz difraksiyon ve mikro yapı analiz yöntemleri ile TlSe-LnSe (burada Ln=Pr, Tb, Dy, Yb) sistemleri incelenerek diyagramları oluşturulmuştur. Bu sistemlerde TlLnSe₂ gibi benzer bileşikler saptanmıştır (Rustamov vd. 1981). TlLnX₂ türlü bileşiklerin kristallografik verileri Çizelge 2.17’de verilmiştir. Aynı zamanda Yb-Tl-Se üçlü sisteminin Tl₂Se-YbSe kesliğinin 0°C-2000°C sıcaklık aralığında faz diyagramı Rustamov vd. (1981) tarafından oluşturulmuştur.

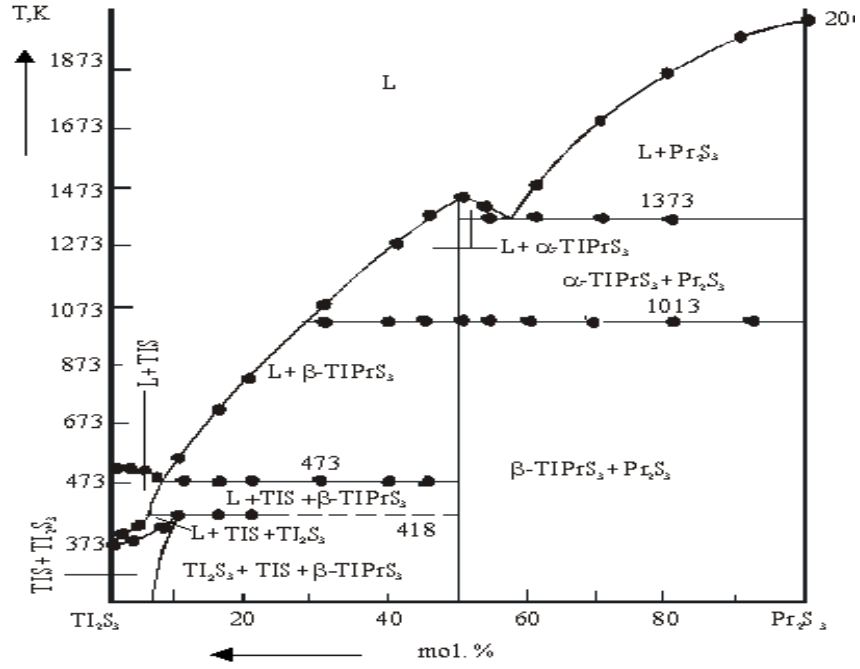
Çizelge 2.17 TlLnX₂ türlü bileşiklerin kristallografik verileri
(Hamidov ve Amanov 1968)

Bileşik	Örgü sabiti, Å						Yoğunluk, g/cm ³		β°
	a	b	c	c/a	Z	Elementel hücre hacmi, a ³	Pik.	Rent.	
TlPrSe ₂	4,34		23,04	5,308					
TlNdSe ₂	4,32		23,07	5,340					
TlSmSe ₂	4,27		23,10	5,409					
TlGdSe ₂	4,23		23,13	5,468					
TlTbSe ₂	4,21		23,13	5,494					
TlDySe ₂	4,19		23,23	5,520					
TlHoSe ₂	4,17		23,16	5,553					
TlErSe ₂	4,17		23,20	5,563					
TlTmSe ₂	4,15		23,19	5,588					
TlYbSe ₂	4,12		23,25	5,643					
TlLuSe ₂	4,11		23,22	5,649					
TlYSe ₂	4,20		23,26	5,538					
TlYbSe ₂	7,890		6,900	0,874	4	429,5	8,33	8,30	
α-TlYbSe ₂	8,320		6,520	0,783	4	451,3	6,53	6,52	
TlCeSe ₂	8,048		7,188	0,893	4	465,6	7,24	7,22	
TlDySe ₂	7,98		32,466	4,068	16	2057,4			
TlSmSe ₂	7,45	16,42	4,29		4	489,94	7,23	6,947	111
TlGdSe ₂	7,38	16,38	4,26		4	483,91	7,38	7,13	110
TlTbSe ₂	7,36	16,35	4,23		4	478,33	7,52	7,23	110
TlDySe ₂	7,29	16,35	4,23		4	473,36	7,21	7,36	110
TlHoSe ₂	7,23	16,31	4,21		4	472,96	7,45	7,40	110
TlErSe ₂	7,22	16,28	4,21		4	465,01	7,56	7,56	110
TlYbSe ₂	7,27	16,34	4,23		4	472,19	6,41	6,34	110

TlLnX₂ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; X – S, Se, Te) üçlü sistemlerin fiziksel özelliklerinin ölçülmesi ile ilgili de çalışmalar yapılmıştır (Godzhaev vd. 1985, 1987).

2.10 Tl₂S₃-Pr₂S₃ Sistemi

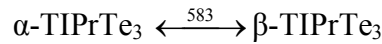
Literatürde talyum, talyum kalkojenit ve nadir toprak elementleri arasındaki kimyasal etkileşimin veri sistemleri verilmiştir (Poltmann ve Hahn 1971, Rustamov vd. 1981, Kabre 1974). Tl₂S₃-Pr₂S₃ sistemi ikiliye özdeş olup diyagram kompleks karakterlidir. Tl₃S ile Pr₂S₃'in 1:1 oranında karşılıklı etkisiyle 1423±5K sıcaklıkta kongruent eriyen üçlü bir bileşik (TlPrS₃) oluşmuştur (Şekil 2.17). Bu bileşik YbGaS₃ ve YbInSe₃ ile aynı yapıdadır (Abdullayev ve Karaev 1972). TlPrS₃ bileşiğinin termogravimetrik olarak iki α ve β modifikasyonu bulunmuş, 1013±5K sıcaklıkta α-modifikasyonu β-modifikasyonuna dönüşmüştür. Tl₂S₃-Pr₂S₃ sistemin likidusunun dört ana dalları birincil kristalleşme Tl₂S₃, TlS, TlPrS₃ ve Pr₂S₃ şeklinde oluşmaktadır. Pr₂S₃ %0-50 mol konsantrasyon aralığında solidus hattından aşağı sertlik çizgisinde Tl₂S₃+ TlS, TlS+Tl₂S₃+β-TlPrS₃ olarak ve Pr₂S₃ %50-100 mol aralığında solidus hattından aşağı sertlik çizgisinde ise β-TlPrS₃+ Pr₂S₃ olarak belirlenmiştir. X-ışınları toz difraksiyon analiz sonucuna göre TlPrS₃ kübik yapılı olup a=7,41±0,01; Z=4, yoğunluğu=7.36 10³ kg/m³, sertliği 1250 MPa olarak bulunmuştur (Valieva ve Aliev 2004).



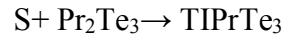
Şekil 2.17 Tl_2S_3 - Pr_2S_3 sisteminin faz diyagramı (Valieva ve Aliev 2004)

2.11 Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3 Sistemi

Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3 sisteminde $TlPrTe_3$ yapıları bir bileşik 1103K'de inkongruent olarak erir. Sistemin 583K'de ısıtma etkileri tüm alaşımlarda gözlenmiştir. Bu endotermik sıcaklık etkileri faz geçiş sıcaklıklarına uygun geldiği ise X-ışınları toz difraksiyon analizi ve diferansiyel termal analizi sonucunda belirlenmiştir.

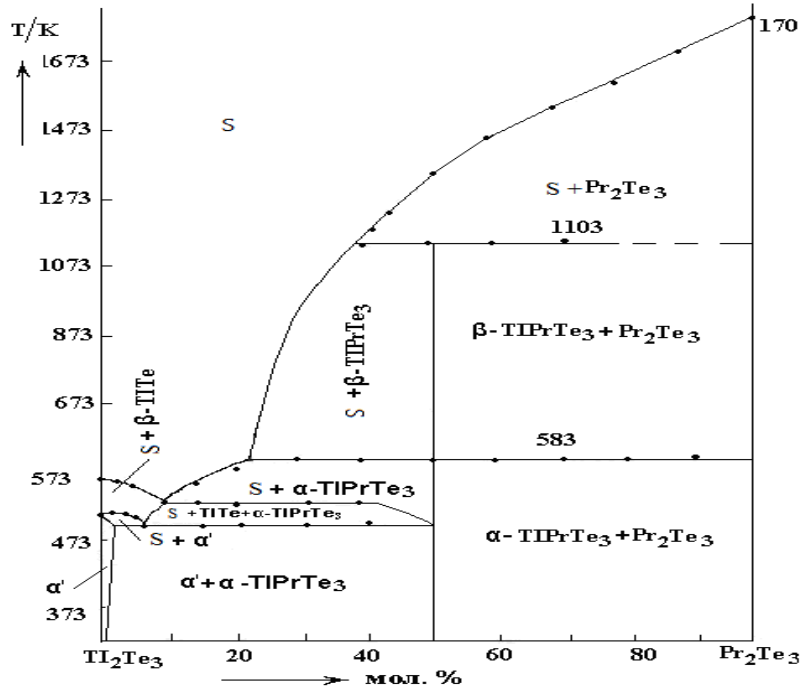


Pr_2Te_3 %0-50 mol konsantrasyon aralığında yatay ötektik hattından yukarı alaşımlar üç fazlıdır ve solidus hattından aşağı ise ötektik süreçler ortaya çıkmıştır ve iki fazlı alaşımlar S+TlTe oluşmuştur.



Bu nedenle Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3 sistemi kısmen ikiliye özdeş olmadığı tespit edilmiştir. $TlPrTe_3$ bileşiğinin varlığı mikroyapısal, diferansiyel termal ve X-ışınları toz difraksiyon analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. $TlPrTe_3$ bileşiği 820°C'de 300 saat süre ile tavlansmıştır. Düzlemler arası mesafelerin maksimum kırınım şiddetleri deneysel olarak hesaplandığında $TlPrTe_3$ ve ara bileşiklerin alaşımlarının maksimum kırınım şiddeti, temel bileşenleri olan Tl_2Te_3 ve Pr_2Te_3 bileşiklerinin maksimum kırınım

şiddetinden farklılık göstermiştir. Sertliği tayin ederken üç sıra değer elde edilmiştir: Tl_2Te_3 temelinde α -katı çözelti ile, $TlPrTe_3$ ve Pr_2Te_3 temelinde katı çözelti ile karakterize olmuştur (Çizelge 2.18). Görüldüğü gibi $Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3$ sisteminde (Şekil 2.18) likidus dört eğriden oluşmuştur. Önce α -fazı sonra Tl_2Te_3 , $TlTe$, $TlPrTe_3$ ve Pr_2Te_3 'e dayalı katı çözelti ayrılmıştır. Sistemde $\sim\%1,5$ mol Tl_2Te_3 katı çözeltisi, Pr_2Te_3 $\%1,5-50$ mol konsantrasyon aralığında solidus hattından aşağıda $\alpha'+\alpha-TlPrTe_3$ içeren iki fazlı eriyik, Pr_2Te_3 $\%50-100$ mol alanında ise $\alpha-TlPrTe_3+Pr_2Te_3$ eriyiği oluşmuştur. Peritektik dönüşümün $498K$ 'de bittiği ve yapısının $\%5$ mol Pr_2Te_3 ile aynı olduğu tespit edilmiştir.



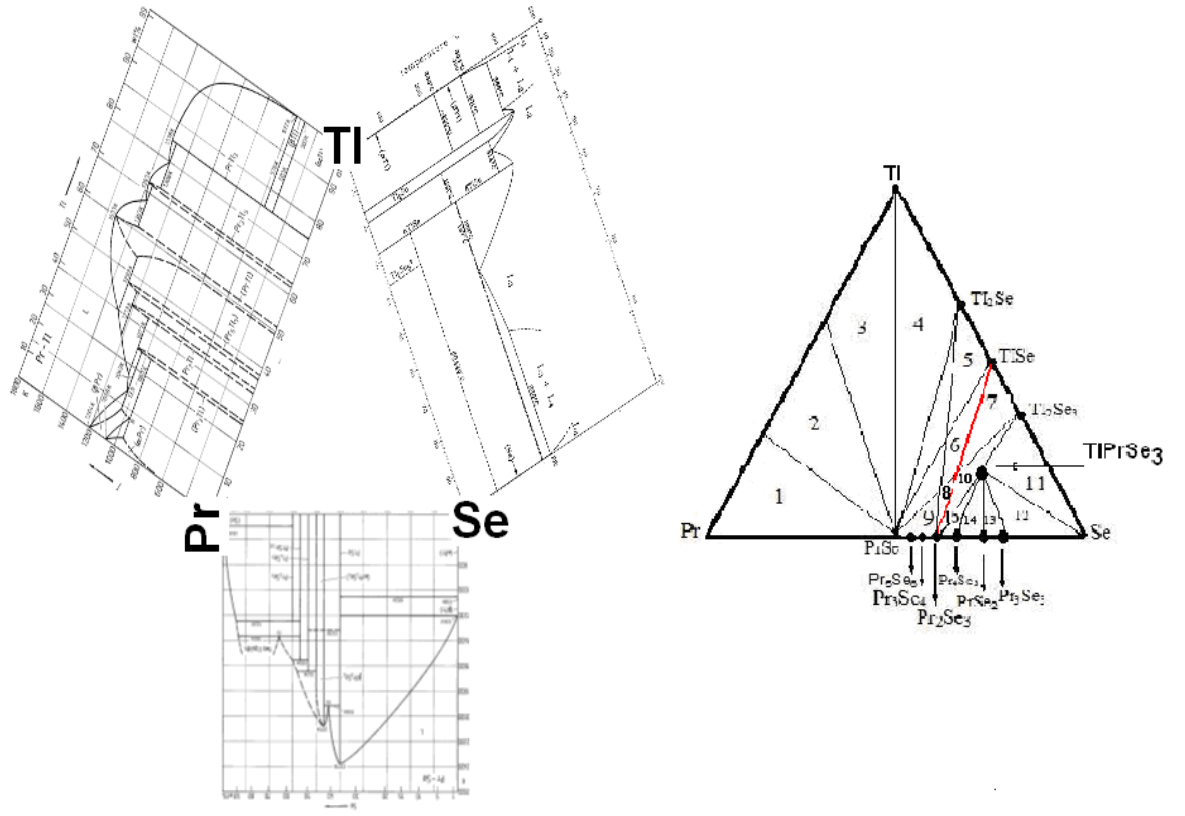
Şekil 2.18 $Tl_2Te_3-Pr_2Te_3$ sisteminin faz diyagramı (Valiyev (Ahmedova) 2004)

Çizelge 2.18 Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3 sistem eriyiklerinin yapısı, yoğunluğu ve sertliği (Valiyev (Ahmedova) 2004)

Yapısı, % mol.		Yoğunluk, 10^3 kg/m^3	Fazların sertliği, MPa		
Tl_2Te_3	Pr_2Te_3		Tl_2Te_3	$TlPrTe_3$	Pr_2Te_3
			P=0.10 N	P=0.20 N	
100	0,0	8,99	680	—	—
99	1,0	8,82	700	—	—
97	3,0	8,75	720	—	—
95	5,0	8,64	ötektik	ötektik	—
90	10	8,50	—	—	—
80	20	8,36	—	1700	—
70	30	8,22	—	1750	—
60	40	8,15	—	1700	—
50	50	8,07	—	1800	—
40	60	7,96	—	1800	2300
30	70	7,80	—	1800	2380
20	80	7,62	—	—	2200
10	90	7,05	—	—	2300
0,0	100	6,86	—	—	2300

2.12 Pr-Tl-Se Üçlü Sistem Hakkında

Literatür taraması sonucu Şekil 2.19’da görülen Pr-Tl-Se üçlü sisteminin iç kesikleri literatürde $PrSe-Tl_2Se$, $PrSe-TlSe$, $Pr_2Se_3-Tl_2Se_3$ ve $TlPrSe_3-Se$ çalışılmıştır. Pr-Tl-Se sisteminin yüzey diyagramının oluşturulması için iç kesiklerin incelenmesi lazımdır. Bu nedenle üçlü sistemin $Pr_2Se_3-Tl_2Se$ kesikğini inceleyerek bu Pr-Tl-Se üçlü sisteminin T-X diyagramının oluşturulmasına katkıda bulunacağız.



Şekil 2.19 Pr-Tl-Se sisteminde iki ve üç fazlı bölgelerin üçgen diyagram içinde şematik olarak gösterilmesi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler

- **TALYUM:** 25 gr %99,99 granüler (petrol içerisinde)
- **SELENYUM:** 250 gr %99,99 pellets (25°C’de gri renkli, katı)
- **PRASEODİM:** 50 gr
- **TOLUEN:** Bu kimyasal numunenin bağlayıcısını ayırmak için kullanılmıştır.
- **HİDROKLORİK ASİT (HCl):** Merck firmasından temin edilen bu kimyasal, yapılan numunenin çözülmesinde, özellikle öğütülme işleminden sonra agat havanı temizlemek için kullanılmıştır.
- **SÜLFÜRİK ASİT (H₂SO₄):** Merck firmasından temin edilen bu kimyasal K₂Cr₂O₇ ile karıştırılarak yıkama çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.
- **POTASYUM BİKROMAT (K₂Cr₂O₇):** Merck firmasından temin edilen bu kimyasal kuvars tüpleri temizlemek için kullanılmıştır.

İç çapı 10 mm, dış çapı 1 mm olan 120 cm’lik kuvars tüpler hazırlandı, içerisi krom karışığı ve saf su ile yıkanıp kurutulularak hazır hale getirildi. Numuneleri öğütmek için havan ve eli (agat) kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

- > Isıl çift seçiminde S tipi (Platinum/Rhodium) 1600°C’ye kadar yüksek sıcaklık ölçümleri için uygun termokupl,
- > Vakum kül fırını-(NÜVE),
- > Etüv-Nüve FN 500 cihazı,
- > Saf su cihazı,
- > Protherm PTF 12/105/450 model dikey tüp fırını,

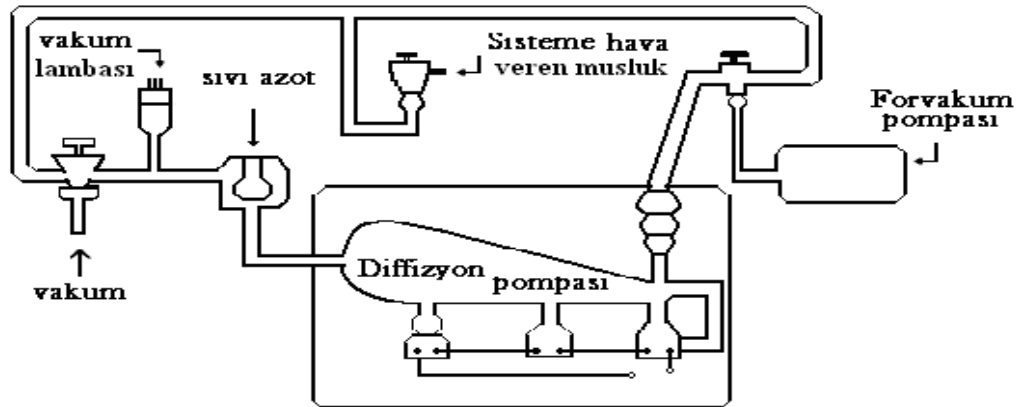
- > FUSİON marka FFMP-15T model pres makinesi,
- > Terazi-Shimadzu Ax200 marka cihaz,
- > Oksi-Gaz kaynağı, oksijen tüpleri, basınç düşürücüler ve kaynak üfleci kullanıldı.

Sentez için hazır hale getirilen kuvars tüpler, Protherm PTF 12/105/450 model dikey tüp fırın firm içerisinde tüp tutucular ile konularak belli sıcaklık ve sürelerde karıştırılıp alt üst ederek ve sallayarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Protherm PTF 12/105/450 model dikey tüp fırın

Kuvars tüp içerisinde vakum yaratmak için vakum sistemi kullanıldı (Şekil 3.2)



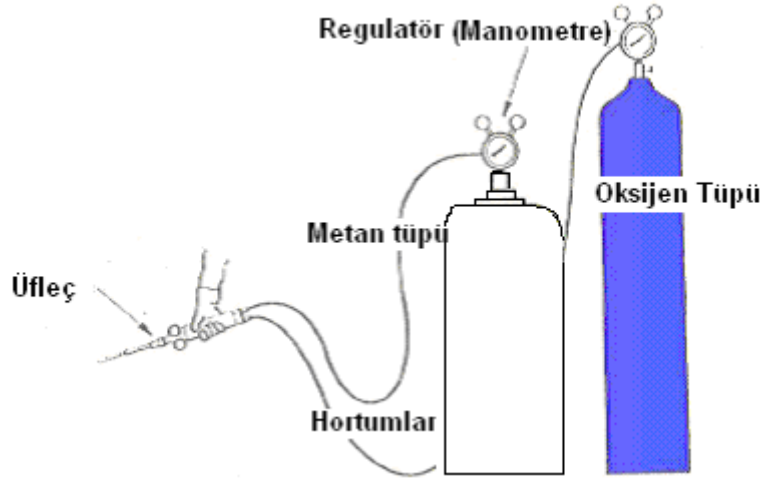
Şekil 3.2 Vakum sisteminin şeması

3.2 Oksi-Gaz Kaynağı

Oksi-gaz kaynağı, yakıcı gaz olarak oksijenin ve yanıcı gazlarla meydana getirdiği karışımın üfleç ucunda yanmasıyla oluşan kaynak alevi ile yapılan bir eritme kaynak türüdür.

3.2.1 Oksijen tüpleri

Oksijen tüpleri; Oksi-Gaz kaynağında yakıcı gaz olarak sadece oksijen gazı kullanılır. Tüpler 150-200 atm. basınçdaki oksijenin depolanmasını, taşınmasını ve kaynak sırasında kullanılmasını sağlayan kapalı kaplardır. Yapımlarında kaynaklı birleştirmeler kullanılmaz. Yüksek dayanımlı çeliklerden üretilir. Oksijen tüplerinin rengi mavidir (Şekil 3.3). Basınç altında sıkıştırılmasında bir tehlike yoktur. Gaz halinde 1 litre hacme 150 litre oksijen sıkıştırılabilir. Oksi-gaz kaynağında hacimlerine göre üç tür tüp vardır. Oksijen tüplerine yüksek basınçla gaz doldurulduğundan çekme yöntemiyle üretilirler ve boş ağırlığı 75 kg'dır. Mavi renkte olan tüplerin üzerinde üreten firmanın ismi, boş ağırlığı, içerisine konulacak gazın cinsi, üretim tarihi, iç hacmi, serinin numarası, deneme ve kullanma basıncı bilgileri bulunmaktadır.



Şekil 3.3 Metan ve Oksijen tüpü (<http://www.obitet.gazi.edu.tr> 2010)

Kullanımında sakınca görülen tüplerin valfi sökülür veya oksijen kaynağıyla ortalarından kesilirler. Dolum basıncı 150 bardır.

3.2.2 Basınç düşürücüler

Tüp içerisinde bulunan gazların basıncı kaynak işleminde kullanılabilir, basıncın düşürülmesinde ise basınç düşürücülerden yararlanır. Düşürücüler üzerinde iki adet manometre vardır. Tüpe yakın olan manometre tüp içerisindeki gaz miktarını, diğer manometre ise kullanım basıncını ayarlamamızı sağlar. Basınç düşürücüler (manometre) pirinçten yapıldığı için oksitlenmeye karşı dayanıklıdır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Manometre (<http://www.obitet.gazi.edu.tr> 2010)

Oksijen tüpünün kullanıma hazır hale getirilmesi aşamasında izlenecek yöntem; üflecin kapalı olup olmadığı kontrol edilmeli (kapalı konumda bulunmalıdır), basınç ayar ventili kontrol edilmelidir, tüp valf diski elle çeyrek tur saat yönünün tersi istikametinde çevrilmelidir. Kullanım basıncı 2,5 oluncaya kadar ventil yavaş yavaş sıkılmalıdır.

3.2.3 Kaynak üfleci

Yanıcı gaz asetilen ile yakıcı gaz oksijeni güvenli bir şekilde karıştırıp bek ucunda yakılmasıyla kaynak alevi elde etmeye yarayan aletlere üfleç denir (Şekil 3.5). Bunlara bek ve hamlaç adı da verilmektedir. Üfleçler oksitlenmeye karşı dayanımından dolayı pirinçten yapılmışlardır. Uç kısımları ise bakırdan yapılmıştır.



Şekil 3.5 Üfleç (<http://www.obitet.gazi.edu.tr> 2010)

Kaynak işlemi bittiğinde üfleçlerin soğutularak uç kısımlarının temizlenmesi gerekmektedir. Üfleçlerin uç kısmı bakırdan yapılmıştır. Bunun iki veya üç kaynaktan sonra soğutulmaması bakırın oksitlenmesine sebep olur; ayrıca kaynak esnasında sıçrayan curuflar bek ucunu tıkayacağından her kaynak dikişinden sonra üfleç ucu temizlenmelidir. Üfleç masa üzerine konulmamalı ve uç kısmı herhangi bir yere temas etmemelidir.

3.2.4 Kaynak gözlüğü

Oksijen kaynağı çıplak gözle takip edilemez. Kaynak oksî-gaz kaynağı için geliştirilmiş gözlükler aracılığıyla izlenmelidir (Şekil 3.6). Kaynak işleminde gözleri korumak için kullanılan araçlar gözlük olarak adlandırılır. Kaynak alevinden zararlı gazlar çıksa da bunlar gözlere zarar vermez. Oksî-gaz kaynağında kullanılan gözlük, kaynak alevini net bir şekilde görmeyi sağlar.



Şekil 3.6 Kaynak Gözlüğü (<http://www.obitet.gazi.edu.tr> 2010)

Gözlükler koruyuculu ve başa takılacak şekilde olmalıdır. Bu hem iki elin kullanımını sağlayacak hem de gözleri zararlı gazlardan koruyacaktır.

3.2.5 Valfler

Oksijen ve asetilen gibi gazların tüplerden manometrelere geçişini kumanda eden araçlara valf denir. Valfler pirinçten yapılmıştır. Pirinçten yapılmasının sebebi sertliği sağlaması ve oksitlenmeye karşı daha dayanıklı olmasını sağlamasıdır. Valflerin tüplere bağlanmasında veya manometrelerin valflere bağlanmasında yağ veya benzeri yanıcı eleman kullanılmamalıdır.

3.2.6 Hortumlar

Özel olarak üretilen asetilen ve oksijen hortumları, gazların üfleçlere iletilmesini sağlar. Oksijen hortumları mavi renkte (Şekil 3.7), asetilen hortumları ise kırmızı renktedir. Oksijen hortumlarının ölçüleri dış çapları 16 mm iç çapları ise 6,3 mm'dir. Asetilen hortumlarının alışılmış ölçüleri ise dış çap olarak 16 mm iç çap olarak ise 8 mm olmaktadır. Asetilen hortum çentikli ve sol dişli, oksijen ise çentiksiz sağ dişli olur.



Şekil 3.7 Oksijen Hortumu (<http://www.obitet.gazi.edu.tr> 2010)

Üflecin yakılıp söndürülmesi yakma işleminden önce oksijen, sonra metan gazı açılarak çakmakla yakılır. Söndürme işleminde ise önce metan, sonra oksijen ventili kapatılmalıdır.

3.3 Malzeme Hazırlama Tekniği

Bu kısımda metot olarak malzeme hazırlama teknikleri ele alınacaktır. Malzeme hazırlamak çok zor değildir. Ancak kimyasal malzemelerle çalışıldığı için bu malzemeler ile yapılacak olan çalışmaların her aşamasında sağlık açısından oldukça dikkatli olunmalıdır. Bu malzemelerin göstereceği özellikler; hazırlama yöntemine, ısısal işlem süresine, sıcaklığa, çalışılan malzemenin cinsine doğrudan bağlantılıdır. Kaliteli bir malzeme hazırlamak için sıcaklık ve zamanın kontrol edilmesi gereklidir; ayrıca malzemenin ısısal işleme tabi tutulduğu ortamdaki kısmi oksijen basıncının bilinmesi, tanecik boyutunun malzeme içerisine katkı yapılan diğer elementlerin özelliklerinin iyi bilinmesi ve malzemenin konulduğu kuvars tüp ile tepkime verip vermediğini bilmek oldukça önemlidir.

Yüksek sıcaklık malzemelerini farklı yöntemler kullanarak hazırlamak mümkündür. Hazırlama yöntemleri kullanılırken eğer büyük çaplı uygulamalar içinse başlangıç malzemelerinin karıştırılarak sinterlenmesine dayanan klasik hazırlama yöntemi veya amorf fazdan kristal faza geçmesine dayanan eritme yöntemi tercih edilmektedir. Malzeme hazırlama yöntemleri malzemelerin kalitesi (yapısal kararlılık, yüksek T ve J) açısından oldukça önemlidir. Katı hal tepkime yöntemi alaşımları hazırlamak için kullanılan en genel yöntemdir. Bu klasik hazırlama tekniği malzemelerin birbirleri ile homojen olarak karışmasını ve bu karışmış numunelerin yüksek sıcaklık fırınlarında bir takım ısısal işlemlere tabi tutulmasını içermektedir. Kuru olan numune irili ufaklı parçacıklar şeklindedir. Bunlar analiz için öğütülerek aynı boyuta getirilmelidir. Bu işlem mekanik öğütücülerde gerçekleştirilip, numune toz haline getirilir. Numune bu aşamadan sonra kendi içerisinde homojen hale getirilmiş olunur. Numunenin analize hazırlanış basamakları bu şekilde gerçekleştirilmektedir. Hazırlanmak istenilen malzemeyi elde edecek şekilde tartıp karıştırılan başlangıç tozları, genellikle agat havan kullanılarak öğütülür. Öğütme işleminin süresi hazırlanacak malzemenin cinsine ve miktarına göre değişiklik göstermektedir. Öğütme işleminden sonra, malzeme üzerindeki ilk ısısal işlem ayarlanır. Bu işlemin amacı, öğütme esnasında toz karışım içerisine giren atıkların, yabancı maddelerin, oksit ve karbondioksitlerin sıcaklıkla ayrışmasını sağlamaktır.

Başka önemli bir olay ise toz karışımında homojenliği sağlamaktır. Bu da zaten katı hal tepkime yönteminin temelini teşkil etmektedir. Bunun için tozlar tekrar kuvars tüpe konularak sıcaklığı ayarlanabilir bir fırın içerisinde belli bir sıcaklıkta belirlenen bir sürede tutulur. Daha sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar agat havan yardımıyla öğütülür. Öğütülen tozlara uygulanacak sinterleme işlemi için şekil vermek amacıyla presleme yapılır. Presleme için genellikle 6 - 10 ton arası basınç uygulanarak toz numuneler tablet haline getirilir. Son aşama ise, alaşımların geçiş sıcaklığını yükseltmek ve bazı örgü kusurlarını ortadan kaldırmak için vakum ortamında yüksek sıcaklık da belirli sürede hazırlanan tabletleri tavlama işlemidir. Bu tavlama işlemi numunenin oda sıcaklığından belirlenen sıcaklığa arttırılması ve tavlama süresi dolduktan sonra da yavaşça oda sıcaklığına soğutulmasını içermektedir. Bu yöntemde numunenin öğütülme, ve sinterleme süresi hazırlanan alaşım malzemesinin cinsine göre değişmektedir.

3.3.1 Numune hazırlanması ve malzeme sentezi

Elementlerden sentez yapmak için ilk önce başlangıç bileşenlerin konsantrasyonları (%90xPr₂Se₃-%10xTI₂Se) belirlenmiştir. Sonra praseodim, metal kesen testere ile toz haline getirilip (işlem sırasında testerenin dişlerinden praseodim'a karışan demir metal parçacıklar mıknaatısla temizlenmiştir) hassas terazi yardımıyla tartım işlemleri yapılmıştır. Hazırlanan karışımlar katı hal reaksiyonu için, bir ucu kapatılmış kuvars boru içerisine sırası ile önceden ayrı kuvars tüpler içine konulan Pr ve Se alınmış en son olarak hızlı bir şekilde TI (petrol içerisinden çıkarılarak) süzgeç kâğıdında kurutulup tartılarak kuvars tüpe konulup vakum sistemine yerleştirilmiştir. Vakum pompası yardımıyla tüp içerisinde vakum ortamı sağlandıktan sonra oksijen kaynağı ile ağzı kapatılmıştır. Bu işlemin yapılma sebebi reaksiyon sırasında malzemenin açık atmosferde oksitlenmesini engellemektir. Böylece kuvars tüp sentez için hazır hale getirilmiştir. Faz diyagramını oluşturmak için farklı konsantrasyonda 16 numune hazırlanmıştır. Reaksiyon için hazır hale getirilen kuvars tüpler, dikey tüp fırını içerisine tüp tutucular yardımı ile konularak belli sıcaklık ve sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

3.4 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA) termoanalitik bir yöntemdir. DTA yönteminde, üzerinde çalışılan materyal ve referans aynı termal döngülerden geçirilir. DTA’da bir numune diğer standart başka bir numune ile aynı anda ısıtılarak veya soğutulularak arada oluşan sıcaklık değişimi sıcaklığa ve zamana bağlı olarak diyagrama dökülür (bu diyagramlara DTA eğrisi veya termogram denir). Bu diyagramda ısı alan (endotermik) ve ısı veren (ekzotermik) bölgeler çeşitli amaçlar doğrultusunda analiz edilir. DTA diyagramları ile dekompozisyon sıcaklıkları, kristalin faz değişimleri, kimyasal değişimler hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak numunelerin referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkını DTA aynı anda ölçmektedir.

DTA erime, kaynama, parçalanma noktalarını yüksek bir doğrulukla tayin eder; ayrıca kristalleşme ve faz değişimleri hakkında bilgi vermektedir. DTA testleri malzemelerin erime, bozunma, camsı geçiş ve kristalleşme sıcaklıklarının tespitinde kullanıldığı gibi kristalleşme oranlarının tespitinde, bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal değişimleri belirlemekte kullanılır. Tamamen bilgisayar kontrollü DTA cihazı 1–50°C/dk ısıtma hızları ile 1500°C'ye kadar çıkabilmektedir. Malzeme bünyesinde meydana gelen ekzotermik yada endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri DTA cihazı ile tespit edilir. Özellikle maddelerin sıcaklık artışı ile bünyelerinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda meydana geldiğini, reaksiyon cinsini, şiddetini kısaca maddelerin termal davranışları belirlenmektedir.

Diferansiyel termal analizde örnek ve inert referans madde çalışılan sıcaklık aralığında herhangi bir ısıl geçişe uğramaz ve aynı hızla ısıtılır. Örnek ve referansın sıcaklıkları arasındaki fark ölçülür ve örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak grafiğe alınır. Sıcaklık farkı sadece, örnekteki ekzotermik veya endotermik olaylar nedeniyle ısı çıkışı veya tutulmasında örneğin ısı kapasitesinin aniden değişmesiyle sonlanabilir. Sıcaklık farkı ısı kapasitesi ile orantılı olduğundan elde edilen ısılar öz ısı eğrilerine benzer, fakat ters

dönmüş şekillerdedir; çünkü ısı çıkışı yukarı doğru, ısı tutulması ise aşağı doğru pikler verir. Soğutmada endotermik ve ekzotermik pikler yer değiştirir.

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli örneğin bileşiminin tayininde kullanılır. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, örneğin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine de yardımcı olur. DTA pik alanları (A), madde miktarına, tepkime ısısına, örneğe ve ısı akışına bağlıdır. Bunlar aşağıdaki denklemde birleştirilmiştir.

$$A = \frac{m\Delta H}{gk} \quad (3.1)$$

Burada g=örneğin geometrisine ilişkin bir sabit, k=ısısal iletkenliğe ait bir sabit, m= örnekteki aktif bileşenin mol sayısıdır. g ve k sabitlerinin değeri deneysel olarak saptanır. Genellikle basit bir ampirik çevirme faktörü 'k' ile ifade edilir. Buna göre;

$$A = k'm(\Delta H) \quad (3.2)$$

olur. Buradan görüldüğü gibi pik alanı ile kütle arasında doğru orantı vardır. Dolayısıyla nicel analiz için kütlesi (m) bilinen bir örneğin pik alanı (A), aynı koşullarda bilinmeyen örneğinki ile karşılaştırılır;

$$m_{\text{bilinmeyen}} = m \left[\frac{A_{\text{bilinmeyen}}}{A} \right] \quad (3.3)$$

Örnek ve referans maddeler fırın içinde ayrı kaplara konulmaktadır. Kaplar, çoğunlukla platinden yapılmıştır ve birbirlerine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilir. Sıcaklıklar, örnek kaplarına yakın yerleştirilmiş termociftler ile izlenir.

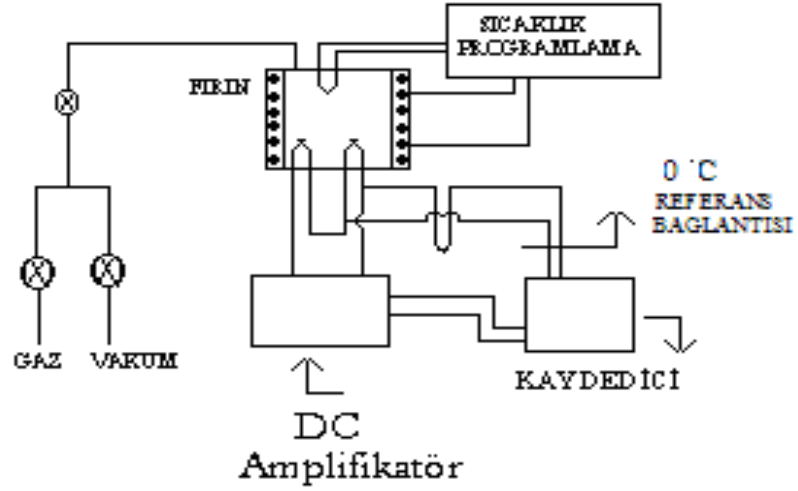
DTA cihazları termokupl içeren bir numune taşıyıcısı, numune kapları, seramik (veya metalik) bir blok, fırın, sıcaklık programlayıcısı ve kayıt sisteminden oluşur. Şekil 3.8'de Shimadzu DTG-60H modelli bir DTA cihazı verilmiştir. Buradaki anahtar özellik bir voltmetreye bağlı iki termokuplun olmasıdır. Bir termokupl Al_2O_3 (Alüminyum oksit) gibi bir referans materyalinin içine, diğeri ise ölçüm yapılacak numunenin içine yerleştirilir. Sıcaklık arttığında eğer numune bir faz geçişine gidiyorsa voltmetrede kısa bir sapma meydana gelecektir. Bunun nedeni ısı değişiminin sıcaklığı arttırmasına rağmen, bunun malzemenin faz değişiminde gizli ısı olarak katılmasıdır. Termal yöntemler, doğal veya üretilmiş maddelerin bileşimlerinin tayin edilmesinde çok yaygın olarak kullanılırlar. Diferansiyel termal ölçümler silikatlar, ferritler, oksitler, seramikler ve camlar gibi inorganik maddelerin termal davranışlarının incelenmesinde kullanılmaktadır. Yöntemin en önemli uygulamalarından biri ise faz diyagramlarının oluşturulması ve faz geçişlerinin incelenmesidir. Ayrıca bileşiklerin erime, kaynama ve ayrışma noktalarını kolay ve kesin olarak saptanmasını sağlamasıdır.



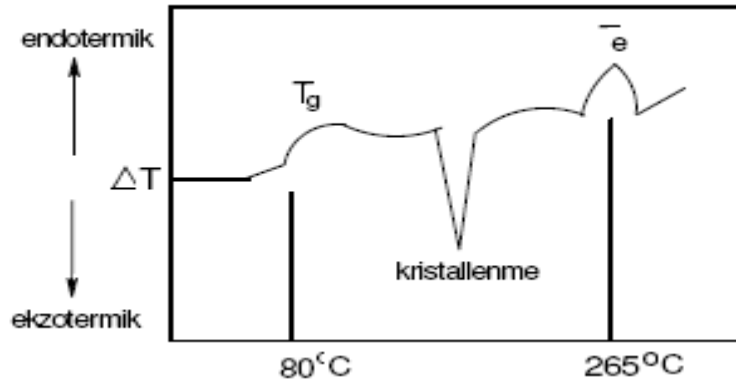
Şekil 3.8 Shimadzu DTG-60H model DTA cihazı

3.5 Yüksek Sıcaklık-Diferansiyel Termal Analiz (HDTA)

Daha yüksek sıcaklığa (1500°C üstünde) veya zamana bağlı olarak anorganik numunelerin, referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkını HDTA aynı anda ölçmektedir.



Şekil 3.9 DTA düzeneğinin şeması



Şekil 3.10 Isıtma sırasında elde edilen DTA eğrisi

3.6 X-Işını Toz Difraksiyon Yöntemi (XRD)

X-ışını toz difraksiyon metodu ile toz veya kristal yapı analizi yapılabilmektedir (Mirkin 1961, Azarov ve Burger 1961). Kristaldeki atomların geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı X-ışınları toz difraksiyon metodu kristalin bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir.

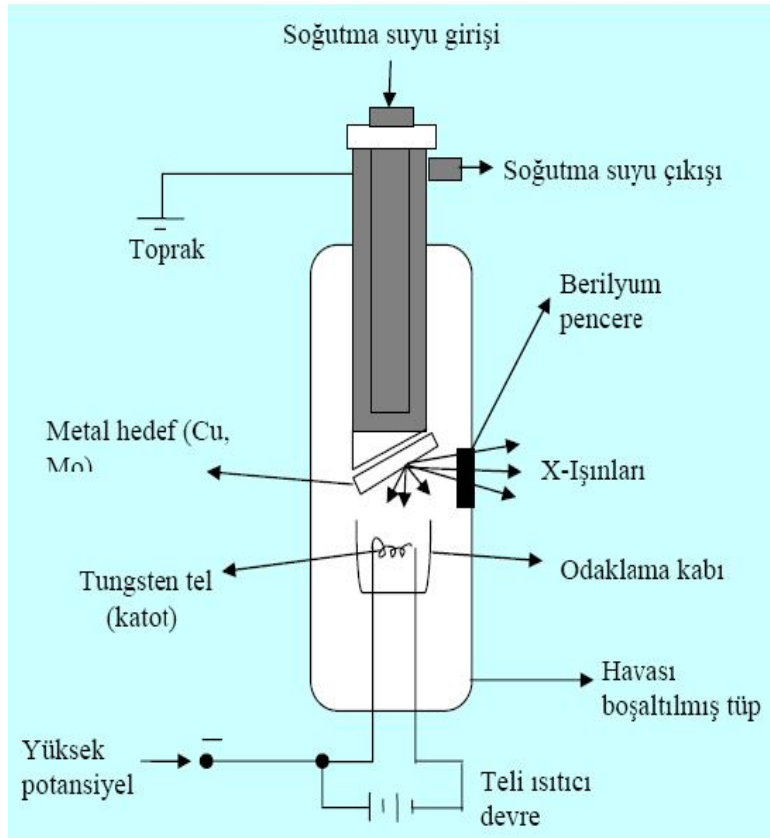
X-ışını kırınımı, aşırı miktardaki X-ışını verilerini işleyebilen, çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık X-ışının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir. XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit X-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten flamanından ısı tahriki ile saçılan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır (Şekil 3.11). Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler (Skoog vd. 1998). Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik X-ışını fotonu olarak saçılır. Saçılan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.4)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada h: Planck sabiti ($6,6260755 \times 10^{-34}$ J.s), c: ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise X-ışınının dalga boyudur. Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir.

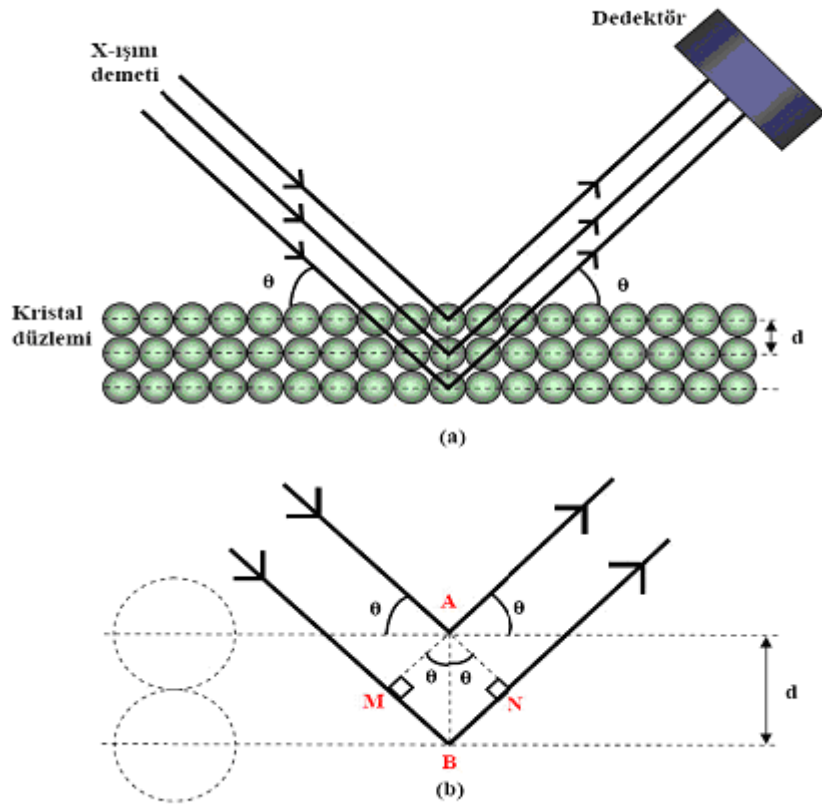
X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen ışınların kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine kadar ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir.

Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez; çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez (Klug ve Alexander 1974). X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından ışınlar aynı faza sahip olur.



Şekil 3.11 X-ışını tüpü (Şişman 2006)

Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan ışınların aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerin θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise X-ışınları kristal düzleminde aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.12a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların detektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de Şekil 3.12'deki MBN yol farkının dalga boyuna (λ) veya dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olması gerekir.



Şekil 3.12 a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi,
b) Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi (Şişman 2006)

Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 3.12 b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark AMB ve ANB dik üçgenlerinden $MBN=MB + BN$ olarak yazılabilir.

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d}$$
$$MB = BN = d \sin\theta \quad (3.5)$$

Buradan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark, $MB + BN = 2d \sin \theta$ olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.6)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen X-ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve kullanılan X-ışınının dalga boyu bilirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder (Şişman 2006).

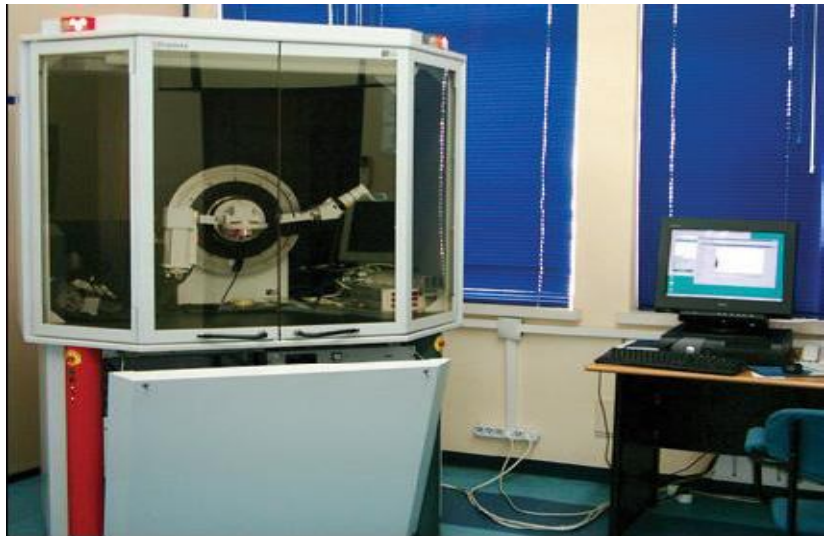
Bu teknikle Şekil 3.12'de görüldüğü gibi numune dönebilen bir tabla üzerine uygun bir şekilde yerleştirildikten sonra üzerine Ni (Nikel) filtresi sayesinde monokromatik bir X-ışını gönderilir. Kristal düzlemlerinden yansıyan ışınlar bir sayaç veya detektörle kaydedilir. Detektörün yansıyan ışınların tamamını kaydedebilmesi için döner tablanın iki katlı bir dönüş hızıyla dönmesi gerekir (Cullity 1967, Sümer 1996).

Günümüzde kullanılan modern XRD cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı (2θ) diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da ipuçları verir. Örneğin, çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır (Cullity 1978, Şişman 2006).

3.7 X-Işını Jeneratörü, X-Işını Tüpü ve Monokromatör

Örneklerin kırınım desenleri oda sıcaklığında Bruker AXS D8 Advance model toz difraktometre cihazıyla, bakır radyasyonu [λ (CuK α) = 1.54056Å] ve Ni filtre kullanılarak %0.01dak. tarama hızında alındı. Bruker AXS D8 Advance model XRD ölçüm sisteminde (Şekil 3.13), yüksek gerilim jeneratörü 20 kV-60 kV ve 6 mA-80 mA aralığında full otomatik ve bilgisayar kontrollü çalışma kapasitesine sahiptir. Yüksek gerilim ve X-ışınları tüpü su soğutmalı olup sıcaklık yükselmelerine ve su basıncı düşmelerine karşı otomatik korumalıdır. Bruker AXS D8 Advance model XRD ölçüm sistemi X-ışını kaçaklarına karşı korumalı olan özel kabin içerisindedir. Sistem kesintisiz ve regüleli otomatik kesintisiz güç kaynağı ile beslenmekte olup, elektrik kesilmesi durumunda cihazın en az 2 saat süreyle çalışmasını sağlamaktadır. Sistem seramik X-ışınları tüpüyle donatılmış olup, değişik dalga boylarında X-ışını üretimi için bakır (Cu), molibden (Mo) veya krom (Cr) seramik tüpler kullanılmaktadır. Sistem de monokromatize X-ışını elde etmek amacıyla grafit monokromatör veya filtreler kullanılmaktadır.

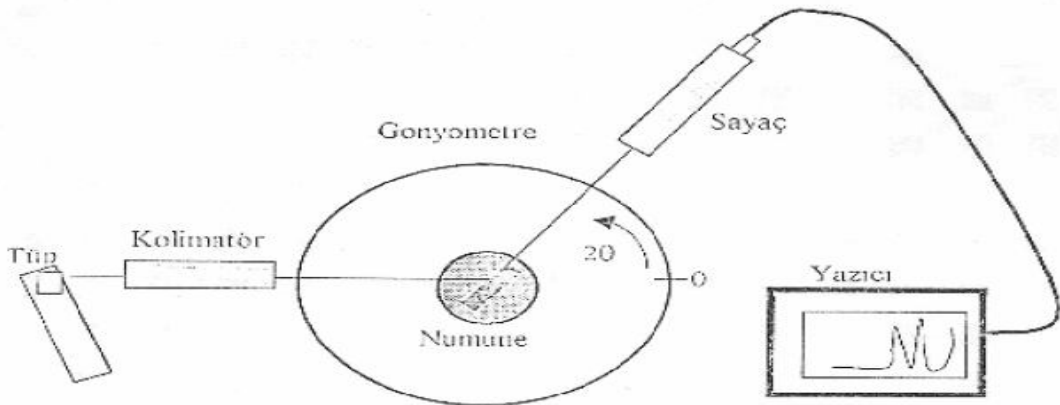
Numunelerin özelliğine veya isteğe bağlı olarak değişik yarık genişliğine sahip slitler kullanılabilir. Numuneden difrakte olan X-ışınları NaI(Tl) tipi sintilasyon dedektörü ile toplanmakta ve sisteme bağlı bulunan bilgisayar ünitesi yardımıyla değerlendirilmektedir.



Şekil 3.13 Bruker AXS D8 Advance model XRD cihazı

3.8 Gonyometre

X-ışınlarının numune üzerine odaklanması Bragg-Brentano geometrisini esas almaktadır. Difraktometre ölçüm çapı 435, 500 ve 600 mm çaplı değerlere sahip olup ara değerlere ayarlamak da mümkün olabilmektedir. Difraktometre konumu ölçülen numuneye bağlı olarak yatay ve düşey olabilmektedir. Difraktometre konfigürasyonları tüp çeşidine bağlı olarak θ - θ veya θ - 2θ olarak seçilir. Ölçümler isteğe bağlı olarak “hızlı ölçüm” konumunda yapılabilir. Alette maksimum hız 250C/s’ye kadar ayarlanabilmektedir. Numunenin ölçüm aralığı 2θ cinsinden 1100 ile 1680 açı aralığında yapılabilmektedir. Standart ölçüm modunda ($2\theta = 100$ - 900 ve 0.0020 C/s tarama adımında) ölçüm süresi 60 dakikadır. Difraktometrede sıfır noktası düzeltmesi aletin kendisi tarafından kuvars standart kullanılarak otomatik olarak yapılmaktadır. Aletteki ölçümlerin tekrarlanabilirliği $\pm 0,00010$ ’dur. Alette minimum adım açısı 0.00010 ’dur. Bu nedenle numuneden toplanacak veri sayısı oldukça fazla olabilmektedir. Bu ise sistemin X-ışınları toz difraksiyon tekniğine dayalı olarak yapılmakta olan teorik modelleme (Rietveld metodu gibi) analizlerine uygun olmasını sağlamaktadır (Şekil 3.14). Sistem yüksek sıcaklık toz difraksiyon ölçümleri için de donanımlı olup oda sıcaklığı ile 1600°C aralığında yapılabilmektedir. Bu ölçümler sonunda kristalografik faz dönüşümleri, faz geçiş sıcaklıkları, ısıl genleşme gibi özellikler incelenebilmektedir. Sistem, sıcaklığa bağlı olarak oluşan zemin düzeltmesini otomatik olarak düzeltmektedir.



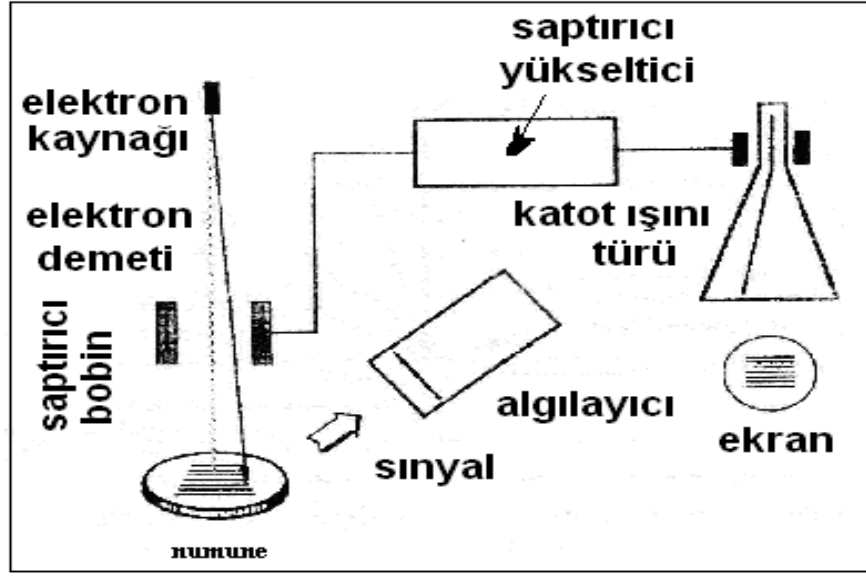
Şekil 3.14 X-ışını difraktometresi (http://kutuphane.ksu.edu.tr 2010)

3.9 Sistem Kontrolü ve Bilgi İşlem Ünitesi

Sistemin tüm mekanik kontrol ve ayarları otomatik olarak sistem bilgisayarı ile yapılmaktadır. XRD toz deseni veri değerlendirmeleri ise veri değerlendirme işlemlerini içeren hazır paket programlarla, merkezde bulunan veri değerlendirme ve işlem bilgisayarında yapılmaktadır. “XRD Evaluation” adlı paket programı kullanılarak genel hatlarıyla sistem hata düzeltmesi, zemin düzeltmesi, $K\alpha$ -2 düzeltmesi, difraksiyon tepe açılarının, şiddetlerinin (relative veya cps cinsinden) otomatik olarak bulunması, farklı XRD toz desenlerinin üst üste çakıştırılması ve XRD toz desenlerinin dikey-yatay-üst üste (3D) olarak görüntülenmesi yapılabilmektedir. Veri değerlendirme bilgisayarında bulunan “Win Index” programı ile kristal birim hücre tipinin, birim hücre parametrelerinin (a, b, c, V, α , β ve γ) seçimi, hkl ve FOM değerlerinin otomatik olarak hesaplanması, manuel olarak indisleme parametrelerinin seçimi, indisleme verilerinin başka amaçlar için diğer dosyalara dönüştürülmesi gibi kristalografik işlemler yapılabilmektedir (Yüksel 2008).

3.10 Mikroyapı Analizi (MYA)

Taramalı Elektron Mikroskobu’nda (SEM) sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan olmayan numune incelenir. Her çeşit metaller, tekstiller, fiberler, plastikler, polimerler, parçacıklar (kum, çakıl, polen. vb) da incelenebilir. İletken olmayan numuneler çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle kaplanarak incelenebilir hale getirilir. Yukarıda bahsedilen işlemlerin etkisini malzeme üzerinde adım adım görüntülemek SEM tekniği ile yapılabilmektedir (Şekil 3.15). Kullanılan mikroskobun türü ve kalitesine göre statik olarak çekilen resimlerin dinamik görüntülenmesi mümkün olabilmekte ve bu sayede malzemelerdeki kusurlar tespit edilebilmektedir. Aynı zamanda faz dönüşüm sınırlarını da gözlememiz mümkün olabilmektedir. Adından da anlaşılacağı gibi bu yöntemde elektron demeti kullanılır. Elektron demeti incelenecek bölge üzerinde tarama yapacak şekilde gezdirilir.



Şekil 3.15 Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi (Erkoç 2008)

Bir elektron demeti bir malzemeye çarptığı zaman bir takım elektronlar ve ışınlar yayar. Elektron-malzeme çarpışması sonucu yayılan ışınların ve elektronların kaynakları aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

Katot ışması: Malzeme atomlarının değerlik (dış kabuk) elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır, malzeme atomlarının elektronik yapısı hakkında bilgi verir.

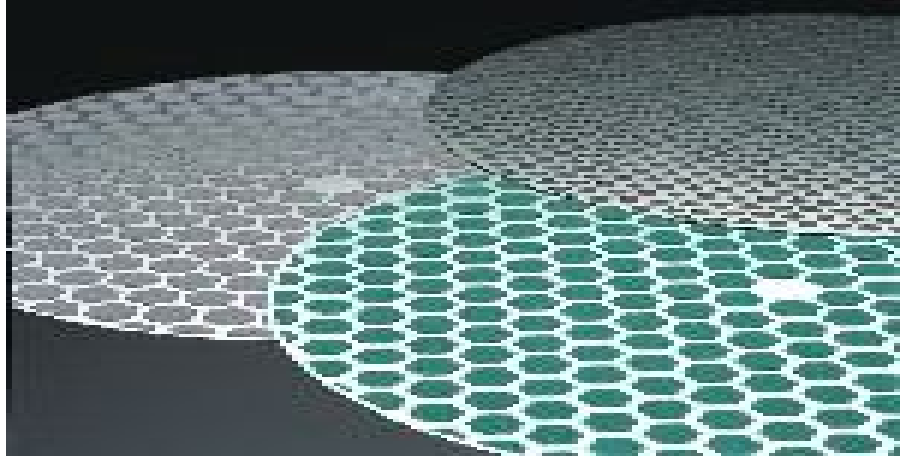
Birincil geri saçılan elektronlar: Elektron demetine ait elektronlardır, malzeme atomları ve yüzey yapısı hakkında bilgi verir.

İkincil elektronlar: Malzeme atomlarından gelen elektronlardır, malzeme yüzeyi hakkında bilgi verir. Elektron demetindeki elektronların enerjisi 1–40 kV civarında değişebilir. Elektron demeti ile incelenecek malzeme vakumlu ortamda bulunmalıdır. Elektron kaynağından çıkan elektron demeti bir takım manyetik merceklerden geçtikten sonra odaklanmış olarak malzeme üzerine gönderilir. Gelen elektronlar ile malzeme arasında esnek olmayan çarpışma sonucu malzemedan bir takım elektronlar çıkar bu tür malzemedan çıkan elektronlara ikincil elektronlar denir. İkincil elektronlar algılayıcılarla (detektör) tespit edilir. Algılayıcıya gelen elektronların oluşturduğu sinyal görüntüye dönüştürülür. Böylece incelenen malzemenin yüzeyi hakkında bilgi edinilir.

Elektron demetini üretmek için farklı yöntemler kullanılabilir örneğin; ısıtılmış tungsten telden, lantan-bor telden veya alan yayıcılarından elde edilebilir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için malzemenin biraz iletken olması ve topraklanması, yüzeyin çok temiz olması gerekir. Bu yöntemle ağır atomlardan oluşmuş malzeme yüzeyleri (altın gibi) çok iyi görüntülenebilir ancak hafif atomlardan oluşmuş malzemeler için görüntüler pekiyi olmaz. Bu yöntemde görüntü hassasiyeti oluşturulacak elektron demetinin hassasiyeti ile orantılıdır. Çok dar bir bölgede oluşturulan elektron demeti ile daha hassas görüntü elde edilir. Ayrıca elektron demetindeki elektronların enerjisi de görüntüyü etkileyip, ikincil elektronlar malzemedен çıkarken onlarla beraber X-ışınları da yayılır. X-ışınlarının detektör yardımı ile incelenmesi sonucu malzeme hakkında ilave bilgiler edinilebilir (Erkoç 2008).

3.10.1 Zımparalama işlemi sarf malzemeleri

Zımparalama işlemi yüzeyden mekanik olarak malzeme alma işleminde ilk kademedir. Doğru yapılan bir zımparalama işleminde zarar görmüş ve deforme olmuş yüzeyden malzeme alırken yüzeyi mümkün olan en az hasarla bırakır ve malzeme parlatma işlemi için hazır duruma getirilmiş olunur. Zımparalama işlemi kaba zımparalama (PG) işlemi (Şekil 3.16) ve ince zımparalama işlemi (FG) olarak iki ayrı gruptan oluşur. Zımparalama işlemi her zaman kaba zımparalama kademesi ile başlar. Kaba zımparalama kademesinin görevi işleme devam etmeden önce bütün numune yüzeylerinin aynı duruma gelmesini sağlamak ve numune tutucu içindeki bütün numunelerin seviyelerinin aynı olmasını sağlamaktır. Disk yüzeyi üzerine sıkıca bağlanmış olan nispeten kaba taneli aşındırıcılar yüzeyden hızlı ve çok miktarda malzeme alınmasını sağlar.

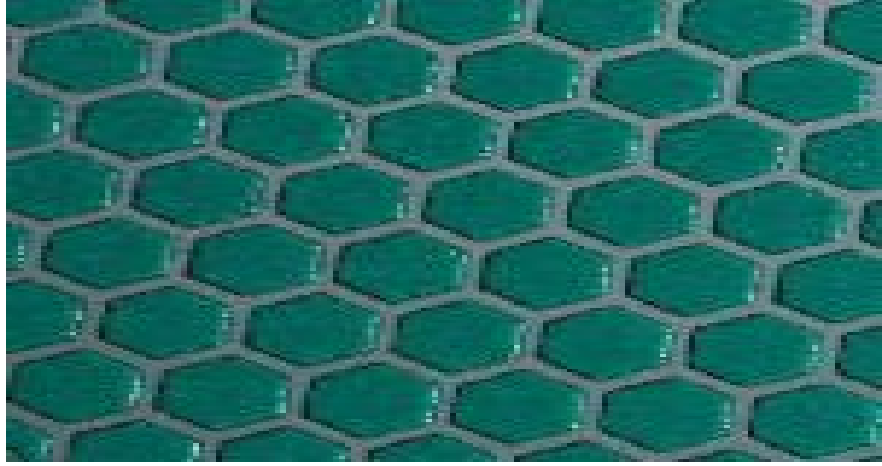


Şekil 3.16 Kaba zımparalama işlemi sarf malzemeleri
(<http://www.struers.com> 2010)

Zımparalanacak malzemenin sertliğine bağlı olarak farklı aşındırıcılar kullanılır. SiC kağıtlar demir dışı veya yumuşak demir esaslı malzemelerin zımparalanması için, Al₂O₃ zımpara taşı veya PG kağıtları demir esaslı malzemeler için kullanılır. MD (manyetik disk) sistem zımparalama plakaları zımparalama işlemini sadece iki kademeye düşürür ve toplam numune hazırlama süresini azaltır. Direkt olarak SiC zımpara kâğıtları ile yer değiştirebilirler; çünkü daha ekonomiktirler ve daha kaliteli yüzey elde etmeyi sağlarlar. SiC zımpara kâğıtları gibi, MD sistem zımparalama plakaları da soğutma için su kullanır. MD seramikler ve sinterlenmiş karbürlerin kaba zımparalama işlemi için kullanılmak üzere elmas zımpara plakaları ve elmas ped'ler bulunmaktadır. Elmas ped ayrıca demir bazlı çok sert malzemelerin kaba zımparalama işlemi için de kullanılabilir. Kaba zımparalama sarf malzemeleri özellikle metalografik numune hazırlama işlemi için dikkatlice seçilmiş ve geliştirilmiştir. Uniform çizikler oluşturarak yüzeyden çok miktarda malzeme alınmasını sağlarlar ve bu sayede ilk kademe hızlı bir şekilde tamamlanarak ikinci kademeye geçilebilir.

3.10.2 İnce zımparalama işlemi için sarf malzemeleri

Tek numune hazırlama işlemi genellikle ince zımparalama işlemi ile başlar. İnce zımparalama kademesi kesme veya kaba zımparalama kademesinde oluşan deformasyonu düzeltmede ve parlatma işlemi için hazır bir yüzey oluşturmalıdır. Hızlı ve ekonomik bir işlem için doğru ince zımparalama malzemesini seçmek son derece önemlidir (Şekil 3.17).

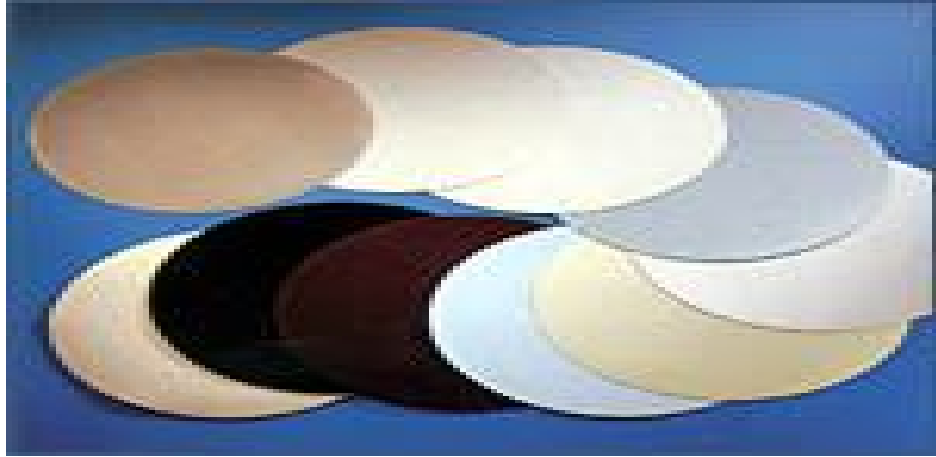


Şekil 3.17 İnce zımparalama işlemi sarf malzemeleri
(<http://www.struers.com> 2010)

Geleneksel olarak ince zımparalama işlemi SiC kâğıtlar kullanılarak bir kaç adımda gerçekleştirilir. Bu yöntem özellikle manüel uygulama için yaygındır; ancak en etkili yöntem aşındırıcı olarak elmas kullanılmasıdır. MD-Allegro, MD-Largo veya çeşitli ince zımparalama keçelerinde işlem esnasında yüzeye aşındırıcı uygulanır. Keçe; yüzey yumuşaklığının seçimi, yüzeyden malzeme alınma hızı, yüzey düzgünlüğü ve kenar keskinliği gibi birçok faktör üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Bunun yanında, aşındırıcı tane boyutu malzeme özelliğine göre hassas olarak ayarlanabilir. Seramik veya sinterlenmiş karbürler ayrıca sıkı olarak bağlanmış elmas taneleri kullanılarak zımparalama işlemi yapılabilir. Bu amaç için elmas zımparalama plakası ve elmas ped bulunmaktadır.

3.10.3 Elmas ile parlatma işlemi

İki çeşit parlatma işlemi mevcuttur: Elmas ve SiO₂ ile parlatma işlemi. Yüzeiden etkili olarak malzeme alabilmek için tüm bilinen en sert aşındırıcı parlatma işleminde elmas kullanılır. Elmas ¼ den 45 µm'a kadar değişen farklı boyutlarda bulunmaktadır. Hem manyetik hem de yapışkanlı sistemler için ince zımparalama, elmas parlatma ve kolloidal silika ile parlatma işlemlerinde kullanılan çok çeşitli keçeler bulunmaktadır. Struers parlatma keçeleri özenle seçilmiş malzemelerden üretilmişlerdir. Her bir keçe birkaç sayıda farklı tabakadan oluşur. En önemli kısım parlatma işleminin gerçekleştiği yüzeydir. Struers ürünleri dahilinde iki temel grup parlatma keçeleri mevcuttur: MD-keçeler ve DP/OP-keçeler. MD-keçeler manyetik disk üzerinde kullanılan, arka yüzeyi manyetik metal bir folyodan oluşan keçelerdir. DP/OP-keçelerin arka yüzeyinde ise yapışkan bir tabaka bulunmaktadır ve bu sayede alüminyum disk üzerine yapıştırılmaları mümkündür. Her iki grup için de çalışma yüzeyleri aynıdır. Parlatılacak malzemeye ve elde edilmek istenen sonuçlara bağlı olarak, keçe ve elmas tane boyutu özenle seçilmelidir (<http://www.struers.com> 2010).

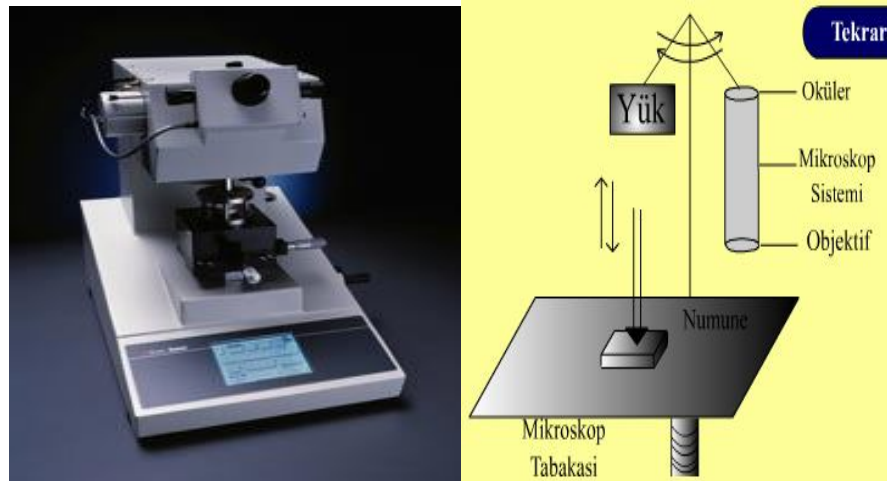


Şekil 3.18 İnce zımparalama işlemi sarf malzemeleri
(<http://www.struers.com> 2010)

İnce zımparalama kademesinde oluşan deformasyonu kaldırmak ve yüksek oranda yansıtıcı bir yüzey elde etmek için numuneler mikroskop altında incelenmeden önce parlatılmalıdır. Parlatma işlemi farklı aşındırıcılar ile farklı yüzey yumuşaklığına sahip keçeler üzerinde gerçekleştirilir (Şekil 3.18).

3.11 Mikrosertlik Analizi

“Mikrosertlik” terimi aslında yanlış anlaşılan bir terimdir. Test edilen malzemelerin sertlikleri ile ilgili “mikro” diyebileceğimiz hiçbir özellik yoktur. Sadece elde edilen izler “mikro” dur. “Mikro İz” sertlik terimi belki daha iyi bir tanımlama olacaktır. Mikrosertlik ölçümlerinin birçoğunda 2 kg veya daha az yük uygulanmaktadır. Alaşımların mikrosertliği Duramin-1 sertlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.19) (Glazov ve Vigdaroviç 1967, Kharitonov 1967).



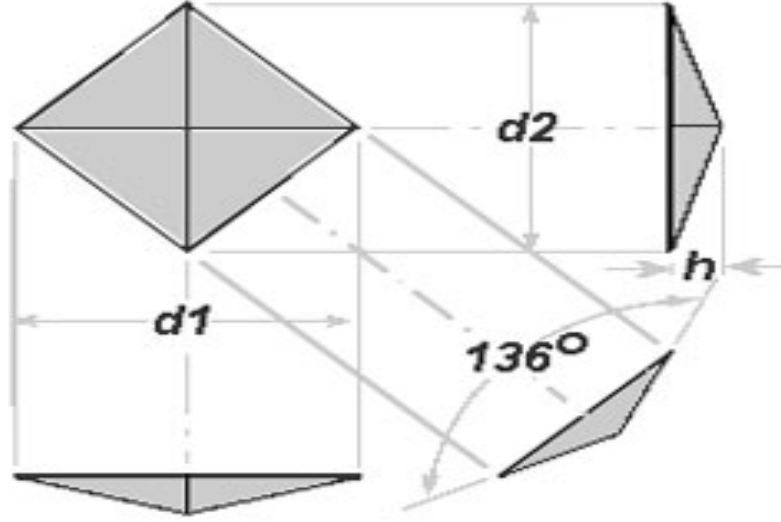
Şekil 3.19 Duramin-1 sertlik ölçüm cihazı

İki çeşit mikrosertlik ölçme şekli vardır. Birincisi Vickers, 1925 yılında İngiltere’de geliştirilmiştir. Şekil 3.20’de tipik bir Vickers izini gösterilmektedir. Vickers ayrıca “Elmas Piramit” olarak da isimlendirilir.



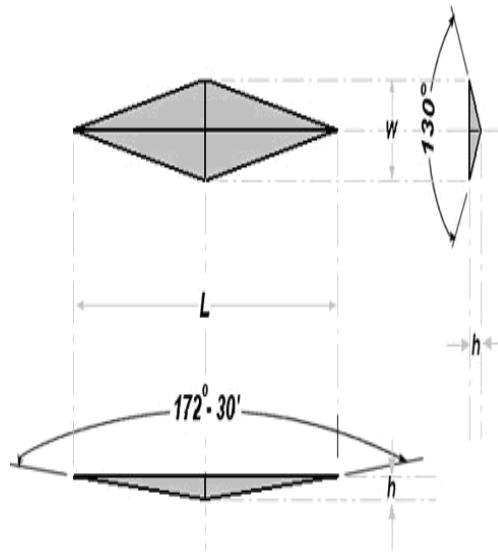
Şekil 3.20 Vickers izi (<http://www.struers.com> 2010)

Vickers izinin geometrisi geleneksel “makro” Vickers sertlik ölçümlerinde kullanılanlar ile aynıdır. Şekil 3.21’de Vickers izi için bir şema gösterilmiştir. Uygulanan yükün oluşturduğu derinlik köşegenin $1/7'$ si kadardır.



Şekil 3.21 Vickers izinin geometrisi (<http://www.struers.com> 2010)

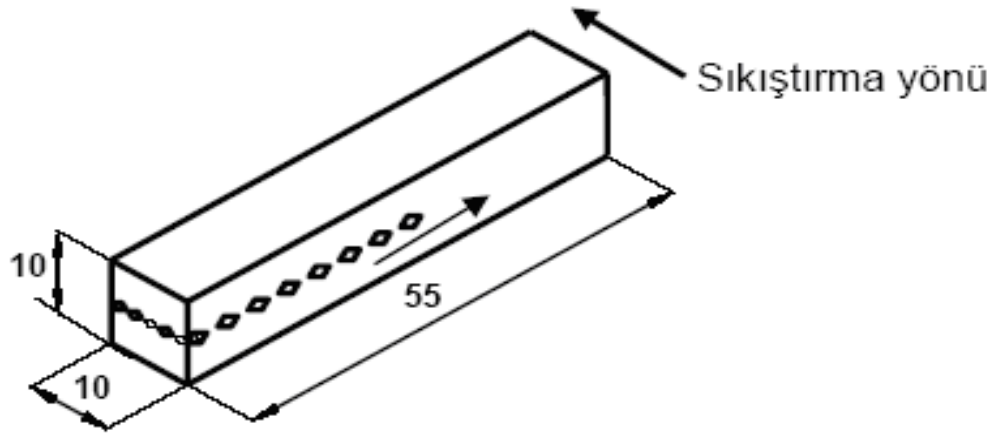
Mikrosertlik ölçümleri için ikinci en çok kullanılan metot Knoop’dur. Knoop, 1939 yılında National Bureau Standards (NBS) tarafından geliştirilmiştir. Şekil 3.22’de gösterilen geometrideki gibi eşkenar piramit esaslı bir elmas uç kullanılır. Knoop aynı yük kullanılarak yapılan Vickers sertlik ölçümleri ile karşılaştırıldığında nispeten daha az (Uzun köşegenin $1/30'$ u kadar) derin izler bırakır.



Şekil 3.22 Knoop izi (<http://www.struers.com> 2010)

3.11.1 Mikrosertlik deneyi

Her alaşım için ayrı ayrı mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Numunelerin boyuna yan yüzeylerinden ve sıkıştırma yönüne paralel yüzeylerinden mikrosertlik ölçümleri alınmıştır. Mikrosertlik ölçme işlemleri Duramin-1 sertlik ölçüm cihazında vickers ucu kullanılarak, 100-150 g yük 20 sn'de uygulanarak yapılmıştır. Numune üzerinden ölçüm yapılan yüzeyler Şekil 3.23'de gösterilmiş ve belirtilen yüzeyler sertlik ölçümü öncesi zımpara ile zımparalanmıştır.



Şekil 3.23 Mikrosertlik ölçümünün yapıldığı yüzey

3.11.2 Aşınma deneyleri

Malzemenin özelliklerinin belirlenmesi uzun süreli servis ömrü önem arz ettiğinden alaşımların özellikleri araştırılmıştır. Malzemenin aşınma performansı aşınma direnci olarak nitelendirilmekte ve her bir malzemenin aşınma direnci belli yük, çevresel hız ve alınan yol (devir) şartlarında oluşan malzeme kaybı olarak değerlendirilmiştir.

3.12 Yoğunluk Analizi

Eriyiklerin yoğunluğu piknometrik olarak tayin edilmiştir (Bonshtedt 1951, Kivilis 1980). Uçucu özellikteki organik çözücü Toluen kullanılmıştır. Temiz ve kuru sabit tartıma gelmiş bir piknometrenin boş olarak kapağıyla beraber tartımı alınmıştır (P1). İçine 1 gr numune konulup yine kapağıyla beraber tartım alınmıştır (P2). Numune piknometre içindeyken üzerine toluen doldurulup ve kapak kapatılarak tartım alınmıştır (P3). Bu esnada bir miktar toluen piknometreden taşmıştır. Bu taşan toluen temizlenmesi ve piknometrenin dışının tam olarak kuru olması sağlanmıştır.



Şekil 3.24 Piknometre

Son olarak piknometreden numune boşaltılmış ve sadece saf toluen doldurulup, kapak kapatılıp yeniden tartım alınmıştır (P4).

P1 = Boş piknometrenin ağırlığı (gr)

P2 = Numune (1 gr) + piknometre ağırlığı (gr)

P3 = Numune + piknometre + toluen ağırlığı (gr)

P4 = Piknometre + toluen ağırlığı (gr)

$$\text{Yoğunluk, } \rho = \frac{P_2 - P_1}{(P_2 + P_4) - (P_1 + P_3)} \quad (3.7)$$

Numunemizin yoğunluğu almış olduğumuz tartımlar kullanılarak eşitlik 3.7 ile hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların Sentezi ve Deney Kısmı

Pr₂Se₃-Tl₂Se sisteminde kimyasal karşılıklı etkiyi araştırmak amacı ile ilk önce başlangıç ikili (binar) bileşiklerin (Pr₂Se₃ ve Tl₂Se) sentezi yapılmıştır. Pr₂Se₃ bileşiğini sentez etmek için ilk önce praseodim elementi petrol içerisinde çıkarılıp temizlenmiştir. Metal testere ile çok ince kesilerek toz hale getirildikten sonra işlem sırasında testerenin dışlarından praseodim'a karışan demir metal parçacıkları mıknatısla temizlenmiştir. Selenyum'la stokiometrik oranda tartılarak kuvars tüpe yerleştirilmiştir. İncelenecek numune oksitlenmemesi için tüpün içinde 10⁻³ mm civa basıncına kadar (0,133 Pa) vakum yaratılmış ve tüpün ağzı oksijen kaynağı ile kapatılmıştır. Burada kullanılmış olan fırın Protherm PTF 12/105/450 model dikey tüp fırınıdır. Sıcaklık örnekler çok yakın yerleştirilmiş Pt/Pt-Rh ısı çiftiyle ölçülmüştür. Isıtma işlemi sırasında sürekli olarak fırının sıcaklığı dijital olarak okunmuştur.

Karıştırma yöntemiyle sentez yapılmış, sentez fırının sıcaklığı (kademeli olarak) 400°C'ye kadar çıkarılmış, tüpler bir gün süre ile fırında tutulmuştur. Aşamalı olarak fırının sıcaklığı 1150°C'ye kadar yükseltilmiş ve her saat başı tüpler fırından çıkarılarak karıştırılmıştır. Bu süreç Pr₂Se₃ bileşiğini tam toz haline gelene kadar devam etmiştir. Sentez bitip, tüp oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra fırından çıkarılmıştır. Tüp içindeki Pr₂Se₃ bileşiği agattan yapılmış havan ve tokmağı yardımı ile öğütülmüş, tekrar kuvars tüpe yerleştirilerek tüp içerisinde vakum yaratılıp oksijen kaynağıyla tüpün ağzı kapatılmıştır. Isıl işlem yapmak amacı ile tüp fırında yavaş yavaş sıcaklık artışı uygulanarak 600°C'de 100 saat süre ile tutulmuştur. Sonrasında bekleme ve soğutma işlemleri yapılmıştır. Tl₂Se bileşiğini sentez etmek için stokiometrik oranda önce tüpe selenyum tartılarak yerleştirilmiştir ve sonra talyum metali petrol içerisinde çıkarılarak petrolden temizlenerek tartılıp, tüpe konulmuş ve sentezi yapılmıştır. Pr₂Se₃ ve Tl₂Se bileşiğinin saflığını teyit etmek için DTA ve XRD yöntemi kullanılmıştır. Daha sonra Pr₂Se₃-Tl₂Se eriyiklerinin sentezi başlangıç binar bileşenlerin Pr₂Se₃ ve Tl₂Se ile birlikte eritilmesiyle yapılmıştır.

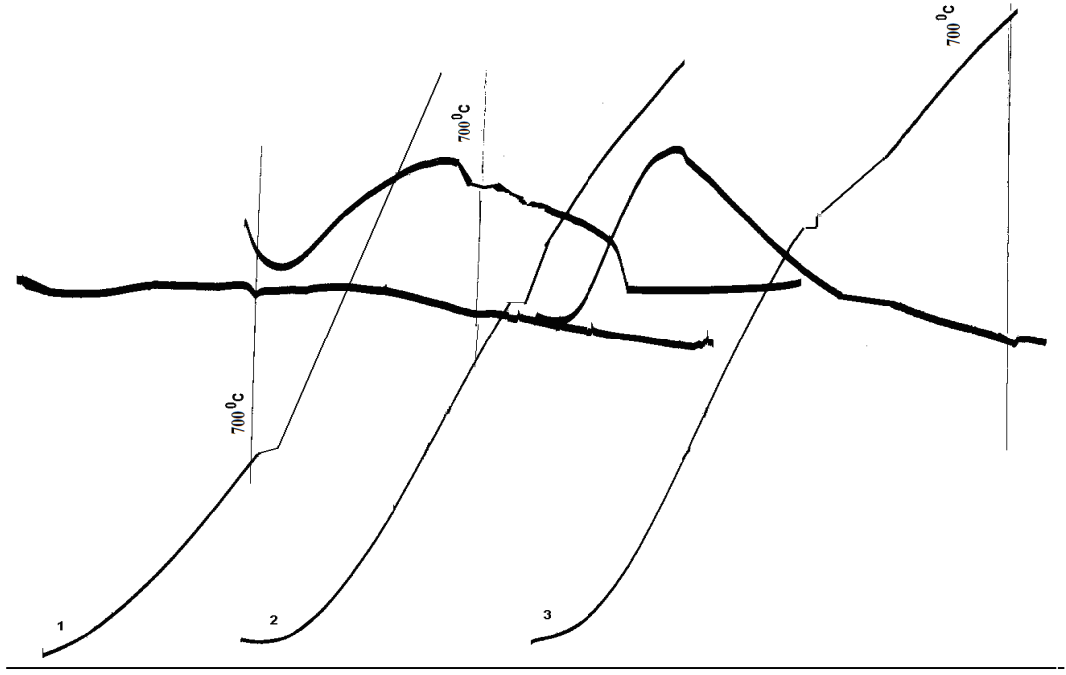
Sentezden sonra elde edilen numuneler 300°C'de sinterleme işlemi yapmak (homojenleştirmek) için tavlama fırınına yerleştirilmiştir. Sinterleme işlemi yaklaşık 200 saat sürmüştür. Daha sonra homojenleşmiş numuneler fizikokimyasal analiz metotları (DTA, XRD, mikro yapı (MYA), mikrosertlik (MSA) ve yoğunluk tayini) yardımı ile incelenmiştir.

4.2 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımlarının DTA Bulguları

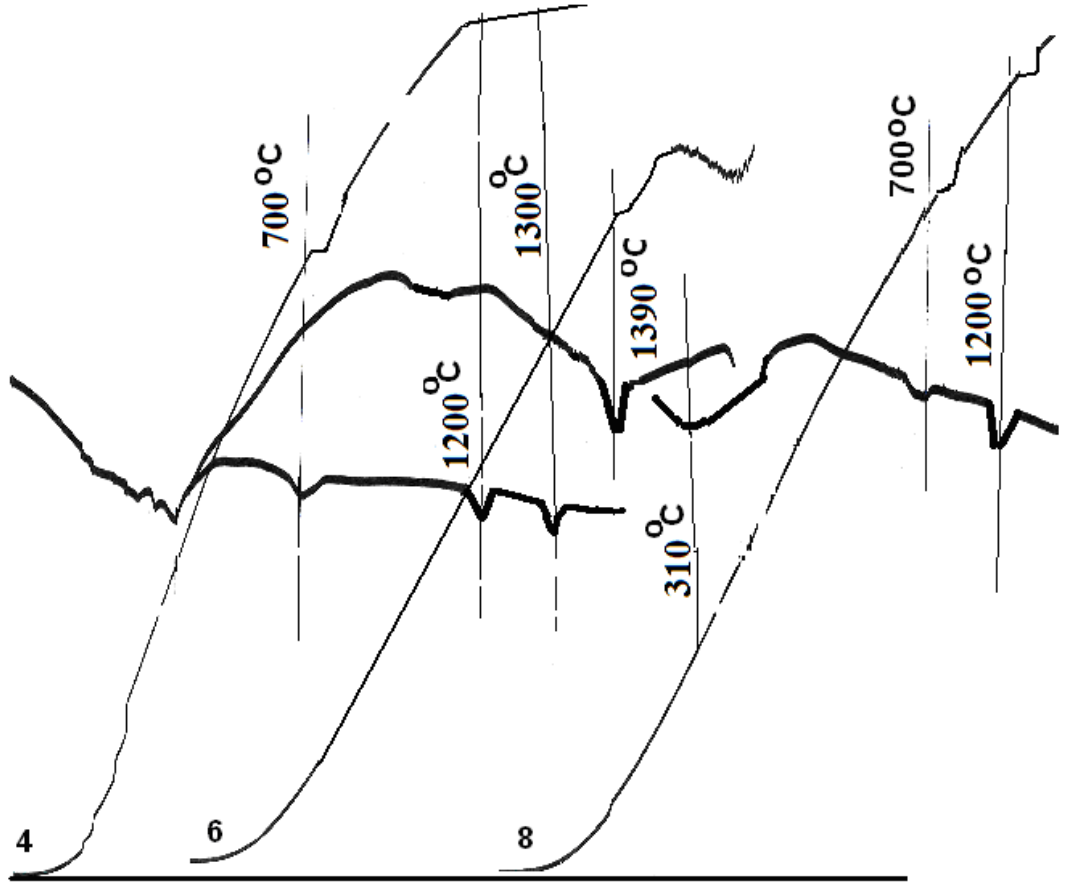
Alaşımların termal analizleri Shimadzu DTG-60H modeli tamamen bilgisayar kontrollü bir DTA cihazı ile yapılmıştır. Doğrusal yükselen sıcaklıklarda, numunenin uğradığı bütün değişiklikler bir ısı alışverişi ile el ele gittiği bilinmektedir. Cihazda sıcaklık ölçümünde termoeleman olarak (Termokupl) Pt/Pt-Rh kullanılmıştır. Yapılan termal analizle alaşımlara kontrollü bir ısıtma programı uygulanmış, sıcaklık yükselmesi 10°C/dakika olarak seçilmiştir. Pr₂Se₃-Tl₂Se eriyiklerinin tavlamadan sonra sıcaklık etkilerinin, yoğunluklarının, mikrosertliklerinin yapıya bağlılığı Çizelge 4.1'de ve sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri ise Şekil 4.1-4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Pr₂Se₃-Tl₂Se eriyiklerinin tavlamaadan sonra sıcaklık etkilerinin, yoğunluklarının ve mikrosertliklerinin yapıya bağılılığı

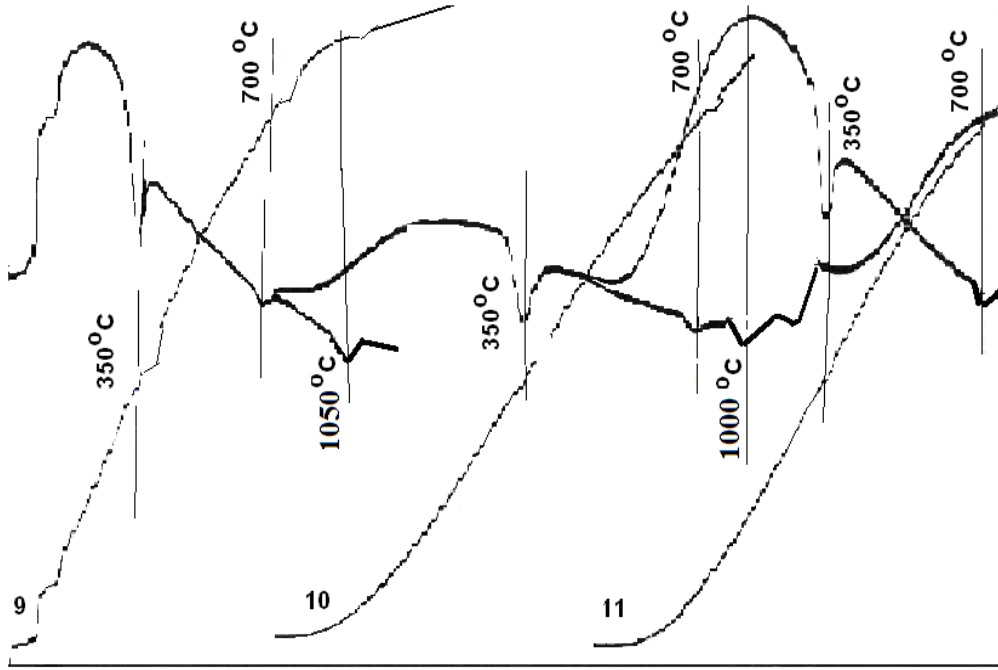
Bileşenler, % mol		Sıcaklık etkileri, °C	Yoğunluk 10 ³ kg/m ³	Fazların mikrosertliği, MPa		
Tl ₂ Se	Pr ₂ Se ₃			I (γ)	II PrTlSe ₂	III
				P=0.10 N		P=0.20 N
99	1	390	9.65	520	–	–
97	3	370, 385	9.67	580	–	–
95	5	360, 370	9.60	580	–	–
90	10	350, 360	9.50	ötek.	ötek.	–
80	20	350, 700	9.25	–	2300	–
75	25	350, 700	8.97	–	2300	–
70	30	350, 700, 1000	8.69	–	2300	–
66,6	33,3	350, 700, 1050	8.60	–	2300	–
60	40	310, 700, 1200	8.46	–	2300	–
55	45	350, 700	8.40	–	2300	–
50	50	1390	7.79	–	2350	–
45	55	700	7.72	–	ötek.	ötek.
40	60	700, 1200, 1300	7.70	–	–	–
30	70	700	7.42	–	–	3380
20	80	700	7.12	–	–	3400
10	90	700	6.75	–	–	3400
0	100	1700	6.48	–	–	–



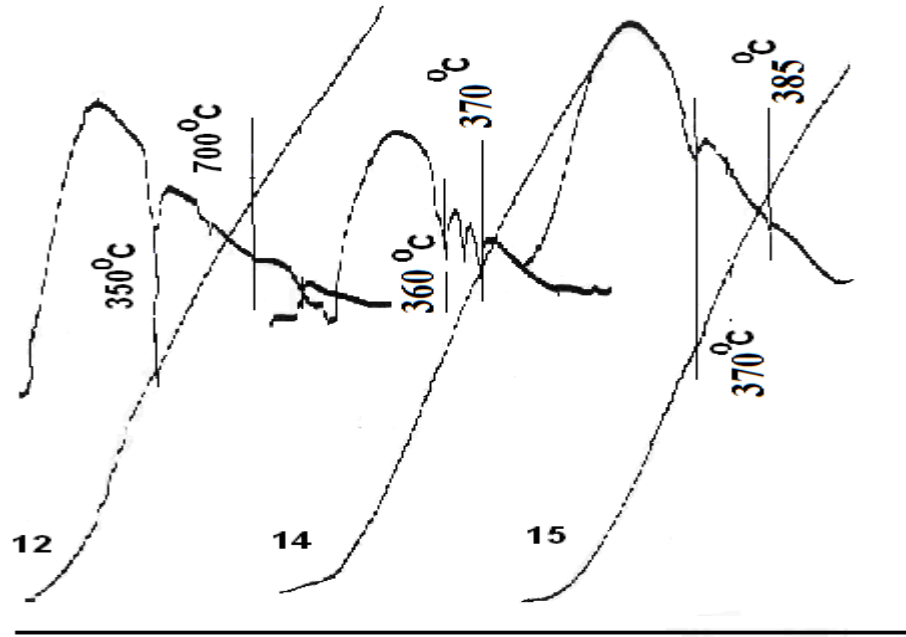
Şekil 4.1 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Tl}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri;
1- $\%90\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%10\text{Tl}_2\text{Se}$; 2- $\%80\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%20\text{Tl}_2\text{Se}$;
3- $\%70\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-}\%30\text{Tl}_2\text{Se}$



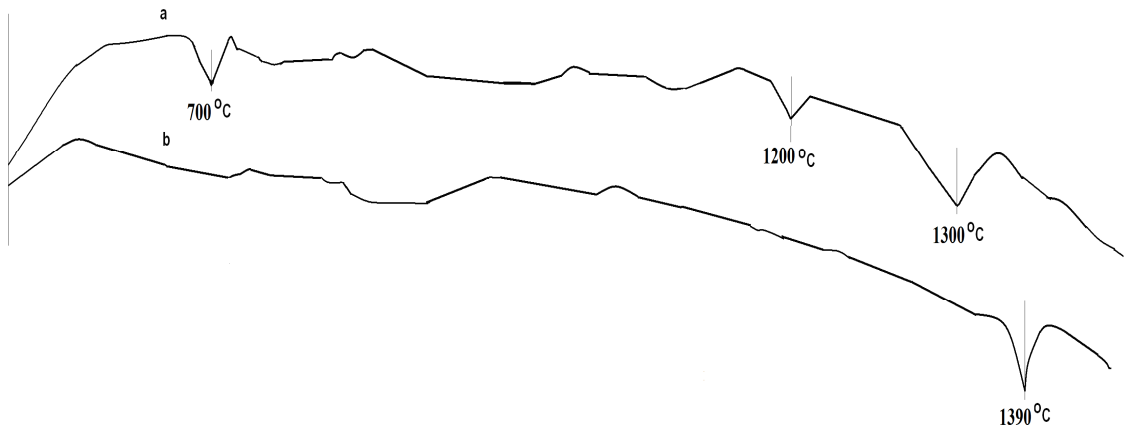
Şekil 4.2 Pr₂Se₃-Tl₂Se sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri;
4-%60Pr₂Se₃-%40Tl₂Se; 6-%50Pr₂Se₃-%50Tl₂Se;
8-%40Pr₂Se₃-%60Tl₂Se



Şekil 4.3 Pr₂Se₃-Tl₂Se sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri;
9-%33,3Pr₂Se₃-%66,6Tl₂Se; 10-%30Pr₂Se₃-%70Tl₂Se;
11-%25Pr₂Se₃-%75Tl₂Se



Şekil 4.4 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Tl}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri;
 12-%20 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-%80Tl}_2\text{Se}$; 14-%5 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-%95Tl}_2\text{Se}$;
 15-%3 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-%97Tl}_2\text{Se}$



Şekil 4.5 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Tl}_2\text{Se}$ sistem eriyiklerine ait DTA eğrileri;
 a-%60 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-%40Tl}_2\text{Se}$; b-%50 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-%50Tl}_2\text{Se}$

4.3 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların X-Işınları Toz Difraksiyon Bulguları

Tl₂Se-Pr₂Se₃ sisteminde faz diyagramı ve oluşan bileşiğin varlığını tespit etmek için numunelerin X-ışını toz difraksiyon ölçümü yapıldı. Toz haline getirilmiş numunelerin X-ışınları toz difraksiyon desenleri İnönü Üniversitesi X-ışınları toz difraktometresi (XRD) Laboratuvarı'nda Bruker AXS D8 Advance model XRD cihazı, bakır radyasyonu [$\lambda(\text{CuK } \alpha) = 1.54056\text{\AA}$] ve Ni hunisi kullanılarak XRD analizleri yapılmıştır. Burada oda sıcaklığında, X-ışınları toz difraksiyon (powder diffraction) yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen diyagramlar otomatik bir recorder ile çıkarılmıştır. X-ışınları toz difraksiyon yönteminde, bilinmeyen toz desenin analizinde ilk basamak gözlenen piklere karşı gelen eriyikleri bulmaktır. İndisleme işleminde kırınım desenine ait düzlemler arası uzaklık (d), yansıma açısı (2 θ) ve şiddet (I) bilgileri veri olarak kullanılmıştır. Çizelge 4.2-4.5'de X-ışınları toz difraksiyon verileri ve Şekil 4.6'da ise Tl₂Se-Pr₂Se₃ sistemin katı eriyiklerinin X-ışınları toz difraksiyon çizgisel tarama diyagramı verilmiştir.

Çizelge 4.2 Pr₂Se₃ sistemine ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri (CuK α = 1.54056 \AA , Ni filtreli)

Pik No	I _{cihaz} %	I _{ölçeği} %	$\theta(^{\circ})$	Talkaçov	Mirkin
				d(\AA)	d(\AA)
1	3	5	6,05	7,2934	7,314
2	5	8	10,50	4,2181	4,2302
3	8	12	12,00	3,6972	3,7078
4	14	21	12,30	3,6034	3,6187
5	8	12	15,80	2,8252	2,8312
6	65	100	16,00	2,7888	2,7968
7	2	3	17,50	2,5995	2,5636
8	40	61	18,96	2,3659	2,3726
9	10	15	19,25	2,3433	2,3362
10	8	12	21,90	2,0009	2,0668
11	12	18	22,80	1,9837	1,9893
12	10	15	24,07	1,8899	1,8901
13	8	12	25,15	1,8088	1,8129
14	12	18	26,26	1,7674	1,7723
15	5	8	27,50		1,6695
16	2	3	28,42		1,6195
17	3	5	29,50		1,5655
18	4	6	30,00		1,5418

Çizelge 4.3 Tl_2Se sistemine ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri
($CuK\alpha = 1.54056\text{Å}$, Ni filtreli)

Tl_2Se		
Pik No	I %	d(Å)
1	15	3,6100
2	10	2,9843
3	100	2,7798
4	35	2,6811
5	5	2,5411
6	50	2,0596
7	8	1,8427
8	7	1,6859
9	10	1,6420
10	9	1,6119
11	10	1,6019
12	13	1,5497
13	10	1,5020
14	12	1,4792

Çizelge 4.4 %70 Pr_2Se_3 -%30 Tl_2Se 'e ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri
($CuK\alpha = 1.54056\text{Å}$, Ni filtreli)

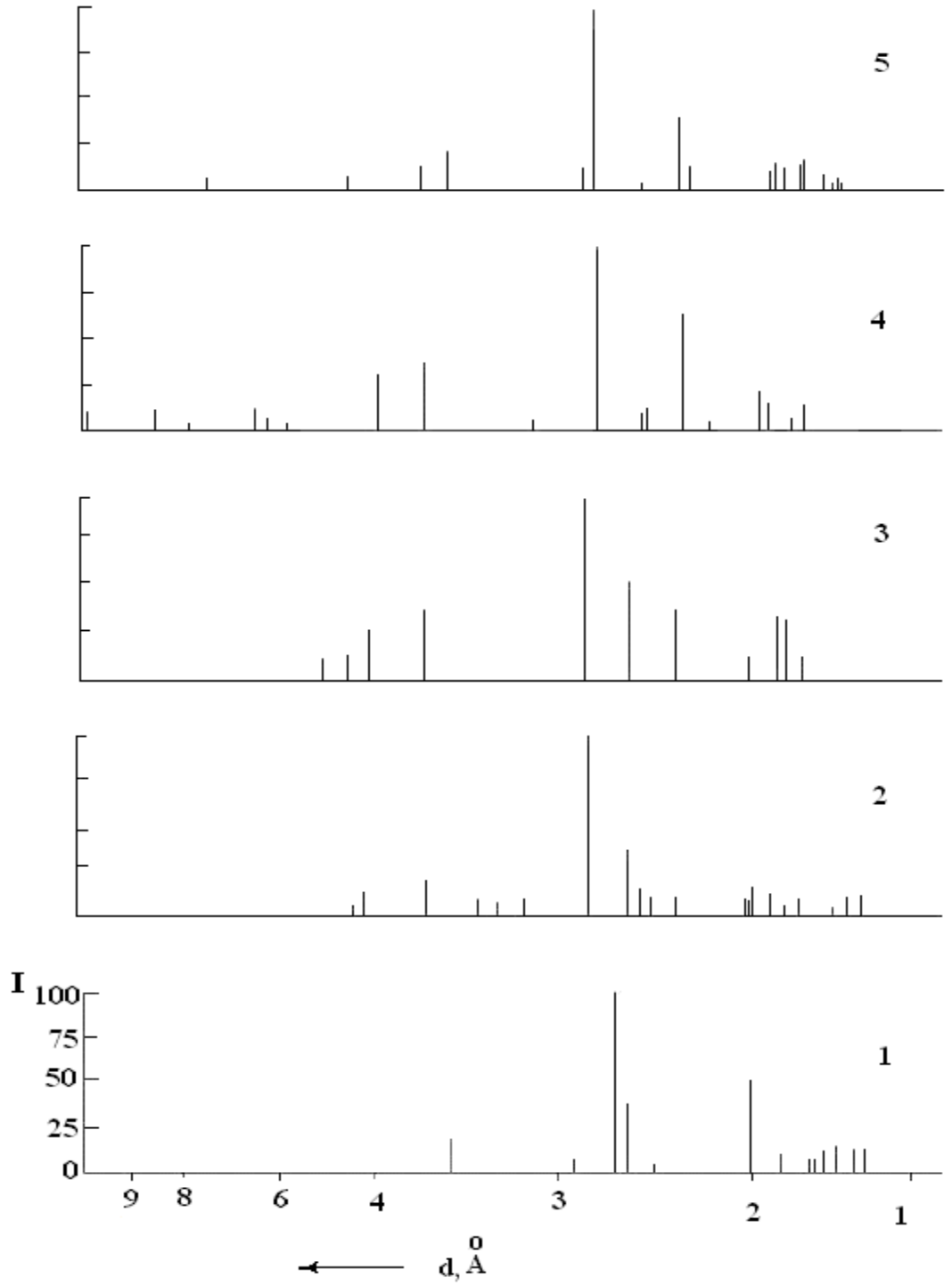
%70 Pr_2Se_3 -%30 Tl_2Se				
Pik No	I_{cihaz}	$I_{ölçeği}$	$\theta(^{\circ})$	d(Å)
1	10	9	4,50	9,825
2	12	10	5,10	8,672
3	8	7	6,15	7,196
4	12	10	6,75	6,549
5	8	7	7,25	6,085
6	8	7	7,95	5,5737
7	35	30	11,00	4,0401
8	40	35	12,05	3,6926
9	12	10	14,10	3,1644
10	115	100	15,65	2,8577
11	10	9	16,80	2,6671
12	15	13	17,00	2,6367
13	70	61	18,60	2,4169
14	8	7	19,90	2,2648
15	25	22	22,50	2,0144
16	20	17	23,60	1,9255
17	12	10	24,85	1,8343
18	15	13	25,96	1,7610

Çizelge 4.5 %30Pr₂Se₃-%70Ti₂Se'e ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri
(CuK α =1.54056Å, Ni filtrelili)

%30Pr ₂ Se ₃ -%70Ti ₂ Se				
Pik No	I _{cihaz}	I _{ölçeği}	θ (°)	d(Å)
1	10	7	10,25	4,3532
2	15	11	11,00	4,0401
3	25	19	12,00	3,7078
4	12	9	12,94	3,4425
5	12	9	13,56	3,2879
6	15	11	14,05	3,1754
7	135	100	15,80	2,8312
8	60	44	16,82	2,6611
9	13	10	17,00	2,6367
10	12	9	17,30	2,5218
11	13	10	18,60	2,4160
12	12	9	21,98	2,0596
13	8	6	22,25	2,0359
14	20	15	22,50	2,0144
15	18	13	23,60	1,5255
16	10	7	24,38	1,8675
17	12	9	25,90	1,7648
18	10	7	28,65	1,6078
19	15	11	31,05	1,4945
20	10	7	31,95	1,4568

Çizelge 4.6 %50Pr₂Se₃-%50Ti₂Se'e ait X-ışınları toz difraksiyon deseni verileri
(CuK α =1.54056Å, Ni filtrelili)

Pik No	I _{cihaz}	I _{ölçeği}	θ (°)	d(Å)
1	10	13	8.66	5.5119
2	10	13	10.10	4.3959
3	20	25	11.00	4.0401
4	35	44	12.04	3.6956
5	80	100	15.85	2.8225
6	40	50	16.96	2.6542
7	25	31	18.65	2.4106
8	10	13	22.50	2.0144
9	26	33	23.68	1.9194
10	26	33	24.85	1.8343
11	12	15	25.97	1.7604

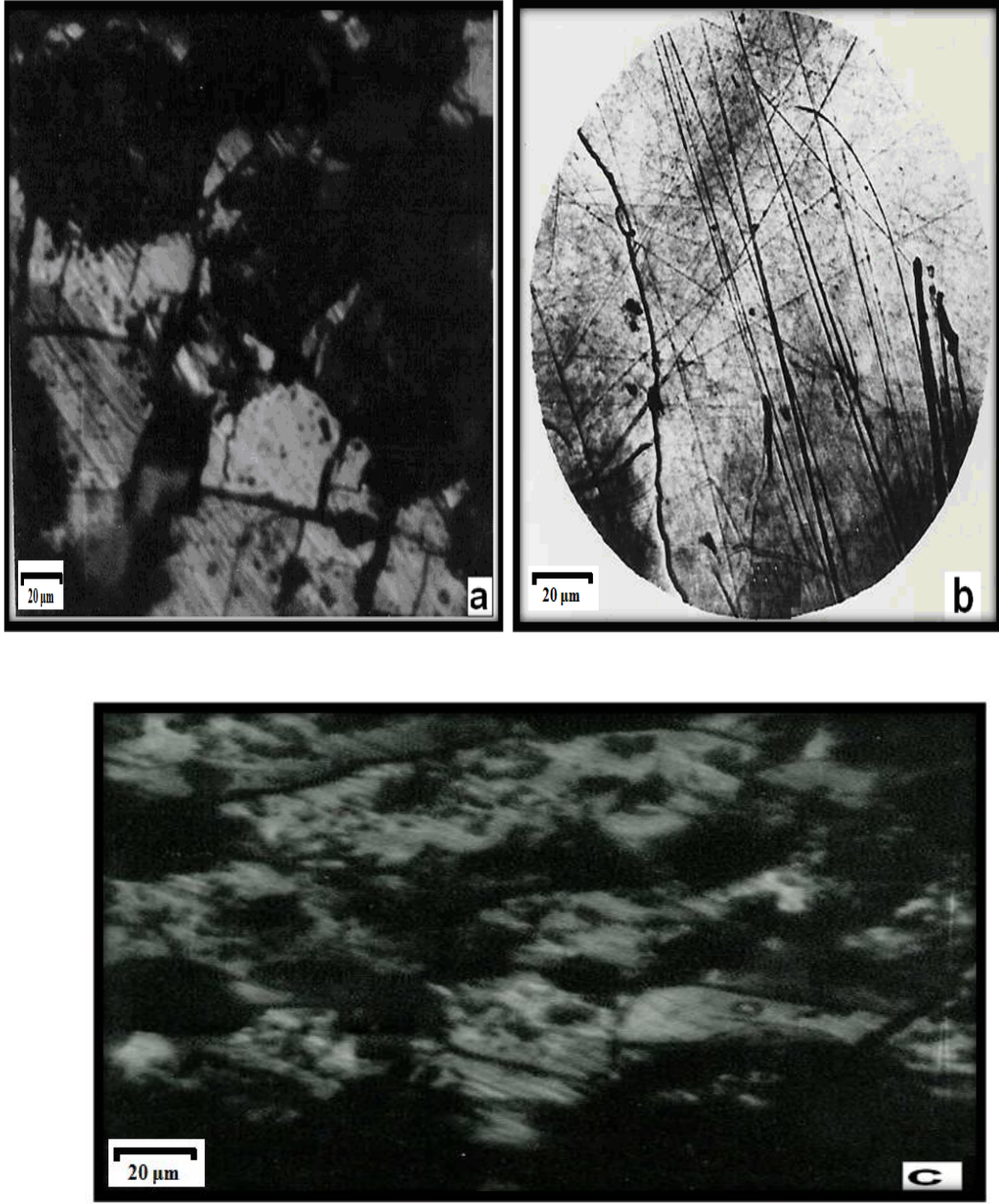


Şekil 4.6 Tl₂Se- Pr₂Se₃ sistemin katı eriyiklerinin X-ışınları toz difraksiyon çizgisel tarama diyagramı; 1-Tl₂Se, 2-30, 3-50, 4-70 mol % Pr₂Se₃, 5—Pr₂Se₃

4.4 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların Mikroyapı Analiz Bulguları

Numunelerin yapısal karakterizasyonu MİM-3 model mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Kaba, ince zımparalama ve parlatma kademesi yapılmış ve numunelerin düz yüzeyi elde edilmiştir. Zımparalama ve parlatma kademelerinde her kademe sonunda numunenin temizliğine dikkat edilmiştir. Geçişlerde numune bir önceki zımparalama yönüne göre 90° çevrilmiştir, bir önceki kademedeki çizikler yok edilmiştir. Zımparalama işleminin bir önceki zımparalama çiziklerinin yok edildiği sürenin iki katı olmuştur. Gerçek iç yapı özelliklerini ortaya çıkarmak, faz sınırını belirleme amacı ile dağlayıcı olarak; 0.1 N HNO₃ +H₂O₂ =1:1 oranında çözelti kullanılmıştır.

Bir parça pamuk maşa ile tutularak dağlayıcı reaktifine batırılmış ve numune yüzeyine parlak yüzeyin matlaştığı görülene kadar sürülmüştür. Dağlama görüldüğü numune derhal bol su ile yıkanıp ardından alkolle yıkanıp kurutulmuştur. Mikroskopta dağlama durumuna bakılmış, yeterli olmayanlar için dağlama işleminin tekrarlanmıştır. Dağlama işleminin gereğinden uzun süre yapılması halinde numune yüzeyinin tamamı dağlayıcıdan etkilenerek kararır (dağlama sonrası yapıdaki bazı fazlar dağlayıcıdan etkilenerek parlaklığı bozulur böylece optik metalürji mikroskobunda daha koyu renkli görünürler). Aşırı dağlama durumunda tekrar zımpara veya parlatma kademesine dönülerek dağlamanın etkisi giderilene kadar numunenin parlatılmasına gidilmiştir. Şekil 4.7 Pr₂Se₃-Tl₂Se sistem eriyiklerinin mikroyapı bulguları verilmiştir.



Şekil 4.7 Pr₂Se₃-Tl₂Se sistem eriyiklerinin mikroyapısı;
a-%75Pr₂Se₃-%25Tl₂Se; b-%50Pr₂Se₃-%50Tl₂Se;
c-%33,3Pr₂Se₃-%66,6Tl₂Se

4.5 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların Mikrosertlik Analiz Bulguları

Katı hal tepkime yönteminin temelini teşkil eden diğer önemli bir amaç ise toz karışımında homojenliği sağlamaktır. Bunun için tozlar bir potaya konularak sıcaklığı ayarlanabilir bir vakumlu fırın içerisinde yüksek sıcaklıkta belirli bir sürede tutulmuştur. Daha sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar agat havan yardımıyla öğütölmüştür. Öğütölen tozlara uygulanacak sinterleme işleminin için, şekil vermek amacıyla presleme yapılmıştır. Presleme işleminin FUSİON marka FFMP-15T model pres makinesi ile 980 MPa basınç altında yapıldı. Son aşamada ise malzemenin kristal yapısını oluşturmak için vakum ortamında ve 600°C sıcaklıkta hazırlanan tabletleri 10 saat süre ile tavlama işleminin yapılmıştır. Bu tavlama işleminin numunenin oda sıcaklığından, belirlenen sıcaklığa arttırılması ve tavlama zamanı dolduktan sonra da yavaşça oda sıcaklığına soğutulmasını içermektedir. Presleme sonucunda numunelerde presleme öncesine oranla sertliklerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın etkisiyle numunelerin renklerinde de değişim gözlenmiştir. Pr₂Se₃-Tl₂Se sisteminin mikrosertliği Duramin-1 sertlik ölçüm cihazı ile her faza uygun yük altında (10 gr, 20 gr) 10 farklı bölgede gerçekleştirilmiştir.

4.6 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sistem Alaşımların Yoğunluk Ölçüm Bulguları

Toluen çözücüsü kullanılarak numunelerin yoğunluğu piknometrik olarak yapılmıştır ve bulguları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Pr₂Se₃-Tl₂Se sistem eriyiklerinin yoğunluğu 6,48 ile 9,67 değerini arasında değiştiiği gözlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

$\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Tl}_2\text{Se}$ sisteminin DTA sonuçlarının incelenmesi göstermiştir ki DTA eğrilerindeki erime ile ilgili aşağıya doğru olan pikler ısının numune tarafından absorplandığı endotermik süreçlerin bir sonucudur. Bütün numunelerin termogramlarında iki ve üç endotermik pik gözlenmiştir. Diyagramda, endotermik piklerden ilki 350°C 'de meydana gelmiştir. Eriyikler üzerinden yapılan termal analizlerde 350°C , 700°C ve 1200°C sıcaklıklarında endotermik reaksiyon piklerine rastlanmıştır. Onlardan biri solidus'a diğeri likidus'a aittir.

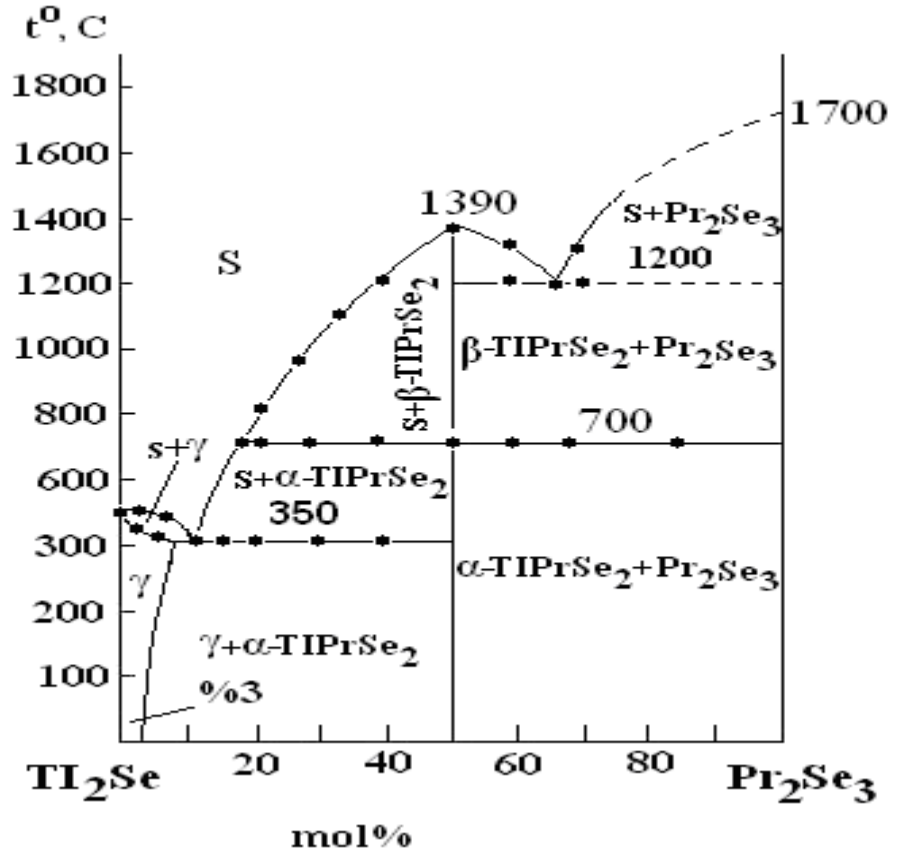
Sistemde 20-100 mol % Pr_2Se_3 konsantrasyon aralığında olan bütün numunelerde ikinci endotermik pik ise 700°C 'de görülmüştür, bu da TlPrSe_2 yapılı bileşiğin faz geçişine uygun bir piktir. TlPrSe_2 yapılı üçlü bileşiğin 1000°C 'deki sentezinden sonra termogramında 310°C , 700°C ve 1390°C ' de ısı etkileri gözlenmiştir. Fakat biz bileşiği öğütürerek yeniden senteze koyduk. Sentez yapıldıktan sonra, aynı numune 200 atm basıncında preslenerek tablet haline getirildi ve yeniden 900°C 'ye kadar ısıtılmak suretiyle bir gün süreyle katı faz sentezi yapılmıştır. Böylece TlPrSe_2 yapılı bileşiğin termogramında oluşan 310°C ısı etkisi yok olmuştur. $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Tl}_2\text{Se}$ sistemin likidus'u Tl_2Se esnasında elde edilmiş γ katı çözeltilinin, TlPrSe_2 ve Pr_2Se_3 bileşiğin birincil kristalleşme eğrilerinden ibarettir. Tl_2Se bileşiği TlPrSe_2 bileşiği ile kristalleşip ikili ötektikten sonra erime 375°C 'de gerçekleşmiş ve 10 mol % Pr_2Se_3 bileşiği oluşmuştur. Sistemde oluşan ikinci ötektik yapı yaklaşık olarak 70 mol % Pr_2Se_3 , erimesi ise 1200°C 'dir. 3-50 % mol Pr_2Se_3 konsantrasyon aralığında solidus hattından aşağıda $\gamma + \text{TlPrSe}_2$ 'den ibaret iki fazlı eriyikler, 50-100 mol % konsantrasyon aralığında ise solidus hattından aşağıda ise $\text{TlPrSe}_2 + \text{Pr}_2\text{Se}_3$ 'den ibaret iki fazlı eriyikler kristalleşmişlerdir.

DTA ve mikroyapı analiz sonuçlarını teyit etmek amacı ile başlangıç bileşenlerin, 30, 50 ve 70 mol % Pr_2Se_3 yapılı eriyiklerin X-ışını toz difraksiyon yöntemi ile analizi yapılmıştır. Elde edilen kırınım deseninden yola çıkılarak piklerin 2θ , d , I her bir örnek için hesaplanmıştır. Difraksiyon desenlerinden elde edilen veriler değerlendirilerek örneklerin yapılarına giren maddeler nitel olarak tayin edilmiştir ve başlangıç

bileşenlerin X-ışınları difraksiyonu ile kıyaslanmıştır. Numunelerin X-ışınları difraksiyonu grafikleri göstermiştir ki 50 mol % Pr_2Se_3 yapıları eriyiklerin difraksiya çizgileri başlangıç bileşenlerin difraksiya maksimumlarından ve düzlemler arası mesafelerine göre birbirinden farklıdır. Bu sonuç Pr_2Se_3 - Tl_2Se kompleks bileşiğinin sistemde TlPrSe_2 yapıları bir üçlü bileşik oluşturduğunu kesin kanıttır. Pr_2Se_3 - Tl_2Se sisteminin Tl_2Se 'le zengin olan eriyikler kompakt kütle halinde, Pr_2Se_3 'le zengin olan numuneler ise parçacıklar halinde elde edilmiştir. Tl_2Se fazların sentezlenme sıcaklığı üzerine yapılan bir çalışmada ise 800°C civarında yapılan çalışmada eriyik yüzeyinde önemli miktarda reaksiyona girmemiş Pr biriktiğini ve iç yapıda Pr fazının oluştuğu gözlenmiştir. Ancak, sıcaklığın 1150°C'ye çıkarılmasıyla birlikte bu fazın ortadan kaybolmaya başladığı görülmüştür.

Eriyiklerin mikro yapılarında birbirlerinden oldukça farklı bölgeler gözlenmiştir. Mikroyapı analiz sonuçlarında sistemde % 0-3 mol Pr_2Se_3 aralığında eriyikler bir fazlı, kalan eriyikler ise iki fazlıdır. Pr_2Se_3 - Tl_2Se sistemin mikrosertliklerinin ölçülmesi esnasında mikrosertliğin üç değeri saptanmıştır. Mikrosertliğin 520-580 MPa değeri Tl_2Se esnasında oluşan katı çözeltilerin değerine, 2300-2350 MPa değeri yeni oluşan TlPrSe_2 yapıları üçlü bileşiğin ve 3380-3400 MPa değeri ise Pr_2Se_3 bileşiğinin mikrosertlik değeri olarak saptanmıştır.

Tl_2Se 'le zengin olan eriyikler havaya ve suya karşı dayanıksızdırlar; havada yavaş yavaş oksitlenirler. Pr_2Se_3 'le zengin olan numuneler havaya karşı dayanıklı olmalarına rağmen, mineral asitlerde (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) daha iyi çözünürler.



Şekil 5.1 Pr₂Se₃-Tl₂Se sisteminin faz diyagramı

TIPrSe₂ bileşiği parça halinde (tozdan büyük) elde edildiği için onun yapısına bakmak mümkün değildir. TIPrSe₂ yapılı bileşiğin varlığını teyit etmek için numune fiziko kimyasal analiz metotları ile tekrar analiz edilmiştir. Fiziko-kimyasal analiz metotları (XRD, DTA, mikro yapı, mikro sertlik ve yoğunluk) yardımı ile Pr₂Se₃-Tl₂Se sisteminde kimyasal karşılıklı etkinin karakteri incelenmiş ve sistemin faz diyagramı oluşturulmuştur (Şekil 5.1). Pr₂Se₃-Tl₂Se sisteminde başlangıç bileşenlerin 1:1 oranında PrTlSe₂ yapılı bir kimyasal bileşik elde edildiği saptanmıştır. Sistemin faz diyagramı üçlü sisteminin ikiliye özdeş kesiti olup ötektik türüdür. Sistemde Tl₂Se bileşiği esnasında oda sıcaklığında %3 mol Pr₂Se₃ çözüldüğü tespit edilmiştir. Pr₂Se₃ esnasında ise katı çözelti alanı pratik olarak saptanmamıştır.

KAYNAKLAR

- Abdullayev, M.Y. and Karaev, Z.S. 1972. Synthesis and investigation material YbInSe₃ New semiconductors. Pres Science, 153 p., Baku.
- Abdullayeva, S.G. 1981. Structural Diyagram of the TlSe-DySe System. Mater. Res. Bull, p.1219-1222.
- Abrikosov, N.K., Balakina V.F. and Poretskaya, L.V. 1975. Poluprovodnikovye khal'kogenidy i splavyna ikhosnove. M. Nauka, p.220.
- Ahundov, G.A., Abdullayev, G.B. and Guseinov, G.D. 1960. Certain Properties of Thallium Selenide. Single Crystals. Fiz. Tverdogo, 2(7); 1518-1521.
- Akhmedova, J. 2002. The phase diyagram of the TI₂Se₃-Pr₂Se₃ system. The XVI National conference on Chemical 10-13 September, p.567, Konya.
- Arons, R.R., Bonnenberg, D., Grünberg, P., Hempel, K.A., Köbler, U., Lütgemeier, H., Maletta, H.J., Roos, W., Sauer, C. and Zinn, W. 1982a. Crystallographic, magnetic, electrical, and optical properties of compounds with Th (3)P(4)-type structure, Hellwege, K.-H. and Hellwege, A.M.(eds), Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter. Springer-Verlag, p.86-186, Hamburg.
- Arons, R.R., Bonnenberg, D., Grünberg, P., Hempel, K.A., Köbler, U., Lütgemeier, H., Maletta, H.J., Roos, W., Sauer, Ch. and Zinn, W. 1982b. Properties of ternary systems, Hellwege, K. H. and Hellwege, A.M.(eds), Landolt-Börnstein Group II Condensed Matter. Springer-Verlag, p.239-251, Hamburg.
- Asadov, M.M., Babanly, M.B. and Kuliev, A.A. 1982. Phase diagram of Hg-Tl-Se system and thermodynamical properties. Izv. Akad. Nauk SSSR Zhurnal neorganicheskoi khimii, 27(2); p.3173-3178.
- Azarov, L. and Burger, M. 1961. The Powder Method in X-Ray Diffraction. IL, 363 p., Moscow.
- Babanly, M.B., Guseinov, F.K. and Kuliev, A.A. 1985. The Tl-Cd-Se System. Russ. J. Inorg. Chem., 30(5); p.1269-1273.
- Babanly, M.B. and Kuliev, A.A. 1986. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties TI-Ge-Se system. Zhurnal neorganicheskoi khimii, 31(9), p.2365- 2371.
- Babanly, M.B., Zoçan, G. and Kuliev, A.A. 1986. Phase Diagrams TI-Ga-Se and thermodynamic properties. Zhurnal neorganicheskoi khimii, 31(8); p. 2086-2092.

- Babanly, M.B., Yusibov, Y.A. and Abishov, V.T. 1992. The method of electromotive forces in thermodynamics of complex semiconductor substances, p.323, Baku.
- Babanly, M.B., Yusibov, Y.A. and Abishov, V.T. 1993. Ternary chalcogenides on the basis of copper and silver. Izd. BGU, p.25, Baku.
- Baldwin, D.R. and Marshall, W.J. 1999. Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation. *Annals of Clinical Biochemistry*, 36; p.267-300.
- Benacerraf, A. 1959. *Theses de Doctorat du Pharmacie*, Paris.
- Benacerraf, A., Domange, L. and Flahaut, J. 1959. The Polyselenides Of The Lantanides-Lanthanum, And Gadolinium. *Comp. Rend*, 248; p.1672.
- Bingham, E., Cohrssen, Barbara. and Powell, C.H. 2001. Toxicological Issues Related to Metals: Neurotoxicology and Radiation Metals and Metal Compound. *Patty's Toxicology* (eds), 5th Edition, 2, New York.
- Bonshtedt, E.M. 1951. Opreğenje udel'nogo vesa mineralov. Determination of the Specific Gravity of Minerals, *Izdatel'stvo AN SSSR*, p.128.
- Bratter, P., Buse, H., Scheiba, M. and Wobing, D. 1978. Determination of the Tl-Se phase diagram in the range from 73 to 100 atomic percent selenium. *Phys. Chem (B.R.D)*, 110(1); p.29-50.
- Bukow, G., Meibnen, M., Schebia, M., Tausend, A. and Wobing, D. 1975. Specific heat of Tl₂Se between 3 and 640 K. *Phys. C: Solid State Phys.*, 7 (21); p.456-460.
- Chechernikov, V.I., Pechennikov, A.V., Yarembash, E.I and Vigileva, E.S. 1967. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 3; p.169.
- Cullity, B.D. 1967. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing. Comp. Inc., Reading Massachusetts, 2; 29-54.
- Cullity, B.D. 1978. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publis. Comp., p.287-310, London.
- Delfino, S., Saccone, A. and Ferro, R. 1981. *J. Less-Common Met.* 79; p.47.
- Delfino, S., Saccone, A., Palenzona, A. and Ferro, R. 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, T. B. Massalski (editor-in-chief). ASM International, Metals Park, p.3, Ohio.
- Der Mateosian, E. and Tuli, J.K. 1995. *Nucl. Data Sheets* 75; p.827.
- Doert, T. and Graf, C. 2005. Synthese und Kristallstrukturen von PrSe₂ und NdSe₂. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.*, 631(6-7); p.1101–1106.

- Dudnik, E.M., Lashkarev, G.V., Paderno, Y.B. and Obolonchik, V.A. 1966. Neorg. Mater, 2; p.980.
- Dzhafarov, Y.İ. 1988. Phase equilibria in the some halkogen ternary system TI-Co(Sb) and thermodynamical properties. Doctora Thesis, Baku State University, p.179, Baku.
- Eliseev, A.A. and Yarembash, E.I. 1966. İzv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater, 2; p.1367.
- Eliseev, A.A. and Yarembash, E.I. 1967. İzv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater, 3; p.1467.
- Eliseev, A.A., Kuznetsov, V.G. and Novitskaya, G.N. 1969. Collection Chemical Bonding in Crystals. Naukai Tekhnika Minsk, p.372-379, Russia.
- Eliseev, A.A. and Kuzmicheva, G.M. 1990. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L. (eds.) Amsterdam Elsevier. p.191, Amsterdam.
- Erkoç, Ş. 2008. Nanobilim ve Nanoteknoloji. ODTÜ Yayıncılık, 107 s., Ankara.
- Federov, P.İ., Mokhosoev, M.V. and Alekseev, F.P. 1977. Kiimi, gallium, indiyum tallium. Novosibirski Nauka, p.224.
- Fischer, P., Abriel, W. and Urland, W. 1989. Preparation and crystal structure of RESe_{1.9} (RE =Ce, Pr). Journal of Solid State Chemistry, 78(1); p.164.
- Flahaut, J., Laruella, P., Pardo, M.P. and Guittard, M. 1965. Les sulfires, seleniures et tellurures L₂X₃ de terres rares, d'yttrium et de scandium orthorhobique de type Sc₂S₃. Bull. Soc. chim., p.1399-1404, France.
- Flahaut, J. 1968. Crystal chemistry of sulfide, selenide and telluride ternary compounds formed by the rare earth elements. Progres science and techonology of rare earths, 3, p. 209-283.
- Folchnandt, M. and Schleid, T. 2001. Single Crystals of C-La₂Se₃, C-Pr₂Se₃, and C-Gd₂Se₃ with Cation-Deficient Th₃P₄-Type Structure. Anorg. Allg. Chem.,627(7); p.1411-1413.
- Fricke, G. and Heilig, K. 2004. Praseodymium, Landolt-Börnstein-Group I Elementary Particles, Nuclei and Atoms, Nuclear Charge Radii. Springer Heidelberg, 20; p.1.
- Glazov, V.M. and Vigdaroviç, V.H. 1967. Mikrotverdost metallov i poliprovodnikov. Metallurji, p.976.

- Godzhaev, E.M. 1985. Structural, Electronic and Thermal. Properties of semiconductors Based on sp and 4f Elements, Doctoral (Phys.–Math. Tekh.) Inst. of Physics, Az. SSR Acad. Sci., p.361, Baku.
- Godzhaev, E.M., Nagiyev, A.B. and Godzhaeva, F.M. 1987. Physical Properties of $TlLnX_2$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; X = S, Se, Te$) Ternary Compounds. *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 23(3), p.512.
- Goryunova, N.A., Kolomic B.T. and Shilo, V.P. 1960. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Phys. Stat.*, 4; p.280.
- Goodenough, J.B., Gräper, W., Holtzberg, F., Huber, D.L., Lefever, R.A., Longo, J.M., McGuire, T.R. and Methfessel, S. 1970a. Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds NaCl type compounds, Crystallographic, magnetic, optical and electrical properties of compounds with trivalent rare earth elements. Hellwege, K. H and Hellwege, A. M. (eds), *Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter, Springer-Verlag, III/4a 2.2.1.3*; p.83-85.
- Goodenough, J.B., Gräper, W., Holtzberg, F., Huber, D.L., Lefever, R.A., Longo, J.M., McGuire, T.R. and Methfessel, S. 1970b. Crystallographic, magnetic, electrical and optical properties of compounds with Th(3) P(4)-type structure. Hellwege, K. H and Hellwege, A. M. (eds), *Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter Springer-Verlag, III/4a 2.2.2.1*; p.92.
- Golubkov, V.N. 1969. Investigation of pile foundations and heir designing in terms of deformations. Candidate Dissertation, Semiconductors Institute, Academy of Science of the USSR, Leningrad.
- Gotuk, A.A., Babanly, M.B. and Kuliev, A.A. 1980. TI-Pb-Se. *İzv. AN SSSR Neorgani Mater*, 16(9); p.1519-1521.
- Griffin, R.B. 1970. Praseodymium-Thallium Binary Diagram Metall. ASM Alloy Phase Diagrams Center, p.570-581.
- Griffin, R.B. and Gschneidner, K.A. 1971. Praseodymium-Thallium Binary Diagram Metal, 2; p.2517.
- Guittard, I.M., Benacerraf, A. and Flahaut, J. 1964. Seleniures de type L_2Se_3 et L_3Se des lanthanides. *Ann. Chim.*, p.25-31, France.
- Gsneydner, K.A. 1965. Alloys of rare earth metals. Editor saviskovo E.M., Moscow.
- Guseinov, G.D. and Ahundov, G.A. 1960. Anizotropiya elektroprovodnosti pastoyannoy Holla p-TlSe. *Fiz. Teor.* 6; p.634-636.
- Guseinov, G.D., Ahundov, G.A., Aliev, M.H. and Abdullaev, G.B. 1964. Elektrofiziçeskie svoystvah monokristallov TlSe. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Physics Seies.*, 28(8); p.1323-1327.

- Guseinov, G.D., Abdullayev, G.B., Bidzinova, S.M., Seyidov, F.M. Ismailov, M.Z. and Pashayev, A.M. 1970. On new analogs of a TlSe- type semiconductor compounds. *Physica Letters*, 33(7); p.421.
- Guseinov, G.D., Abdullayev, G.B., Ismailov, M.Z. and Seyidov, F.M. 1973. On complex analogues of a TlSe type semiconductors. *Zurnal Fizicheskoy Chimiim Deposired at VINITI*, p.6398, Russia.
- Guseinov, G.D., Abdullayev, G.B., Ismailov, M.Z. and Seyidov, F.M. 1976. Deposired at VINITI, No:12, p.11, Russia.
- Guseinov, G.D., Guseinov, E.M., Bidzinova, S.M., Ismailov, M.Z. and Godzhaev, E.M., 1977. Fizicheskie svoystva novie poliprovodnikovih trehkompnentnih monohalkogenidov. *Some Problems of Experimental and Theoretical Physics*, Izdatel'stvo ELM, Russia.
- Guseinov, G., Aliev, O. and Nadzhafov, A. 1981. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 17; p. 802.
- Guseinov, G., Kerimova, E. and Nadzhafov, A. 1984. Kristalliçeskaya struktura, rost kristallov i fiziko-chimiçeskiy analiz sistem monokalkogenidov IIIB elementov podgrupı. Kristalliçeskaya struktura i asobennosti fiziko-chimiçeskiy svoystva soedineniy $A^{III}B^{VI}$ ve $Tl_A^{III}B_2^{VI}$ (A-Ga, In; B-S, Se, Te), Russia.
- Guseinov, G.D., Kerimova, E., Agamaliyev, D.G. and Nadzhafov, A.I. 1987. Diagramma sostojaniya sistemy TlSe–TbSe. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 23; p.1632.
- Güven, A., Kahvecioğlu Ö., Kartal G. ve Timur S. 2004. *Metallerin çevresel etkileri-III. Metalurji Dergisi*, 138; 64-71.
- Habashi, F. 1997. *Handbook of Extractive Metallurgy*. WILEY-VCH, p.2, Germany.
- Hahn, H. and Klinger, W. 1949. Röntgenographische beiträge zu den Systemen Tallium Schwefel, Tallium-Selen und Tallium-Tellur. *Anorg. Chem.*, 260(1-3); p.110-119.
- Hamaya, N., Sakamoto, Y., Fujihisa, H., Fujii, Y., Takemura, K., Kikegawa, T. and Shimomura, O. 1993. *Phys. Condens. Matter*, 5; p.369-374.
- Hamidov, R.S. and Amanov, A.Z. 1968. Kirov adına Az. DÜ Fiziko Matematik Bilim Serisi. *Bilimsel Notlar*, 6; p.76.
- Hamidov, R.S. 1973. Some of the new semiconductor compound on the basis of III group elements physico chemical analysis and crystal chemical synthesis. *Abstract Ph. D. thesis, University of Baku*, p.45, Azerbaijan.

- Helmer, R.G. 2004. Nuclear Data Sheets for A=158, Original Research Article Issue. p.325-519.
- Juze, V.P. 1960. Compilation "Semiconductor materials". Questions of chemical bonding.
- John, E. 1989. "The Elements" Colarendun Press, Oxford University. New York.
- Kabre, S., Maud, J.P. and Guittarol, M. 1972. Sur une nouvelle famille de tellurides doubles de thallium I et de terres rates. C.R. Acad. Sci., 275(1); p.1367-1370.
- Kabre, S., Maud, J.P. and Guittarol, M. 1974. M. Bull. Soc.Chim. France, Guittard, M.; CR Acad. Sci., p.261, Paris.
- Kabre, S. 1974. Contribution a l'etude des chalcogenides de thallium a vel les elements de groupe III et III. These doct. Sci. Phys., p.31, Paris.
- Kalitin, V.I., Luzhnaya, K.P., Yarembash, E.I. and Zinçenko, K.A. 1964. Zhurnal neorganicheskoi khimii, 9; p.1302.
- Kalitin, V.I. and Yarembash, E.I. 1965. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1; p.2170.
- Kalitin, V.I., Yarembash, E.I. and Luzhnaya, K.P. 1966. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 2; p.1672.
- Kalitin, V.I. 1966. Institute of Organic and Inorganic Chemistry of an Academy of Sciences. Abstract Doct. of Science Thesis, Moscow.
- Kanda, F.A., Faxon, R.C. and Keller, D.V. 1968. The determination of the liquid immiscibility boundaries of the lithium-sodium and thallium-selenium systems by the liquid density method. Phys and chem. Liquids, 1(1); p.61-72.
- Karayev, Z.S. 1966. Synthesis and research chalcogenides of indium and gallium some of rare-earth elements. Abstract Doct. of Science Thesis, Baku.
- Kerimova, E.M., Guseinov, G.D., Agamaliyev, D.G., Memedbeyli, S.D. and Nadjafov, A.İ. 1989. TlSe-PrSe system. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 8; p.1392-1394.
- Ketelaar, J.A., Hart, W.H., Moerel, M. and Polder, D. 1939. The cryctal structure of TlSe. Thallous Thallic or Thallosic Selenide. Z. Kristallogr., 101(5); p.395-405.
- Keyserukhsakaya, L.G., Lujnaya, N.P. and Karayev, Z.S. 1972. The diagram of a condition of system Nd_2S_3 - In_2S_3 . In book: "New semiconductor materials" Science Publishing House, p.153, Baku.

- Kharitonov, L.G. 1967. Determination of Microhardness. Metallurgiya, 280 p., Russia.
- Khansen, M. and Anderko, K. 1962. Structure of Binary Alloys Metalurg Izd., 1-2, Moscow.
- Kivilis, S.S. 1980. Density meters Energiya, Moscow.
- Klug, H.P. and Alexander, L.E. 1974. X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. Wiley and Sons (eds), New York.
- Kuznetsov, V.G. 1971. Theoretical and Applied Inorganic Chemistry. M. Nauka, p.151.
- Landelli, A. and Kleber, E.V. 1964. Rare Earth Research. Ed: Macmillan Rend. Accad. Lincei, 37; p.160.
- Lashkarev, G.V., Loginov, G.M., Obolonchik, V.A. and Mikhalenko, E.E. 1969. Magnetic susceptibility diselenide some rare earth elements. Ukrainian Physical Journal, T., 14(6); p.1009.
- Lyakisheva, N.P. 1997. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system. Editor: Spravochnik izd. Mashinostroenie, 3; p.1024.
- Lyakisheva, N.P. 2000. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system. Editor: Spravochnik izd. Mashinostroenie, 3; p.448.
- Madelung, O., Rössler, U. and Schulz, M. 1998. Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary. Compounds I, 41C; p.1–6.
- Madelung, O., Rössler, U. and Schulz, M. 2000. Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary. Compounds I., 41D; p.1–3.
- Malkawa, T., Yokokawa, T. and Niwa, K. 1971. Enthalpies of mixing in the liquid state-II Tl + Se and Tl+S. J. Chem. Thermodyn., 3(5); p.707-710.
- Mamedov, K.K., Kerimov, I.G., Kostryukov, V.N. and Guseinov, G.D. 1966. Teploemkost i entropiya monoselenida indiya pri nizkih temperaturah. V kn.: Chimičeskayz svyazv poliprovodnikah i termodinamika. Izd. Nauka i tehnika, Minsk, p.179-182, Moscow.
- Mamedov, K.K., Kerimov, I.G., Kostryukov, V.N. and Mekhtiev, M.I. 1970. Teploemkost, entropiya i entalpiya selenida galliya, indiya i talliya v intervale 12-300K, Entropiya i teploemkost. V sbornike: Termodinamik ve termokhim. konstanty. M. Nauka, p.217-223, Moscow.
- Man, L.Ī., Imamov, R.M. and Pinsker, Z.G. 1971. Crystallography, 16(1); p.122-126.

- Man, L.İ., Parmon, V.S., İmamov, R.M. and Avilov, A.S. 1980. Elektrografiçeskoe opredeleniya strukturi tetragonalnoe fazı Tl_5Se_3 . Kristallografi, 25(5); p.1070-1072.
- Massalski, T.B. 1990. Binary Alloy Phase Diyagrams, 2nd ed. (Materials Park, OH; ASM), 1-3.
- Medvedeva, Z.S. 1968. Khal'kogenidy elementov III B gruppy periodicheskoi sistemy (Group IIIB Chalcogenides) Nauka, p.216, Moscow.
- Mirkin, L.I. 1961. Handbook of X-ray analysis of polycrystalline materials. State Publ. of Physical-Mathematical Literature Nauka, 863 p., Moscow.
- Morgaut, G., Legendre, B., Mareglier-Lacordaire, S and Souleau, C. 1981. Le diagramme d'equilibre entre phases dy systeme thallium-selenium. Relations avec les alomaines d'existence de verres, Ann. Chim. Fr., 6(4); p.315-326.
- Morgaut, G., Legendre, B. and Souleau, C. 1982. Capacites calorifiques molaries des composes $TlSe-Tl_2Se$ dans les etats solide et liquide. Ann. Chim., 7(4); p.301-308.
- Mustafayev, F.M., Azizov, T.K., Abbasov, A.S. and Aliev, I.Y. 1977. Termodinamicheskie svoistva redkosemelnich elementov, Preprint Azerbaidzanskaya Akademiya Nauk, İstitut Fiziki, 50; p.3-15.
- Obolonchik, V.A. and Laşkarev, G.V. 1966. Selenidy i Telluridy RZM i aktinoidov, Naukova Dumka, p.148, Kiev.
- Obukhov, A.P. and Butireva, N.S. 1949. Dvoynie splavi talliya s seroy, selenom i tellurom. General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences, SSSR Institute of Physical Chem. Published by the Department of Analysis, 19; p.276-283.
- Pearson, W.B. 1972. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. (New York: Wiley-Interscience), Translated into Russian, 1-7, Moscow.
- Pearson, P.V. and Calvert, L.D. 1991. Handbook Crystallographic Data for İntermetallic Phases. Edition (ASM, İnternation, Materials Park Ohio), 2.
- Poltmann, F.E. and Hahn, H.Z. 1971. Zun den Systemen Thallium-Lanthan-Chalkogen. Naturwissenschaften, 58(1); p.54.
- Ponyatovski, E.G. and Kazandjan, B.İ. 1982. Fazovie ravnovesiya v sisteme $Tl-Se$ privisokih davleniya. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 18(5); p.745-751.
- Porte, L. and Tranquard, A.1980. Spectroscopie photoelectronique ESCA(XPS) de chalcogeninures de tallium. J. Solid State Chem., 35(1); p.59-68.

- Reutter, M. 1987. Diploma thesis, Bestimmung der kernradies und Kernradiendifferenzen von Lanthan-Cer-, Praseodyum- und samariumisotopen aus myonischen Übergangsenergies. Institut für Kernphysik, Universität Mainz KPH, 6-87, Germany.
- Rustamov, P.G., Aliyev, O.M. and Kurbanov, T.K. 1981. Ternary chalcogenides of rare-earth elements. "Science" Publishing House, 228 p., Baku.
- Römermann, F., Feutelais, Y., Fries, S.G. and Blachnik, R. 2000. Phase diagram experimental investigation and thermodynamic assessment of the thallium-selenium system. *Intermetallics*, 8(1); p.53-65.
- Rolla, L. 1943. Praseodymium-Thallium Binary Diagram. *Beiträge zur Kenntnis der Metalle und Legierungen der seltenen Erden*, Z. Metallkd., 35; p.29-42.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Saunders Philadelphia College Publishing, p. 307-309.
- Suski, W. and Palewski, T. 2003. System: Dy-Se-Tl. Pnictides and Chalcogenides II. Ternary Lanthanide Chalcogenides, Misfit Compounds, and Ternary Lanthanide Pnictides Containing s- or p-Electron Elements. *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Springer-Verlag., III(27B5).
- Sukhoruchkin, S.I., Soroko, Z.N. and Deriglazov, V.V. 1998. *Nuclei and Atoms, Tables of Neutron Resonance. Parameters Landolt-Börnstein Group-I Elementary Particles* Springer-Verlag, 16B; p.1-7.
- Sukhoruchkin, S.I. and Soroko, Z.N. 2008a. Energy levels for (Pr-150). *Landolt-Börnstein-Group I Elementary Particles, Nuclei and Atoms. Tables of Excitations of proton and Neutron-Rich Unstable Nuclei*. Springer Heidelberg, 19; p.1318.
- Sukhoruchkin, S.I. and Soroko, Z.N. 2008b. Energy levels and branching ratios for (Pr-133). *Landolt-Börnstein-Group I Elementary Particles, Nuclei and Atoms. Excitations of Proton and Neutron-Rich Unstable Nuclei*. Springer Heidelberg, I(19); p.1275-1284.
- Sümer, A. 1996. X-Işınları Difraksiyonu. *İstanbul Teknik Üniversitesi*, 56-80, İstanbul.
- Stasova, M.M. and Vainshtein, B.K. 1958. Determination of the structure as electrographic Tl_2Se . *Kristallografija*, 3; p.141.
- Şişman, İ. 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(III) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 182 s., Erzurum.

- Terilowski, J., Zaleska, E. and Gawel, W. 1968. Badia elektrochemiczne stopow stalych Tal.-selen. Roczn. chem., 42(11); p.1945-1848.
- Turkina, E.Y. and Orlova, G.M. 1983. TI-Se system, a more accurate diyagram of the melting as the setting. Zh. Neorg. Khim., 28(6); p.1351-1353.
- Valieva, D.A. and Aliev I.I. 2004. Tl_2S_3 - Pr_2S_3 system. Russian J. of Inorganic Chemistry, 49(11); p.1769-1771.
- Valiyev (Ahmedova), J.A. 2003. Phase Relation in the Tl_2Se_3 - Pr_2Se_3 system, J. of Chemical Problems, 4; p.65-69.
- Valiyev (Ahmedova), C.A. 2004. Physical-Chemical Analysis of Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3 system, J. of Chemical Problems, 2; p.24-26.
- Vasilev, V.P., Nikolskaya, A.V., Bachinskaya, A.G. and Gerasimov, Y.I. 1967. Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.) Ed. Madelung, O. Selenium-Thallium. Springer Materials-The Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, 176; p.1335.
- Vasilev, V.P., Nikolskaya, A.V. and Gerasimov, Y.İ. 1971. Termodinamiçeskoe issledovanie splavov sistemı talli-selen metodom elektrodvižuših sil. Zhurnal fizicheskoi khimii., 45(8); p.2061-2064.
- Vasilev, V.P., Nikolskaya, A.V. and Gerasimov, Y.İ. 1975. Thallium-Chalkogen. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties. Thermodynamic properties of metallic melts Compile Science, p.40-46, Baku.
- Villars, P., Cenzual, K., Daams, J., Gladyshevskii, R., Shcherban, O., Dubenskiy, V., Melnichenko, N., Pavlyuk, O., Savvysyuk, I., Stoyko, S. and Sysa, L. 2007. Mn_3Bi , Crystal Structures of Inorganic Compounds' of Landolt-Börnstein Group III 'Condensed Matter Space Groups, 43A5; p.166-173.
- Yarembash, E.I., Eliseev, A.A., Kalitin. B.İ. and Antonova, L.İ. 1966. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater, 2; p.984.
- Yarembash, E.I. 1967. Chalcogenides of rare-earth elements of cerium of a subgroup. Abstract Doct. of Science Thesis, Institute of Organic and inorganic chemistry of an Academy of Sciences, Moscow.
- Yarembash, E.I., Eliseev, A.A., Vigileva, E.S. and Antonova, L.I. 1967. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater, 3; p.2184.
- Yarembash, E.I. 1970. Elements Terres Rares. Colloq. Intern. Centre Nat. Rech. Sci., CNRS, 186; p.472-481.
- Yarembash, E.I. and Eliseev, A.A. 1975. Rare Earth Chalcogenides. Synthesis and Crystal Chemistry Nauka, USSR, p.258, Moscow.

- Yüksel, M. 2008. Orta Anadolu Fluoritlerinin (CaF₂) Termoluminesans (TL) Işıma Tepelerine Tavlamanın Etkisi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, 113 s., Adana.
- Zargarov, M.İ. and Gamidov, R.S. 2004. O poluçeniya nekotorih soedineniya indiya s seroy. İzv. AN. SSSR, Neor. Mater, 3(6); p.1085.
- Westbrook, J.H. and Fleischer, R.L. 2002. Intermetallic Compounds – Principles and Practice Progress, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester (eds.), 3(10); p.522.
- Wolf, T. 1997. Pr (Praseodymium). Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter, O (without cuprates)-Sc, Springer-Verlag, 21c; p.156-157.
- Allahverdi, K. 2006. Web sitesi. <http://www.haberler.com/nanoteknoloji-uygulamaları>. Erişim tarihi: 12.03.2010.
- www.atsdr.cdc.gov. Erişim Tarihi: 12.03.2010
- Baykara, T. 2004. Web sitesi. <http://bilgiekonomisi.googlepages.com>. Erişim tarihi: 18.03.2010.
- Evcin, A. 2006. <http://www.kimmuh.com>. Erişim tarihi: 07.04.2010.
- Dündar, M. Ş. 2007. Web sitesi. www.portfolio.mvm.ed.ac. Erişim Tarihi: 27.05.2010.
- <http://www.kimyasarayi.com>. Erişim tarihi: 02.06.2010.
- www.kimyaevi.org/elementlerin kullanım alanları. Erişim tarihi: 08.06.2010.
- www.health.net. Erişim tarihi: 08.06.2010.
- <http://www.chem100.ru/text>. Erişim Tarihi: 16.07.2010.
- <http://www.teknolojikaestirmalar.com>. Erişim tarihi:25.07.2010.
- <http://www.springerlink.com/content/k>. Erişim Tarihi:11.08.2010.
- <http://www.obitet.gazi.edu.tr/arama>. Erişim tarihi: 24.08.2010.
- Okumuş, M. 2006. <http://kutuphane.ksu.edu.tr>. Erişim Tarihi:10.09.2010.
- <http://www.struers.com/default>. Erişim Tarihi: 22.09.2010.

EKLER

- EK 1 Elementlerin ve Bileşiklerin Atom-Molekül Ağırlıkları
- EK 2 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ Sisteminin Başlangıç Bileşiklerinin Mol Yüzdesi
- EK 3 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ Sisteminde Farklı Konsantrasyon Aralığında Başlangıç Bileşiklerin Yapısındaki Elementlerin Miktarının Hesaplanması
- EK 4 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ Binar Bileşenlerinin Sentezi
- EK 5 $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Ti}_2\text{Se}$ Sisteminde Farklı Konsantrasyon Aralığında Bulunan Maddelerin Yapısındaki Elementlerin Yüzdelerinin Hesaplanması
- EK 6 Bileşiklerin Yapısındaki Elementlerin Atom Halinde Yüzdeleri

EKLER

EK 1 Elementlerin ve Bileşiklerin Atom-Molekül Ağırlıkları

Sembol	Atom ağırlıkları, g/mol	Bileşikler	Molekül ağırlıkları, g/mol
Pr	140,90765	Pr ₂ Se ₃	518,6953
Se	78,96	Tl ₂ Se	487,7266
Tl	204,3833		

EK 2 Pr₂Se₃-Tl₂Se Sisteminin Başlangıç Bileşiklerinin Mol Yüzdesi

Bileşenler	
% mol	
Tl ₂ Se	Pr ₂ Se ₃
99	1
97	3
95	5
90	10
80	20
75	25
70	30
66,6	33,3
60	40
55	45
50	50
45	55
40	60
30	70
20	80
10	90

EK 3 Pr₂Se₃-TI₂Se Sisteminde Farklı Konsantrasyon Aralığında Başlangıç Bileşiklerin Yapısındaki Elementlerin Miktarının Hesaplanması

%90Pr ₂ Se ₃ -%10TI ₂ Se		
90x(Prx ₂)+90x(Sex ₃)+10x(TIx ₂)+10xSe 90x(140,90765x ₂)+90x(78,96x ₃)+10x(204,3833x ₂)+10x78,96 25363,377+21319,2+4087,666+789,6=51559,843		
	1gr	2gr
Pr→	25363,377/51559,843=0,49192	0,98384
Se→	21319,2+789,6/51559,843=0,42879	0,85758
TI→	4087,666/51559,843=0,07928	0,15856
%80Pr ₂ Se ₃ -%20TI ₂ Se		
80x(Prx ₂)+80x(Sex ₃)+20x(TIx ₂)+20xSe 80x(140,90765x ₂)+80x(78,96x ₃)+20x(204,3833x ₂)+20x78,96 22545,224+18950,4+8175,332+1579,2=51250,156		
	1gr	2gr
Pr→	22545,224/51250,156=0,43990	0,87980
Se→	18950,4+1579,2/51250,156=0,40057	0,80114
TI→	8175,332/51250,156=0,15951	0,31902
%70Pr ₂ Se ₃ -%30TI ₂ Se		
70x(Prx ₂)+70x(Sex ₃)+30x(TIx ₂)+30xSe 70x(140,90765x ₂)+70x(78,96x ₃)+30x(204,3833x ₂)+30x78,96 19727,071+16581,6+12262,998+2368,8=50940,469		
	1gr	2gr
Pr→	19727,071/50940,469=0,38725	0,77450
Se→	16581,6+2368,8/50940,469=0,37201	0,74402
TI→	12262,998/50940,469=0,24073	0,48146
%60Pr ₂ Se ₃ -%40TI ₂ Se		
60x(Prx ₂)+60x(Sex ₃)+40x(TIx ₂)+40xSe 60x(140,90765x ₂)+60x(78,96x ₃)+40x(204,3833x ₂)+40x78,96 16908,918+14212,8+16350,664+3158,4=50630,782		
	1gr	2gr
Pr→	16908,918/50630,782=0,33396	0,66792
Se→	14212,8+3158,4/50630,782=0,34309	0,68618
TI→	16350,664/50630,782=0,32293	0,64586

%55Pr ₂ Se ₃ -%45TI ₂ Se		
55x(Prx2)+55x(Sex3)+45x(TIx2)+45xSe 55x(140,90765x2)+55x(78,96x3)+45x(204,3833x2)+45x78,96 15499,8415+13028,4+18394,497+3553,2=50475,9385		
	1gr	2gr
Pr→	15499,8415/50475,9385=0,30707	0,61414
Se→	13028,4+3553,2/50475,9385=0,32850	0,65700
TI→	18394,497/50475,9385=0,36442	0,72884
%50Pr ₂ Se ₃ -%50TI ₂ Se		
50x(Prx2)+50x(Sex3)+50x(TIx2)+50xSe 50x(140,90765x2)+50x(78,96x3)+50x(204,3833x2)+50x78,96 14090,765+11844+20438,33+3948=50321,095		
	1gr	2gr
Pr→	14090,765/50321,095=0,20847	0,41695
Se→	11844+3948/50321,095=0,31382	0,62764
TI→	20438,33/50321,095=0,40615	0,81231
%45Pr ₂ Se ₃ -%55TI ₂ Se		
45x(Prx2)+45x(Sex3)+55x(TIx2)+55xSe 45x(140,90765x2)+45x(78,96x3)+55x(204,3833x2)+55x78,96 12681,6885+10659,6+22482,163+4342,8=50166,2515		
	1gr	2gr
Pr→	12681,6885/50166,2515=0,25279	0,50558
Se→	10659,6+4342,8/50166,2515=0,29905	0,59810
TI→	22482,163/50166,2515=0,44815	0,89630
%40Pr ₂ Se ₃ -%60TI ₂ Se		
40x(Prx2)+40x(Sex3)+60x(TIx2)+60xSe 40x(140,90765x2)+40x(78,96x3)+60x(204,3833x2)+60x78,96 11272,612+9475,2+24525,996+4737,6=50011,408		
	1gr	2gr
Pr→	11272,612/50011,408=0,22540	0,45080
Se→	9475,2+4737,6/50011,408=0,28419	0,56838
TI→	24525,996/50011,408=0,49040	0,98080

%33,3Pr ₂ Se ₃ -%66,6Ti ₂ Se		
33,3x(Prx2)+ 33,3x(Sex3)+66,6x(TIx2)+66,6xSe 33,3x(140,90765x2)+ 33,3x(78,96x3)+66,6x(204,3833x2)+66,6x78,96 9384,44949+7888,104+27223,85556+5258,736=49755,14505		
	1gr	2gr
Pr→	9384,44949/49755,14505=0,18861	0,37722
Se→	7888,104+5258,736/49755,14505=0,26423	0,52846
TI→	27223,85556/49755,14505=0,54715	1,09430
%30Pr ₂ Se ₃ -%70Ti ₂ Se		
30x(Prx2)+30x(Sex3)+70x(TIx2)+70xSe 30x(140,90765x2)+30x(78,96x3)+70x(204,3833x2)+70x78,96 8454,459+7106,4+28613,662+5527,2=49701,721		
	1gr	2gr
Pr→	8454,459/49701,721=0,17010	0,34020
Se→	7106,4+5527,2/49701,721=0,25418	0,50836
TI→	28613,662/49701,721=0,57570	1,15140
%25Pr ₂ Se ₃ -%75Ti ₂ Se		
25x(Prx2)+25x(Sex3)+75x(TIx2)+75xSe 25x(140,90765x2)+25x(78,96x3)+75x(204,3833x2)+75x78,96 7045,3825+5922+30657,495+5922= 49546,8775		
	1gr	2gr
Pr→	7045,3825/49546,8775=0,14219	0,28438
Se→	5922+5922/49546,8775=0,23904	0,47808
TI→	30657,495/49546,8775=0,61875	1,23750
%20Pr ₂ Se ₃ -%80Ti ₂ Se		
20x(Prx2)+20x(Sex3)+80x(TIx2)+80xSe 20x(140,90765x2)+20x(78,96x3)+80x(204,3833x2)+80x78,96 5636,306+4737,6+32701,328+6316,8=49392,034		
	1gr	2gr
Pr→	5636,306/49392,034=0,11411	0,22822
Se→	4737,6+6316,8/49392,034=0,22380	0,44760
TI→	32701,328/49392,034=0,66207	1,32414

%10Pr ₂ Se ₃ -%90TI ₂ Se		
10x(Prx2)+10x(Sex3)+90x(TIx2)+90xSe 10x(140,90765x2)+10x(78,96x3)+90x(204,3833x2)+90x78,96 2818,153+2368,8+36788,994+7106,40=49082,347		
	1gr	2gr
Pr→	2818,153/49082,347=0,05741	0,11482
Se→	2368,8+7106,40/49082,347=0,19304	0,38608
TI→	36788,994/49082,347=0,74953	1,49906
%5Pr ₂ Se ₃ -%95TI ₂ Se		
5x(Prx2)+5x(Sex3)+95x(TIx2)+95xSe 5x(140,90765x2)+5x(78,96x3)+95x(204,3833x2)+95x78,96 1409,0765+1184,4+38832,827+7501,2=48927,5035		
	1gr	2gr
Pr→	1409,0765/48927,5035=0,02879	0,05758
Se→	1184,4+7501,2/48927,5035=0,17751	0,35502
TI→	38832,827/48927,5035=0,79368	1,58736
%3Pr ₂ Se ₃ -%97TI ₂ Se		
3x(Prx2)+3x(Sex3)+97x(TIx2)+97xSe 3x(140,90765x2)+3x(78,96x3)+97x(204,3833x2)+97x78,96 845,4459+710,64+39650,3602+7659,12=48865,5661		
	1gr	2gr
Pr→	845,4459/48865,5661=0,01730	0,03460
Se→	710,64+7659,12/48865,5661=0,17127	0,34254
TI→	39650,3602/48865,5661=0,81141	1,62282
%1Pr ₂ Se ₃ -%99TI ₂ Se		
1x(Prx2)+1x(Sex3)+99x(TIx2)+99xSe 1x(140,90765x2)+1x(78,96x3)+99x(204,3833x2)+99x78,96 281,8153+236,88+40467,8934+7817,04=48803,6287		
	1gr	2gr
Pr→	281,8153/48803,6287=0,00577	0,01154
Se→	236,88+7817,04/48803,6287=0,16502	0,33004
TI→	40467,8934/48803,6287=0,82919	1,65838

EK 4 Pr₂Se₃-Ti₂Se Binar Bileşenlerinin Sentezi

%90Pr ₂ Se ₃ -%10Ti ₂ Se			
		1gr	2gr
90x518,6953=46682,577	46682,577/51559,843=0,90540		1,81080
10x487,7266=4877,266	4877,266/51559,843=0,09459		0,18911
-----		-----	-----
46682,577+4877,266=51559,843		0,99999	1,99999
%80Pr ₂ Se ₃ -%20Ti ₂ Se			
		1gr	2gr
80x518,6953=41495,624	41495,624/51250,156=0,80966		1,61933
20x487,7266=9754,532	9754,532/51250,156=0,19033		0,38066
-----		-----	-----
41495,624+9754,532=51250,156		0,99999	1,99999
%70Pr ₂ Se ₃ -%30Ti ₂ Se			
		1gr	2gr
70x518,6953=36308,671	36308,671/50940,469=0,71276		1,42553
30x487,7266=14631,798	14631,798/50940,469=0,28723		0,57446
-----		-----	-----
36308,671+14631,798=50940,469		0,99999	1,99999
%60Pr ₂ Se ₃ -%40Ti ₂ Se			
		1gr	2gr
60x518,6953=31121,718	31121,718/50630,782=0,61467		1,22935
40x487,7266=19509,064	19509,064/50630,782=0,38532		0,77064
-----		-----	-----
31121,718+19509,064=50630,782		0,99999	1,99999

%55Pr ₂ Se ₃ -%45Ti ₂ Se			
		1 gr	2gr
55x518,6953=28528,2415	28528,2415/50475,9385=0,56518		1,13036
45x487,7266=21947,697	21947,697/50475,9385=0,43481		0,86963
-----	-----	-----	-----
28528,2415+21947,697=50475,9385		0,99999	1,99999
%50Pr ₂ Se ₃ -%50Ti ₂ Se			
		1 gr	2gr
50x518,6953=25934,765	25934,765/50321,095=0,51538		1,03077
50x487,7266=24386,33	24386,33/50321,095=0,48461		0,96922
-----	-----	-----	-----
25934,765+24386,33=50321,095		0,99999	1,99999
%45Pr ₂ Se ₃ -%55Ti ₂ Se			
		1 gr	2gr
45x518,6953=23341,2885	23341,2885/50166,2515=0,46527		0,93055
55x487,7266=26824,963	26824,963/50166,2515=0,53472		1,06944
-----	-----	-----	-----
23341,2885+26824,963=50166,2515		0,99999	1,99999
%40Pr ₂ Se ₃ -%60Ti ₂ Se			
		1 gr	2gr
40x518,6953=20747,812	20747,812/50011,408=0,41486		0,82972
60x487,7266=29263,596	29263,596/50011,408=0,58513		1,17027
-----	-----	-----	-----
20747,812+ 29263,596= 50011,408		0,99999	1,99999

%33,3Pr ₂ Se ₃ -%66,6Ti ₂ Se		
	1gr	2gr
33,3x518,6953=17272,55349	17272,55349/49755,14505=0,34715	0,69430
66,6x487,7266=32482,59156	32482,59156/49755,14505=0,65284	1,30569
-----	-----	-----
17272,55349+32482,59156=49755,14505	0,99999	1,99999
%30Pr ₂ Se ₃ -%70Ti ₂ Se		
	1gr	2gr
30x518,6953=15560,859	15560,859/49701,721=0,31308	0,62616
70x487,7266=34140,862	34140,862/49701,721=0,68691	1,37383
-----	-----	-----
15560,859+34140,862=49701,721	0,99999	1,99999
%25Pr ₂ Se ₃ -%75Ti ₂ Se		
	1gr	2gr
25x518,6953=12967,3825	12967,3825/49546,8775=0,26171	0,52343
75x487,7266=36579,495	36579,495/49546,8775=0,73828	1,47656
-----	-----	-----
12967,3825+36579,495=49546,8775	0,99999	1,99999
%20Pr ₂ Se ₃ -%80Ti ₂ Se		
	1gr	2gr
20x518,6953=10373,906	10373,906/49392,034=0,21003	0,42006
80x487,7266=39018,128	39018,128/49392,034=0,78996	1,57993
-----	-----	-----
10373,906+39018,128=49392,034	0,99999	1,99999

%10Pr ₂ Se ₃ -%90Tl ₂ Se		
	1gr	2gr
10x518,6953=5186,953	5186,953/49082,347=0,10567	0,21135
90x487,7266=43895,394	43895,394/49082,347=0,89432	1,78864
-----	-----	-----
5186,953+43895,394=49082,347	0,99999	1,99999
%5Pr ₂ Se ₃ -%95Tl ₂ Se		
	1gr	2gr
5x518,6953=2593,4765	2593,4765/48927,5035=0,05300	0,10601
95x487,7266=46334,027	46334,027/48927,5035=0,94699	1,89398
-----	-----	-----
2593,4765+46334,027=48927,5035	0,99999	1,99999
%3Pr ₂ Se ₃ -%97Tl ₂ Se		
	1gr	2gr
3x518,6953=1556,0859	1556,0859/48865,5661=0,03184	0,06368
97x487,7266=47309,4802	47309,4802/48865,5661=0,96815	1,93631
-----	-----	-----
1556,0859+47309,4802=48865,5661	0,99999	1,99999
%1Pr ₂ Se ₃ -%99Tl ₂ Se		
	1gr	2gr
1x518,6953=518,6953	518,6953/48803,6287=0,01062	0,02125
99x487,7266=48284,9334	48284,9334/48803,6287=0,98937	1,97874
-----	-----	-----
518,6953+48284,9334=48803,6287	0,99999	1,99999

EK 5 Pr₂Se₃-Ti₂Se Sisteminde Farklı Konsantrasyon Aralığında Bulunan Maddelerin Yapısındaki Elementlerin Yüzdelerinin Hesaplanması

%90Pr ₂ Se ₃ -%10Ti ₂ Se		
90xPr ₂ Se ₃ -10xTi ₂ Se→Pr ₁₈₀ Se ₂₇₀ +Ti ₂₀ Se ₁₀ →180+270+20+10=480		
Pr→	480-100 180-X	X=180.100/480=37,5
Se→	480-100 280-X	X=280.100/480=58,3
Ti→	480-100 20-X	X=20.100/480=4,16
%80Pr ₂ Se ₃ -%20Ti ₂ Se		
80xPr ₂ Se-20xTi ₂ Se→Pr ₁₆₀ Se ₂₄₀ +Ti ₄₀ Se ₂₀ →60+240+40+20=460		
Pr→	460-100 160-X	X=160.100/460=34,78
Se→	460-100 260-X	X=260.100/460= 56,52
Ti→	460-00 40-X	X=40.100/460=8,69
%70Pr ₂ Se ₃ -%30Ti ₂ Se		
70xPr ₂ Se ₃ -30xTi ₂ Se→Pr ₁₄₀ Se ₂₁₀ +Ti ₆₀ Se ₃₀ →140+210+60+30=440		
Pr→	440-100 140-X	X=140.100/440=31,81
Se→	440-100 240-X	X=240.100/440=54,54
Ti→	440-100 60-X	X=60.100/440=13,63
%60Pr ₂ Se ₃ -%40Ti ₂ Se		
60xPr ₂ Se ₃ -40xTi ₂ Se→Pr ₁₂₀ Se ₁₈₀ +Ti ₈₀ Se ₄₀ →120+180+80+40=420		
Pr→	420-100 120-X	X=120.100/420=28,57
Se→	420-100 220-X	X=220.100/420=52,38
Ti→	420-100 80-X	X=80.100/420=19,04

%55Pr ₂ Se ₃ -%45Ti ₂ Se		
55xPr ₂ Se ₃ -45xTi ₂ Se→Pr ₁₁₀ Se ₁₆₅ +Ti ₉₀ Se ₄₅ →110+165+90+45=410		
Pr→	410-100 110-X	X=110.100/410=26,82
Se→	410-100 210-X	X=210.100/410=51,21
Ti→	410-100 90-X	X=90.100/410=21,95
%50Pr ₂ Se ₃ -%50Ti ₂ Se		
50xPr ₂ Se ₃ -50xTi ₂ Se→Pr ₁₀₀ Se ₁₅₀ +Ti ₁₀₀ Se ₅₀ →100+150+100+50=400		
Pr→	400-100 100-X	X=100.100/400=25
Se→	400-100 200-X	X=200.100/400=50
Ti→	400-100 100-X	X=100.100/400=25
%45Pr ₂ Se ₃ -%55Ti ₂ Se		
45xPr ₂ Se ₃ -55xTi ₂ Se→Pr ₉₀ Se ₁₃₅ +Ti ₁₁₀ Se ₅₅ →90+110+135+55=390		
Pr→	390-100 90-X	X=90.100/390=23,07
Se→	390-100 190-X	X=190.100/390=48,71
Ti→	390-100 110-X	X=110.100/390=28,20
%40Pr ₂ Se ₃ -%60Ti ₂ Se		
40xPr ₂ Se ₃ -60xTi ₂ Se→Pr ₈₀ Se ₁₂₀ +Ti ₁₂₀ Se ₆₀ →80+120+120+60=380		
Pr→	380-100 80-X	X=80.100/380=21,05
Se→	380-100 180-X	X=180.100/380=47,36
Ti→	380-100 120-X	X=120.100/380=31,57

$\%33,3\text{Pr}_2\text{Se}_3-\%66,6\text{Tl}_2\text{Se}$		
$33,3x\text{Pr}_2\text{Se}_3-66,6x\text{Tl}_2\text{Se}\rightarrow\text{Pr}_{66,6}\text{Se}_{99,9}+\text{Tl}_{133,2}\text{Se}_{66,6}\rightarrow66,6+99,9+133,2+66,6=366,3$		
Pr→	366,3-100 66,6-X	X=66,6.100/366,3=18,18
Se→	366,3-100 166,5-X	X=166,5.100/366,3=45,45
Tl→	366,3-100 133,2-X	X=133,2.100/366,3=36,36
$\%30\text{Pr}_2\text{Se}_3-\%70\text{Tl}_2\text{Se}$		
$30x\text{Pr}_2\text{Se}_3-70x\text{Tl}_2\text{Se}\rightarrow\text{Pr}_{60}\text{Se}_{90}+\text{Tl}_{140}\text{Se}_{70}\rightarrow60+90+140+70=360$		
Pr→	360-100 60-X	X=60.100/360=16,66
Se→	360-100 160-X	X=160.100/360=44,44
Tl→	360-100 140-X	X=140.100/360=38,88
$\%25\text{Pr}_2\text{Se}_3-\%75\text{Tl}_2\text{Se}$		
$25x\text{Pr}_2\text{Se}_3-75x\text{Tl}_2\text{Se}\rightarrow\text{Pr}_{50}\text{Se}_{75}+\text{Tl}_{150}\text{Se}_{75}\rightarrow50+75+150+75=350$		
Pr→	350-100 50-X	X=50.100/350=14,28
Se→	350-100 150-X	X=150.100/350=42,85
Tl→	350-100 150-X	X=150.100/350=42,85
$\%20\text{Pr}_2\text{Se}_3-\%80\text{Tl}_2\text{Se}$		
$20x\text{Pr}_2\text{Se}_3-80x\text{Tl}_2\text{Se}\rightarrow\text{Pr}_{40}\text{Se}_{60}+\text{Tl}_{160}\text{Se}_{80}\rightarrow40+60+160+80=340$		
Pr→	340-100 40-X	X=40.100/340=11,76
Se→	340-100 140-X	X=140.100/340=41,17
Tl→	340-100 160-X	X=160.100/340=47,05

%10Pr ₂ Se ₃ -%90Ti ₂ Se		
10xPr ₂ Se ₃ -90xTi ₂ Se→Pr ₂₀ Se ₃₀ +Ti ₁₈₀ Se ₉₀ →20+30+180+90=320		
Pr→	320-100 20-X	X=20.100/320=6,25
Se→	320-100 120-X	X=120.100/320=37,5
Ti→	320-100 180-X	X=180.100/320=56,25
%5Pr ₂ Se ₃ -%95Ti ₂ Se		
5xPr ₂ Se ₃ -95xTi ₂ Se→Pr ₁₀ Se ₁₅ +Ti ₁₉₀ Se ₉₅ →10+15+190+95=310		
Pr→	310-100 10-X	X=10.100/310=3,22
Se→	310-100 110-X	X=110.100/310=35,48
Ti→	310-100 190-X	X=190.100/310=61,29
%3Pr ₂ Se ₃ -%97Ti ₂ Se		
3xPr ₂ Se ₃ -97x Ti ₂ Se→Pr ₆ Se ₉ +Ti ₁₉₄ Se ₉₇ →6+9+194+97=306		
Pr→	306-100 6-X	X=6.100/306=1,96
Se→	306-100 106-X	X=106.100/306=34,64
Ti→	306-100 194-X	X=194.100/306=63,39
%1Pr ₂ Se ₃ -%99Ti ₂ Se		
1xPr ₂ Se ₃ -99xTi ₂ Se→Pr ₂ Se ₃ +Ti ₁₉₈ Se ₉₉ →2+3+198+99=302		
Pr→	302-100 1-X	X=1.100/302=0,33
Se→	302-100 102-X	X=102.100/302=33,77
Ti→	302-100 198-X	X=198.100/302=65,56

EK 6 Bileşiklerin Yapısındaki Elementlerin Atom Halinde Yüzdeleri

mol.%		at.%			
Pr ₂ Se ₃	Tl ₂ Se	Pr	Se	Tl	Toplam
90	10	37,5	58,3	4,16	99,96
80	20	34,78	56,52	8,69	99,99
70	30	31,81	54,54	13,63	99,98
60	40	28,57	52,38	19,04	99,99
55	45	26,82	51,21	21,95	99,98
50	50	25	50	25	100
45	55	23,07	48,71	28,20	99,98
40	60	21,05	47,36	31,57	99,98
33,3	66,6	18,18	45,45	36,36	99,99
30	70	16,66	44,44	38,88	99,98
25	75	14,28	42,85	42,85	99,98
20	80	11,76	41,17	47,05	99,98
10	90	6,25	37,5	56,25	100
5	95	3,22	35,48	61,29	99,99
3	97	1,96	34,64	63,39	99,99
1	99	0,33	33,77	65,56	99,66

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayten ÇOBAN
Doğum Yeri : Adıyaman
Doğum Tarihi : 24.04.1982
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Özel Merkez Lisesi (1998-2001)
Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
(2002-2007)
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi (2008-2011)

Çalıştığı Kurum

Özel Kaynak Dershanesi (2007-2009)

Yayınlar

Veliyev, C. A. ve Çoban, A. 2010. G.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi. “Pr₂Se₃-TlSe üçlü sisteminde karşılıklı kimyasal etkinin karakteri, faz diyagramının oluşturulması” 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bildiri Özetleri (UKMK9). 257-259 s., Ankara.

Proje No: ADYÜBAP FEFYL2009-12 “Pr₂Se₃-Tl₂Se üçlü sisteminde karşılıklı kimyasal etkinin karakteri, faz diyagramının kurulması.”

Proje No: 109T574 TÜBİTAK 1002-hızlı destek programı “Pr₂Se₃-TlSe üçlü sisteminde karşılıklı kimyasal etkinin karakteri, faz diyagramının kurulması.”