

X-IŞINI TOZ KIRINIM  
DESENİ İLE MATERYAL TAYİNİ

Ahmet Şenol Aybek

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Fizik Anabilim Dalı  
Katıhal Fiziği Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Muhsin Zor

Şubat-1989

Babama ve Anneme

Ahmet Şenol Aybek'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı " X-IŞINI TOZ KİRİNİM DESENİ İLE MATERYAL TAYİNİ " başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.22./2../89.

Üye : Prof. Dr. Muhsin ZOR

Üye : Doç. M. Selami KILIÇKAYA

Üye : Y. Doç. Dr. Önder ORHUN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24. SUBAT 1989  
gün ve 204/3.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Rüstem Kaya

## ÖZET

Materyallerin yapılarının belirlenmesi özellikle günümüz elektronik ve metalurji mühendisliğinde oldukça önemlidir.

Materyallerin yapılarının belirlenmesi çalışmalarında X-ışınlarından başka, dalga özelliği de gösterebilen elektronlar ve nötronlar kullanılabilir. Kristal çalışmalarında kullanılacak elektromagnetik dalganın veya elektron ve nötronların dalgaboylarının, kristalin birim hücresi boyutlarında yani yaklaşık 1 Å civarında olması gereklidir.

Günümüzde X-ışınlarıyla kristal yapılarının belirlenmesi için üç teknik vardır. Bunlar Laue, döner kristal ve toz tekniğidir. Laue ve döner kristal tekniklerinde numune olarak single kristal kullanılır. Her zaman single kristal bulmak güç olabilmektedir. Bu durumda incelenecek numune toz haline getirilerek toz tekniği ile incelenir.

Yapılan bu çalışmada, kalsit, lületaşı materyalleri ve Cd-Pb-S (bir cam üzerine püskürtme yöntemiyle oluşturulan) bileşikleri toz tekniği ile incelendi. Numunelerin toz kırınım desenleri incelendiğinde kalsitin mükemmel bir kristal yapıda olduğu, diğerlerinin ise mükemmel olmasa da kristal yapıya sahip oldukları gözlenmiştir.

## SUMMARY

The determination of the structure of the materials is quite important for the electronics and metalurgical engineering.

X-rays, electrons and neutrons are commonly used for the structure analysis. The wavelengths of the X-rays, electrons and neutrons should be about  $1\text{\AA}$  unit which is about the size of the unit cells.

There are three different techniques in cases where x-rays are being used. These are Laue, rotating crystal and the powder diffraction methods. Single crystals are needed for the Laue and rotating crystal technique. It is not always possible to obtain the single crystals, that is why X-rays powder diffraction method is generally used.

In this study X-rays powder diffraction method is used, to get the X-rays diffraction patterns of the calcite, sepiolite and Cd-Pb-S compounds. From the results it was seen that calcite is in the crystalline form and the others are in the mixtures of the polycrystalline and amorphous forms.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda hiçbir yardımı esirgemeyen ve büyük bir sabırla çalışmamı yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Muhsin Zor'a, deneysel çalışmalarımda yardımcı olan H. Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. Niyazi Gündoğdu'ya, yine aynı üniversitenin fizik bölümünden Dr. Tuncer Hökelek'e, çalışmam hakkındaki nazik düşünceleriyle destek olan değerli arkadaşlarım Arş. Grv. Tevfik Ünaldı, Arş. Grv. Mehmet Peker, Arş. Grv. Metin Kul, Arş. Grv. Murat Tanışlı'ya, çizimlerimde yardımcı olan Tek. Zülkarni Delil'e, çalışmamı büyük bir sabırla takip eden ve değerli düşünceleriyle destekleyen sevgili eşime, en içten teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. DİFRAKSİYON ÇEŞİTLERİ .....	2
2.1. Difraksiyon .....	2
2.2. X-Işınları Difraksiyonu .....	3
2.3. Elektron Difraksiyonu .....	6
2.4. Nötron Difraksiyonu .....	8
3. DİFRAKSİYON BAĞINTILARI .....	11
3.1. X-Işınları Difraksiyon Teorisi .....	11
3.2. Difraksiyon Doğrultuları .....	16
4. DİFRAKSİYON TEKNİKLERİ .....	18
4.1. Laue Tekniği .....	18
4.2. Döner Kristal Tekniği .....	19
4.3. Toz Tekniği .....	22
5. TOZ YÖNTEMİ KULLANILARAK MATERYALLERİN İNCELENMESİ .....	28
5.1. Kalsit Numunesinin İncelenmesi .....	28

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2. Lületaş Numunesinin İncelenmesi .....	31
5.3. Cd-Pb-S İnce Filminin İncelenmesi .....	34
6. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	40
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	41



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1. Düzlemlerden yansımalar .....	3
2. X-ışını spekturumu ( $\sim 50.000V$ ).....	4
3. X-ışını spektrometresi .....	5
4. Elektron difraksiyonu düzeneği .....	7
5. Termal nötronlarda dalgaboyu değişimi .....	9
6. Nötron difraksiyonu .....	10
7. Tek boyutlu atomlar dizisinden yansıma .....	11
8. Bragg yasasının açıklanması .....	12
9. $\sin\theta / \lambda$ ile atomik saçma faktörünün değişimi .....	14
10. Lave tekniği .....	18
11. Döner kristal tekniği .....	20
12. Döner kristal tekniğinde difraksiyon modelinin gösterimi, a) Difraksiyon koşulu, b) Difraksiyon konileri .....	20
13. Rotasyon fotoğrafı .....	21
14. a) Banyo edilen film, b) Difraksiyon geometresi .....	23
15. Toz metodunda difraksiyon meydana getiren radyasyon konilerinin oluşumu .....	24
16. Debye-Scherrer toz metodu, a) Filmin gelen demet ve cisme göre durumu, b) Filmin açıldığı durumdaki görünümü .....	25
17. Debye-Scherrer toz desenleri, a) Bakır (f c c), b) Tungusten (b c c), c) Çinko (h c p), süzölmüş bakır radyasyonu kamera çapı = 5,73 cm .....	26
18. Kalsitin toz kırınım deseni .....	30
19. $CaCO_3$ 'ün birim hücresi .....	31
20. Lületaşının toz kırınım deseni .....	32
21. Lületaşının birim hücresi .....	34
22. Cd-Pb-S bileşiğinin toz kırınım deseni .....	36

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
23.	PbS'in birim hücresi (yüzey merkezli kübik)....	37
24.	Cd-Pb-S bileşeginin toz kırınım deseni .....	38
25.	CdS'in birim hücresi .....	39

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1. Kalsit numunesinin toz kırınım deseninden elde edilen pik değerleri .....	29
2. Lületaşı numunesinin toz kırınım deseninden elde edilen pik değerleri .....	33
3. PbS'in pik değerleri .....	35
4. CdS'in pik değerleri .....	37

## SİMGELELER DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$n$	Saçılmış ışınların sayısı
A	Kullanılan ışının genliği
E	X-Işınının enerjisi
h	Planck sabiti
C	Işığın boşluktaki yayılma hızı
$\lambda$	Kullanılan elektromagnetik dalganın dalga boyu
$\theta$	Saçılma açısı
d	Kristal düzlemleri arası mesafe
$m_e$	Elektronun kütlesi
$v_e$	Elektronun hızı
$m_n$	Nötronun kütlesi
$v_n$	Nötronun termal hızı
h, k, l	Miller indisleri
I	Elektromagnetik dalganın şiddeti
$f_0$	Atomik saçma faktörü
a, b, c	Birim hücre parametreleri

## 1. GİRİŞ

Kristaller hakkındaki ilk bilgiler kristallerin işlenmesiyle elde ediliyordu. Ancak elde edilen bilgiler atomik ölçek üzerinde detaylı olarak bir açıklama yapmaya yetmiyordu. Materyallerdeki, kristallerin birim hücresi ve birim hücredeki atomların konumları çıkarılamıyordu. Bu nedenlerle kristaller hakkında elde edilen bilgiler oldukça sınırlıydı.

Materyallerin kristal yapıları hakkında ayrıntılı bilgiler XX. yüzyılın ilk beş yılında X-ışınlarının keşfedilmesiyle (1895 yılında Röntgen tarafından bulunmuştur) elde edilmeye başlanmıştır (Lovel, 1976). X-Işınları görünür ışınlar gibi elektromagnetik dalgalardır. Ancak dalgaboyları görünür ışınlardan daha küçüktür. Dalgaboylarının kristal içindeki boşluklarla aynı boyutta olması kristal hakkında bilgi edinmeyi kolaylaştırmaktadır. 1912 yılında Alman fizikçisi Von Laue'nun difraksiyona ait hipotezinden ve İngiliz fizikçisi Bragg'in bu hipotezi kesinleştirmesinden sonra materyaller hakkında bilgi edinilebilme teknikleri artmıştır (Cullity, 1966). Bu tarihlerden sonra kompleks yapılarda daha çok bilgi edinilmeye başlanmıştır.

De Broglie'nin 1924'te hareket eden parçacıkların dalga özelliğine sahip oldukları teorisinden sonra materyallerin yapıları hakkındaki bilgilerin elektron ve nötron difraksiyonu ile de elde edilebileceğini gösterdi. Elektron nötron difraksiyonu X-ışını difraksiyonundan farklı değildir.

## 2. DİFRAKSİYON ÇEŞİTLERİ

### 2.1. Difraksiyon

Bir kristal üzerine, dalgaboyu kristalin birim hücrelerinin boyutlarıyla aynı olan bir ışın gönderildiğinde birim hücre ile etkileşen ışın saçılır. Bilindiği üzere, bir düz ayna üzerine aynanın normali ile açı yapacak şekilde ışın gönderildiğinde ışın aynanın normali ile aynı açıyı yapacak şekilde yansır. Difraksiyon görünüşte bu olaya benzer ancak fiziksel olarak farklıdır. Farklılığı küçük bir örnekle açıklamak difraksiyonun anlamını biraz daha pekiştirecektir.

Eğer, materyal içerisindeki atomlar gelişigüzel dağılmış olsaydılar bu durumda atomların saçtığı ışınlar arasında tesadüfi bir faz bağıntısı bulunacaktı. Başka bir deyimle saçılmış herhangi iki ışın için faz farkının sıfır ile bir dalgaboyu arasındaki değerleri alma ihtimalleri her zaman birbirine eşit olacaktı. Bunun sonucu ne yapıcı ne de yıkıcı girişim meydana gelebilecek ve özel bir doğrultuda saçılmış demetin şiddeti sadece bu doğrultuda saçılmış bulunan bütün ışınların şiddetleri toplamına eşit olacaktır. Eğer bu ışınların herbirinin genliği  $A$  ve saçılan ışınların sayısı  $\eta$  ise saçılan ışınların toplam şiddeti  $\eta A^2$  olacaktır. Oysa materyal kristal yapıya sahip ise yani materyal içerisindeki atomlar periyodik olarak dizilmişler ve saçılan ışınlar Bragg koşulunu sağlıyorsa bu ışınlar aynı fazda olacaklarından saçılan demetin genliği saçılan ışınların toplam genliğine yani  $\eta A$ 'ya eşit olacaktır. Bu durumda demetin şiddeti  $\eta^2 A^2$  olacaktır. Buradan da anlaşılacağı üzere saçılan ışınların şiddeti saçılmadan önceki şiddetten daha büyüktür.

Bragg tarafından kesinleştirilen difraksiyon ifadesi kristaller hakkında edinilen bilgileri arttırmıştır.

De Broglie'nin de parçacık dalga ikilemini ortaya atmasından sonra X-ışınları difraksiyonundan başka elektron ve nötron difraksiyonlarının da gerçekleşebileceği ortaya çıkmıştır. Bu aşamada üç difraksiyon çeşidi üzerinde durmak uygun olacaktır.

## 2.2. X-Işınları Difraksiyonu

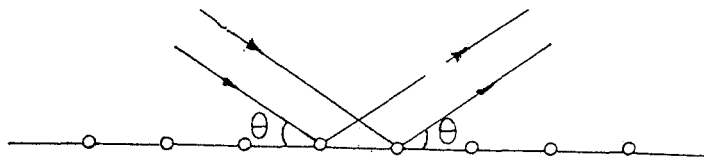
Bir X-ışınının enerjisi dalgaboyu ile ters orantılıdır. Enerjisi  $E = hc / \lambda$  dır. X-Işınlarının dalgaboyu  $0.1 \text{ \AA}$  ile  $100 \text{ \AA}$  arasında değişir (Beiser, 1967). Kristal çalışmalarında  $0.2 \text{ \AA}$  ile  $2.5 \text{ \AA}$  arasındaki dalgaboylu X-ışınları kullanılır.

Klasik elektrodinamik teoriye göre, ivmelenen yüklü parçacık ışın yayar. X-Işınlarının oluşturulması da bu prensibe dayanır. Yeteri kadar kinetik enerjiye sahip elektronlar bir metal hedef tarafından durdurulurlar. Durdurulan bu elektronlar sahip oldukları kinetik enerjinin bir kısmını ışın olarak yayarlar. Kinetik enerjinin büyük bir kısmı ise ısıya dönüşür. Eğer elektronlar yeteri kadar enerjiye sahipse, metal hedefteki atomların çekirdeklerine yakın yörüngelerden elektron koparabilirler. Kopan elektronların yerine, atomların üst enerji seviyelerinde bulunan elektronlar bu boşlukları doldururlarken ışın yayarlar. Bu ışınlar X-ışınları spektrumunda keskin pikler şeklinde ortaya çıkar.

X-Işını difraksiyonunda,  $\theta$  ve  $\lambda$ 'nin çeşitli değerlerinde Bragg yasası sağlanabilir. Bragg yasası

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

olarak bilinmektedir.



Şekil 1 Düzlemlerden yansıyan ışınlar

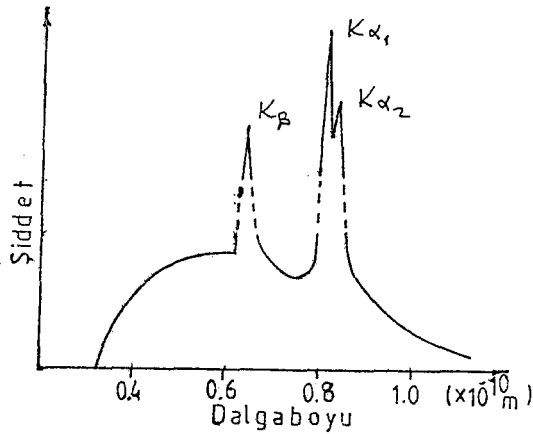
Şekil 1'de Bragg yasası basit olarak gösterilmiştir. Eşit. (1)'deki  $\lambda$  kullanılan ışının dalgaboyu,  $\theta$  düzlem üzerine gelen ışının düzlemle yaptığı açı,  $n$  ise tam sayıdır. Bragg yasası üzerinde Bölüm 3'te detaylı olarak durulacaktır.

X-Işını kristalografisinde üç standart metod vardır. Bunlar,

- Laue tekniği, bir single kristal sabit dalgaboylu X-ışını ile aydınlatılır,
- Döner kristal tekniği, single kristal monokromatik X-ışınları altında döndürülür,
- Toz tekniği, toz polikristal numunesi monokromatik X-ışınları altında sabit tutulur.

olarak yazılabilir. Bu üç tekniğin herbiri, X-ışınlarının doğası özetlendikten sonra Bölüm 4'te açıklanacaktır.

Şekil 2'de X-ışını spektrumu görülmektedir.



Şekil 2 X-Işını spektrumu ( $\sim 50\ 000\ V$ ).

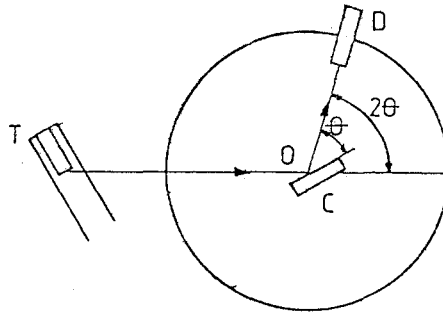
Burada sürekli çizgiler, metal hedefe çarpan elektronlardan bir kısmının yavaşlayarak oluşturdukları ışınlardır.



Pikler ise hedefteki elektronların geçişlerinden kaynaklanan ışınlardır.  $K_{\alpha}$  piki  $K_{\alpha_1}$  ve  $K_{\alpha_2}$  pikinden meydana gelir.  $K_{\alpha_1}$  piki  $K_{\alpha_2}$  pikinden iki kat daha büyüktür. Her zaman bu pikler birbirlerinden ayırt edilemeyebilir. Genellikle bu piklere  $K_{\alpha}$  piki denir.

Kristal belirlemeleri çalışmalarında  $K_{\alpha}$  pikine ait ışınlar kullanılır.  $K_{\beta}$  piki istenmeyen bir piktir bunu önlemek için metal süzgeçler kullanılır. Örneğin  $Cu_{\beta}$  hedefi kullanılarak elde edilen X-ışınlarında ortaya çıkan  $CuK_{\beta}$  pikinin 0.002 cm kalınlıkta nikel süzgeç kullanılarak % 50'si absorblanabilmektedir.

DeneySEL bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılabilir. Dalgaboyu bilinen X-ışını kullanılarak  $\theta$  açısı ölçülüp kristalin birim hücresinin düzlemler arası mesafesi hesaplanabilir. Diğer taraftan  $d$  düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve  $\theta$  açısını ölçerek kullanılan radyasyonun  $\lambda$  dalgaboyu tayin edilebilir; bu X-ışınları spektroskopisidir.



Şekil 3 X-Işını spektrometresi.

X-Işınları spektrometresinin esas kısımları Şekil 3'te gösterilmiştir. T tüpünden çıkan X-ışınları spektrometrenin O merkezinden geçen bir eksen etrafında döndürülerek gelen demete nazaran istenilen açıda konulabilen C kristali üzerine düşer. D bir iyonizasyon odası veya

difraksiyona uğramış X-ışınlarının şiddetini ölçen herhangi bir sayıcıdır. Bu sayıcı da 0 etrafında dönebilir ve istenilen açısal duruma getirilebilir. Kristal genellikle şekilden de anlaşılacağı gibi dış yüzü, mesafeleri bilinen düzlemler takımına paralel olarak kesilir veya bölünebilen bir kristal ise bölünür. Kristal kullanılırken öyle bir durum verilir ki, yansıtıcı düzlemleri gelen demetle özel bir  $\theta$  açısı yapar ve D bu açığa karşılık gelen  $2\theta$  durumuna konur. Sonra difraksiyon demetinin şiddeti ölçülür ve Bragg yasasından dalgaboyu hesaplanır. Bu işlem çeşitli  $\theta$  açıları için tekrarlanır. İlk X-ışını spektrometresini W. H. Bragg kullandı ve İsveç'li Siegbahn bu aleti çok duyarlı bir hale getirdi (Cullity, 1966).

Anlatılan şekilde yapılan dalgaboyu ölçüleri, tahmin edileceği üzere izafidir ve doğruluk derecesi düzlemlerin mesafelerinin bilinmesi derecesinden daha doğru değildir.

### 2.3. Elektron Difraksiyonu

Elektronun enerjisi  $\lambda$  de Broglie dalgaboyu ile orantılıdır. Elektronlar yüklü parçacıklar olduklarından materyalin atomları ile kuvvetli olarak etkileşirler. Bu yüzden kristal içerisinde çok küçük mesafe katederler. Elektronlar bir elektrik alanında ivmelendirilebilirler. Bu yüzden hızları dolayısıyla dalgaboyları istenildiği zaman değiştirilebilir.

$$eV = \frac{1}{2} m_e v_e^2, \quad \lambda = \frac{h}{m_e v_e} \quad (2)$$

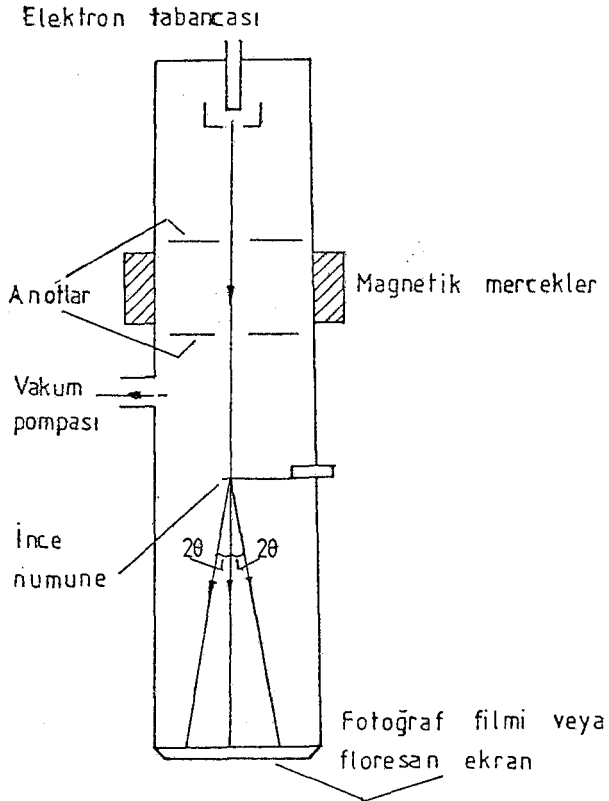
$$\lambda = \frac{h}{(2m_e eV)^{1/2}} \quad (3)$$

Bu elektronlar kristal belirlenmesinde kullanılabacağına göre dalgaboyu en azından  $\sim 1 \text{ \AA}$  olmalıdır. Bu dalgaboyuna karşılık gelen enerji miktarı  $\sim 150 \text{ eV}$ 'tur.

Elektron difraksiyonu çalışmalarında 20 keV - 70 keV arasındaki enerjiye sahip elektronlar kullanılmaktadır.

Elektronlar başlıca, materyalin atomik elektronlarıyla etkileşirler. Yüksek enerjili elektron demeti materyalin  $10^{-6}$  m 'sine veya daha küçük mesafesine nüfuz edebilir.

Elektron difraksiyonu havası boşaltılmış bir ortamda gerçekleştirilir. Elektron tabancasından çıkan elektronlar bir düzenele demet haline getirilir ve numuneye çarpmadan önce elektrostatik ve magnetik merceklerden geçirilir. Elektron demeti numune tarafından difraksiyona uğratıldıktan sonra bir floresans ekran veya fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Elektron difraksiyonuna ait deney düzeneği şematik olarak Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4 Elektron difraksiyonu düzeni.

Elektron difraksiyonunun kullanımı polikristal numunelerinin incelenmesinde alışlagelmiş bir yoldur. Genellikle geçen difraksiyon demeti gözlenir. Ancak yansıma teknikleri kalın numuneler için de kullanılabilir. Elektron demeti numuneyi çok küçük açılarda sıyırarak geçecek şekilde film üzerine düşer. Kaplanmış ince yüzeyle çalışmak için bu tekniği kullanmak gerekir. Kristal yapılarda ve polikristal ince filmlerde elektron difraksiyonu kullanılabilir.

Elektron difraksiyonu, son derece dağınık yapıdaki katılarda kullanılabilir. Örneğin ince film formundaki karışımlarda kullanılabilir.

#### 2.4. Nötron Difraksiyonu

Nötronlar magnetik momentlerinden dolayı materyalin elektronlarıyla etkileşebilirler. Nötron difraksiyonu metodu nötronların bu özelliğinden dolayı magnetik yapılardaki çalışmalar için oldukça kullanışlıdır. Magnetik olmayan materyallerde nötron etkileşmeleri sadece atomların çekirdekleri ile olur.

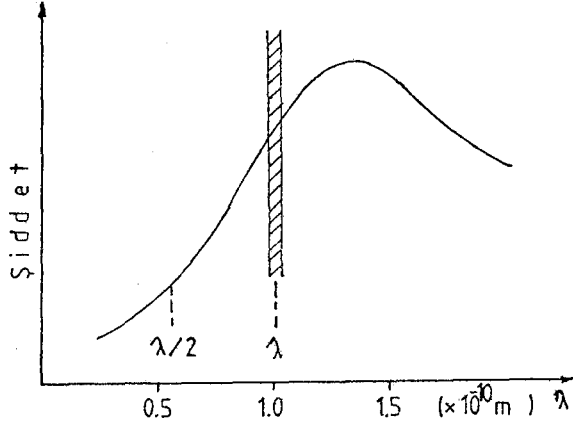
Nötronun dalgaboyu ile momentumu arasında  $\lambda = h/m_n v_n$  şeklinde bağıntı vardır. Eğer nötronlar kristalde bulunan üç boyutlu kırınım ağları tarafından difraksiyona uğramışlarsa dalgaboyu iç atomlarla karşılaştırılabilir ve (1 Å) büyüklükte olmalıdır. Pratikte yansımalarda kullanılacak nötron kaynağı nükleer reaktörlerdir. Burada elde edilen nötron akısı  $10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  'dir. Bu miktar bile normal X-ışını tüpünden akan fotonlardan oldukça küçüktür. Bu nötronlar yeterince grafit yavaşlatıcı ile çarpıştırılırlar ve büyük enerjili T sıcaklığındaki karbon atomlarının içine gönderilir.  $m_n$  kütleli,  $v_n$  hızlı, T sıcaklığındaki bir nötronun enerjisi

$$\frac{1}{2} m_n v_n^2 = \frac{3}{2} kT \quad (4)$$

şeklindedir. Bu durumda nötronun dalgaboyu

$$\lambda = h / (3 m_n k T)^{1/2} \quad (5)$$

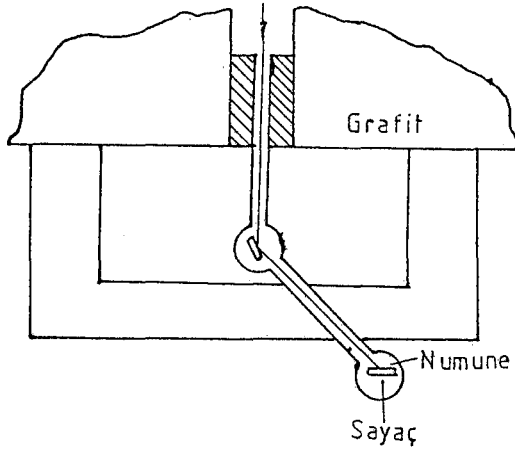
ile belirlenir. Eğer sıcaklık  $0^\circ\text{C}$  ise dalgaboyu  $1.55 \text{ \AA}$  veya  $100^\circ\text{C}$  'de ise dalgaboyu  $1.33 \text{ \AA}$  'dur. Bu büyüklükler nötron difraksiyonu için kullanışlıdır. Bütün nötronlar bu sıcaklık bölgesine karşılık gelen hızlara sahip olacaklardır. Böylece Şekil 5'te görülen Maxwell dağılımındaki dalgaboyları ile dağılacaklardır.



Şekil 5 Isıl nötronlarda dalgaboyu değişimi.

Monokromatik nötron ışını ile X-ışınları kristalografisinin toz metodu ve döner kristal metoduna benzer deneyler yapılabilir. Ancak nötron difraksiyonunda kullanılan aletlerin boyutları oldukça büyüktür. Çünkü zayıf difraksiyon demeti büyük etkin kesitli ışınları gerektirir. Nötronlar normal fotoğraf filmini etkilemezler. Difraksiyona uğramış nötronlar bir sayaç tarafından detekte edilir. Bu sayaç genellikle  $B_{10}$  izotopu ile zenginleştirilmiş  $\text{BF}_3$  gazı ile orantılı olarak doldurulur. Sayaç termal nötronlar için büyük etkin kesitli tutucudur. İncelenen numune kendi eksenini etrafında dönerken sayaç da numune etrafında

döner. Bu durumda numune ile sayaç senkronize edilmiştir. Sayaç her zaman Bragg yansımalarını algılayabilecek konumdadır. Nötron difraksiyonuna ait deney düzeneği Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6 Nötron difraksiyonu.

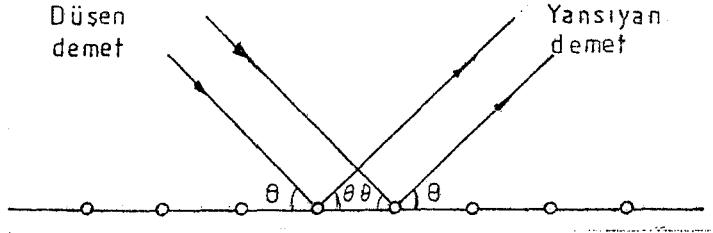
Nötron difraksiyonu önemli bir kaç avantaja sahiptir.

- a) Nötronlar için, hidrojen ve karbon gibi hafif atomlar ağır atomlardan daha etkin saçıcıdırlar. Nötron difraksiyonu materyal içindeki hafif atomlar tarafından sağlanır.
- b) Materyal içerisinde, periyodik tabloda birbirine ardışık elementler bulunuyorsa nötron difraksiyonu bu elementlerin belirlenmesinde kolaylık sağlar. Bu tür elementlerin atomik saçma faktörü farklı olduğundan nötron difraksiyonu kullanılır.

### 3. DİFRAKSİYON BAĞINTILARI

#### 3.1. X-Işınları Difraksiyon Teorisi

Bu bölümde kristal tarafından difraksiyona uğratılan X-ışınlarının teorisi üzerinde kısaca durulması uygun olacaktır. Bir atomdaki bütün elektronlar X-ışınlarının saçılmasına yardım eder. Böylece atom numarası büyük olan bir atom X-ışınlarını daha etkin olarak saçar. X-ışınlarının bir elektromagnetik dalga olduğu daha önceki bölümde belirtilmişti. Bir atomdaki elektronlar elektromagnetik alanın etkisi altında kaldığında ivmelenirler. İvmelenen elektronlar ışın yayarlar. Yayılan bu ışınlar X-ışınlarının saçılması olarak karşımıza çıkar. Saçılan ışınlar elektronlar üzerine gelen X-ışınları ile aynı fazdadır. Şekil 7'de atomların oluşturduğu bir kristal düzlemine gelen X-ışınlarının saçılması görülmektedir.

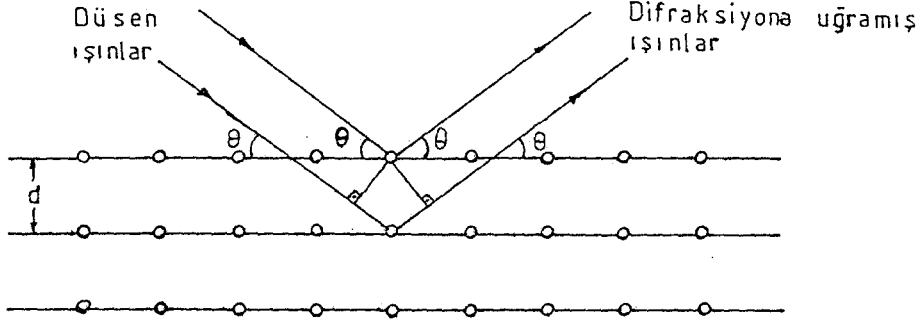


Şekil 7 Tek boyutlu atomlar dizisinden yansıma.

Düzlemlerden düzenli yansımalar için Bragg kuralına uygun yönlerde saçılan bütün ışınlar herbiri ile aynı fazda ve uygun şiddette olacaklardır. Bu nedenle atomların düzlemi üzerine düşen ışınları yansıtan bir düzlem metalik aynaya benzer. Düzlemden saçılan X-ışınları yansımalar gibi ayırt edici bir özelliştir. Pratikte şüphesiz ki üç boyutlu bir kristal düzenli atomlar sistemidir.

Şekil 8'de  $\lambda$  dalgaboylu X-ışınları paralel düzlemlerle  $\theta$  açısında geldiği ve düzlemler arası uzaklığın  $d$  olduğu görülmektedir. Kristal içine giren X-ışınlarının

kırılmadığını düşünelim. Bu durumda atomlar boyunca herbir düzlemden  $\theta$  açısı yapacak yönde X-ışınları yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkileyebilirler.



Şekil 8 Bragg yasasının açıklanması.

Yapıcı girişimin varlığı ve difraksiyona uğramış bir ışın şiddeti için kriter; düzlemlerden yansıyan ışınlar aynı fazda olmalıdır. Böyle olması için arka arkaya gelen iki ışın arasındaki yol farkı, dalgaboylarının tam katlarına eşit olmalıdır. Yani

$$d \sin\theta + d \sin\theta = n\lambda$$

$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

(6)

Bu sonuç Bragg yasası olarak bilinir ve modern X-ışınları kristalografisinin temelidir. Burada  $d$  kristal düzlemleri arasındaki mesafe,  $n$  tam sayı,  $\theta$  gelen veya saçılan demetin kristal düzlemiyle yaptığı açı,  $\lambda$  demetin dalgaboyudur.

X-Işını kristalografisinde (100) düzlemlerinden yansımalar ikinci mertebeden, (200) düzlemlerinden yansımalar birinci mertebeden yansımalar denir (Lovel, 1976). Böylece X-ışını kristalografisinde yukarıdaki yasa daha çok

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda$$

(7)



olarak kullanılır. Herbir  $\theta$  açısı  $(h k l)$  örgü düzlemlerinin özel durumları ile birleştirilmiştir. Böylece,  $\lambda$  biliniyorsa ve  $\sin\theta$ 'nın değişen değerleri ölçülebiliyorsa,  $d_{(hkl)}$  değerlerinin tamamı hesaplanabilir. Düzlemler arasındaki  $d$  mesafeleri sadece birim hücrenin hacmine ve düzlemlerin Miller indislerine bağlıdır. Örneğin bir kübik kristal için,

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (8)$$

hexagonal kristal için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

Burada  $a$  ve  $c$  örgüye ait parametrelerdir. Kübik kristal için denklemleri aşağıdaki gibi düzenleyelim,

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\sin^2\theta = A_1 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (10)$$

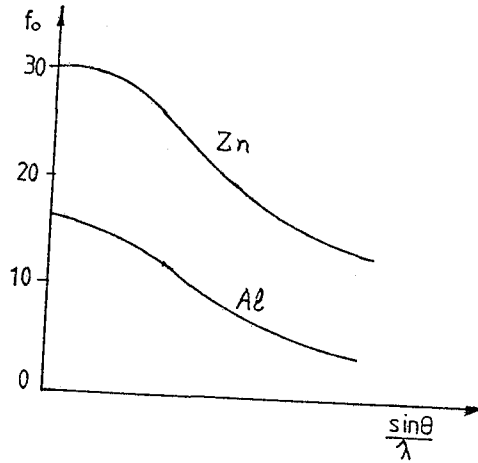
Burada  $A_1 = (\lambda^2/4a^2)$  yazılmıştır. Bir kübik kristal için  $\sin^2\theta$  değerleri  $(h^2 + k^2 + l^2)$  tamsayıları ile  $A_1$  sabitinin çarpımının basit bir formunda olacaktır. Hexagonal kristal için değerleri oldukça karışıktır, çünkü iki sabit gerekir, fakat bu şekillerin birim hücre parametrelerini ve yansımaların indislerini çözmek çok zor değildir. Aynı prensip şüphesiz ki kristal sistemlerinin hepsi için kullanılır, fakat birim hücrenin simetrisi azaldığı gibi problemin karışıklığı artar.

Bragg yasası ile çeşitli  $\theta$  açılarında saçılan ışınlar kullanılarak birim hücrenin geometrik şekli bulunabilir. Kristalden difraksiyona uğramış ışınlar iki grupta incelenebilir.

- i. Atomlardaki elektronlardan saçılma,
- ii. Birim hücredeki bütün atomlardaki saçılmaların toplamı.

Bir atom tarafından saçılma atomdaki elektronlar tarafından yapılan saçılmaların toplamıdır. Atomların saçma faktörü  $\sin\theta/\lambda$  değeri ile değişir. Şekil 9'da Zn ve Al'un atomik saçma faktörününün  $\sin\theta/\lambda$  ile değişimi gösterilmiştir.

Birim hücredeki atomlar tarafından saçılmış dalgaların birleşiminden sonuçlanan difraksiyon ışınlarının toplam şiddetini düşünelim, örneğin bir BCC kristalinden (1 0 0) yansımalarını düşünelim. Kristal içerisinde dalgaboyu  $\lambda$  olan bir ışın yol boyunca birbirini takip eden farklı (1 0 0) düzlemlerinden difraksiyona uğradığında üst üste binecektir, fakat birim hücrelerinin merkezindeki atomlar dalgaboyu  $\lambda/2$  olan dalgaları birbirinde farklı yönlerde saçmaya sebep olacaktır ve yıkıcı girişim meydana gelecektir.



Şekil 9  $\sin\theta/\lambda$  ile atomik saçma faktörününün değişimi.

Bir birim hücredeki bütün atomların atomik saçma faktörü ve herbir birim hücredeki atomların yoğunlukları birbirine eşittir. Böylece tamamı ihmal edilebilecek

yansımalar gözlenmeyecektir.

Genelde yansıma veren toplam genlikleri sayısal hesaplamak için birim hücredeki bütün atomlardan doğan dalgaların tamamı ve aynı dalgaboylu fakat farklı genlikli ve fazlı toplam dalgaların matematiksel çözümü gereklidir. Meydana gelecek genliğin karesi, şiddeti verecektir. Genliğin bir(hkl)yansıması vermesi için aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_i \exp \{ 2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i) \} \quad (11)$$

Burada koordinatlar, birim hücre parametrelerinin kesri olarak yazılmıştır. Eşit.(11) aşağıdaki gibi de yazılabilir.

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_i \cos n\pi (hx_i + ky_i + lz_i) \quad (12)$$

Yansımaya uğramış ışının şiddeti  $F_{hkl}^2$  ile orantılıdır.

$$I_{\alpha} F_{\alpha}^2 f^2 \{ [1 + \cos \pi (h+k+l)]^2 + \sin^2 \pi (h+k+l) \} \quad (13)$$

Bu denklemden görüleceği gibi  $(h+k+l)$  tek sayıya sahip her yansıma için  $l=0$  dır. Bu bağıntı herhangi bir cisim merkezli yapı için tercih edilir.  $(000)$   $(1/2 1/2 0)$  ve  $(0 1/2 1/2)$  pozisyonlarında tam sayıları kısmen tek, kısmen çift olan bütün yansımalar için şiddet sıfırı sağlayacaktır. Çünkü parçacık yansımalarına ait sistematik hata nedeni ile  $\sin^2 \theta$ 'nin ölçülmüş değerlerinden elde edilen  $h k l$  değerlerinin çözülmesi temel yapıyı belirlemek için yeterlidir.

İki farklı tipteki atomları içeren çok karışık birim hücre için şiddetler, atomik saçma faktörlerindeki farklılıktan dolayı sıfıra eşitlenmelidir. Örneğin Cs.Cl kristalinde Cs atomu  $(000)$ 'da ve Cl atomu  $(1/2 1/2 1/2)$ 'dedir. Burada  $b c c$  yapısının sonuçlarından tamamen farklı

sonuçlar elde edilir. Bu durumda Eşit. (12)

$$I \propto [f_{c_s} + f_{c_l} \cos \pi(h+k+l)]^2 + [f_{c_l} \sin \pi(h+k+l)]^2 \quad (14)$$

şekline gelir. Burada  $(h+k+l)$  çifttir.

Genelde çeşitli yansımaların şiddetleri birim hücredeki atomların koordinatlarındaki küçük değişimlerden çabuk etkilenir ve hesaplanan şiddetler kesin belirlenmiş birim hücredeki atomların pozisyonlarını bulmaya imkan verir.

Böylece çeşitli difraksiyon örnekleri ile bir materyalin kristal yapısının tamamını belirlemek için difraksiyon açısı, şiddeti, örneklerden ölçülmelidir.

### 3.2. Difraksiyon Doğrultuları

Verilen bir kristalin üzerine monokromatik X-ışınları düşünce meydana gelebilecek difraksiyonun doğrultularını yani  $2\theta$  'yı ne tayin eder? Bilindiği gibi herhangi bir düzlem takımı için difraksiyon açılarını önceden veren genel bir bağıntıya ihtiyaç vardır. Bu bağıntı Bragg yasası ile ilgili kristale ait düzlem mesafeleri denklemi kombine edilerek bulunur.

Örneğin kristal kübik ise

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

iki denklem birleştirilirse,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (15)$$

bulunur. Bu denklem, özel bir  $\lambda$  dalgaboylu gelen radyasyon için hücre uzunluğu  $a$  olan kübik bir kristalin  $(h \ k \ l)$  düzlemlerinden meydana gelecek difraksiyonların mümkün bütün Bragg açılarını verir. Örneğin  $(110)$  düzlemleri

için Eşit.(15)

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{2a^2}$$

olur. Eğer kristal tetragonal ve eksen uzunlukları a ve c ise genel denklem

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (16)$$

olur ve diğer kristal sistemleri için de benzer denklemler elde edilebilir.

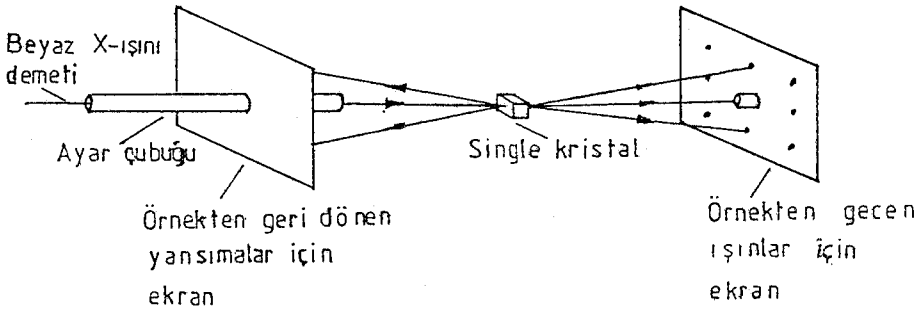
Bu örnekler, dalgaboyu verilen bir demetin kristal düzlemleri takımından difraksiyona ait doğrultuların, kristalin ait olduğu sistem ve parametreleri ile belirlendiğini gösterir. Kısaca difraksiyon doğrultuları, yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile belirlenir. Bu ve bunun tersi önemli bir sonuçtur, difraksiyon demetlerinin doğrultularını ölçerek bilinmeyen bir kristalin ancak birim hücresinin şeklini ve büyüklüğünü tayin edebiliriz.

#### 4. DİFRAKSİYON TEKNİKLERİ

Bu bölümde difraksiyon tekniklerine ait bilgiler verilecektir. Difraksiyon tekniklerinin çalışma prensipleri Bragg yasasına dayanır. Farklılıklar ancak kullanılan numune veya radyasyonda vardır. Kullanılan difraksiyon teknikleri Laue tekniği, döner kristal tekniği, toz tekniği olarak üç bölümde toplanır. Basit olarak üç teknik arasındaki farklılıkları şöyle sıralayabiliriz. Kullanılan radyasyonun dalga boyu döner kristal ve toz tekniğinde sabit değerdedir, Laue tekniğinde değişen değerlerdedir. Bragg açısı Laue tekniğinde sabit, döner kristal ve toz tekniğinde değişir.

##### 4.1. Laue Tekniği

Laue tekniğinde difraksiyon fotoğrafları basit düzeneklerle elde edilebilmektedir. Bu teknikte  $0.2 \text{ \AA}$  den  $2 \text{ \AA}$  'a değişen dalga boylu radyasyon kullanılır. Bragg açısı ise sabit tutulur.



Şekil 10 Laue tekniği.

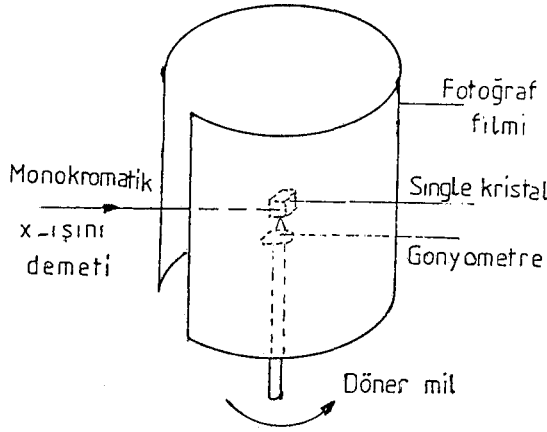
Şekil 10 'da görüldüğü gibi Laue tekniğinde numune olarak yaklaşık 1mm boyutlarında single kristal kullanılır. Numune bir gonyometre üzerine konur. Gonyometre numuneyi bilinen açılarda döndürmeyi sağlar. Belirli açıda sabit tutulan numune dalga boyu değişen radyasyona

maruz bırakılır. Bragg koşullarını sağlayan dalgaboyunda fotoğraf üzerinde lekeler elde edilir. Lekelerden kristal yapı belirlenir. Fotoğraf filmleri Şekil 10'da görüldüğü gibi numunenin her iki tarafına yerleştirilir. Bu düzlem fotoğrafları üzerinde numuneden yansıyan veya geçen difraksiyon lekeleri elde edilir. Film üzerindeki belirli keskin lekeler kusursuz bir kristal yapının iyi bir kanıtıdır. Eğer kırılan veya uzayan lekeler bulunuyorsa bunlar örgü bozukluğunu gösterir. Single kristalde örgü bozukluğu olup olmadığını kontrol etmek için seri bir çalışma yapılmak isteniyorsa bu tekniğin kullanılması uygundur.

Laue tekniğinde, numune kullanılan oryantasyonlarda simetriye sahiptir. Örneğin bir kübik kristal kübün kenarları ile belirlenir. Kübik numunenin  $[100]$  eksenine paralel düşen ışınlar eksene uygun olarak 4-katlı simetri gösterirler. Bu özellik kristal yapısı bilinen numunenin oryantasyonlarını kontrol etmek amacı ile kullanılmasını uygun kılar. Laue tekniği ile kristal yapının belirlenmesi oldukça zordur. Çünkü atomların farklı düzlemlerinden difraksiyon görüntülerini üst üste bindirmek için geniş dalgaboyu bölgesi ile çalışmak gerekir.

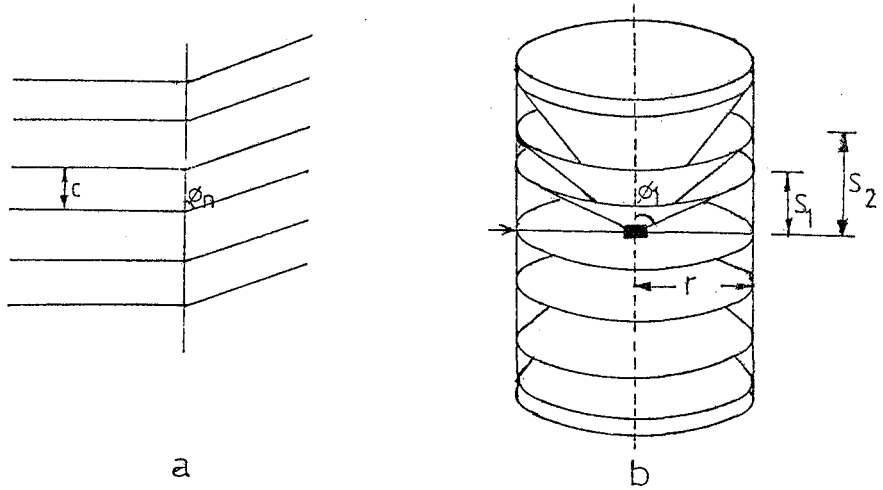
#### 4.2. Döner Kristal Tekniği

Döner kristal tekniğinde single kristal, dalgaboyu sabit değerinde olan radyasyon altında döndürülür. Boyutları yaklaşık 1mm olan single kristal bir gonyometre üzerine konur. Gonyometre sabit bir mil üzerinde dönerken kristali de döndürür. Numune, genellikle kristal eksenlerinden biri dönme eksenine paralel olacak şekilde yerleştirilir. Kristalin dönmesiyle Bragg koşullarını sağlayan çeşitli  $\theta$  değerlerinde farklı örgü düzlemleri elde edilir. Difraksiyon lekeleri bir silindire yerleştirilmiş fotoğraf filmi üzerine kaydedilir.



Şekil 11 Döner kristal tekniği.

Bu teknikte Bragg denkleminde göre difraksiyonun açıklanması biraz karmaşıktır. Çünkü düşen ışın ile örgü düzlemleri arasındaki açı daima değişir. İncelenecek kristalin c eksenine silindirik filmin dönme eksenine paralel olacak şekilde gonyometre üzerine konur. Bu durumda difraksiyon c eksenine paralel düzlemlerden meydana gelir. Difraksiyona uğramış ışınlar Şekil 12 'de görüldüğü gibi konilerin yüzeyleri boyunca yer alacaklardır. Şekilde görülen  $S_1$  ve  $S_2$  büyüklükleri konilerin yükseklikleridir.



Şekil 12 Döner kristal tekniğinde difraksiyon modelinin gösterimi: a) Difraksiyon koşulu. b) Difraksiyon konileri.





rik indekslenen yansımalar tamamen açıklanabilecektir. Döner kristal tekniğinin uygulanmasında bazı olasılıklar çıkabilmektedir. Fotoğrafta elde edilen üst üste binmiş gölgeler birçok önemli yansımanın olduğunu gösterir. Bu durumda yansımaların şiddetleri ve görüntüleri tam olarak elde edilmeyebilir. Bu aksaklıklar iki şekilde giderilebilmektedir.

- i. Kristal  $0^{\circ}$ - $360^{\circ}$  arasında döndürülmelidir. Kristal küçük açılarda döndürüldüğünde kristal düzlemleri mümkün bütün değerleri almayabilir.
- ii. Hareketli film tekniklerinden bir çoğu kullanılabilir. Bu tekniklerden biri de Neissenberg tekniğidir. Bu teknikte silindirik film döner kristal ile aynı anda dönme eksenine paralel ileri geri hareket ettirilir. Ekran ile dar bir delik arasında kristal vardır, böylece filmin hareketinden dolayı film üzerine single layer' den sadece yansımaları tek bir pozda kaydedilir.

#### 4.3. Toz Tekniği

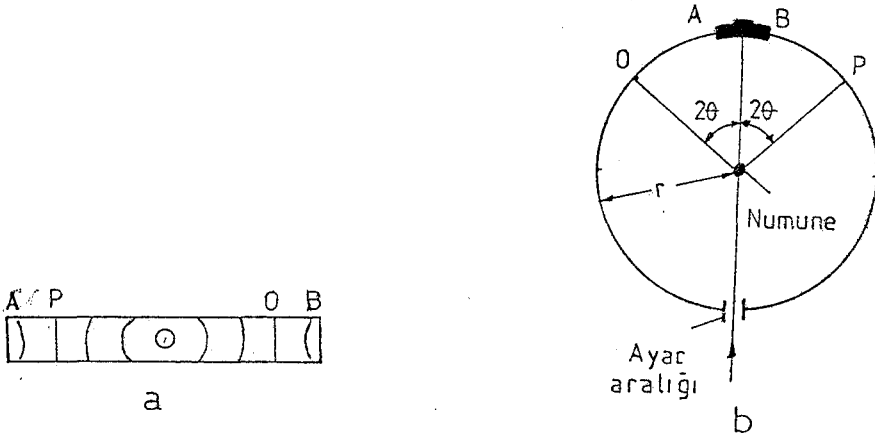
Döner kristal tekniği, yeteri kadar büyük birçok katı materyallerde kullanışlı değildir. Maddeler Almanya'da Debye ve Scherrer, Amerika'da Hull tarafından bulunmuş metodlarla incelenebilir (Lovel, 1976). Bu metodlarda monokromatik X-ışını, toz haline getirilmiş madde üzerindeki küçük bir noktaya ince kılcal bir boru içerisinden yollar. Kristalin ince küçük parçaları rastgele konumda bulduklarından uygun açıda düşen ışınlar çeşitli örgü düzlemlerinden yansıyacaklardır. Bundan başka kristaldeki farklı düzlemler, düşen ışınların eksenini etrafında tesadüfi olarak dağılırlar. Böylece Bragg açısının iki katı ( $2\theta$ ) olan bir açıda eksen ile iç içe maddedeki bütün kristallerden yansımalar olur. Madde silindirik bir film tarafından sarılıdır ve herbir koninin iki küçük parçasına Şekil 14)'te görüleceği üzere film üzerine kaydedilir. Eğer zerreler ( $10^{-6}$  m 'den ) oldukça büyükse aydınlatılan toz kris-

talleri için mümkün olan bütün yönelmeler elde edilemez, çünkü aydınlatılan hacim yetersizdir.

Bu lekeler herbir toz çizgisine katılan kristallerin artan sayıları ile poz süresince maddenin dönmesiyle elimine edilebilir. Çeşitli yansımaların  $\theta$  Bragg açıları çizgi çiftlerinin uzunlukları ölçülerek hesaplanabilir. Şekil 14.b 'deki geometriden

$$(2\pi - 4\theta) / 2\pi = OP / 2\pi r \quad (19)$$

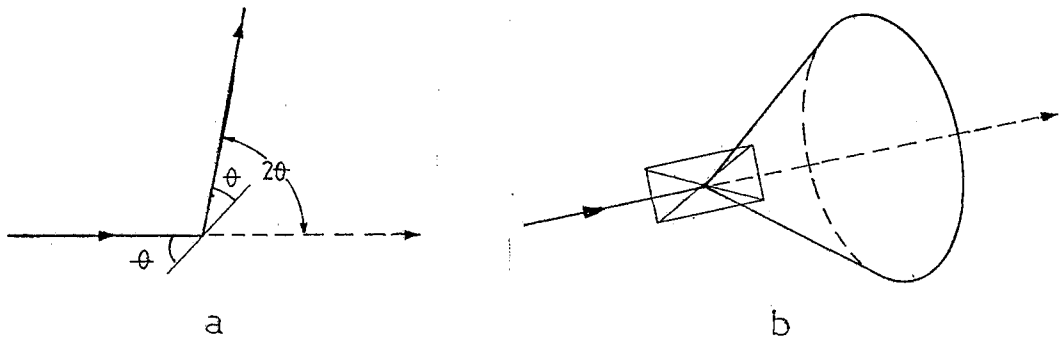
ve böylece yansımalar indekslenebilir ve birim hücre parametreleri hesaplanabilir. Difraksiyon numunesi bütün elementler ve bileşikler için farklıdır. Toz tekniği metodları ile kolayca türetilebilir.



Şekil 14 a) Banyo edilen film  
b) Difraksiyon geometrisi.

Özel bir  $hkl$  gözönüne alalım. Tozun bir veya daha çok zerresi tesadüfi olarak  $(hkl)$  düzlemleri yansıma için doğru Bragg açısı yapacak şekilde yönelmiş olacaktır. Şekil 15'a bu takıma dahil bir düzlemi ve meydana gelen difraksiyon demetini gösteriyor. Eğer şimdi düzlem gelen ışın etrafında  $\theta$  açısı sabit tutularak döndürülürse yansıyan demet Şekil 15 b 'de görüldüğü gibi bir koni yüzeyi üzerinde gezinecek ve koninin ekseni geçirilen demetle çakışacaktır. Gerçekte toz metodunda bu dönme mevcut değildir, fakat her doğrultuyu alması mümkün olan çok sayıda

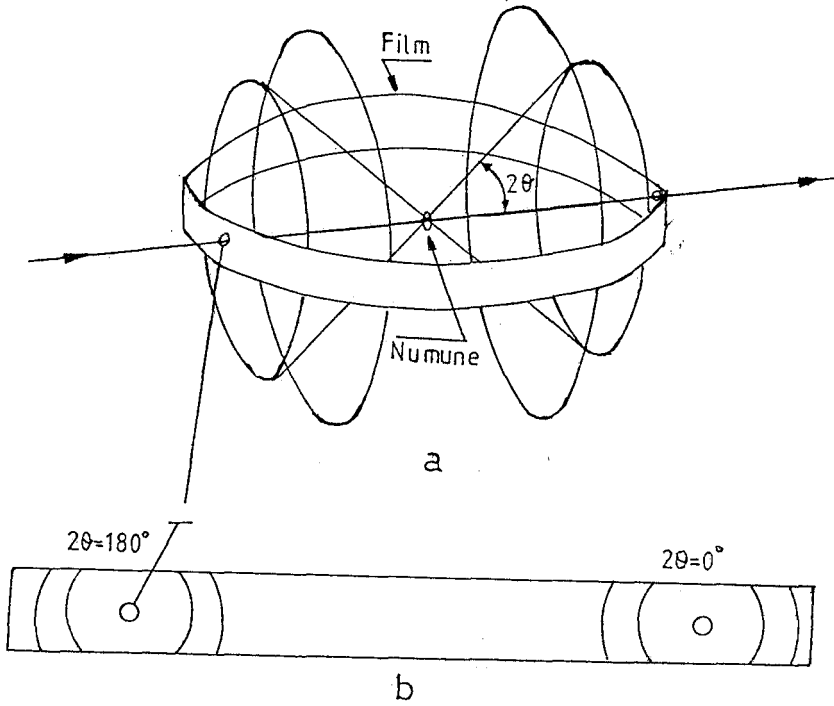
kristal zerrelerinin mevcut olması bu dönmeye denktir. Bu zerreler arasında  $(h k l)$  düzlemleri gelen demet ile doğru Bragg açısı yapan bir kısım vardır ve bu tip düzlemler gelen demet eksenini etrafında bütün dönme durumlarında bulunurlar. Bu nedenle duran bir toz kütesinden meydana gelen  $(h k l)$  yansıması difraksiyona uğramış radyasyon konisini oluşturur. Örgü düzlemleri mesafesi farklı her takım ayrı bir koni verir.



Şekil 15 Toz metodunda difraksiyon meydana getiren radyasyon konilerinin oluşumu.

Şekil 15 'te bu metotta difraksiyon meydana getiren radyasyon konilerinin oluşumu görülmektedir. Şekil 16'da da yukarıdaki şekilde meydana gelen koninin dört değişik şekli görülmektedir. Bu koniler aynı zamanda en çok kullanılan toz difraksiyon metodunu göstermektedir. Bu toz difraksiyon metodu Debye-Scherrer metodu olarak bilinir. Debye-Scherrer metodunda dar bir film şeridi kısa bir silindirik şeklinde bükülür ve cisim silindirin eksenine konur, gelen demet bu eksene dik olarak gönderilir. Difraksiyon meydana getiren radyasyon konileri silindirik film şeridini çizgiler boyunca keser ve film açılır düz bir yüzey üzerine yayılırsa meydana gelen desen Şekil 16-b 'de görüldüğü gibidir. Çeşitli metal tozlarından elde

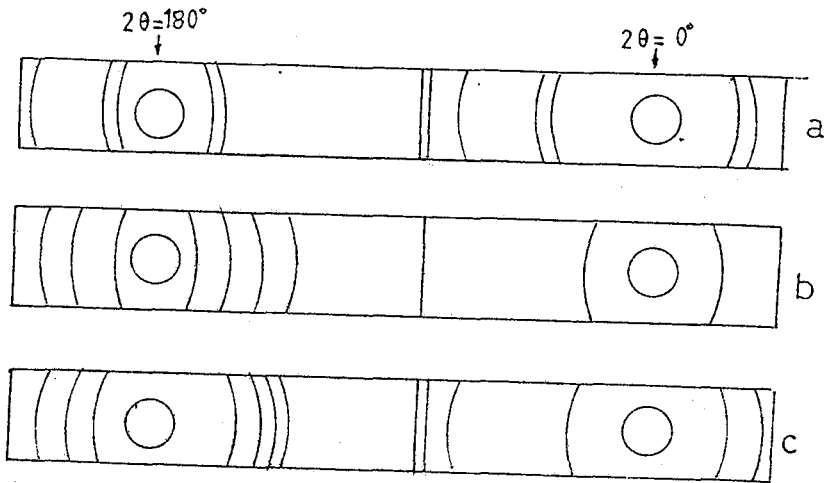
elde edilmiş olan hakiki desenler Şekil 17'de gösterilmiştir. Difraksiyon çizgilerinden herbiri, ayrı bir kristal zerresine ait çok sayıda küçük lekelerden meydana gelmiştir. Bu çok küçük lekeler birbirlerine o kadar yakındır ki sürekli çizgi gibi görünürler. Çizgiler genel olarak eğridirler, sadece  $2\theta = 90^\circ$  'ye karşılık gelenler doğru çizgidir.



Şekil 16 Debye-Scherrer toz metodu  
a) filmin gelen demet ve cisme göre durumu  
b) filmin açıldığı durumdaki görünümü

Verilen difraksiyon çizgilerinin film üzerindeki konumlarından  $\theta$  tayin edilebilir ve  $\lambda$  bilindiğinden çizgiyi meydana getiren düzlemlerin  $d$  mesafesini hesaplayabiliriz. Ters olarak kristalin birim hücrenin şekli ve büyüklüğü biliniyorsa mümkün bütün difraksiyon çizgilerinin film üzerindeki yerlerini tayin edebiliriz. En küçük  $2\theta$  değeri örgü mesafeleri en büyük olan düzlemlerden yansıyarak meydana gelir. Örneğin kübik sistemde  $d$  mesafesi

$(h^2 + k^2 + l^2)$  minimum olduğu zaman maksimumdur ve bu terimin minimum değeri  $(h k l)$  'nin  $(1 0 0)$  değerine 1 karşılık gelir. Bu sebeple de  $(1 0 0)$  yansıması en küçük  $2\theta$  değerinden biridir. Bundan sonraki yansıma  $(h^2 + k^2 + l^2)$  'nin en küçük değerinden hemen sonra gelen değeri aldığı zamanki  $h k l$  indisine karşılık gelen yansımadır. Yani  $(h k l)$   $(1 1 0)$  olduğu zamanki yansımadır.



Şekil 17 Debye-Scherrer toz desenleri  
 a) bakır (f c c)  
 b) tungusten (b c c)  
 c) çinko (h c p). Süzülmüş bakır radyasyonu kamera çapı = 5.73 cm

Debye-Scherrer metodu ve toz metodunun diğer şekilleri özellikle metalurjide çok kullanılır. Bir monokristal cisim elde edilmediği zaman doğal olarak kullanılabilir tek metod toz metodudur. Metod özellikle örgü parametrelerini yüksek doğrulukla tayin etmekte tek veya çok fazlı alaşımlar, korozyon ürünleri, refraktörler ve kayalar gibi karışım fazların tanımlanmasında elverişlidir.

Sonuçta, X-ışını spektrometresi difraksiyon analizinde bir araç olarak kullanılabilir. Bilinen dalgaboylu X-ışınlarıyla kristal düzlemlerinin bilinmeyen mesafeleri-

ni tayin etmek için kullandığımız alete difraktometre denir. Diğer yönden bilinen kristal düzlemleri mesafesi ile bilinmeyen dalgaboylarını tayin etmek için kullanılıncı spektrometre denir. Difraktometre daima monokromatik X-ışınlarıyla kullanılır ve ölçülür. Monokristaller veya toz kristaller üzerinde yapılabilir, sonuncu halde daha çok Debye-Scherrer kamerası gibi çalışır veya saçıcı difraksiyon ışınları konisinin küçük bir yayını içine alır ve ölçer.

## 5. TOZ YÖNTEMİ KULLANILARAK MATERYALLERİN İNCELENMESİ

Toz tekniği kullanılarak kalsit, lületaşı materyalleri ve Cd-Pb-S bileşikleri incelendi. Kalsit ve lületaşı toz haline getirildi. Toz halindeki numuneler X-ışınları difraktometresinin içine alındı. Numuneler çeşitli açılarda döndürülerek X-ışınları kırınım desenleri elde edildi. Bragg koşulunu sağlayan açılarda pikler elde edildi ve bu pikler okunarak incelenen materyallerin ASTM (The American Society for Testing Materials) kartları aracılığıyla hangi kristal yapıya ait olduğu belirlendi. Cd-Pb-S bileşikleri Cd, Pb, S elementlerinin çeşitli oranlarda birleştirilmesiyle bir cam üzerine püskürtülerek oluşturuldu. Oluşturulan bu bileşikler toz yöntemi kullanılarak, ancak toz haline getirilmeden incelendi. Bu bileşiklerin toz kırınım desenleri incelendiğinde, desenlerin birinde CdS, diğerinde ise PbS piklerinin çoğunlukta olduğu görüldü.

Kullandığımız difraktometrenin bazı özelliklerini aşağıda sıralamak uygun olacaktır.

Anot	: CuK
Filtre	: Ni
	: 1.54148 Å
Akım	: 18 mA
Kağıt hızı	: 2.5 cm/dak
Duyarlılık	: $1 \times 10^3$
Zaman sabiti	: 1 saniye

### 5.1 Kalsit Numunesinin İncelenmesi

Toz haline getirilen kalsit numunesinin X-ışınları difraktometresinde kristal yapısını belirleyebileceğimiz kırınım desenini aldık ve yapının hexagonal yapı gösterdiğini gözledik. Bu aşamada kalsit numunesinin toz kırınım deseni hakkında bilgi vermek uygun olacaktır.

Kalsit numunesinin X-ışını toz kırınım deseni



Şekil 18'de  $2\theta$  açısı değerleri  $22^\circ$ 'den başlayıp  $48^\circ$ 'de bitmektedir. Difraktonun yatay eksenini  $2\theta$  açısı değerlerini düşey eksenini ise şiddeti göstermektedir. Açısı değerle-

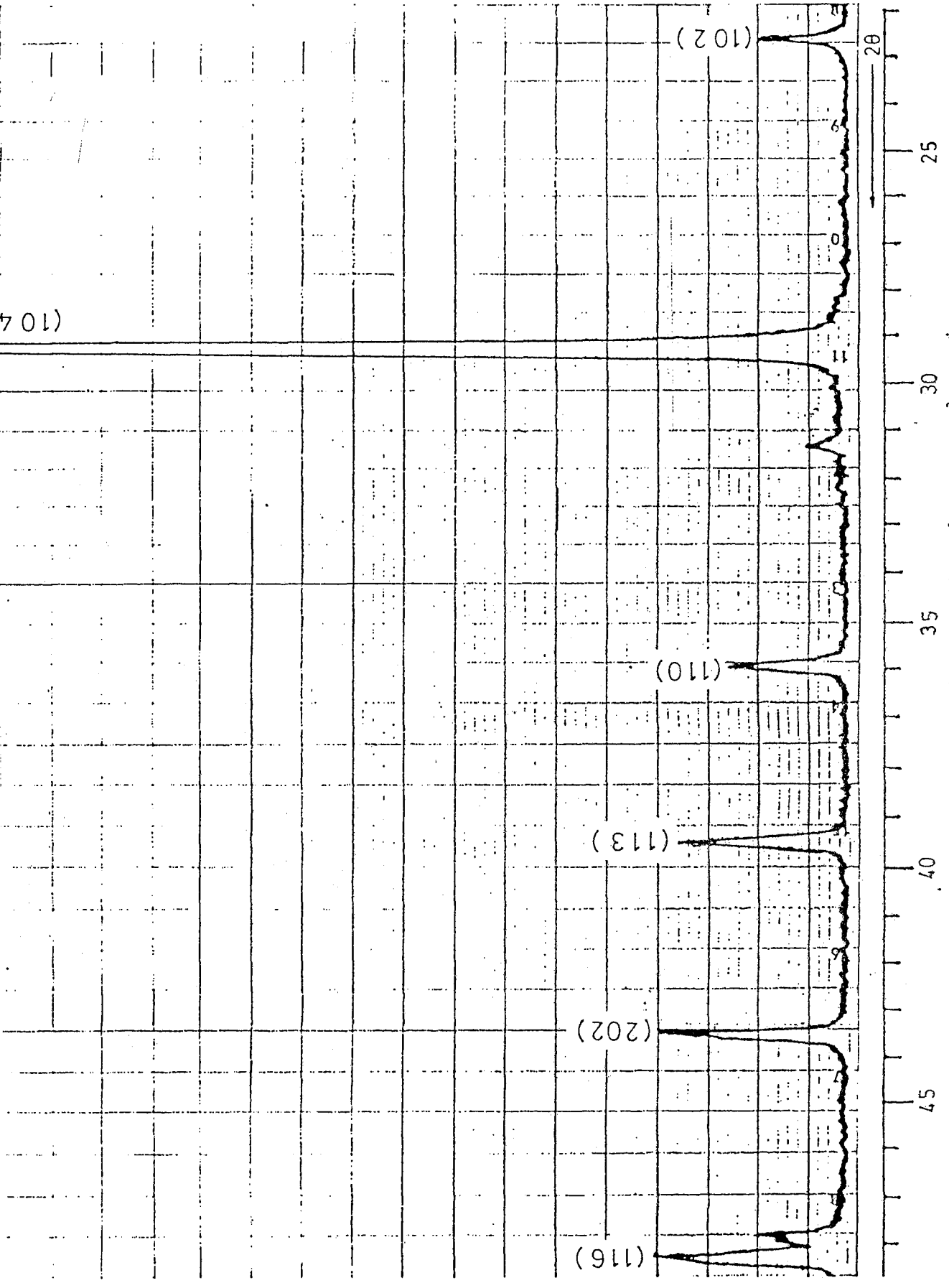
Çizelge 1. Kalsit numunesinin toz kırınım deseninden elde edilen pik değerleri

PİKLER	$2\theta$	$\theta$	$\sin\theta$	$d$ (Å)	h k l
1	23.01	11.51	0.200	3.85	1 0 2
2	29.50	14.75	0.254	3.03	1 0 4
3	35.90	17.95	0.308	2.50	1 1 0
4	39.36	19.68	0.336	2.29	1 1 3
5	43.12	21.56	0.367	2.10	2 0 2
6	47.40	23.70	0.402	1.92	1 0 3
7	48.40	24.20	0.409	1.88	1 1 6

ri sağdan sola doğru artmaktadır. Piklere karşılık gelen açısı değerleri buradan okunabilir. Bragg yasasına uygun olarak bu pike karşılık gelen düzlemler arası mesafeyi bulabiliriz. Difraktondaki bütün piklerin açısı değerlerini okuyup düzlemler arası mesafeleri belirledik. Bu değerler göz önüne alınarak ASTM kartları incelendi, değerlere uygunluk gösteren karttan numunenin hangi materyal olduğu ve bu materyal hakkındaki diğer bilgiler elde edildi.

Kalsit numunesine ait piklerin  $2\theta$ ,  $\theta$ ,  $\sin\theta$ ,  $d$ , (h k l) değerlerini bir çizelge şeklinde düzenleyebiliriz.

(h k l) indislerini çizelgedeki  $d$  değerlerini 5-0536 numaralı ASTM kartındaki değerleri karşılaştırarak elde ettik. (h k l) değerlerini kullanarak kristalin a ve c parametrelerini hesaplayabiliriz. İncelediğimiz numunenin kristal yapısı hexagonaldır. Hexagonal yapının



Şekil 18 Kalsitin toz kırınım deseni

düzlemler arası mesafesini veren ifade,

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (20)$$

şeklindedir. İki ayrı düzleme ait d değerlerini kullanarak a ve c değerleri hesaplanabilir.

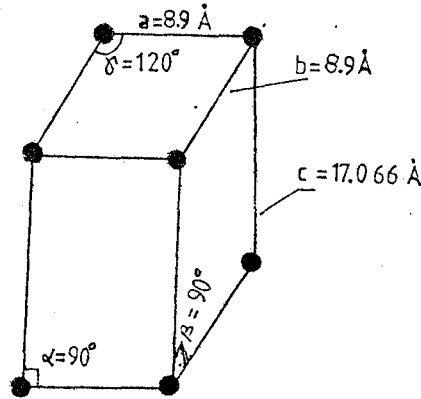
$$\frac{1}{d_{104}^2} = \frac{4(1 + 0 + 0)}{a^2} + \frac{4^2}{c^2} \quad (21)$$

$$\frac{1}{d_{116}^2} = \frac{4(1 + 1 + 1)}{a^2} + \frac{6^2}{c^2} \quad (22)$$

denklemlerin çözümünden,

$$a = 8.9 \text{ \AA} \quad c = 17.066 \text{ \AA}$$

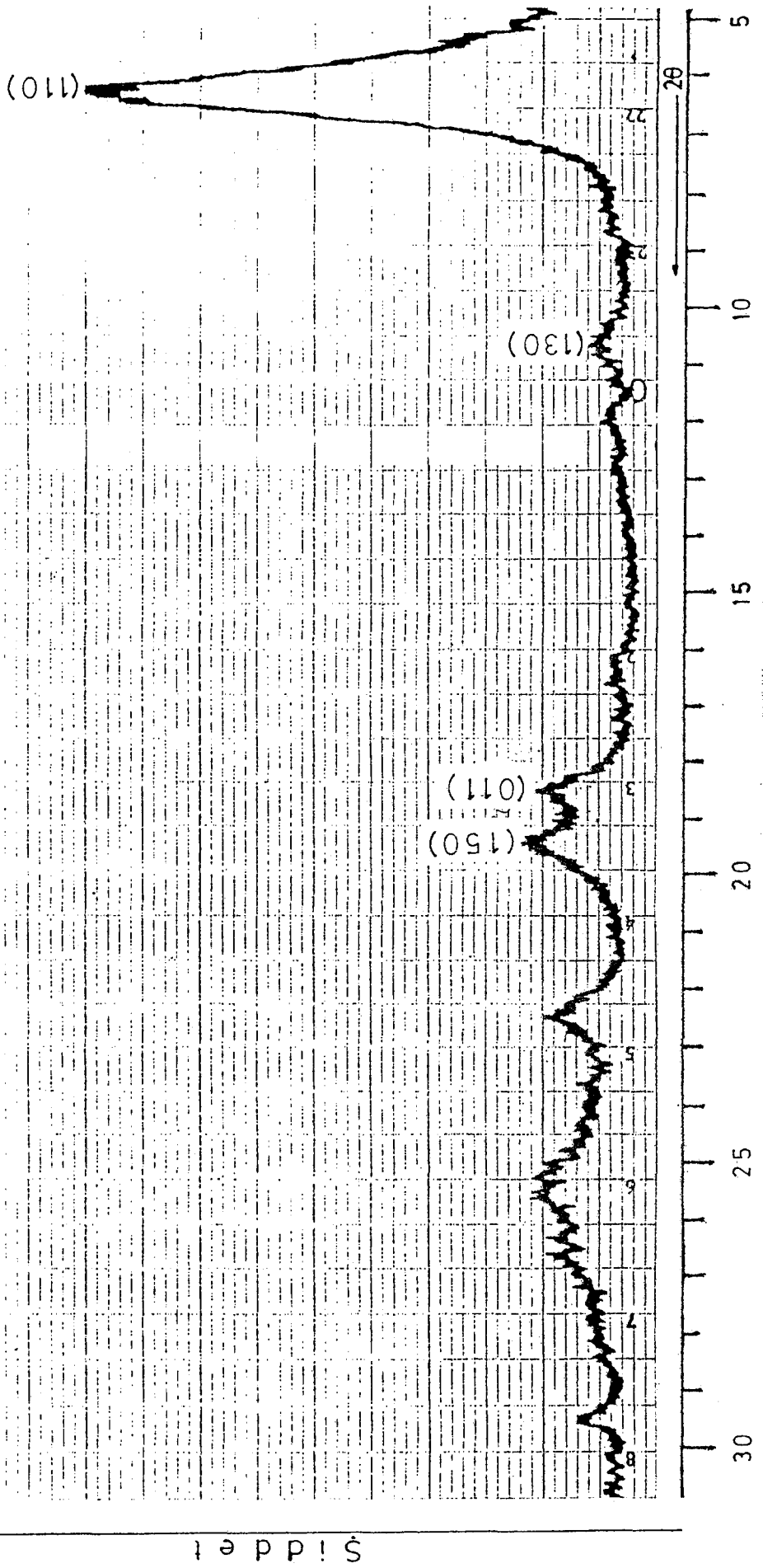
olarak bulunur.



Şekil 19  $\text{CaCO}_3$ 'ün birim hücresi.

## 5.2. Lületaşı Numunesinin İncelenmesi

Lületaşını incelemek için de yine toz tekniğinden faydalandık. Toz haline getirdiğimiz numunenin  $5^\circ$  ile  $34^\circ$  arasındaki  $2\theta$  değerlerini Şekil 20'de görülen toz kırınım deseninden belirledik. Böylece piklere karşılık gelen düzlemler arası mesafeleri hesapladık. Bütün bu değerleri bir çizelge şeklinde düzenleyebiliriz.



Şekil 20 Lületaşının toz kırınım deseni

Şiddet

Çizelge 2. İületası numunesinin toz kırınım deseninden elde edilen pik değerleri

PIKLER	2θ	θ	sinθ	d (Å)	h k l
1	6.42	3.21	0.055	13.76	1 1 0
2	10.70	5.35	0.093	8.28	1 3 0
3	18.60	9.30	0.161	4.76	0 1 1
4	19.50	9.75	0.169	4.56	1 5 0
5	22.50	11.25	0.195	3.95	
6	25.60	12.80	0.221	3.47	
7	33.40	16.70	0.287	2.67	

Miller indisleri düzlemlerin değerlerini literatürden belirledik (Yücel et al., 1981).

Değerleri belli olan düzlemler kullanılarak ortorombik yapının örgü parametrelerini belirleyebiliriz. Ortorombik yapının örgü parametrelerini veren ifade,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (23)$$

şeklindedir. (1 1 0) ve (1 3 0) için a ve b parametrelerini belirleyelim.

$$\frac{1}{(13.76)^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \quad (24)$$

$$\frac{1}{(8.28)^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{9}{b^2} \quad (25)$$

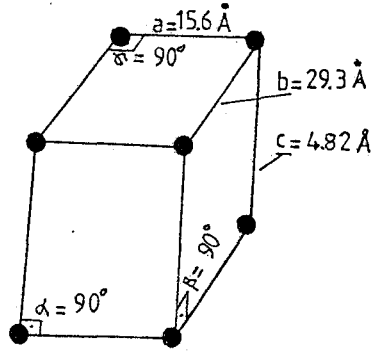
$$a = 15.6 \text{ Å} \quad b = 29.3 \text{ Å}$$

c sabitini ise (0 1 1)'den hesaplayabiliriz.

$$\frac{1}{(4.76)^2} = \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \quad (26)$$

$$c = 4.82 \text{ \AA}$$

olarak bulunur.



Şekil 21. Lületaşının birim hücresi.

### 5.3. Cd-Pb-S İnce Filminin İncelenmesi

Değişik oranlarda Cd-Pb-S içeren ve ince film olarak oluşturulan bu bileşik toz yöntemi ile incelendi. İnce film toz yöntemiyle incelenirken toz haline getirilmez. Film bozulmadan bir bütün olarak toz yöntemleri kullanılarak incelendi.

İki değişik oranda oluşturulan Cd-Pb-S bileşiği ayrı ayrı incelendi. İlk bileşikte daha çok PbS pikleri, ikinci bileşikte ise CdS pikleri gözlemlendi. Bu durumda ilk bileşikte PbS oranı CdS'ye göre fazla olduğu söylenebilir. İkinci filmde ise CdS oranı PbS'ye göre daha fazla olduğu söylenebilir.

i. Cd-Pb-S bileşiğinde PbS piklerinin çoğunlukta olduğu film.

Bu filmin toz spekturumundan elde edilen pik değerleri bir çizelgede toplandı.

Çizelge 3. PbS'nin pik değerleri

PİKLER	$2\theta$	$\theta$	$\sin\theta$	$d$ (Å)	h k l
1	24.20	12.10	0.209	3.67	
2	25.90	12.95	0.224	3.43	1 1 1
3	26.50	13.25	0.229	3.36	0 0 2
4	29.40	14.70	0.253	3.03	
5	30.20	15.10	0.260	2.96	1 0 0
6	38.70	19.35	0.331	2.32	
7	42.90	21.45	0.365	2.10	2 2 0

Şekil 22'de Cd-Pb-S bileşiğinin toz kırınım deseninde  $2\theta$   $23^\circ$ 'den başlanmıştır.

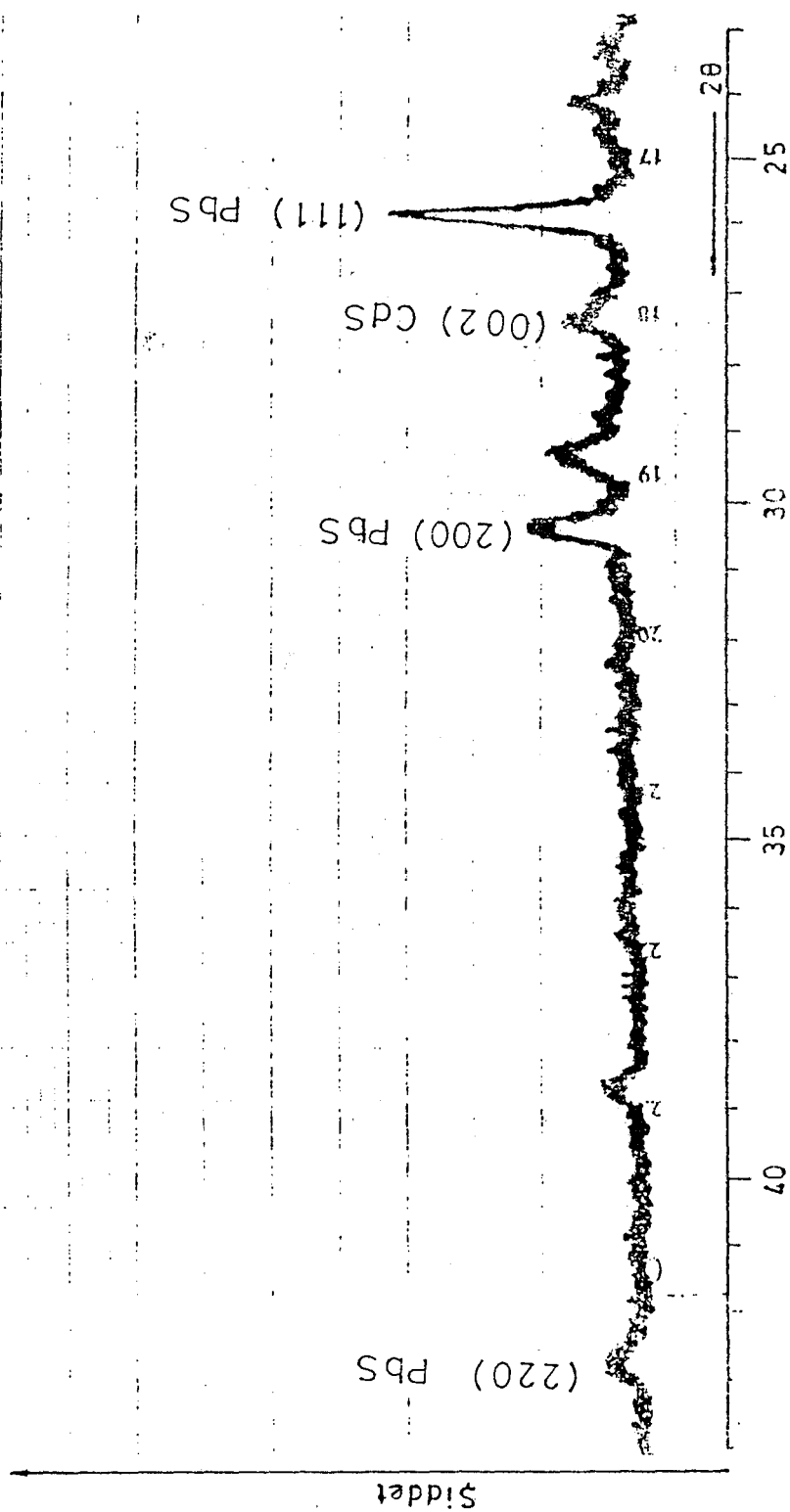
(h k l) değerleri 5-092 numaralı ASTM kartından elde edildi.  $d$  değerlerini karttaki  $d$  değerleri ile karşılaştırılıp bunlara karşılık gelen Miller indisleri belirlendi. PbS'e ait olan bu piklerin birim hücrelerinin geometrik şekli yine karttan belirlendi. PbS birim hücresinin geometrik şekli kübik yapıda olduğu gözlemlendi. Kübik yapıya ait düzlemler arası mesafe ile örgü parametresini veren bağıntı,

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (27)$$

şeklindedir. Örgü parametresi olan  $a$  değeri herhangi bir  $d$  için bu  $d$ 'ye sahip Miller indisleri de kullanılarak bulunabilir. Örneğin,  $d = 2.96$  Å ve (2 0 0) için  $a$  değeri,

$$a = 2.96 \sqrt{2^2 + 0 + 0} \quad (28)$$

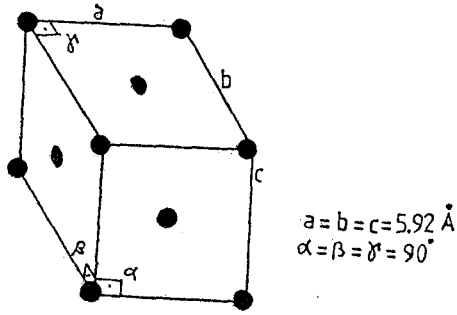
$$a = 5.92 \text{ Å}$$



Şekil 22 Cd-Pb-S bileşiğinin toz kırınım deseni



Numunenin birim hücreninin geometrik şeklini temsil edebilecek şekil aşağıdaki gibi çizilebilir.



Şekil 23. PbS'in birim hücresi  
(yüzey merkezli kübik)

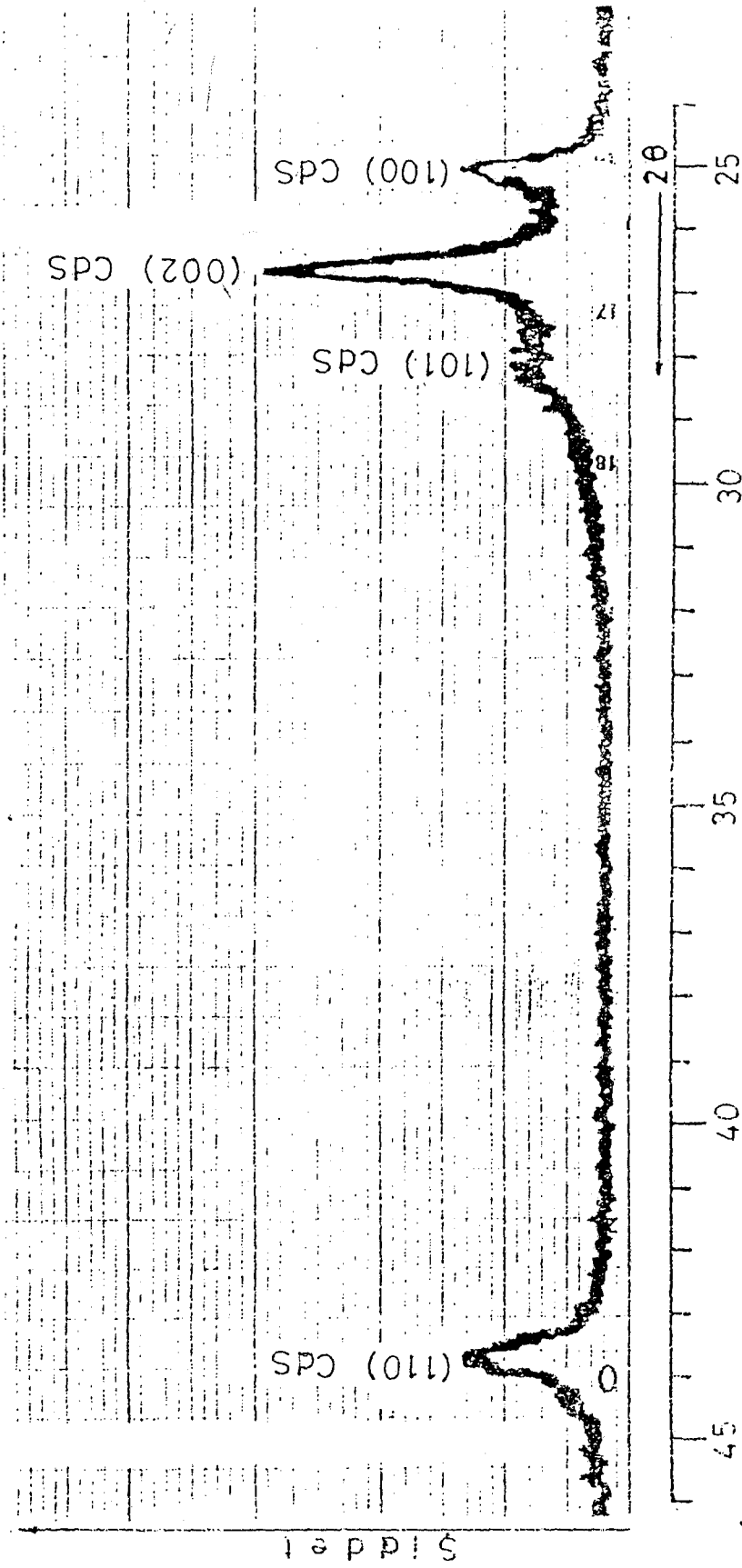
ii. Cd-Pb-S bileşiğinde CdS piklerinin çoğunlukta olduğu ince film.

Numuneye ait toz spekturumun verileri aşağıdaki çizelgede toplanmıştır.

Çizelge 4. CdS'nin piklere ait değerleri.

PİKLER	$2\theta$	$\theta$	$\sin\theta$	$d (\text{Å})$	h k l
1	24.80	12.40	0.214	3.58	1 0 0
2	26.50	13.25	0.229	3.36	0 0 2
3	28.20	14.10	0.243	3.16	1 0 1
4	31.30	15.65	0.269	2.85	
5	43.76	21.87	0.372	2.06	1 1 0

Çizelgedeki  $d$  değerleri Şekil 24'teki toz kırınım deseninden elde edilerek 6-0314 numaralı kartla karşılaştırıldı ve uygun gelen değerlere karşılık gelen Miller in-



Şekil 24 Cd-Pb-S bileşiğinin toz kırınım deseni

disleri belirlendi. İncelenen bu numunenin birim hücre-  
nin hexagonal yapıda olduğu belirlendi. Bu yapının örgü  
parametreleri aşağıdaki denklemlerle belirlenebilir.

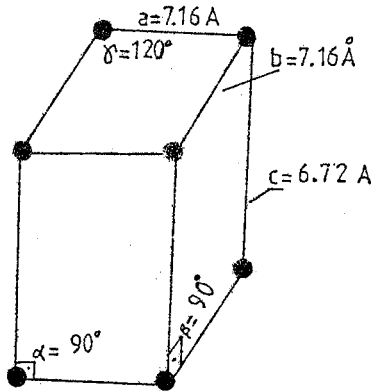
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (29)$$

Örgü parametreleri olan a ve c, (0 0 2) ve (1 0 0) indis-  
leri ile belirlenebilir.

$$\frac{1}{(336)^2} = \frac{2}{c^2} \quad (30)$$

$$\frac{1}{(358)^2} = \frac{4}{a^2} \quad (31)$$

$$a = 7.16 \text{ \AA} \quad c = 6.72 \text{ \AA}$$



Şekil 25. CdS'in birim hücresi.

CdS'in birim hücrelerini temsil edecek geometrik şekli  
yukarıdaki gibi çizilebilir.

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kristaller hakkındaki bilgiler, görülmektedir ki materyallerin tanınmasını oldukça kolaylaştırmaktadır. Bu ifadeden, bütün materyaller belirlenir düşüncesi akla gelmemelidir. Çünkü ancak kristal yapıya sahip materyaller bu bilgilerle belirlenebilir.

Yapılan bu çalışmada kristal yapıya sahip olan kalsit, lületaşı ve belli oranlarda oluşturulan Cd-Pb-S materyalleri incelendi. Ancak bu materyallerin kristal yapıları incelenmedi. Eğer materyallerin kristal yapıları belirlenmek istenirse anılan üç tekniğe ilave olarak başka tekniklerin de kullanılması gerekir. Örneğin birim hücrede hangi atomları ve materyaldeki atomların hangi oranlarda bulunduğu belirlenmek istenirse kullanılacak teknikler bu üç teknikten farklıdır.

İncelenen numunelerden kalsit iyi bir kristal yapı göstermiştir. Toz deseninde görülen keskin pikler kristal yapının iyi bir kanıtıdır. Diğer numuneler de kristal yapıdadır, ancak piklerin keskin olmaması materyal içerisinde yabancı atomların veya çeşitli kristal kusurlarının olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı bu üç materyalin mükemmel bir yapıya sahip oldukları söylenemez.

Yapılan bu çalışmada ince-film şeklinde oluşturulan materyallerin de toz tekniği ile incelenebildiği görülmektedir. Bir saydam materyal üzerine (örneğin cam üzerine) oluşturulan ince film materyal toz tekniği ile incelenirken materyali toz haline getirmeye gerek yoktur. Bu sayede materyal deforme edilmeden toz tekniği ile incelenebilmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Beiser, A., 1967, Concepts of modern physics, Mc Graw-Hill Book Company, 405 p.
- Cullity, B.D., 1966, X-ışınlarının difraksiyonu (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 546 p.
- Kittel, C., 1976, Introduction to solid state physics, John Wiley and Sons, 608 p.
- Lovel, M.C., Avery, A.J. and Vernon, M.W., 1976, Physical properties of materials, William Clows and Sons, 304 p.
- Nuffield, E.W., 1966, X-ray diffraction methods, John Wiley and Sons, 466 p.
- Vainshtein, B.K., 1966, Diffraction of X-rays by chain molecules, Elsevier Publishing Company, 798 p.
- Yücel, A., Rautureau, M., Tchoubur, D. et al, 1981, Calculation of the X-rays powder reflection profiles of very small needle-like crystals. II. quantitative results on Eskişehir sepiolite fibers, J. Appl. Cryst., 14, 451-454 p.