

T.C.
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ SİSTEMİNİN FAZ DENGESİ, OLUŞAN FAZLARIN
FİZİKO KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TUBA KARAKUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADYAMAN, 2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ SİSTEMİNİN FAZ DENGESİ, OLUŞAN FAZLARIN FİZİKO KİMYA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuba KARAKUŞ

Adıyaman Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ceyran AHMEDOVA
Yıl : 2022, Sayfa sayısı: 79

Jüri : Doç. Dr. Ceyran AHMEDOVA
: Prof. Dr. Beyhan YİĞİT
: Dr. Öğr. Üyesi Esra BARIM

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sisteminin alaşımları incelenmiş, fiziko kimyasal analiz yöntemleri Diferansiyel Termal Analiz (DTA), X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD), Mikroyapı Analizi (MYA), ayrıca yoğunluk ve mikrosertlik ölçümü ile faz diyagramı oluşturulmuştur.

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sistemi kvaziüçlü Pr₂Se₃-Tl₂Se-TlSe sisteminin kısmı kvazibinar kesiti olduğu belirlenmiştir. Mikroyapı analizi sonucuna göre sistemdeki bileşenlere dayalı oda sıcaklığında katı çözelti alanı araştırılmıştır ve TlPr₂Se₄ bileşiğinin 10 mol % katı çözelti alanına sahip olduğu, peritektik TlPrSe₂ bileşiğine dayalı katı çözelti alanı ise pratik olarak belirlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Sistem; Kısmi kvazibinar; Mikrosertlik; Likidus; Solidu

ABSTRACT

MSc Thesis

PHASE EQUILIBRIUM OF TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 SYSTEM, INVESTIGATION OF PHYSICO - CHEMICAL PROPERTIES OF THE PHASES FORMED

Tuba KARAKUŞ

Adiyaman University
Graduate Education Institute
Department of Chemistry

Supervisor : Asst. Doç. Dr. Ceyran AHMEDOVA
Year : 2022, Number of pages: 79

Jury : Doç. Dr. Ceyran AHMEDOVA
: Prof. Dr. Beyhan YİĞİT
: Dr. Öğr. Üyesi Esra BARIM

Alloys of the TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 system were investigated, physicochemical studies were carried out using the methods of differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XRD), microstructural analysis (MSA), as well as measurements of density and microhardness, a phase diagram was constructed.

It has been established that the TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 system is a partial quasi-binary region of the Pr_2Se_3 - Tl_2Se - TlSe quasi-ternary system. According to the results of microstructural analysis, the area of the solid solution based on the components in the system was studied at room temperature, and the area of the solid solution based on the peritectic compound TlPrSe_2 was practically not determined, where the TlPr_2Se_4 compound had a solid solution area of 10 mol.%.

Key words: System; Partial quasibinar, Microhardness, Liquidus; Solidus

DESTEKLER

Bu tez çalışması Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından Proje No: FEFYL/2021-0002 numaralı proje ile desteklenmiştir.



BEYAN

“TlPrSe₂-TlPr₂Se₄Ssistemininin Faz Dengesi, Oluşan Fazların Fiziko Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Tuba KARAKUŞ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Ceyran AHMEDOVA'ya, Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Gamze BARIM'a, aynı zamanda saygıdeğer bölüm hocalarıma en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.



Tuba KARAKUŞ

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
DESTEKLER	III
BEYAN	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLolar DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. VI A Grubu Elementlerinin Genel Özellikleri Kalkojenler	3
2.2 Kükürt	4
2.3.Selenyum	4
2.3.1.Özellikleri	4
2.3.2. Kullanım Alanları	8
2.4. Tellür	10
2.4.1. Özellikleri	10
2.4.2. Kullanım Alanları	11
2.5.3A Grubu Elementleri	11
2.5.1. Galyum	12
2.5.1.1. Kullanım Alanları	13
2.5.2. İndiyum	13
2.5.2.1. Kullanım Alanları	14
2.5.3. Talyum	14
2.5.3.1. Kullanım Alanları	14
2.6. Nadir Toprak Metalleri	15
2.6.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	16
2.6.2.Kullanım Alanları	17
2.7. İkili Sistemler (Binar)	18
2.7.1. LX sistemi L=Ga, In, TI; X=S, Se, Te	18
2.7.1.1. GaX X=S, Se, Te	18
2.7.1.2. InX X=S, Se, Te	18
2.7.1.3. TIX X=S, Se, Te	18
2.7.2. LnX Sistemi Ln= NTE; X=S, Se, Te	23
2.7.2.1. Pr-Se Sistemi	24
2.7.2.2. Pr-TI Sistemi	25
2.8. Ln-In-X Ln= NTE; (X=S, Se, Te) üçlü sistemler	26
2.9. Ln-TI-X Ln= NTE; (X=S, Se, Te) üçlü sistemler	27
2.9.1. PrX-TI-X X=S, Se Te. Sistemleri	27
2.9.1.1. PrSe-TISe Sistemi	27

2.9.1.2. $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}_3$ Sistemi	28
2.9.1.3. $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Tl}_2\text{Se}_3$ Sistemi.....	29
2.9.1.4. $\text{Tl}_2\text{Te}_3\text{-Pr}_2\text{Te}_3$ Sistemi	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Materyal ve Yöntemler.....	32
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	32
3.2. Oksi-Gaz Kaynağı	35
3.2.1. Oksijen Tüpleri.....	35
3.2.2. Basınç Düşürücüler	36
3.2.3. Tüp ile Çalışma Hazırlığı.....	36
3.2.3.1. Kapatma	36
3.2.4. Kaynak Üfleci	37
3.2.4.1. Sızdırmazlık Testi.....	37
3.2.5. Kaynak Gözlüğü.....	37
3.2.6. Hortumlar	38
3.3. Malzeme Hazırlama Tekniği	38
3.3.1. Malzeme Sentezi	39
3.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	40
3.5. Yüksek Sıcaklık-Diferansiyel Termal Analiz (YDTA).....	43
3.6. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD).....	43
3.7. Mikroyapı Analizi (MYA).....	45
3.7.1. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	45
3.8. Zımparalama İşlemi Sarf Malzemeleri.....	46
3.8.1. İnce zımparalama işlemi	47
3.8.2. Dağlama	48
3.9. Mikrosertlik Analizi	48
3.9.1. Brinell sertlik ölçme yöntemi.....	49
3.9.2. Rockwell sertlik ölçme yöntemi.....	50
3.9.3. Knoop sertlik ölçme yöntemi	50
3.9.4. Vickers sertlik ölçme yöntemi	50
3.10. Yoğunluk Analizi	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	54
4.1. $\text{TlPrSe}_2\text{-TlPr}_2\text{Se}_4$ Sistem Alaşımların Sentezi ve Deney Kısmı	54
4.2. TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 Sistem Alaşımlarının Bulguları	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR.....	63
KİŞİSEL BİLGİLER	
EKLER.....	
Ek 1. Elementlerin ve Bileşiklerin Atom-Molekül Ağırlıkları.....	
Ek 2. $\text{TlPrSe}_2\text{-TlPr}_2\text{Se}_4$ Sistemin Faz Diyagramını Kurmak İçin Hesaplamalar.....	

TABLÖLER DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 2.1.	6 A grup elementlerinin bazı özellikleri.....	3
Tablo 2.2.	Selenyumun özellikleri.....	8
Tablo 2.3.	Grup 3A elementlerinin bazı özellikleri.....	12
Tablo 2.4.	Nadir toprak elementlerin özellikleri.....	16
Tablo 2.5.	Tl-Se kristal yapı verileri.....	19
Tablo 2.6.	TlSe bileşiğinin termodinamik özellikleri.....	21
Tablo 4.1.	Tl ₂ Se - TlPr ₂ Se ₄ sistemi alaşımlarının bileşimi, termal etkileri, yoğunlukları ve mikrosertlik ölçümlerinin sonuçları	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Kristal kükürt.....	4
Şekil 2.2.	Kristal selenyum.....	5
Şekil 2.3.	Kristal tellür.....	10
Şekil 2.4.	Kristal galyum.....	12
Şekil 2.5.	Kristal indiyum.....	13
Şekil 2.6.	Kristal talyum.....	14
Şekil 2.7.	TI-Se sisteminin faz diyagramı.....	19
Şekil 2.8.	TI-Se sisteminin faz diyagramı (Yarenbaş).....	20
Şekil 2.9.	TI-Te sisteminin faz diyagramı.....	22
Şekil 2.10.	Pr-Se sisteminin faz diyagramı.....	25
Şekil 2.11.	Pr-TI sisteminin faz diyagramı.....	26
Şekil 2.12.	PrSe-TISe sisteminin faz diyagramı.....	28
Şekil 2.13.	Pr ₂ S ₃ -Tl ₂ S ₃ sisteminin faz diyagramı.....	28
Şekil 2.14.	Pr ₂ Se ₃ -Tl ₂ Se ₃ sisteminin faz diyagramı.....	29
Şekil 2.15.	Pr ₂ Te ₃ -Tl ₂ Te ₃ sisteminin faz diyagramı.....	31
Şekil 3.1.	Fırının dikey durumu.....	33
Şekil 3.2.	Fırının yatay durumu.....	33
Şekil 3.3.	Sentez fırının çalışır durumu.....	34
Şekil 3.4.	Kuvars tüp içerisinde vakum yaratmak için vakum sistemi ve . kuvars tüp kapatma düzeneği.....	34
Şekil 3.5.	Metan ve oksijen tüpü.....	35
Şekil 3.6.	Basınç regülatörü.....	36
Şekil 3.7.	Üfleç	37
Şekil 3.8.	Kaynak gözlüğü.....	38
Şekil 3.9.	Oksijen hortumu.....	38

Şekil 3.10.	Metal kesen testere ve mengene.....	40
Şekil 3.11.	DTA cihazının şematik gösterimi.....	41
Şekil 3.12.	Shimadzu DTG-60H model DTA cihazı.....	42
Şekil 3.13.	Isıtma sırasında elde edilen DTA eğrisi.....	43
Şekil 3.14.	Değişik enerji seviyeleri olan bir atoma gönderilen bir foton.... ve X-ışını yayılımı.....	44
Şekil 3.15.	X-ışını tüpü	44
Şekil 3.16.	Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	46
Şekil 3.17.	Taramalı elektron mikroskobu.....	46
Şekil 3.18.	Kaba zımparalama işlemi sarf malzemeleri.....	47
Şekil 3.19.	İnce zımparalama işlemi sarf malzemeleri.....	47
Şekil 3.20.	Brinell sertlik ölçüm metodunun şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.21	a) Vickers sertlik ölçüm metodunun şematik gösterimi, (b) Batıcı ucun numune yüzeyinde bıraktığı izin fotoğrafı.....	51
Şekil 3.22	Piknometre.....	52
Şekil 4.1.	TlPrSe ₂ -TlPr ₂ Se ₄ sistem alaşımlarının mikroyapısı: a-30, b-70,, c- 90 mol % TlPr ₂ Se ₄	56
Şekil 4.2.	TlPrSe ₂ -TlPr ₂ Se ₄ sistemi alaşımlarının X-ışını kırınım desenleri 1- TlPrSe ₂ , 2-30, 3-70, 4-90, 5- 100 mol % TlPr ₂ Se ₄	57
Şekil 4.3.	TlPrSe ₂ -TlPr ₂ Se ₄ sistemin faz diyagramı.....	58
Şekil 4.4	Pr-Tl-Se üçlü sisteminin dahili üçbuçakları.....	60
Şekil 4.5.	TlPrSe ₂ -TlPr ₂ Se ₄ sistemi Pr-Tl-Se üçlü sistemin bir iç kesitidir	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Alfa parçacığı
a, b, c	: Birim hücre sabitleri:
Å	: Angstrom
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon
As	: Arsenik
B	: Bor
Br	: Brom
β	: Beta parçacığı
Ba	: Baryum
C	: Elektromagnetik dalga yayılma hızı (ışık hızı)
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Seryum
Cl	: Klor
Cp	: Isı kapasitesi
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
D	: Düzlemler arası uzaklık
d_{pik}	: Piknometrik yoğunluk (g/cm^3)
d_{rent}	: Röntgenik yoğunluk (g/cm^3)
Dy	: Disprosyum
Er	: Erbiyum
Eu	: Evropiyum
eV	: Enerji birimi (elektro volt)
F	: Flor
Fe	: Demir
G	: Gibbs serbest enerjisi

Ga	: Galyum
H	: Entalpi
H	: Hidrojen
H	: Plank sabiti
Hg	: Civa
Hkl	: Miller indisleri
Ho	: Holmiyum
Hμ	: Mikrosertlik
γ	: Gama parçacığı
I	: Işık demeti şiddeti
I	: İyot
In	: İndiyum
K	: Potasyum
K	: Kelvin
Kr	: Kripton
La	: Lantanyum
Lu	: Lütesyum
N	: Azot
Nd	: Neodimyum
Nm	: Nanometre (1nm=10 ⁻⁹ m)
O	: Oksijen
θ	: Kırınım açısı
ρ	: Yoğunluk
P	: Yük
Pb	: Kurşun
Po	: Polonyum
Pr	: Praseodim
Pt	: Platinyum
R	: Atomlar arası uzaklık
Rh	: Rodyum

S	: Entropi
S	: Kükürt
Sc	: Skandiyum
Se	: Selenyum
T	: Zaman
T	: Mutlak sıcaklık
Tb	: Terbiyum
Te	: Tellür
Tl	: Talyum
Tm	: Tulyum
T _g	: Camsı geçiş sıcaklık
Y	: İtriyum
Yb	: Yiterbiyum
Zn	: Çinko
Xe	: Ksenon
λ	: Dalga boyu
ΔE	: Enerji fark

Kısaltmalar

DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
LED	: Işık Yayan Diyot
MYA	: Mikroyapı Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
XRD	: X-Işını Kırınımı Yöntemi

GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Modern malzeme işleme teknolojilerinde, öngörülebilir fiziko kimyasal ve teknolojik özelliklere sahip yüzey yapıları oluşturmayı mümkün kılan teknolojiler de dahil olmak üzere vakum yöntemlerine çok dikkat edilir.

Elektro-optik ve telekomünikasyon cihazların üretiminde gelecek vaat eden malzemeleri araştırmaya ve geliştirmeye dayalı yeni bir yön olan malzeme işlenmesi konusu önemlidir. Bu bağlamda, iletim cihazlarının oluşturulması için modifiye edilmiş malzemelere dayalı, bilginin dönüştürülmesi ve işlenmesi gerekmektedir.

Çeşitli katkı maddeleri ile alaşımlı malzemeler yaratmanın yeni yollarının geliştirilmesi, gelişmiş parametrelerle belirtilen teknolojik özellikleri oluşturmak için nadir toprak element (NTE)'leri dahil olmak üzere, fiziko kimyasal özelliklerinin incelenmesi büyük bilimsel ve pratik önem arz eder.

Son zamanlarda, optik malzemeler üzerindeki nadir toprak metal kaplamalarının fizikokimyasal özelliklerine yönelik çalışmalara daha fazla ilgi gösterilmektedir..

NTE'lerin, diğer malzemelere alaşımlama işlemlerinin incelenmesi çok az çalışılmıştır ve şimdiye kadar teknolojik olarak karmaşık olarak kalmaktadır. Fakat bu elementler hakkında bilgi literatürde bulmak mümkündür.

Yarıiletkenler fiziğinde ve kimyasında son yıllarda NTE'leri ve bunların bileşikleri sıklıkla kullanılmaktadır. Çünkü NTE'lerinin ve bileşiklerinin oluşturduğu katı çözeltilerinin sıra dışı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesidir. f-orbitaller dolu olduğu için izole olunmuş bir atomun yapısına bağlı olarak fiziko kimyasal etkileşimlerin incelenmesi bu bileşikleri ilginç nesnelere çevirir.

NTE'lerinin uygulama alanları çok çeşitlidir. Özellikleri nedeniyle yüksek teknoloji tüketici sektörleri için malzeme üretiminde ve endüstrilerde geniş bir uygulama alanı bulur. Örneğin cam üretimi, petrokimya proseslerinde katalizörler,

metalurji için karışık metal, pillerin ve cilalama tozlarının imalatı ve ayrıca dizel yakıt katkı maddeleri, egzoz gazlarının katalitik konvertörleri, kalıcı mıknatıslar, seramik kapasitörler, elektronik ve elektro-optik endüstriler, bilgi teknolojisi, bireysel ve holografik verilerin kaydedilmesi, DVD oynatıcılar, biyotıp, çevre koruma, enerji tasarrufu gibi alanlarda ve yapay kristallerin hazırlanması alanında kilit rol oynarlar. Ayrıca "yeşil" enerjinin geliştirilmesinde rüzgar türbini jeneratörleri ve hibrit araçlar önemli bir unsurdur. Entegre optik ve lazer sistemlerinde, termoelektrik dönüştürücüler ve çeşitli yarı iletken cihazlarda kullanılmasına izin veren manyetik, yarı iletken, lüminesans ve diğer özelliklere sahip maddeler oluşturulmuştur. Gece görüş cihazları, hassas silahlar, GPS ekipmanı vb. gibi çoğu modern askeri teknolojide de NTE'lerin yeri doldurulamaz. Cep telefonlarında, televizyonlarda ve şarj edilebilir pillerde, floresan ışık kaynakları gibi hemen hemen her modern karmaşık üründe bulunur.

Teknolojik gelişmelerde NTE'leri stratejik öneme sahip olduğundan bu alanda ilerleme sağlamak için bu elementlerin ve bileşiklerinin üretimleri geliştirilmelidir. Geniş bileşik sınıfı içerisinde ikili, üçlü ve daha karmaşık kalkojenitler özel bir yer alır. Bu sınıfın dayanıklı çok bileşenli fazları, termoelektrik, manyetik ve galvanomanyetik malzemelerin geliştirilmesi için perspektifli maddelerdir [1-8].

Talyum ve NTE'lerin üçlü kalkojenitlerinin, katı çözelti alanları incelenmiş ve literatürde geniş yer almıştır [9-16]. Fakat $\text{TlPrSe}_2\text{-TlPr}_2\text{Se}_4$ sistemi henüz araştırılmamış ve literatürde yer almamıştır.

Bu çalışmanın amacı, $\text{TlPrSe}_2\text{-TlPr}_2\text{Se}_4$ sisteminin kimyasal etkileşimlerini fiziko kimyasal olarak inceleyerek faz diyagramını oluşturmak, yeni fazları ve katı çözelti alanlarını tespit etmektir.

TlPrSe_2 birleşimi peritektik reaksiyon ile 1250°C sıcaklıkta oluşmaktadır [17].

TlPr_2Se_4 ise 1295°C kongruent eriyen, rombik simetri grubunda kristallenen, kafes parametreleri: $a = 7.98$; $b = 9.88$; $c = 11.19 \text{ Å}$ olan dirençli bir bileşiktir [18].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. VI A grubu elementlerinin genel özellikleri. Kalkojenler

Mendeleev periyodik sistemdeki VI A grubunun p-elementleri veya oksijen alt grubu elementleri kalkojenler olarak adlandırılır. Kalkojenler oksijen (O), kükürt (S), selenyum (Se) ve tellür (Te) elementleridir. Bu grup ns^2np^4 elektron dizilişi ile bitir ve son yörüngelerinde altı elektron bulundurur, iki elektron alarak soy gaz düzenine ulaşırlar. Oksijen hariç normal koşullarda hepsi katıdır, bu grupta polonyum radyoaktif özellik gösteren metaldir. Gaz halinde olan iki atomlu oksijen ile kükürt ametaldir, selenyum ve tellür yarı metaldir. Bu grubun önemli bileşikler +4 ve +6 değerlikli olan bileşikleridir. Tümü allotropik modifikasyona sahiptirler (Tablo 2.1).

Bu grup elementlerinin metallerle ikili bileşikler (binar) genel olarak kalkojenitler adını almaktadır.

Tablo 2.1. 6 A Grup Elementlerinin Bazı Özellikleri [19].

Özellik	Oksijen	Kükürt	Selenyum	Tellür	Polonyum
Simgesi	O	S	Se	Te	Po
Atom numarası	8	16	34	52	84
Elektron dizilişi	(He) $2s^2 2p^4$	(Ne) $3s^2 3p^4$	(Ar) $4s^2 3d^{10} 4p^4$	(Kr) $5s^2 4d^{10} 5p^4$	(Xe) $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$
Birinci iyonlaşma enerjisi(kJ/mol)	1314	1000	941	869	812
Elektronegativite	3.5	2.5	2.4	2.1	1.9
Normal koşullarda bulunuşu	Gaz	Katı	Katı	Katı	Katı
Ergime sıcaklığı (°C)	-218	112	217	454	254
Kaynama sıcaklığı (°C)	-183	444	685	1390	962
Atom yarıçapı (pm)	66	104	117	137	140
İyon (X ⁻²) yarıçapı (pm)	140	184	198	221	-
Yükseltgenme sayısı ve değeri	Genellikle -2	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +6
Elektron afinitesi (kJ/mol)	-141	-200	-195	-190	-183

2.2.Kükürt

Kükürt, atom numarası 16 olan, normal koşullarda katı sarı renkli bir madde olup, atom ağırlığı 32,065 g/mol dur. Daima kararlıdır ve -2 değerlik alır. Tüm elementlerle reaksiyon verme kabiliyetine sahiptir (soy gazlar hariç). Dokuz izotopu olan kükürt suda çözünmez. Fakat karbon sülfür (CS_2) ve karbon tetraklorürde (CCl_4) çözünür. Saf halde tatsız, kokusuz olan kükürdün kaynama ve erime noktası 444,6 °C ve 119 °C'dir. Simyacılar sarı rengini diğer metallere kaplayarak altın yapmaya çalışmışlardır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Kristal kükürt [19].

2.3 Selenyum

Atom ağırlığı 78.96; atom numarası 34 olan VI A grubunda yer alan, gri renkli ametal selenyum 1817'de Berzelius tarafından bulunmuştur. Bileşikleri ve formları kükürte benzeyen, selenyum, 220.5°C de erime ve 685°C da ise kaynama noktasına sahip olup, farklı formlarda bulunur.

2.3.1. Özellikleri

Normal koşullar altında katı selenyum, önemli ölçüde farklı termodinamik, mekanik ve elektriksel özelliklere sahip birkaç allotropik modifikasyona sahiptir.

Gri kristal selenyum (γ -Se, "metalik selenyum") en kararlı modifikasyondur ve yapısı paralel sarmal zincirlerden oluşur. Selenyumun diğer formları uzun süreli

ısıtılmasıyla, buharlarının yoğunlaşmasıyla ve eriyiğinin yavaş soğuması ile elde edilir. Uzay grubu C312, hücre parametreleri $a = 0.436388$ nm, $c = 0.495935$ nm, $Z = 3$, yoğunluğu 4.807 g/cm³ olan heksagonal kristaller oluşturur. Bant aralığı 1.8 eV, elektrik direnci 80 Ohm.m olan selenyum, delik iletkenliğine sahip bir yarı iletkenidir (Şekil 2.2).



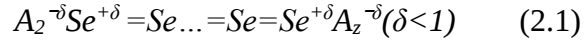
Şekil 2.2. Kristal selenyum [20].

Kırmızı kristal selenyum, halka taç şeklindeki Se₈ moleküllerini içeren üç monoklinik modifikasyon, karbon disülfid içindeki selenyum çözeltilerinden çökeltiyerek elde edilir: Turuncu-kırmızı α -Se (er. n. 170 °C), koyu kırmızı β -Se (180 °C), kırmızı γ -Se monoklinik kristallerdir. Kırmızı amorf selenyum parlak kırmızıdan kırmızımsı siyaha kadar değişen renklerde, ince toz şeklinde, zincir yapılı moleküllerdir.

Foto elektrik etki yapan selenyumdan [21], ışıkölçer ve akım doğrultucular üretilmiştir [22].

Selenyum ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen hem özellikleri hem de uygulamada hala tamamen bilinmemektedir. Selenyum diyotlar uzun zamandır endüstride yaygın olarak kullanılan tek diyotlardır. Fakat selenyum temelli dönüştürücüler oluştururken, uygulama alanlarının gelişimini önemli ölçüde etkileyen, meydana gelen olayları anlamak zor olduğu için önemli boşluklar vardır.

Azerbaycan Ulusal Bilimler Akademisi'nin Kataliz ve Anorganik Kimya Enstitüsünde selenyum ile ilgili çok boyutlu çalışmaları: Elektronik Paramanyetik Rezonans EPR olayı ilk kez keşfedildi [23] ve yük transfer komplekslerinin pozitif bileşenlerinden kaynaklandığı bulundu [24].



Selenyum zincirlerinin (verici) oksijen ve halojen molekülleri (alıcı A₂) donör-alıcı etkileşimi sonucu oluşur. Reaksiyona göre T'deki bir artışla, komplekslerin geri dönüşümlü bir ayrışması gerçekleşir.



Selenyumdaki paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun sıcaklıkla değişim ifadesi elde edildi [25].

$$N=N_0\{1-\exp[-\frac{\Delta E_{eb}}{K}(\frac{1}{\theta}-\frac{1}{T})]\}cm^{-3} \quad (2.3)$$

O₂, Br₂, I₂ serilerindeki alıcı molekülün elektron afinitesindeki bir artışla, tersinir bozunma enerjisi ΔE_{eb} artar. Komplekslerin tam tersine çevrilebilir ayrışması, θ = (470 ± 20) °C (No-başlangıç konsantrasyonu) parametresinin değeri ile belirlenen dar bir T bölgesinde meydana gelir.

Sıvı ve amorf selenyumda 10⁻⁴ cm boyutlarında kendiliğinden supramoleküler oluşumların varlığı tespit edilmiştir [26].

Amorf (sıvı) fazın yapısının bir modeli önerilmiştir; selenyumun özelliklerinin safsızlıkların içeriğine aşırı bağımlılığı incelenerek ve buna dayanarak (ekstremum 0.02 ÷ 0.05 mol. %), paramanyetik merkezlerin ve bariyerlerin oluşum mekanizmaları, kristalleşme, eriyikten trigonal modifikasyonun tek kristallerinin büyümesi ve diğer anormal özellikler açıklanmıştır [27]

Selenyum θ = (470 ± 20)°C karakteristik bir sıcaklığa sahip olduğu, bunun üzerinde, yüksek polimer (zincir) yapısının tamamen tahrip olduğu, eriyiğin fiziksel özelliklerinde belirgin bir değişiklikle kendini gösterir (paramanyetizma, elektriksel iletkenlik, viskozite vb.) [28].

Selenyum için kritik soğutma hızı, 500°C'de (V_o≈1K/C) belirlenmiştir, bu hızın altında maddenin içinde yapısal gevşeme süreçleri gerçekleşir ve stabilize yapı

oluşur [29]. Isıl işlem surecini, safsızlıkların durumunu ve yapısını değiştirerek selenyumun özelliklerini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.

Talyum trigonal selenyum kristalinin düzensiz bölgeleri üzerinde bir difüzyon katsayısı ile Tl^{+3} iyonu şeklinde difüze edilir [30]

$$D_{Tl \rightarrow S_{ekp}} = 2.9 \cdot 10^{-3} \exp(-0.73/KT) \text{ cm}^2/\text{cek} \quad (2.4)$$

Selenyumdaki iyonların hareketliliğinin sıcaklığa bağımlılığı belirlenmiştir;

$$B_{Tl^{3+} \rightarrow S_{ekp}} = 0.6 \cdot \exp(-0.73/KT) \text{ cm}^2/(B \cdot c) \quad (2.5)$$

Sıvı selenyumun iletkenliğinin geri dönüşüm sıcaklık (stabilize edilmiş) ilişkisi Tgeri dönüşüm maksimum sıcaklığında uzun süreli tutulması şartıyla sağlandığı ortaya çıkmıştır. $250 \div 600$ ° C sıcaklık aralığında, sıvı selenyumun iletkenliği aşağıdaki gibi tanımlanır [31].

$$\sigma = 10^4 \exp(-1.25/KT) + 0.2 \exp(-0.50/KT) \text{ oM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (2.6)$$

Sıvı selenyumun iletkenlik analizi, eriyiğin yapısındaki değişiklikler dikkate alınarak Mott-Kohen modeli çerçevesinde yapılmıştır, $T = 470$ ° C'ye kadar iletkenlik safsızlık niteliğine sahiptir ve bir geçiş mekanizması tarafından gerçekleştirilir, $T = 470$ ° C'de ise içsel iletkenliğe geçiş ve lokalize olmayan koşullarda aktarım için difüzyon mekanizması vardır.

Yapılan çalışmaların döngüsü, selenyumun yapısının ve özelliklerinin değişimi ve stabilizasyonu için koşulların belirlenmesini sağlamıştır. Sonuç olarak teknolojinin geliştirilmesinde selenyum elektrofotografik katmanların imalatı ve fotosellerin üretimi için bir yöntem önerilmiştir (Tablo 2.2).

Tablo 2.2. Selenyumun özellikleri [12].

No	Kimyasal formulu	Özelliği	Özelliklere göre veri	Kaynak
6	Se (amorf.)	$C_{p298,15}$ $S^{\circ}_{298,15}$ $\Delta H^{\circ}_{298,15}$ $\theta_D, ^{\circ}K$	27.214 J/g·atom.K 45.008 J/g·atom.K 5873.267 J/g·atom. 152K (T,°K)	[32-33]

2.3.2. Kullanım Alanları

Safsızlıkların, selenyum p-n hetero-yapıların oluşumu üzerindeki etkisi, özellikleri ve bunlarda meydana gelen olaylar incelenmiştir. İçindeki supramoleküler oluşumların türünü değiştirerek veya cihaz yapısında modüle edilmiş iletkenliğe sahip bir ara katman oluşturarak belirli parametreler ve akım geçiş mekanizmalarıyla selenyum diyot yapılarının üretilmesi için olası yöntemler tanımlanmıştır.

Esnek ve sert alt tabakalar üzerindeki film devrelerinin elemanları için aktif bir malzeme olarak selenyumun kullanım olanakları araştırılmıştır. Selenyum üzerinde ilk kez alan etkili bir transistör geliştirilmiştir. Güçlü alanlarda özellikle selenyum olmak üzere geniş aralıklı malzemelerin karakteristik bir özelliği, çoğunluk yük taşıyıcılarının enjeksiyonunun neden olduğu emisyon akımlarının elektriksel iletkenliğine önemli bir katkıdır.

Selenyum diyot yapılarındaki emisyon akımlarının geçişinin doğası ve koşulları, kesitteki yüksek dirençli katmanların direnç gradyanının büyüklüğü ve yüklü diyottaki harici voltajın bölgeye yeniden dağıtılması yapışma seviyelerinde tam azalma ile belirlenir.

Yukarıdakilere dayanarak, mevcut mekanizmanın çoğunluk yükünün monopolar enjeksiyonu ile kombinasyon halinde azınlık taşıyıcılarının bipolar enjeksiyonu ile belirlendiği, p-n bağlantısına bitişik ince bir yüksek dirençli katmana sahip selenyum diyot yapılarının üretimi için taşıyıcılar ve yüksek dirençli katmanların güçlü bir elektrik alanını etkileyen bir model önerilmiştir.

Selenyum ile anizotropik bir temas oluşturma yöntemi ve dönüştürücü için optimal olan supramoleküler oluşumların belirli yapısal elemanları ile selenyum filmlerinin elde edilmesi için teknolojik süreçlerin uygulanması ile birlikte, bu model pratik olarak çeşitli fonksiyonel amaçlara sahip selenyum dönüştürücülerin imalatı için kullanılmıştır.

Bunlar arasında sınırlayıcılar, stabilizatörler, voltaj çoğaltıcılar, elektro-akustik, nem elemanları vb. vardır. İlk kez, yapısal elemanların termal parametrelerinin termal duyarlılığı ve diyot tasarımının termal mod üzerindeki etkisi dikkate alınarak, sabit ve durağan olmayan termal modlar altındaki selenyum dönüştürücülerdeki termal modların özellikleri araştırılmıştır. Film devrelerinin ayrık elemanlarında aktif malzeme olarak selenyumun kullanılması olasılığı oluşturulmuştur.

Yine ilk kez bir teknoloji geliştirilmiş ve selenyum bazlı bir amplifikasyon yalıtımlı bir film alan etkili transistör cihazı oluşturulmuştur. Selenyum, film devrelerinin çeşitli bileşenlerini üretmek için kullanılabilir: alan etkili transistör, metal dielektrik kondansatör kapasitör, diyot, fotosel, fotodiyot, elektrolüminesans diyot, sınırlayıcı, stabilizatör, varikap, endüktif eleman, UV bölgesi için fotodirenç, kızılötesi filtre, gerinim ölçer, piezodinamik, piezomikrofon, nem sensörü ve ayrıca fonksiyonel cihazlar: gecikme hattı, fonksiyonel doğrultucu, vb. olarak kullanılabilir. Bu olanaklar, metal-kükürt, metal-selenyum, metal-tellür, selenür, sülfür, tellür sınırlarında katı fazda reaktif difüzyonla oluşum kolaylığının yanı sıra selenyumun elektrik, elektro-optik ve akustik bağlantılara sahip film devreleri ve cihazların yüksek üretilebilirliğinin gelişmesine katkıda bulunabilir.

P-n heteroyapılı selenyum diyotlar, gama X-ışınlarının yanı sıra 40 ila 50 keV enerjili elektron demetlerinin enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürler. Bu emisyonları kaydetmek için kullanılabilirler. Diğer birçok maddenin aksine, yüksek enerjili nüfuz eden radyasyona maruz kalma, selenyumun daha az düzenli bir durumdan daha düzenli bir duruma geçişini sağlar. Selenyumda kararlı radyasyon kaynaklı yapısal hasar, selenyumun altıgen modifikasyonuna dayalı cihazların parametrelerini fark edilir şekilde etkilemeyen moleküler zincirlerin kırılmasından kaynaklanır [34].

Yine selenyum fotokopi makinelerinde fotoiletken özelliğinden dolayı fotoğrafik toner, fotoelektrik ve güneş gözelerinde istifade edilir [35].

2.4. Tellür

Periyodik sistemde Tellur (Te) 6A grubunda bulunur, atom numarası 52'dir Metalloid ailesinden olan ve çok bilinmeyen bir elementtir.

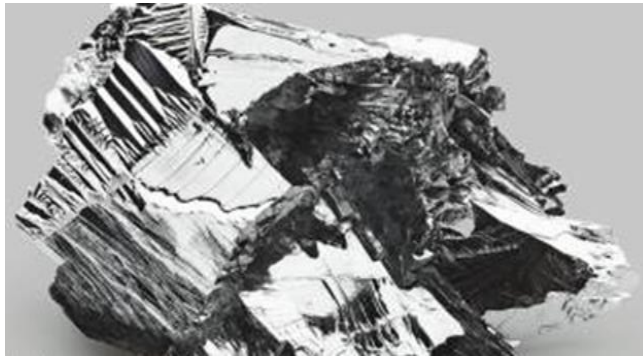
Erime ve kaynama noktası 449,5 ve 998 derecedir.

Altıgen kristal sistemi olan Tellür, mavimsi beyaz renklerindedir. Saf halinde gümüşü metalik parlaklıkta olup, kırılgan bir katıdır.

1782 yılında Avusturyalı mineralog F-J. M. von Reichenstein tarafından bulunmuştur. Tellür yarı metal olup, yarı iletken özellik gösterir ve ışığın etkisi ile iletkenliği artar [36].

2.4.1. Özellikleri

Tellür bileşikleri, selenyuma aynı zamanda kükürt bileşiklerine benzer özellik gösterir, yarı metaldir. Sekiz izotopu vardır, kristalin ve amorfudur. Amorf halde siyah-kahverenkli toz şeklindedir, kristal görünümü ise gümüş beyaz renklidir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Kristal Tellür [36].

2.4.2.Kullanım Alanları

Tellürün yaygın olarak endüstride kullanılma nedeni ucuz maliyetli olmasıdır 1960 yılında beri termoelektrik malzemesi üretiminde alaşımlara katkı maddesi olarak katılmıştır.

Metalürjide, renklendirici olarak cam ve seramik endüstrisinde, petrol rafinesinde, fotoğraf ve fotokopi cihazlarında, çelik, bakır ve kurşun sanayide, güneş pillerinde çok yaygın olarak kullanılır. Güneş panellerine yerleştirilen ince filim kadmiyum tellür güneş ışığını emerek elektrik enerjisine çeviren amorf halindeki silikonlardan daha verimli olan panelleridir.

Saymakla bitmeyen uygulama alanı olan tellür ve bileşikleri hakkında literatürde geniş bilgiler bulunmaktadır [36].

2.5. 3A Grubu Elementleri

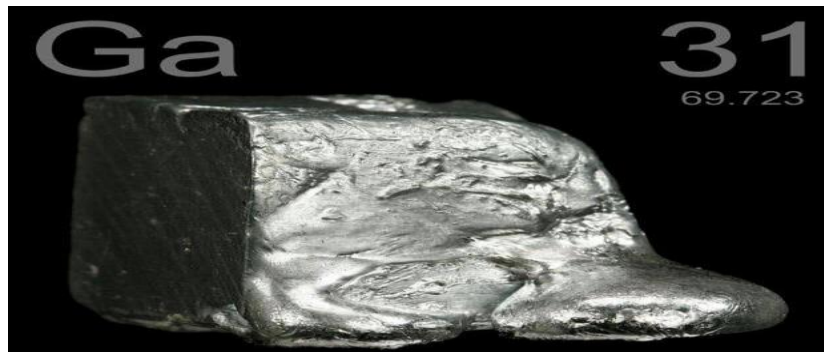
Son elektronları p orbitalinde bulunan, toprak metalleri adını alan, metalik olan elementlerdir (Tablo 2.3). Literatürde geniş bilgiye yer verilmiştir [37].

Tablo 2.3. 3A grup elementlerinin bazı özellikleri [37].

Ozellikler	Bor	Alüminyum	Galyum	İndiyum	Talyum
Simgesi	B	Al	Ga	In	Tl
Atom numarası	5	13	31	49	81
Atom ağırlığı	10,81	36,98	69,72	114,82	204,87
Erime noktası, °C	2030	660	29,8	156,2	303
Kaynama noktası, °C	2550	2467	2403	2080	1457
Yoğunluğu(gr/cm ³)	2,34	2,70	5,91	7,31	11,85
Yükseltgenme sayısı	3	3	3	3	3,1
Kovalent yarıçapı °A	0,82	1,18	1,26	1,44	1,48
Atom yarıçapı °A	0,98	1,43	1,41	1,66	1,71
1.iyonlaşma enerjisi(kj/mol)	799	577	577	556	590
2.iyonlaşma enerjisi(kj/mol)	2431	1824	1987	1824	1975
Elektronegatifliği	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Erime ısı(kj/mol)	22,6	10,7	5,6	3,3	4,3
Buharlaşma ısı(kj/mol)	436	284	-	225	162
Özgül ısı	1,29	0,90	0,33	0,24	0,39
Elektrik iletkenliği(microohm ⁻¹)	10 ⁻¹²	0,382	0,058	0,111	0,055
Isı iletkenliği	-	2,092	-	0,238	0,389
Atom hacmi	4,6	10,0	11,8	15,7	17,2

2.5.1. Galyum

Atom numarası 31 olan, [Ar] 4s²3d¹⁰4p¹ elektron dağılımına sahip galyumun erime noktası düşük olup 29.8 °C'dir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Kristal galyum [38].

2.5.1.1.Kullanım Alanları

Galyumun endüstride ikili, üçlü ve dörtlü bileşiklerinin çok önemli bir yeri vardır, özellikle ikili arsenik (GaAs) ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürür.

Yine güneş panellerinde, cep telefonlarında, transistör yapımında, optoelektronikte, LED yapımında, termometrelerde, ayna yapımında, cam ve porselen sanayisinde, radyoculukta, ilaç endüstrisinde, aynı zamanda tıpta tümörlerin belirlenmesinde kullanılır [39].

2.5.2. İndiyum

Periyodik tabloda 49. element olan indiyumun elektron dağılımı $[Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^1$ dir, galyum gibi parlak, yumuşak, beyaz gümüşümsü bir metaldir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Kristal indiyum [40].

İndiyum metallerle; altın ve platinle alaşımlar oluşturur. Bu alaşımlar, sanayide alet yapımında kullanılır. Az miktarda indiyum eklenmesi alaşımların metalik özelliklerini daha da arttırmaktadır [39].

2.5.2.1. Kullanım Alanları

Geniş kullanım alanı olan indiyum, fotoiletkenlerde, optik aygıtlarda, transistörler, ayna yapımında, termistörlerde, LCD ekranlarında kullanılmaktadır [39].

2.5.3. Talyum

1861’de S.W. Crookes 81. element olan talyumu bulmuştur. Az bulunan element olan talyumun elektron dağılımı $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ dir, +1 yükseltgenme basamağı yaygındır. Bıçakla kesilebilen bir metaldir (Şekil 2.6), bileşikleri zehirlidir. Talyumun oksitlenmesini önlemek amacı ile yağ içinde saklanılır [39].



Şekil 2.6. Kristal talyum [41].

2.5.3.1. Kullanım Alanları

Talyum, talyum sülfat içeren bileşikler kemirgenlerin yok edilmesinde kullanıma sunulduğunda endüstriyel anlamda önem kazandı. Talyum sülfatın bu amaçla kullanılan diğer zehirlere göre avantajı, kokusuz ve tatsız olmasıdır. Talyum sülfata ek olarak, diğer bileşiklerinde teknolojiye uygulama alanları bulmuştur. Örneğin, talyum oksisülfid, kızılötesi ışınlara duyarlı fotosellerde, karanlıkta sinyal vermek için de kullanılırlar. Talyum sülfür (Tl_2S) ise güneş pillerinde de kullanılır. Bu bileşiğin elektrik direnci büyük ölçüde aydınlatmanın yoğunluğuna bağlıdır.

Cama yüksek bir kırılma gücü vermek için optik cam (kurşun cam dahil) elde edilirken, karışımın bileşimine talyum karbonat eklenir.

Katı bir talyum bromür ve iyodür çözeltisinden elde edilen kristaller, optik aletlerde kullanılan lensleri ve prizmaları yapmak için kullanılır. Kimyasal ve mekanik mukavemete ve geniş bir kızılötesi ışın iletim aralığına sahiptirler. Bu bağlamda, askeri optik aletlerde, kızılötesi ışınlarla çalışan spektroskoplarda prizma ve pencere imalatında, mikroskop amaçlı lenslerde kullanılırlar.

Lensler ve prizmalar, yüksek saflıkta (%58 TlI ve % 42 TlBr) yapay olarak büyütülen TlI ve TlBr karışık kristallerinden yapılır.

Talyum, kurşun bazlı alaşımlarının bir bileşenidir. %5 Sn, %15 Sb, %8 Tl ve %72 Pb'dan oluşan bir alaşım, en iyi kalay alaşımlarından daha iyi performans gösterir. %2 Tl'li bir gümüş alaşımı, performansta kurşunlu gümüş ve bakırdan oluşan alaşımlarından daha iyi performans gösteren, sürtünme önleyici korozyona dayanıklı bir alaşım olarak kullanılır.

2.6. Nadir Toprak Elementleri

Nadir Toprak Elementleri (NTE)-skandiyum, itriyum, lantan ve lantanitler (seryum, praseodimyum, neodimyum, prometyum, samaryum, evroppyum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbiyum, tülyum, iterbiyum) dahil olmak üzere 17 elementten oluşan, kimyasal özelliklerine ve doğada bir arada bulunmalarına göre alt gruplara ayrılan: itriyum (Y, La, Gd - Lu) ve seryum (Ce - Eu) grubu elementleridir.

Atom kütlelerine göre lantanitler 4f tabakasında elektron çifti olmayan hafif (Ce - Eu) ve 4f tabakasında elektron çiftine sahip ağır (Gd - Lu) elementler şeklinde ikiye ayrılır (Tablo 2.4).

Tablo 2.4. Nadir toprak elementlerin özellikleri [43].

Grubu		Sembolü	Atom numarası	Yoğunluğu g/cm ³	Ergime noktası, °C
Seryum Grubu, hafif NTE'ler					
Skandiyum	Scandium	Sc	21	3.0	1541
Lantanyum	Lanthanum	La	57	6.1	918
Seryum	Cerium	Ce	58	6.8	789
Praseodimiyum	Praseodymium	Pr	59	6.8	931
Neodimiyum	Neodymium	Nd	60	7.1	1021
Prometiyum	Promethium	Pm	61	7.3	1042
Samariyum	Samarium	Sm	62	7.5	1074
Europiyum	Europium	Eu	63	5.3	822
Gadolinium	Gadolinium	Gd	64	7.9	1313
Yitriyum Grubu, ağır NTE'ler					
Torbiyum	Terbium	Tb	65	8.2	1356
Disprosiyum	Dysprosium	Dy	66	8.5	1412
Holmiyum	Holmium	Ho	67	8.8	1474
Erbium	Erbium	Er	68	9.1	1529
Tulyum	Thulium	Tm	69	9.3	1545
Ytterbiyum	Ytterbium	Yb	70	6.9	819
Lutetiyum	Lutetium	Lu	71	9.8	1663
Yitriyum	Yttrium	Y	39	6.9	1522

2.6.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Lantanit ailesinden elementler gümüş beyaz metallerdir, ancak havada az ya da çok hızlı bir şekilde gri veya hafif sarı olurlar, oksitlerin, florürlerin indirgenmesi, susuz tuzların elektrolizi ve diğer yöntemlerle elde edilirler.

Atmosferik oksijene ve suya yüksek aktivite göstermeleri nedeniyle, lantan, seryum, praseodimiyum, neodimiyum ve evropyum parçaları parafin içinde saklanmaktadır.

NTE'lerinin geri kalanı zayıf şekilde oksitlenir (samaryum hariç).

Nadir toprak metallerinin hepsinin kimyasal aktivitesi aynı değildir. Skandiyumdan lantana, kimyasal aktivite artar ve lantan - lutesyum serisinde azalır.

En aktif metal lantandır, bunun nedeni elementlerin atom yarıçaplarının bir yandan da lantandan lutetiyuma, diğer yandan da lantandan skandiyuma azalmasıdır.

"Lantanit büzülmesinin" (sıkıştırma) etkisi, lantanitlerden (hafniyum, tantalum, tungsten, renyum, osmiyum, iridyum, platin) sonra gelen elementlerin atom yarıçaplarının 0,2-0,3 Å azaltmasına neden olur ve özellikleri, beşinci periyodun karşılık gelen elementlerinin özelliklerine çok benzer.

NTE'leri çoğunlukla +3 oksidasyon basamağına sahiptirler [42].

2.6.2. Kullanım Alanları

Radyo elektroniği, enstrüman yapımı, nükleer mühendislik, makine mühendisliği, kimya endüstrisi, metalurji vb. gibi gelişmekte olan teknolojinin çeşitli dallarında NTE'ler anahtar rol almaktadır.

Cam endüstrisinde La, Ce, Nd, Pr, oksitler ve diğer bileşikler şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu elemanlar camın yarı saydamlığını artırır.

NTE'ler, kızılötesi ışınları ileten ve ultraviyole ışınları emen, aside ve ısıya dayanıklı özel amaçlı camların bir parçasıdır.

NTE'ler ve bileşikleri kimya endüstrisinde, örneğin pigment, vernik ve boya üretiminde ve petrol endüstrisinde katalizör olarak büyük önem kazanmıştır.

NTE'ler bazı patlayıcıların, özel çeliklerin ve alaşımların üretiminde gaz emici olarak kullanılmaktadır.

NTE'lerinin (camların yanı sıra) tek kristal bileşikleri, optoelektronikte lazer ve diğer optik olarak aktif ve doğrusal olmayan elementler oluşturmak için kullanılır.

Fe-B ile Nd, Y, Sm, Er, Eu elementleri, muazzam güçte kalıcı mıknatıslar oluşturmak için rekor manyetik özelliklere sahip alaşımlar elde edilmektedir.

Katkı maddesi olarak kullanımı ürünün kalitesini yeterli kadar artırmaktadır. Cep telefonu devrelerinde, aynı zamanda ünitelerinde az miktarda olmakla sekiz adet NTE kullanılmaktadır [42-43].

2.7. İkili Sistemler (Binar)**2.7.1. LX Sistemi L=Ga, In, TI; X=S, Se, Te.****2.7.1.1. GaX X=S, Se, Te**

Ga-X X=S, Se, Te sistemleri ile ilgili bilgiler literatürde yer almaktadır. Ga-S sisteminde T-x diyagramında iki ara faz gerçekleştirilir, bunlar; altıgen katmanlı GaS ve monoklinik Ga₂S₃ dir [44-58].

2.7.1.2. InX X=S, Se, Te

In-S ikili sistemin T-x faz diyagramı ve sistemde oluşan fazlar ve özellikleri incelenmiştir. 3R γ -indiyum monoselenid yapı tipinin geliştirilmesi, yeni bir statik termal analiz yönteminin verilerine göre indiyum mono ve seskisülfidlerin faz dönüşümleri, In₂Se₃ yarıiletken kristalının optik özellikleri spektroskopik ellipsometriya yardımı ile 0 – 7 eV aralığında incelenmiştir. In₂Se₃ maddesinin temel yasak alanı 1.2 eV –a eşittir. Plazma efektleri ise 5.5 eV – 6.5 eV enerji aralığında kendini gösterir. Soğurulma maksimumu 4.6 eV’a uygun gelir.

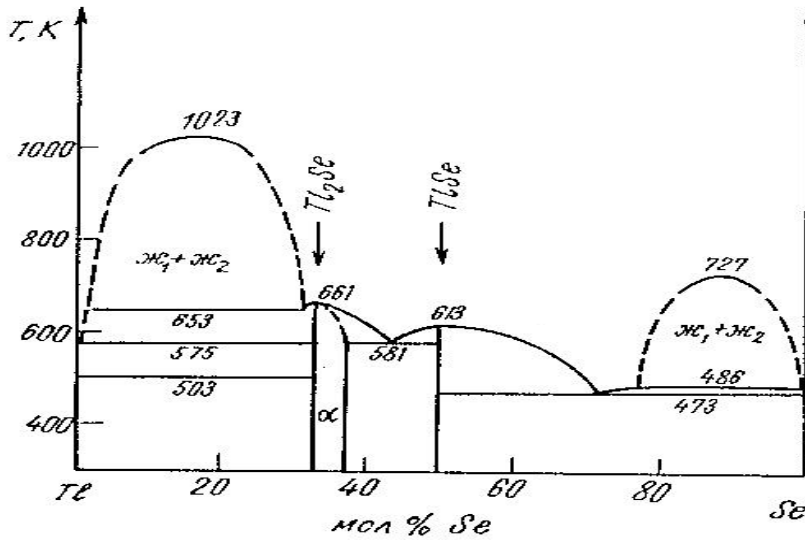
InSe₅'in katkıda bulunduğu orta çift kırılımlı kızılöteside heksagonal In₂Se₃ wurtzite-tipi kusurlu doğrusal olmayan optik malzeme araştırılmıştır.

GaSe ve InSe geçiş sonrası metal kalkojenit katmanların Raman spektroskopisi incelenmiştir. Metal kalkojenitler (InSe ve GaSe), katman sayısının (N) bir fonksiyonu olarak bant boşluklarının boyut ve tipinde güçlü bir değişiklik gösteren yeni bir katmanlı yarı iletken sınıfıdır [59-63].

2.7.1.3. TIX X=S, Se, Te

İkili talyum-selenyum TI-Se (Şekil 2.7 ve 2.8) ve talyum-tellür sistemlerinin TI-Te (Şekil 2.9) ve talyum-sülfür sisteminin faz diyagramlarının yapı incelemesi termal analiz ve termodinamik analizi defalarca araştırılmış ve sonuçlar literatürlerde

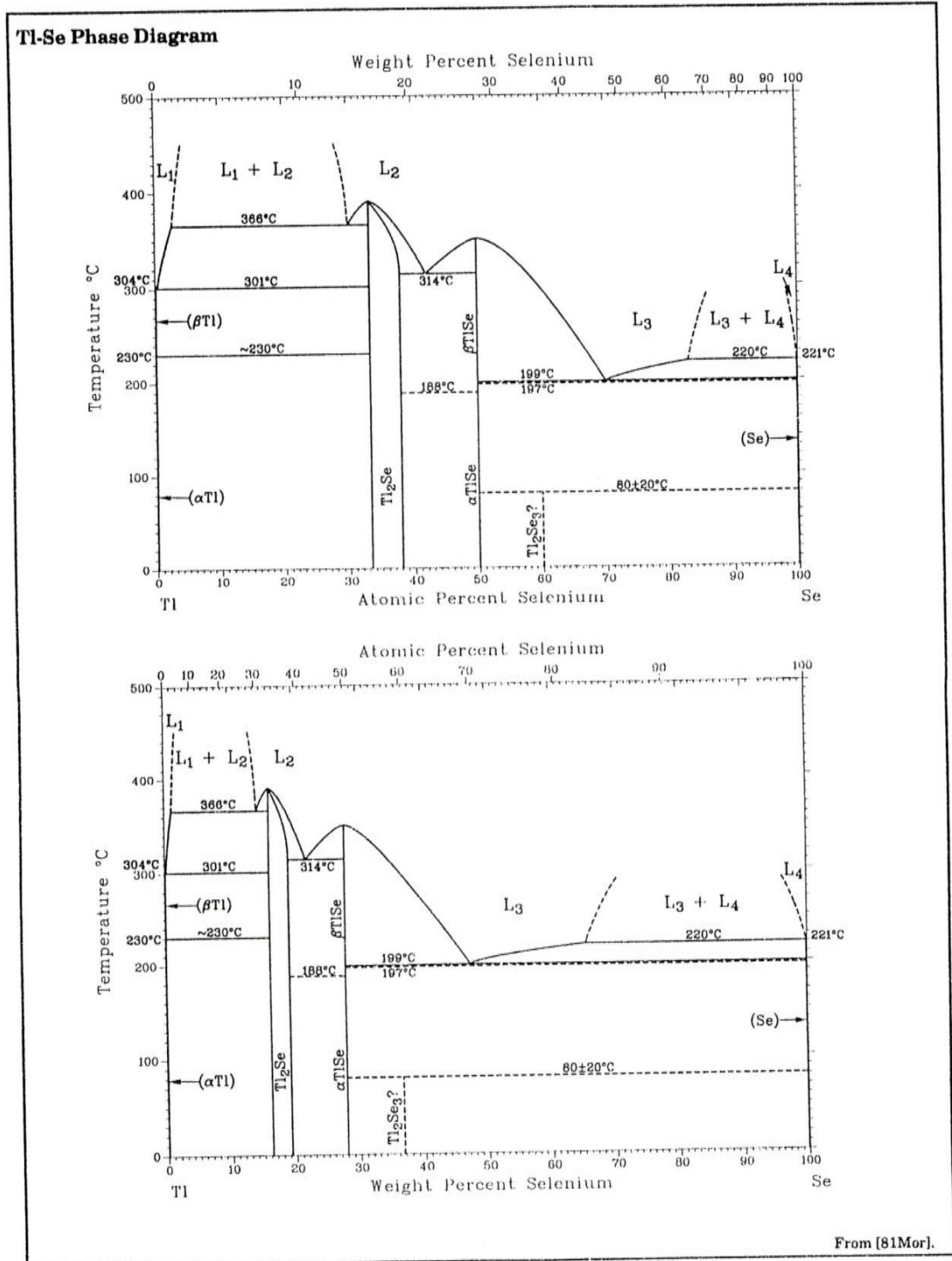
özetlenmiştir. 603K ve 663K’de kongruent eriyen iki stokiyometrik bileşiklerin TI_2Se ve TISe ’in varlığı rentgönografik ve elektrografik yöntemle de doğrulanmıştır [49, 64-76] ve TI_2Se_3 ’ün oda sıcaklığında dayanıklı olduğu saptanılmıştır [49, 71,72]. TI-Se kristal yapı verileri Tablo 2.5’de ve termodinamik özellikleri ise Tablo 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.7. TI-Se sisteminin faz diyagramı [64, 69].

Tablo 2.5. TI-Se kristal yapı verileri [17, 55].

Faz	% Se Bileşimi	Sembol	Uzay Grubu	Bericht Yapı İsmi	Prototip
(βTI)	0	cI2	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$	A2	W
(αTI)	0	hP2	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	A3	Mg
TI_2Se	33.3 – 38	tP32	$\text{P4}/\text{ncc}$		
βTISe	50	tI16	$\text{I4}/\text{mcm}$	B37	TISe
αTISe	50				
TI_2Se_3	60	hP4	$\text{P6}_3\text{mc}$	B4	ZnS (wurtzite)
(Se)	100	hP3	P3_121	A8	ΓSe



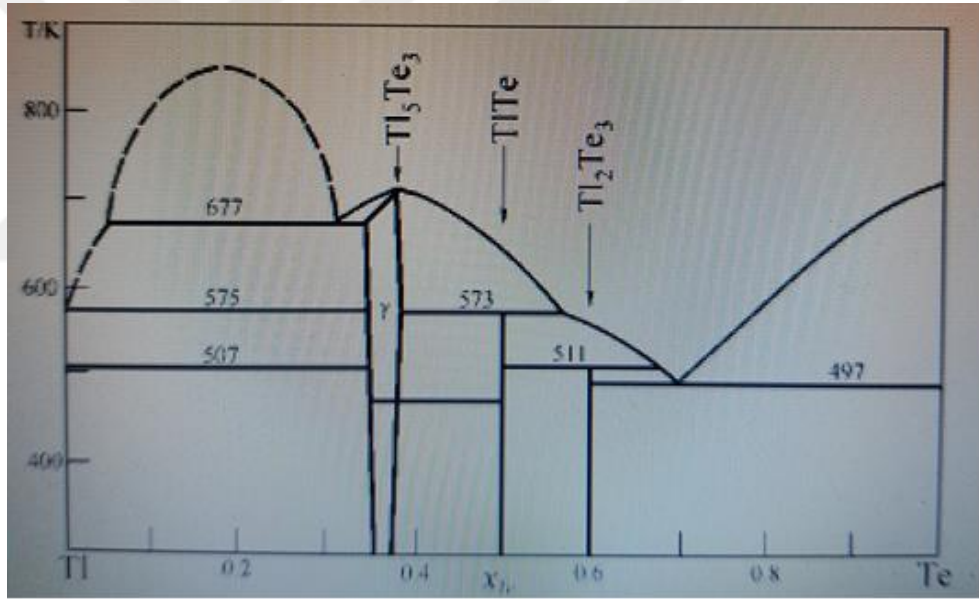
Şekil 2.8. Tl-Se sisteminin faz diyagramı [55].

Tablo 2.6. TlSe bileşiğinin termodinamik özellikleri [12].

Kimyasal Formülü	Özellikleri	Özelliklerinin Verileri	Kaynaklar
TlSe	$T_{er.}, K$	603	[77]
	$\rho, \text{ohm}\cdot\text{cm}$	2-200	"
	$E_g, (300K), \text{eV}$	0.67	"
	Akım taşıyıcının konsantrasyonu, cm^{-3}	10^{13}	"
	Isı elektro motor kuvveti sabiti, mkv/grad	400	"
	İletkenlik tipi	P	"
	$C_{p298,15}, J/(\text{mol}\cdot K)$	49.98	"
	$S^{\circ}_{298,15}, J/(\text{mol}\cdot K)$	102.7	"
	$\Delta H^{\circ}_{298,15}, J/(\text{mol}\cdot K)$	11.95	"
	$\theta_D, K (T=0^{\circ}K)$	94 ± 1	"
	$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ KJ/mol}$	60.97 ± 0.53	"
	$\Delta G^{\circ}_{298} \text{ KJ/mol}$	60.12 ± 0.1	"
	$S^{\circ}_{298}, J/(\text{mol}\cdot K)$	2.85 ± 1.4	"
Tl ₂ Se	$T_{er., \text{ink.}}, K$	623	[77]
	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	"
	$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ kJ/mol}$	92.56 ± 1.13	"

Tl ₅ Se ₃	ΔG°_{298} kJ/mol	95.4±0.25	"
	S°_{298} J/(mol.K)	9.53±3.0	"
	Örgü sabiti türü	tetragon.	[78]
	a, nm	0.854	"
	c, nm	1.238	"
	uzay grubu	C _{4h} ³ -P4/n	"

Kongruent eriyen Tl₅Te₃ iki modifikasyonu bulunmuştur [79-81].
17 yeni talyum kalkojenit termoelektrik malzemeleri elde edilmiştir [82].



Şekil 2.9. Tl-Te sisteminin faz diyagramı [73].

Tl-Te binar bileşiklerin, Tl₂Te, Tl₅Te₃, TlTe ve Tl₂Te₃'ün termoelektrik özellikleri incelenmiştir [83].

Tl₅Te₃ ikili bileşiğinin kristallografik parametreleri incelenmiştir. Boşluk grubu I4/mcm, Z=4, Cr₅B₃ yapı türünde tetragonal olarak kristalleşir [75, 84-92].

Ditalyum tellürün (Tl₂Te) kristal yapısı X-ışını kırınımı ile belirlenmiş ve yapının analizi, bu bileşiğin yeni bir kristal yapı tipinin bilinen ilk temsilcisi olduğunu göstermiştir. Tl₅Te₃ fazı ile yapısal ilişkisi tartışılmaktadır [93]

2.7.2. LnX Sistemi Ln= NTE; X=S, Se, Te

NTE'ler, çeşitli kristal tiplerine ait olan çok sayıda ikili sülfür, selenür ve tellür oluşturur.

LaTe₃ ve HoTe₃'ün tek kristalleri, çözelti-eriyik kristalleştirme yöntemiyle elde edilmiş ve yapısal veriler belirlenmiştir. Bu bileşiklerin, Van der Waals etkileşimleri ile birbirine bağlanan kovalent olarak bağlı katmanların varlığı ile karakterize edilen bir yapıya sahip olduğu ve katmanlar arasında ~ 3.65 Å mesafe olduğu belirlenmiştir [94].

Evropyum kalkojenitlerin EuX (X=O, S, Se ve Te) manyetik ve optik iletkenliği incelenmiştir [95-115].

Lantanyum tellürit (LaTe) ince filmlerin spreylendirilmesi, karakterizasyonları yapılmıştır. Yine spreylendirme ile lantan sülfür ince filmler üzerinde biriktirme ve tavlama etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda lantanyum tellürit ince filmin kimyasal sentezi ve süper kapasitif özellikleri araştırılmıştır [116-122].

Metal organik kimyasal buhar biriktirmesinden La₂S₃ ve süper kapasitör uygulaması için kimyasal olarak hazırlanmış nanoküp La₂Se₃ ince filmler elde edilmiştir [121-123].

Alfa-Sm₂S₃ kimyasal sentezi ve anotelleri: dejenere yarı iletkenin yapısı ve optik özellikleri incelenmiştir [124-126].

Praseodimyum tellurit PrTe termoelektrik özellikler ölçülmüştür ve Pr_{2.74}Te₄ ile 1.200 K'de 1.7'lik bir ZT elde edilmiştir, La_{3-x}Te₄ ile karşılaştırıldığında pik ZT'deki %50'lik iyileşme sağlanmıştır. Bu da Seebeck katsayısı ve daha düşük termal iletkenlikten kaynaklanmıştır [127-128].

Geçiş metali kalkojenitler, güçlü hafif madde etkileşimleri ve uygun bant aralığı nedeniyle güneş pili üretimi alanında büyük potansiyel göstermiştir. Burada, kimyasal buhar taşınımıyla büyütülen NbSe₂ kristalleri, optoelektronik uygulamaları için kullanılır. NbSe₂ kristalleri, fotoelektrokimyasal sistemler (FKS) güneş pilinin çalışma elektrotunun imalatı için kullanılır [129].

Bu malzemedeki zincir içi ve zincirler arası etkileşimlerin doğasını araştırmak için monomerik NbSe^{66-} , dimerik $\text{Nb}_2\text{Se}^{99-}$ ve NbSe_3 zincirlerinden oluşan varsayımsal ve gerçek bir, iki ve üç boyutlu yapıların elektronik yapıları incelenmiştir [130-136].

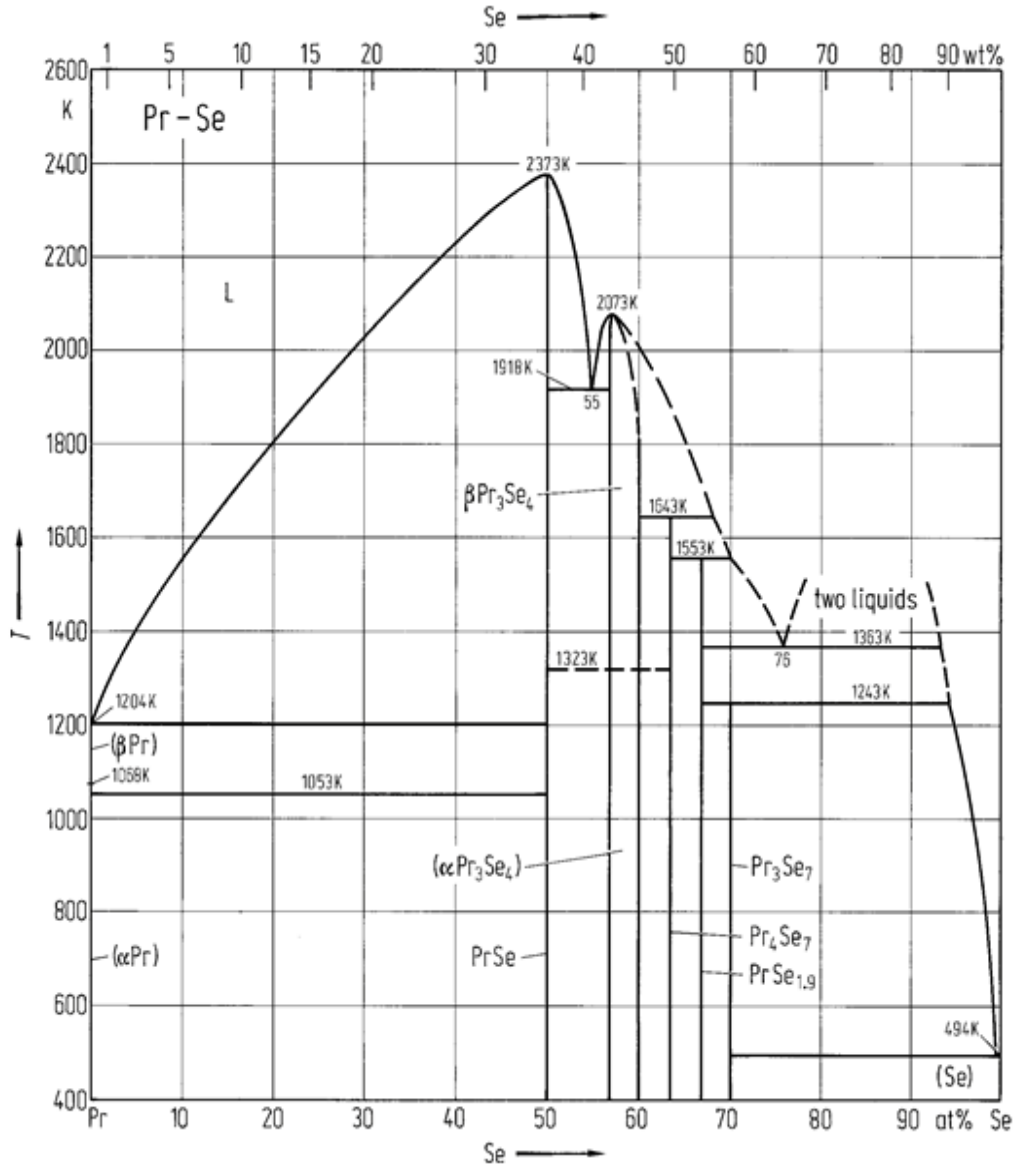
NTE'lerin L_2Se_3 selenürleri ile EuSe europium selenid arasında oluşan sistemler incelenmiştir [137].

NTE'lerin (Pr, Nd, Sm, Y, Er ve Yb) selenyum ile $\text{Ln: Se} = 1: 2, 2: 3, 3: 4$ ve $1: 1$ 'de politermal (293-1270 K) altında etkileşimi ve izotermal (770 ve 1170 K) ısıtım işlem koşulları, diferansiyel termal ve X-ışını kırınımı yöntemi ile incelenmiştir [138-141].

Üç Europium kalkojenitin (EuX ; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$) yüksek basınç kaynaklı yapısal faz geçişi ve elastik özellikleri, iki cisim potansiyeli yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Bu şekilde elde edilen EuS , EuSe ve EuTe 'nin hesaplanan sıkıştırma eğrileri, yakın zamanda ölçülen üç gövde potansiyel verisi ile karşılaştırılmıştır [142-144].

2.7.2.1. Pr-Se Sistemi

Praseodimyum'un bütün selenitleri hakkında bilgiler literatürde [144-161] verilmiştir ve (Şekil 2.10.) gösterilmiştir.

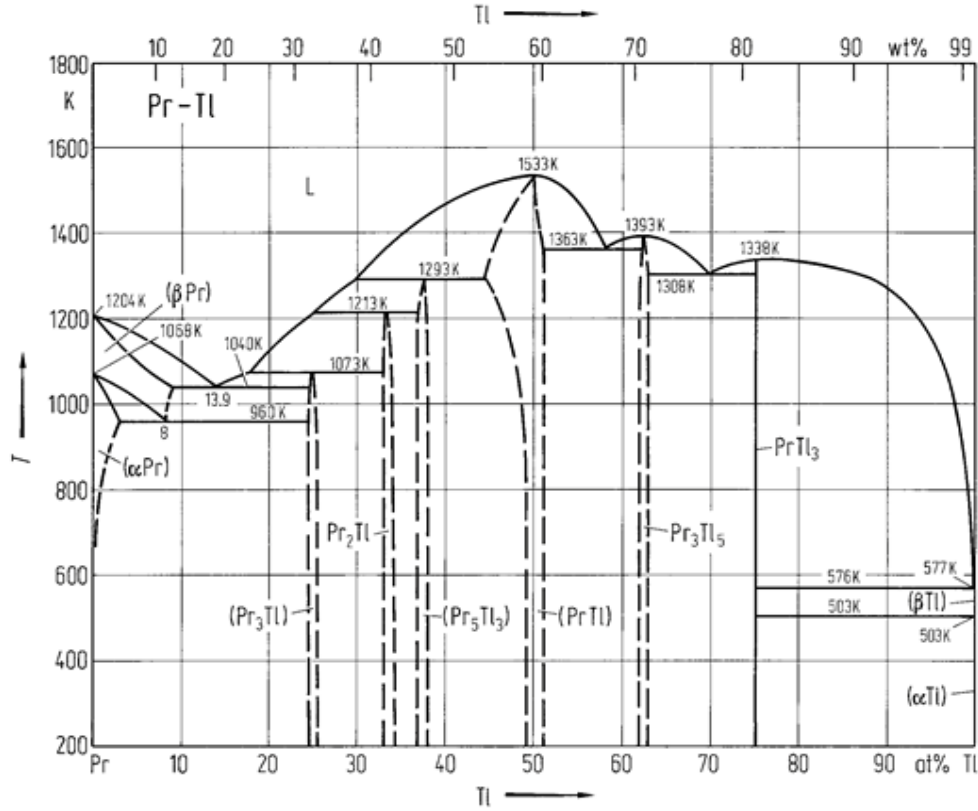


Şekil 2.10. Pr-Se sisteminin faz diyagramı [17, 158].

2.7.2.2. Pr-Tl Sistemi

Pr-Tl sisteminin faz diyagramı literatürde Tl % 0 - 100 aralığında ve 800°C - 1200°C aralığında, Tl % 0 - 15 ve 600°C - 1000°C aralığında, 0°C - 1400°C aralığında çalışılmıştır ve elde edilen bu diyagram bazı el kitaplarında bulunmaktadır (Şekil 2.11).

PrTi₃ faz diyagramı ile ilgili çalışmalarda yapılmıştır [17,155-157].



Şekil 2.11. Pr-Ti sisteminin faz diyagramı [55].

2.8. Ln-In-X Ln= NTE; (X=S, Se, Te) Üçlü Sistemler

Ln-In-X Ln= NTE; (X=S, Se, Te) türündeki bileşiklerin sentezi, faz dengesi ve kristal özellikleri de incelenmiştir [162-163].

Ln₃In₅S₁₂ Ln= La - Lu bileşikleri fizikokimyasal analiz ve elektriksel ölçümlerle karakterize edilmiştir. Çalışılan tüm bileşikler monoklinik simetride kristalleşir ve izoyapıdadırlar. La₃In₅S₁₂–Lu₃In₅S₁₂ serisinde, kafes parametreleri a = 11.36–10.74 Å, b = 21.49–20.94 Å, c = 4.06–3.72 Å ve β = 98.8°–98.4° aralığında değişir [164].

2.9. Ln-TI-X Ln= NTE; (X=S, Se, Te) Üçlü Sistemler

Ln-TI-X (X=S, Se, Te) türündeki bileşiklerin sentezi, faz dengesi ve kristal özellikleri de incelenmiştir [12, 158, 165-177].

Tl₉RETe₆ (RE = Ce, Sm, Gd) üçlü bileşiklerin sentezleri, kristal yapı ve manyetik özellikler araştırılmıştır [178].

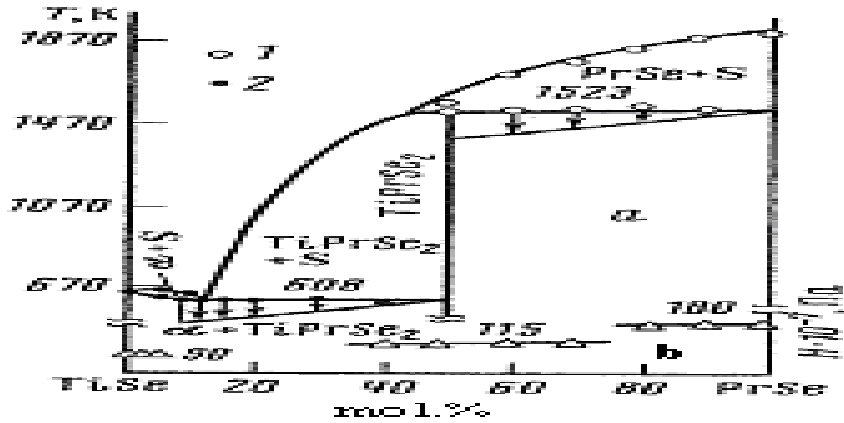
Tl₄NdTe₃ üçlü bileşiklerin sentezleri ve faz oluşumu araştırılmıştır [179].

2.9.1. PrX-TI-X X=S, Se Te Sistemleri**2.9.1.1. PrSe-TISe Sistemi**

PrSe-TISe sistemi Pr-TI-Se üçlü sisteminin ikiliye özdeş kesiği olup 1523K'de inkongruent eriyerek TlPrSe₂ bileşiğini oluşturmaktadır. Ötektik nokta % 5 mol PrSe'e ve 600K'e denk gelmektedir.



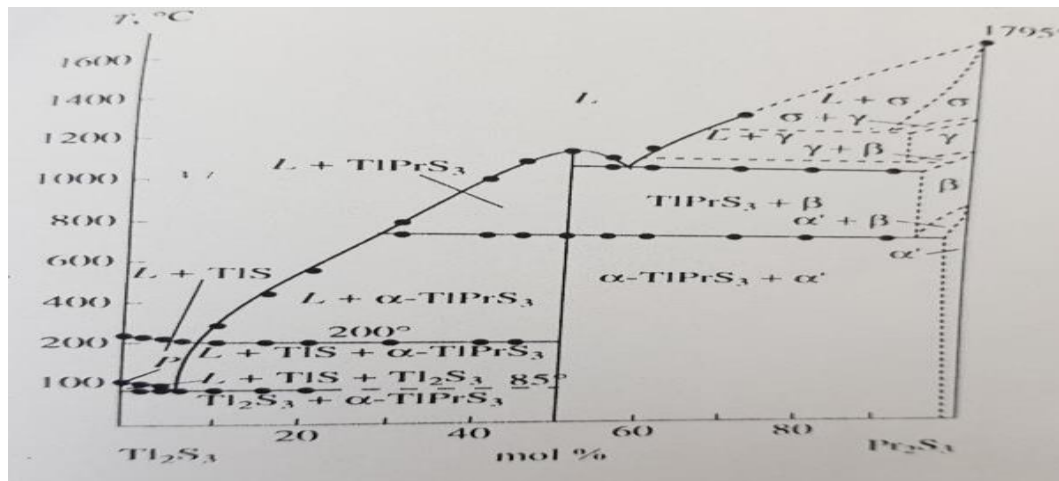
Mikroyapı analizi göstermiştir ki TISe bir (α)'ya dayanan homojen alan dışında sistemin eriyikleri iki fazlıdır. % 5 mol PrSe ötektik yapıya sahiptir (Şekil 2.12). Ötektik izleri % 50 mol PrSe'e kadar devam ettiği gözlenmiştir [180].



Şekil 2.12. PrSe-TlSe sisteminin faz diyagramı [180].

2.9.1.2. Pr₂S₃-Tl₂S₃ Sistemi

Pr₂S₃-Tl₂S₃ sistemi, Diferansiyel Termal Analiz (DTA), X-ışını Kırınımı Yöntemi (XRD), mikro yapı incelemesi, yoğunluk ve mikrosertlik ölçümleri araştırılmış ve diyagramı çizilmiştir (Şekil 2.13). Bu sistemde yeni bir üçlü bileşik, TlPrS₃ bulunmuştur. 1150°C'de uyumlu olarak erir ve birim hücre parametreleri $a = 7,52 \text{ \AA}$ ve $Z = 4$ ile kübik sistemde kristalleşirler. Yoğunluğu piknometrik yöntemle $\rho_{\text{pycn}} = 6,57 \text{ g/cm}^3$ (ρ hesap = $6,89 \text{ g/cm}^3$) olarak ölçülmüştür [181].



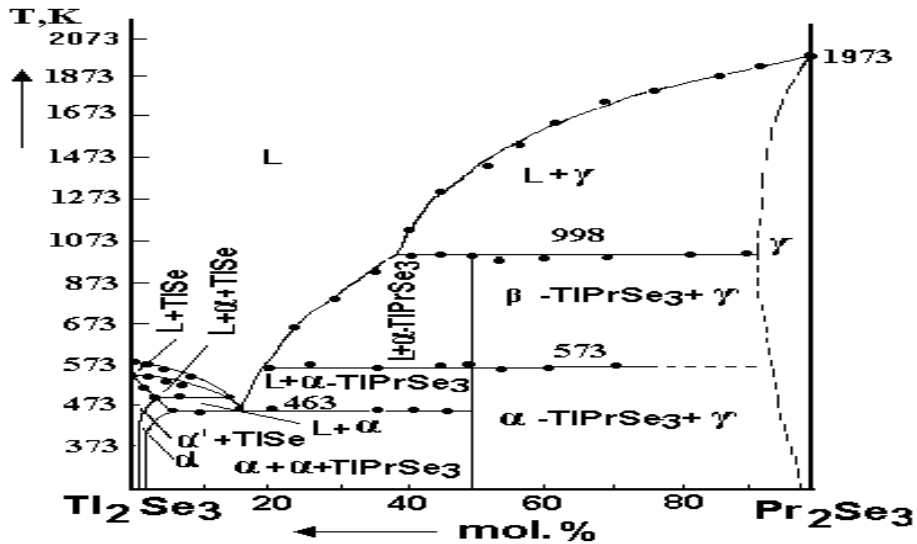
Şekil 2.13. Pr₂S₃-Tl₂S₃ sisteminin faz diyagramı [181].

2.9.1.3. Pr_2Se_3 - Tl_2Se_3 Sistemi

Pr_2Se_3 - Tl_2Se_3 faz diyagramı fiziksel kimyasal analizin kompleks metodu ile oluşturulmuştur. Bu sistem ikiliye özdeş olmayıp $998\pm 5\text{K}$ 'de inkongruent eriyen yeni bir üçlü bileşik (TlPrSe_3) tespit edilmiştir. Bu bileşiğin iki α - ve β - modifikasyonu olduğu α modifikasyonundan β 'ya geçişin $573\pm 5\text{K}$ sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir. Sistemin Tl_2Se_3 'le zengin olan alanında $\sim 513\pm 5\text{K}$ sıcaklıkta ise ayrışma olduğu gözlenmiştir.



Tl_2Se_3 ve Pr_2Se_3 $463\pm 5\text{K}$ sıcaklıkta ötektikliğin olduğu ve % 15 mol Pr_2Se_3 yapısında olduğu görülmüştür. Düşük solidus hattında % 4-50 mol Pr_2Se_3 konsantrasyon aralığında Tl_2Se_3 içeren α' -katı çözelti ve α - TlPrSe_3 katı çözeltisi vardır. α - TlPrSe_3 - Pr_2Se_3 alaşımların yapısı (% 50-100 mol Pr_2Se_3) α - TlPrSe_3 ve γ iki fazlı yapısı Şekil 2.14'da gösterilmiştir [182].



Şekil 2.14. Pr_2Se_3 - Tl_2Se_3 sisteminin faz diyagramı [182].

2.9.1.4. Pr₂Te₃ -Ti₂Te₃ Sistemi

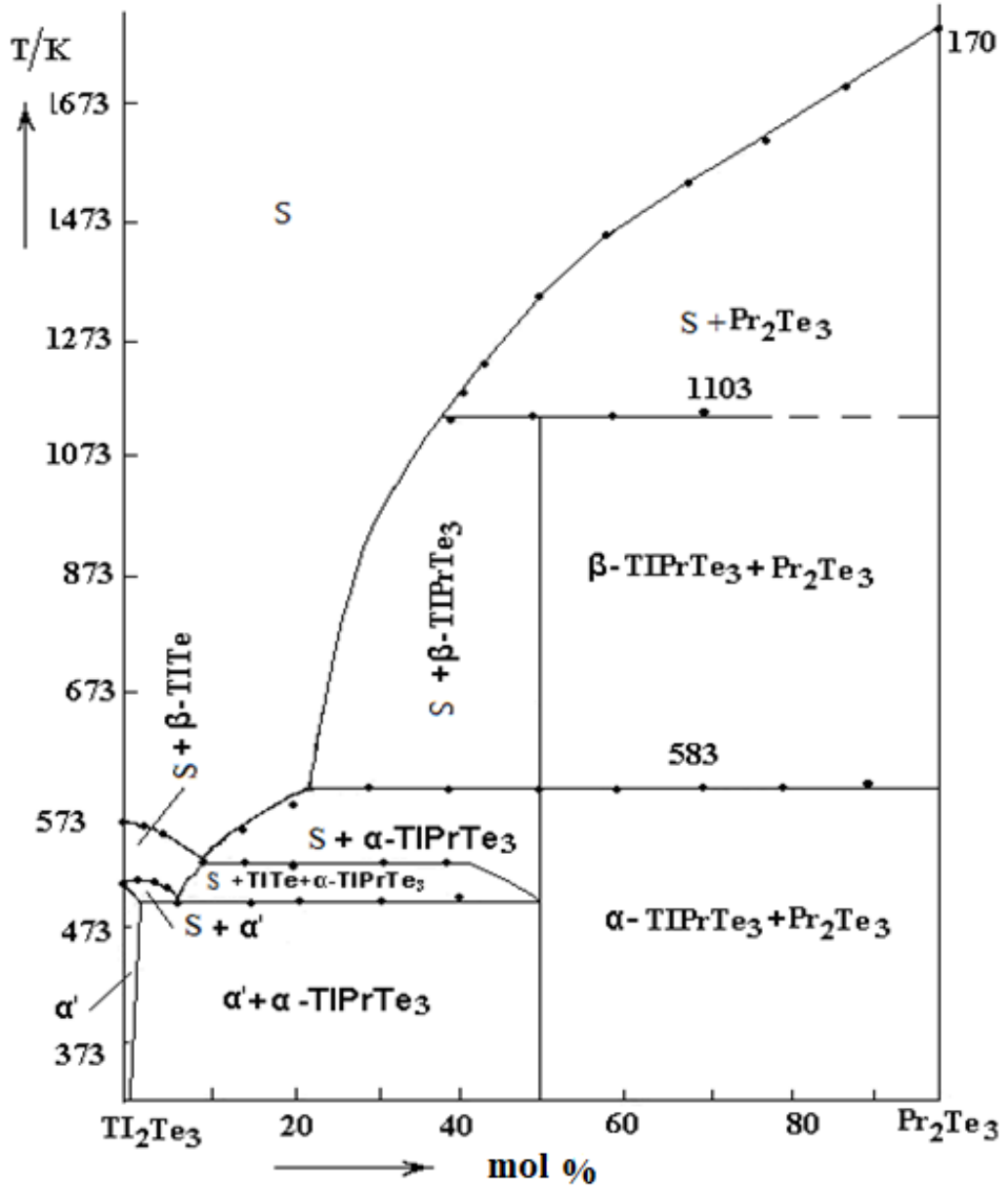
Ti₂Te₃ - Pr₂Te₃ sisteminde TiPrTe₃ yapılı bir bileşik 1103K'de inkongruent olarak erir. Sistemin 583K'de ısıtma etkileri tüm alaşımlarda gözlenmiştir. Bu endotermik sıcaklık etkilerinin faz geçiş sıcaklıklarına uygun gelmesi ise XRD ve DTA sonucunda belirlenmiştir.



Pr₂Te₃ % 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 + TITe oluşmuştur.



Bu nedenle Ti₂Te₃-Pr₂Te₃ sistemi kısmen ikiliye özdeş olmadığı tespit edilmiştir. TiPrTe₃ bileşiğinin varlığı mikroyapısal, DTA ve XRD sonuçları ile doğrulanmıştır. TiPrTe₃ bileşiği 820°C'de 300 saat süre ile tavlanmıştır. Düzlemler arası mesafelerin maksimum kırınım şiddetleri deneysel olarak hesaplandığında TiPrTe₃ ve ara bileşiklerin alaşımlarının maksimum kırınım şiddeti, temel bileşenleri olan Ti₂Te₃ ve Pr₂Te₃ bileşiklerinin maksimum kırınım şiddetinden farklılık göstermiştir. Sertliği tayin ederken üç sıra değer elde edilmiştir: Ti₂Te₃ temelinde α-katı çözelti ile, TiPrTe₃ ve Pr₂Te₃ temelinde katı çözelti ile karakterize olmuştur. Görüldüğü gibi Ti₂Te₃ - Pr₂Te₃ sisteminde (Şekil 2.15) likidus dört eğriden oluşmuştur. Önce α-fazı sonra Ti₂Te₃, TITe, TiPrTe₃ ve Pr₂Te₃'e dayalı katı çözelti ayrılmıştır. Sistemde ~ % 1,5 mol Ti₂Te₃ katı çözeltisi, Pr₂Te₃ % 1,5-50 mol konsantrasyon aralığında solidus hattından aşağıda α'+ α-TiPrTe₃ içeren iki fazlı eriyik, Pr₂Te₃ % 50-100 mol alanında ise α-TiPrTe₃+ Pr₂Te₃ eriyiği oluşmuştur. Peritektik dönüşümün 498K'de bittiği ve yapısının % 5 mol Pr₂Te₃ ile aynı olduğu tespit edilmiştir [183].



Şekil 2.15. Pr_2Te_3 - Tl_2Te_3 sisteminin faz diyagramı [183].

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

*Talyum: 50 gr Tl-000 markalı, %99,99 granüler (petrol içerisinde)

*Selenyum: 250 gr %99, 998 pellets (25°C’de gri renkli, katı)

* Paseodim: 100 gr Pr -% 99,97

* Toluen: Yoğunluk ölçümünde piknometre içine eklenir.

* Hidroklorik asit: Maddelerin öğütülme işlemi bitdikten sonra agat havan yapışan maddelerden asitte çözülerek temizleme yapılır.

* Sülfürik asit (H_2SO_4): Yıkama çözeltisi hazırlamak için potasyum bikromat $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi üzerine derişik asit H_2SO_4 yavaş yavaş damlatılarak hazırlanır.

* Potasyum bikromat: Kuvars tüplere yapışan ve istenmeyen maddeleri temizlemekte kullanılır.

İç çapı 10 mm, dış çapı 1 mm olan 120 cm’lik kuvars tüpler hazırlandı, içerisi krom karışığı ve saf su ile yıkanıp kurutularak 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 termoçift, sentez için hazır hale getirilen kuvars tüpler, Protherm PTF 12/105/450 model dikey tüp fırın içerisine tüp tutucular ile konularak belli sıcaklık ve sürelerde karıştırılıp alt üst ederek ve sallayarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Amaca uygun olarak dikey tüp fırın yatay olarakda kullanılmıştır (Şekil 3.2 ve 3.3).



Şekil 3.1. Fırının dikey durumu.



Şekil 3.2. Fırının yatay durumu.



Şekil 3.3. Sentez fırının çalışır durumu.



Şekil 3.4. Kuvars tüp içerisinde vakum yaratmak için vakum sistemi ve kuvars tüp kapatma düzeneği.

Kuvars tüp içerisinde vakum yaratmak için vakum sistemi ve oksî-gaz kaynaklı kuvars tüp kapatma düzeneği ve kaynak masası kullanıldı (Şekil 3.4)

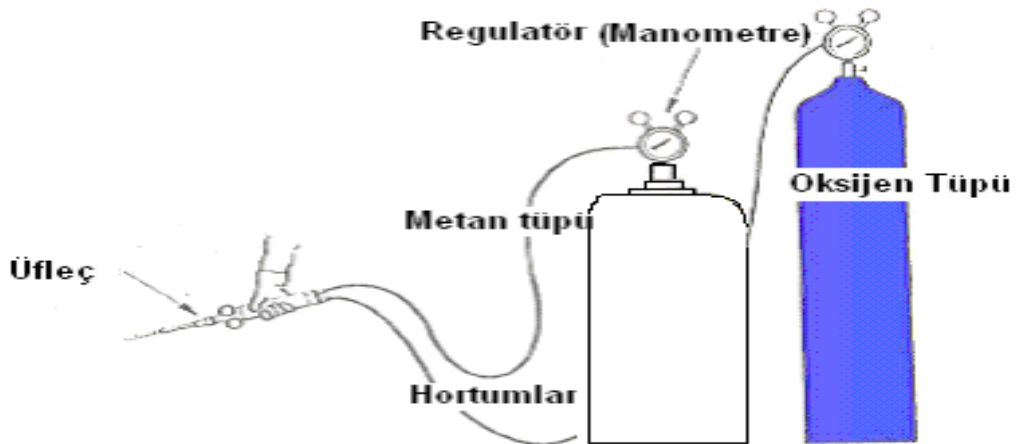
- > Vakum kül fırını-(NÜVE),
- > Etüv-Nüve FN 500 cihazı,
- > Saf su cihazı,
- > FUSİON marka FFMP-15T model pres makinesi,
- > Terazî-Shimadzu Ax200 marka cihaz,
- > Tezgâh mengenesi
- > Metal kesmek için demir kesen testere

3.2. Oksi-Gaz Kaynağı

Oksijenin metal gibi yanıcı gazlarla oluşturduğu karışımın üfleçten geçerek yanmasıyla meydana gelen alevi kuvars tüpün işlenmesi için yapılan kaynak türüdür.

3.2.1. Oksijen Tüpleri

Oksijen renksiz, kokusuz gazdır. Kendisi yanmaz, fakat yanma olayına yardım eder. Sıvı hâlinde mavimsi renklidir, -183°C 'de sıcaklıkta buharlaşır. Basınç altında gaz hâlinde sıkıştırılabilir. Tüpler mavi renkli, çelikten yapılmış kapalı kaplardır, oksijenin depolanmasını sağlar (Şekil 3.5). Gaz halinde basınç altında 1L hacme 150 L gaz sıkıştırılabilir [184].



Şekil 3.5. Metan ve Oksijen tüpü

3.2.2. Basınç Düşürücüler

Tüplere takılan basınç düşürücülerin gazın açılmasında, iş bitiminde ise gazın kapatılmasında belli rolü vardır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Basınç Regülatörü.

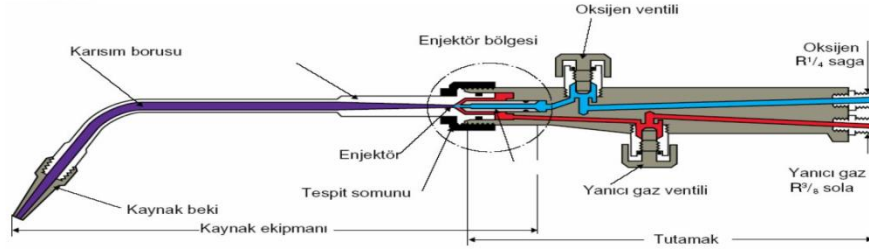
3.2.3. Tüp ile Çalışma Hazırlığı

Tüp vanası, basınç düşürücü ve üfleç vanası sırası ile yavaş yavaş açılır (Şekil 3.7). Basınç düşürücünün vidası dikkatli şekilde sıkılır, manometre dikkat edilerek, istenilen basınca kadar ayarlama vidası çevrilir [184].

3.2.3.1. Kapatma

Çalışma bittikten sonra tüp vanası kapatılarak, manometrelerin göstergesi düşünceye kadar üfleçin vanası açık bırakılır. Zarın üzerindeki basınç yayı yok olana kadar ayar vidası açık bırakılır. Basınç düşürücü ve üfleç vanaları kapatılır [184].

3.2.4. Kaynak Üfleci



Şekil 3.7. Üfleç [184].

3.2.4.1. Gaz Sızdırmazlık Testi

Çalışmalar zamanı üfleçlerde gaz kaçaklarına rastlanılır.

Üfleç parçalarının temizleme sırasında sökülen parçalarının tam olarak yerlerine oturtulmaması, vidaların gevşemesinden dolayı patlamalara sebep olabilecek gaz kaçaklarına neden olabileceği için sürekli kontrol edilmelidir.

Üfleçte gaz olmadığı halde manometrenin ibresinde yükselme ve düşme varsa, bu gaz kaçağı olduğunu gösterir.

Sabun köpüğünü fırça ile bağlantı yerine sürerek gaz kaçağını tespit etmek mümkündür, eğer sabun köpüğü büyüyorsa bu kaçak olduğunu gösterir.

Gaz kaçağı hiçbir zaman alevle kontrol edilmez [184].

3.2.5. Kaynak Gözlüğü

Işık gözde tahribat yaratır, kişiler bu konuda dikkatli olarak kaynak gözlüğü kullanmalıdırlar. Çeşitli kaynak gözlükleri bulunmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Kaynak Gözlüğü

3.2.6. Hortumlar

Gözeneksiz üretilen hortumlar; metan ve oksijen gazının üfleçlere geçmesini sağlarlar.

Mavi renkli oksijen hortumlarının ölçüleri; iç çapı 6,3 mm, dış çapları ise 16 mm dir (Şekil 3.9).

Renkleri farklı olan metan hortumlarının ölçüleri: iç çapı 8 mm, dış çapı ise 16 mm dir [184].



Şekil 3.9. Oksijen Hortumu

3.3. Malzeme Hazırlama Tekniği

Sağlık açısından bu kimyasal maddeler ile çalışmaların tüm aşamalarında çok dikkatli olunmalıdır.

Bu üretilen kimyasal maddelerin göstereceği özellikler; sıcaklığa, hazırlama metoduna, termal işlem süresine, kullanılan maddelerin türüne bağlıdır.

Kaliteli malzeme hazırlamak için iyi derecede sıcaklık ayarlanmalı, zamanın çok iyi derecede kontrol edilmesi gerekir.

Kuvars tüpün patlamaması için maddelerin basıncının, termal işleme tutulduğu ortamdaki maddelerin tanecik boyutunun, katkı maddelerin özelliklerinin çok iyi derecede bilinmesi ve maddelerin kuvars tüpe konulduğunda ne derecede tepkime verip vermeyeceğine dikkat etmek önemlidir.

Malzeme hazırlama metodu ve tekniği malzemelerin kalitesi açısından önemlidir. Alaşımları sentezleme metodu katı hal yöntemidir. Bu yöntem malzemelerin homojen olarak karışmasını, fırınlarda numunelerin ısısal işlemlerinin yapılmasını içermektedir.

İrili ufaklı kuru halde olan numuneler aynı boyutta olması için öğütme işlemi mekanik gerçekleştirilir, agat havan yardımı ile toz haline getirilir, bu işlemden sonra homojen karışım elde edilir.

Sinterleme işlemi gerçekleştirmek ve öğütülen tozlara şekil vermek için 6 ile 10 ton basınç presleme uygulanarak numuneler tablet şekline getirilir.

Son basamak geçiş sıcaklığını artırmak ve örgü kusurlarını kaldırmak için vakum ortamında belli sıcaklıkta preslenen tabletler tavlama işlemidir. Bu işlem alaşımın öngörülen sıcaklığının yükseltilmesini ve tavlama tamamlandıktan sonra alaşımın sıcaklığının oda sıcaklığına kadar yavaşça soğutulmasını kapsamaktadır. Alaşımın öğütülmesi, aynı zamanda sinterleme işlemi, alaşımın cinsine göre farklılık göstermektedir.

3.3.1. Malzeme Sentezi

Elementlerden sentez yapmak için ilk önce başlangıç bileşenlerin konsantrasyonları (90 mol. % x TIPrSe_2 - 10 mol % x TIPr_2Se_4) belirlenmiştir. Sonra praseodim, metal kesen testere ve mengene yardımı ile toz haline getirilmiştir (Şekil 3.10.). İşlem sırasında testerenin dişlerinden Praseodimyum'a karışan demir metal parçacıklar mıknatısla temizlenmiştir. Tartım işlemleri hassas terazi yardımıyla yapılmıştır.

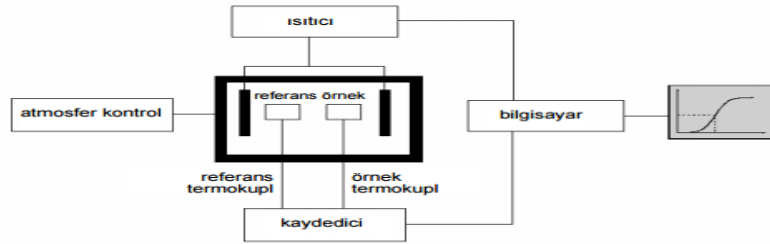


Şekil 3.10. Metal kesen testere ve mengene

Katı hal reaksiyonu için, hazırlanan karışımlar bir ucu kapatılmış kuvars boru içerisine öncelikle ayrı kuvars tüpler içerisinde hazırlanmış Pr ve Se alınmıştır. Sonra 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 13 numune hazırlanmıştır. Reaksiyon için hazır hale getirilen kuvars tüpler, dikey ve yatay tüp fırını içerisine tüp tutucular yardımı ile konularak belli sıcaklık ve sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

3.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu analiz yönteminde, örnek ve referans maddeler aynı termal ısıya tabii tutulurlar. Her iki numunenin sıcaklığı oda sıcaklığına getirilerek oluşan sıcaklık farkından dolayı DTA eğrisi çizilir. Endotermik (ısı alan) ve ekzotermik (ısı veren) alanlar farklı amaçlarla incelenilir. Bu diyagramlar sonucu malzemelerin erime, dekompozisyon ve bozunma sıcaklıkları, kimyasal ve faz değişimler, camsı geçiş sıcaklıklarının ve kristalleşme oranlarının tespiti ile ilgili veri toplamak mümkündür. Şematik olarak DTA cihazının gösterilmesi (Şekil 3.11.)’de verilmiştir.



Şekil 3.11. DTA cihazının şematik gösterimi.

Sıcaklık değişimini ölçen bilgisayar kontrollü cihazla sıcaklığı 1500°C'ye artırmak mümkündür. Sıcaklık artışıyla maddelerin bünyelerinde tepkimelerin hangi sıcaklıklarda oluştuğunu, tepkime cinsi, şiddeti, genel olarak maddelerin termal davranışları incelenerek belirlenmektedir. Termogramdaki pik alanı (A), reaksiyon ısısı ve ele alınan madde miktarıyla doğru orantılı olmaktadır. Orantı katsayısı, ısıtma hızı, fırının başlangıç sıcaklığı, numunenin tanecik boyutu parametrelerinden etkilenir. Bu parametreler (3.1) denklemi ile düzenlenmiştir [17].

$$A = m\Delta H / gk \quad (3.1)$$

Burada g sabiti numunenin geometrisini, k ısısal iletkenliği belirten bir sabittir, m numune bileşenin mol sayısıdır. Bu sabitlerin deneysel olarak değerleri bulunur, çevirme faktörü olarak 'k' ile gösterilir. Bundan dolayı denklem (3.2) şeklinde olur.

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

Pik alanı ve kütle arasında denklemden görüldüğü gibi doğru orantı olduğundan kütlesi bilinen numunenin pik alanı, aynı koşullarda kütlesi bilinmeyen numune ile karşılaştırılır;

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

Fırın içinde numune ve referans maddeler, ayrı ayrı platinden yapılmış kaplarda birbirlerine yakın olacak şekilde yerleştirilmektedir. Numune kaplarına yerleştirilmiş bir voltmetreye bağlanmış iki termoçift ile sıcaklıklar ölçülür.

Termoçiftlerden biri alüminyum oksit gibi referans maddenin, ikincisi ise örnek numune içine konulmaktadır. Eğer numunede sıcaklık arttığında bir faz geçişi gözlenirse, voltmetrede bir kısa sapma (gizli ısı) gerçekleşmektedir. Yöntemin uygulamalarından en önemlisi faz diyagramlarının kurulması ve faz geçişlerinin incelenmesidir [17].

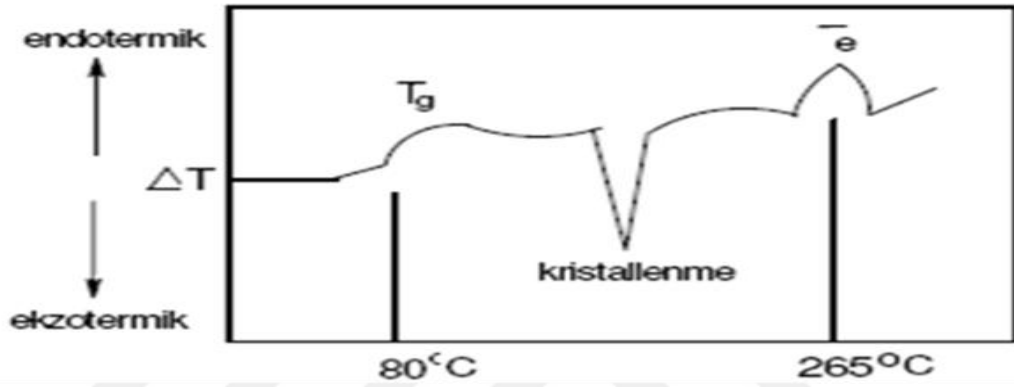
(Şekil 3.12.)’de fırından, iki termoçiftten, numune kaplarından, metalik bloktan, sıcaklık programlayıcısından, kayıt sisteminden oluşan bir DTA cihazı verilmiştir.



Şekil 3.12. Shimadzu DTG-60H model DTA cihazı [17].

3.5. Yüksek Sıcaklık-Diferansiyel Termal Analiz (YDTA)

Bu termal yöntemle daha yüksek sıcaklıkta (1500°C üstünde) referans ve örnek numune arasındaki ısı farkını aynı anda zamana bağlı olarak ölçmektedir. (Şekil 3.13.)’de ısıtma sırasında elde edilen termal eğriler verilmiştir.

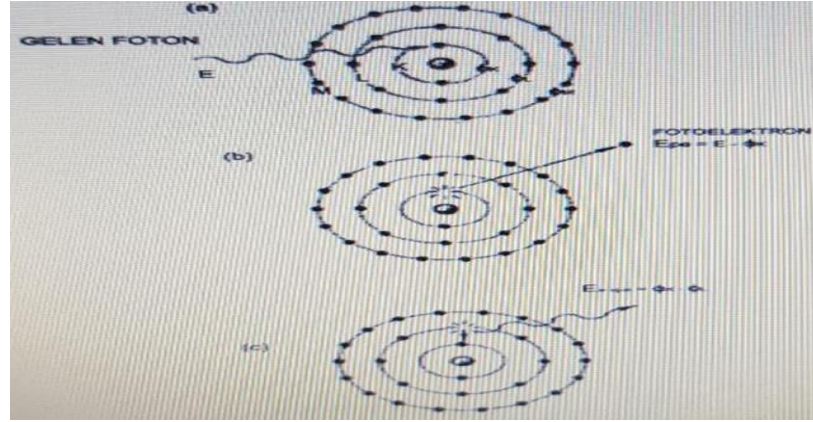


Şekil 3.13. Termal işlem sırasında elde edilen DTA eğrisi

3.6. X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

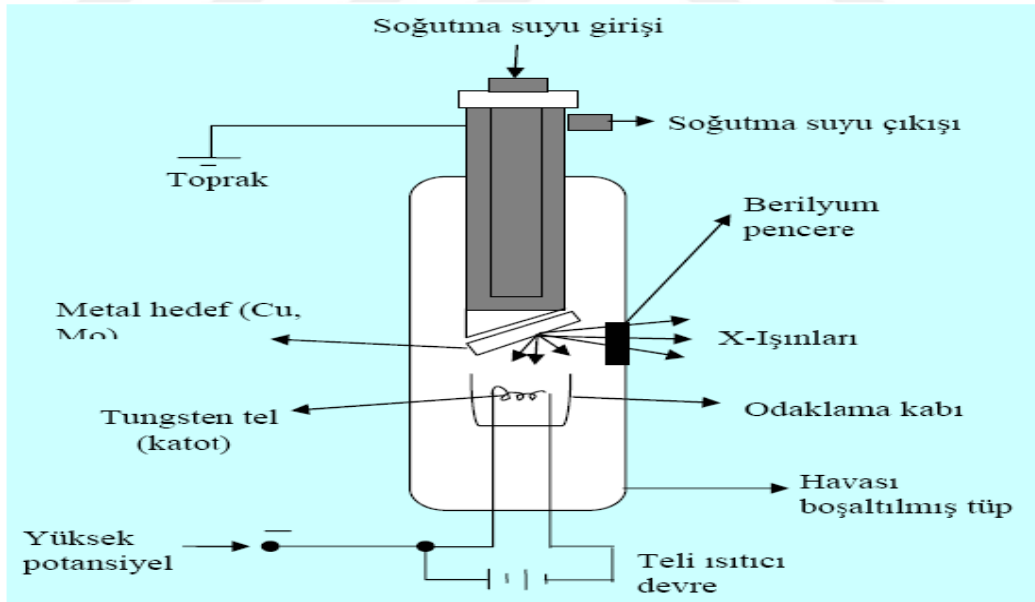
X-Işınları Alman bilim adamı olan Wilhelm Röntgen (1885 yılında) tarafından keşfedilmiştir. Elektronların, metal hedefe hızlı çarpması X Işınlarının karakteristik piklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Dalga karakterli kısa dalga boylu (0,5-2,5 Å) ışıktan farklı elektromanyetik radyasyondur, enerji taşıyıcıdır.

Hedef malzemeye gönderilen elektronların enerjisi atom çekirdeğine bağlı elektronların enerjisinden yüksek olmalıdır, iki elektronun çarpışması ile orjinal atomdaki elektron kinetik enerji ile ayrılıp serbest kalabilir, atom iyonize olur (Şekil 3.14.).



Şekil 3.14. Değişik enerji seviyeleri olan bir atoma gönderilen bir foton ve X-ışını yayılımı [185].

X-ışınlarının elde etmek için vakumlanmış bir tüp kullanılmaktadır (Şekil 3.15.)



Şekil 3.15. X-ışını tüpü [17].

Bütün elektromanyetik radyasyonlar λ - dalga boyu, ν - frekansı ve E-foton enerjisi ile karakterize edilir. Bu birimler arasındaki bağlantılar aşağıdaki denklemler ile verilmektedir;

$$v = c/\lambda \quad (3.4)$$

$$E=h\nu \quad (3.5)$$

c-ışık hızı, h-Planck sabiti değerini ifade etmektedir. Bu denklemlerden X-ışınının enerjisi bulunur.

$$E= hc/\lambda \quad (3.6)$$

h ve c değerleri (3.6) denkleminde yerine konulduğunda;

$$E \text{ (keV)}= 12,398/\lambda \text{ (Å)} \quad \text{bulunur.} \quad (3.7)$$

X-ışınları, malzemelerin gelişimindeki yerini hala korumaktadır [185].

3.7. Mikroyapı Analizi (MYA)

3.7.1. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

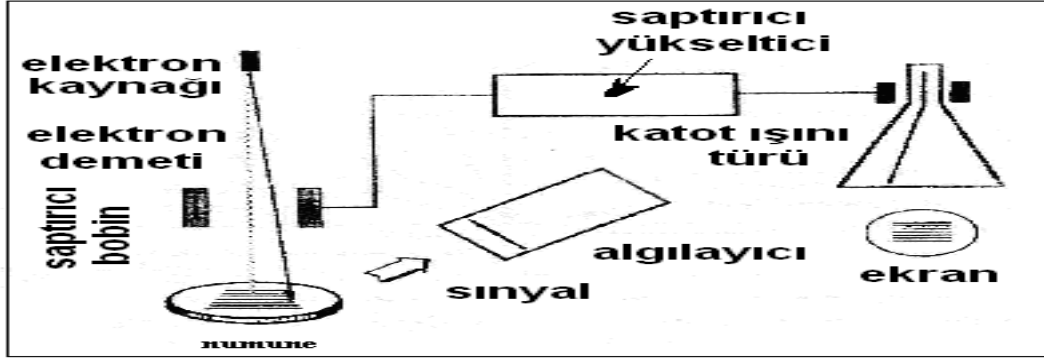
Teknoloji gelişimiyle mikrometre ve çok küçük boyutların araştırılması önem kazanmaktadır.

SEM cihazında incelenecek numune yüzeyine çapı küçültülmüş elektron demeti sağlayarak belirlenen bir yüzeyin taraması yapılır.

Elektron demeti malzeme yüzeyinde oluşan sinyaller; Auger, 2-cil ve geri saçılan elektronlar, X-ışınları ve farklı enerji seviyelerindeki fotonlardır [185]. Bu sinyaller malzemenin bileşimi, kristallografisi, yüzey topografisi, bir sıra özellikleri ile ilgili bilgiye ulaşmaya olanak sağlarlar. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi ve cihaz (Şekil 3.16.) ve (Şekil 3.17.)'de verilmiştir.

Kullanılan mikroskopun kalitesine göre çekilen resimlerin görüntülenmesi ile malzemelerdeki kusurları, faz dönüşüm sınırlarını belirlemek mümkün

olabilmektedir. Elektron demeti araştırılacak alanda tarama yapacak biçimde gezdirilir [17].



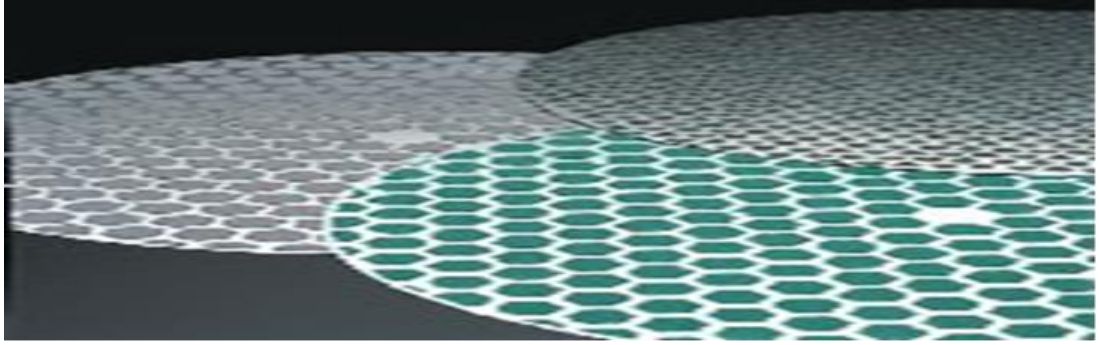
Şekil 3.16. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi [17].



Şekil 3.17. Taramalı elektron mikroskobu [17]

3.8. Zımparalama İşlemi Sarf Malzemeleri

Mekanik olarak malzeme elde etme işleminin ilk kademesi olan zımparalama işleminde deforme olmuş ve zarar görmüş yüzey çok az hasar bırakır, malzeme hazır hale getirilmiş olunur. Kaba ve ince zımparalama işlemi (Şekil 3.18.) ve (Şekil 3.19.) iki ayrı gruptan oluşmaktadır. Parlatma işlemi kaba zımparalama işlemi ile başlamakta ve numune yüzeylerinin aynı olmasını sağlamaktadır [17].



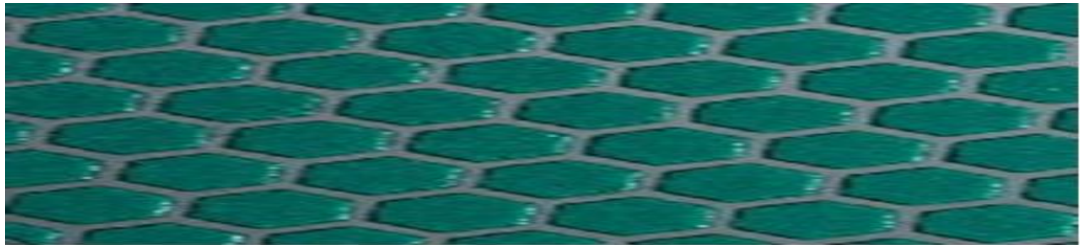
Şekil 3.18. Kaba zımparalama işlemi sarf malzemeleri [17]

3.8.1. İnce Zımparalama İşlemi

Kaba zımparalamada meydana gelen deformasyonda veya kesme işleminde oluşan çizikleri düzeltmek için ince zımparalama yapılır. Bu işlem için malzemenin doğru seçilmesi çok önemlidir (Şekil 3.19.).

SiC kağıtları ile yapılan ince zımparalama basamağı geleneksel olarak kullanılan manüel işlem için yaygındır, fakat aşındırıcı elmas kullanılması yöntemi en etkilisidir. Farklı ince zımparalamalarda keçelerle işlem sırasında yüzeye aşındırıcı yapılır.

Keçe; yüzey düzgünlüğü, kenar keskinliği ve yüzeyin yumuşaklığa göre seçimi gibi faktör üzerinde birçok etkiye sahiptir. Aşındırıcı malzemenin tane boyutu, özelliğine bakılarak hassas şekilde ayarlanabilir [17].



Şekil 3.19. İnce zımparalama işlemi sarf malzemeleri [17].

3.8.2. Dağlama

Dağlama işlemi kimyasal, fiziksel veya elektrolitik olabilir. Metal mikroskobunda malzeme iç yapısındaki fazların, aynı zamanda tane sınırlarının belirlenebilmesi için dağlama işlemi önemlidir.

Malzeme için kullanılan dağlama ayracı, kimyasal karışımından oluşan dağlama reaktifi çeşitlidir.

Dağlama ayraçları su, gliserin, glikol, alkol olabilir ya da farklı asit, alkali karışımından elde edilebilir.

Bu dağlama ayraçları numune yüzeyine etki ettirildiğinde, tane içi ve fazlar arasında mikro düzeyde tane sınırları belirgin olan piller oluşur.

Mikroskop altında tane sınırları ile oluşan fazlardan enerjisi büyük olan ve aşınan koyu renkli bölge anot; enerjisi az olan ve tane içleri ise korunan açık renkli bölge katot olur [186].

3.9. Mikrosertlik Analizi

Sertlik, malzemenin dayanım ve kuvvete bağlı aşınma direncini belirten bir özelliktir. Sertliğinin ölçülmesi endüstri için oldukça önemlidir.

Malzemenin yüzeyine bir cisim batırılır, malzeme buna karşı direnç gösterir. Bu malzemenin mikrosertliğidir. Sert malzemenin dayanımı, aynı zamanda aşınma direnci oldukça yüksek olur.

Malzemelerin ömrü genel olarak sertliklerine bağlıdır. Sert malzemeler stresli ve içyapıları düzensiz olduğundan dolayı, elektriksel iletkenlikleri oldukça düşüktür. Bu bakımdan sertlik ile iletkenlik arasında yakın bir bağ vardır.

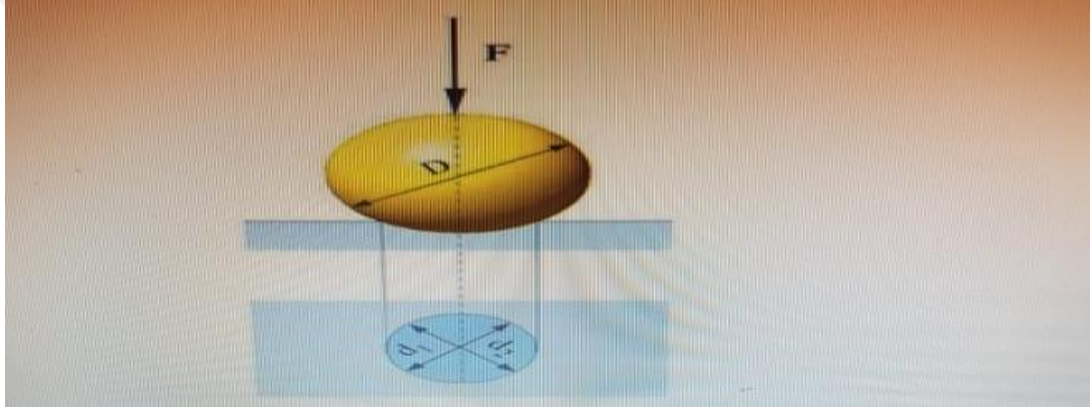
Yaygın kullanılan dört farklı sertlik ölçme metodu aşağıda belirtilmiştir.

3.9.1. Brinell Sertlik Ölçme Yöntemi

Batıcı uç sertleştirilmiş çelikten yapılmış küre veya eşit miktarda W (tungsten) ve karbon (C) içeren tungsten karbür (WC) kimyasal bileşiği kullanılmaktadır.

Numunenin kalınlığına, aynı zamanda numunenin şekline göre kürenin çapı seçilir. Yük 10-15 saniye süre ile uygulanır, hacmi nedeni ile çelik küre sertliği belirlenecek numune üzerine bir küresel şekilde iz bırakır.

(Şekil 3.20.)’de Brinell sertlik ölçüm metodunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.20. Brinell sertlik ölçüm metodunun şematik gösterimi

Numune üzerindeki kürenin alanı hesaplanarak, Brinell sertlik (HB) değeri bulunur.

$$HB = \text{Uygulanan yük (kgf)} / \text{İz yüzeyi (mm}^2\text{)} \quad (3.8)$$

$$HB = 2F / \pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2}) \text{ (kgf /mm}^2\text{)} \quad (3.9)$$

F; numune yüzeyine uygulanan yük, D; kürenin çapı, d; sertliği ölçülecek numunede oluşan iz alanının çapıdır.

3.9.2. Rockwell Sertlik Ölçme Yöntemi

Bu yöntemde, iki tip standart ve yüzeysel sertlik ölçme cihazından faydalanılmaktadır.

Standart cihazda, kütlelerin ağırlığı 60, 100, 150 kg olmaktadır.

Batıcı uç, sert malzemelerde uç kısmında 120° tepe açısı olan, çapı 0.2 mm yuvarlaklaştırılmış elmas malzemeli koni kullanılırken, yumuşak malzemelerin sertliği için çapı ~1.59 mm olan sert çelikten olan bilye kullanılmaktadır.

Yüzeysel cihazlar ile yumuşak ve çok ince malzemelerin sertlik ölçümünde kütle ağırlığı 15, 30 ve 45 g olan kütleler kullanılır [187-188].

3.9.3. Knoop Sertlik Ölçme Yöntemi

Bu yöntemle kırılğan ve çok ince malzemelerin mikrosertliği ölçülür.

Elmas uç ile kuvvet uygulanır, belirli süre numune üzerinde tutulur, mikroskopla okunabilecek malzeme yüzeyinde iz oluşur.

Knoop sertliği H_K aşağıdaki formülle gösterilir;

$$H_K = \text{Uygulanan Yük} / \text{İz Alanı} = P / C_p L^2 \text{ (kgf / mm}^2\text{)} \quad (3.10)$$

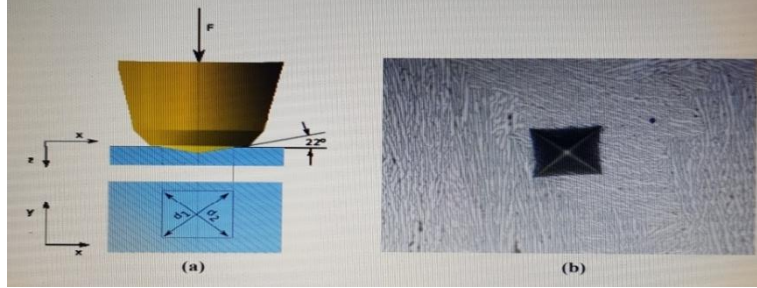
L ; numunedeki izin uzunluğu, C_p ; düzeltme faktörü ve P ; yük miktarıdır [189].

3.9.4. Vickers Sertlik Ölçme Yöntemi

Bu yöntemde elmas piramitten yapılmış uç kullanılır, en sert numunelerde bu metod kullanılır. Uygulanan yük ağırlığı 10 g ile 1000 g arasındadır.

Uç, 5-30 saniye kadar numuneye kuvvet uygulayarak, kare şeklinde numune üzerinde iz oluşturur.

Cihaz mikroskobundan izin boyutları (d), okunarak belirlenir (Şekil 3.21.).



Şekil 3.21. (a) Vickers sertlik ölçüm metodunun şematik gösterimi, (b) Batıcı ucun numune yüzeyinde bıraktığı izin fotoğrafı [190]

H_V -Vickers sertliği, numuneye uygulanan yükün (F) numunede oluşan iz alanına d ($d^2 = d_1.d_2$) bölünmesi ile bulunur.

$$H_V = 2F \sin(\theta/2) \text{ (kgf/ mm}^2\text{)} \quad (3.11)$$

Burada g; yer çekim kuvvetidir. İnce bölgelerin sertliği hassas şekilde ölçümü yapılabildiğinden, bu yöntemle elde edilen sertlik verileri, mikrosertlik değeri olarak da bilinmektedir [187-188, 191].

Ötektik sistemler ile ilgili çalışmalarda [192-194], bazı bilim insanları katılaştırma hızı (V), mikroyapı parametresi (λ_E) ve sertlik değeri (H_V) arasındaki ilişkileri araştırmış ve aşağıda verilen bağıntıları ifade etmişlerdir;

$$H_V = H_0 + kV^m \quad (3.12)$$

$$H_V = H_0 + k\lambda_E^{-n} \quad (3.13)$$

Bağıntıda, λ (mm); mesafe (lameller arası),

V (mm/s); hız (katılaşma), k; sabit (bileşime bağlı),

H_V (kg/mm²); katılaştırılan numunenin sertliği ve H_0 (kg/mm²); numunenin ilk sertlik birimidir.

3.10. Yoğunluk Analizi

Tanelerin yoğunluğu piknometre kullanılarak hassas biçimde belirlenmektedir (Şekil 3.22.). Piknometre, balon jojenin ağzına camdan yapılmış tapa yerleştirilmiştir.

Kuru ve sabit tartımlı temiz piknometrenin kapağıyla beraber boş olacak şekilde P1 tartımı alınır.

Yoğunluğu belirlenecek 1 gr numune piknometreye yerleştirilir, kapağıyla beraber yine P2 tartımı alınır.

Piknometre içindeki numune üzerine organik çözücü olan uçucu özellikteki Toluen doldurulup, kapak kapatılır ve P3 tartımı alınır. Toluen piknometreye dolumu sırasında taşabilir, toluen temizlenmeli, piknometrenin dışı kuru olmalıdır [17]



Şekil 3.22. Piknometre [17].

En son olarak numune piknometreden boşaltılmış, sadece toluen doldurulup, piknometrenin kapağı kapatılıp P4 tartımı ölçülerek alınmıştır.

$$\text{Yoğunluk, } \rho = \frac{P_2 - P_1}{(P_2 + P_4) - (P_1 + P_3)} \quad (3.14)$$

Ölçülmüş olan tartımların tümünü kullanarak (3.14)'deki eşitlik ile numunemizin yoğunluğu hesaplanmıştır [17].

4.BULGULAR VE TARTIŞMALAR**4.1. TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ Sistem Alaşımların Sentezi ve Deney Kısmı**

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sisteminin alaşımlarının sentez etmeden önce TlPrSe₂ ve TlPr₂Se₄ komponentleri sentez edilmiştir. İlk aşamada, TlPrSe₂ ve TlPr₂Se₄ bileşikleri, yüksek saflıkta elementlerden: Tl- 99,99 %, Pr-99,97 % ve Se 99,998 % istifade edilmekte, vakum havası 0,1333 MPa basınca kadar çıkarılarak bir kuvars tüpte sentezlenmiştir.

TlPrSe₂ ve TlPr₂Se₄ bileşikleri, elementlerden sentezi sırasında ilk önce sıcaklık 300°C'yi geçmemelidir. Bunun nedeni, 500-600°C'lik bir sıcaklıkta, Pr elementinin Se ile güçlü bir ekzotermik reaksiyona girmesi ve ortaya çıkan yüksek sıcaklıkların tüpü eritip çatlatmasıdır. Bu nedenle sentez sıcaklığı 300°C'de 3 saat tutulduktan sonra sıcaklık kademeli olarak 700-1100°C'ye çıkarılmıştır. TlPrSe₂ ve TlPr₂Se₄ bileşikleri elementlerden elde edilirken biraz heterojendirler. Bileşikleri homojen hale getirmek için ince toz şekilde ezilmiş ve 200 atm basınç altında preslenmiştir. Preslenen numuneler daha sonra vakumda 600°C'de 100 saat boyunca tutularak katı faz tepkimesi ile sentezlenmiştir.

TlPrSe₂ ve TlPr₂Se₄ bileşiklerinin elde edildiğinden emin olduktan sonra TlPrSe₂ - TlPr₂Se₄ sisteminin alaşımları, 1200°C'de TlPrSe₂ ve TlPr₂Se₄ bileşenlerinden sentezlenmiştir. Elde edilen alaşımlar sentezden sonra 500°C'de 150 saat ısıtma işlemiyle dengelenmiştir. Dengelenmiş sistemin alaşımları, DTA, XRD, MYA yöntemlerinin yanı sıra yoğunluk ve mikrosertlik ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Alaşımların DTA, düşük frekanslı bir NTR-73 markalı Kurnakov pirometresinde 9°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Termoçift olarak Pt-Pt/Rh kullanılmıştır. Analiz sıcaklığı 1000-1200°C dir. Daha yüksek sıcaklık numuneleri, BDTA markalı termal analiz cihazı kullanılarak eritilmiştir.

Örneklerin kırınım desenleri oda sıcaklığında, D2 PHASER X-ışını difraktometresi ile ve bakır radyasyonu [$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54056\text{\AA}$] ve Ni filtreleri kullanılarak alınmıştır. Toz haline getirilen numuneler, özel numune tutuculara

konularak XRD cihazlarının özel örnek localarına yerleştirilerek analiz edilmiştir. Kırınım desenlerinden elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

Mikrosertlik, bir PMT-3 metalografik mikroskobu ile ölçülmüştür.

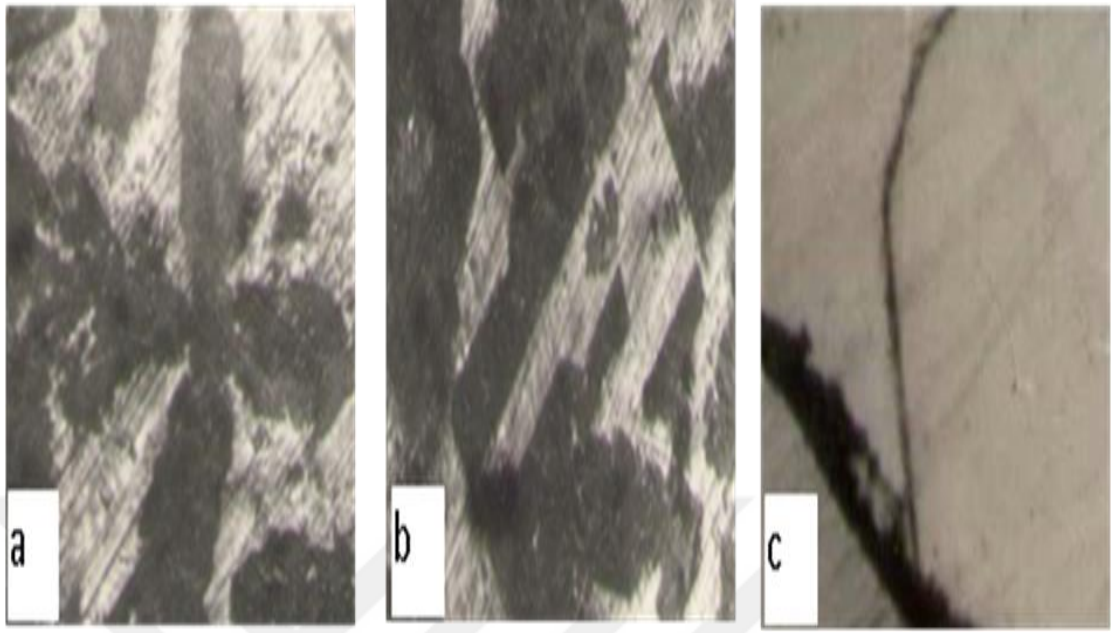
Mikroyapı analizi, bir MIM-8 mikroskobu altında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla alaşımların yüzeyi cilalanmış, parlatılmış ve yapıları mikroskop altında incelenmiştir. Faz sınırlarını belirlemek için kimyasal dağlama işleminde dağlama maddesi olarak 10 ml değişik HNO_3 + 10 ml H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. Sistem alaşımlarının yoğunluklarını belirlemek için piknometrik yöntem kullanılmış ve dolgu çözeltisi olarak toluen kullanılmıştır.

TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 sistem alaşımları kütle şeklinde siyahtır. Öğütüldüğünde koyu gri görünürler. Sistem alaşımlarının dış ortamın etkilerine karşı direnci incelenmiştir. Alaşımlar açık havada ve suda organik çözücülere karşı dayanıklıdır. Güçlü mineral H_2SO_4 ve HNO_3 asitlerinde iyi çözünürler. Güçlü alkalilerde NaOH ve KOH de zayıf çözünürler.

4.2. TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 Sistem Alaşımlarının Bulguları

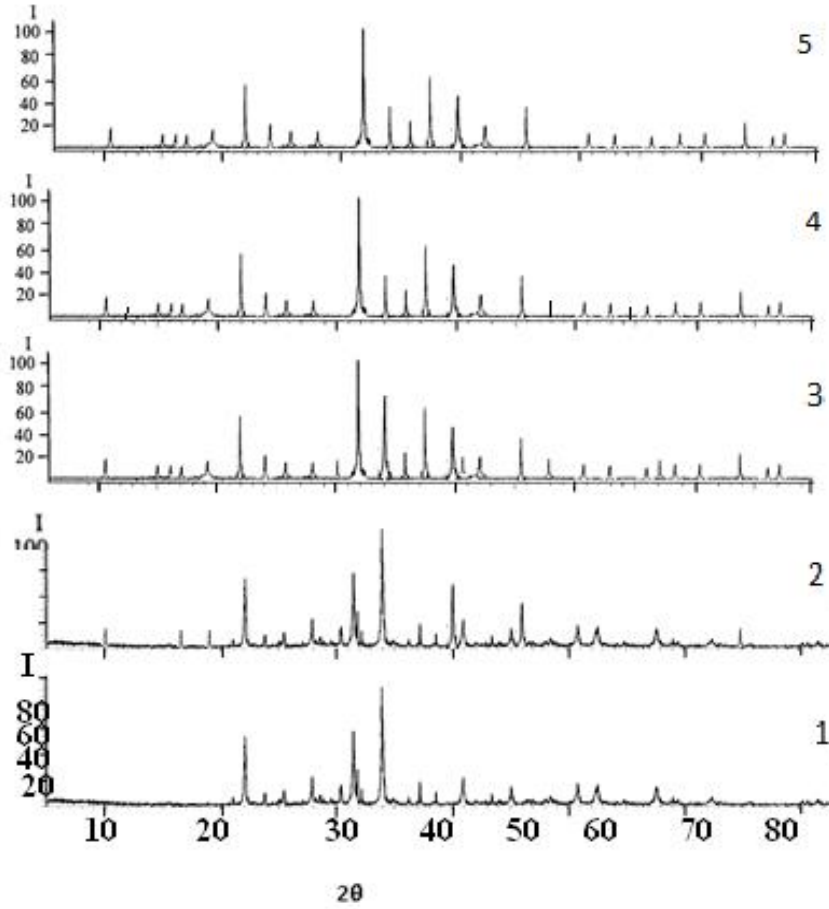
TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 sistem alaşımlarının fiziko kimyasal analizi sırasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Alaşımların DTA sırasında termogramlarda iki ve üç tip termal etki gözlenmiştir. TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 sisteminde, alaşımların termograflarında 10, 20, 30, 50 ve 70 mol % TlPr_2Se_4 konsantrasyon aralığında üç, geri kalanlarda iki termal etki gözlenmiştir.

Sistemde yapılan mikroyapı analizi sonucunda TlPr_2Se_4 bileşiği çevresinde sadece tek fazlı alaşımların tanımlandığı tespit edilmiştir. Kalan alandaki alaşımların ise iki fazlı olduğu tespit edilmiştir. TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 sistemine ait 30, 70 ve 90 mol % TlPr_2Se_4 içeren alaşımların mikroyapıları (Şekil 4.1.)'de verilmiştir. (Şekil 4.1. a, b)'den de görüldüğü gibi 30 ve 70 mol % TlPr_2Se_4 içeren alaşımlar iki fazlıdır, 90 mol % alaşımı ise tek fazlıdır (Şekil 4.1. c). Bu örnek, TlPr_2Se_4 'e dayalı katı bir çözelti alaşımıdır.



Şekil 4.1. TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sistem alaşımlarının mikro yapısı: a-30, b-70, c-90 mol % TlPr₂Se₄

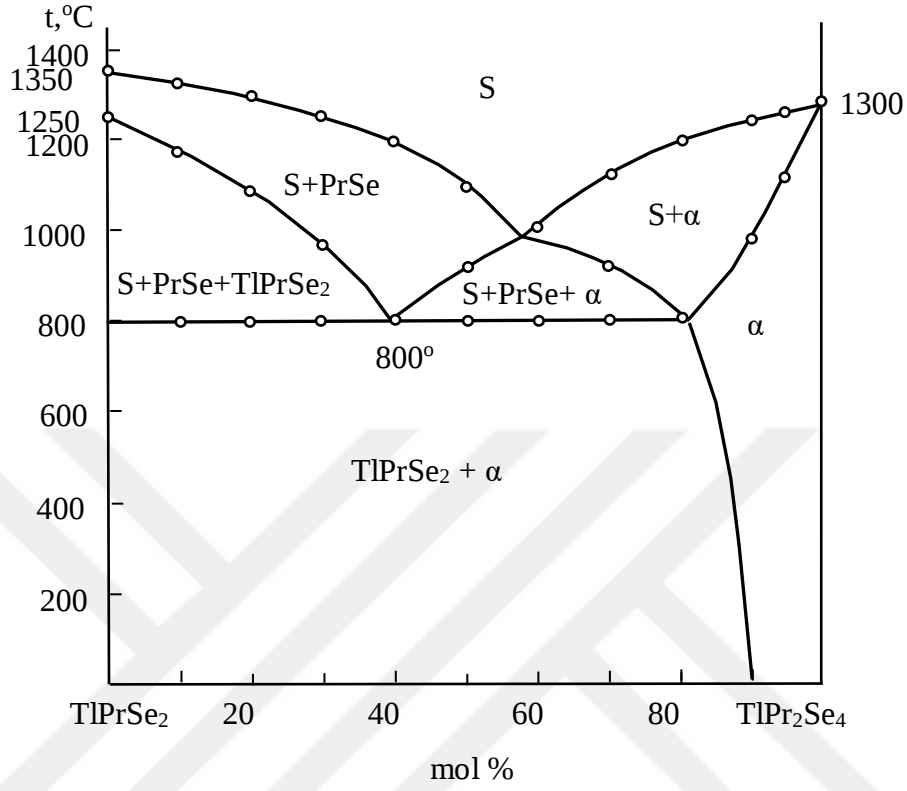
TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sistem alaşımlarının DTA ve MYA sonuçlarını incelemek için XRD yapılmıştır. Analiz sırasında 30 ve 70 mol % TlPr₂Se₄ alaşımlarının X-ışını kırınım deseninde bulunan kırınım çizgilerinin, birincil bileşenlerin kırınım çizgilerinin bir karışımından oluştuğu belirlenmiştir. Bu durum, alaşımların iki fazlı olduğunu gösterir (Şekil 4.2). 90 mol % TlPr₂Se₄ alaşımının X ışını kırınım deseninde ise kırınım çizgileri TlPr₂Se₄ bileşiğinin kırınım çizgileriyle aynıdır. Yani, 90 mol % TlPr₂Se₄ içeren bir numune, TlPr₂Se₄ bazlı katı bir çözelti alaşımıdır.



Şekil 4.2. TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 sistemi alaşımlarının X ışını kırınım deseni.

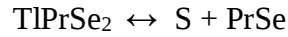
1- TlPrSe_2 , 2-30, 3-70, 4-90, 5-100 mol % TlPr_2Se_4 .

XRD; DTA ve MYA analizlerinin sonuçlarını tam olarak doğrulamıştır. Karmaşık fiziko kimyasal analiz yöntemlerinin sonuçlarına dayanarak, TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 sisteminin faz diyagramı oluşturulmuştur (Şekil 4.3.). Sistemin faz diyagramı kısmen kuvazibinardır. Sistemde ötektik denge ve peritektik proses gerçekleşir.



Şekil 4.3. TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sistemin faz diagramı.

(Şekil 4.3)'te gösterildiği gibi, TlPrSe₂ - TlPr₂Se₄ sistemi, Tl-Pr-Se üçlü sistemin kısmi-kuvazibinar bir kesitidir. Sistemin komponenti olan TlPrSe₂ bileşiği inkongruent olduğu için solidus hattından 1250°C yukarıda aşağıdaki gibi parçalanır:



Bu nedenle sistemde likidus eğrisi ile solidus çizgisi arasında üç fazlı alaşımlar (S + PrSe + TlPrSe) ve (S + PrSe + α) bulunmaktadır. Katı halde TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sistemi kendisini kararlı bir kesit olarak gösterir. Yani solidus çizgisinin altında tekrarlanan peritektik dönüşüm S + PrSe ↔ TlPrSe₂ sonucunda iki fazlı (TlPrSe₂ + α) alaşımlar kristalleşir. TlPrSe₂ - TlPr₂Se₄ sisteminin likidusu, PrSe ve α fazlarının monovariant eğrileri ile sınırlıdır. Sistemde 0-60 mol % TlPr₂Se₄ konsantrasyon aralığında likidus eğrisi boyunca sıvıdan PrSe bileşiğin birincil kristalleri ayrılır. Bu

alandaki iki fazlı S + PrSe karışımı oluşur. Yeniden kristallenme sonucu 0-60 mol % TlPr_2Se_4 konsantrasyon aralığında sistemde üç fazlı (S + PrSe + TlPrSe_2) alanı meydana gelir. Başka bir üç fazlı (S + PrSe + α) alan 40-80 mol % TlPr_2Se_4 konsantrasyon aralığında oluşur.

Alaşımların MYA sonucunda oda sıcaklığında TlPr_2Se_4 bileşiği bazında 10 mol % TlPrSe_2 katı çözelti alanının gerçekleştiği tespit edilmiştir.

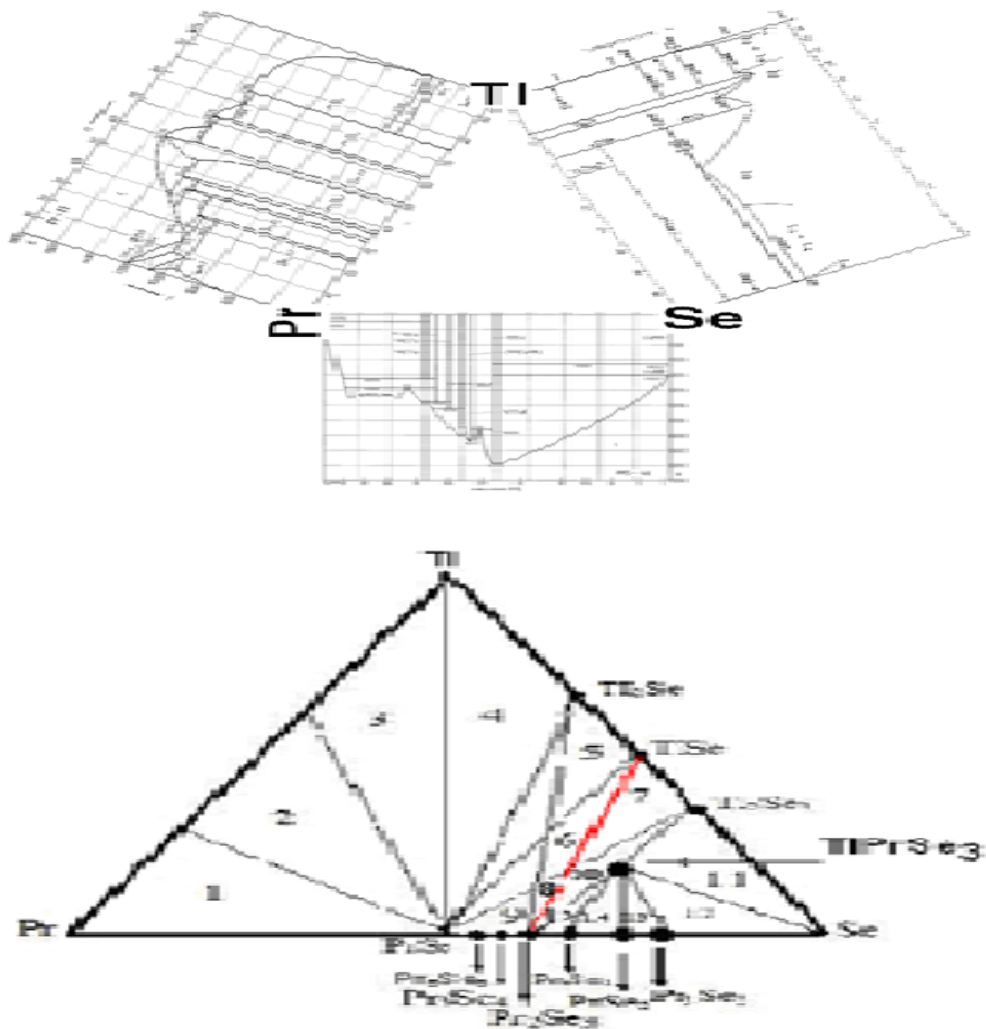
TlPr_2Se_4 bileşiğindeki katı çözelti alanının geniş olması TlPrSe_2 bileşiğinde benzer elementlerin varlığından kaynaklanmaktadır. TlPrSe_2 bileşiğine dayalı katı çözelti alanı pratikte belirlenmemiştir.

Tablo 4.1. TlPrSe_2 - TlPr_2Se_4 sistem alaşımlarının bileşimi, DTA analizinin, mikrosertlik ve yoğunluk tayini ölçümlerinin sonuçları

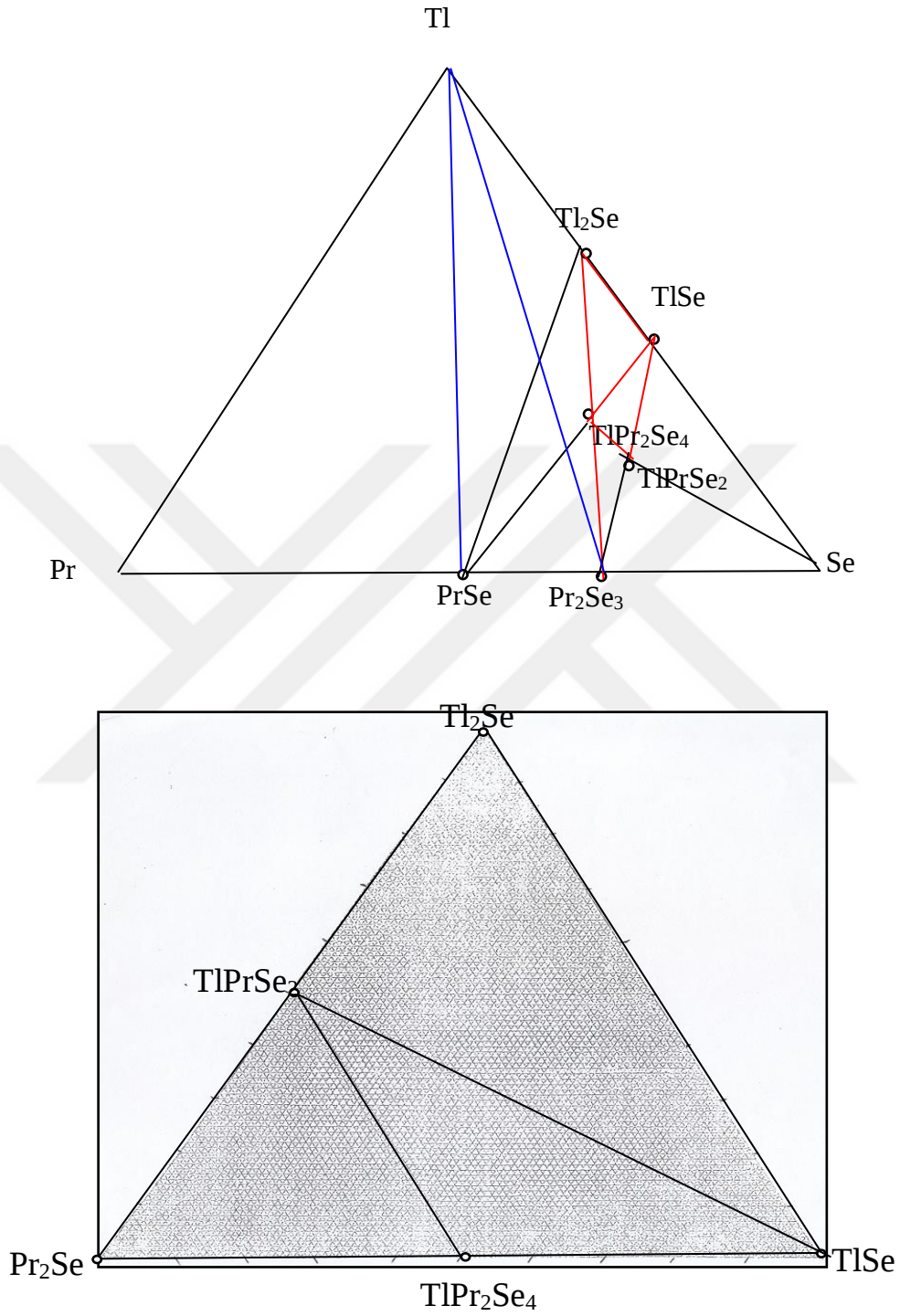
Yapısı, % mol.		Termiki etkileri, °C	Yoğunluk, g/cm ³	Fazların mikrosertlikleri, Mpa	
TlPrSe ₂	TlPr ₂ Se ₄			TlPrSe ₂	α
				P=0,15 N	
100	0,0	1250,1350	7,36	1150	-
90	10	800, 1170,1325	7,36	1170	-
80	20	800,1090,1300	7,38	1190	-
70	30	800,970,1250	7,39	1190	-
60	40	800, 1250	7,39	1190	-
50	50	800,920,1095	7,39	-	2190
40	60	800,1000	7,41	-	2190
30	70	800,1020,1120	7,42	-	2190
20	80	800,1200	7,42	-	2190
10	90	975,1245	7,43	-	2190
5,0	95	1125,1270	7,45	-	2170
0,0	100	1295	7,42	-	2150

TlPrSe₂ - TlPr₂Se₄ sistem alaşımlarının, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Tablo 4.1.) verilmiştir. Alaşımların mikrosertliği ölçülürken iki farklı değer elde edilmiştir. Mikrosertlik değeri (150-1190) MPa TlPrSe₂'nin mikrosertliğine karşılık gelir, mikrosertlik değeri (2150-2190) MPa TlPr₂Se₄'e dayalı α -katı çözeltinin mikrosertliğidir. Alaşımların yoğunluğunun bileşime bağımlılığı değişmeden kalır.

Pr-Tl-Se üçlü sisteminin dahili üçbucakları (Şekil 4.4.) verilmiştir. TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sistemi Pr-Tl-Se üçlü sistemin bir iç kesitidir (Şekil 4.5.).



Şekil 4.4. Pr-Tl-Se üçlü sisteminin dahili üçbucakları.



Şekil 4.5. $TlPrSe_2$ - $TlPr_2Se_4$ sistemi Pr-Tl-Se üçlü sistemin bir iç kesitidir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sisteminin alaşımları incelenmiş, fiziko kimyasal analiz yöntemleri DTA, XRD, MYA, ayrıca yoğunluk ve mikrosertlik ölçümü ile faz diyagramı oluşturulmuştur.

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sistemi kvaziüçlü Pr₂Se₃-Tl₂Se-TlSe sisteminin kısmi kvazibinar kesiti olduğu belirlenmiştir. MYA sonucuna göre sistemdeki bileşenlere dayalı oda sıcaklığında katı çözelti alanı araştırılmıştır ve TlPr₂Se₄ bileşiğinin 10 mol % katı çözelti alanına sahip olduğu, peritektik TlPrSe₂ bileşiğine dayalı katı çözelti alanı ise pratik olarak belirlenmemiştir.

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sisteminin alaşımlarının mikrosertliği ve yoğunluğu yapıdan asılı olarak incelenmiştir.

Malzeme özellikleri maddenin iç yapısına bağlı olduğundan, ısı işlem uygulayarak maddenin iç yapısını değiştirmek mümkündür. Ayrıca bu tezde alaşımların özellikleri fiziko kimyasal analizin kompleks metotları ile incelenmiştir, bu konu ile ilgili bilgiler içermektedir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen TlPrSe₂ - TlPr₂Se₄ sisteminin alaşımları optik, lümünesans ve termoelektrik özellik gösterebilirler. Bu sebeple gerek bu maddelerin kendisi, gerekse organik ve polimerik maddelerle kompozitlerinin yukarıda bahsedilen özellikleri incelenirse, bu malzemelerin ileri teknolojik uygulamalarda kullanılabilirliği de ortaya koyulabilir.

Son zamanlar teknolojinin her alanında NTE'ler ve bunların bileşikleri yaygın olarak kullanım alanı bulduğundan bu tez çalışması bir kaynak olarak önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] E.I. Yarembash, and A.A. Eliseev, *Chalcogenides of rare earth metals*. M: Nauka, 260, 1975
- [2] N.V. Kudrevatykh, and A.S. Volegov, *Magnetism of rare earth metals and their intermetallic compounds*. Yekaterinburg: Ural University, 196, 2015.
- [3] V.N. Nikiforov, A.V. Morozkin, V.Y. Irkhin, "Thermoelectric properties of rare earth alloys", *Physics of Metals and Materials Science*, vol. 114, no 8, pp. 711-720, 2013.
- [4] K.P. Belov, M.A. Belyanchikova, R.Z. Levitin, et al. *Rare-earth ferromagnets and antiferromagnets*. M: Nauka, 256 p, 1965.
- [5] A. Andreenko, V. Nizhankovski, T. Mydlarz, A. Salamova, Y. Skourski, N. Tristan, V. Verbetsky, "Hydrogenation Effect on Magnetic Properties of Rare Earth-Fe/Co Amorphous Alloys", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 24, pp.221–224, 1999.
- [6] F.M. Sadigov, T.M. Ilyasli, G.T. Safarova, V.P. Zlomanov, I.I. Aliyev, "Physical and chemical research of the system. Physicochemical study of the Sb_2Se_3 - Nd_2Se_3 system", *Inorgan. Materials*, vol. 53, no 7, pp. 681–685, 2017.
- [7] P.G. Rustamov, F.M. Sadigov, I.I. Aliev, " Bi_2Te_3 -TbTe system", *J. Inorg. Chemistry*, vol. 30, no 1, pp.263-261, 1985.
- [8] P.G. Rustamov, "Study of the Nd-Bi-Te ternary system along the Bi_2Te_3 -NdTe and Bi_2Te_3 -NdBi sections", *J. Inorgan. Chemistry*, vol. 30, no 5, pp.1339, 1985.
- [9] P.I. Federov, M.V. Mokhosoiev, F.P. Alekseev, "Chemistry of gallium, indium and thallium", *Izv. The science. Siberian Branch Novosibirsk*, pp. 222, 1977.
- [10] A.V. Novoselova, *Physico-chemical properties of semiconductor substances* (Handbook). M: Science, 1979.
- [11] P.G. Rustamov, O.M. Aliev, T.X. Kurbanov, *Ternary chalcogenides of rare earth elements*. Bakı: Elm, 1961.
- [12] M.I. Zargarova, A.N. Mamedov, D.S. Azhdarova, J.A. Akhmedova (Veliyev), Ch.I. Abilov, *Directory: Inorganic substances synthesized and investigated in Azerbaijan*. Baku: Elm, 2004.

- [13] I.I. Aliev, "Physicochemical foundations for obtaining new materials in systems of arsenic chalcogenides with cadmium, indium and thallium chalcogenides". Dis. on competition for a doctor of chem. sciences. Baku, Inorganic and Physico Chemistry Institute, 1992.
- [14] N. Nur, C. Ahmedova, Ş. Keleş, " TL and OSL properties of Pr_2Se_3 - Tl_2Se multi-component system". *International Congress on Semiconductor Materials and Devices*. August 17-19, Selçuk University, Konya, Turkey, 2017.
- [15] C. Ahmedova, G. Barim, A. Dere, " Tl_2Se and Pr_2Se_3 /p-Si diodes for solar energy applications", *4th International conference on materials science and nanotechnology for next generation (MSNG2017)*. 28-30 June, Hotel Hollywood Llidza, Sarajevo, BOSNIA, 2017, pp.148.
- [16] J.A. Valiyev, (Ahmedova), "Physical-Chemical Analysis of Tl_2Te_3 - Pr_2Te_3 System", *J. of Chemical Problems*, Azerbaijan, vol. 2, pp.24-26, 2004.
- [17] A. Çoban, "Pr-Tl-Se üçlü sisteminde Pr_2Se_3 - Tl_2Se iç kesitinin incelenmesi", YL tezi, Adıyaman Üniversitesi, 2011.
- [18] C. Veliyev, and A. Çoban, "Interaction in the $\text{TlSe-Pr}_2\text{Se}_3$ System", *Russian J. of Inorg. Chemistry*, vol. 59, no 1, pp.11–14, 2014.
- [19] *Kimya teknolojisi*. 6A grup elementleri 524KI0264. Ankara: MEB, 2012.
- [20] "Nutrients Blog Selenium", *Selenium-An Antioxidant*, <https://queal.com/selenium-an-antioxidant/>. [Erişim tarihi: 15- Nisan 2022].
- [21] "Vikipedi", *Yarı iletken*, https://tr.wikipedia.org/wiki/Yarı_iletken. [Erişim tarihi: 1- Nisan- 2022].
- [22] L. Łukasiak, and A. Jakubowski, "History of semiconductors", *J. of Telecommunications and Information Technology (JTIT)*, vol 1,2010.
- [23] Г. Б. Абдуллаев, Н.И. Ибрагимов, Ш. В. Мамедов, Т. Ч. Джуварлы, Г. И. Алиев, "Парамагнитный резонанс в селене", *ДАН Азерб. ССР*, том 20 , № 10, с.13, 1964.
- [24] G. B. Abdullaev, N. I. Ibragiov, Sh.V. Mamedov, *Investigation of charge transfer state in selenium electronic paramagnetic resonance method phys Seleniuma Tellurium*. Perg: Press.1969.

- [25] Г. Б. Абдуллаев, Н. И. Ибрагимов, Ш. В. Мамедов, А. Х. Ибадов, "О распаде парамагнитных центров в селене", *ФТП*, том 4, № 1, с. 97, 1970.
- [26] Г. Б. Абдуллаев, Н. И. Ибрагимов, Ш. В. Мамедов, З. М.Абуталыбова, О некоторых результатах исследования ЭПР в селене. *Сб. Исследования по физике полупроводников*. Баку: Элм, с.21, 1974.
- [27] Н. И. Ибрагимов, "Формирование молекулярной и надмолекулярной структуры и взаимосвязь между структурой и свойствами селена", Автореферат докт. дисс., Баку, с.36, 1980.
- [28] Г. Б. Абдуллаев, Н. И. Ибрагимов, Ш. В. Мамедов, А. Х. Ибадов, Об изменения молекулярной структуры селена с температурой. *Сб. Исследования по физике полупроводников*. Баку: Элм. с.44, 1974.
- [29] Г. Б. Абдуллаев, Н. И. Ибрагимов, А. Х. Ибадов, "Исследование структурно релаксационных процессов в жидком селене методом". *ЭПР. ДАН Азерб. ССР*, том 32, № 7, с. 10, 1976.
- [30] Н. И. Ибрагимов, А. А. Кулиев, "Электрический перенос таллия в поликристаллическом селене", *ФТП*, том 3, № 11, с.3330, 1961.
- [31] Г. Б. Абдуллаев, Н. И. Ибрагимов, А. Х. Ибадов, "О взаимосвязи структуры и электрических жидкого селена", *Изд. АН Азерб. ССР, сер. ФТМН*, том 4, № 84, 1975.
- [32] К. К. Мамедов, И. Г. Керимов, М. И. Мехтиев, М. И. Велиев, Теплоемкость аморфного селена при низких температурах. В *Сб. Химическая связь в полупроводниках и термодинамика*. Под ред. Сирота Н. Н., Минск: Наука и техника, с.174-178, 1966.
- [33] К. К. Мамедов, И. Г. Керимов, М. И. Мехтиев, М. И. Велиев, "Термодинамические исследования при низких температурах", *ЖФХ*, том 40, № 12, с.3086-3089, 1966.
- [34] Г. Б. Абдуллаев, М. А. Талиби, *Физика селеновых преобразователей*. Баку: Элм, 1981.
- [35] "NKFU", *Selenyum Nedir? Selenyum Elementinin Özellikleri*, <https://www.nkfu.com/selenyum-nedir-selenyum-elementinin-ozellikleri/>. [Erişim tarihi: 10- Mart- 2022].

- [36] "Makaleler.com", *Tellür Nedir? (Özellikleri, Kullanımı)*, <https://www.makaleler.com/tellur-nedir-ozellikleri-kullanimi>. [Erişim tarihi: 1-Nisan- 2022].
- [37] *Kimya teknolojisi*. 3A Grubu elementlerinin Genel Özellikleri 524KI0259. Ankara: MEB, 2012.
- [38] "NKFU", *Galyum Nedir? Galyum Elementinin Özellikleri*, <https://www.nkfu.com/galyum-nedir-galyum-elementinin-ozellikleri/>. [Erişim tarihi: 8- Mart- 2022].
- [39] "Webders", *3A Grubu Elementleri ve Özellikleri*, <https://webders.net/709/3a-grubu-elementleri-ve-ozellikleri.html>. [Erişim tarihi: 8- Mart- 2022].
- [40] "Makaleler.com", *İndiyum Nedir? (Özellikleri, Kullanımı)*, <https://www.makaleler.com/indiyum-nedir-ozellikleri-kullanimi>. [Erişim tarihi: 18-Mart- 2022].
- [41] "bilgifeneri.com", *Talyum Nedir? Hakkında Bilgi*, <https://www.bilgifeneri.com/TALYUM-NEDIR-2020.html>. [Erişim tarihi: 12- Nisan- 2022].
- [42] M. Şahiner, Y. Z. Akgök, M. Arslan, M. H. Ergin, *Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri (NTE)*. Maden Serisi 5. Eylül, Ankara: Maden tetkik ve arama genel müdürlüğü. Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, 2017.
- [43] N. Yıldız, *Nadir toprak Elementleri*. Ankara: 2016.
- [44] П. Г. Рустамов, *Халькогениды галлия*, Баку: АН, 1967.
- [45] M. Pardo, A. Tomas, M. Guittard, "Polymorphisme de Ga₂S₃ et diagramme de phase Ga – S", *Mat. Res. Bull.*, vol 22, pp.1677-1684, 1987.
- [46] Б. Мардахаев, М. Сафаров, П. Рустамов, "Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера", *Изв. АН СССР. Неорг. Материалы*, том 3, № 3, с.479-484, 1967
- [47] J. Goodyear, G. A. Steigmann, "The crystal structure of α -Ga₂S₃", *Acta Crystallographia*, vol 16, pp. 946-949, 1963.
- [48] П. И. Фёдоров, *Химия галлия, индия и таллия*, Новосибирск: Наука, 1977.

- [49] H. Hahn, W. Klingler, "Über die kristallstrukturen von Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 ", *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, vol 259, no 1-3, pp.135-142, 1949.
- [50] А. Ю. Завражнов, С. С. Березин, А. В. Наумов, и др. "Фазовая диаграмма системы Ga – S в области составов 48.0–60.7 мол % S". *Конденсированные среды и межфазные границы*, том 19, № 3, с 321–335, 2017.
- [51] С.С. Березин, "Фазовые равновесия в системах Fe-S, Ga-S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов FeX_2 ($\text{X}=\text{F}$) и GaI_3 ". Диссертация на соискание ученой степени к. х. н., Воронежский государственный университет, 2018.
- [52] M. J. Zhang, X. M. Jiang, L.J. Zhou, G. C. Guo, "Two phases of Ga_2S_3 : promising infrared second-order nonlinear optical materials with very high laser induced damage thresholds", *J. Mater. Chem.*, C1, pp.4754-4760, 2013.
- [53] M. P. Pardo, M. Guittard, A. Chilouet, M.P. Pardo, M. Guittard, A. Chilouet, "Diagramme de phases gallium – Soufre et etudes structurales des phases solides", *J. Solid State Chem.*, vol 102, pp.423-433, 1993.
- [54] В. П. Зломанов, А. В. Новоселова, *P-T-x-диаграммы состояния систем металл-халькоген*. Отв. ред. В.Б. Лазарев. М: Наука, 1987
- [55] T.B. Massalski, (editor-in chief). *Binary alloy phase diagrams*. Second Edition, Materials Information Soc., Ohio: Materials Park, 1990.
- [56] B. Predel, *Ga-S (Gallium-Sulfur). Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys of Landolt-Börnstein- Group IV Physical Chemistry*. Berlin Heidelberg: Springer, 1996.
- [57] H. Spandau, F. Klanberg, "Thermische untersuchungen an sulfiden. II. das thermische verhalten der sulfide des galliums. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, pp.300-308, 1958.
- [58] A. Kuhn, A. Bourdon, J. Rigoult, A. Rimsky, "Charge-density analysis of GaS ". *Physical Review Condensed Matter and Materials Physics*, vol B25, no 6, pp.4081 – 4088, 1982.
- [59] А. Ю. Завражнов, и др. "Т-х фазовая диаграмма системы In-S". *Неорг. Материалы*, том 42, № 12, с.1420-1424, 2006.

- [60] J. Rigoult, A. Rimsky, A. Kuhn, "Refinement of the 3R gamma-indium monoselenide structure type", *Acta Crystallographica section B-Structural Science*, vol 36, pp.916-918, 1980.
- [61] С. С. Березин, и др. " Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статической методики термического анализа", *Неорг. Материалы*, том 49, № 6, с.590-599, 2013.
- [62] A. Qeribli, "In₂Se₃ kristalın optik xasselerinin spektroskopik elipsometriya vasitesi ile tedqiqi". *International Asian Congress on Contemporary Sciences-IV June 26-28, Baku, Azerbaijan, 2020*, pp.575-577.
- [63] M.R. Molas, A.V. Tyurnina, V. Zolyomi, A.K. Ott, D.J. Terry, M.J. Hamer, C. Yelgel, A. Babinski, A.G. Nasibulin, A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of GaSe and InSe post-transition metal chalcogenides layers", *Royal Society of Chemistry*, vol 227, pp.163-170, 2020.
- [64] H. Hansen and K. Anderko, *Constitution of binary alloys*. New York: McGraw-Hill, 1965.
- [65] N. X. Abrikosov, V. F. Bankina, et al, *Semiconductor chalcogenides and alloys on their base*. M: Nauka, 1975.
- [66] A. P. Obukhov, N. S. Bobyrev, *Izv. Phys. Chim. Analiza*, vol. 17, no 276, 1949.
- [67] Vasilyev, V.P., Minaev, V.S., Batyunya, L.P. (2013). "Thermodynamic properties, phase diagrams and glass-formation of thallium chalcogenides", *Chalcogenide Letters*, vol 10, no 11, pp.485 – 507.
- [68] M.I. Stasova, J.K. Weinstein, *Crystallography*, vol 3, pp.141, 1958.
- [69] Y.İ. Dzhaferov, "Phase equilibria in the some halkogen ternary system Tl-Co (Sb) and thermodynamical properties", Doctora Thesis, Baku State University, 1988.
- [70] J.A.A. Ketelaar, W.H. t'Hart, M. Moerel, D. Polder, *Z. Kristal*, vol 101, pp.396, 1939.
- [71] V.P. Vassiliev, A.V. Nikoliskaja, Ja.I. Gerassimov, *Dokl. AN SSSR*, vol 199, no 5, pp.1094, 1971.

- [72] V.P. Vassiliev, A.V. Nikoliskaja, Ja.I. Gerassimov, "System thallium-selenium by the electromotive force method", *Russian J. Phys. Chem. A*, vol 45, no 8, pp.2061-2064, 1971.
- [73] A. Rabenau, A. Stegner, P. Z. Eckerlin, "Untersuchungen an System tellur-thallium", *Z. Metallkd.*, vol 51, no 5, pp.295-299, 1960.
- [74] H. Okamoto, "Comment on Te-Tl (tellurium-thallium)", *J. Phase Equilibria*, vol 15, no 1, pp.131-132, 1994.
- [75] H. Okamoto, "Te-Tl (Tellurium-Thallium)", *Journal of Phase Equilibria*, vol 21, pp.501, 2000.
- [76] M.C. Record, Y. Feutelais, and H.L. Lukas, "Phase diagram investigation and thermodynamic evaluation of the thallium-tellurium system", *Z. Metallkd.*, vol 88, no 1, 45-54, 1997.
- [77] Г.Д. Гусейнов, Г.А. Ахундов, М. Х. Алиева, Г. Б. Абдуллаев, "Электрофизические свойства монокристаллов TlSe", *Известия Академии Наук СССР, сер. физ.*, том 28, №8, с.1323-1327, 1964.
- [78] Ман, Л.И., Пармон, В.С., Имамов, Р.М., Абилов, А.С. "Электронографическое определение структуры тетрагональной фазы Tl_5Se_3 ". *Кристаллография*, том 25, № 5, с.1070-1072, 1980.
- [79] E. Cruceanu, St. Sladaru, *J. Mater. Sci*, vol 4, pp.410, 1969.
- [80] L.I. Mann, R.M. Imamov, Z.G. Pinsker, *Crystallography*, vol 16, pp.122, 1971.
- [81] A. Yuodakis, C.R. Kannewurf, *J. Appl. Physics*, vol 39, pp.3003, 1968.
- [82] A. Michael, McGuire. Thomas, K. Reynolds, and Francis, J. DiSalvo, "Exploring thallium compounds as thermoelectric materials: seventeen new thallium chalcogenides", *Clark Hall, Chem. Mater.*, vol 17, no 11, pp. 2875-2884, 2005.
- [83] Hideaki. Matsumoto, Ken. Kurosaki, Hiroaki. Muta, Shinsuke. Yamanaka, "Thermoelectric properties of the thallium-tellurium binary compounds", *Materials Transactions*, vol 50, no 7, pp. 1582-1585, 2009.
- [84] Л. И. Бергер и В. Д. Прочухан, *Тройные алмазоподобные полупроводники*. М: Металлургия, 1968.

- [85] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of ternary alloy phase diagrams*. ASM: International, Materials Park, OH, 2018.
- [86] V. N. Tomashyk, *Multinary alloys based on III-V semiconductors*. CRC: Press, 2019.
- [87] M. B. Babanly, E. V. Chulkov, Z. S. Aliev, et al. "Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides", *Russian J. of Inorg. Chemistry*, vol 62, no 13, pp. 1703-1729, 2017.
- [88] S. Z. Imamaliyeva, D. M. Babanly, D. B. Tagiev, M. B. Babanly, "Physicochemical aspects of development of multicomponent chalcogenide phases having the Tl_5Te_3 structure". A Review. *Russian J. of Inorg. Chemistry*, vol 63, no 13, pp.1703-1724, 2018.
- [89] M. M. Asadov, M. B. Babanly, A. A. Kuliev, "Phase equilibria in the system $Tl-Te$ ". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorgan. Materialy*, vol 13, no 8, pp.1407–1410, 1977.
- [90] I. Schewe, P. Böttcher, H. G. Schnering, "The crystal structure of Tl_5Te_3 and its relationship to the Cr_5B_3 ", *Zeitschrift für Kristallographie*, vol 188, no 3-4, pp. 287-298, 1989.
- [91] P. Böttcher, Th. Doert, Ch. Druska, S. Brandmüller, "Investigation on compounds with Cr_5B_3 . and In_5Bi_3 structure types", *J. of Alloys and Compounds*, vol 246, no 1-2, pp. 209-215, 1997.
- [92] Imamaliyeva, S. Z. "New thallium tellurides with rare earth elements. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy". *Condensed Matter and Interphases*, vol 22, no 4, pp.460–465, 2020.
- [93] R. Cerny, J.M. Joubert, Y. Filinchuk, Y. Feutelais, " Tl_2Te and its relationship with Tl_5Te_3 ", *Acta Crystallographica section C-Crystal Structure Communications*, vol 58, no 5, pp. i63-i65, 2002.
- [94] Y. Hasegawa, T. Nakanishi, Europium chalcogenide nanoparticles. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol 270, no 47, pp. 101-146, 2015.

- [95] C. Wang, L. Xu, X. Li, Q. Lin, "Divalent europium nanocrystals: controllable synthesis, properties, and applications", *Chem. Phys. Chem.* 13 no 17, pp.3765-3772, 2012.
- [96] W. Boncher, H. Dalafu, N. Rosa, S. Stoll, "Europium chalcogenide magnetic semiconductor nanostructures", *Coord. Chem. Rev.*, vol 289, pp.279-288, 2015.
- [97] Boncher, W.L., Rosa, N., Kar, S., Stoll, S.L. " Europium chalcogenide nanowires by vapor phase conversions", *Chem. Mater*, vol 26, no 10, pp.3144-3150, 2014.
- [98] X.Z. Zhou, K.H.L. Zhang, J. Xiong, J.H. Park, J.H. Dickerson, W.D. He, "Size- and dimensionality-dependent optical, magnetic and magneto-optical properties of binary europium-based nanocrystals: EuX (X = O, S, Se, Te) ", *Nanotechnology*, vol 27, no 19, pp.192001, 2016.
- [99] N. Singh, S. Mohan Saini, T. Nautiyal, S. Auluck, "Theoretical investigation of the optical and magneto-optical properties of EuX (X = S, Se, and Te) ", *Physica B*, vol 388, pp.99-106, 2007.
- [100] G. X. Miao and J.S. Moodera, "Controlling magnetic switching properties of EuS for constructing double spin filter magnetic tunnel junctions, *Appl. Phys. Lett*, vol 94, no 18, pp.182504, 2009.
- [101] A. Tanaka, H. Kamikubo, M. Kataoka, Y. Hasegawa, T. Kawai, "Size-controlled aggregation of cube-shaped EuS nanocrystals with magneto-optic properties in solution phase", *Langmuir*, vol 27, no 1, pp.104-108, 2011.
- [102] Y. Hasegawa, T.A. Adachi, A. Tanaka, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, T. Kawai, "Remarkable magneto-optical properties of europium selenide nanoparticles with wide energy gaps", *J Am Chem Soc*, vol 130, no 17, pp.5710-5715, 2008.
- [103] S. Yanagida, "Liquid-phase synthesis of EuS nanocrystals and their physical properties", *J. Phys. Chem*, vol B. 107, no 10, pp.2193-2196, 2003.
- [104] Y. Hasegawa, Y. Okada, T. Kataoka, T. Sakata, H. Mori, Y. Wada, "Synthesis and photophysical properties of EuS nanoparticles from the thermal reduction of novel Eu (III) complex", *J. Phys. Chem*, vol 110, no 18, pp.9008-9011, 2006.

- [105] Y. Hasegawa, M. Afzaal, P. O'Brien, Y. Wada, S. Yanagida, "A novel for synthesizing EuS nanocrystals from a single-source precursor under white LED irradiation", *Chem. Commun*, vol 41, no 2, pp.242-243, 2005.
- [106] E.B. Kim, J.M. Seo, G.W. Kim, S.Y. Lee, T.J. Park, "In vivo synthesis of europium selenide nanoparticles and related cytotoxicity evaluation of human cells", *Enzyme Microb. Technol*, vol 95 (SI), pp.201-208, 2016.
- [107] A. Tanaka, H. Kamikubo, Y. Doi, Y. Hinatsu, M. Kataoka, T. Kawai, Y. Hasegawa, "Self-assembly and enhanced magnetic properties of three-dimensional superlattice structures composed of cube-shaped EuS nanocrystals", *Chem. Mater*, vol 22, no 5, pp.1776-1781, 2010.
- [108] A. Tanaka, T. Sugiura, T. Kawai, Y. Hasegawa, "Three-dimensional optical trapping and arrangements of magnetic semiconductor EuS nanoaggregations", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol 46, no 31, pp. L259-L261, 2007.
- [109] M.A. Harrison, S. Somarajan, S.V. Mahajan, D.S. Koktysh, K. van Benthem, J.H. Dickerson, "Template assisted synthesis of europium sulfide nanotubes", *Mater. Lett*, vol 65, no 3, pp.420-423, 2011.
- [110] Y. Peng, H. Wang, P. Li, Y. Fu, M.M. Xing, T. Jiang, X.X. Luo, "Low-temperature solvothermal synthesis of EuS hollow microspheres". *Mater. Res. Bull*, vol 57, no 1, pp.19-22, 2014.
- [111] M. D. Regulacio, S. Kar, E. Zuniga, G. Wang, N.R. Dollahon, G.T. Yee, S.L. Stoll, "Size dependent magnetism of EuS nanoparticles", *Chem. Mater*, vol 20, no 10, pp.3368-3376, 2008.
- [112] Zhao, F., Sun, H.-L., Su, G., Gao, S. (2006). "Synthesis and size-dependent magnetic properties of monodisperse EuS nanocrystals". *Small*, vol 2 (2), 244-248.
- [113] W. He, S. Somarajan, D.S. Koktysh, J.H. Dickerson, "Superantiferromagnetic EuTe nanoparticles: room temperature colloidal synthesis, structural characterization, and magnetic properties", *Nanoscale*, vol 3, no 1, pp.184-187, 2011.
- [114] C.X. Wang, D. Zhang, L. Xu, Y.G. Jiang, F.X. Dong, B. Yang, K. Yu, Q. Lin, "A simple reducing approach using amine to give dual functional EuSe nanocrystals and morphological tuning", *Angewandte Chemie International Edition*, vol 50, no 33, pp.7587-7591, 2011.

- [115] M.L. Redígolo, D.S. Koktysh, K. van Benthem, S.J. Rosenthal, J.H. Dickerson, "Europium sulfide nanoparticles in the sub-2nm size regime", *Mater. Chem. Phys*, vol 115, no 2, pp.526-529, 2009
- [116] G.D. Bagde, S.D. Sartale, C.D. Lokhande, "Spray pyrolysis deposition of lanthanum telluride thin films and their characterizations", *Mater. Chem. Phys*, vol 89, no 2-3, pp.402-405, 2005.
- [117] G.D. Bagde, S.D. Sartale, C.D. Lokhande, "Deposition and annealing effect on lanthanum sulfide thin films by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, vol 445, no 1, pp.1-6, 2003.
- [118] L. Tian, T. Ouyang, K.P. Loh, J.J. Vittal, "La₂S₃ Thin films from metal organic chemical vapor deposition of single-source precursor", *J. Mater. Chem*, vol 16, no 3, pp.272-277, 2006.
- [119] S. Patil, V. Kumbhar, B. Patil, R. Bulakhe, C. Lokhande, "Chemical synthesis of α -La₂S₃ thin film as an advanced electrode material for supercapacitor application", *J. Alloys Compd*, vol 611, pp.191-196, 2014.
- [120] S. Patil, R. Bulakhe, C. Lokhande, "Nanoflake-modulated La₂Se₃ thin films prepared for an asymmetric supercapacitor device", *ChemPlusChem*, vol 80, no 9, pp.1478-1487, 2015.
- [121] G.D. Bagde, S.D. Sartale, C.D. Lokhande, "Spray deposition of lanthanum selenide (La₂Se₃) thin films from non-aqueous medium and their characterizations". *Mater. Chem. Phys*, vol 80, no 3, pp.714-718, 2003.
- [122] S. Patil, A. Lokhande, D.W. Lee, J. Kim, C. Lokhande, "Chemical synthesis and supercapacitive properties of lanthanum telluride thin film", *J. Colloid Interface Sci*, vol 490, pp.147-153, 2017.
- [123] S. Patil, A. V. Lokhande, N. Chodankar, C. Lokhande, "Chemically prepared La₂Se₃ nanocubes thin film for supercapacitor application", *J. Colloid Interface Sci*, vol 469, pp.318-324, 2016.
- [124] Т. А. Помелова, "Получение и исследование наночастиц слоистых халькогенидов лантаноидов", Диссертация кандидата химических наук, ИИХ СО РАН, 2019.

- [125] C.M. Marin, L. Wang, J.R. Brewer, W.N. Mei, C.L. Cheung, "Crystalline alpha-Sm₂S₃ nanowires: Structure and optical properties of an unusual intrinsically degenerate semiconductor", *J. Alloys Compd*, vol 563, no 563, pp.293-299, 2013
- [126] V. Kumbhar, A. Jagadale, N. Gaikwad, C. Lokhande, "Modified chemical synthesis of porous α - Sm₂S₃ thin films", *Mater. Res. Bull*, vol 56, pp.39-44, 2014.
- [127] J. Fleurial, "Thermoelectric power generation materials: Technology and application opportunities", *JOM*, vol 61, pp.79–85, 2009.
- [128] D. Cheikh, B.E. Hogan, T. Vo, P. Von Allmen, K. Lee, D.M. Sniadak, A. Zevalkink, B.S. Dunn, J.P. Fleurial, S.K. Bux, "Telluride: A High-Temperature, High-ZT", *Thermoelectric Material*, vol 2 (4), 698-709, 2018.
- [129] N. Kaurav, KK. Choudhary, RC. Dixit, A. Mishra, Book Series: *AIP Conference Proceedings. 2100*, 2019.
- [130] R. Hoffmann, S. Shaik, J. C. Scott, M. H. Whangbo, "The electronic structure of NbSe₃", *J. of Solid State Chemistry*, vol 34, no 2, pp.263-269, 1980.
- [131] R. M. Fleming, J.A. Polo Jr, R.V. Coleman, "Oscillatory magnetotransport in NbSe₃ and TaSe₃", *Physical Review B*, vol 17, no 4, pp.1634-1644, 1978.
- [132] P. Monceau, A. Briggs, "Quantum oscillations in NbSe₃", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol 11, no 11, pp. L465-L468, 1978.
- [133] J. Chaussy, P. Haen, J.C. Lasjaunias, P. Monceau, G. Waysand, A. Waintal, A. Meerschaut, J. Rouxel, "Phase transitions in NbSe₃", *Solid State Communications*, vol 20, no 8, pp.759-763, 1976.
- [134] K. Tsutsumi, T. Takagaki, M. Yamamoto, Y. Shiozaki, M. Ido, T. Sambongi, K. Yamaya, Y. Abe, "Direct electron-diffraction evidence of charge-density-wave formation in NbSe₃", *Physical Review Letters*, vol 39, no 26, pp.1675-1676, 1977.
- [135] R. H. Dee, P. M. Chaikin, N.P. Ong, "Electric-field-dependent thermopower of NbSe₃", *Physical Review Letters*, vol 42, no 18, pp.1234-1237, 1979.
- [136] K. Patel, G.K. Solanki, K. D. Patel, P. Pataniya, M. Tannarana, P. Chauhan, "Optoelectronic devices based on chemical vapour transport grown NbSe₂ Crystals", *Prof. Dinesh Varshney memorial National Conference on Physics and Chemistry of Materials (NCPCM)*, 27–28 December, Indore, India, 2018.

- [137] M. C. Souleau, M. Guittard, "Sur les systemes formes entre les seleniures L_2Se_3 des elements des terres rares et le seleniure $EuSe$ d'euporium", *Bulletin de la Societe Chimique de France*, vol 9, pp.3632-3635, 1968.
- [138] O. Andreev, V. B. Kharitontsev, and A. Elyshev, "Compositions of phases in the interaction of rare-earth metals with selenium", *Russian J. of Inorg. Chemistry*, vol 58, no 8, pp.910-914, 2013.
- [139] H. P. Huang, J.J. Zhu, "The electrochemical applications of rare earth-based nanomaterials", *Analyst*, vol 144, no 23, pp.6789-6811, 2019.
- [140] T.S. Zhu, R. He, S. Gong, T. Xie, P. Gorai, K. Nielsch, J.C. Grossman, "Charting lattice thermal conductivity for inorganic crystals and discovering rare earth chalcogenides for thermoelectrics" *Energy. Environmental science*, vol 14, no 6, pp.3559-3566, 2021.
- [141] S. Q. Shi, C.Y. Ouyang, Q. Fang, C.R. Li, et all. "Electronic structure and magnetism of EuX ($X = O, S, Se$ and Te): A first-principles investigation", *EPL Europhysics Letters*, vol 83, no 6, pp.69001, 2008.
- [142] K. Sahu. Ashvini, M. Aynyas, R. Bhardwaj, Sankar. P. Sanyal, "High Pressure Structural Phase Transition and Elastic Properties of Europium Chalcogenides" Edited by: Mahendra Aynyas, Prafulla K. Jha and Sankar P. Sanyal. *Advanced Materials Research*, vol 1047, pp.163-169, 2014.
- [143] Г. М. Кузьмичева, "Устойчивость кристаллических структур и свойства соединений 4f-элементов с элементами VIa подгруппы", Докторская диссертация, Российский технологический университет, 1992.
- [144] A. A. Eliseev, G. M. Kuz'micheva, "Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements" *In Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth*. edited by K. A. Gschneider, Jr. and L.Eyring, North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, vol 13, pp.191-282, 1990.
- [145] A. A. Eliseev, and E. I. Yarembash, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater*, vol 2, pp.1367, 1966.
- [146] A. A. Eliseev, and E.I. Yarembash, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater*, vol 3, pp.1467, 1967.

- [147] A. A. Eliseev, V. G. Kuznetsov, and G. N. Novitskaya, *Collection Chemical Bonding in Crystals*, Nauka i Tekhnika, Minsk, Russia, pp.372-379, 1969.
[in Russian], Nauka i Tekhnika, Minsk (1969), pp. 372–379.
- [148] О. И. Бодак, Е. И. Гладышевский, *Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы*. Справочник. Львов: Львовский госуниверситет. Издательство Вища школа, 1985.
- [149] V. I. Kalitin, K. P. Luzhnaya, E. I. Yarembash, and K. A. Zinchenko, *Z. neorg. khimii*, vol 9, pp.1302, 1964.
- [150] V. I. Kalitin, and E. I. Yarembash, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol 1, no 1, pp.2170, 1965.
- [151] V. I. Kalitin, E. I. Yarembash, and K. P. Luzhnaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol 2, pp.1672, 1966.
- [152] V. I. Kalitin, Institute of Organic and Inorganic Chemistry of an Academy of Sciences. Abstract Doct. of Science Thesis, Moscow, 1966.
- [153] A. Benacerraf, Theses de Doctorat du Pharmacie, Faculty of **Pharmacy**, Paris, 1959.
- [154] A. Benacerraf, L. Domange, and J. Flahaut, "The polyselenides of the lantanides-lanthanum, and gadolinium", *Comp. Rend*, vol 248, pp.167, 1959.
- [155] G.V. Lashkarev, G. M. Loginov, V. A. Obolonchik, and E. E. Mikhaleiko, "Magnetic susceptibility diselenide some rare earth elements", *Ukrainian Physical Journal*, vol 14, no 6, pp.1009, 1969.
- [156] N. P. Lyakisheva, *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system*. Editor: Spravochnik. izd. Mashinostroenie, vol 3, pp.1024, 1997.
- [157] N. P. Lyakisheva, *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system*. Editor: Spravochnik izd. Mashinostroenie, vol 3; p.448, 2000.
- [158] E.I. Yarembash, *Elements Terres Rares*. Colloq. Intern. Centre Nat. Rech. Sci., CNRS, vol 186, pp.472-481, 1970.
- [159] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, E. M. Mueller, Pr (Praseodymium) Binary Alloy Phase Diagrams. *Handbook. Alloy Phase Diagrams*, vol 3, ASM International, Published: 27 April 2016.

- [160] H. Okamoto, *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, Second Edition, 696, ASM International Materials Park, Ohio, 2010.
- [161] B. Predel, "Pr-Se (Praseodymium-Selenium), Madelung, O. (Ed.).
In book: *Ni-Np – Pt-Zr. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys' of Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, vol 5, 1998.
- [162] M. Guittard, D. Carre, and T.S. Kabre, "Etude des combinaisons intermédiaires formées dans les systèmes R_2S_3 – In_2S_3 (R = terres rares) ", *Mater. Res. Bull.*, vol 13, no 4, pp.279–286, 1978.
- [163] D. Carre, "Structure cristalline du sulfure d'indium et de terbium, $Tb_3In_5S_{12}$ ", *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol 33, no 4, pp.1163–1166, 1977.
- [164] V. O. Aliev, K. L. Shirinov, and O. M. Aliev, "Synthesis and Properties of $Ln_3In_5S_{12}$ " *Inorganic Materials*, vol 37, no 2, pp.119–121, 2001.
- [165] J. Flahaut, P. Jaruelle, M. P. Pardo, and M. Guittard, "Les sulfures, seleniures et tellures L_2X_3 de terres rares, d'yttrium et de scandium orthorhombique de type Sc_2S_3 ", *Bull. Soc. chim.*, pp.1399-1404, 1965.
- [166] J. Flahaut, P. Jaruelle, Crystal chemistry of sulfide, selenide and telluride ternary compounds formed by the rare earth elements, In *Progres science and techonology of rare earths*. Oxford: Pergamon, vol 3, pp.209-283, 1968.
- [167] Z. S. Karayev, "Synthesis and research chalcogenides of indium and gallium som of rare-earth elements", Abstract Doct. of Science Thesis, Baku, 1966.
- [168] E .I. Yarembash, A. A. Eliseev, B.İ. Kalitin, and L.İ. Antonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, vol 2, pp.984, 1966.
- [169] E. I. Yarembash, "Chalcogenides of rare-earth elements of cerium of a subgroup", Abstract Doct. of Science Thesis, Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, 1967.
- [170] E .I. Yarembash, A. A. Eliseev, E. S. Vigileva, and L .I. Antonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, vol 3, pp.2184, 1967.
- [171] F. E. Poltmann, and H. Z. Hahn, "Zun den Systemen Thallium-Lanthan-Chalkogen", *Naturwissenschaften*, vol 58, no 1, pp.54, 1971.

- [172] M. Y. Abdullayev, and Z. S. Karaev, *Synthesis and investigation material YbInSe₃. New semiconductors*. Baku: Pres Science, 153, 1972.
- [173] S. Kabre, J. P. Maud, and M. Guittarol, "Sur une nouvelle famille de tellurides doubles de thallium I et de terres rates", *C.R. Acad. Sci.*, vol 275, no 1, pp.1367-1370, 1972.
- [174] S. Kabre, J. P. Maud, and M. Guittarol, *M. Bull. Soc.Chim*, France, 261, 1974.
- [175] S. Kabre, "Contribution a l'etude des chalcogenides de thallium a vel les elements de groupe III et III ", These doct. Sci. Phys., Paris, pp.31, 1974.
- [176] P.G. Rustamov, O.M. Aliyev, and T.K. Kurbanov, "*Ternary chalcogenides of rare-earth elements*". Baku: Science Publishing House, 228, 1981.
- [177] G.D. Guseinov, G.B. Abdullayev, M.Z. Ismailov, and F.M. Seyidov, "On complex analogues of a TlSe type semiconductors" *Zurnal Fizicheskoy Chimiim*. Deposited at VINITI, Russia. 6398, 1973.
- [178] A. Isaeva, R. Schönnemann, and D. Thomas, "Syntheses, Crystal Structure and Magnetic Properties of Tl₉RETe₆ (RE = Ce, Sm, Gd) ", *Crystals*, vol 10, pp.277, 2020.
- [179] S.Z. Imameliyeva, F.M. Sadıgov, M.B. Babanlı, "Tl₂Te-NdTe sisteminde fazaemelegelme", *Fiziki-kimyevi analiz ve qeyri-üzvi materialşünaslıq. Respublika Elmi konferansı meqaleler toplusu. FKAM*. BDU: Bakı Üniversitesi neşriyatı, 25-26 May, 58-62, 2007.
- [180] E.M. Kerimova, G.D. Guseinov, D.G. Agamaliyev, S.D. Memedbeyli, and A.İ. Nadjafov, "TlSe-PrSe system", *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol 25, no 8, 1392-1394, 1989.
- [181] Dzh. A. Valieva (Akhmedova), and I.I. Aliev, "Tl₂S₃-Pr₂S₃ System", *Russian J. of Inorg. Chemistry*, vol 49, no 11, pp.1769-1771, 2004.
- [182] J.A. Valiyev (Ahmedova), "Phase Relation in the Tl₂Se₃-Pr₂Se₃ system", *J. of Chemical Problems*, vol 4, pp.65-69, 2003.
- [183] C.A. Valiyev (Ahmedova), "Physical-Chemical Analysis of Tl₂Te₃-Pr₂Te₃ system", *J. of Chemical Problems*, vol 2, pp.24-26, 2004.

- [184] K. Geliş, *Kaynak teknolojisi ders notları*. MYO, Makine ve metal teknolojileri bölümü, Makine programı. Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, 101, 2014.
- [185] T. Engin, "Çeşitli TeO_2 - Nb_2O_5 camlarının termal optik ve mikroyapısal özellikleri", YL tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2008
- [186] "Ders Notları"*Metalografi deneyi laboratuvar föyü*, Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, <https://metalurji.bartın.edu.tr/dokumanlar/ders-notlari.html>. [Erişim tarihi: 20- Şubat-2022].
- [187] D. A. Colling, *Industrial Materials, Metals and Alloys*. Ohio: Prentice Hall, 1995.
- [188] W. Weissbach, *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*. Çev.: Anık, S., Anık, E., Vural, M., İstanbul: Birsan Kitapevi, 1993.
- [189] F. Knoop, C. G. Peters, W. B. Emerson, "A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol 23, pp.39-61, 1939.
- [190] U. Böyük, "Üçlü Metalik Alaşımların Kontrollü Doğrusal Katılaştırılması ve Mikrosertliğinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, 2009.
- [191] Y. Koçak, "Doğrusal katılaştırılmış Pb-Bi alaşımlarında mikroyapı ve mikrosertliğin katılaştırma parametrelerine bağlılığı". YL tezi, Erciyes Üniversitesi, 2012.
- [192] F. Yılmaz, R. Elliot, "The microstructure and mechanical properties of unidirectionally solidified Al-Si alloys.", *J. of Material Science*, vol 24, pp.2065-2070, 1989.
- [193] H.Y. Liu, Y. Li, H. Jones, "Thermal stability of the, $\alpha\text{Zn-Mg}_2\text{Zn}_{11}$ and $\alpha\text{Zn}\beta\text{Al}$ eutectics obtained by bridgman growth", *J. of Materials Science*, vol 33, pp.1159-1164, 1998.
- [194] S. Khan, A. Ourdjini, Q. S. Hamed, M. A. Alam, Eliot. R. Najafabadi, "Hardness and mechanical property relationship in directionally solidified aluminium-silicon eutectic alloys with different silicon morphologies", *J. of Materials Science*, vol 28, pp.5957-5962, 1993.



Ek 1. Elementlerin ve Bileşiklerin Atom-Molekül Ağırlıkları

Sembol	Atom ağırlıkları, g/mol	Bileşikler	Molekül ağırlıkları, g/mol
Pr	140,908	TlPr ₂ Se ₄	802.0393
Se	78,96	TlPrSe ₂	503.2113
Tl	204,3833		

Ek 2. TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ Sistemin Faz Diyagramını Kurmak İçin Hesaplamalar

TlPrSe₂ maddesinden (1 gr) sentez için hesaplama:

$$\text{TlPrSe}_2 = 204,3833 + 140,908 + 2 \times 78,96 = 204,3833 + 140,908 + 157,92 = 503.2113$$

$$503.2113 - 204.3833$$

$$1 \text{ gr} - x \quad x=0.4061580 \quad \text{Tl}$$

$$503.2113 - 140.908$$

$$1 \text{ gr} - x \quad x=0.280017559 \quad \text{Pr}$$

$$503.2113 - 157,92$$

$$1 \text{ gr} - x \quad x=0.3138244 \quad \text{Se}$$

$$\text{Tl}= 4,061580$$

$$\text{Pr}= 2,800175$$

$$\text{Se}= 3,138244$$

$$\text{Toplamı}= 9,999999$$

TlPr₂Se₄ maddesinden (1 gr) sentez için hesaplama:

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 204,3833 + 281,816 + 315,84 = 802.0393$$

$$802.0393 - 204.3833$$

$$1\text{gr} - x \quad x = 0,25482953 \text{ TI}$$

$$802.0393 - 281,816$$

$$1\text{gr} - x \quad x = 0.35137430 \text{ Pr}$$

$$802.0393 - 315,84$$

$$1\text{gr} - x \quad x = 0,39379616 \text{ Se}$$

$$\text{Tl} = 0,25482953$$

$$\text{Pr} = 0.35137430$$

$$\text{Se} = 0,39379616$$

$$\text{Toplamı} = 0,99999999$$

TlPrSe₂-TlPr₂Se₄ sisteminin faz diyagramını üçlü başlangıç bileşimini sentez etmek için hesaplamalar:

$$M \text{ TlPrSe}_2 = 503,2113$$

$$M \text{ TlPr}_2\text{Se}_4 = 802.0393$$

№1 98 mol % TlPrSe₂- 2,0 mol % TlPr₂Se₄

$$98 \times 503,2113 + 2 \times 802.0393 = 493.147074 + 16,040786 = 509,187860$$

$$509,187860 - 93.147074 \quad x = 0,96849731$$

$$1 \text{ gr} - x$$

$$509,187860 - 16,040786$$

$$1\text{gr} - x \quad x = 0,031502687$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,96849731$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,031502687$$

$$\text{Toplamı} = 0,999999999$$

№2 95 % TlPrSe₂- 5 % TlPr₂Se₄

$$95 \times 503,2113 + 5 \times 802,0393 = 47805,0735 + 4010,1965 = 51815,2700$$

$$51815,2700 - 47805,0735$$

$$1\text{gr} - x \quad x = 0,922605893$$

$$51815,2700 - 4010,1965$$

$$1\text{gr} - x \quad x = 0,0773941060$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,922605893$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,0773941060$$

$$\text{Toplamı} = 0,999999999$$

№3 90 % TlPrSe₂- 10 % TlPr₂Se₄

$$90 \times 503,2113 + 10 \times 802,0393 = 45289,017 + 8020,393 = 53309,410$$

$$53309,410 - 45289,017$$

$$1\text{gr} - x \quad x = 0,849550145$$

53309,41 - 8020,393

1gr - x x= 0,150449854

TlPrSe₂ = 0,849550145

TlPr₂Se₄ =0,150449854

Toplam=0,99999999

№4 80 % TlPrSe₂- 20 % TlPr₂Se₄

80x503,2113+ 20x802.0393=40256,904+16040,786 =56297,690

56297,690 - 40256,904 x=0,7150720393

1 gr - x

56297,690 -16040,786 x= 0,2849279606

1gr - x

TlPrSe₂ = 0,7150720393

TlPr₂Se₄ =0,2849279606

Toplam =0,99999999

№5 70 % TlPrSe₂- 30 % TlPr₂Se₄

70x503,2113+ 30x802.0393=35224,791+24061,179=59285,970

59285,970 -35224,791 x= 0,594150538

1gr - x

59285,970- 24061,179 x= 0,405849461

1gr - x

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,594150538$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,405849461$$

$$\text{Toplam} = 0,9999999$$

№6 60 % TlPrSe₂- 40 % TlPr₂Se₄

$$60 \times 503,2113 + 40 \times 802,0393 = 30192,678 + 32081,572 = 62274,250$$

$$30192,678 / 62274,25 = 0,4848340$$

$$32081,572 / 62274,25 = 0,51516593$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,4848340$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,5151659$$

$$\text{Toplam} = 0,9999999$$

№7 50 % TlPrSe₂- 50 % TlPr₂Se₄

$$50 \times 503,2113 + 50 \times 802,0393 = 25160,565 + 40101,965 = 65262,530$$

$$25160,565 / 65262,530 = 0,38552849$$

$$40101,965 / 65262,530 = 0,61447150$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,38552849$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,61447150$$

$$\text{Toplam} = 0,9999999$$

№8 40 % TlPrSe₂- 60 % TlPr₂Se₄

$$40 \times 503,2113 + 60 \times 802,0393 = 20128,452 + 48122,358 = 68250,810$$

$$20128,452 / 68250,81 = 0,294918$$

$$48124,8/68250,81=0,705081$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,294918$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,705081$$

$$\text{Toplam} = 0,9999999$$

№9 30 % TlPrSe₂- 70 % TlPr₂Se₄

$$30 \times 503,2113 + 70 \times 802,0393 = 15096,339 + 56142,751 = 71239,09$$

$$15096,339/71239,09 = 0,21191089$$

$$56142,751/71239,09 = 0,788089$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,21191089$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,788089$$

$$\text{Toplam} = 0,9999999$$

№10 20 % TlPrSe₂- 80 % TlPr₂Se₄

$$20 \times 503,2113 + 80 \times 802,0393 = 10064,226 + 64163,144 = 74227,370$$

$$10064,226 / 74227,37 = 0,13558645$$

$$64163,144/74227,370 = 0,864413545$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,13558645$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,864413545$$

$$\text{Toplam} = 0,9999999$$

№11 10 % TlPrSe₂- 90 % TlPr₂Se₄

$$10 \times 503,2113 + 90 \times 802,0393 = 5032,113 + 72183,537 = 77215,65$$

$$5032,113/77215,65 = 0,065169599$$

$$72183,537/77215,65=0,934830400$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,065169599$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,934830400$$

$$\text{Toplam} = 0,99999999$$

№12 5 % TlPrSe₂- 95 % TlPr₂Se₄

$$5 \times 503,2113 + 95 \times 802,0393 = 2516,0565 + 76193,7335 = 78709,79$$

$$2516,0565/78709,79 = 0,0319662459$$

$$76193,7335/78709,79 = 0,9680337541$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,0319662459$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,9680337541$$

$$\text{Toplam} = 0,99999999$$

№13 3 % TlPrSe₂- 97 % TlPr₂Se₄

$$3 \times 503,2113 + 97 \times 802,0393 = 1509,6339 + 77797,8121 = 79307,446$$

$$1509,6339/79307,446 = 0,019035521$$

$$77797,8121/79307,446 = 0,98096478$$

$$\text{TlPrSe}_2 = 0,019035521$$

$$\text{TlPr}_2\text{Se}_4 = 0,980964789$$

$$\text{Toplam} = 0,99999999$$