KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Zn ve Co ELEMENTLERİNİN OLUŞTURDUĞU ALAŞIMLARIN X-IŞINI FLUORESANS PARAMETRELERİ ÜZERİNE ALAŞIM ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nuray KÜP AYLIKCI

HAZİRAN 2009 TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Zn ve Co ELEMENTLERİNİN OLUŞTURDUĞU ALAŞIMLARIN X-IŞINI FLUORESANS PARAMETRELERİ ÜZERİNE ALAŞIM ETKİSİ

Nuray KÜP AYLIKCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce "Yüksek Lisans (Fizik)" Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08.06.2009Tezin Savunma Tarihi: 26.06.2009

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLUJüri Üyesi: Yrd. Doç. Dr. Gökhan APAYDINJüri Üyesi: Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu akademik çalışmanın ortaya çıkmasında değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam ve danışmanım sayın Prof.Dr. Engin TIRAŞOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında her türlü imkânı sağlayan K.T.Ü. Fizik Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof.Dr. Ekrem Yanmaz'a teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Fizik Bölümünde gerekli yardımı ve ilgiyi esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Ali İhsan Kobya, Doç. Dr. İsmail Karahan ve Yrd. Doç. Dr Gökhan APAYDIN'a; Arş. Gör. Erhan Cengiz'e ve lisansüstü eğitim aşamasında, 2210 Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu ile maddi desteğini benden esirgemeyen TÜBİTAK kurumuna teşekkürü bir borç bilirim.

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

> Nuray KÜP AYLIKCI Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

<u>Sayfa No</u>

ÖNSÖZ		II	
İÇİNDEKİLERIII			
ÖZET		VI	
SUMMA	ARY	VII	
ŞEKİLL	ER DİZİNİ	VIII	
TABLO	LAR DİZİNİ	X	
SEMBO	LLER DİZİNİ	XII	
1.	GENEL BİLGİLER	1	
1.1.	Giriş	1	
1.2.	Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi	4	
1.2.1.	Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması	6	
1.2.1.1.	Fotoelektrik Olayı	6	
1.2.1.2.	Çift Oluşumu	7	
1.2.2.	Elektromanyetik Radyasyonun Saçılması	8	
1.2.2.1.	Koherent Saçılma	9	
1.2.2.2.	İnkoherent Saçılma	10	
1.2.2.2.1	. Compton Saçılması	11	
1.3.	Soğurma Katsayıları ve Soğurma Kıyıları	14	
1.3.1.	Lineer Soğurma Katsayısı	14	
1.3.2.	Kütle Soğurma Katsayısı	15	
1.3.3.	Soğurma Kıyıları	16	
1.3.4.	Karakteristik X-Işınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri	17	
1.4.	Fluoresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri	21	
1.5.	Auger Geçişleri	22	
1.6.	²⁴¹ Am Radyoizotop Kaynağı	24	
1.7.	Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri	25	
1.7.1.	Geçiş Metallerinin Manyetik Özellikleri	27	
1.8.	Alaşımlar	27	
1.9.	Alaşım Etkisini Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar		
1.9.1.	Metalik Bağ		

1.9.2.	Hibritleșme	30
1.9.3.	Perdeleme Etkisi	30
1.9.4.	Kovalent Karakterli Metal Bağları	31
1.9.5.	Elektronegatiflik	31
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	32
2.1.	Foton Dedektörlerinin Genel Karakteristikleri	32
2.1.1.	Yarıiletken Dedektörler	33
2.1.2.	Yarıiletken Dedektörlerin Fiziksel Özellikleri	34
2.2.	Rezolüsyon (Ayırma Gücü)	37
2.3.	Sayma Sistemi	41
2.3.1.	Yüksek Voltaj Kaynağı	41
2.3.2.	Ön Yükseltici	42
2.3.3.	Yükseltici	42
2.3.4.	Analog Dijital Dönüştürücü	43
2.3.5.	Çok Kanallı Analizör (MCA)	43
2.4.	X-ışını Spektrumlarının İncelenmesi	44
2.4.1.	Koherent Pik	44
2.4.2.	İnkoherent (Compton) Pik	45
2.4.3.	Karakteristik X-ışını Pikleri	45
2.4.4.	Auger Pikleri	45
2.4.5.	Üst Üste Binme (Pile-Up) Pikleri	45
2.4.6.	Kaçak (Escape) Pikler	46
2.4.7.	Satellite Pikleri	46
2.5.	Dedektör Verimi	47
2.5.1.	Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi	47
2.5.2.	I ₀ Gε'nin Tayini	49
2.5.3.	Ultra-LEGe Dedektörünün Çeşitli Enerjilerdeki Verim Eğrilerinin Tayini	50
2.6.	Numunelerin Kütle Azaltma Katsayıları ve Soğurma Düzeltmesi Faktörleri	52
2.7.	Numunelerin Hazırlanması	56
2.8.	Deney Geometrisi, Numunelerin Uyarılması ve Karakteristik X-ışınlarının Sayılması	56
2.9.	Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi	57
2.10.	K X-ışını Şiddet Oranları, Fluoresans Verimleri, Fluoresans Tesir Kesitleri Çizgi Genişliklerinin Hesaplanması	ve 62
3.	BULGULAR	65

3.1.	Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X-Işınları ve Spektrumları	65
3.2.	K X-ışını Şiddet Oranları, Fluoresans Tesir Kesitleri ve Fluoresans Verim Değerleri	70
3.3.	K Kabuğu Seviye Genişlikleri, K $_{\alpha 1}$ ve K $_{\alpha 2}$ Çizgi Genişlikleri	73
3.4.	KLM ve KMM Işımalı Auger Şiddet Oranları	76
4.	SONUÇLAR	79
5.	ÖNERİLER	84
6.	KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇI	MİŞ	88

ÖZET

Bu çalışmada Zn_xCo_{1-x} alaşımlarında bulunan Zn ve Co elementlerinin K tabakası fluoresans tesir kesiti ve fluoresans verimi, K_β/K_α X-ışını şiddet oranı, K seviyesi çizgi genişlikleri ve KLM/K_a ile KMM/K_β ışımalı Auger oranları deneysel olarak belirlendi. Elde edilen değerlerin saf Co ve Zn elementlerinin fluoresans parametreleri ile karşılaştırılmasıyla X-ışını fluoresans parametreleri üzerine alaşım etkisi incelendi.

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

Alaşım etkisinin belirgin olarak K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları, K tabakası fluoresans tesir kesiti ve ışımalı Auger oranlarında gözlendi. Ayrıca alaşım etkisini açıklamada kullanılan elektron yoğunluğundaki değişim, bir elementten diğerine olan elektron transferi ve alaşımı meydana getiren elementlerdeki valans bandının yeniden düzenlenmesi mekanizmalarıyla açıklandı.

Anahtar Kelimeler: Alaşım Etkisi, Fluoresans Tesir Kesiti, Fluoresans Verim, Işımalı Auger Oranı, K X-Işını Şiddet Oranı

SUMMARY

Alloying Effect on the X-Ray Fluorescence Parameters of Zn_xCo_{1-x} Alloys

In this study, alloying effects on K shell fluorescence cross-sections and yields, K_{β}/K_{α} X-rays intensity ratios, K X-ray line widths and KLM/K_a, KMM/K_b radiative Auger rates of Co and Zn elements in Zn_xCo_{1-x} alloys were determined experimentally. The alloying effect on X-ray parameters were investigated via comparing the obtained values with the X-ray fluorescence parameters of pure Co and Zn elements.

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

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

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sayfa No</u>

Şekil 1.	Fotoelektrik, Compton ve Çift oluşumu olaylarının baskın olduğu bölgeler5
Şekil 2.	Fotoelektrik olayın şematik gösterimi7
Şekil 3.	Çift oluşumu olayı
Şekil 4.	Compton Saçılması
Şekil 5.	Zn Elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kıyıları
Şekil 6.	Karakteristik X-ışınlarının oluşumu (a) Karakteristik K X-ışınının oluşumu (b) Karakteristik L X-ışınlarının oluşumu
Şekil 7.	Auger olayının meydana gelişi
Şekil 8.	Am–241 elementinin deneysel bozunma şeması (Beling, Newton ve Rose, 1952)25
Şekil 9.	(a) Yerdeğiştirme alaşımı (b) Konumlararası alaşım (c) Başka örgüden türeyen yerdeğiştirme alaşımı (Tunalı ve Özkar, 2005)
Şekil 10.	Düzlem Ge(Li) dedektör
Şekil 11.	Düzlem p-tipi yüksek saflıkta Ge dedektör
Şekil 12.	Dedektörlerin ayırma güçleri
Şekil 13.	Dedektör ve bölümleri40
Şekil 14.	X-ışınları fluoresans ölçüm sistemi diyagramı41
Şekil 15.	İdeal bir X-ışını spektrumu44
Şekil 16.	$^{241}\mbox{Am}$ radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen $I_0\mbox{Ge'nin}$ enerji ile değişimi .51
Şekil 17.	X-ışınları fluoresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi57
Şekil 18.	Zn _{0,94} Co _{0,06} alaşımındaki Co elementinin K X-ışını spektrumları58
Şekil 19.	Zn _{0,94} Co _{0,06} alaşımındaki Zn elementinin K X-ışını spektrumları59
Şekil 20.	Zn _{0,94} Co _{0,06} alaşımındaki Co elementinin ışımalı Auger spektrumları60
Şekil 21.	Zn _{0,94} Co _{0,06} alaşımındaki Zn elementinin ışımalı Auger spektrumları61
Şekil 22.	Saf Co elementine ait K X-ışını spektrumları65
Şekil 23.	Saf Zn elementine ait K X-ışını spektrumları
Şekil 24.	Zn _{0,962} Co _{0,038} alaşımındaki Co elementine ait K X-ışını spektrumları66
Şekil 25.	$Zn_{0,957}Co_{0,043} \ alaşımındaki \ Co \ elementine \ ait \ K \ X-ışını \ spektrumları67$
Şekil 26.	$Zn_{0,954}Co_{0,046} \ alaşımındaki \ Co \ elementine \ ait \ K \ X-ışını \ spektrumları67$
Şekil 27.	Zn _{0,94} Co _{0,06} alaşımındaki Co elementine ait K X-ışını spektrumları68

Şekil	28. Zn _{0,962} Co _{0,038} alaşımındaki Zn elementine ait K X-ışını spektrumları	68
Şekil	29. Zn _{0,957} Co _{0,043} alaşımındaki Zn elementine ait K X-ışını spektrumları	69
Şekil	30. Zn _{0,954} Co _{0,046} alaşımındaki Zn elementine ait K X-ışını spektrumları	69
Şekil	31. Zn _{0,94} Co _{0,06} alaşımındaki Zn elementine ait K X-ışını spektrumları	70

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Sayfa No</u>

Tablo 1.	Gelen foton enerjisi E için, θ saçılma açısının fonksiyonu olarak Compton saçılması yapan fotonun E' enerjileri13
Tablo 2.	X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri20
Tablo 3.	Yaygın olarak kullanılan dedektörler için gerekli yüksek voltaj değerleri42
Tablo 4.	59,543 keV'de foton yayımlayan ^{241}Am kaynağı için $I_0G\epsilon$ ve alt değerleri51
Tablo 5.	Zn elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve K _a soğurma düzeltmesi (β) faktörleri
Tablo 6.	Co elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve K _a soğurma düzeltmesi (β) faktörleri
Tablo 7.	Zn elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve K _{β} soğurma düzeltmesi (β) faktörleri
Tablo 8.	Co elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve K _{β} soğurma düzeltmesi (β) faktörleri
Tablo 9.	Co elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve KLM soğurma düzeltmesi (β) faktörleri
Tablo 10.	Co elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve KMM soğurma düzeltmesi (β) faktörleri
Tablo 11.	Zn elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve KLM soğurma düzeltmesi (β) faktörleri
Tablo 12.	Zn elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve KMM soğurma düzeltmesi (β) faktörleri
Tablo 13.	Zn elementi ve alaşımlarının K_{α} tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması71
Tablo 14.	Co elementi ve alaşımlarının K_{α} tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması71
Tablo 15.	Zn elementi ve alaşımlarının K_β tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması71
Tablo 16.	Co elementi ve alaşımlarının K_β tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması72
Tablo 17.	Zn elementi ve alaşımlarının fluoresans verim değerlerinin karşılaştırılması72
Tablo 18.	Co elementi ve alaşımlarının fluoresans verim değerlerinin karşılaştırılması
Tablo 19.	Zn elementi ve alaşımlarının K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması
Tablo 20.	Co elementi ve alaşımlarının K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması
Tablo 21.	Zn elementi ve alaşımlarının K kabuğu seviye genişliklerinin karşılaştırılması

Tablo 22.	Zn elementi ve alaşımlarının K _{α1} çizgi genişliği değerlerinin karşılaştırılması	.74
Tablo 23	Zn elementi ve bileşiklerinin $K_{\alpha 2}$ çizgi genişliği değerlerinin karşılaştırılması	.75
Tablo 24.	Co elementi ve alaşımlarının K kabuğu seviye genişliklerinin karşılaştırılması	.75
Tablo 25.	Co elementi ve alaşımlarının $K_{\alpha 1}$ çizgi genişliği değerlerinin karşılaştırılması	.76
Tablo 26	Zn elementi ve bileşiklerinin $K_{\alpha 2}$ çizgi genişliği değerlerinin karşılaştırılması.	.76
Tablo 27.	Co elementi ve alaşımlarının KLM/K _{α} şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	.77
Tablo 28.	Co elementi ve alaşımlarının KMM/K $_{\beta}$ şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	.77
Tablo 29.	Zn elementi ve alaşımlarının KLM/K _{α} şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması.	.78
Tablo 30.	Zn elementi ve alaşımlarının KMM/K $_{\beta}$ şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması	.78

SEMBOLLER DİZİNİ

a _K	: K tabakası için Auger olayının meydana gelme ihtimali
\bar{a}_x	: Ortalama Auger verimi
E	: Gelen fotonun enerjisi
E _b	: K tabakasının bağlanma enerjisi
Ee	: K tabakasından sökülen elektronun enerjisi
E_{γ}	: Gelen fotonun enerjisi
E'	: Çıkan fotonun enerjisi
F	: Fono faktörü
FWHM	: Bir pulsun yarı maksimumdaki tam genişliği
F(x,Z)	: Atomik form faktörü
F _{ij}	: X-ışınlarının yayımlanma kesri
f _{ij} (A,R)	: Işımalı-ışımasız Coster-Kronig geçiş ihtimaliyeti
Ι	: Geçen ışının şiddeti
I ₀	: Gelen ışının şiddeti
I_{Ki}/I_{Kj}	: K X-ışını şiddet oranları (i= α , α_1 , α_2 , β)
N _{Kx}	: Karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleri
\mathbf{P}_{E}	: Kaynağın bozunma hızı
R	: Dedektör rezülosyonu
r _e	: Klasik elektron çapı
t	: Maddenin kalınlığı
V	: Ortalama genişlik
Z	: Atom numarası
μ	: Lineer soğurma katsayısı
μ/ρ	: Toplam soğurma katsayısı
φ/ρ	: Fotoelektrik kütle soğurma katsayısı
κ/ρ	: Çift oluşum kütle soğurma katsayı
Φ	: Koherent saçılma açısı
σ_R	: Atom başına toplam koherent saçılma tesir kesiti
σ_{K}	: K kabuğu için fotoelektrik tesir kesiti
$\sigma_{K}(E)$: Toplam K kabuğu X-ışını iyonizasyon tesir kesiti
$\sigma_{\rm C}$: İnkoherent saçılma tesir kesiti

$\sigma_{c}^{\ z}$:Z atom numaralı element için tesir kesiti
$\sigma(x,Z)$: Atomik saçılma tesir kesiti
σ/ρ	: Saçılma kütle soğurma katsayısı
ω _i	: L alt kabuğu fluoresans verimi
$\omega_{\rm K}$: K tabakasına ait fluoresans verim
ϖ_x	: Ortalama fluoresans verim
$\boldsymbol{\varpi}_{\text{L}}$: Ortalama L tabakası fluoresans verimi
W	: Yarı maksimumdaki puls genişliği
ε(E)	: E enerjili bir foton için dedektör verimi
Ω	: Katı açı
β(E)	: E enerjisinde yayımlanan ışınlar için soğurma düzeltmesi faktörü
ρD	: Birim alan başına düşen madde miktarı
Γ_{i}	: L _i alt kabuğunun toplam genişliği
$\Gamma(X_i - Y_j)$: Kısmi genişlik
$\Gamma_{R}(L_{i}X)$: Işımalı seviye genişliği (geçiş hızlarının toplamı)
$\Gamma(L_i)$: L _i seviyesi için toplam seviye genişliği
η_K	: K tabakasında oluşturulan boşluk sayısı
KLM/K_{α}	: K_{α} temel pikine göre ışımalı Auger oranı
KMM/K_{β}	: K_{β} temel pikine göre ışımalı Auger oranı
$\Gamma_{\rm K}$: K kabuğu seviye genişliği
$\Gamma_{K \alpha 1}$: K _{a1} çizgi genişliği
$\Gamma_{K\alpha 2}$: K _{a2} çizgi genişliği

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Atomların yapılarını belirlemede etkili spektroskopi yöntemlerinden biri de X-ışını spektroskopisi olarak bilinmektedir. Bu spektroskopinin temel teknikleri, genellikle Xışınlarının soğurulması, saçılması ya da yayımlanması esasına dayanmaktadır. Atomların üzerine düşürülen foton, proton, elektron veya iyon demetlerinin atom tarafından soğurulması ve yayımlanması esnasında iç yörüngelerinden bir elektron sökebilir. Bunun sonucunda atomda elektronlar yeniden düzenlenir ve bazı kabuklarda boşluklar meydana gelir. K kabuğunda meydana gelen bir boşluk, ya L kabuğundan ya da M, N ve O kabuklarından geçişler ile doldurulabilir. Bu geçişler sırasında karakteristik X- ışınları yayınlanır. Karakteristik X-ışınlarının her elementte farklı özellik göstermesi sebebiyle atomik parametre ölçümlerinde farklılıklar arz edecektir. Elementlere ait atomik parametrelerin, özellikle de tesir kesiti parametresinin ($\sigma_{K,L}$) doğru olarak tespit edilmesi, basta atom ve molekül fiziği, medikal fizik ve XRF yöntemi kullanılarak örneklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde oldukça önemlidir. Ayrıca, elementlerin K, L ve M kabuklarına ait fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verim değerlerinin bilinmesi; bilimsel araştırmalarda özellikle nükleer santrallerde ve diğer nükleer tesislerde radyasyondan korunma, radyoaktif maddelerin muhafazası, uzay çalışmalarında, hatta cep telefonlarının kullanımı ve üretilmesinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte atom ve moleküllerde elektron ve kütle yoğunluğu, kütle soğurma katsayısı azalması gibi sabitlerin elde edilmesinde ve buna benzer bir çok alanda kullanılmaktadır (Apaydın, 2006).

Periyodik tablonun 3d gurubunda bulunan elementlerin farklı tür elementlerle meydana getirdiği bileşiklerin ve kendi aralarında oluşturduğu alaşımların çok sayıdaki uygulamaları, bu elementlerin valans elektronik yapısı üzerine kimyasal etki ve alaşım etkisi ile ilgili teorik ve deneysel yöntemlerin gelişimini sağlamıştır. 3d gurubu elementlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar valans bandının elektronik yapısındaki değişim ile doğrudan ilişkilidir (Pawlowski vd., 2002). Geçiş elementlerinin valans bandının elektronik yapısının araştırılmasında K_β/ K_α X-ışını şiddet oranı kullanışlı ve hassas olan fiziksel bir parametredir (Raj, 2002). X-ışını şiddet oranlarındaki değişimlerden yola çıkarak elementlerin valans bandı elektronik yapısındaki değişimler incelenebilir. Fe_xNi_{1-x} alaşımlarındaki Fe ve Ni elementlerinin K_β/ K_α X-ışını şiddet oranları deneysel olarak ölçülmüş ve ölçülen şiddet oranları değerlerinin saf Fe ve Ni elementlerinin şiddet oranı değerleriyle karşılaştırılarak, valans bandnın elektronik yapısı incelenmiştir (Raj vd., 2000; 2001). Ti, Cr ve Ni elementlerinin K_{β}/K_{α} x-ışını şiddet oranı üzerine alaşım etkisi çalışılmış ve alaşımdaki metallerin konsantrasyonuna göre metallerin şiddet oranındaki değişimlerden yola çıkarak, yük transferi ve valans bandının yeniden düzenlendiği durumlar açıklanmıştır (Bhuinya ve Padhi, 1992a; 1992b). Alaşım etkisi ilgili yapılan bir diğer çalışmada ise K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarından yola çıkarak alaşımlarda bulunan Ti, Cr, Fe ve Co elementlerinin valans bandı elektronik yapısı incelenmiştir ve 3d seviyesine ait elektron sayısındaki değişimin şiddet oranı değerine etkisi yorumlanmıştır (Pawlowski vd., 2002). K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı üzerine alaşım etkisi V_xNi_{1-x} alaşımında incelenmiştir ve alaşımı meydana getiren elementlerin deneysel şiddet oranlarının, saf V ve Ni elementlerinin şiddet oranı değerlerinden farklı olduğu gözlenmiştir. Şiddet oranlarındaki değişim elementlerin farklı elektronik konfigürasyonu için hesaplanan teorik sonuçlar kullanılarak yorumlanmıştır (Raj vd., 1999). K X-ışını şiddet oranlarındaki değişimlerden yararlanarak alaşımı oluşturan metallerin valans elektronik yapısını inceleme çalışmaları Ni ve Si elementleri için yapılmıştır. Ni3Si, Ni2Si ve NiSi stokiyometrik alaşımlarındaki Ni elementinin 3d elektron yoğunluğu teorik olarak hesaplanmış ve bu değerler MCDF (multiconfiguration Dirac-Fock) yöntemi kullanılarak normalize edilmiş şiddet oranı değerleri ile karşılaştırılmıştır (Kalaycı vd., 2007).

Fluoresans verim üzerine alaşım etkisi NiSi (Kalaycı, 2005), Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} (Büyükkasap, 1997) alaşımlarında, alaşımları oluşturan elementlerin elektronegatiflik değerlerindeki farklılıklardan yola çıkarak yorumlanmıştır. Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} alaşımlarında bulunan elementler için ışımalı ve ışımasız boşluk transferi değerleri deneysel olarak ölçülmüş ve boşluk transferi üzerine alaşım etkisi incelenmiştir (Söğüt, 2006).

Bir elementin valans elektronik yapısındaki değişim, valans elektronları üzerine perdeleme etkisini ve buna bağlı olarak elektronların kabuğa bağlanma enerjilerini, boşluk yaşam süresini, ışımalı ve ışımasız geçişleri etkiler. Işımalı ve ışımasız geçişler ile boşluk yaşam süresindeki değişimler, karakteristik X-ışını piklerinin çizgi genişliklerini de etkiler. Literatürde atom numarası $26 \le Z \le 47$ aralığında olan elementler için K $\alpha_{1,2}$ çizgilerinin doğal genişlikleri incelenmiş ve Fe, Co, Ni, Cu, Zn ve Ge elementlerinin K α_1 çizgilerinde asimetrik çizgilerin varlığı tespit edilmiştir (Allison, 1933). Bir diğer çalışmada ise 3d gurubu elementleri Cr, Fe, Co, Ni ve Cu için K $\alpha_{1,2}$ x-ışını spektrumu incelenmiş ve hesaplamalarda üç alternatif yaklaşım uygulanmıştır. Çalışmada geçiş elementlerinin çizgilerinin asimetrik biçiminin atom numarası ile birlikte arttığı ve demir için maksimum olduğu tespit edilmiştir. Elementlerin spektrumlarında gözlenen bu asimetrikliğin sebebi, Cr ve Fe için çoklu yapı (multiplet structure) ve Ni ile Cu için ışımalı Auger olayının bir sonucu olarak ifade edilmiştir (Sorum, 1986). Bu çalışmadan başka Cr elementi ve oluşturduğu bileşiklerin K α_{12} X-ışını spektrumu incelenmiş ve K α_1 ile K α_2 çizgi genişliklerinin, bileşiğin kristal simetrisine bağlı olduğu tespit edilmiştir. K α_1 ve K α_2 cizgi genişliklerinin Cr bileşiklerinin kristal simetrisine bağlılığı, Cr elementindeki çiftlenmemiş elektron sayısıyla ilişkilendirilmiştir (Mukoyama, 2000). Fe bileşiklerinin K_{α} X-ışını çizgi genişliği üzerine yük transfer etkisi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada demiroksit bileşiklerinin spektrumunun çizgi genişliklerinde gözlenen daralmaların sebebinin, değiş-tokuş etkileşmesinden kaynaklanan çoklu yarılmalardan değil, oksijenden demire olan yük transferi olduğu ifade edilmiştir. Yani demiroksit bileşiğinin iç kabuğunda bulunan boşluk, oksijenin 2p seviyesinden demirin 3d seviyesine yük transferine yol açar ve yük transferi sonucu $1s^{-1}$ durumundaki ciftlenmemis 3d elektronlarının sayısı taban durumundaki çiftlenmemiş 3d elektronlarının sayısından daha az olur. Çiftlenmemiş elektron sayısındaki azalma bileşikteki demir elementine ait K_{α} çizgi genişliğinde bir daralmaya neden olur (Kawai vd., 1994).

Yük transferinin belirli bir elementin X-ışını çizgi genişliğine etkisinden başka, fotoelektron spektroskopisinde gözlenen çizgi genişlikleri üzerine kimyasal etkiler araştırılmış ve çizgi genişliklerinde gözlenen değişimin sebebi boşluk yaşam süresindeki değişime atfedilmiştir. Bu değişim ise, valans bandındaki elektron yoğunluğunun azalması sonucu elektronların kabuğa bağlanma enerjilerinin artması ve daha sonra boşluk yaşam süresindeki uzamanın fotoelektron çizgi genişliğinin artışına yol açması şeklinde açıklanmıştır (Friedman vd., 1972). Bu açıklamaya benzer bir sonuç, X-ışını enerji seviyelerinin genişliklerini Auger geçişleri ile ilişkisini inceleyen bir çalışmada tespit edilmiştir. Çalışmada belirli bir seviye için Auger geçiş olasılığı büyük olduğunda, bu durumdaki atomun yaşam süresinin kısaldığı ve bunun çizgi genişliklerinde artışa yol açacağı ifade edilmiştir (Cooper, 1943).

Işımalı Auger oranları ile ilgili çalışma düşük atom numaralı elementler için (Sc, Ti, V, Fe, Cu, Zn ve Ge) yapılmıştır. Bu elementlerin ışımalı Auger oranları hesaplanmış ve

elde edilen değerler teorik değerlerle karşılaştırılmıştır (Cipolla, 1999). Bundan başka Kr ve Xe elementleri için KLM ve KMM Auger etkisi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, bu elementlere ait KLM ve KMM ışımalı Auger verimleri hesaplanmış, bu değerler de geçerli olan diğer veriler ve teorik değerler ile karşılaştırılmıştır (Mühleisen vd., 1996). Geçiş metalleri için de KMM Auger etkisi V, Cr, Mn ve Fe elementleri için çalışılmıştır. Çalışmada K_B çizgisinin düşük enerji kenarında bulunan satellite pikinin, ışımalı Auger etkisinin bir sonucu olduğu belirtilmiş ve düşük enerji kenarında gözlenen bu pikin K_{B1.3} çizgisine göre bağıl şiddetleri her element için hesaplanmıştır (Servomaa ve Keski-Rahkonen, 1975). Geçiş metallerinde ışımalı Auger etkisi; Co, Ni, Cu ve Zn elementleri için çalışılmış ve deneysel olarak hesaplanan KMM/K_{B1,3} şiddet oranı belirlenmiştir (Keski-Rahkonen ve Ahopelto, 1979). Bu çalışmaya benzeyen siddet oranı hesaplamaları Mo, Ru, Pd, Cd ve Sn elementleri için gerçekleştirilmiştir. Çalışmada KMM ışımalı Auger kıyıları ile KMM/K_{β 1,3} şiddet oranı (Herren ve Dousse, 1995) ve KLM Auger kıyıları ile KLM/K_{α 1,2} şiddet oranları deneysel olarak belirlenmiştir (Herren ve Dousse, 1997). Deneysel olarak bulunan sonuçlar teorik değerlerle karşılaştırılmıştır. Işımalı Auger etkisinden başka Ca, Ti ve Cr elementleri için ışımalı Auger ihtimaliyetleri, zamana bağlı pertürbasyon teorisi yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır (Baptista, 2000).

Bu çalışmada Zn ve Co elementlerinin meydana getirdiği alaşımlar için K X-ışını şiddet oranları, tesir kesitleri, fluoresans verimleri, çizgi genişliği ve ışımalı Auger oranları üzerine alaşım etkisi incelenmiştir. Numuneler 50 mCi'lik ²⁴¹Am radyoaktif halka kaynağı kullanılarak uyarılmış, Zn ile Co elementleri ve meydana getirdiği alaşımlar için K X-ışını şiddet oranları, fluoresans verimleri, fluoresans tesir kesitleri ve ışımalı Auger oranları deneysel; çizgi genişlikleri ise yarı deneysel olarak hesaplanmıştır.

Numunelerden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının sayılmasında rezolüsyonu 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe katıhal dedektörü kullanılmıştır. Ultra-LEGe dedektörü için 59,5 keV enerjili foton yayımlayan 50 mCi'lik ²⁴¹Am radyoaktif kaynağı kullanılarak verim eğrisi tespit edilmiştir.

1.2. Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi

Elektromanyetik radyasyon bir madde üzerine düşürüldüğünde, madde içine giren ışın, atomların bağlı elektronları, serbest elektronları ve çekirdeği ile etkileşir. Bu etkileşmelerin sonucunda iki temel olay meydana gelir. Bunlardan birincisi, elektromanyetik radyasyonun enerjisinin bir kısmını kaybetmesiyle oluşan (inkoherent, compton) veya hiç kaybetmeden oluşan (koherent) saçılma olayı, diğeri ise elektromanyetik radyasyonun tamamen soğurulmasıyla meydana gelen fotoelektrik olay ve çift oluşumudur. Şekil 1'de fotoelektrik, Compton ve çift oluşumu olaylarının baskın olduğu bölgeler gösterilmektedir.

Bir radyasyon demeti x kalınlığındaki bir maddeden geçirilirse, gelen demet ve madde arasındaki etkileşmelerin kompleks bir sonucu olarak, çıkan radyasyon demetinin şiddetinde azalma olduğu gözlenir. Madde ile gelen demet arasında gerçekleşen soğurulma ve saçılma olayları için hedef materyalin kalınlığı ile atom numarasının değeri de önemli bir etkendir. Soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha ince olduğunda, bütün parçacıklar soğurucu materyali geçer ancak soğurucu materyal belli bir kalınlıktan daha since olduğunda, büyük ise parçacıklar bütün enerjisini kaybeder ve soğurucu materyalden çıkamaz.

Şiddeti I₀ olan gama ışınlarının x (cm) kalınlığındaki bir maddeyi geçtikten sonraki şiddeti;

$$I = I_0 \exp(-\mu\rho x) \tag{1}$$

ile verilir. Burada μ (cm²/g) toplam kütle soğurma katsayısı, ρ (g/cm³) ise yoğunluktur.



Şekil 1. Fotoelektrik, Compton ve Çift oluşumu olaylarının baskın olduğu bölgeler

1.2.1. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması

1.2.1.1. Fotoelektrik Olayı

Enerjisi hu olan bir foton, atomun bağlı elektronlarından biri tarafından soğurularak elektronun serbest hale geçmesi olayına fotoelektrik olay, serbest hale gelen elektrona da fotoelektron denir. K tabakasından sökülen elektron

$$E_e = E_{\gamma} - E_b \tag{2}$$

enerjisiyle fotoelektron olarak atomdan fırlatılır ve etkileşmenin sonunda foton kaybolur. Bu bağıntıda bulunan diğer niceliklerden E_{γ} gelen fotonun enerjisi ve E_b elektronun kabuğa bağlanma enerjisidir. Enerjinin küçük bir miktarı atoma aktarılır fakat bu değer çok küçük olduğu için (2) bağıntısında ihmal edilmiştir. Fotoelektrik olay bağlı olmayan elektronlarla gerçekleşemez çünkü bağlı olmayan elektronlarla fotoelektrik olayın gerçekleşmesi durumunda enerji ve momentumun her ikisinin de korunması mümkün değildir.

Fotoelektrik olayın meydana gelme olasılığı fotoelektrik tesir kesiti veya fotoelektrik soğurma katsayısı olarak tanımlanır. Fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisine ne kadar yakın ise fotonun soğurulma ihtimali o kadar büyük olur. Foton enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden daha küçük olduğunda fotoelektrik olayın meydana gelme olasılığı azalır. Z atom numaralı bir madde ve E_{γ} enerjili bir foton için fotoelektrik etkileşme tesir kesiti;

$$\tau = \operatorname{sabit} \cdot Z^{4,5} \cdot E_{\nu}^{-3} \tag{3}$$

denklemiyle ifade edilmektedir. Bu denklem yüksek atom numaralı elementlerin fotonların soğurulmasında daha etkin olduğunu gösterir. Foton enerjisine bağlılık da fotoelektrik etkinin düşük enerjilerde baskın fakat yüksek enerjilerde ihmal edilebilir olmasının sebebidir. (Debertin ve Helmer, 1988).

Elektronun durgun kütlesine eşdeğer olan enerji m_0c^2 'dir ve yaklaşık olarak 0,51 MeV değerine eşittir. Foton enerjisi 0,51 MeV'den daha küçük olduğunda elektron gelen demete göre daha yüksek açıda saçılır. Ancak foton enerjisi bu değere yakın olursa elektron, gelen demete paralel olarak saçılacaktır.

K tabakasından bir elektronun sökülmesi sonucu oluşan fotoelektrik olay Şekil 2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. Fotoelektrik olayın şematik gösterimi

1.2.1.2. Çift Oluşumu

Çift oluşumu foton ile çekirdek arasındaki bir etkileşmedir. Etkileşmenin sonunda foton çekirdeğin Coulomb alanında kaybolur ve bir elektron-pozitron çifti oluşur. Çift oluşumunda çekirdek herhangi bir değişime uğramaz fakat çekirdeğin varlığı elektron-pozitron çiftini ortaya çıkarır. (Tsoulfanidis, 1995).

Enerjinin korunumundan, elektron ve pozitron parçacıklarının kinetik enerjisi;

$$T_{e^{-}} + T_{e^{+}} = E_{\gamma} - (mc^{2})_{e^{-}} - (mc^{2})_{e^{+}} = E_{\gamma} - 1,022 MeV$$
(4)

denklemiyle verilir. Bir elektron-pozitron çiftinin oluşumu için gerekli olan bu enerji, elektron ve pozitron arasında paylaşılır. Şekil 3'te bir X-ışını fotonunun çekirdeğin Coulomb alanında bir pozitron ve bir elektrona dönüşmesi olayı gösterilmiştir. Çift oluşumu olayının sonunda meydana gelen elektron ve pozitron komşu atomlar tarafından yavaşlatılır ve pozitron son olarak bir elektronla reaksiyona girerek yok olur. Eğer bu olay, pozitronun kinetik enerjisinin tümü tamamen kaybolduktan sonra meydana gelirse yaklaşık $m_0c^2 = 511$ keV enerjili iki foton oluşturulacaktır. Momentumun korunması için bu iki foton birbirine göre zıt yönlerde yayımlanır.



Şekil 3. Çift oluşumu olayı

X-ışını fluoresans tekniğinde uyarma için genellikle 1,02 MeV'den daha küçük enerjili fotonlar kullanıldığından çift oluşum olayının meydana gelmesi bu çalışmada söz konusu değildir.

1.2.2. Elektromanyetik Radyasyonun Saçılması

Elektromanyetik radyasyonun saçılması, koherent ve inkoherent olmak üzere iki alt başlık altında incelenebilir. İnkoherent saçılmada fotonlar ile elektronlar arasındaki saçılmalar rastgeledir. Bu tür saçılma serbest veya bağlı elektronları içerir ve elektronların zayıf şekilde bağlı olduğu düşük atom numaralı elementlerde yüksek oranda meydana gelir. Koherent saçılma ise elastik saçılmanın bir sonucudur ve elektronların sıkıca bağlı olduğu yüksek atom numaralı elementlerde yüksek oranda meydana gelmektedir (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.2.1. Koherent Saçılma

Gelen fotonun enerjisinde ve fazında bir değişiklik olmadan meydana gelen saçılma koherent saçılma olarak tanımlanır. Bu tür saçılmada gelen ve saçılan fotonların fazları arasında bir ilişki vardır. Atom içindeki her bir elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamından yararlanılarak, atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti bulunur. Thomson, Delbrück, Rayleigh ve Nükleer Rezonans saçılmalar, koherent saçılmaya örnek verilebilir. Thomson saçılması, elektromanyetik radyasyonun yüklü bir parçacık tarafından saçılmasıdır. Gelen dalganın elektrik ve manyetik bileşenleri parçacığı ivmelendirir. Parçacık ivmelendiğinde radyasyon yayımlanır ve bundan dolayı gelen dalga saçılır. Parçacıkların hareketi relativistik olmadığı sürece, parçacığın ivmelenmesindeki temel etken gelen dalganın elektrik alan bileşeni olacaktır. Delbrück saçılması, bir fotonun çekirdeğin durgun elektromanyetik alanından saçılmasıdır. Rayleigh saçılması, hedef atomun değişime uğramadan kaldığı, fotonların atomun bağlı elektronlarından esnek saçılmasıdır. Nükleer rezonans saçılması ise atomun çekirdeği ile fotonun etkileşmesi sonucu gözlenir ve bu olayda çekirdek iki nükleer enerji seviyesi arasındaki farka eşit miktarda enerjiye sahip bir fotonun soğurulmasıyla uyarılır. Bu durumu çekirdeğin uyarılmaktan kurtulması olayı takip eder.

Atom başına toplam koherent saçılma tesir kesiti,

$$\sigma_{\rm R}^{\ Z} = \pi r_{\rm e}^{\ 2} \int_{0}^{\Pi} [F(x,Z)]^2 (1 + \cos^2 \Phi) \sin \Phi d\Phi$$
(5)

ile verilmektedir. Bu bağıntıda F(x,Z), elektron dağılım modellerine (Hartree-fock veya Thomas-Fermi modelleri) dayanarak teorik olarak hesaplanan ve Z yörünge elektronları tarafından saçılan dalgalar arasındaki faz farklarını açıklayan atomik form faktörü; Φ , koherent saçılma açısı; x ise dalga boyu ve açıya bağlı olan bir parametredir. Gelen demet yönünde herhangi bir faz farkı söz konusu olmadığı için, bu yöndeki saçılma şiddeti en büyüktür. Saçılma genliği bir elektronun Z katıdır ve saçılma şiddeti Z² ile orantılıdır. Diğer yönlerde saçılan şiddetler daha düşüktür ve koherent saçılma açısının artan değerleri için azalan $[F(x, Z)]^2$ niceliğine orantılıdır (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.2.2. İnkoherent Saçılma

İnkoherent saçılma, gelen foton ile saçılan foton arasında enerji farkının meydana geldiği bir saçılmadır. Bu tür saçılmalarda gelen ve saçılan fotonların dalga boyları ve fazları birbirinden farklıdır. Herhangi bir yöndeki ortalama saçılma şiddeti, atomlar arası etkileşim dikkate alınmadan hesaplanabilir. Ortalama şiddet gelen fotonun enerjisine, saçılma açısına ve elementin Z atom numarasına bağlıdır.

Serbest bir elektronun Φ açısında saçılma tesir kesiti Klein-Nishina denklemiyle verilir.

$$\frac{d\sigma_{\rm C}}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_{\rm e}^2 \left(\frac{h\nu'}{h\nu}\right)^2 \left(\frac{h\nu}{h\nu'} - \frac{h\nu'}{h\nu} - \sin^2\phi\right)$$
(6)

Bu bağıntıda σ_C , inkoherent saçılma için tesir kesiti; Ω , katı açı ve $r_e=e^2/mc^2$ klasik elektron yarıçapıdır.

Toplam saçılma tesir kesiti;

$$\sigma_{\rm C}^{\ \ Z} = \pi r_{\rm e}^{\ 2} \int_{0}^{\pi} S(\mathbf{x}, \mathbf{Z}) \mathbf{H}(\alpha, \phi) \sin \phi d\phi$$
(7)

bağıntısıyla verilmektedir. Burada $\sigma_c^{\ z}$, Z atom numaralı elemente ait tesir kesiti; S(x,Z), inkoherent saçılma fonksiyonudur. İnkoherent saçılma fonksiyonu atom içindeki elektronlardan saçılan dalgalar arasındaki faz farkını açıklar. Ayrıca bu bağıntıda yer alan H(α , ϕ) ise;

$$H(\alpha,\phi) = \left[1 + \alpha(1 - \cos\phi)\right]^{-2} \left[1 + \cos^2\phi + \frac{\alpha^2(1 - \cos\phi)^2}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)}\right]$$
(8)

formülü ile verilir.

İnkoherent saçılma; Compton saçılması, Nükleer saçılma ve Raman saçılması olmak üzere üç gruba ayrılır. Bu saçılmalardan en etkin olanı Compton saçılmasıdır (Tertian ve Claisse, 1982).

1.2.2.2.1. Compton Saçılması

Compton saçılması, gelen fotonun atoma gevşek bağlı elektronla elastik olarak çarpışmasıdır. Bu olay sonunda foton yok olmaz fakat fotonun hareket yönü ve enerjisi değişir. Foton enerjisi elektrona aktarılan enerji kadar azalır ve artan foton enerjisi ikincil foton olarak yayınlanır. Compton saçılması Şekil 4'te şematik olarak gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi saçılan foton gelen fotonun doğrultusuyla θ açısı yaparak sapar ve bu açı 180°'den küçüktür. Saçılan elektron ise gelen fotonla Φ açısı yaparak sapar ve bu açı da 90°'den küçüktür.



Şekil 4. Compton Saçılması

Saçılma açılarından başka, şekilde E_{γ} ve p_{γ} gelen fotonun enerjisini ve momentumunu, E'_{γ} ve p'_{γ} saçılan fotonun enerjisini ve momentumunu, E_e ve p_e hedef elektronun enerjisini ve momentumunu, E ve p ise saçılan elektronun enerjisini ve momentumunu temsil etmektedir.

Momentumun korunumundan;

$$\frac{h\upsilon}{c} = \frac{h\upsilon'}{c}\cos\theta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\phi$$
(9)

$$0 = \frac{h\upsilon'}{c}\sin\theta + \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\phi$$
(10)

eşitlikleri elde edilir. Enerjinin korunum yasasından;

$$h\upsilon = h\upsilon' + m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1\right)$$
(11)

bağıntısı üretilir. Bu bağıntıdan yola çıkarak fotonun dalga boyundaki değişim için;

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) \tag{12}$$

denklemi bulunur. Bu bağıntı saçılan fotonun frekansını, dalga boyunu ve enerjisini hesaplamak için kullanılabilir. Frekans ve dalga boyu, fotonun başlangıçtaki frekansına ve saçılma açısı θ 'ya fakat dalga boyundaki değişim ise saçılma açısına bağlıdır (Tertian ve Claisse, 1982).

Hedef elektronun durgun kütle enerjisi m_0c^2 olmak üzere ikincil fotonun enerjisi;

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} \left[\mathbf{1} + \alpha (\mathbf{1} - \cos \theta) \right]^{-1} \tag{13}$$

ve saçılan elektronun enerjisi;

$$E_{e} = E \cdot \{1 - 1/[1 + \alpha(1 - \cos\theta)]\}$$
(14)

bağıntısıyla elde edilir. Fotonun ve elektronun saçılma açıları arasında ise;

$$\tan \phi = 1/[1 + \alpha \cdot \tan(\theta/2)] \tag{15}$$

ilişkisi mevcuttur. Fotonun çok küçük saçılma açıları için elektron enerjisi sıfıra gider ve bundan dolayı ikincil fotonun enerjisi gelen fotonla yaklaşık olarak aynı enerjiye sahip olur. Saçılma açısının 180[°] olması durumunda $E/(1+2\alpha)$ değerine eşit minimum foton enerjisi elde edilir ve bu aynı zamanda maksimum elektron enerjisine karşılık gelir. Maksimum elektron enerjisi ise $E/(2\alpha/1+2\alpha)$ değerine eşittir. Birincil foton enerjilerinin birkaç değeri için saçılma açısı θ'nın bir fonksiyonu olarak E' enerjilerini veren açı ve enerji bağlılığının bir gösterimi Tablo 1'de verilmiştir (Debertin ve Helmer, 1988).

Açı	Saçılan foton enerjisi (keV)				
(derece)	E=10	E=100	E=300	E=1000	E=3000
0	10	100	300	1000	3000
2	10	100	300	999	2989
5	10	99,9	299	993	2934
10	10	99,7	297	971	2754
22,5	9,99	98,5	287	871	2074
45	9,94	94,6	256	636	1103
67,5	9,88	89,2	220	453	649
90	9,80	83,6	189	338	437
112,5	9,73	78,7	166	270	329
135	9,67	74,9	150	230	272
157,5	9,63	72,6	141	210	244
180	9,62	71,8	138	204	235

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

1.3. Soğurma Katsayıları ve Soğurma Kıyıları

1.3.1. Lineer Soğurma Katsayısı

Belli bir enerjide bir fotonun (X-ışını, γ -ışını, bremsstrahlung, vs.) Z atom numaralı bir madde tabakasından geçerken soğurulma veya saçılmaya uğrama olasılığı lineer soğurma katsayısı μ (cm⁻¹) cinsinden nicel olarak ifade edilebilir.

Monokromatik X-ışını demeti soğurucu maddenin dt kalınlığını geçerken, X-ışını demetinin şiddetinde dI kadar azalma meydana gelir. Demetin şiddetindeki azalma miktarı soğurucu kalınlığı dt ile orantılıdır.

$$dI \propto -I dt$$
 (16)

$$dI = -\mu I dt$$
(17)

Lineer soğurma katsayısı, μ (cm⁻¹) birim kalınlık başına, birim alandaki soğurulmaya karşılık gelmektedir. Bu nicelik atom numarası (Z) ve foton enerjisi (E)'ye bağlıdır. Denklemdeki negatif işaret, kalınlık arttıkça şiddetin azalacağını ifade etmektedir. μ , fotoelektrik (τ) ve saçılma (σ) işlemlerinin etkilerini içerir (μ = τ + σ). Buradan

$$\frac{\mathrm{dI}}{\mathrm{I}} = -\mu \mathrm{dt} \tag{18}$$

ifadesinin sonlu t kalınlığı üzerinden integral alındığında

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_{0}^{t} \mu \, dt$$
(19)

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$
(20)

"Lambert Yasası" olarak bilinen ifade elde edilir. Bu yasa yardımıyla lineer soğurma katsayısı

$$\mu = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{t} \quad (cm^{-1})$$
(21)

olarak elde edilir.

1.3.2.Kütle Soğurma Katsayısı

Soğurmanın derecesi, verilen bir sistemin yol uzunluğuna bağlı olduğu gibi soğurucu ortamın yoğunluğuna da bağlıdır. Bu nedenle, soğurucunun kalınlığını ifade etmek için kütle soğurma katsayısını yoğunluk ve lineer kalınlık olarak (pt) ifade etmek daha uygun olmaktadır.

$$\mu_{\rm m} = \mu \left/ \rho \left(\frac{\rm cm^2}{g} \right)$$
 (22)

Bu ifadede μ_m birim kütle başına birim alandaki soğurulmayı ifade etmektedir. Kütle soğurma katsayısı kimyasal ve fiziksel durumlardan bağımsız olup elementlerin atomik bir özelliğidir. Sadece dalga boyu (enerji) ve atom numarasının bir fonksiyonudur. Ayrıca kütle soğurma katsayısı bileşik, çözelti ve karışımlar için muhtevaya ait değerlerden hesaplanabilir. Bu durumda μ /ρ ; bileşiği oluşturan elementlerin soğurma katsayılarının ağırlıklı ortalamalarıdır. Hedefin ağırlık kesirleri W₁, W₂, ... ise bunlara karşılık μ_1/ρ_1 , μ_2/ρ_2 , ... hesaplandığında toplam kütle soğurma katsayısı;

$$\mu/\rho = W_1(\mu_1/\rho_1) + W_2(\mu_2/\rho_2) + \cdots$$
(23)

olarak bulunabilir.

X-ışınlarının toplam soğurma katsayıları hesaplanırken sadece soğurulmadan değil, maddeyi geçerken saçılmadan ve çift oluşumundan kaynaklanan X-ışını şiddetindeki azalmalar dikkate alınmalıdır.

$$\mu/\rho = (\tau/\rho) + (\sigma/\rho) + (\pi/\rho) \tag{24}$$

Bu ifadede (μ/ρ); toplam kütle soğurma katsayısı, (τ/ρ); fotoelektrik soğurma katsayısı, (σ/ρ); saçılma soğurma katsayısı ve (π/ρ); çift oluşum katsayısıdır.

1.3.3. Soğurma Kıyıları

Bir element veya bileşiğin kütle soğurma katsayısı, soğurulan X-ışınlarının enerjisiyle ya da dalga boyuyla değişir. Kütle soğurma katsayısının seçilen herhangi bir soğurucu için dalga boyuna karşı grafiği çizildiğinde daha uzun veya yumuşak dalga boyuna doğru genel bir artış gözlenir. Ancak bu değişim sürekli değildir ve sürekliliğin bozulduğu bu kırılma aralıkları soğurma kıyıları olarak adlandırılır.

Bir atomda verilen bir seviyeden elektron sökebilmek için gerekli maksimum dalga boyu yani minimum foton enerjisi ilgili elementin o seviyedeki soğurma kıyısı olarak bilinir. Her element uyarma potansiyeli sayısınca soğurma kıyısına sahiptir. Soğurma kıyısı her element için çekirdeğe yaklaştıkça artar.

Her bir elementin soğurma kıyıları ile karakteristik spektrumları arasında açık bir ilişki mevcuttur. K, L, M spektral serileri ve bunların dışındaki serilerde bulunan en kısa dalga boylarında soğurma kıyıları vardır. En yüksek enerji çizgisi normal olarak K spektrumunda bulunur. Ayrıca soğurma kıyısına karşılık gelen enerjiler özel spektral seriler için tam olarak kritik uyarma potansiyeline karşılık gelmektedir yani soğurma kıyısı enerjileri her bir geçiş seviyesi için elektronların bağlanma enerjilerine eşittir.

Soğurma kıyısından daha büyük enerjili fotonlar fotoelektrik soğurma yoluyla büyük oranda soğurulmuş olacaktır. Ancak soğurma kıyısının hemen altında daha düşük enerjili fotonlar bu geçiş seviyesinde iyonlaşmaya neden olacak yeterli enerjiye sahip olamayacak ve büyük oranda soğurulmayacaktır.

Karakteristik yayma çizgilerinin uyarılması için, bir foton uygun soğurma kıyısına eşit ya da daha büyük enerjiye sahip olmalıdır. Şekil 5'te Zn elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kıyıları verilmiştir.



Şekil 5. Zn Elementi için gelen foton enerjisinin fonksiyonu olarak verilen fotoelektrik, koherent, inkoherent saçılma tesir kesitleri ve soğurma kıyıları

1.3.4.Karakteristik X-Işınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri

X-ışınları; kısa dalga boylu, yüksek frekanslı ve yüksek enerjili ışınlardır ve bu özelliklerinden dolayı, kurşun muhafaza hariç, çok sayıdaki maddeye nüfuz edebilir. Xışınları atomun farklı seviyeleri arasındaki elektron geçişiyle veya yüksek enerjili elektronların yavaşlatılmasıyla üretilirler. Yüksek enerjili elektronların hedef madde içinde adım adım yavaşlatılmasıyla oluşan X-ışınlarına sürekli X-ışınları veya Bremsstrahlung ışınları adı verilir. İç dönüşüm elektronları, β ışınları, Compton geri tepme elektronları ve Auger elektronları sürekli X-ışını spektrumu veren olaylara örnek olarak verilirler. Karakteristik X-ışını spektrumu ise iç kabukta oluşturulan boşluğun üst tabaka elektronları ile doldurulmasıyla oluşturulur.

Atomun ana kabukları K, L, M, N... olarak adlandırılır ve K kabuğu hariç bu ana kabuklar yaklaşık olarak aynı aralıklara sahip alt kabuklara yarılmıştır. Atoma ait kabuklara yerleştirilen elektronlar en düşük enerji seviyelerinde yani temel halde bulunurlar. Yüklü parçacıkların madde ile etkileşmesiyle, elektromanyetik radyasyonla veya nükleer işlemlerle enerji bir atomun, bir ya da daha fazla elektronuna aktarılabilir ve böylece atom uyarılmış bir duruma gelir. Elektronlar atomun kabuklarına ne kadar sıkı bağlıysa uyarma için gerekli olan enerji transferi o kadar fazla olur. İç tabakalarda oluşturulan bir boşluk atomun üst tabaka elektronları tarafından doldurulduğunda, atom enerjisini azaltır. Bu şekilde üst tabakalardan elektron geçişlerinin her birinde, iki atomik enerji seviyesinin enerjisine yaklaşık olarak eşit enerjili bir X-ışını yayımı meydana gelir.

K tabakasından bir elektron söküldüğünde oluşturulan boşluk atomun L, M, N,... gibi daha üst tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. K tabakasında oluşturulan boşluk L tabakasındaki elektronlar tarafından doldurulduğunda ortaya çıkan karakteristik X-ışını K_a, M tabakasına ait elektronlar tarafından doldurulduğunda ise oluşan karakteristik X-ışınına K_β X-ışını adı verilir. L karakteristik X-ışını çizgileri de bu duruma benzer olarak meydana gelir. Şekil 6'da karakteristik K ve L X-ışınlarının oluşumu gösterilmiştir. K kabuğunda oluşturulan bir boşluğun üst ana kabukların alt kabuklarındaki elektronlarla doldurulmasıyla yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimlerine göre Tablo 2'de verilmiştir.



(a)



Şekil 6. Karakteristik X-ışınlarının oluşumu (a) Karakteristik K X-ışınının oluşumu (b) Karakteristik L X-ışınlarının oluşumu

Sieghbahn	IUPAC	Sieghbahn	IUPAC
$K_{\alpha 1}$	K-L _{III}	L _{β17}	L _{II} -M _{III}
Κ _{α2}	K-L _{II}	$L_{\gamma 1}$	L _{II} -N _{IV}
$K_{\beta 1}$	K-M _{III}	$L_{\gamma 2}$	L _I -N _{II}
Κ _{β2} ′	K-N _{III}	L _{y3}	L _I -N _{III}
Κ _{β2} "	K-N _{II}	L _{γ4}	L _I -O _{III}
K _{β3}	K-M _{II}	L _{γ4′}	L _I -O _{II}
Κ _{β4} ′	K-N _V	$L_{\gamma 5}$	L _{II} -N _I
Κ _{β4} "	K-N _{IV}	L _{γ6}	L _{II} -O _{IV}
Κ _{β5} ′	K-M _V	$L_{\gamma 8}$	L _{II} -O _I
Κ _{β5} "	K-M _{IV}	L _{γ8} ′	L _{II} -O ₆
Κ _{β5} ‴	K-N _{III}	L _{γ13}	L _I -P _{II}
L	L _{III} -M _I	L _{γ13} ′	L _I -P _{III}
$L_{\alpha 1}$	L_{III} - M_V	L _{\eta}	L _{II} -M _I
L _{a2}	L _{III} -M _{IV}	L _λ	L _{III} -M _I
L _{β1}	L _{II} -M _{IV}	L _S	L _{III} -M _{III}
$L_{\beta 2}$	L _{III} -N _V	Lt	L _{III} -M _{II}
L _{β3}	L _I -M _{III}	L _U	L _{II} -N _{IV}
$L_{\beta4}$	L _I -M _{II}	L _v	L _{II} -N _{VI}
$L_{\beta 5}$	L _{III} -O _{IV,V}	Μα1	M _V -N _{VII}
$L_{\beta 6}$	L _{III} -N _I	M _{a2}	M _V -N _{VI}
$L_{\beta7}$	L _{III} -O _I	M_{eta}	M_{IV} - N_{VI}
$L_{\beta7}'$	L _{III} -N _{VI,VII}	Μγ	M _{III} -N _V
$L_{\beta 9}$	L_{I} - M_{V}	$M_{\xi 1}$	M_{V} - N_{III}
L _{β10}	L _I -M _{IV}	M _{ξ2}	M _{IV} -N _{II}
$L_{\beta 15}$	L_{III} - N_{VI}		

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

1.4. Fluoresans Verim ve Coster-Kronig Geçişleri

Bir atomun iç kabuğunda (K kabuğu) bir boşluk üretildiğinde, bu boşluk 10⁻¹⁷- 10⁻¹⁴ saniye mertebelik zamanda üst kabuktan gelen bir elektronla doldurulur ve oluşturulan boşluk üst kabuklara kayar. Bu olay sonunda iki kabuğun bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar ya karakteristik X-ışını fotonu yayımlanır ya da yayımlanan X-ışını atomun diğer bağlı elektronuna aktarılır. Bir elementin fluoresans verimi belirli bir kabukta oluşturulan bir boşluğun ışımalı geçişle doldurulma olasılığı olarak tanımlanır (Fink vd, 1966). K kabuğuna ait fluoresans verimi ise herhangi bir yolla K kabuğunda oluşturulan bir boşluğun karakteristik X-ışını yayımlanarak doldurulması ihtimaliyetidir ve

$$\omega_{\rm K} = \frac{I_{\rm K}}{\eta_{\rm K}} \tag{25}$$

bağıntısıyla verilir. Bu bağıntıda I_K numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının sayısı; η_K ise K tabakasında oluşturulan boşluk sayısıdır. Fluoresans verim; $\Gamma_R(L_iX) L_i$ (i=1, 2, 3) alt tabakaları arasındaki geçişlere göre ışımalı seviye genişliği ve $\Gamma(L_i)$, L_i seviyesi için toplam seviye genişliği olmak üzere,

$$\omega_{i} = \frac{\Gamma_{R}(L_{i}X)}{\Gamma(L_{i})}$$
(26)

şeklinde de ifade edilmektedir. Bu bağıntıda bulunan X ise $X=L_j$, j>i ile verilir. Fluoresans verim tanımı daha yüksek atomik kabuklar için iki sebepten dolayı daha karmaşıktır:

- K tabakası hariç, diğer tabakalar birden fazla alt tabakalara ayrılmıştır. Ortalama fluoresans verim bu tabakaların nasıl iyonlaştırıldığına bağlıdır.
- Aynı zamanda L, M, N, O,... tabakalarının alt tabakaları arasında meydana gelen Coster-Kronig geçişler de mevcuttur.

Bir atomda kabuklar arası geçişler $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 1$ ve $\Delta J = \pm 1,0$ şartlarına bağlı olup, bu şartları sağlamayan geçişler yasaklıdır. $\Delta n=0$ olan alt tabakalar arasındaki geçişler ya da alt tabakalar arasındaki boşluk transferi, Coster-Kronig geçişleri olarak tanımlanır. j>i olmak üzere i. altkabukta oluşturulan boşluğun j. altkabuğa geçme ihtimali f_{ij} ile gösterilir. Coster-Kronig geçişleri ışımalı $f_{ij}(R)$ ve ışımasız $f_{ij}(A)$ olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır ve bu durumda Coster-Kronig geçişleri için;

$$\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{R}) + \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{A}) \tag{27}$$

bağıntısı yazılabilir. Işımalı Coster-Kronig geçişleri ışımasız Coster-Kronig geçişlerinden çok küçük olduğu için $f_{ij}(R)$, $f_{ij}(A)$ yanında ihmal edilebilir. Bu nedenle f_{ij}

$$f_{ij} = \frac{\Gamma_A(L_i L_j X)}{\Gamma(L_i)}; \qquad X = M, N, O \quad ve j > i$$
(28)

olarak yazılabilir. Bu ifadede Γ_A Auger kısmi genişliğini (Auger geçiş hızlarının toplamı) temsil etmektedir (Aylıkcı, 2006).

1.5. Auger Geçişleri

Atomun iç yörüngelerinin uyarılmasıyla meydana gelen boşluğun üst tabaka elektronları ile doldurulduğunda yayımlanan karakteristik X-ışını, bazı durumlarda atomu terk etmeyerek, atomun dış kabuklarındaki elektronlardan birini sökerek yok olur. Bu olay ışımasız geçişler, iç dönüşüm ve Auger olayı gibi isimlerle bilinmektedir. Auger elektronu enerjisi X-ışını fotonu gibi yayımlayıcı elemente ait bir karakteristiktir. Şekil 7'de Auger olayının meydana gelişi gösterilmektedir.


Şekil 7. Auger olayının meydana gelişi

Elektronların atoma daha gevşek bağlı olduğu küçük atom numaralı elementlerde Auger olayı yaygın olarak görülür. Benzer şekilde elektronlar daha gevşek bağlı olduğundan dolayı L kabuğunda Auger olayı K kabuğuna oranla daha çok baskındır. Yüksek atom numaralı elementlerde ise X ışını yayma olasılığı daha yüksektir. Bunun nedeni, küçük atom numaralı elementlerde iç kabuklar arası elektron geçişinden yayınlanan foton enerjisinin dış kabukların soğurma kıyılarına, büyük atom numaralı elementlerinkinden daha yakın olmasıdır.

Auger verimi a_i, i. altkabuktaki boşluğun daha yüksek kabuktaki bir elektronla ışımasız olarak doldurulması olasığı şeklinde tanımlanır. Coster-Kronig veriminin tanımı ise i. alt kabukta oluşturulan boşluğun aynı ana kabukta bulunan daha üst tabakadaki j. altkabuk tarafından doldurulma olasığı şeklindedir (Bambynek vd, 1972).

K tabakası için Auger olayının gerçekleşme olasılığı ai,

$$a_{1} = \frac{I_{1A}}{\eta_{1}}$$
(29)

bağıntısıyla verilmektedir ve bu bağıntıda I_{IA} ışımasız geçişlerin sayısı ve η_i meydana getirilen boşluk sayısıdır. Fluoresans verim, Auger ve Coster-Kronig verimleri için yapılan tanımlardan yararlanarak bu üç verim arasında;

$$\omega_{i}^{x} + a_{i}^{x} + \sum_{j=i+1}^{k} f_{ij} = 1$$
(30)

bağıntısı yazılabilir. Belli bir tabakaya ait boşluk dağılımı için ortalama fluoresans verim ile ortalama Auger veriminin toplamı bire eşittir ve;

$$(\overline{\mathbf{w}}_{\mathbf{x}}) + (\overline{\mathbf{a}}_{\mathbf{x}}) = 1 \tag{31}$$

şeklinde ifade edilir.

Atomun iç kabuğunda oluşturulan bir boşluğun doldurulmasıyla oluşan X ışını, enerjisinin tamamını her zaman aynı atomun daha üst kabuğuna ait elektronuna aktarmayabilir. Bu durumda atomdan bir X-ışını fotonu ile bir elektron eş zamanlı olarak yayımlanır. Yani iç kabuğun doldurulmasıyla oluşturulan X-ışını enerjisi foton ve elektron arasında paylaşılır. Bu olay ışımalı Auger olayı olarak adlandırılır. Işımalı Auger etkisi, yarıiletken dedektörlerle elde edilen spektrumlarda ana X-ışını piklerinin düşük enerji kenarında satellite çizgisi şeklinde ortaya çıkar.

1.6. ²⁴¹Am Radyoizotop Kaynağı

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

$$\overset{239}{94} \operatorname{Pu} \xrightarrow{(n,\gamma)} \overset{240}{94} \operatorname{Pu} \xrightarrow{(n,\gamma)} \overset{241}{94} \operatorname{Pu} \xrightarrow{\beta^{-}} \overset{241}{95} \operatorname{Am} \left(\xrightarrow{\alpha} \overset{237}{93} \operatorname{Np} \right)$$

şeklindedir. Bu radyoaktif çekirdek yapay olarak üretilen kararsız bir izotoptur ve yarılanma süresi yaklaşık 432 yıldır. Daha sonra Am–241 elementi α bozunumuna uğrayarak neptünyum radyoaktif çekirdeğine dönüşür ve kararlı bizmut oluşana kadar bozunma süreci devam eder. Neptünyum ile başlayıp bizmuta kadar devam eden bozunma süreci neptünyum serisi olarak adlandırılır. Nötron yakalama, atomik çekirdeğin bir veya daha fazla nötronla çarpıştığı nükleer bir reaksiyon çeşididir ve ağır bir çekirdek oluşturmak için bir araya gelirler. Nötronlar elektriksel yükü olmadığı için, yüklü

parçacıklara göre çekirdeğin içine kolaylıkla girer. β⁻ bozunumunda zayıf etkileşme bir nötronu, bir protona dönüştürürken bir elektron ve bir tane antinötrino yayımlanır. Alfa bozunumu ise bir atomik çekirdeğin bir alfa parçacığı yayımladığı bozunma çeşididir ve alfa bozunumuna uğrayan çekirdeğin atom numarası 2 ve kütle numarası 4 azalır. Gama bozunumunda da bir çekirdek yüksek enerji durumundan düşük enerji durumuna elektromanyetik radyasyon yayımlayarak geçer ve çekirdeğin içindeki protonların ve nötronların sayısı değişmez. Şekil 8 Am–241 radyoizotopunun Np–237 izotopuna dönüşümünü göstermektedir.



Şekil 8. Am–241 elementinin deneysel bozunma şeması (Beling, Newton ve Rose, 1952)

1.7. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri

Geçiş metalleri periyodik tablonun d bloku olarak adlandırılan bölgesinde yer alır. Bu metallerin en çok rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d yörüngeleri mevcuttur. Birinci sıra geçiş metalleri [Ar]3dⁿ4s² şeklinde ve ağır geçiş metalleri olarak adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri de sırasıyla [Kr]4dⁿ5s² ve [Xe]4f¹⁴5dⁿ6s² şeklinde genel elektron dizilişine sahiptir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin atomlaşma enerjileri birinci sıra elementlere oranla daha yüksektir. Bundan dolayı metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş metallerine göre ikinci ve üçüncü sıra metallerinin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır.

Bazı karakteristik özellikleri bakımından geçiş metalleri temel grup elementlerinden ayrılır. Geçiş metallerinin hepsi çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir. Bileşikleri genellikle renklidir ve bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir. Geçiş metallerinin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

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

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

1.7.1. Geçiş Metallerinin Manyetik Özellikleri

Eksi yüklü bir parçacık olan elektron spin hareketinden dolayı bir manyetik momente sahiptir. Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkileneceği için elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron karşıt spinli olarak ver alacağından ciftlenmis elektronların spin manyetik momentlerinin yönleri birbirine göre zıttır ve birbirinin etkisini yok ederler. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler paramanyetik, bütün elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamanyetiktir. Paramanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini çeker ve diyamanyetik maddeler manyetik kuvvet çizgilerini iter. Kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere ferromanyetik madde denir. Kristal yapıda olan paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse bu tür maddeler antiferromanyetiktir. Geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasını sağlar. Bir geçiş metaline ait bileşiğin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir (Tunalı ve Özkar, 2005).

1.8. Alaşımlar

Bileşik ya da çözelti olarak veya ikiden fazla elementten oluşan metal niteliğinde olan maddelere alaşım denir ve alaşımların bileşimine giren elementler çoğunlukla metallerdir. Metallerin kendi aralarında bileşik oluşturma yetenekleri yoktur ve ancak eritilip bir araya getirilerek bir karışım türünü meydana getirebilirler. Alaşımlar, bir metalin atomları arasında diğer atomların gelişigüzel dağıldığı homojen katı çözeltiler olabilir. Katı çözeltiler, bazen atomların yer değiştirmesiyle, bazen de örgüler arasına atomların yerleşmesiyle meydana gelebilir. Yerdeğiştirme alaşımlarında, çözücü metal atomlarından bazılarının yerini çözünen metal atomları almaktadır (Şekil 9a). Örgüler arası alaşımlarda çözünen metal atomları çözücü metal atomları arasındaki boşluklara yerleşir (Şekil 9b). Bununla beraber söz konusu olan fark belirli bir esasa dayanmaz. Çünkü örgüler arası atomlar da belli bir düzene sahip olabilirler (Şekil 9c). Bundan dolayı düzenli yapıdaki bu alaşımlar başka bir yapının yer değiştirmiş şekli gibi düşünülebilir ve alaşımın yeni bir yapıdaki katı çözelti olarak ele alınması daha doğru bir yaklaşım olur. Katı çözeltinin yeni yapısının başlangıçtaki yapıyla olan ilişkisi çoğunlukla rastlantıdır. İki metalin yer değiştirme alaşımı meydana getirebilmesi için; atom yarıçaplarının birbirine yakın, saf halde örgü yapılarının aynı ve elektropozitifliklerinin benzer olması gerekir. Örnek olarak, sodyum ve potasyum kimyasal yönden birbirine benzemektedir ve ikisi de cisim merkezli kübik yapıdadır. Ancak yarıçapları farklı olduğundan dolayı bu iki metal katı çözelti oluşturmaz. Diğer yandan d blokunun sağında bulunan iki komşu element olan bakır ve nikel benzer elektropozitifliğe sahiptir ve kristal yapıları aynı, atom yarıçapları birbirine yakın olduğundan geniş bir bileşim aralığında alaşım oluştururlar.



Şekil 9. (a) Yerdeğiştirme alaşımı (b) Örgüler arası alaşım (c) Başka örgüden türeyen yerdeğiştirme alaşımı (Tunalı ve Özkar, 2005)

1.9. Alaşım Etkisini Açıklamada Kullanılan Bazı Temel Kavramlar

1.9.1. Metalik Bağ

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

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

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

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

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

Metalik bağlanmanın farklı bir türü, doldurulmamış d kabuklarına sahip atomlardan oluşan geçiş metallerinde bulunur. d orbitalleri bir iyona sp orbitallerine kıyasla daha sıkı bağlıdır ve d kabuklarındaki elektronlar iyondan uzaklaşmaz. d orbitalleri komşu atomların d orbitalleriyle bir kovalent bağ oluşturur. Geçiş metallerinde d elektronları ile oluşan kovalent bağlar basit metallerin sp elektronları ile yapılan zayıf bağlardan daha kuvvetlidir ve birleşme enerjisi daha büyüktür. Kristal düzenlenimler geçiş metallerinin davranışında önemlidir ve sıkı paket fcc, bcc ve hcp düzenlenimlerinde meydana gelirler.

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

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

1.9.2.Hibritleşme

Bir molekülün gerçek yapısındaki bağların oluşumunun açıklanabilmesi için iki veya daha çok sayıdaki atom orbitallerinin birbiri ile karışarak bağ oluşumuna uygun simetride melez orbitaller oluşturduğu düşünülür. Bu şekilde atom orbitallerinin birleşimi ile amaca uygun orbitallerin oluşumuna hibritleşme ve oluşturulan melez orbitallere de hibrit orbitalleri adı verilir. Hibrit orbitallerinin sayısı kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Atom orbitallerinin hibritleşebilmesi için hibritleşmeye katılan orbitallerin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekir. Bu yüzden genel olarak baş kuantum sayısı farklı olan orbitaller hibritleşir. Ama bazı durumlarda baş kuantum sayısı farklı olan orbitaller de hibritleşmeye katılır. Bu duruma örnek olarak (n–1)d ile ns orbitallerinin hibritleşmesi verilebilir çünkü bu orbitallerin enerjileri birbirine yakındır (Tunalı ve Özkar, 2005).

1.9.3. Perdeleme Etkisi

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

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

1.9.4. Kovalent Karakterli Metal Bağları

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

1.9.5. Elektronegatiflik

Bir kimyasal bağda bir atomun başka bir atomla bir elektron çiftini kendisine doğru çekme kabiliyeti elektronegatiflik olarak tanımlanır. Kimyasal elementlere ait elektronegatiflik değerlerinin yaygın olarak kullanılan ölçüsü Linus Pauling tarafından belirlenmiştir ve elementleri azalan elektronegatif değerlerine göre tablo haline getirmiştir. Elde edilen tablodan flor elementinin en fazla sezyumun ise en az elektronegatif değerine sahip olduğu görülür. Elektronegatiflik ölçeği atomların farklı kombinasyonları arasındaki bağların enerjilerinin kıyaslanmasıyla belirlenir.

Elektronegatiflik değerleri birbirinden oldukça farklı olan elementler iyonik bileşikleri oluşturular. Alaşımları oluşturan elementler arasında ise çok az elektronegatiflik farkı vardır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Foton Dedektörlerinin Genel Karakteristikleri

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

- a) Fotoelektrik soğurma, Compton saçılması veya çift oluşumu olaylarıyla foton enerjisinin, elektronların ve pozitronların kinetik enerjisine dönüşümü.
- b) Elektronlarla uyarma sonucunda, uyarılmış moleküler seviyelerin, elektrondelik çiftlerinin veya elektron-iyon çiftlerinin oluşumu.
- c) Moleküler seviyelerin yeniden uyarılma ile yayımlanan fotonların veya yük taşıyıcılarının ölçümü ve toplanması.

alanlarını içerir.

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

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

2.1.1. Yarıiletken Dedektörler

Yarıiletken dedektörler esasen iyonizasyon odaları gibi çalışan katı hal cihazlardır. Bu tür dedektörlerde yük taşıyıcıları, gaz dedektörlerinde olduğu gibi elektronlar ve iyonlar değil, elektronlar ve deliklerdir. Yarıiletken dedektörler gaz dedektörlerine kıyasla bazı avantajlara sahiptirler fakat bu dedektörlerin kristalleri NaI(Tl) dedektörlerinkinden daha düşük atom numarasına sahiptirler ve boyut bakımından daha da küçüktürler. Bu sebeple, fotoelektrik soğurma, compton saçılması veya çift oluşumu olaylarıyla foton enerjisinin, elektronların ve pozitronların kinetik enerjisine dönüşümü işlemine göre bu dedektörler, NaI(Tl) dedektörlerine göre bazı dezavantajlara sahiptirler. Si ve Ge yarıiletken dedektörleri kendi aralarında karşılaştırılırsa germanyumun hem atom numarası hem de yoğunluğu silisyumun atom numarası ve yoğunluğundan daha büyük olduğu için daha fazla avantaja sahiptir.

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

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

2.1.2. Yarıiletken Dedektörlerin Fiziksel Özellikleri

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

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

Pratikte yarıiletken kristal malzeme, kusursuz yani tamamen saf olmadığından foton dedektörlerinin işlemesi daha karışıktır. Üç değerlik elektronu bulunan bor, aliminyum, galyum ve indiyum gibi elementlerin safsızlık etkisi, kristal yapının içine serbest deliklerin girmesidir. Bu tür safsızlıklar elektronları alabildiğinden akseptör (alıcı) safsızlıkları olarak adlandırılır. Aynı şekilde fosfor, arsenik, antimon gibi beş değerlikli elektronlara sahip safsızlıklar serbest elektronları yapıya sokar. Bunlar ise elektron verebildiğinden donor (verici) safsızlığı olarak adlandırılır. Böyle bir kristale uygulanan elektrik alanı, bu deliklerin veya elektronların varlığına dayanan bir elektrik akımıyla sonuçlanır. Bu akımdaki istatistiksel değişimler, foton etkileşmeleri için pulsların dedekte edilebildiği seviyenin altında bir gürültü seviyesine neden olur. Yarıiletken dedektörler ilk üretildiği

zamanlarda, akseptör safsızlıklarından kaynaklanan gürültü seviyesi herhangi bir fotondan meydana gelen pulsların görülmesini tamamen engelleyebilirdi. Bu kararlı durum akımını kabul edilebilir bir seviyeye indirgemek için kristalin içinde serbest yük taşıyıcılarından yoksun bir intrinsik bölge oluşturmak gerekliydi. Bu germanyum materyaline lityum iyonlarının sürüklenmesiyle yapıldı. Lityum, p-tipi kristalin üst yüzeyine bırakıldı ve germanyum kristalinin hacminin tamamına sürüklendi. Arayer donor safsızlığı olan lityum, bir intrinsik bölge oluşturmasıyla akseptör safsızlıklarını dengeler. Bu Ge(Li) dedektörü olarak adlandırılır. Bu tür bir düzlem dedektörün yapısı Şekil 10'da gösterilmektedir. Üst yüzeyde bulunan fazla lityum bir elektrik kontağı gibi görev yapan n⁺ tabaka ile sonuçlanır ve karşı yüzeyde dengelenmemiş ince bir tabaka kalır. Böyle bir dedektörde lityum oda sıcaklığında sürüklenmeye devam edecektir. Dedektörün bu özelliğinden dolayı, nakliye süreci de dâhil olmak üzere, daima soğuk (genellikle sıvı azot sıcaklığı) saklanmalıdır.



Şekil 10. Düzlem Ge(Li) dedektör

Yeterince saf olan germanyum metali için intirinsik bölge doğrudan oluşturulabilir. Bu yapı p-tipi germanyumun bir yüzeyine lityum buharlaştırılmasıyla elde edilir ve kısa bir zaman için germanyumun içine difüz edilmesine izin verilir. Bu n⁺-p kavşağına uygulanan bir ters besleme, bir intirinsik bölge oluşturmak için her iki yüzeydeki kavşaktan çoğunluk taşıyıcılarını iter. Serbest taşıyıcıların gerileme işlemi, yüklü atomlar tarafından indüklenen elektrostatik alanın uygulanan dış elektrik potansiyelden kaynaklanan alanı dengeleyene kadar kavşağın her iki tarafında da devam eder. Elektron-delik çiftinin oluşturduğu bölgenin kalınlığı uygulanan alan ve materyaldeki safsızlık konsantrasyonu ile ilgilidir. Şekil 11'de gösterilen bu dedektör, intrinsik veya yüksek saflıkta Ge dedektörü olarak adlandırılır ve bu dedektörler Ge(Li) dedektörünün aksine oda sıcaklığında saklanabilir.



Şekil 11. Düzlem p-tipi yüksek saflıkta Ge dedektör.

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

2.2. Rezolüsyon (Ayırma Gücü)

Yük oluşma işleminin istatistiği, her bir dedektörün kendisine ait özellikleri ve buna ek olarak yük toplama işleminin tamamlanabilirliği, elektronik gürültü gibi faktörler dedektörün ayırma gücünü veya pik genişliğini (FWHM) etkiler. Pik genişliğine yük oluşma işleminin istatistiğinden olan katkı her bir dedektör materyaline özgüdür. Tek kristal germanyumda bant genişliği 77 K'de 0,67 eV'tur. Ge kristalinde serbest elektrondelik çifti oluşturmak için e=2,96 eV'luk bir ortalama enerji gerekmektedir. Bu Si için e=3,76 eV'tur. Ekstra enerji örgü fononlarının oluşumunda harcanır. Çiftlerin ortalama sayısı N= E_{γ} /e olsa da, farklı uyarma tipleri arasındaki foton enerjisinin bölünmesi, çiftlerin sayısında istatistik dağılıma neden olur. Böylece pulsların genliklerinin istatistiksel bir dağılımı dedektör hacminde tamamen soğurulan tek enerjili foton grupları tarafından üretilir. Eğer her bir çift bağımsız olarak oluşturulursa, Poisson istatistiği uygulanabilir ve N'nin dağılımının standart sapması N^{1/2} olur. Buna karşın elektron-delik çiftlerinin oluşum istatistiği Poisson değildir. Fano tarafından sunulan teoriye göre çiftlerin sayısında gözlenen ortalama karekök sapma (F.N)^{1/2} olarak tanımlanır. Burada F fano faktörüdür. Bu ifadeden gözlenen pik genişliğine katkı aşağıdaki gibi olur.

$$w_i=2,355(F. E_{\gamma}.e)^{1/2}$$
 (32)

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

taşıyıcılarının her bir tipinin yakalanabildiği, hem akseptör hem de donor tuzakları kristalin içinde mevcuttur.

Toplam pik genişliğinin karesi

$$w^{2} = w_{i}^{2} + w_{x}^{2} + w_{e}^{2}$$
(33)

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

Şekil 12'de gösterildiği gibi dedektörün rezolüsyonu R,

$$R = \frac{W}{V}$$
(34)

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



Şekil 12. Dedektörlerin ayırma güçleri

Pikin yarı maksimumdaki tam genişliği ise;

FWHM=WxE

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

Yapılan bu çalışmada, karakteristik x-ışınlarının şiddetleri ölçülmüştür. İncelenen element ve bileşiklerine ait spektrumlar Ultra-LEGe dedektörü ve buna bağlı elektronik sistem kullanılarak elde edilmiştir. Bu dedektörler yaklaşık 200 eV'tan 500–600 keV'a kadar olan enerji bölgesini kapsamaktadır. Dedektörün iki önemli özelliği alanı ve kalınlığıdır. Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektör alanı arttıkça artar. Kullandığımız dedektörün aktif alanı 30 mm² ve kalınlığı 5 mm'dir. Dedektör en uygun ayırma gücü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında (-196 ^oC) tutulmalıdır. Bunun için dedektör, 30 lt sıvı azot alabilecek bir devar kabına yerleştirilmiştir. Dedektör, dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmelerini önlemek için 30 mikron kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır.

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

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

p-tipi ve n tipi bölgelerde elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney sisteminde kullanılan elektronik düzenek aracılığıyla potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir. Dedektör şekil 13'te görüldüğü gibi sıvı azot kabının içine bağlanmış olan bir vakum odasına monte edilmiştir. Böylece dedektörün hassas yüzeyi rutubetten ve diğer kirleticilerden korunmuştur (Debertin ve Helmer, 1988)



Şekil 13. Dedektör ve bölümleri

2.3. Sayma Sistemi

Bir dedektör, ön yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, osiloskop ve bir yüksek voltaj kaynağı sayma sistemini oluşturmaktadır. Şekil 14 sayma sisteminin şematik gösterimini vermektedir.



Şekil 14. X-ışınları fluoresans ölçüm sistemi diyagramı

2.3.1. Yüksek Voltaj Kaynağı

Yüksek voltaj kaynağı, dedektörün çalışması için gerekli olan negatif veya pozitif voltajı sağlar. Dedektörlerin birçoğu yüksek pozitif voltaja gereksinim duyar. Bilinen dedektörler için tipik yüksek voltaj değerleri Tablo-3'te verilmektedir. Yüksek voltaj kaynağı, giriş voltajının değişebilmesine rağmen çıkış voltajının çok az değişeceği bir biçimde ayarlanır (Tsoulfanidis, 1995).

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

Tablo 3. Yaygın olarak kullanılan dedektörler için gerekli yüksek voltaj değerleri

2.3.2. Ön Yükseltici

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

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

2.3.3. Yükseltici

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

a) Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt ederek sayılma için uygun seviyelerine yükseltmek.

b) Pulsları, puls genliği ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sürdürerek işleme uygun bir biçime getirmek.

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

2.3.4. Analog Dijital Dönüştürücü

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

2.3.5. Çok Kanallı Analizör (MCA)

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

2.4. X-ışını Spektrumlarının İncelenmesi

X-ışını spektrometresiyle elde edilen bir spektrumda, incelenen numunenin karakteristik X-ışını pikleri dışında başka pikler de gözlenebilir. Bu pikler şekil 15'te gösterilmiştir ve oluşumları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir



Şekil 15. İdeal bir X-ışını spektrumu

2.4.1. Koherent Pik

Uygun bir geometride uyarıcı kaynaktan çıkan primer fotonların doğrudan sayacı görmeleri önlenebilmesine rağmen spektrumda uyarıcı kaynak ışınlarının enerjilerine karşılık gelen enerjide spektrum pikleri meydana gelmektedir. Bu pikler kaynak ışınlarının numuneden koherent bir şekilde yani enerjilerini kaybetmeden aynı fazlı olarak saçılmasının neticesinde meydana gelmektedir.

2.4.2. Inkoherent (Compton) Pik

Uyarıcı kaynaktan çıkan ve numuneden compton saçılmasına uğrayarak bir miktar enerjisini kaybeden fotonlara ait bu pik koherent pikinin düşük enerji bölgesinde meydana gelir. Numunenin iç kısmında meydana gelen karakteristik X-ışınlarının bir veya birkaç kez Compton saçılmasına uğramaları mümkündür. Ayrıca sayaca ulaşan fotonlar da sayaç kristalinde Compton saçılmasına uğrayabilirler. Numune ve sayaçtaki saçılmalardan ve sayaçtaki tuzaklanmalardan dolayı gerek compton pikinin gerekse diğer piklerin düşük enerjili yamaçları, yüksek enerjili yamaçlarına kıyasla daha az diktir. Sayaçta meydana gelen Compton saçılmasından dolayı spektrumun en düşük enerjili kısmında yüksek temel saymalı bir bölge meydana gelir.

2.4.3. Karakteristik X-ışını Pikleri

Uyarılma sonucu numuneden yayımlanan karakteristik X-ışını pikleri, kolimatör ve kaynak maddesinin karakteristik x-ışını pikleri enerjilerine bağlı olarak koherent saçılma tepesinin düşük enerjili tarafında meydana gelir. Dedektöre gelen X-ışınları, ölü tabakadaki sayaç atomlarını uyarabilir. Buradan yayımlanan sayaç atomlarının karakteristik çizgileri, numuneden gelenler gibi sayılırlar ve dedektör maddelerinin karakteristik çizgileri olarak kaydedilirler.

2.4.4. Auger Pikleri

Uyarılmış bir atomun yayımladığı karakteristik X-ışını yine aynı atomun daha dıştaki kabuklarından elektronlar sökebilir. Sökülen bu elektronlara Auger elektronları denir ve bunların oluşturacağı pik soğurulan X-ışını pikinin düşük enerji bölgesinde yer alır. Bu olay elektronları daha az bağlanma enerjisiyle bağlı bulunan düşük atom numaralı elementlerde, büyük atom numaralılardan daha çok meydana gelir.

2.4.5. Üst Üste Binme (Pile-Up) Pikleri

İki foton aynı anda veya elektronik sistemin pik ayırma zamanından daha kısa bir zaman aralığı ile sayaca gelirse sistem bu iki foton için tek puls verir. Bu pulsun büyüklüğü onu meydana getiren foton pulslarının ayrı ayrı büyüklükleri toplamına; iki puls arasındaki zaman ne kadar küçükse o kadar yaklaşır. İkinci veya daha yüksek mertebelerden de üst üste binme pulslarının meydana gelmesi mümkündür. Tamamlanmamış yük toplanması ve üst üste binme etkileri keskin piklerin genişlemesine ve kaymasına neden olur.

2.4.6. Kaçak (Escape) Pikler

Sayaca gelen herhangi bir foton, atomun iç kabuklarından bir elektron sökünce bu fotoelektron, elektron-hole çifti meydana getirerek ilerlerken bu atomun kendi karakteristik x-ışını da yayımlanır. Eğer bu olay sayaç yüzeylerine yakın bir yerlerde olursa bu karakteristik ışını başka etkileşmelere girmeden sayaçtan kaçabilir. Dolayısıyla sayaç gelen fotonu geliş enerjisinden daha düşük enerjili olarak sayar. Böylece oluşan kaçak pikler asıl piklerin düşük enerjili tarafında yer alırlar. Kaçak pik alanının asıl pik alanına oranı, asıl piklerin düşük enerjili bölgelerinden sayaç maddesinin soğurma kıyılarına yaklaştıkça artar.

2.4.7. Satellite Pikleri

Auger olayının bir başka sonucu da geride kalan iki kez iyonlaşmış, yani iç kabuklarında iki boşluk oluşmuş bir atomdur. Atomda önce K kabuğunda bir boşluk oluştuğunu, bunun L'den gelen elektronla doldurulduğunu ve bu esnada K_{α} fotonunun yayımlandığı, bu fotonun L kabuğundan bir başka elektron koparmasıyla Auger olayının gerçekleştiğini düşünelim. Böylece L kabuğunda iki elektron boşluğu oluşur. İki kere iyonlaşmış atom sadece Auger olayında gerçekleşmez. Primer ya da sekonder fotonlarla veya elektronlarla da atom aynı anda iki kere iyonlaştırılabilir. Ancak bir x-ışını halinin yarı ömrü ~10⁻¹⁶ sn gibi çok kısa ve uyarıcı şuadaki elektron yoğunluğunun hedef atomdakine kıyasla az olmasından dolayı elektronlarla iyonlaştırımada, aynı atom için ard arda iki kez iyonlaşmış halde bulunma durumu hemen hemen mümkün değildir. İki kere iyonlaşmış atomlardan yayımlanan çizgilerin dalga boylarından biraz farklıdır. Bu tür çizgiler satellite (non-diagram) çizgileri olarak adlandırılmaktadır (Kaya, 2006).

2.5. Dedektör Verimi

Enerji ayrımlı X-ışını fluoresans sisteminde yapılan çalışmalarda dedektör verimi bilinmelidir. Dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların sayısının, dedektöre gelen fotonların sayısına oranı veya dedektörde sayılabilir büyüklükte puls üreten fotonların yüzdesi dedektör verimi olarak adlandırılır.

Kalibre edilmiş kaynaklar dedektör verimliliğinin tespit edilmesi için gereklidir. Bu kaynakların bozunmalarında foton yayımlanma olasılıkları bilinmelidir. Dedektör verimini etkileyen faktörler; kolimatör faktörü, dedektör maddesi, dedektörün hassas bölgesi, imalat faktörü ve kıyılardan kaçmalar şeklinde sıralanabilir.

2.5.1. Dedektör Verimliliğinin Ölçülmesi

Dedektör veriminin tayini için genellikle nokta kaynaklar kullanılır. Kaynağın şekli farklı olduğunda, kaynaktan homojen olarak foton yayımlanmayacağı için bu durum dedektörün verimini etkiler. Bu yüzden kaynağın en çok fotonları yaydığı bölgesi dedektörün ortasına gelecek şekilde yerleştirilmeli ve kaynak sabitleştirilmelidir.

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

Kullanılan kaynağın verim tayini yapılırken şiddet (I);

$$I = I_0 \exp(-\lambda t) \tag{36}$$

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

$$I_{E_x} = [I_0 \exp(-\lambda t)] \cdot W_{E_x}$$
(37)

bağıntısıyla verilmektedir. Burada W_{E_x} , E_x enerjisinde yayımlanan fotonların kesridir. (36) denkleminden bulunan şiddet, 360⁰'lik geometrik sayımda olduğundan dedektörün bu enerjideki verimi

$$E_{fEx} = \frac{I_d}{I_{Ex}}$$
(38)

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte I_d , dedektörün ilgili enerjide saydığı fotonların sayısıdır. Deneysel olarak E enerjisindeki fotopik verimliliği,

$$\varepsilon(E) = \frac{4\Pi N_E}{\Omega_0 T R P_E}$$
(39)

ile hesaplanabilir. Burada N_E, T zamanı içinde dedektörde sayılan fotonların sayısı, R ve P_E ise sırasıyla kaynağın bozunma hızı ve E enerjili fotonun kaynaktan yayımlanma olasılığıdır. Sayma için etkin katı açı Ω_0 ise,

$$\Omega_0 = \frac{\pi r^2}{\left(d+Z\right)^2} \tag{40}$$

denklemiyle verilebilir. Mutlak verimlilik tayininde katı açı düzeltmesi yoktur ve bu yüzden mutlak verimlilik

$$\varepsilon(E) = \frac{N_E}{TRP_E}$$
(41)

biçiminde yazılabilir.

Bağıl verimliliğin tayini, kaynaktan gelebilecek hataları ortadan kaldırmak için daha uygun yöntemdir. Dedektör yapısının bozulması, dedektör verimini zamanla değiştireceği de dikkate alınmalıdır. Ultra-LEGe dedektörünün verimlilik eğrisinin tayini yapılırken aşağıdaki sınıflandırma yapılabilir.

a) Mutlak verimlilik: Sayaçta sayılan fotonların, radyoizotop kaynak tarafından tüm doğrultularda yayımlanan fotonlara oranıdır ve kaynak sayaç uzaklığına bağlıdır.

- b) İntrinsik verimlilik: Sayacın intrinsik bölgesinde sayılan fotonların, bu bölgeye gelen fotonların sayısına oranıdır.
- c) Bağıl verimlilik: Herhangi bir enerjideki sayaç verimliliğinin diğer enerjilerdeki sayaç verimliliğine oranı olarak tanımlanır.
- d) Fotopik (Sayma) verimliliği: Sayaçta, ilgili enerjide sayılabilir büyüklükte puls meydana gelme ihtimaliyetidir.
- e) Radyal verimlilik: Herhangi bir enerjide sayaç verimliliğinin sayaç yarıçapına bağlı olarak değişimini ifade eder (Ertuğral, 2004).

2.5.2. I₀Gɛ'nin Tayini

Sayılan karakteristik X-ışını şiddeti, uyarıcı radyasyonun şiddetine, geometrik faktörüne, X-ışınlarının sayıldığı dedektörün verimliliğine, elementin miktarına, numune ve hava içerisindeki soğurma faktörüne ve ilgili elementin tesir kesitine bağlıdır. Böylece;

$$N = I_0 \cdot G \cdot \varepsilon \cdot m_i \cdot \beta \cdot \sigma \tag{42}$$

yazılabilir. Bu eşitlikte N, birim zamanda ölçülen karakteristik X-ışınlarının şiddeti, I₀ birim zamanda numuneye gelen foton şiddeti (uyarıcı radyasyon şiddeti), G kaynaknumune ve numune-dedektör kompozisyonuna bağlı geometrik faktör, ε X-ışınları enerjisindeki dedektör verimi, σ fotoelektrik tesir kesiti ve β soğurma düzeltmesi faktörüdür. m_i ise numune içindeki analitik madde miktarı olup,

$$m_i = m.w_i \tag{43}$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır. Burada m, numunenin toplam kütlesini, w_i ise analitin yoğunluğunu temsil etmektedir.

 $I_0G\epsilon$ değeri çeşitli aralıktaki elementlerin uyarılması sonucu elde edilen bu elementlere ait karakteristik K X-ışınları yardımıyla ölçülmüştür. Deney süresince I_0G çarpanını sabit tutmak için geometri değiştirilmemiştir. $I_0G\epsilon_K$ değerinin tayininde

$$IG\varepsilon_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{\beta_{Ki}.m_{i}.\sigma_{Ki}} \quad [i = \alpha, \beta]$$
(44)

ifadesinden yararlanılmıştır. σ_{Ki} tesir kesiti ise;

$$\sigma_{K_i} = \sigma_K . \omega_K . f_{K_i} \tag{45}$$

eşitliğine göre teorik olarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte σ_K , K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (Scofield, 1973) tablosundan alınmıştır. ω_{K_i} , K tabakası için fluoresans verim olup Krause'nin (Krause, 1979) tablosundan ve f_{K_i} (i= α , β) ise K tabakasından yayımlanan K_{α} veya K_{β} X-ışını ihtimaliyetleri olup Broll'un makalesinden alınmıştır (Broll, 1986).

2.5.3. Ultra-LEGe Dedektörünün Çeşitli Enerjilerdeki Verim Eğrilerinin Tayini

Deney geometrisi ile birlikte dedektör verimi de değiştiğinden dolayı her deneysel çalışma için dedektör veriminin belirlenmesi gerekir. Dedektör verimi belirlendikten sonra, dedektör verimi yardımıyla şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verimlerin değerleri bulunur.

Yapılan bu çalışmada 59,5 keV enerjii foton yayımlayan ²⁴¹Am radyoaktif halka kaynağı için dedektör verimi $I_0G\varepsilon$, alt değerleri ile birlikte Tablo 4'te ve radyoaktif kaynağın kullanılmasıyla elde edilen $I_0G\varepsilon$ değerlerinin ortalama karakteristik K X-ışınları enerjilerine karşı elde edilen grafik ise şekil 16'da verilmektedir. Şekilde Ge K soğurma kıyısı enerjisinden küçük olan enerjilerde verim hesabı;

$$\mathbf{Y} = \mathbf{A} + \mathbf{B}_1 \times \mathbf{X} + \mathbf{B}_2 \times \mathbf{X}^2 + \mathbf{B}_3 \times \mathbf{X}^3 \tag{46}$$

denklemiyle ve Ge K soğurma kıyısı enerjisinden büyük enerjilerde verim hesabı

$$Y = A + B_1 \times X + B_2 \times X^2 \tag{47}$$

denklemiyle sağlanmaktadır. Bu denklemlerde A, B₁, B₂ ve B₃ katsayıları sabit sayılardır.

Z	Element	Kimyasal Formülü	m _i (gr/cm ²) Ana. Mad. Miktarı	σ _K (59.543 keV) Fotoelektrik Tesir Kesiti (cm ² /gr)	ω _k Fluoresans Verim	f _{Ki} K _α Yay. İht.	σ _{Ki} Tesir Kesiti (cm²/gr)	$I_0G\epsilon_{K\alpha}$
24	Cr	Cr	0.010625	0.69310	0.288	0.895	0.178653	90948868
26	Fe	Fe	0.028264	0.89984	0.355	0.892	0.284943	1.14E+08
30	Zn	Zn	0.005208	1.38779	0.486	0.890	0.600275	1.56E+08
33	As	As ₂ O ₃	0.03747	1.77312	0.575	0.878	0.89516	96517323
38	Sr	SrCO ₃	0.000778	2.64124	0.696	0.859	1.579102	94628620
40	Zr	ZrC	0.002261	3.09076	0.734	0.854	1.9374	1.38E+08
42	Mo	Мо	0.005347	3.53978	0.767	0.847	2.299615	1.7E+08
44	Ru	Ru	0.006389	4.00171	0.796	0.842	2.682074	1.78E+08

Tablo 4. 59,543 keV'de foton yayımlayan 241 Am kaynağı için I₀G ϵ ve alt değerleri



Şekil 16. ²⁴¹Am radyoaktif kaynağı kullanılarak elde edilen I₀Gɛ'nin enerji ile değişimi

2.6. Numunelerin Kütle Azaltma Katsayıları ve Soğurma Düzeltmesi Faktörleri

Numunelerin uyarılmasıyla meydana gelen karakteristik X-ışınları numune içinden geçerken numunedeki atomlar tarafından soğurulmaktadır. Bu nedenle dedektör tarafından ölçülen X-ışını şiddeti yayımlanandan farklı olacaktır. Şiddet ölçümlerine dayanan bütün çalışmalarda bu fark, ölçülen X-ışını şiddetinin soğurma düzeltmesi faktörüne bölünmesiyle ortadan kalkmaktadır. Yayımlanan ve ölçülen X-ışını şiddeti arasında,

$$N_{\delta lc} = N_{yay} \cdot \beta \tag{48}$$

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

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

$$(49)$$

olarak verilmektedir. Bu eşitlikte, sırasıyla $(\mu/\rho)(\gamma)$ ve $(\mu/\rho)_{(i)}$ kaynaktan gelen radyasyon ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için numunenin toplam kütle azaltma katsayılarıdır. θ_1 ve θ_2 sırasıyla kaynaktan gelen radyasyonun ve yayımlanan karakteristik X-ışınlarının numune yüzeyinin normali ile yaptıkları ortalama açılardır. Yaptığımız çalışmada kullanılan deney geometrisine göre θ_1 geliş açıları sabit tutularak 45⁰ ve numuneden çıkan X-ışınlarının numune yüzeyi ile yaptığı açı 90⁰ alınmıştır. Birim alan başına düşen madde miktarı ρD (g/cm²) ise tartılan numune miktarının numune alanına bölünmesiyle ve

$$\mu/\rho = \sum w_i (\mu/\rho)_i \tag{50}$$

bağıntısı ile bulunur. Bu ifadede w_i, i. elementin ağırlık yüzdesi, $(\mu/\rho)_i$ ise i. elementin E enerjisindeki kütle azaltma katsayısıdır.

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

Bu çalışmada X-ışını şiddet oranları, ışımalı Auger oranları, dedektör verimi, X-ışını fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verim değerlerinin ölçülmesinde β soğurma düzeltmesi faktörü alaşımı meydana getiren her iki element ve her bir enerji için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Alaşımlarda bulunan her iki element için elde edilen kütle azaltma katsayısı ve soğurma düzeltmesi faktörleri Tablo 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12'de verilmiştir.

7	Element	Kimyasal Formülü	E ₀ için (MeV)	$E_{K\alpha}$ için		Q
L			$\sum (\mu/\rho)_p$	E _{Kα}	$\sum (\mu/\rho)_e$	ΡΚα
	_		(cm^2/gr)	(MeV)	(cm^2/gr)	
30	Zn	Zn	1.80	0.0086	47.7	0.879807
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.78	0.0086	56.1	0.602541
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.78	0.0086	57.2	0.624429
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.78	0.0086	57.9	0.348215
30	Zn	$Zn_{0.94}Co_{0.06}$	1.77	0.0086	61	0.585388

Tablo 5. Zn elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve K_a soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

7	nent	Kimyasal Formülü	E ₀ için (MeV)	E _{Kα}	ß	
L	Eler		$\frac{\sum(\mu/\rho)_p}{(cm^2/gr)}$	E _{Kα} (MeV)	$\frac{\sum(\mu/\rho)_{e}}{(cm^{2}/gr)}$	ΡΚα
27	Co	Со	1.34	0.0069	63.2	0.860881
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.78	0.0069	86.2	0.482764
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.78	0.0069	86.1	0.512587
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.78	0.0069	86	0.25024
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.77	0.0069	85.7	0.489928

Tablo 6. Co elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve K_a soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Tablo 7. Zn elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve K_{β} soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	E ₀ için (MeV)	E _{Kβ}	ß	
			$\frac{\sum(\mu/\rho)_p}{(cm^2/gr)}$	E _{Kβ} (MeV)	$\frac{\sum(\mu/\rho)_{e}}{(cm^{2}/gr)}$	ΡΚβ
30	Zn	Zn	1.8	0.0095	35.9	0.906189
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.78	0.0095	42.4	0.672121
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.78	0.0095	43.3	0.691374
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.78	0.0095	43.8	0.425017
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.77	0.0095	46.2	0.656429

Tablo 8. Co elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve K_{β} soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Z	tu 9 Kimyasal Formülü		E ₀ için (MeV)	E _{Kβ}	ßur	
	Eler	Kiinyusui Formutu	$\frac{\sum(\mu/\rho)_p}{(cm^2/gr)}$	E _{Kβ} (MeV)	$\frac{\sum(\mu/\rho)_{e}}{(cm^{2}/gr)}$	РКр
27	Со	Со	1.34	0.0076	48.1	0.890688
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.78	0.0076	65.7	0.559902
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.78	0.0076	65.6	0.588453
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.78	0.0076	65.5	0.315867
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.77	0.0076	65.3	0.566864

Z	Element	Kimyasal Formülü	E ₀ için (MeV)	E _{KLM} için		ß
			$\frac{\sum(\mu/\rho)_p}{(cm^2/gr)}$	E _{KLM} (MeV)	$\frac{\sum(\mu/\rho)_{e}}{(cm^{2}/gr)}$	P KLM
27	Co	Со	1,34	0.00679	66.7	0.854167
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.78	0.00679	91	0.467053
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.78	0.00679	90.8	0.497279
27	Со	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.78	0.00679	90.8	0.238294
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.77	0.00679	90.4	0.474462

Tablo 9. Co elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve KLM soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Tablo 10. Co elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve KMM soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	E ₀ için (MeV)	E _{KMM} için		ß
			$\frac{\sum(\mu/\rho)_p}{(cm^2/gr)}$	E _{KMM} (MeV)	$\frac{\sum(\mu/\rho)_{e}}{(cm^{2}/gr)}$	РКММ
27	Со	Со	1.34	0.00758	49.3	0.888268
27	Со	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.78	0.00758	67.3	0.553233
27	Со	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.78	0.00758	67.2	0.581947
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.78	0.00758	67.2	0.309325
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.77	0.00758	66.9	0.560194

Tablo 11. Zn elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve KLM soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

Z	Element	Kimyasal Formülü	E ₀ için (MeV)	E _{KLM}	ß	
			$\frac{\sum(\mu/\rho)_p}{(cm^2/gr)}$	E _{KLM} (MeV)	$\frac{\sum(\mu/\rho)_e}{(cm^2/gr)}$	PKLM
30	Zn	Zn	1.8	0.00840	51.4	0.871751
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.78	0.00840	60.4	0.582868
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.78	0.00840	61.5	0.605621
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.78	0.00840	62.2	0.329261
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.77	0.00840	65.6	0.565605

7	Element	Kimyasal Formülü	E ₀ için (MeV)	E _{KMM} için		ß
			$\sum (\mu/\rho)_p$ (cm ² /gr)	E _{KMM} (MeV)	$\frac{\sum(\mu/\rho)_{\rm e}}{(\rm cm^2/gr)}$	РКММ
30	Zn	Zn	1.8	0.00947	37	0.903685
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.78	0.00947	43.7	0.665032
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.78	0.00947	44.5	0.685198
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.78	0.00947	45.1	0.416834
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.77	0.00947	47.5	0.6497

Tablo 12. Zn elementi ve alaşımlarının kütle azaltma katsayıları (μ/ρ) ve KMM soğurma düzeltmesi (β) faktörleri

2.7. Numunelerin Hazırlanması

Zn_xCo_{1-x} alaşımları oda sıcaklığında, sabit potansiyel altında alüminyum altlıklar üzerine bir sülfat banyosu kullanılarak, elektrolizle kaplama yöntemiyle ve elektrotlar iki kez damıtılımış su kullanılarak hazırlanmıştır. Sülfat banyosunun pH değeri hidroklorik asit ve sodyum hidroksil ile birlikte yaklaşık 5 olarak ayarlamıştır. Tortulaşma gerçekleşmeden önce, altlıklar standart endüstriyel yollarla ve daha sonra kimyasal olarak, sodyum hidroksil çözeltisinde iki dakikalık süre içinde elektrikli yağ giderme işlemiyle yapılmıştır. Bu işlemi suyla yıkama, silisyum karpit kâğıtlarla mekaniksel olarak öğütme, kimyasal olarak asitle temizleme, on saniye asidik bir ortamda etkinleştirme, iki kez damıtılmış suyun içinde durulama ve hava ortamında kurutma işlemleri takip eder. Bundan dolayı altlık yüzeylerinin reaktivitesi artar.

Karşıt elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Elektrolitik olarak yapılan metal yığınlarının nicel oluşum analizi, 15–30 V'ta çalışan enerji ayrımlı spektrometreye sahip JEOL 6400 taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin bileşimi enerji ayrımlı spektrometre kullanılarak tespit edilmiştir (Karahan, 2009).

2.8. Deney Geometrisi, Numunelerin Uyarılması ve Karakteristik X-ışınlarının Sayılması

Deney geometrisi, ölçümü iki şekilde etkileyebilir. Birincisi, kaynak ve dedektör arasındaki ortam bazı parçacıkları saçabilir ve soğurabilir. İkincisi kaynağın ve dedektörün

şekli, boyutu, kaynak ve dedektör arasındaki uzaklık dedektöre gelecek olan parçacıkların oranını belirler (Tsoulfanidis, 1995).

Numuneler deneye hazır hale getirildikten sonra, 50 mCi'lik ²⁴¹Am halka kaynağından yayımlanan 59,5 keV enerjili fotonlarla uyarılmışlardır. Radyoizotop halka kaynak seçilirken, kaynağın enerjisinin, numunenin K tabakası soğurma kıyısından büyük olmasına ve aynı zamanda numuneden yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının, spektrumun temiz bölgelerine düşmesine dikkat edilmiştir.

Karakteristik X ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği (rezolüsyonu) 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü kullanılmıştır. Şekil 17'de ölçümlerin alındığı X-ışını fluoresans (EDXRF) sistemi için deney geometrisi gösterilmektedir.



Şekil 17. X-ışınları fluoresans (EDXRF) ölçümleri için deney geometrisi

2.9. Spektrumların ve Verilerin Değerlendirilmesi

X-ışını fluoresans spektroskopisinde numunelerin uyarılması sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları spektrumlarının pik şiddetlerinin doğru ölçümü oldukça önemlidir. İncelenen numunede ilgilenilen elementin karakteristik piklerinden başka, satellite pikler, kaçak pikler, üst üste binme pikleri, çoklu saçılmalardan meydana gelen kuyruklanmalar ve sayaç atomlarının karakteristik X-ışını gibi pikler spektrumda ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle, numuneye ait gerçek karakteristik pikler ayırt edilmelidir. Piklerin analizi, grafik ve veri analizleri için hazırlanan yazılım programı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Bu programın kullanılmasıyla analizi yapılmış olan Zn ve Co elementlerine ait K X-ışınları ile ilgili grafikler ve veriler Şekil 18, 19, 20 ve 21'de verilmiştir.



Şekil 18. Zn_{0.94}Co_{0.06} alaşımındaki Co elementinin K X-ışını spektrumları


Şekil 19. Zn_{0,94}Co_{0,06} alaşımındaki Zn elementinin K X-ışını spektrumları



2	Gaussian	9977.74684	11.41005	1211.10154	440.99375
3	Gaussian	613.53157	9.75218	87.16346	472.03538
4	Gaussian	779.13706	9.75218	110.51589	479.77915
5	Gaussian	1375.53561	11.87222	160.28025	487.14886

Şekil 20. Zn_{0,94}Co_{0,06} alaşımındaki Co elementinin ışımalı Auger spektrumları



Şekil 21. Zn_{0,94}Co_{0,06} alaşımındaki Zn elementinin ışımalı Auger spektrumları

Deneyin yapıldığı süre içinde analizi yapılan spektrumlarda, her kanalda net bir sayım elde edebilmek için, numuneli ve numunesiz spektrumlar alınmıştır. Net spektrumlar, numuneli spektrumlardan numunesiz spektrumların çıkartılmasıyla elde edilmiş ve bu işlem numunenin her bir gurubu için tekrarlanmıştır. Alaşımları oluşturan Zn ve Co elementleri için, ²⁴¹Am radyoaktif halka kaynağının kullanılmasıyla elde edilen K Xışını spektrumları ise bir sonraki bölümde yer almaktadır.

2.10. K X-ışını Şiddet Oranları, Fluoresans Verimleri, Fluoresans Tesir Kesitleri ve Çizgi Genişliklerinin Hesaplanması

Bir elemente ait karakteristik X-ışını şiddeti genel olarak,

$$I = \frac{N}{\varepsilon \beta}$$
(51)

denklemiyle ifade edilebilir. Bu denklemde N, söz konusu olan karakteristik X-ışınına ait pikin net alanı, ε , karakteristik X-ışını enerjisinde dedektör verimi ve β aynı enerjide numuneye ait soğurma düzeltmesi faktörüdür. Denklem 51'de verilen şiddet ifadesinden yola çıkılarak K-X ışını şiddet oranları ve ışımalı Auger oranlarının deneysel olarak hesaplanmasında 52, 53 ve 54 denklemleri kullanılmıştır.

$$\frac{I_{\kappa\beta}}{I_{\kappa\alpha}} = \frac{N_{\kappa\beta}}{N_{\kappa\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{\kappa\alpha}}{\varepsilon_{\kappa\beta}} \cdot \frac{\beta_{\kappa\alpha}}{\beta_{\kappa\beta}}$$
(52)

$$\frac{I_{KLM}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{KLM}}{N_{K\alpha}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\alpha}}{\varepsilon_{KLM}} \cdot \frac{\beta_{K\alpha}}{\beta_{KLM}}$$
(53)

$$\frac{I_{KMM}}{I_{K\beta}} = \frac{N_{KMM}}{N_{K\beta}} \cdot \frac{\varepsilon_{K\beta}}{\varepsilon_{KMM}} \cdot \frac{\beta_{K\beta}}{\beta_{KMM}}$$
(54)

Bu bağıntılarda N_{Ki} (i= α , β , KL, MM) karakteristik X-ışınlarının dedektörde ölçülen şiddetleridir. β_{Ki} (i= α , β , KL, MM), karakteristik X-ışınları için soğurma düzeltmesi faktörü olup denklem 49'dan hesaplanmıştır. ε_{Ki} (i= α , β , KL, MM) ise karakteristik X ışınları için dedektör verimliliği olup I₀Gɛ'nin enerjisinin bir fonksiyonu olarak elde edilen fit denkleminde ilgili enerji yerine konularak elde edilmiştir. Ayrıca ışımalı Auger oranlarının deneysel olarak belirlenmesinde kullanılan soğurma düzeltmesi niceliklerinin hesabında KLM ve KMM piklerinin enerjileri Larkins'in makalesinden alınmıştır (Larkins, 1977).

K tabakası fluoresans verim ve fluoresans tesir kesiti verilerinin değerlendirilmesinde,

$$\sigma_{Ki} = \sigma_{K.} \ \omega_{K.} \ f_{Ki} \qquad (i = \alpha, \beta)$$
(55)

$$\sigma_{Ki} = \frac{N_{Ki}}{I_0 G \varepsilon_{Ki} \beta_{Ki} t_i} \qquad (i = \alpha, \beta)$$
(56)

$$\omega_{\rm K} = \frac{N_{\rm Ki}}{I_0 G \varepsilon_{\rm Ki} \sigma_{\rm K}^{\ P} \beta_{\rm Ki} t_{\rm i}} = \frac{\sum \sigma_{\rm Ki}}{\sigma_{\rm K}^{\ P}} \qquad (i = \alpha, \beta)$$
(57)

denklemlerinden yararlanılmıştır. Denklem 57'de σ_{K}^{P} , K tabakasına ait fotoelektrik tesir kesiti olup Scofield'in (Scofield, 1973) tablosundan alınmıştır. (55) bağıntısındaki ω_{K} , K tabakası için fluoresans verim olup Krause'nin (Krause, 1979) tablosundan, f_{Ki} (i= α , β) K tabakasından K_{α} veya K_{β} X-ışını yayımlanma ihtimaliyeti olup Broll'un makalesinden alınmıştır (Broll, 1986). N_{Ki}, ilgili enerjideki piklerin net alanları; I₀ numuneye birim zamanda gelen foton şiddeti; G geometrik faktör; ε_{Ki} , K X-ışınlarının enerjisinde dedektör verimi; β_{Ki} soğurma düzeltmesi faktörü; ω_{K} , K tabakasının deneysel fluoresans verimi ve t_i (g.cm⁻¹) numunenin kalınlığıdır.

K kabuğu seviye genişlikleri ile $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ çizgi genişlikleri yarı deneysel olarak denklem 58, 59 ve 60'tan hesaplanmıştır.

$$\Gamma_{\rm K} = \frac{\Gamma_{\rm K}({\rm R})}{\omega_{\rm K}} \tag{58}$$

$$\Gamma_{K_{\alpha_1}} = \Gamma_{L_3} + \Gamma_K \tag{59}$$

$$\Gamma_{K_{\alpha 2}} = \Gamma_{L_2} + \Gamma_K \tag{60}$$

Bu denklemlerde $\Gamma_{K}(R)$ ışımalı geçiş oranı olup Scofield'in tablo değerleri (Scofield, 1974) kullanılmıştır. ω_{K} fluoresans verim olup hesaplamalarda deneysel değerler kullanılmıştır. $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ çizgi genişlikleri için, $\Gamma_{L_{2}}$ ve $\Gamma_{L_{3}}$ değerleri Krause ve Oliver'ın tablosundan (Krause ve Oliver, 1979) alınmış ve sözü edilen çizgi genişlikleri yarıdeneysel olarak hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Numunelerin Uyarılmasıyla Elde Edilen X-Işınları ve Spektrumları

Deneye hazır hale getirilen numunelerin, şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri, fluoresans verimleri ve çizgi genişliklerinin hesaplanması için 59,5 keV enerjili foton yayımlayan 50 mCi'lik ²⁴¹Am radyoaktif halka kaynağından çıkan ışınlarla numuneler uyarılmış ve 20000 saniyelik bir zamanda sayılmışlardır. Numunelerin uyarılması sonucu meydana gelen K X-ışınlarının sayılmasında, yarı maksimumdaki tam genişliği 5,9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü kullanılmıştır.

Saf durum ve alaşımdaki Zn ile Co elementlerinin sayılan X-ışınlarının tümü Şekil 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 ve 31'de gösterilmiştir.



Şekil 22. Saf Co elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 23. Saf Zn elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 24. Zn_{0,962}Co_{0,038} alaşımındaki Co elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 25. Zn_{0,957}Co_{0,043} alaşımındaki Co elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 26. Zn_{0,954}Co_{0,046} alaşımındaki Co elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 27. Zn_{0,94}Co_{0,06} alaşımındaki Co elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 28. Zn_{0,962}Co_{0,038} alaşımındaki Zn elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 29. Zn_{0,957}Co_{0,043} alaşımındaki Zn elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 30. Zn_{0,954}Co_{0,046} alaşımındaki Zn elementine ait K X-ışını spektrumları



Şekil 31. Zn_{0,94}Co_{0,06} alaşımındaki Zn elementine ait K X-ışını spektrumları

3.2. K X-ışını Şiddet Oranları, Fluoresans Tesir Kesitleri ve Fluoresans Verim Değerleri

Yapılan çalışmada Zn ve Co elementleri ve bu elementlerin oluşturduğu bazı alaşımlar için K X-ışını şiddet oranları, fluoresans tesir kesitleri ve fluoresans verim değerleri deneysel olarak 59,5 keV enerjili foton yayımlayan ²⁴¹Am radyoaktif halka kaynağı kullanılarak ölçülmüştür.

Zn ve Co elementleri ile bu elementlerin oluşturduğu alaşımlar için deneysel olarak bulunan K X-ışını şiddet oranları, fluoresans verim ve fluoresans tesir kesitleri ise Tablo 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ve 20'de teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Z	Element	Kimyasal Formülü	$\sigma_{K\alpha}$ Deneysel (gr/cm ²)	σ _{Kα} Teorik (gr/cm ²)
30	Zn	Zn	0.60000 ± 0.03061	0.6
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.55013±0.02806	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.54721±0.02791	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.54688 ± 0.02789	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.55742 ± 0.02844	

Tablo 13. Zn elementi ve alaşımlarının K_{α} tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 14. Co elementi ve alaşımlarının K_{α} tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Z	Element	Kimyasal Formülü	$\sigma_{K\alpha}$ Deneysel (gr/cm ²)	σ _{Kα} Teorik (gr/cm ²)
27	Co	Со	0.32500±0.01658	0.345
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.31447±0.01604	
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.31723±0.01618	
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.32889±0.01677	
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.31884±0.01626	

Tablo 15. Zn elementi ve alaşımlarının K_{β} tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Z	Element	Kimyasal Formülü	σ _{Kβ} Deneysel (gr/cm ²)	σ _{κβ} Teorik (gr/cm²)
30	Zn	Zn	0.07200±0.00367	0.074
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.08841±0.00451	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.09082 ± 0.00463	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.08906±0.00454	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.09192±0.00468	

Z	Element	Kimyasal Formülü	$\sigma_{K\beta}$ Deneysel (gr/cm ²)	σ _{Kβ} Teorik (gr/cm ²)
27	Со	Со	0.04000 ± 0.00204	0.0418
27	Со	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.03345±0.00170	
27	Со	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.03208±0.00163	
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.03417±0.00174	
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.03134±0.00159	

Tablo 16. Co elementi ve alaşımlarının K_{β} tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 17. Zn elementi ve alaşımlarının fluoresans verim değerlerinin karşılaştırılması

Z	Element	Kimyasal Formülü	ω _K Deneysel (barns/atom)	ω _κ Teorik [*] (barns/atom)
30	Zn	Zn	0.48500 ± 0.02473	0.486
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.46012 ± 0.02347	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.45981±0.02345	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.45824±0.02337	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.46790 ± 0.02386	

Teorik^{*} (Krause, 1979)

Tablo	18.	Co	elementi	ve	alaşımlarının	fluoresans	verim	değerlerinin
		karş	sılaştırılmas	1				

Z	Element	Kimyasal Formülü	ω _K Deneysel (barns/atom)	ω _K Teorik [*] (barns/atom)
27	Co	Со	0,36600±0.01866	0.388
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.34801±0.01775	
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.34940 ± 0.01782	
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.36316±0.01852	
27	Со	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.35027±0.01786	

Teorik^{*} (Krause, 1979)

Z	Element	Kimyasal Formülü	K_{eta}/K_{lpha} Deneysel	K _β /K _α Teorik [*]
30	Zn	Zn	0.12000±0.00612	0.1241
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.16071±0.00819	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.16595 ± 0.00846	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.16286±0.00830	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.16490±0.00841	

Tablo 19. Zn elementi ve alaşımlarının K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Teorik^{*} (Scofield, 1974)

Tablo 20. Co elementi ve alaşımlarının K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Z	Element	Kimyasal Formülü	K_{β}/K_{α} Deneysel	K _β /K _α Teorik [*]
27	Co	Со	0.12300±0.00627	0.1218
27	Со	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.10637±0.00542	
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.10113±0.00515	
27	Со	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.10391±0.00530]
27	Со	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.09828±0.00501	

Teorik^{*} (Scofield, 1974)

3.3. K Kabuğu Seviye Genişlikleri, Ka1 ve Ka2 Çizgi Genişlikleri

Tablo 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 Zn ve Co elementlerinin ve meydana getirdiği alaşımlarının K kabuğu seviye genişlikleri ile $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ çizgi genişlikleri yarı-deneysel olarak hesaplanmış ve elde edilen değerler teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Z	Element	Kimyasal Formülü	Г _К Yarı Deneysel	Γ _K Teorik [*]
30	Zn	Zn	1.540 ± 0.078	1.670
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.623±0.083	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.624±0.083	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.630±0.083	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.596±0.081	

Tablo 21. Zn elementi ve alaşımlarının K kabuğu seviye genişliklerinin karşılaştırılması

Teorik^{*} (Krause ve Oliver, 1979)

Tablo	22.	Zn	elementi	ve	alaşımlarının	$K_{\alpha 1}$	çizgi	genişliği	değerlerinin
		karş	şılaştırılma	S1					

Z	Element	Kimyasal Formülü	$\Gamma_{K_{\alpha_{1}}}$ Yarı Deneysel	${\Gamma_{K_{\alpha_{1}}}}^{*}$ Teorik
30	Zn	Zn	2.190±0.112	2.320
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	2.273±0.116	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	2.274±0.116	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	2.280±0.116	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	2.246±0.114	

Teorik^{*} (Krause ve Oliver, 1979)

		Kimyasal Formülü		
Z	Element		$\Gamma_{K_{\alpha_2}}$ Yarı Deneysel	${\Gamma_{K_{\alpha_2}}}^*$ Teorik
30	Zn	Zn	2.600±0.132	2.390
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	2.343±0.119	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	2.344±0.119	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	2.350±0.119	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	2.316±0.118	

Tablo 23. Zn elementi ve bileşiklerinin $K_{\alpha 2}$ çizgi genişliği değerlerinin karşılaştırılması

Teorik^{*} (Krause ve Oliver, 1979)

Tablo 24. Co elementi ve alaşımlarının K kabuğu seviye genişliklerinin karşılaştırılması

Z	Element	Kimyasal Formülü	Г _К Yarı Deneysel	Γ _κ * Teorik
27	Co	Со	1.281±0.065	1.33
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.347±0.068	
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.342±0.068	
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.291±0.065	
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.338±0.068	

Teorik^{*} (Krause ve Oliver, 1979)

Z	Element	Kimyasal Formülü	$\Gamma_{K_{\alpha_{1}}}$ Yarı Deneysel	${\Gamma_{K_{\alpha_{l}}}}^{*}$ Teorik
27	Co	Со	1.711±0.087	1.76
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.777±0.091	
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.772±0.090	
27	Со	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.721±0.087	
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.768±0.090	

Tablo 25. Co elementi ve alaşımlarının $K_{\alpha 1}$ çizgi genişliği değerlerinin karşılaştırılması

Teorik^{*} (Krause ve Oliver, 1979)

Tablo 26. Zn elementi ve bileşiklerinin $K_{\alpha 2}$ çizgi genişliği değerlerinin karşılaştırılması

Z	Element	Kimyasal Formülü	$\Gamma_{K_{\alpha_2}}$ Yarı Deneysel	${\Gamma_{K_{\alpha_2}}}^*$ Teorik
27	Co	Со	1.777±0.091	1.76
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	1.772±0.090	
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	1.670±0.085	
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	1.721±0.087	
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	1.711±0.087	

Teorik^{*} (Krause ve Oliver, 1979)

3.4. KLM ve KMM Işımalı Auger Şiddet Oranları

Bu çalışmada, 59,5 keV'lik foton yayımlayan ²⁴¹Am halka kaynağı kullanılarak yapılan deneylerin sonunda alaşımlarda ve saf halde bulunan Co ve Zn elemntlerinin karakteristik X-ışını piklerinin düşük enerji kenarında kuyruklanma olduğu gözlenmiştir. Elementlere ait K_{α} karakteristik X-ışını pikinin düşük enerji kenarındaki kuyruklanma KLM piki ve K_{β} temel pikinin düşük enerji kenarındaki pik ise KMM piki olarak adlandırılır. Tablo 27, 28, 29 ve 30 çalışmada hesaplanan KLM ve KMM ışımalı Auger şiddet oranları değerlerini göstermektedir.

Z	Element	Kimyasal Formülü	KLM/Kα Deneysel	KLM/K _α Teorik [*]
27	Co	Со	0.42327±0.02159	0.422
27	Со	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.57715±0.02944	
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.47724 ± 0.02434	
27	Со	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.47659±0.02431	
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.47117±0.02403	

Tablo 27. Co elementi ve alaşımlarının KLM/K $_{\alpha}$ şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Teorik^{*} (Scofield, 1973)

Tablo 28. Co elementi ve alaşımlarının KMM/K $_{\beta}$ şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Z	Element	Kimyasal Formülü	KMM/K _β Deneysel	KMM/K _β Teorik [*]
27	Co	Со	3.57454±0.18233	3.79
27	Co	Zn _{0.962} Co _{0.038}	4.56159±0.23268	
27	Co	Zn _{0.957} Co _{0.043}	4.54736±0.23196	
27	Co	Zn _{0.954} Co _{0.046}	4.38353±0.22360	
27	Co	Zn _{0.94} Co _{0.06}	4.56487±0.23285	

Teorik^{*} (Scofield, 1973)

Z	Element	Kimyasal Formülü	KLM/Kα Deneysel	KLM/K _α Teorik [*]
30	Zn	Zn	0.30966±0.01578	0.33
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	0.27445±0.01399	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	0.26836±0.01368	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	0.28756±0.01466	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	0.27790±0.01417	

Tablo 29. Zn elementi ve alaşımlarının KLM/K $_{\alpha}$ şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Teorik^{*} (Scofield, 1973)

Tablo 30. Zn elementi ve alaşımlarının KMM/K $_{\beta}$ şiddet oranı değerlerinin karşılaştırılması

Z	Element	Kimyasal Formülü	KMM/K _β Deneysel	KMM/K _β Teorik [*]
30	Zn	Zn	2.80326±0.14299	3
30	Zn	Zn _{0.962} Co _{0.038}	2.49500±0.12726	
30	Zn	Zn _{0.957} Co _{0.043}	2.44546±0.12474	
30	Zn	Zn _{0.954} Co _{0.046}	2.36799±0.12079	
30	Zn	Zn _{0.94} Co _{0.06}	2.40309±0.12258	

Teorik^{*} (Scofield, 1973)

4. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, Zn ve Co elementleri ve bu elementlerin oluşturduğu alaşımlarda K kabuğu fluoresans tesir kesitleri, fluoresans verimleri, K X-ışını şiddet oranları, K kabuğuna ait çizgi genişlikleri ve KLM/K_{α} ile KMM/K_{β} ışımalı Auger oranları üzerine alaşım etkisi incelenmiştir. İncelenen X-ışını fluoresans parametrelerine ait deneysel değerler teorik değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 13-30'da verilmiştir.

Alaşım etkisi alaşımı oluşturan elementlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak, analitin K X-ışını şiddet oranlarında bazı değişiklikler meydana getirmektedir. Bu değişikliklerin sebebi geçiş elementlerinin 3d seviyesindeki elektron yoğunluğunun değişimi ile ilişkilidir. 3d elektron yoğunluğunun değişimi,

- a) Alaşımı oluşturan her bir elementin valans bandının yeniden düzenlenmesi
- b) Alaşımdaki metallerden birinin 3d seviyesinden diğer elementin 3d seviyesine elektron transferi

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

Alaşımları oluşturan elementler metal bağları ile birbirine bağlıdırlar ve valans elektronları kristal yapı boyunca serbestçe hareket eder. Metal bağlarının oluşumunda metallerin valans bantları birbiriyle örtüşür ancak alaşımları oluşturan metallerde az da olsa elektronegatiflik farkı vardır ve bu tür metalik bağlar kovalent karaktere sahiptir. Elektronegatiflik değerleri birbirinden farklı olan iki geçiş elementi bir alaşım oluşturduğunda 3d bandının elektron yoğunluğundaki değişim elektron transferi mekanizmasıyla açıklanabilir. Yük transferi genellikle elektronegatifliği küçük olan elementten büyük olan elemente doğru olmaktadır ve bu şekildeki yük transferi alaşımdaki her bir elementin şiddet oranlarını saf metal değerlerine göre farklı yönde değiştirecektir. Alaşımda elektronegatifliği büyük olan elemente, diğer yabancı elementten 3d elektronları transfer edildiğinde, elektronegatifliği büyük olan elementin 3d elektronları eperdelenme etkisi artacağından dış elektronların bağlanma enerjisi azalır ve bu durum geçiş oranlarını etkiler. Benzer şekilde valans elektronlarını bir kısmını komşu yabancı atoma veren ve elektronegatifliği daha düşük olan elementin 3d elektronları daha az perdeleneceğinden dolayı çekirdeğin etkin yükünü daha fazla hissedecek ve bu valans elektronlarının bağlanma enerjisi artacaktır. Valans elektronlarının bağlanma enerjisindeki değişim böylece X-ışını geçişlerini ve buna paralel olarak karakteristik X-ışını oranları, fluoresans verimleri ve Auger oranlarını etkileyecektir. Bundan başka K_a X-ışını pikleri 2p-1s seviyeleri arasındaki geçişlerden, K_β X-ışını pikleri ise 3d-1s seviyeleri arasındaki geçişlerden ortaya çıkar. Geçiş elementlerinde valans bandı 3d4s seviyelerinden oluşmaktadır ve alaşım etkisi en çok K_β geçişlerini etkilemektedir.

Bu çalışmada farklı bileşimlere sahip dört farklı tür alaşımdaki Co elementinin saf metal haline göre şiddet oranında $Zn_{0.962}Co_{0.038}$ alaşımında %12.7, $Zn_{0.957}Co_{0.043}$ alaşımında %16.9, $Zn_{0.954}Co_{0.046}$ alaşımında %14.7 ve $Zn_{0.94}Co_{0.06}$ alaşımında %19.3 azalma gözlenirken bunun tam tersine alaşımlardaki Zn elementi için ise saf metal haline göre K_{β} / K_{α} X-ışını şiddet oranındaki artış; $Zn_{0.962}Co_{0.038}$ alaşımı için %29.5, $Zn_{0.957}Co_{0.043}$ alaşımı için %33.7, $Zn_{0.954}Co_{0.046}$ alaşımı için %31.2 ve $Zn_{0.94}Co_{0.06}$ alaşımı için %33.7 şeklindedir. Elektron yoğunluğundaki artış, çekirdeğin perdelenmesini artıracağı için elektronların kabuğa bağlanma enerjisi azalır fakat elektron yoğunluğundaki azalış etkin çekirdek yükünün artmasına yol açacağından elektronların kabuğa bağlanma enerjisi artacaktır. Bağlanma enerjisindeki değişim X-ışınları şiddetini etkileyeceği için, alaşımdaki herhangi bir elemente ait X-ışını şiddetinde saf metale göre gözlenen farklılıklar geçiş elementlerinin valans elektronik yapısı hakkında önemli bilgiler verir. Tüm alaşımlarda Co elementinin şiddet oranlarındaki azalışa karşılık Zn elementindeki şiddet oranlarındaki artışın gözlenmesi, bir elementten diğerine olan 3d elektronlarının transferi ile açıklanabilir. Çünkü Co elementinin elektronegatifliği Zn elementinin elektronegatifliğinden büyüktür ve 3d elektronları Zn elementinden Co elementine doğru olur. Bu şekilde 3d elektronlarını alan Co elementinin valans elektronları üzerine perdeleme etkisi artacağından, valans elektronları kabuğa daha gevşek bağlı olur ve dış tabakalar dış seviyelere doğru kayar. Elektron veren Zn elementinde ise valans elektronlarının perdelenmesi azalır ve seviyeler çekirdeğe doğru yaklaşır. Bu durumda Zn elementinin K X-ışını şiddet oranı saf metal haline göre artarken, Co elementinde K X-ışını şiddeti saf metal haline göre azalmaktadır. Benzer açıklamalar fluoresans verim için de yapılabilir. $Zn_{0.962}Co_{0.038}$, $Zn_{0.957}Co_{0.043}$, $Zn_{0.954}Co_{0.046}$ ve $Zn_{0.94}Co_{0.06}$ alaşımlarında bulunan Co elementinin fluoresans verim değerlerinde, saf metal durumuna göre sırasıyla %10, %6.4 ve %9 azalma gözlenmiştir. Zn elementinin fluoresans verim değerlerindeki değişim ise %3-5 arasında değişmektedir ve bu değişim değerleri deneysel hata sınırları içinde kaldığından dolayı alaşım etkisi Zn elementinin fluoresans verim değerlerini etkilememiştir. Co elementinin fluoresans verim değerlerindeki değişimler de elektron yoğunluğu, perdeleme, etkin çekirdek yükü ve elektronların bağlanma enerjilerindeki değişime bağlı olarak açıklanmaktadır. Zn elementinden Co elementine doğru transfer edilen elektronlar, Co elementinin 3d ve 4s elektronları üzerine perdeleme etkisine yol açar. Bu etkinin sonucunda 3d ve 4s enerji seviyeleri çekirdekten dışa doğru kayar ve 3d ile 4s elektronların bağlanma enerjileri azalır. 3d ve 4s enerji seviyelerine elektronların düşük enerjilerle bağlı oluşu Auger olayının gerçekleşme ihtimaliyetlerini artırırken X-ışını geçişlerinin ihtimaliyetlerini azaltır ve bu etki fluoresans verim değerlerini saf metale göre azaltır. Elektronların bağlanma enerjilerindeki azalma ışımalı olayların gerçekleşme ihtimaliyetlerini azaltırken ışımasız olayların gerçekleşme ihtimaliyetlerini artırır. Fluoresans verim, iç kabukta oluşturulan bir boşluğun ışımalı geçişlerle doldurulması ihtimali olduğuna göre, ışımasız geçişlerdeki artış fluoresans verim değerini azaltacaktır. Bu nedenle çalışmamızda alaşımlardaki Co elementinin fluoresans verim değerlerindeki azalma Zn elementinden Co elementine doğru olan elektron transferinin bir sonucu olduğu söylenebilir.

K kabuğu seviye genişlikleri ve K X-ışını çizgi genişliklerindeki değişim ışımasız geçişlerdeki değişimle açıklanmaktadır. Elektron transferi ya da valans bandının yeniden düzenlenmesi sonucu valans elektronlarının perdelenmesindeki artış elektronların kabuğa bağlanma enerjilerini azaltacağından Coster-Kronig, süper Coster-Kronig ve Auger olayı gibi ışımasız geçişlerin gerçekleşme ihtimaliyeti artar. Işımasız geçişler herhangi bir iç seviyede oluşturulan boşluğun yaşam süresini kısaltır. Yaşam süresindeki kısalma boşluğun bulunduğu seviyenin ve o seviyeye ait X-ışını pikinin çizgi genişliğinde bir artışa neden olur. Ancak K kabuğu seviye genişlikleri ve K X-ışını çizgi genişliklerindeki değişim de deneysel hata sınırları içinde olduğundan, alaşım etkisinin çizgi genişliklerini ve K kabuğu seviye genişliklerini değiştirmediği şeklinde bir açıklama yapılabilir.

K X-ışını üretim tesir kesiti üzerine alaşım etkisi ise en belirgin olarak K_{β} üretim tesir kesitinde gözlenebilir. Bunun sebebi K_{β} geçişlerinin 3p3d ile 1s seviyeleri arasındaki geçişlerden oluşmasıdır ve dış yörüngelerin elektron yoğunluğundaki değişimden daha çok etkilenmesidir. Çalışmamızda K_{α} üretim tesir kesiti değerlerinde deneysel hata sınırlarından çok az sapma gözlenmiştir. Bunun sebebi elektron yoğunluğundaki değişimin en çok 3p seviyesini etkilemesi olmasındandır. Zn_{0.962}Co_{0.038}, Zn_{0.957}Co_{0.043}, Zn_{0.954}Co_{0.046} ve Zn_{0.94}Co_{0.06} alaşımlarında Co elementine ait K_{β} üretim tesir kesitlerinde sırayla %20, %23, %18.2 ve %25 azalma ve buna karşılık aynı alaşımlardaki Zn elementinin K_β üretim tesir kesitlerinde sırayla %19, %22, %20 ve %24 artış gözlenmiştir. Bu değişimler K Xışını şiddetindeki değişimlere paralel olarak, Zn elementinden Co elementine olan elektron transferi mekanizmasıyla açıklanabilir. Zn elementinden Co elementine valans elektronlarının transferi, Co elementinin 3d4s elektronları üzerine perdeleme etkisini artırırken Zn elementinin 3d4s elektronları üzerine perdeleme etkisi azalır. Böylece Co elementinin valans elektronlarının bulunduğu kabuktaki bağlanma enerjileri azalacak fakat Zn elementine ait valans elektronlarının bağlanma enerjileri artacaktır. Bağlanma enerjilerindeki azalma ışımasız geçiş ihtimaliyetlerini artırırken bağlanma enerjilerindeki artma X-ışını geçişlerinin ihtimaliyetlerini artırır. Bu nedenlerden dolayı alaşımlardaki Co elementinin K_β üretim tesir kesitlerinde saf metal durumuna göre belirli bir miktar azalma gözlenirken, Zn elementine ait K_β üretim tesir kesitlerinde belirli bir miktar artma

Alaşım etkisi ile ilgili yapılan açıklamalar KLM/K_{α} ve KMM/K_{β} ışımalı Auger şiddet oranlarında da kendini göstermektedir yani ışımalı Auger şiddet oranı parametreleriyle desteklenmektedir. Elektron yoğunluğu, perdeleme, etkin çekirdek yükü gibi niceliklerin değişimi ve elektronegatiflik değerleri dikkate alınarak alaşım etkisi ile ilgili yapılan açıklamalar dikkate alındığında K X-ışını şiddet oranının azaldığı durumlarda ışımalı Auger şiddet oranlarının arttığı fakat K X-ışını şiddet oranlarının arttığı durumlarda ise ışımalı Auger şiddet oranlarının azaldığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada alaşımlarda bulunun geçiş elementlerinin valans bandının elektron yoğunluğunun değişimini sadece elektron transferi mekanizmasıyla açıklanması yeterli değildir. Çünkü elektronegatifliği Zn elementinden büyük olan Co elementi, Zn elementinin valans elektronlarını kendine çekmesinin yanında aynı zamanda Zn elementinin valans elektronik yapısını bozar. Yani bir elementte hem yük transferi hem de valans bandının yeniden düzenlenmesi mekanizmaları aynı anda gerçekleşebilir. Fakat yeniden düzenlenme mekanizması, X-ışını fluoresans parametreleri üzerine belirgin bir etkiye neden olmamaktadır. Bunun sebebi alaşımdaki geçiş elementlerinin her birinin 3d ile 4s valans elektronik durumlarına ait dalga fonksiyonlarının hibritleşmesi ve yeniden düzenlenme mekanizmasının 3p durumu üzerine perdelemeyi değiştirmemesidir.

Geçiş elementlerinin en önemli özelliklerinden birisi manyetik özelliklere sahip olmasıdır. Bu tür elementlerinin manyetik özelliklere sahip olmasının nedeni tamamlanmamış 3d enerji seviyeleridir. Eğer 3d seviyesinde elektron yoğunluğu değişirse bu elementlerin manyetik özellikleri de değişecektir. Manyetik özelliklerdeki değişim, atomun dış enerji seviyelerini etkileyebilir ve dış enerji seviyelerindeki değişim X-ışını ve Auger geçişlerini etkiler.

Alaşımlarda dış kabukta bulunan elektronlar elektrostatik olarak komşu iyonlar ile güçlü bir şekilde etkileşir ve yörünge hareketi kaybolur. Aynı zamanda bu etki de dış kabuk elektronlarının bağlanma enerjilerini değiştirebilir ve bağlanma enerjilerindeki değişim Auger ile X-ışını geçişlerini etkiler (Büyükkasap, 1997).

5. ÖNERİLER

Bu tezde ²⁴¹Am radyoizotop kaynağı kullanılarak Co ve Zn elementlerinin oluşturduğu alaşımların K tabakalarının uyarılmasıyla K tabakası fluoresans tesir kesiti, verimi, K X-ışını şiddet oranı, K seviyesine ait çizgi genişlikleri ve KLM ile KMM ışımalı Auger oranları deneysel ve teorik olarak ölçülmüş ve bu parametreler üzerine alaşım etkisi araştırılmıştır.

Aynı radyoizotop kaynak kullanılarak farklı elementlerin değişik konsantrasyonlarındaki alaşımları için K tabakası fluoresans tesir kesiti, verimi, K X-ışını şiddet oranı, K seviyesine ait çizgi genişlikleri ve KLM ile KMM ışımalı Auger oranları deneysel ve teorik olarak ölçülebilir. Farklı enerjiye sahip radyoizotop kaynaklar kullanılarak bu parametrelerin enerjiye bağlılığı incelenebilir. Bunun yanı sıra aynı alaşımlar için K tabakasına ait boşluk geçiş ihtimaliyeti üzerine alaşım etkisi çalışılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Allison K.S., 1933. The Natural Widths of the K X-ray Doublet from 26Fe to 47Ag, <u>Physical Review</u>, 44, 63-172.
- Apaydın, G., 2006. 65 ≤ Z ≤ 92 Bölgesinde Bazı Elementlerin K ve L X-Işını Fluoresans Parametrelerinin Ölçülmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Bambynek, W., Crasemann, B., Fink, R.W., Freund, H.-U., Mark, H., Swift, C.D., Price, R.E. ve Rao, P.V., 1972. X-Ray Fluorescence Yields, Auger and Coster-Kronig Transition Probabilities, <u>Reviews of Modern Physics</u>, 44, 716-812.
- Baptista, G.B., 2000. KMM Radiative Auger Transition Probability Calculations for Ca, Ti and Cr, <u>Journal of Physics B</u>, 34, 389-404.
- Beling, J.K., Newton, J.O. ve Rose, B., 1952. The Decay of ²⁴¹Am, <u>Physical Review</u>, 87, 670-671.
- Berger, M. J., Hubbell, J. H., Seltzer, S. M., Coursey, J. S. ve Zucker, D. S., 1998. XCOM: Photon Cross Sections Database, <u>NIST Standart Reference Database</u>, 8, (XGAM)
- Bhuinya, C.R. ve Padhi, H.C., 1992. Alloying Effect on the K_{β}/K_{α} X-Ray Intensity Ratios of Ti, Cr and Ni, Journal of Physics B, 25, 5283-5287.
- Bhuinya, C.R. ve Padhi, H.C., 1992. Alloying Effect on K_{β} -to- K_{α} Intensity Ratios in Ti_xNi_{1-x} and Cr_xNi_{1-x} Alloys Studied by γ -ray Fluorescence and Fast Proton Ionization, <u>Physical Review A</u>, 47, 4885-4890.
- Broll, N., 1986. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, X-Ray Spect., 15, 271-285.
- Büyükkasap, E., 1997. Alloying Effect on K Shell Fluorescence Yield in Cr_xNi_{1-x} and Cr_xAl_{1-x} Alloys, <u>Spectrochimica Acta Part B</u>, 53, 499-503.
- Cipolla, S.J., 1999. K X-ray Production Cross Sections, K_{β}/K_{α} Ratios and Radiative Auger Ratios for Protons Impacting Low-Z Elements, <u>Nuclear Instruments and Methods</u> <u>in Physics Research A</u>, 422, 546-550.
- Cooper, J.N., 1943. Auger Transitions and Widths of X-Ray Energy Levels, <u>Physical</u> <u>Review</u>, 65, 155-161.
- Debertin, K. ve Helmer, R. G., 1988. Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Dedectors, Elsevier Science Publishes, New York, U.S.A., 1-100.
- Friedman, R.M., Hudis, J. ve Perlman, L., 1972. Chemical Effects on Linewidths Observed in Photoelectron Spectroscopy, <u>Physical Review Letters</u>, 29, 692-695.
- Ertuğral, B., 2004. K Tabakasından L Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimaliyetinin Ölçülmesi ve Hesaplanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Fink, R.W., Jopson, R.C., Mark, H. ve Swift, C.D., 1966. Atomic Fluorescence Yields, <u>Reviews of Modern Physics</u>, 38, 513-540.

- Herren, Ch. ve Dousse, J.-Cl., 1995. High-Resolution Measurements of the KMM Radiative Auger Effect in Medium-Mass Atoms, <u>Physical Review A</u>, 53, 717-725.
- Herren, Ch. ve Dousse, J.-Cl., 1997. Experimental Evidence for the KLM Radiative Auger Effect in Medium Mass Atoms, <u>Physical Review A</u>, 56, 2750-2758.
- Kalaycı, Y., Aydınuraz, A., Tuğluoğlu, B. ve Mutlu, R.H., 2007. Valance Electronic Structure of Ni in Ni-Si alloys from Relative K X-ray Intensity Studies, <u>Nuclear</u> <u>Instruments and Methods in Physics Research B</u>, 255, 438-440.
- Kalaycı, Y., Aguş, Y., Özgür, S., Efe, N., Zararsız, A., Arıkan, P. ve Mutlu, R.H., 2005. Influence of Alloying Effect on Nickel K-shell Fluorescence Yield in Ni-Si Alloys, <u>Spectrochimica Acta Part B</u>, 60, 277-279.
- Karahan, I.H., 2009. A Study on Electrodeposited Zn-Co Alloys, Physica Scripta, 79, 1-6.
- Kawai, J., Suzuki, C., Adachi, H., Konishi, T. ve Gohshi, Y., 1994. Charge-Transfer Effect on the Linewidth of Fe K X-Ray Fluorescence Spectra, <u>Physical Review B</u>, 50, 11347-11354.
- Kaya, N., 2006. 69 ≤ Z ≤ 76 Atom Numaralı Elementlerin K Tabakası Soğurma-Sıçrama Faktörlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Keski-Rahkonen, O. ve Ahopelto, J., 1979. KMM Radiative Auger Effect in Transition Metals: II, Journal of Physics C, 13, 471-482.
- Krause, M. O., 1979. Atomic Radiative and Radiotionless Yields for K and L Shells, <u>J.</u> <u>Phys. Chem. Ref. Data</u>, 8, 307-327.
- Krause, M.O. ve Oliver, J.H., 1979. Natural Widths of Atomic K and L Levels, K X-Ray Lines and Several KLL Auger Lines, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 8, 329-338.
- Larkins, F.P., 1977. Semiempirical Auger-Electron Energies for Elements 10≤ Z≤ 100, <u>Atomic Data and Nuclear Data Tables</u>, 20, 311-387.
- Mukoyama, T., 2000. K_{α1,2} X-ray Emission Lines of Chromium and its Compounds, <u>X-</u> <u>Ray Spectrometry</u>, 29, 413-417.
- Mühleisen, A. ve Budnar, M., 1996. K-LM and K-MM Radiative Auger Effect from Kr and Xe, <u>Physical Review A</u>, 54, 3852-3858.
- Pawlowski, F., Polasik, M., Raj, S., Padhi, H.C. ve Basa, D.K., 2002. Valence Electronic Structure of Ti, Cr, Fe and Co in some alloys from K_{β} -to- K_{α} X-Ray Intensity Ratio Studies, <u>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B</u>, 195, 367-373.
- Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Pawlowski, F. ve Basa, D.K., 2001. K_{β} -to- K_{α} X-Ray Intensity Ratio Studies of The Valence Electronic Structure of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} Alloys, <u>Physical Review B</u>, 63, 1-4
- Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Pawlowski, F. ve Basa, D.K., 2000. Valance Electronic Structure of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} alloys from relative K X-ray Intensity Studies, <u>Solid State Communications</u>, 116, 563-567.
- Raj, S., Padhi, H.C. ve Polasik, M., 1999. Influence of Alloying Effect on K_{β}/K_{α} X-Ray Intensity Ratios of V and Ni in $V_x Ni_{1-x}$ Alloys, <u>Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B</u>, 155, 143-152.

- Raj, S., Padhi, H.C., Palit, P., Basa, D.K., Polasik, M. ve Pawlowski, F., 2002. Relative K X-Ray Intensity Studies of The Valence Electronic Structure of 3d Transition Metals, <u>Physical Review B</u>, 65, 193105
- Scofield, J. H., 1973. Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV, Lawrence Livermore Laboratory (UCRL), No: 513626.
- Scofield, J. H., 1973. Exchange Corrections of K X-ray Emission Rates, <u>Physical Review</u> <u>A</u>, 9, 1041-1049.
- Scofield, J. H., 1974. Relativistic Hartree-Slater Values for K and L Shell X-ray Emission Rates, <u>At. Data and Nucl. Data Tab.</u>, 14, 121-137.
- Serkowaa, A. ve Keski-Rahkonen, O., 1975. KMM Radiative Auger Effect in Transition Metals: I, Journal of Physics C, 8, 4124-4130.
- Sorum, H., 1986. The $K_{\alpha 1,2}$ X-ray Spectra of the 3d Transition Metals Cr, Fe, Co, Ni and Cu, Journal of Physics F, 17, 417-425.
- Söğüt, Ö., 2006. Measurement of η_{KL} and η_{KM} Vacancy Transfer in Cr_xNi_{1-x} and Cr_xAl_{1-x} Alloys, <u>Physica Scripta</u>, 73, 466-470.
- Tertian, R. ve Claisse, F., 1982. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Heyden and Son Ltd., London, U.K., 3-24.
- Tsoulfanidis, N., 1995. Measurement and Detection of Radiation, Taylor&Francis, London, U.K., 157-158.
- Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 2005. Anorganik Kimya, 5. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- URL-1, www.britannica.com/EBchecked/topic/377591/metallic-bond Metallic Bond. 5 Kasım 2008.
- URL-2, www.saskschools.ca/curr_content/chem20/metals/strength.html The Strength of a Metallic Bond. 6 Kasım 2008.
- URL-3, www.nationmaster.com/encyclopedia/Effective-nuclear-charge Effective Nuclear Charge. 6 Kasım 2008.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Giresun ilinin Espiye ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğreniminin Espiye ilçesinde, lise eğitimini Giresun ilinde tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünü kazandı ve 2007 yılında birincilikle mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve TÜBİTAK 2210 numaralı Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı'nı kazandı. 2009 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapan Nuray KÜP AYLIKCI iyi derecede İngilizce bilmektedir.