



**X-IŞINI HARİTALAMA TEKNİĞİ İLE
NUMUNELERİN HARİTALANMASI**

Nader AHMADİ

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

2016

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**X-IŞINI HARİTALAMA TEKNİĞİ İLE NUMUNELERİN
HARİTALANMASI**



Nader AHMADİ

**FİZİK ANABİLİM DALI
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM
2016**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

X-IŞINI HARİTALAMA TEKNİĞİ İLE NUMUNELERİN HARİTALANMASI

Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR danışmanlığında, Nader AHMADİ tarafından hazırlanan bu çalışma, 06/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza :

Üye : Prof. Dr. Rıdvan DURAK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Recep POLAT

İmza :

Üye : Doç. Dr. Erol KAM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **05/02/2016** tarih ve **6/...** nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2012/459

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı. 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

X-IŞINI HARİTALAMA TEKNİĞİ İLE NUMUNELERİN HARİTALANMASI

Nader AHMADİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fizik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

Bu çalışmada X-Işını Floresans spektrometresi ile elementel haritalama için bir sistem tasarlanmış ve elementel haritalama uygulamaları yapılmıştır. Spektrometre, ortasında bir deliğe sahip halka şeklinde kolimatöre dayanmış ve X-ışını kaynağı olarak kolimatöre Am-241 izotopu monte edilmiştir. Yüksek rezolüsyona sahip çok kanallı analizörle çiftlenmiş bir sıvı azot soğutmalı Si (Li) dedektör yardımıyla fotonlar dedekte edilmiştir. Haritaları yapılacak numuneler, toz halinde olan saf elementlerden yapılmıştır.

Bu çalışmanın birinci kısmında numunelerin haritaları üç çeşit grafikte çizilmiştir. Birincisinde elementin var olduğu alan, tek bir renkle belirlenmiş olup ikinci tür grafiklerde her bir elemente ait alan, o alandan gelen şiddete (sayıma) karşı farklı renklerle gösterilmiştir, Bu çeşit haritalar elementel dağılımının homojen ya da heterojen olduğu konusunda bilgi vermektedir. Üçüncü tür grafiklerde üç boyutlu olarak bir element için x ve y konumuna karşı konsantrasyonu çizilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında kimyasal dağılım analizlerinin daha kapsamlı yöntemleri çok elementli çizgi tarama modu ile gerçekleştirilmiştir. Bir numunede verileri topladıktan sonra elementlerin şiddetleri veya konsantrasyonları fotoğraf görüntüsünün üzerinde üst üste olarak görüntülenmiştir

Üçüncü kısımda toplam harita spektrumu çizilmiştir. Toplam harita spektrumunda haritadaki tüm spektrumlar toplanıp görüntülenmiştir. Bu spektrumda ek eleman çizgileri açığa çıkarılmıştır.

2016, 106 sayfa

Anahtar Kelimeler: X-ışınları floresans, elementel haritalama, spektral harita, çok elementli çizgi tarama modu, toplam harita spektrumu

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SAMPLES MAPPING BY X-RAY MAPPING TECHNIQUE

Nader AHMADI

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Atomic and Molecular Physics Department

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR

An energy-dispersive system is described for elemental mapping by X-ray fluorescence spectrometry. The present study describes the design of an X-ray fluorescence spectrometer and presents its performance in elemental mapping applications. The spectrometer is based on a new ring-shaped collimator with a pinhole in the center of it and the Am-241 isotope mounted in the collimator as an X-ray source. The photons was detected by high resolution Si (Li) detector coupled to a multi-channel analyzer and cooled by liquid nitrogen.

In this study, the samples were made from pure elemental powders and three types of graphics was plotted. In the first graphic the areas of the elements were shown with a single color. The area of the each element was shown with different color due to the count (intensity) related to the area in second type of graphs. This type of map provides information about the homogeneity or heterogeneity of the elemental distribution. In the third type of graphs for an element, the counts was plotted against the x and y position in three dimension.

In the second part of the study, more comprehensive methods of chemical distribution analysis are made possible by multielement Line Scan Mode. After the elements, line and spatial resolution are specified, the data are collected and displayed as intensities or concentrations overlaid directly on the video image.

The total spectrum maps were drawn in the third part. In the total map spectrum, all the spectrum in the map are collected and displayed. The total map spectrum revealed additional elements not included in the preliminary mapping analysis.

2016, 106 Pages

Keywords: X- ray fluorescence, elemental mapping, spectral map, multielement line scan mode, total map spectrum.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümünde yapılmıştır.

alışmalarım boyunca her türlü desteği sağlayan ok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yüksel ÖZDEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresinde yakın ilgi ve görüşleriyle katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a teşekkür ederim.

Sağlamış oldukları kolaylıklardan dolayı Bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Rıdvan DURAK'a ve Fen Fakóltesi Fizik Bölümü elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana her türlü destek olan Sayın Arş. Gör. Esra KAVAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana her konuda destek olan eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nader AHMADI

Ocak, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. X-Işınlarmın Bulunuşu ve Tarihçesi	7
2.2. X-Işınları ve Özellikleri.....	8
2.2.1. X-Işınlarmın Genel Özellikleri.....	8
2.3. X-Işınlarmın Oluşumu.....	10
2.3.1. Doğal X-ışınları	10
2.3.2. Yapay X-ışınları	10
2.4. X-Işını Tüpü	10
2.4.1. Sürekli X-ışınları	12
2.4.2. Karakteristik X-ışınları.....	12
2.5. X-Işınları Floresans (XRF).....	13
2.6. XRF Tekniğinin Uygulama Alanları	14
2.7. Sürekli Radyasyon Emisyonu	14
2.7.1. Spektral Dağılım.....	16
2.8. Karakteristik X-Işınları.....	16
2.8.1. Karakteristik Spektrumunun Özellikleri	17
2.9. Satellite (Uydu) Çiziler	18
2.10. Auger (Oje) Olayı.....	18
2.11. Floresans Verim	19
2.12. Elektron Kabukları	20
2.13. Elektron Geçişleri.....	21
2.14. Karakteristik Çizgiler Ailesi	22

2.15. Çizgi Ağırlıkları	24
2.16. Karakteristik Floresans	24
2.17. Moseley Kanunu.....	27
2.18. Radyoizotop X-ışını Kaynakları.....	29
2.19. Radyoizotopla Uyarma.....	32
2.19.1. Kaynak Etkinliği.....	32
2.20. Mikroskopik X-ışını Floresans Analizi İçin Sinkrotron Radyasyon	33
2.21. X-ışınlarının Kullanım Alanları	34
2.21.1. X-ışınlarının Tıpta Kullanılması	34
2.21.2. X-ışınlarının Sanayide Kullanılması	35
2.21.3. Bilimsel Araştırmalarda X-ışınları	36
2.21.4. X-ışını Astronomisi	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
3.1. EDXRF Sistemi	38
3.1.1. X-ışını Dedektörleri	38
3.1.2. X-ışını Dedektörlerinin Temel Özellikleri	40
3.1.3. En Yaygın Olarak Kullanılan X-ışını Dedektörlerinin Sınıflandırılması	40
3.1.3.A. Gaz Sayaçları.....	40
3.1.3.B. Yarı İletken Dedektörler	41
3.2. Sayma Sistemi	43
3.3. Yarı İletken Dedektörlerin Avantajları Ve Dezavantajları.....	45
3.4. X-ışını Haritalama Çeşitleri	46
3.4.1. X-ışını Nokta Haritalama	47
3.4.2. ROI Haritalama	47
3.4.3. Tam Spektrum Haritalar Veya Spektrum Haritalama	48
3.5. Numunelerin Hazırlanması.....	49
3.6. Deney Geometrisi.....	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	56
4.1. Haritalar.....	58
4.2. Tam Yansıma Hatası	91
4.3. Çizgi Tarama Modu.....	93
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	96

5.1. Pik Tanıtımı.....	97
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	107



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ν	Frekans
λ	Dalgaboyu
ω	Floresans verim
ρ	Numune yoğunluğu
ρt	Birim alan başına kütle
I_K	Numuneden yayılan toplam karakteristik K X-ışını fotonları sayısı
Z^*	Etkin yük
n_K	Birincil K kabuk sayısı
μ/ρ	Kütle azaltma katsayısı
ω_K	K kabuğu için Floresans verimi
Å	Angstrom
c	Işık hızı
e	Elektron yükü
$EDXRF$	Enerji ayırmalı x-ışını Floresans
h	Planck sabiti
k	Seri sabiti
m_0	Elektronun durgun kütlesi
M_0	Parçacığın durgun kültesi
N	Radyoizotop atomların sayısı
N_0	Radyoizotop atomların sayısı
T	Parçacığın kinetik enerjisi
t	Numune Kalınlığı
$T_{1/2}$	Radyoizotopun yarı ömrü
$TXRF$	Toplam yansıma XRF
V_0	X ışını tüpüne uygulanan potansiyel
$WDXRF$	Dalgaboyu ayırmalı x-ışını floresans
XRA	X-ray astronomi
XRF	X-ışını floresans

XRS	X-ışını Spektrometresi
Z	Atom numarası
α	İnce yapı sabiti
λ_{max}	Maksimum şiddet dalgaboyu
λ_{min}	Kısa-dalgaboyu
μ	Azaltma katsayısı
σ	Perdeleme sabiti



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. X-ışını tüpü	11
Şekil 2.2. Tipik bir X-ışını spektrumu	13
Şekil 2.3. Enerji seviyeleri ve <i>K</i> , <i>L</i> , <i>M</i> serilerini veren geçişler	17
Şekil 2.4. X-ışını Floresans olayı.....	20
Şekil 2.5. X-ışını çizgi ailelerin ED spektrumu	23
Şekil 2.6. X-ışını enerjisinin fonksiyonu olarak soğurucu Ni'nin kütle soğurma katsayısı	25
Şekil 2.7. <i>K</i> ve <i>L</i> serileri için Moseley diyagramı	28
Şekil 2.8. Disk ve halka şeklindeki Cd ¹⁰⁹ γ -ışını kaynağı.	31
Şekil 3.1. Yarı iletken dedektörü	42
Şekil 3.2. Sayma sistemi	43
Şekil 3.3. "Ilmenite" kristalında titanyum için nokta haritalama	47
Şekil 3.4. Numune birdeki birkaç noktada elde edilen sepektrum	49
Şekil 3.5. Pellet takımı	50
Şekil 3.6.a. Numuneleri haritalamak için kullanılan deney geometrisi	51
Şekil 3.6.b Numuneleri haritalamak için kullanılan deney geometrisinin fotoğrafı	51
Şekil 3.7. (a) demir ve camdan yapılmış mahfaza, (b) mahfaza içindeki stepmotorlar, platform ve kaynak tutucu	52
Şekil 3.8. "MAESTRO FOR WINDOWS" yazılımının kontrol sayfası	54
Şekil 3.9. Numunenin tarama adımları	55
Şekil 4.1. Numune oluşturmak için elementleri pellet takımı içerisine yerleştirilmesi	56
Şekil 4.2. 6 elementten oluşmuş bir numune	57
Şekil 4.3. 8 elementten oluşmuş bir numune	57
Şekil 4.4. 5 elementten oluşmuş bir numune.	58
Şekil 4.5. Taş numune.....	58
Şekil 4.6. Co elementi alanı için tek renkli harita.....	59
Şekil 4.7. Co elementi dağılımı için çok renkli harita	60
Şekil 4.8. Co elementi dağılımı için üç boyutlu harita	60

Şekil 4.9. Ni elementi alanı için tek renkli harita	61
Şekil 4.10. Ni elementi dağılımı için çok renkli harita	61
Şekil 4.11. Ni elementi dağılımı için üç boyutlu harita	62
Şekil 4.12. Cu elementi alanı için tek renkli harita.....	62
Şekil 4.13. Cu elementi dağılımı için çok renkli harita	63
Şekil 4.14. Cu elementi dağılımı için üç boyutlu harita	63
Şekil 4.15. Zn elementi alanı için tek renkli harita	64
Şekil 4.16. Zn elementi dağılımı için çok renkli harita.....	64
Şekil 4.17. Zn elementi dağılımı için üç boyutlu harita.....	65
Şekil 4.18. Nb elementi alanı için tek renkli harita.....	65
Şekil 4.19. Nb elementi dağılımı için çok renkli harita	66
Şekil 4.20. Nb elementi dağılımı için üç boyutlu harita	66
Şekil 4.21. Mo elementi alanı için tek renkli harita.....	67
Şekil 4.22. Mo elementi dağılımı için çok renkli harita	67
Şekil 4.23. Mo elementi dağılımı için üç boyutlu harita.....	68
Şekil 4.24. Numune birin haritası	68
Şekil 4.25. Zn elementi alanı için tek renkli harita	69
Şekil 4.26. Zn elementi dağılımı için çok renkli harita.....	69
Şekil 4.27. Zn elementi dağılımı için üç boyutlu harita.....	70
Şekil 4.28. Cu elementi alanı için tek renkli harita.....	70
Şekil 4.29. Cu elementi dağılımı için çok renkli harita	71
Şekil 4.30. Cu elementi dağılımı için üç boyutlu harita	71
Şekil 4.31. Co elementi alanı için tek renkli harita.....	72
Şekil 4.32. Co elementi dağılımı için çok renkli harita.	72
Şekil 4.33. Co elementi dağılımı için üç boyutlu harita	73
Şekil 4.34. As elementi alanı için tek renkli harita	73
Şekil 4.35. As elementi dağılımı için çok renkli harita.....	74
Şekil 4.36. As elementi dağılımı için üç boyutlu harita.....	74
Şekil 4.37. Zr elementi alanı için tek renkli harita.....	75
Şekil 4.38. Zr elementi dağılımı için çok renkli harita	75
Şekil 4.39. Zr elementi dağılımı için üç boyutlu harita	76
Şekil 4.40. Nb elementi alanı için tek renkli harita.....	76

Şekil 4.41. Nb elementi dağılımı için çok renkli harita	77
Şekil 4.42. Nb elementi dağılımı için üç boyutlu harita	77
Şekil 4.43. Y elementi alanı için tek renkli harita.....	78
Şekil 4.44. Y elementi dağılımı için çok renkli harita	78
Şekil 4.45. Y elementi dağılımı için üç boyutlu harita	79
Şekil 4.46. Gd elementi alanı için tek renkli harita.....	79
Şekil 4.47. Gd elementi dağılımı için çok renkli harita	80
Şekil 4.48. Gd elementi dağılımı için üç boyutlu harita	80
Şekil 4.49. Numune ikinin haritası	81
Şekil 4.50. Cu elementi alanı için tek renkli harita.....	81
Şekil 4.51. Cu elementi dağılımı için çok renkli harita	82
Şekil 4.52. Cu elementi dağılımı için üç boyutlu harita	82
Şekil 4.53. Co elementi alanı için tek renkli harita.....	83
Şekil 4.54. Co elementi dağılımı için çok renkli harita	83
Şekil 4.55. Co elementi dağılımı için üç boyutlu harita	84
Şekil 4.56. Nb elementi alanı için tek renkli harita.....	84
Şekil 4.57. Nb elementi dağılımı için çok renkli harita	85
Şekil 4.58. Nb elementi dağılımı için üç boyutlu harita	85
Şekil 4.59. Mo elementi alanı için tek renkli harita.....	86
Şekil 4.60. Mo elementi dağılımı için çok renkli harita	86
Şekil 4.61. Mo elementi dağılımı için üç boyutlu harita.....	87
Şekil 4.62. Numune üçün haritası	87
Şekil 4.63. Pb elementi alanı için tek renkli harita	88
Şekil 4.64. Pb elementi dağılımı için çok renkli harita.....	88
Şekil 4.65. Pb elementi dağılımı için üç boyutlu harita.....	89
Şekil 4.66. Zn elementi alanı için tek renkli harita	89
Şekil 4.67. Zn elementi dağılımı için çok renkli harita.....	90
Şekil 4.68. Zn elementi dağılımı için üç boyutlu harita.....	90
Şekil 4.69. Numune dördün haritası	91
Şekil 4.70. Toplam iç yansıma.....	92
Şekil 4.71. 1. Numunede video görüntüsü üzerindeki çizgi boyunca (beyaz çizgi) kimyasal dağılım	94

Şekil 4.72. 2. numune fotoğrafı üzerindeki çizgi boyunca (beyaz çizgi) kimyasal dağılım.....	94
Şekil 4.73. 3. numune fotoğrafı üzerindeki çizgi boyunca (beyaz çizgi) kimyasal dağılım.....	95
Şekil 4.74. Taş numune fotoğrafı üzerindeki çizgi boyunca (beyaz çizgi) kimyasal dağılım.....	95
Şekil 5.1. Periyodik tablonun çoğu elementini içeren ve (A) Si, (B) Ti, (C) Cu, (D) La, (E) Sb ve (F) Ta için karakteristik çizgi ailelerini gösteren X-ışını spektrumu	98
Şekil 5.2. Numune 1'den elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu.....	99
Şekil 5.3.(a). Numune 2'den elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu	100
Şekil 5.3.(b). Numune 2'den elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu	100
Şekil 5.4. Numune 3'ten elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu.....	101
Şekil 5.5. Taş numuneden elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu	101
Şekil 5.6. $PbL_{\alpha 1}$ ve $PbL_{\beta 1}$ pikleri. Taş numune (yeşil), Numune 1 (siyah) ve Numune 2 (kırmızı)	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Atomların elektron kabukları ve altkabukları.....	21
Çizelge 2.2. Çizgi ağırlıkları.....	24
Çizelge 2.3. Mn, Fe, Co ve Ni içeren bir numunede ikincil Floresans.....	26
Çizelge 2.4. Cu $K\alpha$ için birkaç elementin kütle soğurma katsayısı ($\mu\rho$).....	26
Çizelge 2.5. XRF, XRA ve XRS analizi ve X-ışını analizlerinde kütle yoğunluğu (ρ), birim alan başına kütle (ρt) ve kalınlık (t) tespiti için radyoizotop kaynakların özellikleri.....	30
Çizelge 4.1. Numunelerdeki elementlerin kritik yansıma açıları ve konumlardaki hatalar.....	93

1. GİRİŞ

Atom yapısını belirlemede etkili spektroskopik yöntemlerinden biri, X-ışını spektroskopisidir. Bu spektroskopinin temel teknikleri, genellikle X-ışınlarının soğurulması, saçılması ya da yayımlanması temeline dayanmaktadır. Atomların üzerine düşürülen foton, proton, elektron veya iyon demetleri atom tarafından soğurulması ve yayımlanması esnasında iç yörüngelerinden bir elektron sökebilir. Bunun sonucunda atomda yeniden bir elektron düzenlenmesi gerçekleşir ve bazı kabuklarda boşluk oluşur. K kabuğunda meydana gelen bir boşluk ya L ya da M, N ve O üst kabuklarından geçişler ile doldurulabilir. Bu geçişler sırasında karakteristik X ışınları yayınlanır. Bu yayımlanan ışınlar kabuklar arası geçişlere bakılarak K_{α} , K_{β} gibi sembollerle ifade edilir. Karakteristik X-ışınlarının her elementte farklı özellik göstermesi sebebiyle atomik parametre ölçümlerinde farklılıklar ortaya koyacaktır.

X-ışını Floresans (XRF) spektroskopisi, numunedeki elementlerden gelen karakteristik x-ışınları vasıtasıyla bu elementlerin kalitatif ve kantitatif incelenmesinde kullanılır. Bu metot hacim numuneleri karakterize etmek için yararlıdır. Numuneyi uyarmak için x-ışınlarının kullanılmasından dolayı boşluk oluşturmaya gerek duyulmamakta ve analitte oluşan hasar daha az olmaktadır. X-ışını Floresans (XRF) çok sık kullanılan spektroskopik metotlardan biridir. Bir X-ışını spektrometresi numunenin belirli bir alanının incelenmesine imkân sağlar ve numunedeki elementlerin dağılımı bilinebildiği için numunenin haritası elde edilmiş olur.

X-ışını metodu, elektron ve iyon demeti kullanılan başka metotlara kıyasla daha avantajlıdır. Bu avantajlar düşük background ve yüksek dinamik alandır (Dynamic range). Bu avantajlara rağmen, XRF'in geniş ($\sim\text{cm}^2$) ve mikro ($< \text{mm}^2$) alanlarda uygulanması kısıtlıdır. İyonlar ve elektronlar gibi yüklü parçacıkların tersine, bir X-ışını demeti elektrik ya da manyetik alanlarla odaklandırılmaz. X-ışınlarının kırılma indisi 1'e çok yakın olduğundan dolayı optik ışınlar gibi mercekler vasıtasıyla odaklamak imkânsızdır.

X-ışını haritalama (XRM) (X-Ray Mapping), numune üzerinde tarama demeti konumunun bir fonksiyonu olarak karakteristik X-ışınlarının toplamıdır. Bu analitik teknik, belirli bir numune içinde elementlerin dağılımı ve çokluğu ile ilişkili bir görüntü sağlar. Bu yetenek XRM'i özellikle (i) tek elemanlarının yerini belirlemek ve (ii) bir numune içindeki özel elementler ve kimyasal fazların uzaysal dağılımını haritalamak için yararlı hale getirir. Bu nedenle XRM mikroanalizin en popüler ve kullanışlı yöntemlerden biri olmuştur ve yaygın olarak malzeme bilimi, biyoloji, jeoloji ve çevre bilimleri dahil olmak üzere birçok araştırma alanında uygulamaya konulmuştur (Wuhrer and Moran 2006; Moran *et al.* 2014).

Geniş alanlı ve yüksek sayma oranlı silikon sürüklenmiş dedektörler'in (SDD) geliştirilmesi sayesinde, kantitatif X-ışını haritalama (QXRM) (Quantitative X-ray mapping), X-ışını mikroanaliz tekniklerde önemli bir hale gelmiştir. SDD dedektörler yüksek ışın akımında da çalışabilir ve iyi bir elektron mikroprob içinde dalgaboyu ayrımlı spektroskopisi (WDS) için uygundur. Bu dedektörler bir X-ışını haritası gerçekleştirmek için önemli ölçüde zamanı azaltır, daha fazla bilgi elde etme ve çok etkili bir şekilde minör ve eser elementleri haritalama yeteneğine sahiptir.

X-ışını haritalama (XRM) ilk Duncumb (1957) ve Cosslett (1956) tarafından geliştirilmiştir (Wuhrer and Moran 2013). X-ışını haritalamanın gelişimi oldukça yavaş olmuştur. Silikon sürüklenmiş dedektörlerin (SDD) gelişmesiyle birlikte, canlı X-ışını görüntüleri elde etmek mümkün oldu. Şu anda çoklu SDD dedektörlü sistemler gibi çok büyük alanlı SDD'ler saniyede milyonlarca sayma yeteneğine sahiptir. Bu, elementel dağılımı ve materyallerdeki fazları belirlemesi vasıtasıyla materyallerin mikroyapılarını karakterize etmek için XRM'i daha popüler bir teknik haline getirmiştir.

X-ışını mikroFloresans (XRMF)'in ortaya çıkmasıyla numunelerde, elementlerin dağılımının haritalanması mümkün oldu. X ışını haritalama tekniği birçok yöntemle yapılmaktadır. Bunlardan biri de çoklu-kılcal (Poly capillary) lenslerin kullanmasıdır. Polycapillary X-ışınının temeli 1923'te izah edildi ve X-ışınının oyuk kılcal kanallarla yönlendirilmesi 1931'de tanımlandı. Bazı uygulamalarda, XRF analizinin küçük bir

alandanda (spot büyüklüğü $\ll 1$ mm) uygulanması için, uyarma demetinin numune üzerine çok iyi odaklanması gerekir. X-ışını ile uyarma kullanılırken, bu gereksinim kaynağa birleşmiş uygun X-ışını kılcal optik kullanılarak yerine getirilebilir (Fukumoto *et al.* 1998; Schields *et al.* 2002; Gibson and Gibson 2002; Gao and Janssens 2004). X-ışını lensler gibi çoklu kılcal optiğin son gelişmeleri, uyarmanı spot boyutunda numune üzerinde lokalize edilmesine izin verir ki burada spot büyüklüğü on mikrometre mertebesindedir.

1962'lerde Heinrich tarafından dijital teknikleri gelişmeden önce hacim numunelerin kantitatif X-ışını haritalar gösterilmiştir. Dijital veri toplama ve nicel haritalar güvenilir ve rutin yapılmıştır. Yüksek sayma oranı ve yüksek rezolüsyona sahip olan SDD dedektörler ve multi dedektörlerin gelişmesiyle (Kobayashi *et al.* 1991; Fiorini *et al.* 1999; Fiorini *et al.* 2001; Longoni *et al.* 2004; Alberti *et al.* 2006; Alberti *et al.* 2007; Alberti *et al.* 2008; Cornaby 2008; Gabriela *et al.* 2009; Gaskin *et al.* 2009), X-ışını haritalama tekniğinin (XRM) (X-Ray Mapping) elde etme zamanı azalmaya başlamıştır. Saniye başına 20k verimli (20kcps) tek bir EDS dedektörle iyi bir rezolüsyonda (512 \times 512) yüzdesi 10 wt%'den büyük olan elementler ve %1wt'den küçük olan elementler için kantitatif analiz 4-8 saat sürmekteydi. SDD'lerin gelişmesiyle X-ışını haritalama sayma oranı 100kcps'den 1000kcps'ye kadar mümkün oldu. Böylece 256 \times 256 X-ışını haritaları, sayma oranına bağlı, 3-15 dakikada yapılabilir.

Gasperini (2011), X-ışını mikroFloresans görüntüleme tekniği ile bazı materyallerdeki mineralleri incelemiştir ve yetişkin tavşan kemiğinin Zn ve Ca dağılımlarını değerlendirmiştir. 1991'lerde Nakay ve arkadaşları tarafından sinkrotron radyasyonu kullanılarak X-ışını Floresans analizini, tahribatsız mikroskobik analiz olarak, arkeolojik maddelerin analizinde kullanmıştır. Kobayashi (1990), X-ışını haritalama tekniği için, uzaysal rezolüsyonu 20 mikrometre olan bir XRF spektrometresi tanımladı. Burada çok ince odaklanmış bir uyarıcı demet, X-ışınlarını ince bir tüpten geçirerek oluşturulmuş ve Floresans X-ışınları Si(Li) dedektörü ile algılanmıştır.

Imafuku (1997), polikristal malzemeleri homojenliğini incelemek için, X-ışını analizi yardımıyla yapı analizi yaklaşımından yararlanmışır. Scruggs (2000), taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) (Scanning Electron Microscopy), X-ışını mikroFloresans (XRMF) (X-Ray Microfluorescence) tekniği yöntemini kullanarak kumtaşı üzerinde elementel dağılımını haritalamıştır. X-ışını mikroFloresans (XRMF), birçok araştırmacı tarafından (Jaklevic *et al.* 1978; Toribara *et al.* 1982; Nichols *et al.* 1987; Boehme 1987; Cross and Wherry 1988; Carpenter *et al.* 1989; Carpenter and Taylor 1991; Nicolosi *et al.* 1998; Jensen *et al.* 2012) çeşitli numuneleri haritalamak için kullanılmıştır.

Kabayashi (1985), X-ışını Floresans spektrometre yöntemi ile tütün ve fare ciğeri gibi biyolojik numuneler üzerindeki sülfür, vanadyum, manganez, potasyum ve demir elementlerinin haritasını elde etmiştir. Procop (2002), elektron mikroskobu yöntemi ile çift katmanlı Cu/TiW ve silikon karpit (SiC) numunelerinin elementlerinin haritasını elde etmiştir. 2008'lerde Dik sinkrotron radyasyondan elde edilen X-ışınlarıyla Van Gogh resimlerinin Hg, Sb, Zn ve Pb dağılımlarını haritalamıştır.

McIntyer (2010), sinkrotron radyasyon uyarmasıyla, SRM 610, SRM 612 camları ve SRM 2711 Montana toprağı üzerindeki Fe, As, U, Cr, V, Tl, Pb ve Bi elementlerini haritaladı. Dumont *et al.* (2009), çalışmalarında fosil dinozor kemiklerinin elementel dağılımını sinkrotron radyasyonu kullanarak yapmışlardır ve fosilleşme süresince kemikte meydana gelen değişimleri tespit etmişlerdir.

2008'lerde Alberti ve arkadaşları tarafından, bir X-ışını Floresans Microtomography (XRFCT) sistemi ile birlikte X-ışını transmisyon Microtomography (CT) (Computed Tomography) sistemi, Brazilian Synchrotron Light Laboratuvarı (LNLS)'de uygulanmıştır. Bu çalışmada referans numunelerde ve göğüs doku numunelerinde elementlerin dağılım haritaları belirlenmiştir.

Kobayashi tarafından 1985 yılında Enerji ayrımlı sistemle X-ışını haritalaması yapıldı. Element haritaları, bozuk yapraklar ve hayvan karaciğerlerindeki bir takım hastalıkları tespit etmek için elde edildi. Cardinetti *et al.* (2004), tabanca atışıyla meydana gelen

parçacıkları X-ışını haritalama metoduyla incelemiştir. Gredmaier *et al.* (2011), çiğ ve pişmiş tuğlanın içindeki sülfür ve kalsiyumu haritalamışlardır. Fukumoto *et al.* (1998), poly capillary (çoklu-kılcal) sistemle çok ince bir X-ışını üreterek biyolojik numuneleri in-situ olarak incelediler. Miyoko ve arkadaşları tarafından (2008) bir elektron mikroskopuyla ince filmleri analiz etmek için çoklu-kılcal lensler kullanarak WDXRF spektroskopisiyle X-ışını analizi ve X-ışını haritalaması yapıldı.

Yaptığımız kapsamlı literatür taraması neticesinde, X-ışını haritalamada karakteristik X-ışınlarını elde etmek için, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Parçacık uyarımlı X-ışını spektrometresi (PIXE), Sinkrotron uyarımlı X-ışını Floresans spektrometre, Enerji ayırımı X-ışını Floresans spektrometresi (ED-XRFS), Dalgaboyu ayırımı X-ışını Floresans spektrometresi (WD-XRFS) gibi sistemler kullanılmaktadır. Ancak bu çalışmada, EDXRF sistemi ile X-ışını kaynağı olarak ²⁴¹Am radyoizotopu kullanıldı.

X-ışını haritalama (XRM) tekniği ile numune yüzeyinde belirli bir elementin bölgesel olarak, nerede dağıldığı bulunabilir ve numunenin homojenliği hakkında yorum yapılabilir. X-ışını haritalama, bu özelliği ile birçok alanda kullanılan bir analiz metodu olmaktadır. Bu yöntem yaygın olarak malzeme mühendisliğinde, tıpta, arkeolojide, jeolojide, fizik, kimya, biyoloji, eczacılık, metalürji, çevre bilimi, yarıiletken teknolojilerinde, mikroelektronikte ve adli tıp gibi alanlarda geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Dağılım analizleri, kalite kontrolü, kirlilik testi ve süreç izleme gibi alanlarda kullanılır.

Bu tez çalışmasında yaptığımız numuneleri oluşturan elementlerin numune içinde nasıl dağıldıkları, numunelerin X-ışını haritaları oluşturularak tespit edilmiştir. Bu çalışmada X-ışınları Floresans spektrometresi ile elementel haritalama için bir sistem tanımlayarak bir X-ışını Floresans spektrometresi tasarımı yapılmış ve numunelerin haritaları üç farklı grafikte çizilmiştir. Çalışmanın diğer bir kısmında, numunelerde verileri topladıktan sonra elementlerin şiddetleri veya konsantrasyonları video görüntüsünün üzerinde üst üste olarak görüntülenmiştir. Son kısımda da toplam harita spektrumu çizilmiştir. Spektral harita verileri toplam harita spektrumu adlandırılarak basit bir

şekilde aranabilir. Toplam harita spektrumunda haritadaki tüm spektrumlar toplanıp görüntülenebilir. Bu harita spektrumunda ek eleman çizgielri açığa çıkabilir. Bu sonuçlara dayanarak ayrıca taş bir numune seçilerek Zn ve Pb dağılımları incelenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. X-Işınlarının Bulunuşu ve Tarihçesi

X -ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. O tarihte Röntgen, bir Crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryumlu platin-siyanür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözlemiş; bu tür pırıltılara neden olan ışınlar, o ana kadar bilinmemesinden dolayı "X-ışınları" adını vermiştir. Tüpten yüksek gerilimli akım geçirildiğinde karşısındaki ekranda parıldamalar oluşturan ışınların değişik cisimleri farklı derecelerde geçebildiği, kurşun plaklar tarafından ise tutulduğunu gözleyen Röntgen, eliyle tuttuğu kurşun levhaların ekrandaki gölgesini incelerken kendi parmak kemiklerinin gölgelerini de fark etti. Bu olay üzerine, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kasetin üzerine karısının elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüğünün görüntüsünü elde etmiştir. Röntgen, tespitlerini ve bu yöntemle elde ettiği görüntüleri ilk olarak 28 Aralık 1895'te Würzburg Fiziksel Tıp Derneği'nde sunmuş, bu buluşla birlikte aynı yıl içinde günümüzdekilerle kıyaslanamayacak ölçüde basit ilk röntgen cihazları imal edilmeye başlanmıştır.

Hago and Wind (1899)'da bir X-ışını demetini dar bir yarıktan geçirmişler, böylece bir kırınım deseni elde etmeyi başarmışlardır. Fakat gözlenen desen oldukça küçük olduğu için kabul görmemiştir. X-ışınlarının dalgalı yapıda oldukları 1912'de Laue'nin kristallerdeki kırınım deneyleri ile ortaya konulmuştur. Barkla deneyi ile X-ışınlarının polarize edilebilmesi, bunların ışık ışınları gibi enine dalgalar olduğunu ortaya koymuştur. Barkla yaptığı bu deneylerde, katı cisimlerden büyük açı altında saçılan X-ışınlarının iki farklı dalga boyu taşıdığını gözlemlemiştir. Bu dalga boylarından ilki, gelen elektromanyetik dalganın frekansı ile aynı diğeri farklıdır. Klasik elektromanyetik dalgalar teorisi ile bu ilk dalga boyu açıklanabilmektedir.

Gelen elektromanyetik dalganın elektrik alanı, atomlara bağlı elektronları kendi frekansı ile sürer. Salınım hareketi yapan bu elektronlar, her doğrultu boyunca aynı frekansta elektromanyetik dalgalar yayımlarlar. Bu elektromanyetik dalgalar gelen elektromanyetik dalgalar ile aynı frekanstadır. Bu süreçte elektronlar atomlardan sökülmez, geçici olarak atomun durumu bozulur. Bu saçılmayı atomlara sıkıca bağlı elektronlar gerçekleştirir. Barkla'nın deneyinde gözlenen diğer dalga boylu saçılan elektromanyetik dalgalar ise ancak Compton'un hipotezi ile açıklanabilmiştir.

1901 yılında ilk kez verilmeye başlanan Nobel Fizik Ödülüne de layık görülen Röntgen 1923 yılında 78 yaşındayken ölmüştür. Röntgen'in X-ışınlarını keşfi, bilim çevresinde çok büyük yankılar uyandırırken yeni gelişmelere de önderlik etmiştir. Bu buluştan çok kısa bir zaman sonra Antonie Becquerel X-ışınları üzerinde çalışırken uranyumun radyoaktifliğini, Curie'ler ise radyum elementini keşfederek "Radyoloji" adında yeni bir bilimin doğuşunu gerçekleştirmişlerdir.

2.2. X-ışınları ve Özellikleri

X-ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 10^{-8} m ile 10^{-13} m aralığında dalgaboylarına sahip elektromanyetik dalgalardır.

2.2.1. X-ışınlarının genel özellikleri

- Gözle görünmezler ve duyularımızla hissedilmezler
- Doğru çizgiler boyunca ışık hızıyla (3×10^8 m/s) yayılırlar
- Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler
- Farklı kalınlık, yoğunluk ve yapıya sahip maddelerden geçerken farklı soğrulurlar
- Yansıma, kırılma, kırınım ve kutuplanmaya uğrarlar
- Gazları iyonize ederler
- Sıvı ve katıların elektrik özelliklerini etkilerler

- Fotoğraf levhasında kararırılar
- Geri tepme ve fotoelektronlarını uyarırlar
- Biyolojik reaksiyonu olur (örneğin: genetik değişme veya biyolojik dokuda ölüm veya hasara sebep olurlar)
- Sürekli spektrum oluştururlar
- Karakteristik çizgi spektrumu oluştururlar
- Karakteristik bant spektrumu oluştururlar
- Karakteristik soğurma spektrumunu meydana getirirler.

X-ışını dalgaboyu bölgeleri çoğu zaman dalgaboylarına göre

- 1- Aşırı sert (Ultrahard) ($< 0,1 \text{ \AA}$)
- 2- Sert (Hard) ($0,1-1 \text{ \AA}$)
- 3- Yumuşak (Soft) ($1-10 \text{ \AA}$)
- 4- Oldukça yumuşak (Ultrasoft) ($>10 \text{ \AA}$)

şeklinde sınıflandırılırlar.

Kristalografide yumuşak, radyolojide sert dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 kat daha büyüktür ve X-ışını fotonu görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. Şu halde bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalga boyu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır.

X-ışınları hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Dolayısıyla çift karakterlidirler. X-ışınları, fotoelektrik soğurulma, inkoherent saçılma (Compton saçılması), gaz iyonlaştırma ve sintilasyon meydana getirmede parçacık; yansıma, kırılma, kırınım, polarizasyon ve koherent saçılmada (Rayleigh saçılması) ise dalga özelliği gösterirler. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir. Foton çok küçük bir hacme sıkıştırılmış enerji paketidir.

2.3. X-Işınlarnn Oluşumu

X-ışınları doğal ve yapay olmak üzere iki şekilde meydana gelir:

2.3.1. Doğal X-ışınları

Atom çekirdeği tarafından K enerji tabakasından elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olaylarıyla meydana gelir. Bir atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun iç tabakalarından elektronlar koparılır. Atomdan kopan bu elektronun yerine daha yüksek seviyelerden elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı X-ışını şeklinde dışarı salınır. Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki elektronu yakalar ve nötrleşir. Yakalanan bu elektronun tabakasındaki boşalan yere diğer bir tabakadan bir elektron atlamasıyla X-ışını meydana gelebilir.

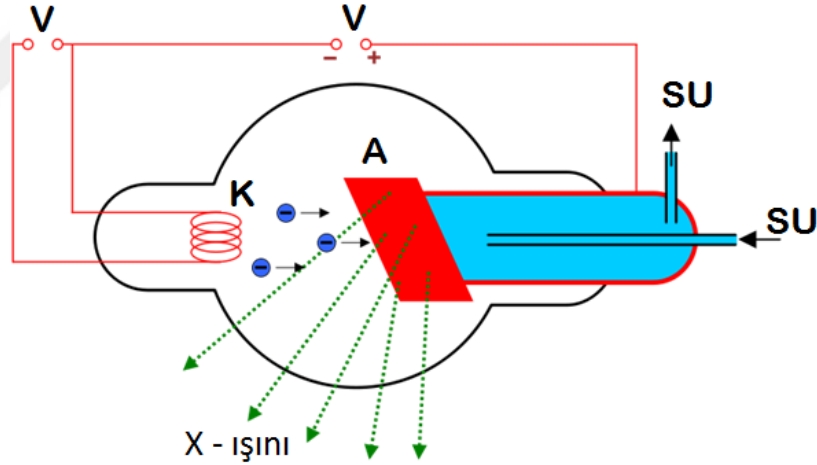
2.3.2. Yapay X-ışınları

Bu ışınlar maddenin elektron ve proton parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da X-ışını tüpünden veya başka bir uygun radyoaktif kaynağından çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir. Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden karakteristik (çizgi) X-ışınları, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir.

2.4. X-Işını Tüpü

X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flama dır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki

metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamandan elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim (1 milyon volta kadar ulaşabilen gerilim) altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlanır. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır. Günümüzdeki kullanılan X-ışını lambalarının çoğu Coolidge lambasıdır. Bu lamba türünü ABD'li bilim adamı William David Coolidge (1873-1975) geliştirmiştir. Şematik olarak bir X-ışını tüpü Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Tungsten çubuğun filamana yakın olan ucu belirli bir eğimle kesilmiştir; bu uca hedef denir. Hedeften X ışınları yayılır, ama lamba belirli bir açıklık dışında kalın bir kurşun katmanıyla sıvanmış olduğundan X-ışınları yalnızca bu açıklıktan dışarı çıkar, bu yüzden de bir demet halinde yol alır.



Şekil 2.1. X-ışını tüpü

K: katot (-), A: anot (+), V: voltaj, SU: soğutmak için su giriş ve çıkışları

Hareketli bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Yüksek hıza sahip bir elektron tungstene çarpınca bir tungsten atomu ile çarpışır. Elektron durdurulana kadar birçok atomla çarpışmak zorunda kalabilir. Elektronun durdurulması sırasında kaybedilen kinetik enerjinin yüzde biri veya daha az kısmı X-ışını ışımaya, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür.

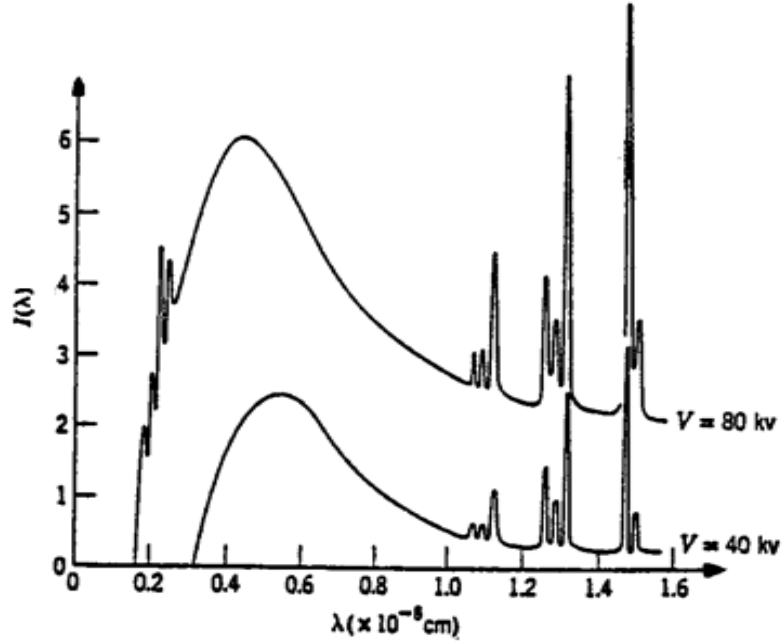
X-ışını tüpündeki hedefin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu elde edilen X-ışınlarının maddenin içine işleyebilme gücüne "sertlik" denir. Bu ışınların sertliği iki şeye bağlıdır. Bunlardan birincisi, lambadaki havanın ya da gazın ne derece boşaltılmış olduğudur. Lambada kalan gaz moleküllerinin sayısı ne kadar azsa, bu moleküllerle çarpışarak hedeften sapan elektronların sayısı da o kadar az olur. İkincisi tüpe uygulanan gerilimin şiddeti, yani elektrik basıncıdır. Gerilim ne kadar yüksekse, hedefe çarpan elektron akımının darbe etkisi de o ölçüde büyük olur. Etkileşme şekline göre sürekli ve karakteristik X-ışınları olarak iki tür X-ışını elde edilir.

2.4.1. Sürekli X-ışınları

Elektron demeti, hedef atomun çekirdeğine yaklaştığında, çekirdeğin pozitif yükünden kaynaklanan elektrik alandan etkilenir ve ivmeli hareket yapmaya zorlanarak dışarıya fotonlar yayar. Sürekli bir enerji spektrumuna sahip bu fotonlara sürekli X-ışınları, bu olaya da bremsstrahlung veya frenleme radyasyonu adı verilir.

2.4.2. Karakteristik X-ışınları

Hedef atom üzerine gönderilen elektronların, hedef atomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşimi sonrasında, aldıkları enerjiyle üst enerji seviyelerine çıkarlar. Kararsız durumdaki bu enerji seviyeleri geri bozduğunda dışarıya foton yayınlanır. Enerjileri, seviyeleri arasındaki farka eşit olan bu fotonlara karakteristik X-ışınları adı verilir. Şekil 2.2'de sürekli ve karakteristik X-ışını spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Tipik bir X-ışını spektrumu

2.5. X-Işınları Floresans (XRF)

Bir numunede bazı element çiftleri için A elementin birincil X-ışını, B elementin de ikincil X-ışını üretilebilir. Bu işlem, B tarafından birincil A X-ışını fotoelektrik soğurulması ve soğurucu B atomunu iç kabuğundan elektron fırlatmasının kaçınılmaz bir sonucudur. Birincil A fotonu B atomu tarafından soğurulur ve onun enerjisi kinetik enerji olarak fırlatılan elektrona aktarılır (fotoelektronlar). Dolayısıyla B atomu uyarılmış duruma gelir. Uyarılmış atom karakteristik X-ışını ya da karakteristik elektronlar (Auger elektronları) meydana getirerek temel duruma geri döner. X-ışını vasıtasıyla indüklenen X-ışını emisyonu, X-ışını Floresans olarak adlandırılır. İkincil X-ışınları hem karakteristik hem de sürekli (Bremsstrahlung) X-ışınları vasıtasıyla oluşur (Goldstein *et al.* 2003).

X-ışınları Floresans tekniği, genel olarak foton madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine bağlı olarak uygulanan bir tekniktir. Katı, sıvı, toz hatta gaz durumlarında bile uygulanabilmektedir. XRF tekniği ile hızlı, duyarlı ve güvenilir bir şekilde malzemeye

zarar vermeden düşük maliyetle kısa sürede ölçüm yapılmaktadır. Bu nedenle bilimsel ve teknolojik araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

XRF sistemleri ile farklı formlardaki numunelerde sodyum-uranyum aralığındaki elementlerin analizleri numune matrisine bağlı olarak, ppm konsantrasyon mertebesinde, tahribatsız, hızlı ve güvenilir bir şekilde yapılmaktadır. Portatif μ -XRF cihazı ile çok ince çaplı (10 μm 'e mertebesinden) alanlarda tarama ve haritalandırma yapılabilmekte, element analizleri herhangi bir numune hazırlama işlemi gerekmeden gerçekleştirilebilmektedir. Cihazın taşınabilir olması, yerinde analizi de mümkün kılmaktadır.

2.6. XRF Tekniğinin Uygulama Alanları

- Temel fizik araştırmaları
- Metalürjide, alaşım analizleri
- Maden filizlerinin analizleri
- Radyoaktif cevher analizleri
- Endüstride, plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerde safsızlık analizleri
- Petrol ürünleri, boya ve ince film analizleri
- Kömürlerde kül, kükürt ve nem tayinleri
- Çeşitli bitki örneklerinin incelenmesi
- Çevre araştırmaları
- Arkeoloji araştırmaları
- İnce metal ve film kaplama kalınlıklarının tayinleri

2.7. Sürekli Radyasyon Emisyonu

Sürekli X-ışınları, elektronlar ya α parçacıkları veya protonlar gibi diğer yüksek enerjili parçacıkları çekirdeğin Coulomb alanından geçerken enerji kaybetmesi ile meydana gelmektedir. Bu etkileşimde, elektronun kaybettiği yayılan enerjiye (foton)

bremsstrahlung denir. Sürekli X-ışınlarının emisyonu klasik elektromanyetik teori açısından basit bir açıklaması vardır. Bu teoriye göre, yüklü parçacıkların hızlandırılması radyasyon emisyonu ile eşlik etmelidir. Yüksek enerjili elektronların bir hedefe çarpması durumunda, onların hedef maddesine nüfuz ederek yavaşlaması gerekir ve bu tür büyük negatif hızlanma, radyasyon pulsu üretir (Jenkins *et al.* 1995).

X-ışını tüpünde, elektronlar tarafından üretilen sürekli X-ışını spektrumu, bir kısa-dalgaboyu sınırı (λ_{min}) ile karakterize edilir. Bu kısa-dalga boyu gelen elektronların maksimum enerjisi ile orantılıdır (Jenkins *et al.* 1995).

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (2.1)$$

Burada h planck sabiti, c ışık hızı, e elektron yükü ve V_0 tüpe uygulanan potansiyel farkıdır. Kısa-dalga boyu sınırı ile uygulanan potansiyel arasındaki bağıntıya Duane-Hunt Kanunu denir.

Işının enerji kaybı (bremsstrahlung) olasılığı kabaca $\frac{q^2 Z^2 T}{M_0^2}$ ile orantılıdır ki burada q elektron yükü biriminde parçacık yükü, Z hedef maddenin atom numarası, T parçacığın kinetik enerjisi ve M_0 parçacığın durgunluk kütesidir.

Protonlar ve ağır parçacıkların kütleleri elektron kütesinden daha ağır olduğu için, onlar nispeten daha az sürekli X-ışını yayarlar. Örneğin, protonlardan oluşan sürekli X-ışınlarının şiddeti elektronlarla oluşandan dört kat daha azdır.

Bremsstrahlung ile kaybedilen enerjinin iyonizasyonla kaybedilen enerjiye oranı yakalaşık

$$\left(\frac{m_0}{M_0}\right)^2 \frac{ZT}{1600m_0c^2} \quad (2.2)$$

ile ifade edilir, ki burada m_0 elektronun durgunluk kütlesidir.

2.7.1. Spektral dağılım

Bir X-ışını tüpünde elektronlar tarafından üretilen sürekli X-ışını spektrumu aşağıdaki özellikler ile karakterize edilir: (Jenkins *et al.* 1995)

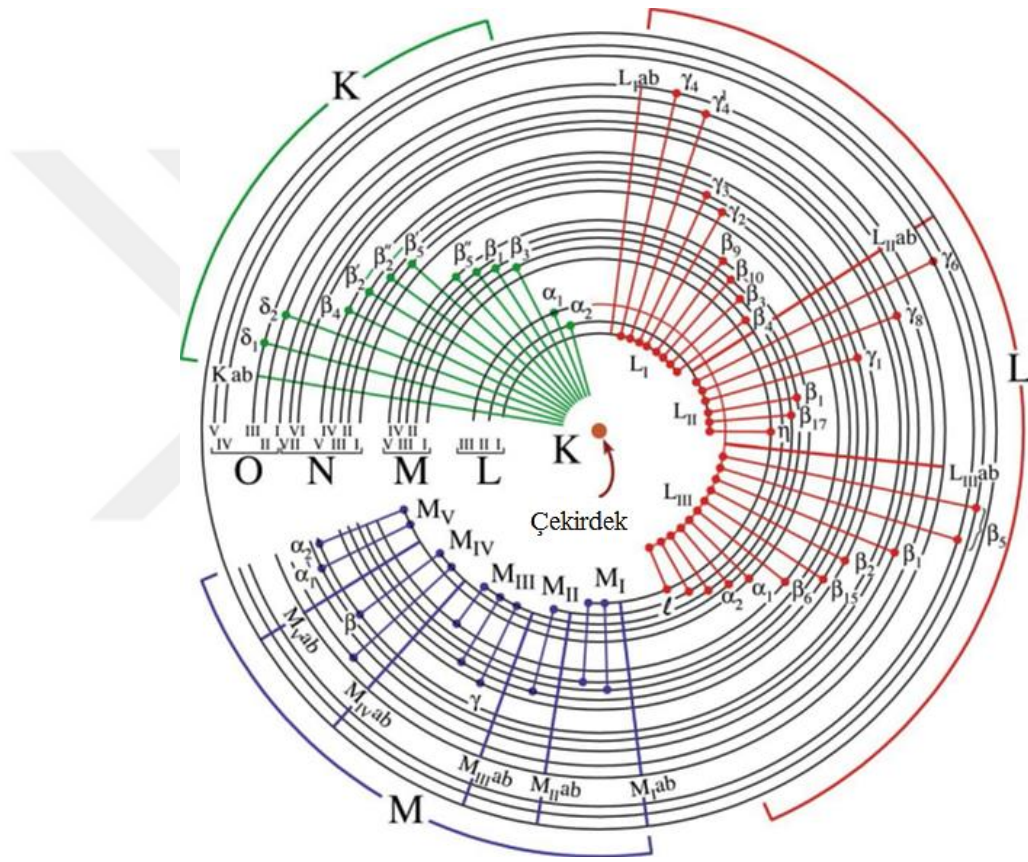
1. Kısa-dalga boyu limiti, λ_{\min} (denklem(1)), altında radyasyon gözlenmemiştir.
2. Maksimum şiddet dalgaboyu, λ_{\max} , λ_{\min} 'un yaklaşık 1,5 katıdır. Halbuki λ_{\min} ve λ_{\max} arasındaki bağlantı bir dereceye kadar voltaj, voltaj dalga şekli ve atom numarasına bağlıdır.
3. Toplam şiddet hemen hemen voltajın karesi ve hedef maddenin atom numarasının birinci kuvveti ile orantılıdır.

2.8. Karakteristik X-Işınları

Karakteristik X-ışınlarının üretimi, iç atom kabukları iyonlaşması ile ilişkili olarak, hedef maddede izinli yörüngeler ya da enerji durumları arasındaki atom yörünge elektronların geçişlerini içerir. Bir elektron, elektron bombardmanı ya da bir foton absorpsiyonuyla K kabuğundan çıktığında atom iyonize olur ve iyon yüksek enerjili durumda bırakılır. Atomun normal durumu üzerinde iyonun sahip olduğu fazla enerji, bir K elektronunu daha üst duruma geçirmek için gerekli enerjiye (bağlama enerjisi) eşittir (Jenkins *et al.* 1995).

Atomun K kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu L kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı, karakteristik spektrumunun K_α çizgisine karşılık gelir. K kabuğundaki boşluk M kabuğundaki bir elektronla doldurulursa K_β çizgisi, N kabuğundaki elektronlardan biri tarafından doldurulursa K_γ çizgisine karşılık gelen fotonlar yayımlanır. Eğer hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri K kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse, L , M , N , ... kabuklarının birinden bir elektron

sökülebilir ve bu kez K kabuğuna benzer olarak L kabuğunda meydana gelen boşluğun M, N, \dots kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında $L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\gamma}, \dots$ ışınları, M kabuğu için $M_{\alpha}, M_{\beta}, M_{\gamma}, \dots$ ve N kabuğu için $N_{\alpha}, N_{\beta}, N_{\gamma}, \dots$ çizgileri, (yada L, M ve N serileri) ortaya çıkmış olur. Şekil 2.3, K, L ve M serilerinin karakteristik X-ışınlarını oluşturan mümkün olan geçişleri göstermektedir.



Şekil 2.3. Enerji seviyeleri ve K, L, M serilerini veren geçişler

2.8.1. Karakteristik spektrumunun özellikleri

- Gelen elektron $E > hc/\lambda = h\nu$ enerjiye sahip olmadıkça bir çizgi görülmez. ν ve λ sırasıyla söz konusu çizginin frekansı ve dalgaboyudur.
- Çizgilerin dalgaboyu, gelen elektron enerjisiyle ilgili olmayıp anodun tabiatına yani atom numarasına bağlıdır. (Yani çizginin dalgaboyu hedef maddesinin atom numarası ile değişir) (Jenkins *et al.* 1995).

c) Herbir çizgiden yayınlanan toplam X-ışını enerjisi, gelen elektronun kinetik enerjisi ile ilişkili olup elektronların artan kinetik enerjisi ile artar.

2.9. Satellite (Uydu) Çiziler

Çok sayıda X-ışını çizgileri normal enerji yüzeyi diyagramına uymamaktadır (Clark 1955; Kawai and Gohshi 1986). Sateliteler ya nondiyagram olarak adlandırılan çoğu X-ışını çizgileri, çok zayıf olup X-ışını spektroskopik analizlerde oldukça küçük önemi vardır. Optik spektrumuna benzer bir şekilde nondiagram X-ışını çizgilerin kökeni elektronun atoma çarpma neticesinde atomun iki kere ya da daha çok iyonlaşmasındadır. İyonizasyon sonrasında, karakteristik X-ışını enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip olan çoklu elektron geçişi tek bir foton emisyonuna neden olur. Nondiyagram çizgilerin büyük çoğunluğu, çoklu iyonlaşmış veya uyarılmış durumların dipol-izinli deeksitasyonundan kaynaklanır ve çoklu-iyonizasyon satellite denir. Aynı kabukta iki boşluğu olan temel durumda olan bir çizgi, özellikle K kabuğu, hipersatellite olarak adlandırılır. Pratikte, en önemli nondiyagram X-ışını çizgiler $K\alpha$ serilerde meydana gelmektedir; onlar $K\alpha_{3,4}$ çifti olarak gösterilir ve bunların orijini çift elektron geçişidir. Satellite X-ışını çizgileri emisyonuna neden olan birçok elektron geçiş olasılığı, düşük atom numaralı elementlerde ağır ve orta elementlerden daha yüksektir. Örneğin, Al $K\alpha_3$ satellite çizgi şiddeti yaklaşık Al $K\alpha_{1,2}$ karakteristik X-ışını şiddetinin %10'dur (Jenkins *et al.* 1995).

2.10. Auger (Oje) Olayı

Bir atomda iç yörüngelerde meydana gelen bir boşluk daha üst yörünge elektronları ile doldurulur. Bu sırada ortaya çıkan enerji ile, karakteristik X-ışını fotonu yayımlanır. Alternatif olarak, uyarılmış bir atom, daha az sıkı bağlı olan elektronlarından birini serbest bırakarak bir düşük enerji durumuna dönebilir. Bu ışımasız geçişler Auger olayı (Oje olayı) adlanır ve fırlatılmış elektronlara Auger elektronları denir (Auger 1925; Burhop 1952). Genelde Auger olayı olasılığı, durumlar arası enerji farkının azalması ile artar ve bu olasılık düşük Z 'ye sahip olan elementler için en yüksektir.

Uyarılmış atomun bir elektron kaybetmesi (örneğin K kabuğunda) ve Auger olayı süresinde başka bir elektron fırlatması için (L kabuğundan) iki kere uyarılması gerekmektedir. Bu atom bir ya da iki elektron fırlatarak ve sırayla diyagram ya da satellite çizgiler yayarak kendi normal durumuna dönüşebilir. Alternatif olarak, başka bir Auger olayı üçüncü elektronun M kabuğundan fırlatılmasıyla ortaya çıkabilir. X-ışını fotonu gibi Auger elektronu enerjisi de elementin bir karakteristiğidir. Auger elektronların şiddet ve enerjisi ölçülmesi, yüzey fiziği araştırmalarda Auger elektron spektroskopisi olarak kullanılır (Jenkins *et al.* 1995).

2.11. Floresans Verim

Auger olayının önemli bir sonucu, bir atomda üretilen gerçek foton sayısının beklenenden daha az olmasıdır, çünkü belirli bir kabuk içinde bir boşluk ışımsız geçişlerle doldurulabilir. Bir atom kabuğu ya da altkabuğundaki bir boşluğun, ışımali geçişle doldurulmasına Floresans verimi denir. K kabuğu için Floresans verimi (ω_K) aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\omega_K = \frac{I_K}{n_K} \quad (2.3)$$

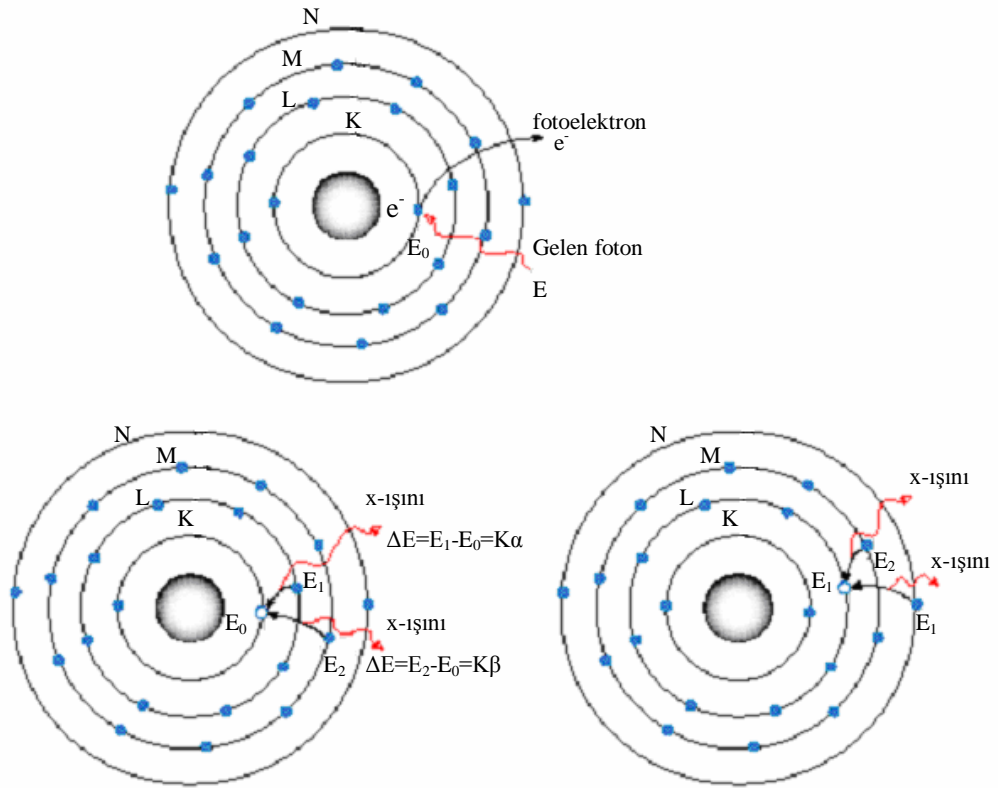
Burada I_K numuneden yayılan toplam karakteristik K X-ışını fotonları sayısı ve n_K birincil K kabuk sayısıdır. Daha üst kabuklar için Floresans verimi aşağıdaki iki nedenden dolayı daha karmaşıktır:

1. K kabuğu üzerindeki kabuklarda birden fazla alt kabuk vardır; ortalama Floresans verimi kabukların nasıl iyonize olmasına bağlıdır.
2. Coster–Kronig geçişler, bir atom kabuklarının aynı temel kuantum sayısına sahip altkabukları arasında ışımsız geçişler olarak ortaya çıkar (Bambynek *et al.* 1972; Fink 1974).

Auger verimi veya Auger elektronu verimi, Auger elektronu sayısının aynı zamanda meydana gelen boşluk sayısına oranı olup $1-\omega$ 'ya eşittir. Bu iki olayın meydana gelme ihtimalleri toplamı bire eşittir. Auger olayı olmasaydı ω daima bir olurdu (Jenkins *et al.* 1995).

2.12. Elektron Kabukları

Bir atomdaki elektronlar, çekirdeğin çevresindeki belirli enerjiye sahip olan kabukları işgal eder. Atom çekirdeğinden mesafe artması ile bu kabuklar K, L, M, \dots olarak adlandırılır (Şekil 2.4). Bu kabuklar doğrudan kuantum sayıları ile ilgilidir. K kabuğu ötesindeki kabuklar alt kabuklara ayrılır. Örneğin L kabuğu birbirine yakın enerji aralıklarına üç ve M kabuğu beş alt kabuktan oluşur. Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi elektronlar bu alt kabukları belirli bir düzende doldururlar (Goldstein *et al.* 2003).



Şekil 2.4. X-ışını Floresans olayı

Çizelge 2.1. Atomların elektron kabukları ve altkabukları

X-ışını gösterim	Modern gösterim	Boş K durumlarını doldurabilir elektronlar	Boş L durumlarını doldurabilir elektronlar	Boş M durumlarını doldurabilir elektronlar	Alt kabuk maksimum elektron nüfusu
K	$1s$				2
L_I	$2s$				2
L_{II}	$2p^{1/2}$	√			2
L_{III}	$2p^{3/2}$	√			4
M_I	$3s$				2
M_{II}	$3p^{1/2}$				2
M_{III}	$3p^{3/2}$	√	√		4
M_{IV}	$3d^{3/2}$	√	√		4
M_V	$3d^{5/2}$	√	√		6
N_I	$4s$				2
N_{II}	$4p^{1/2}$				2
N_{III}	$4p^{3/2}$	√	√	√	4
N_{IV}	$4d^{3/2}$	√	√	√	4
N_V	$4d^{5/2}$	√	√	√	6
N_{VI}	$4f^{5/2}$	√	√	√	6
N_{VII}	$4f^{3/2}$	√	√	√	8

2.13. Elektron Geçişleri

Karakteristik X-ışını çizgileri, alt kabuklar arası geçişler sonucudur. Bununla birlikte, atomik teoriye göre belirli alt kabuklar arası geçişler izinlidir (Çizelge 2.1). Bu, kabuklar arası tüm geçişlerin karakteristik X-ışınlarına neden olmadığı anlamına gelir. Örneğin, bakırın (Cu) K serilerine baktığımızda, Cu atomunda K durumundaki boşlukları doldurmak için L kabuğundan elektron geçişleri şöyledir (Goldstein *et al.* 2003):

L_{III} 'ten K'ya elektron geçişi	$K\alpha_1$ X-ışını $E_{K\alpha_1} = E_K - E_{L_{III}}$
L_{II} 'den K'ya elektron geçişi	$K\alpha_2$ X-ışını $E_{K\alpha_2} = E_K - E_{L_{II}}$
L_I 'den K'ya elektron geçişi	izinli değil; emisyon yok

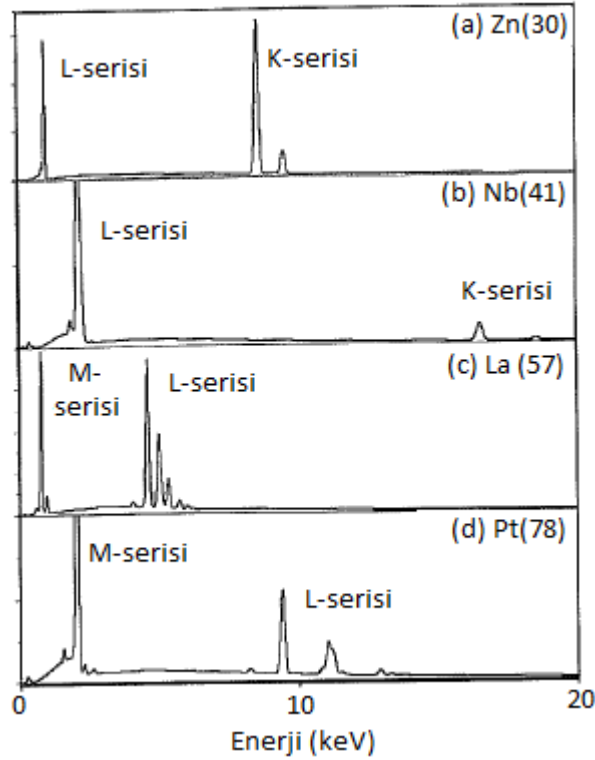
2.14. Karakteristik izgiler Ailesi (Families of Characteristic Lines)

Atom numaraları 11'den (sodyum'dan) buyk elementlerin K kabuğunda iyonizasyon meydana geldiğinde kabuk yapısı yeterince karışıktır ve oluşan boşluğu doldurmak için birden fazla dış kabuklardan geçiş yapılabilir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi K kabuğunda meydana gelen boşluk L ya da M kabuğu tarafından doldurulabilir. M kabuğundan K kabuğuna geçiş yapan elektronlar tarafından oluşan X-ışınları, K X-ışınları olarak adlandırılır. K ve M kabukları arasındaki enerji farkı, K ve L arasındaki enerji farkından daha büyük olduğu için K_β X-ışını enerjisi K_α X-ışını enerjisinden daha byktir. Örneğin, bakır için K_α X-ışını enerjisi 8,04 keV ve K_β X-ışını enerjisi 8,90 keV'tur (Goldstein *et al.* 2003).

Birincil iyonizasyonda bir elektron bir kabukta bağlı durumdan atomun dışına fırlatılır, ancak X-ışınları kabuklardaki bağlı durumlar arası geçişlerden meydana gelir. Buna göre elektron çıkarıldığı orijinal kabuk için, karakteristik X-ışını enerjisi kritik iyonlaşma enerjisinden her zaman daha azdır. Böylece $E_{K\alpha} = E_K - E_L$ ve $E_{K\beta} = E_K - E_M$; bu nedenle $E_{K\alpha} \leq E_{K\beta} \leq E_K$ olur.

Çizelge 2.1 ve Şekil 2.3'e baktığımızda, L , M ve N kabukları daha az enerji farkları olan alt kabuklara bölünebilir ki bu da ek X-ışını çizgilere neden olur. Bakır için K kabuğuna çeşitli geçişler olabilir: $K\alpha_1$ (8,048 keV, L_{III} altkabuktan bir geçiş) ve $K\alpha_2$ (8,028 keV, L_{II} alt kabuktan bir geçiş) ve M ve N kabuklardan birkaç K_β izgiler: $K_{\beta 1}$ (8,405 keV, M_{III} 'ten), $K_{\beta 2}$ (8,976 keV $N_{II,III}$ 'ten) ve $K_{\beta 5}$ (8,977 keV, $M_{IV,V}$ 'ten) (Şekil 2.3).

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)(SEM) ışın enerjisi aralığında, her element sadece K serisi X-ışını (hafif elementler), K ve L serileri (orta elementler) ya da L ve M serileri (ağır elementler) yayarlar. Şekil 2.3'te tüm olası X-ışını çizgilerine neden olan elektron geçişleri gösterilmiştir. Enerji ayırmalı spektrometrelere (EDS) (Energy Dispersive Spectrometry) nispeten düşük rezolüsyona sahip oldukları için, sadece bazı X-ışını çizgiler gözlenmektedir. Buradaki X-ışını çizgilerin çoğu dalgaboyu ayırmalı spektrometre (WDS) (Wavelength Dispersive Spectrometry) ile izlenir. Atom numarası 10'dan büyük olduğunda, K -kabuğu X-ışınları K_{α} ve K_{β} çiftlerine yarılr. Atom numarası 21'den büyükse L -kabuğu X-ışınları 0,2 keV'ta ölçülebilir hale gelir. Atom numarası 50'ye geldiğinde 0,2 keV üzerinde M -kabuğu X-ışınları çıkarmaya başlar. Şekil 2.5, bir EDS sisteminin tipik bir enerji rezolüsyonunda bir kaç elementin X-ışını spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumlara baktığımızda K - L ve M serileri X-ışınları enerjisinin atom numaraları Zn ($Z=30$)'dan Nb ($Z=41$) ve La ($Z=57$) ve Pt ($Z=78$)'e arttıkça artıyor.



Şekil 2.5. X-ışını çizgi ailelerin ED spektrumu

(a) Zink($Z=30$), (b) Niyobyum ($Z=41$), (c) Lantanyum ($Z=57$) ve (d) platinyum ($Z=78$). Zink için L serisi ayırt edilemeyen tek bir pşktir, ama atom numarası arttıkça L seri pikler ayrı piklere ayrılır

2.15. Çizgi Ağırlıkları

Yüksek atom numaralı elementlerde bir iç kabuktaki boşluğu doldurmak için birçok olası elektron geçişleri olabilir. Bu çeşitli X-ışını çizgileri verir, (Şekil 2.3). Bununla birlikte her tür geçiş ihtimali önemli ölçüde değişir. Belirli bir kabuğun iyonlaşmasından kaynaklanan çizgiler için ilgili geçiş olasılıkları “çizgi ağırlıkları” olarak adlandırılır. Çizgi ağırlıkları atom numarasına bağlı karmaşık bir şekilde değişmektedir. Ancak genel olarak elektron geçişinde enerji farkı büyüdükçe X-ışını çizgi ihtimali ve şiddeti azalır. Buna göre K_β çizgilerin şiddeti K_α 'dan daha azdır. $Z=18$ 'den büyük atom numaraları için K_α / K_β oranı yaklaşık 10:1'dir. Enerji ayrımlı X-ışını spektrumunda görünebilen belirli şiddete sahip çizgilerin genel değerleri Çizelge 2.2'te gösterilmiştir. Bu değerler belirli bir element için kesin olmasa da, bu ağırlıklar spektrum yorumlamada ve enerji ayrımlı X-ışını spektrometrede pik belirlemelerde yararlı bir rehberdir. Çizelge 2.2'deki ağırlık değerleri bir element çizgileri içindir. Farklı elementlerde aynı spektrum serisi için X-ışını çizgi şiddetleri karşılaştırmak zordur çünkü şiddet; Floresans verimi, absorpsiyon ve uyarma enerjisi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Goldstein *et al.* 2003).

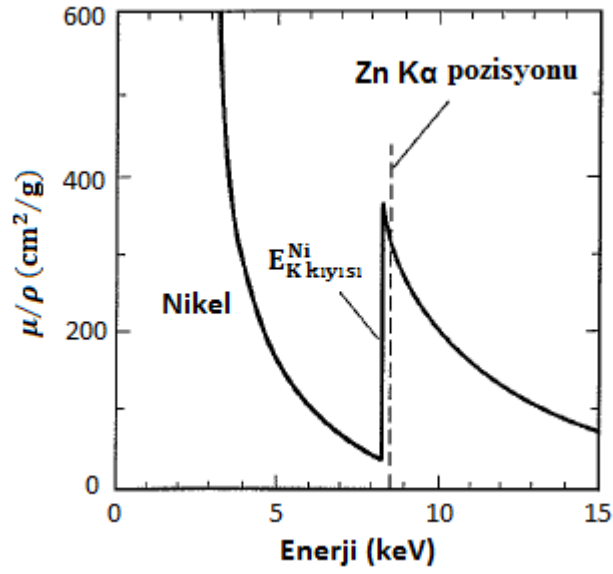
Çizelge 2.2. Çizgi ağırlıkları

Aile	K , L ve M kabukların yaklaşık çizgi ağırlıkları
K	$K\alpha = 1, K\beta = 0,1$
L	$L\alpha = 1, L\beta_1 = 0,7, L\beta_2 = 0,2, L\gamma_1 = 0,08, L\gamma_3 = 0,03, L_I = 0,04$
M	$M\alpha = 1, M\beta = 0,6, M\zeta=0,06, M\gamma = 0,05, M_{II}N_{IV}=0,01$

2.16. Karakteristik Floresans

Eğer karışık bir numune A ve B atom çeşitleri içeriyorsa ve A elementinden gelen karakteristik radyasyon enerjisi B elementinin kritik uyarma enerjisini aşıyorsa, B'nin karakteristik Floresansı A radyasyonu ile birlikte ortaya çıkar. Floresans etkisi A'nın foton enerjisine ne kadar yakın olduğuna bağlıdır. Maksimum etki, E_A sadece B'nin E_c

(Critical Ionization or Excitation Energy) enerjisini (kritik ionlaştırma ya da uyarma enerjisini) aştığında meydana gelir. Karakteristik Floresans sırasında soğurma işlemi Şekil 2.6'da gösterilmiştir, burada A elementi Zn, B elementi de Ni'dir. Numune tarafından ZnK_{α} soğurulduğunda Nikel K_{α} Floresans radyasyonu oluşur (Goldstein *et al.* 2003).



Şekil 2.6. X-ışını enerjisinin fonksiyonu olarak soğurucu Ni'nin kütle soğurma katsayısı μ/ρ 'daki artış Ni'nin K kıyısı enerjisinden yüksek bir enerjide oluşur. $Zn K_{\alpha}$ X-ışını enerjisi şekilde gösterilmektedir. $Zn K_{\alpha}$ çizgisi Ni K kıyısından hafifçe büyüktür ve Ni K radyasyon Floresansına neden olur. Aynı zamanda $Zn K_{\alpha}$ çizgisi şiddetli bir şekilde Ni tarafından soğrulur.

Karmaşık bir alaşımda bu durumu incelemek için geçiş elementlerde bir dizi ihtiva eden bir numune düşünelim. Öneğin manganez, demir, kobalt ve nikel (Çizelge 2.3). Manganezin kritik uyarma enerjisi kobalt ve nikel'in K_{α} enerjilerinden daha düşüktür. Buna göre manganezin karakteristik Floresansı Co ve Ni X-ışını radyasyonundan ortaya çıkar. Demir, kobalt ve Nikel K_{β} enerjileri manganezin kritik uyarma enerjisinden yüksek olduğu için manganezin ikincil Floresansına katkısında bulunurlar. Bu tartışmalar karmaşık alaşımdaki her element için tekrar edilebilir.

Çizelge 2.3. Mn, Fe, Co ve Ni içeren bir numunede ikincil Floresans

Floresans yayan element (atom numarası)	Floresansa neden olan radyasyon
Mn (25)	Fe $K\beta$, Co $K\alpha$, Co $K\beta$, Ni $K\alpha$, Ni $K\beta$
Fe (26)	Co $K\beta$, Ni $K\alpha$, Ni $K\beta$
Co (27)	Ni $K\beta$
Ni (28)	----

Karakteristik Floresansın önemli bir etkisi olması için birincil X-ışını radyasyonu iyice soğurulmalıdır. Yani, soğurucunun birincil radyasyonu soğurması için büyük kütle soğurma katsayısına sahip olması gerekir. Çizelge 2.4'te birkaç elementin Cu $K\alpha$ X-ışını için kütle soğurma katsayısı verilmiştir. Cu $K\alpha$ radyasyonu (8,04 keV) şiddetlice kobalt ($Z=27$, $E_c=7,709$ keV, $\mu/\rho = 326$ cm²/g) tarafından soğrulur ve sonuçta Co $K\alpha$ ve $K\beta$ yayımlanır. Nikel için atom numarası sadece bir sayı büyük olduğundan soğurma yedi kat azalır ($Z = 28$, $E_c = 8,35$ keV, $\mu/\rho = 49$ cm²/g). Cu $K\alpha$ çizgisi (8,04 keV) nikelin K kabuğunu iyonize edecek miktarda enerjiye sahip değildir. Belirli bir element üzerinde farklı X-ışını enerjilerden Floresans etkinin büyüklüğü, kütle soğurma katsayılarını karşılaştırılarak hesaplanabilir (Goldstein *et al.* 2003).

Çizelge 2.4. Cu $K\alpha$ için birkaç elementin kütle soğurma katsayısı (μ/ρ)

Element (atom numarası)	X-ışını enerjisi (keV)			Verilmiş elementlerde Cu $K\alpha$ için μ/ρ
	$K\alpha$	$K\beta$	$E_c = E_{k \text{ kıyası}}$	
Mn (25)	5,895	6,492	6,537	272
Fe (26)	6,400	7,059	7,111	306
Co (27)	6,925	7,649	7,709	329
Ni (28)	7,472	8,265	8,331	49
Cu (29)	8,041	8,907	8,980	52

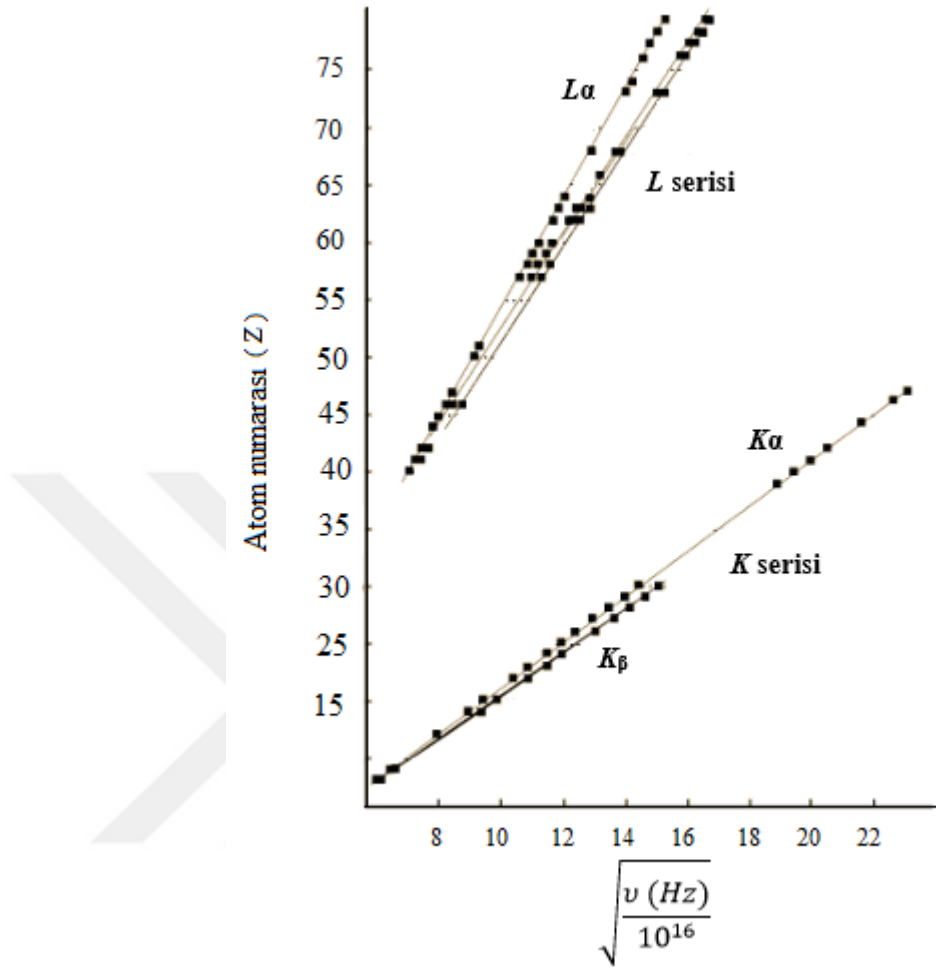
2.17. Moseley Kanunu

Moseley (1913) alüminyumdan altına kadar tüm elementlerin çizgisel spektrumunu tümünün dikkate değer bir biçimde birbirlerine benzer olduğunu belirledi. Çoğu durumlarda spektrum, K ve L serileri olmak üzere iki çizgi grubundan ibaretti. Belirli bir element için L çizgileri K çizgilerinden daha düşük frekansta oluşmakta daha ağır elementler için diğer seriler daha düşük frekanslarda görülmekteydi. Moseley her seri çizgisinin ν frekansının hedef elementin Z atom numarası ile değiştiğini buldu ve Z 'ye karşı ν grafiğini çizerek,

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k(Z - \sigma) \quad (2.1)$$

ifadesini elde etti.

Burada ν frekans (Hz), c ışık hızı (m/s), λ dalgaboyu (m), k seri sabiti ve σ perdeleme sabitidir. (2.1) denklemini doğru bir denklemdir ve tüm X-ışını serileri için geçerlidir. Bu denkleme Moseley Kanunu denir. Bu kanuna göre bazı spektral çizgiler için atom numarası ile frekans arasındaki ilişki Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. *K* ve *L* serileri için Moseley diyagramı

Bir X-ışını tüpünde ışınım yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilen bir hedeften yayınlanır. Moseley hedef atomlar yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde iç elektronların koparıldığını ileri sürdü. X-ışınları atomun iç elektron düzeylerinden birinde bu şekilde oluşturulan bir boşluk daha üst düzeydeki az sıkı bağlı bir elektron tarafından doldurulurken yayınlanırlar. Fakat boşluğun oluştuğu düzeyde veya daha alt düzeylerde bulunan elektronlar, boşluğu doldurmak için harekete geçen elektron ile çekirdek arasındaki çekim kuvvetinin küçülmesine neden olurlar. Çekirdeğin bir yörünge elektronuna uyguladığı çekimi, bu elektron ile çekirdek arasında kalan diğer elektronlar nedeniyle azaltan bu etkiye perdeleme denir. Perdeleme nedeniyle çekirdek kendi yükünden beklenen etkiyi göstermez ve sanki yükü bir miktar azalmış gibi davranır, bu yük ($Z^* = Z - \sigma$) etkin yük olarak adlandırılır.

Moseley, Bohr teorisinden hareketle tüm elementler için çizgi ışımaya frekansının karekökünün merkezi etkin yükün bir başka deyişle atom numarasının lineer fonksiyonu olduğunu göstermiş oldu. Buna göre doğrusal değişim eğrisinden yararlanarak çizgi spektrumunun frekansını ölçmek suretiyle ilgili elementin atom numarasını belirlemek mümkündür. Moseley kanunu elementlerin türlerini tayin etmede kullanılan nitel (kalitatif) analizlerin temelini oluşturur.

2.18. Radyoizotop X-ışını Kaynakları

X-ışını analizi için sık kullanılan yalnızca birkaç radyoizotop kaynağı vardır, bunlar önemli özellikleri ile Çizelge 2.5’de listelenmiştir (Van Grieken and Markowicz 2002).

Çizelge 2.5. XRF, XRA ve XRS analizi ve X-ışını analizlerinde kütle yoğunluğu (ρ), birim alan başına kütle (ρt) ve kalınlık (t) tespiti için radyoizotop kaynakların özellikleri

Radyoizotop	Yarıömür (yıl)	X-ışını ya γ -ışını enerjisi (keV)	Parçalanma başına yayılan foton	Analitik tekniği
^{55}Fe	2,7	Mn K x-ışınları (5,9, 6,5)	0,28	XRF
^{238}Pu	88	U L x-ışınları (13-30)	0,13	XRF
^{244}Cm	17,8	Pu L x-ışınları (14-21)	0,08	XRF
^{109}Cd	1,3	Ag K x-ışınları (22, 25) γ - ışını (88)	1,02 0,04	XRF
^{125}I	0,16	Te K x-ışınları (27, 32) γ - ışını 35'te	1,38 0,07	XRF
^{241}Am	433	γ -ışınları 59,5'te	0,36	XRF, XRA, XRS
^{153}Gd	0,66	Eu K x-ışınları (41, 48) γ -ışınları 97 ve 103'te	1,10 0,30 ve 0,20	XRF
^{57}Co	0,74	γ -ışınları 122 ve 136'da	0,86 ve 0,11	XRF, XRA, XRS
^{133}Ba	10,8	γ -ışınları 81, 276, 303 ve 356'da	0,34, 0,07 0,18 ve 0,62	ρt
^{244}Cs	30,2	γ -ışınları 662'de	0,85	ρt

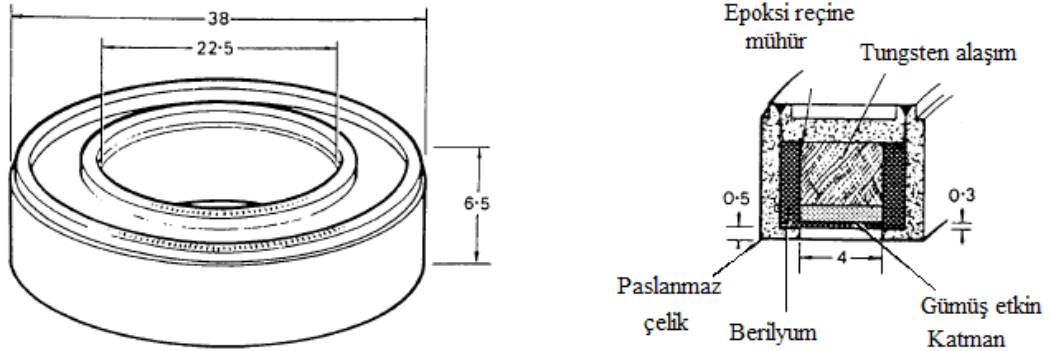
Radyoizotopların etkinliği, radyoaktif atomların parçalanma oranıyla belirlenir. SI biriminde, bir becquerel (Bq) saniyede bir parçalanma yapan çekirdeğin aktivitesi olarak tanımlanır. Özel birim sisteminde becquerel'in yerini Curie (Ci) alır ve $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$ 'dir.

Bir radyoizotopta, parçalanma başına yayılan bir X - ışını ya da γ - ışını sayısı Çizelge 2.5'de verilmiştir. Böylece radyoizotop kaynağının temel parametresi, saniyede yayılan

X-ışını ya da γ -ışınlarının sayısı ile hesaplanabilir. Radyoizotop yayınlama oranı doğal bozunma kanuna göre zamanla azalır. N_0 'dan N 'ye kadar bozulan radyoizotop atomların sayısı, bir t süre geçtikten sonra aşağıdaki denklemlerle verilir,

$$N = N_0 e^{-0,693t/T_{1/2}}$$

Burada, $T_{1/2}$ radyoizotopun yarı ömrüdür. Kaynak, bir yarı ömür süresinden sonra kendi orijinal yayınlama oranının yarısına bozunur. Radyoizotop kaynağı genelde bir ya da iki yarı ömür sonra değiştirilir. Radyoizotop X-ışını kaynaklarının fiziksel boyutları küçüktür. Dairesel ve silindirik ^{109}Cd kaynakları Şekil 2.8'te verilmiştir. "Pellet" olarak adlandırılan 8-mm çaplı ve 5-mm kalınlığı olan silindirik kaynaklar, taşınabilir analizörlerde kullanılır (Van Grieken and Markowicz 2002).



Şekil 2.8. Disk ve halka şeklindeki Cd^{109} γ -ışını kaynağı.

*Boyutlar milimetredir

Analiz için kullanılan radyoizotop X-ışını ve γ -ışını tekniklerinin kullanım alanları X-ışını tüpü tekniklerine göre daha geniştir. Neredeyse tüm X-ışını tüpü sistemler, yüksek enerji çözünürlüklü dalgaboyu dağılımlı ya da enerji ayırmalı cihazlara dayanmaktadır. Bu yüksek çözme yeteneği ile belirli bir uygulama için bir teknik oluşturmaya daha az ihtiyaç duyulmaktadır. Radyoizotop X-ışını sistemler, özellikle sintilasyon sayacı veya orantılı dedektörleri içeren sistemlerde özel uygulamalarda dikkatli bir şekilde karşılaştırılmaktadır. Bu dezavantaj, sanayide çok önemli olan mekanik dayanıklılık, basitlik ve taşınabilirlik gibi nitelikler tarafından telafi edilir. Farklı elementlerin analizi

için radyoizotop kaynakların seçilmesi birçok faktöre bağlıdır. Bunlardan radyoizotop X-ışını veya γ -ışınların enerjisi, elementin uyarılması için yeterli olup olmadığı, numune tarafından saçılan X-ışınlarının enerjileri ve dedektörün enerji çözünürlüğüdür.

2.19. Radyoizotopla Uyarma

X-ışını tüpleri uyarma için çok tercih edilen kaynaklar olmalarına rağmen, güç kaynağıyla birlikte kullanıldıkları için büyük olup aynı zamanda da çok fazla güç tüketirler. Diğer taraftan radyoizotop kaynaklar, son derecede küçük olup elektrik gücüne ihtiyaçları yoktur. Sonuçta, bir çok uygulamada radyoizotoplar uyarma kaynağı olarak tercih edilir. En belirgin taşınabilir Floresans analizörlerdir. Birçok rutin kontrol işlemi uygulamaları olan basit analitik çalışmalarda gelişmiş bir alet'e ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu durumlarda radyoizotop uyarıcı seçilmesine önderlik eden koşullar şunlardır: (Jenkins *et al.* 1995)

1. Büyüklüğü, ağırlığı ve güç tüketiminin minimum olması son derecede önemlidir.
2. Analitik problem basittir ve elementlerin sınırlı bir sayısını kapsar.
3. Yüksek duyarlılık ve dedeksiyon limitine gerek yoktur.
4. Dalgaboyu ayırmalı spektrometrede rezolüsyona ihtiyaç duyulmadığı için, NaI(TL) ya Si (Li) gibi sayaçların yüksek dedeksiyon verimliliği kullanılabilir.
5. Sistem basitliği, sağlamlığı, güvenilirliği ve uzun süreli dengesi önemlidir.

Radyoizotopların şiddet verimi düşük olması ve uyarma spektrumunun seçiminin esnek olmaması nedeniyle X-ışını tüpleri karmaşık ve analitik problemlerde daha çok tercih edilir.

2.19.1. Kaynak etkinliği

Etkinlik açısından kaynağın şiddeti Curie birimi ile ölçülür ki 1 Curie bir saniyede 3×10^7 dönüşümdür. Bir dönüşüm bir tek radyoaktif çekirdeğin kız çekirdeklerine

bozunmasıdır. Ortak çalışmalar için kaynak etkinliği 0,5 -100 mCi (mili Curie) aralığında yer alır.

2.20. Mikroskopik X-ışını Floresans Analizi İçin Sinkrotron Radyasyon

X-ışını Floresans (XRF) spektrometresi, element analizi için ilk ticari enstrümental tekniklerden biri olarak önemli bir yere sahiptir (Van Grieken and Markowrez 2002). Bu, çoğu zaman önemli bir sınırlama ile karşı karşıya geliyor ki bu küçük veya heterojen numunelerin analizi için bir mikrobeam yöntemi olarak ışın boyutunu sınırlamasının imkansız olmasıdır. Nokta analizler veya heterojen numunelerin incelemesindeki ilk çalışmalar X-ışını tüpleri ile birlikte kullanılan çok ince deliklerin kullanımına dayanmaktadır. Ancak ortaya çıkan verim çoğu pratik uygulamalar için çok düşüktür. X-ışınlarının kırılma indisi bire yakın ve soğurma katsayısı büyük olduğu için, odaklanması imkansızdır (Jenkins *et al.* 1995).

Bu gelişim analiz edilen madde ile birincil X-ışını etkileşme hacminin sınırlanmasına dayalı XRF'de iki yeni metoda yol açmıştır. Toplam yansıma XRF (TXRF) (Total reflection XRF), toplam yansıma açısı altında paralel bir X-ışını ile düz bir numune irradyasyonu ile X-ışını yüzey altında bir kaç on nanometre penetrasyonu ile çok hassas yüzey analizi sağlamaktadır. İkincisi sınırlı çarpan ışın tekniği, daha büyük bir numunenin yüzeyinde mikroskopik küçük bir alanda lokalize uyarma ve analize dayalı mikro-XRF (μ -XRF) analizidir. Bu heterojen malzemelerin majör, minör ve eser elementlerin dağılımı hakkında bilgi sağlar. μ -XRF halen laboratuvar X-ışını kaynakları ile kullanılır ama sinkrotron ışınımı (SR) kaynağından yayılan X-ışını ile uygulandığında çok daha güçlü olur (Janssens *et al.* 2000). SR kaynakları yüksek şiddet ve yön belirleme yeteneğine sahip olduklarından dolayı mikroskopik sınırlanmış X-ışını üretimi için idealdir (Tsuji 2004).

Sinkrotron radyasyonu, yüksek enerjili elektronların düzgün bir manyetik alanda dairesel bir yörünge üzerinde hareket etmesinden elde edilir. Bu radyasyon kızılötesinden görünür bölgeye, ultraviyole ve yumuşak X-ışınından sert X-ışınına kadar

değişen sürekli spektruma sahiptir (Spencer and Winick 1982; Krinsky *et al.* 1983; Watanabe and Isoyama 1995; Thompson and Vaughan 2001).

2.21. X-Işınlarının Kullanım Alanları

X-ışınları keşfedilmesinden bugüne kadar çok kısa dalga boyları ve yüksek enerjileri ile günlük hayat içinde çok önemli ve yaygın kullanım alanları bulmuştur. Bunlardan en önemli birkaçını şöyle sıralayabiliriz: (i) X-ışınları, tıpta teşhis ve tedavi aracı olarak büyük öneme sahiptir. Radyoskopi ve radyografi için genellikle 500 - 200 kV luk hızlandırıcı gerilimlerle çalışan X-ışınları tüpünden elde edilen kısa dalgaboylu ışıklardan yararlanır. Günümüzde, çeşitli tanecik hızlandırıcıları yardımı ile hızlandırılan çok yüksek enerjili elektronların frenlenmeleri sonucu çok daha kısa dalgaboylu X-ışınlarının elde edilmeleri mümkün olmakta ve bunlar kanser tedavisi ile bazı operasyonlarda kullanılmaktadır. (ii) X-ışınları; maddenin yapısı örneğin kristal düzeni, karmaşık organik maddelerin molekül yapılarının aydınlatılmasında günümüzde sık başvurulan bir araştırma aracıdır. (iii) Teknikte, malzeme kontrolünde bir örneğin içinde yabancı bir madde, hava boşluğu ya da bir yapım hatası bulunup bulunmadığını anlamak için X-ışınları radyografisinden yararlanır. (iv) Kimyada bir örnek içinde bulunan eser miktardaki yabancı maddenin analizi, fizikte yeni elementlerin keşfedilmesi ve özelliklerinin incelenmesinde araştırma aracı olarak X-ışınlarının önemi büyüktür.

Günümüzde nükleer görüntüleme, tıpta ve endüstride çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Endüstrideki kullanım alanları tıp alanındaki kadar geniş ve çeşitli olmasa da özellikle reaktör çalışmalarında ve tahribatsız muayene olarak bilinen cisimlerin içsel kesit görüntülerinin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

2.21.1. X-ışınlarının tıpta kullanılması

Tıp alanında 1895'te X-ışınlarının keşfi ile başlayan radyografi, gelişerek günümüze kadar gelmiş ve değişik yöntemlerle bilgisayarlı tomografi (CT) adını almıştır. Klasik

radıyografıde, X-ışınların değişik ortamlarda farklı soğurulma özelliğinden yararlanılır. X-ışını doku içinden geçerken ortamın fiziksel yoğunlukları, atomik yapıları, X-ışını enerjisi ve kat ettiği yola bağlı olarak soğurulur ve saçılmaya uğrar.

Vücu du geçen X-ışınları, X-ışınlarına duyarlı bir film üzerine düşürülmeleri halinde bir görüntü oluştururlar. Film zerine düşen şiddet değerleri, farklı soğurma katsayısına sahip bölgelerden geçerek geldiği için değişik tonda görüntü oluştururlar. Fakat klasik radyografının en büyük dezavantajı, birbirlerine çok yakın kütle soğurma katsayılarına sahip iki bölgenin hemen hemen aynı kontrastı vermesi veya birbirinden çok farklı kütle soğurma katsayılarına sahip iki bölgeden büyük katsayıya sahip olanın diğerini gölgelemesi sonucunda iki bölgenin birbirinden ayırt edilememesinin söz konusu olmasıdır. Bu yüzden filme dayalı radyografının sakıncalarını gidermek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda 1970’li yıllarda bilgisayarlı radyografi geliştirilmiştir.

2.21.2. X-ışınlarının sanayide kullanılması

Sanayide X-ışınları metal parçaların özellikle de dökümlerin ve kaynaklanmış parçaların sağlamlığının denetlenmesinde kullanılır. Çok sayıda parçadan oluşan malzemelerin, örneğin elektrikli aletlerin montajının doğru yapılıp yapılmadığı da X-ışınlarıyla incelenebilir. Polis ve gümrük memurları yolcu valizlerinde yasadışı bir maddenin bulunup bulunmadığını anlamak için X-ışınlarından yararlanılır. X ışınları bugün kullanılmakta olan pigmentlere, eski ressamların kullanmış oldukları pigmentlere oranla daha kolay işler. X-ışınlarının bu özelliğinden yararlanan sanat uzmanları eski bir ressama ait olduğu iddia edilen bir yapıtın sahte olup olmadığını, üzerinde herhangi bir değişikliğin yapılıp yapılmadığını saptayabilirler. izelgelerin alt katmanlarının X-ışınlarıyla incelenmesiyle, ünlü ressamların yapıtlarını nasıl ortaya çıkardıklarına ilişkin pek çok şey öğrenilmiştir.

X-ışınlarının farklı maddelerde farklı renklere flüorışıma oluşturma özelliğinden, gerçek değerli taşları yapaylarından ayırt etmekte de yararlanılır.

2.21.3. Bilimsel araştırmalarda X-ışınları

X-ışınları canlı hücrelerdeki genetik maddelerin değişim hızını artırmak için kullanılabilir. Böylece bilim adamları yeni canlı türleri yaratmak ve belirli genlerin kalıtım modelini incelemek için X-ışınlarından yararlanabilirler. X-ışını kristalografisi, maddelerin kristal ve moleköl yapısını incelemekte kullanılan bir yöntemdir. Görünür ışıktan farklı olarak X-ışınları, içinden geçtikleri mercek, prizma ve aynalarda önemli bir doğrultu değişikliğine uğramaz. Ama öte yandan kristallerdeki atomlar düzenli bir yerleşim içindedir ve X-ışınlarını kırılmaya uğratabilecek kadar birbirlerine yakındır, bu yüzden de belirli bir kırınım deseni oluşturur. Çözömlenecek kristal üzerine X-ışını demeti düşürölür ve ortaya çıkan kırınım deseninin filmi çekilir.

Bu desendeki beneklerin konumları çözömlenerek kristalin atom yapısı konusunda bilgi edinilir. X-ışını kırınımına dayalı inceleme yöntemleri, biyoloji açısından önemli moleköllere ilişkin bilgilerimizin artmasında yaşamsal bir rol oynamıştır. Örneğin, DNA olarak anılan deoksiribonökleik asidin X-ışını kırınımıyla incelenmesi, DNA moleköllerinin ikili sarmal yapısının belirlenebilmesine yardımcı olmuş ve böylece bilim adamları genetik şifreyi ve bunun kalıtım sürecindeki rolünü öğrenebilmişlerdir. X-ışını kırınımı yöntemi metallerin, kayaçların, minerallerin incelenmesinde ve cevher çökellerinin yerlerinin saptanmasında da uygulanır. X-ışınları, tarayıcı elektron mikroskoplarında da kullanılır.

2.21.4. X-ışını astronomisi

X-ışını astronomisi, dış uzaydaki X-ışını kaynaklarının incelenmesini konu alan bir bilim dalıdır. X-ışınları dünya atmosferinde soğurulduğundan yeryüzündeki aletlerle kolayca toplanıp gözlemlenemez. Bu nedenle X-ışını teleskopları ve algılayıcıları roketlerle, balonlarla çok yükseklere çıkartılır ya da bir uydulla dünya yörüngesine oturtulur. X-ışını astronomisiyle aralarında yıldızların, süpernova kalıntılarının ve kuasarların da bulunduğu binlerce X-ışını kaynağı ortaya çıkartılmıştır. Kuğu X-1 adı verilen güçlü ve önemli bir X-ışını kaynağının görünmeyen yoldaşıyla birlikte ortak bir

kütle çekimi merkezi çevresinde dolanan görünür bir yıldız olduğu sanılmaktadır. Yoldaşının görünür yıldızdan madde çeken bir kara delik olduğu ileri sürülmüştür. Bu varsayıma göre yıldızdan çekilen madde kara delikte yok oldukça, kara delik X-ışınları salmakta ve astronomlar da bu ışınları gözlemlemektedir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. EDXRF Sistemi

3.1.1. X-Işını dedektörleri

Wilhelm Röntgen Conrad tarafından X-ışınlarının keşfi, tüpten uzakta olan malzemelerde Floresans gözlemine dayanmaktadır. Sonra fotoğraf plakası ve gazla dolurulmuş iyonizasyon odalarının (elektrometreler) çok geçmeden X-ışınlarına duyarlı oldukları görülmüştür. Bu ilkelerle X-ışını dedeksiyon temeli neredeyse 100 yıl önceden başlamıştır. Fotoğraf plakaları ile X-ışınları ve γ - ışınlarının ilk gözlemlemesinden sonra gaz dolu sayaçların (Segre 1980) gelişmesi ışınların ani dedeksiyonuna yol açtı. Bu sayaçlar X-ışın foton enerji ölçme imkanını sağladı (Beckhoff *et al.* 2006).

Orantılı sayaçlar neredeyse 100 yıldır kullanılmakta olmasına rağmen hala güçlü avantajlar sunmakta olan değerli dedektörlerdir. Bu avantajlardan birincisi ucuz olması ve iç gaz-amplifikasyonu yüksek yük verimi için kullanımı kolay olmasıdır. Özellikle bu dedektörler elektronik girişimlere duyarsızdır ve buna göre sert ortamlar için uygundur. Ayrıca gaz dedektörler büyük alanlar tespiti için iyi bir seçimdir. Hala kolay üretilmesine rağmen daha karmaşıktır. Çok telli veya çok şeritli anot tasarımları aynı zamanda geniş alanlarda uzaysal ve enerji rezolüsyonuna izin verir. Gaz dedektörlerin ana dezavantajı düşük yoğunlukta olması ve bunun sonucu olarak X-ışınlarını algılamada düşük bir verime sahip olmasıdır.

Yüksek enerjili fotonlar için çok daha yüksek algılama verimliliği olan bir alternatif, sintilasyon dedektördür. İlk iyonize radyasyonun gözlemleri, karanlık odalarda Floresans ekranlara bakarak yapılmış iken, en modern sintilasyon dedektörlerde Floresans ışığı tespiti için fotoçığaltıcı (photo multiplier), fotodiyotlar veya CCD bağlanmış bir sintilatör malzeme kullanılır. Bu dedektörlerin faydası ağır elementlerin sintilatör kristallerini kullanarak sert X-ışınları için çok küçük ve etkili hale getirilebilir

olmasıdır. Sintilatör ile ilgili olarak, bu dedektörlerin hızı artırılabilir. Sintilatör malzemelerin geniş alanları çok sayıda ışık dedektörlerine bağlandığı zaman, tıbbi uygulamalarda kullanmak için yüksek görüntüleme etkinliğine sahip bir dedektör elde edilir. Sintilatör dedektörlerin dezavantajı onların düşük rezolüsyonudur.

Bu nedenle yüksek yoğunluklu bir malzeme ile iyonlaşma odası ilkesini gerçekleştirmek için bir araştırma oluşturulmuştur. Sonuçta, kısa bir süre sonra yüksek saflıkta germanyum (HPGe) ve silisyum (Si) elde edilerek ilk Ge(Li) ve Si(Li) dedektörleri 1960'ların başında üretildi. Bu dedektörler gaz dedektörü ve sintilasyon dedektörlerine göre daha yüksek bir rezolüsyon sundu. Nedeni, gazlarda birincil bir temel yük oluşturmak için yaklaşık 20 eV'tan 30 eV'a kadar ortalama enerji gerekirken yarı iletkenler için bunun sadece bir kaç eV olmasıdır. Böylece, on kat daha yüksek birincil yük taşıyıcıları, istatistiksel dalgalamaları 3 faktörü ile azaltarak üretilmektedir. Ayrıca, yüksek yük oluşumu düşük gürültü ile doğrudan ölçüme izin verir.

Düzlemsel Si(Li) ve Ge(Li) dedektörleri iyonlaşma odasına benzer yarı iletkenlerdir. Prensip olarak uygun bir katı hal sayacında çığ diyot da mevcuttur. Çığ işlemi yüksek gürültü nedeniyle bu yüksek çözünürlüklü uygulamalar için kullanılmaz. Çok telli odalara benzer bir katıhal analogu arayışı, silikon sürüklenmiş dedektörü (SDD) gibi çok yönlü cihazın üretimi ile sonuçlandı. Aslında yüksek enerjili parçacıkları algılamak için tanıtılan uzaysal çözünürlüklü dedektörler, umut verici bir yeni X-ışını dedektörü oldu.

Düzlemsel Si(Li) ve Ge(Li) dedektörlerin ana dezavantajlarından biri, soğutma için sıvı nitrojen ihtiyacıdır. Vakum ile izole edilmiş kriyostatlar bu algılama sistemlerini büyüterek kullanımın zorlaştırır. Soğutmanın nedeni oldukça yüksek bir okuma kapasitans ile birlikte oda sıcaklığında yüksek akım sızmasıdır. Çünkü bu dedektörler alanla orantılı kapasiteli bir plaka kondansatörden oluşmaktadırlar. Yüksek kapasitans sonucu seri gürültünün yüksek katkısıdır ki bu da uzun "shaping time" gerektirir. SDD'de yük büyük bir alandan küçük kapasitansı olan okuma düğmesine sürüklenir. Böylece seri gürültü azalır ve daha kısa "shaping time" kullanılabilir. Bu iki avantaj

sunar: birincisi hızlı sayma etkinleşmesi ve aynı zamanda, büyük ölçüde soğutma ihtiyacını azaltarak daha yüksek akım sızıntısıdır. Halen oda sıcaklığında SDD için 180 eV mertebesinde bir enerji rezolüsyonu (Glasser and Conrad 1993) ve ilk sıvı nitrojenle soğutulan sistemlere kıyasla “shaping time” 250 ns elde edilir.

3.1.2. X-ışını dedektörlerinin temel özellikleri

X-ışını dedektörü bir X-ışını fotonu tarafından dedektör malzemesi içinde bırakılan enerjiyi elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılır. Uygun bir elektronik zincir vasıtasıyla bu elektrik sinyalin okuma işlemi, foton tarafından bırakılmış enerji ve olayın tahmini varış zamanını ölçmek için kullanılır (Beckhoff *et al.* 2006).

3.1.3. En yaygın olarak kullanılan X-ışını dedektörlerinin sınıflandırılması

X-ışını Floresans tekniklerde gaz sayaçları, sintilasyon dedektörler ve azot soğutmalı veya Peltier soğutmalı yarı iletken dedektörler kullanılabilir.

3.1.3.a. Gaz sayaçları

Gaz sayaçları orta enerji rezolüsyonu, oda sıcaklığında çalışma, büyük algılama alanları ve yüksek sayma oranları yeteneği ile karakterize edilir. Bir gaz sayacı içine elektrik alanı uygulanmış bir gaz hacmi içerir. Genellikle, silindirik gaz konteyner dış yüzeyi bir elektrot (Katot) ve silindir eksenine boyunca olan bir tel diğer bir elektrot (anot) olarak kullanılır. Gazda çoğu fotoelektrik etkisi ile X-ışını radyasyon altında üretilen elektronlar, iki elektrot arasında uygulanan uygun bir voltaj farkı ile anota giderken hızlandırılır (bir gaz dedektörü düzeni), böylece gaz atomları ile çarpışarak iyonizasyon meydana gelir. Bu nedenle elde edilen sinyal genliği gelen foton enerjisi ile (ve voltajla) orantılıdır. En sık kullanılan gazlar yüksek saflıkta olan argon, ksenon, neon ve kriptonudur (Beckhoff *et al.* 2006).

3.1.3.b. Yarı iletken dedektörler

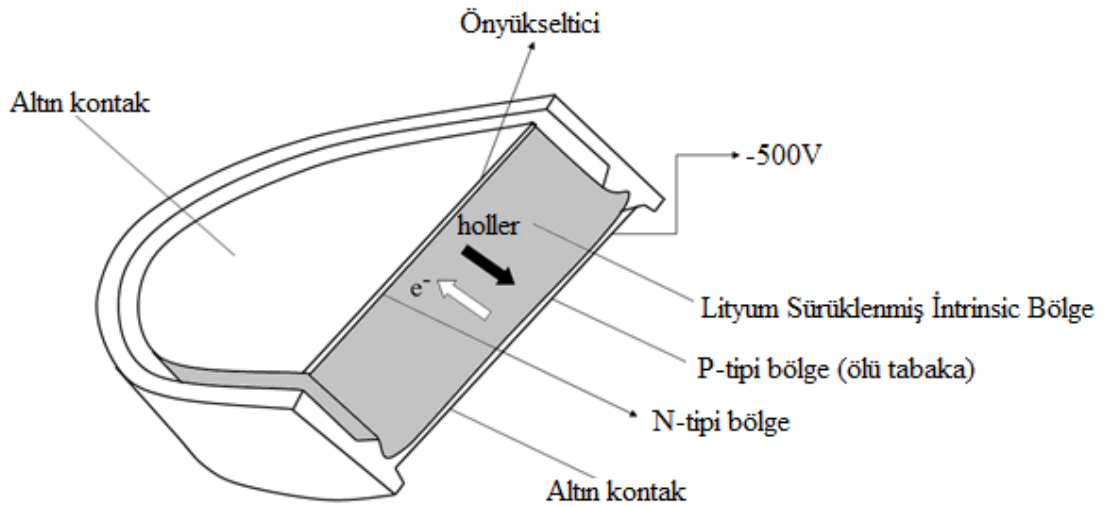
Yarı iletken dedektörlerde, elektron boşluk çiftleri dedektör materyali içinde fotonun doğrudan etkileşimi ile oluşturulur, bu gaz sayacında meydana gelen birincil elektron-iyon çiftlere benzer. Aksine, çıkış sinyali herhangi bir çarpma işlemi yapmadan birincil yüklerin toplanması ile elde edilir. Gaz dedektörüne göre, yarı iletken dedektörler yüksek atom numarası (Z) ve yoğunluğa sahipler. Ayrıca, bir yarı iletken malzeme içinde yük taşıyıcı çifti oluşturmak için gereken ortalama enerji bir kaç elektron-volttur (Si için 3.62 eV ve Ge için 2.96 eV), bu miktar gazlar için yaklaşık 30 eV ve sintilatör fotodedektör sistemi için en iyi 25 eV olabilir. Bu enerji/yük dönüştürme faktörlerine göre, verilen bir enerji için oluşturulmuş yük taşıyıcıların sayısı yarıiletken dedektörlerde gaz dedektörlerine göre daha yüksektir ve bu elde edilmiş X-ışını spektrum piklerinde çok küçük istatistiksel genişlemeye yol açar. Bu nedenle, günümüzde yarıiletken dedektörler X-ışını spektroskopide, özellikle enerji rezolüsyonu çok önemli olduğu zaman en çok tercih edilen dedektörlerdir (Beckhoff *et al.* 2006).

1. Si (Li) yarı iletken dedektörlerinin çalışma prensibi

Karakteristik X-ışınları, hem genel olarak düşük enerji bölgesinde yer almakta, hem de enerjileri birbirine yakındır. Buna göre, bu enerji bölgesinde ayırma gücü ve dedektör verimi çok iyi olan yarı iletken dedektörler tercih edilir. X-ışını şiddet ölçümlerinde en önemli gelişmelerden biri yüksek rezolüsyona sahip Si(Li), Ge(Li), HPGe gibi yarı iletken katıhal dedektörlerinin yapılmasıdır. Silisyum ve Germanyum yarı-iletken sayaçlar, yaklaşık olarak bir santimetre çapında 3-5mm kalınlığında p-i-n tipi bir diyottan ibarettir. P-tipi (pozitif bölge) bir tek kristalin bir yüzü uygun katkı atomları katmak suretiyle n-tipi (negatif bölge) bir bölge oluşturulur. Bu sayaçlarda akseptör kirliliklerinden dolayı gürültü seviyesi herhangi bir fotondan gelen pulsları maskeler. Bu kararlı-hal akımlarını kabul edilebilir bir seviyeye azaltmak veya elektriksel özdirenci artırmak için kristal içerisinde serbest yük taşıyıcılarından boş bir intrinsic (i-tipi) bölge oluşturulmalıdır. Bu Germanyum maddesi içerisine Lityum iyonlarının sürüklenmesi ile yapılır. Li kristal yapı içerisine bir donör kirliliği olarak katılır ve i-tipi

bölgede meydana gelen akseptör kirliliklerini telafi eder. Bu sayaçlara germanyum sürüklenmiş sayaçlar veya Ge(Li) sayaçlar denir. Bu sayaç şematik olarak şekil 3.1’de verilmiştir. n-tipi tabaka bir elektriksel kontak görevi yapmaktadır. Sayaç yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif değildir. Sayma işlemine katkıda bulunmayan bu tabaka ölü tabaka olarak adlandırılır. Ge(Li) sayaçlar 1cm^3 ’ünde yaklaşık olarak 10^{12} kirlilik bulunan maddelerden yapılıdır. Ancak bu maddeler yüksek saflıkta (high-purity) sayaç yapmak için yeterli değildir. Yüksek saflıkta sayaç yapmak için donör ve akseptör sayısı arasındaki fark 10^9 cm^{-3} mertebesindeydir.

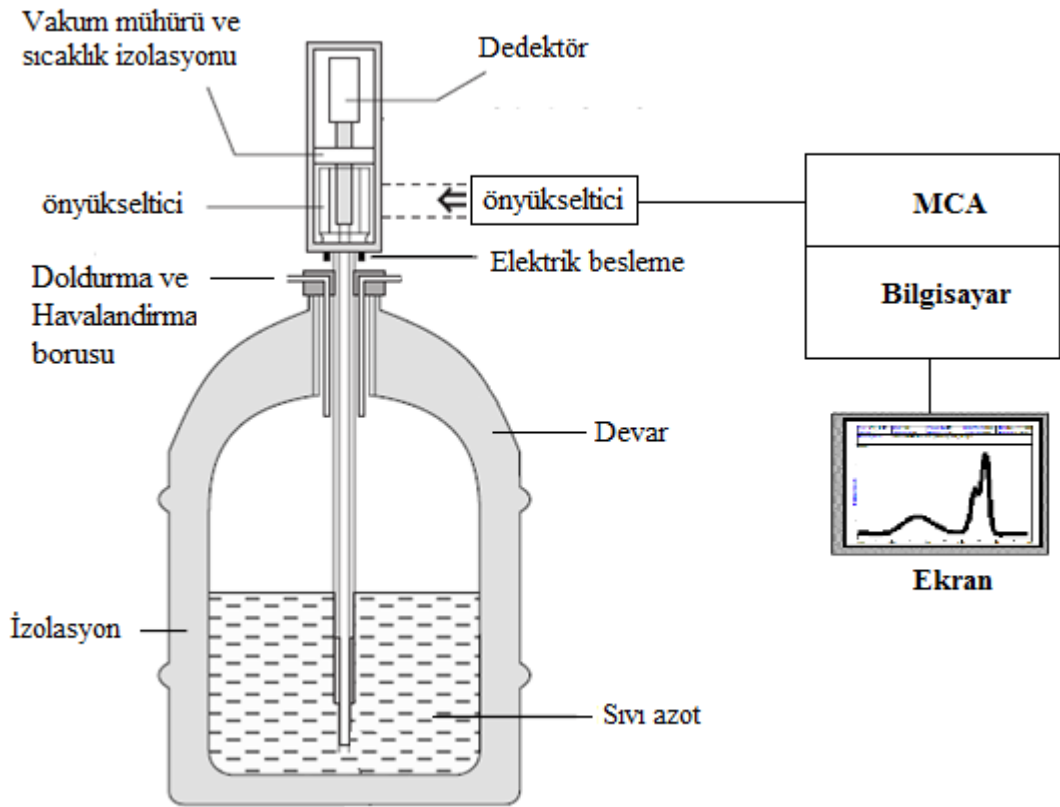
Lityum mobilitesi ve elektronik gürültüyü azaltmak için sayaç sıvı azot kaynama sıcaklığında (77°K veya -196°C) tutulur. Dış ortamdan gelebilecek etkilerden dolayı, sayaç ince ($\sim 12,5\ \mu\text{m}$ kalınlıklı) berilyum pencereyle bir muhafaza içine alınmıştır. Yük taşıyıcıların hareketi 500-1000 voltluk bir gerilimle sağlanır. Sayaca gelen bir foton sayaç maddesi (Si veya Ge) ile etkileşerek belli sayıda elektron-hol çiftleri meydana getirir. 77K sıcaklıkta bir iyon çifti meydana getirmek için gerekli ortalama enerji Si için $3,76\ \text{eV}$ ve Ge için $2,96\ \text{eV}$ ’tur. Kapasitörde toplanan yük bir RC devresi ile potansiyel pulsuna dönüştürülür. Bu sayaçlarda yük toplanma zamanı fotonun etkileşme pozisyonuna ve uygulanan gerilime bağlı olup $\sim 25\text{-}50\ \text{ns}$ arasındadır.



Şelik 3.1. Yarı iletken dedektörü

3.2. Sayma Sistemi

Sayma sistemini oluşturan elemanlar genelde bir sayma sistemi, bir dedektör, ön yükseltici, yükseltici, analog sayısal dönüştürücü, puls yükseklik analizörü, osiloskop ve bir yüksek voltaj kaynağından ibarettir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Sayma sistemi

3. Yüksek voltaj kaynağı

Meydana gelen yükleri toplamak için dedektör üzerine bir yüksek voltaj uygulanmalıdır. Bir iyi çalışma voltajı genellikle üretici firma tarafından belirlenir ve küçük bir dedektör için birkaç yüz voltajdan büyük bir dedektör için 4000 V'un üstüne kadar değişebilir (Debertin and Helmer 1988).

4. Ön yükseltici

Bir modern yarıiletken dedektör ile bir yüke hassas ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü azaltmak için, genellikle bir alan-etkili transistör (FET) (Field Effect Transistor) olan ön yükselticinin girişi de azot kaynama sıcaklığında muhafaza edilir. Ön yükseltici çalışmasını iyileştirmek için FET'in sıcaklığı oda sıcaklığında olan dedektörün dış muhafazasından içeriye biraz ısı sızmasına izin verilerek dedektörden daha sıcak tutulabilir. Ön yükseltici dedektörden gelen yük pulsunu voltaj pulsuna dönüştürür. Bu yükselticiden çıkan pulsların genlikleri veya yükseklikleri dedektörde toplanan yük miktarı ile orantılı olmalıdır ve eğer fotonun tüm enerjisi dedektörde soğurulmuşsa fotonun enerjisiyle orantılı olmalıdır.

5. Yükseltici

Yükselticinin iki temel görevi vardır:

- Ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt edilme ve sayılma için uygun voltaj seviyelerine yükseltme
- Puls genliği, pulslar ve X-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi tamamen sağlayarak işlemi uygun bir forma sokmak.

Modern sistemlerde maksimum çıkış pulsunun genliği 2 V'tan 10 V'a kadar değişir. Çoğu amplifikatör hem bir unipolar çıkış (yani, sinyalin pik kısmı tamamen pozitif veya tamamen negatiftir) hem de bipolar çıkış (yani, sinyal hem pozitif hem de negatif bileşene sahiptir) ile donatılmıştır. En iyi sinyal-gürültü oranını (S/N) (Signal-to-Noise) elde etmek için, yükselticinin unipolar çıkışı seçilir. Kullanıcının bilerek seçmesi gereken başka bir yükseltici denetimi puls genişliğini belirleyen "shaping time" sabitidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezülasyon genellikle o zaman sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabileceği için daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Üstelik, daha uzun zaman sabitleri daha fazla rasgele toplanmaya da neden olur. Buna göre, eğer sistem 2.000 s'lik sayma hızlarında

çalıştırılabilecekse daha kısa zaman sabitleri kullanılabilir.

6. Analog dijital dönüştürücü (ADC) (Analog Digital Convertor)

Analog dijital dönüştürücünün amacı yükselticiden gelen analog pulsun genliğiyle ve dolayısıyla X-ışını fotonunun enerjisiyle orantılı bir tam sayıya dönüştürmektir. Böyle bir işleme de analogu sayısal dönüştürme işlemi denir. Sayılmış olan her bir puls yüksekliği kadar sayı analizörün hafızasında toplanır ve sonuçta bu bilgi bir enerji spektrumu olarak ekrana aktarılır.

7. Çok kanallı analizör

Çok kanallı analizör (MCA) (Multi Channel Analizer) sayısal hale getirilmiş pulsunu kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Gerçekte, her bir kanal depolamak için kullanılan bir kutudur ve X-ışını spektrumunda kesin olarak kalibre edilmiş sayısal enerji aralığı olan bir enerji aralığına düşen pulsları sayar. Kalibrasyon işlemi ölçüme başlamadan önce standart kaynaklarla yapılmalıdır.

3.3. Yarı İletken Dedektörlerin Avantajları ve Dezavantajları

Avantajlar:

1. İyi rezolüsyona sahiptirler: 6-8 keV enerjili fotonlar için yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) (Full Width at Half Maximum) 130 eV'a kadar düşmektedir. Dolayısıyla atom numaraları birbirine çok yakın elementlerin spektral çizgileri kolayca ayırtedilebilir.
2. Bu sayaçlarda enerji dönüşümü çok verimlidir. Si(Li) ve Ge(Li) için sırasıyla 3,8 ve 2,9 eV başına bir elektron-hole çifti meydana gelmektedir.
3. Saniye başına 10.000 sayıya kadar olan şiddetlerde puls-yükseklik kayması ve puls genişlemesi yoktur.

4. Katı halde olduklarına göre, yeterli kalınlıktaki katı hal sayaçlarının kullanıldıkları spektral bölgedeki verimleri çok fazla olmaktadır.
5. Sayaç hacminin küçük olmasından dolayı numunenin istenildiği kadar yakınında kullanılabilmesi mümkündür.

Dezavantajlar:

1. Li'nin yüksek mobilitesinin önemli bir gürültü seviyesine neden olması ve yüksek sıcaklıklarda dedektör karakteristiklerinin değişebileceğinden sıvı azot sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır.
2. Gürültü seviyesinin fazla olmasından dolayı dedektörün düşük atom numaralı elementlere uygulanabilirliği sınırlıdır.
3. Saniyede yaklaşık 20.000 sayımdan fazla şiddetler için dedektörün rezolüsyonu artan şiddetle hızla kötüleşir.
4. Dalgaboyu ayırmalı spektrometrelere göre küçük atom numaralı elementlerde rezolüsyonun kötü olur.
5. Düşük atom numaralı elementlerde dedektör çıplak olarak yandan pencereli olarak kullanılabilir. Ancak bu durumda kullanılan dedektör yüzey kirlenmesine karşı hassaslaşır.
6. İyi rezolüsyon için etkin alan küçük olmalıdır.

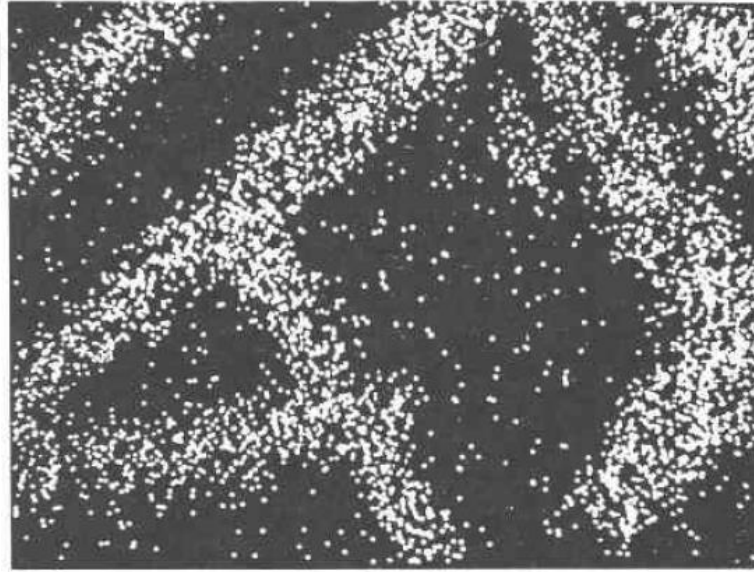
3.4. X-Işını Haritalama Çeşitleri

Bir kaç çeşit X-ışını haritalama tekniği vardır;

- 1) Nokta haritalama
- 2) ROI (Regions of Interest) haritalama
- 3) Tam spektrum haritalama (veya spektrum haritalama).

3.4.1. X-ışını nokta haritalama

X-ışını nokta haritalama, tek kanallı analizör (SCA) (Single Channel Analyser) çıkışını alarak onu normal raster tarama sırasında CRT (Cathode Ray Tube) ekranı parlaklığına modüle etmek için kullanmayı içeren iki boyutlu taramadır. Algılanan her X-ışını fotonu CRT üzerinde bir nokta olarak görünür. Yüksek konsantrasyona sahip bölgeler yüksek nokta yoğunluğuna sahip bölgeler ile karakterize edilir. Bu tekniğin eksikliği sadece nitel bir teknik olup nicel bilgiler vermez Background düzeltmesi yoktur ve yüksek konsantrasyonlarda yavaştır ve kötü kontrast duyarlılığını verir. Diğer X-ışını haritalama tekniklerinin büyük avantajlarına göre bu tür haritalama nadiren kullanılır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. “Ilmenite” kristalında titanyum için nokta haritalama (Jansen 1982)

3.4.2. ROI (Regions of Interest) haritalama

ROI haritalamada (ROIM) ilgili elementi görmek için elemental çizginin var olan bölgesinde birkaç kanal ya da bir enerji aralığı seçilir. ROI'ler tek kanallı analizörle birleşir ve farklı elementler için farklı renkler seçilir. X-ışını haritaları genellikle

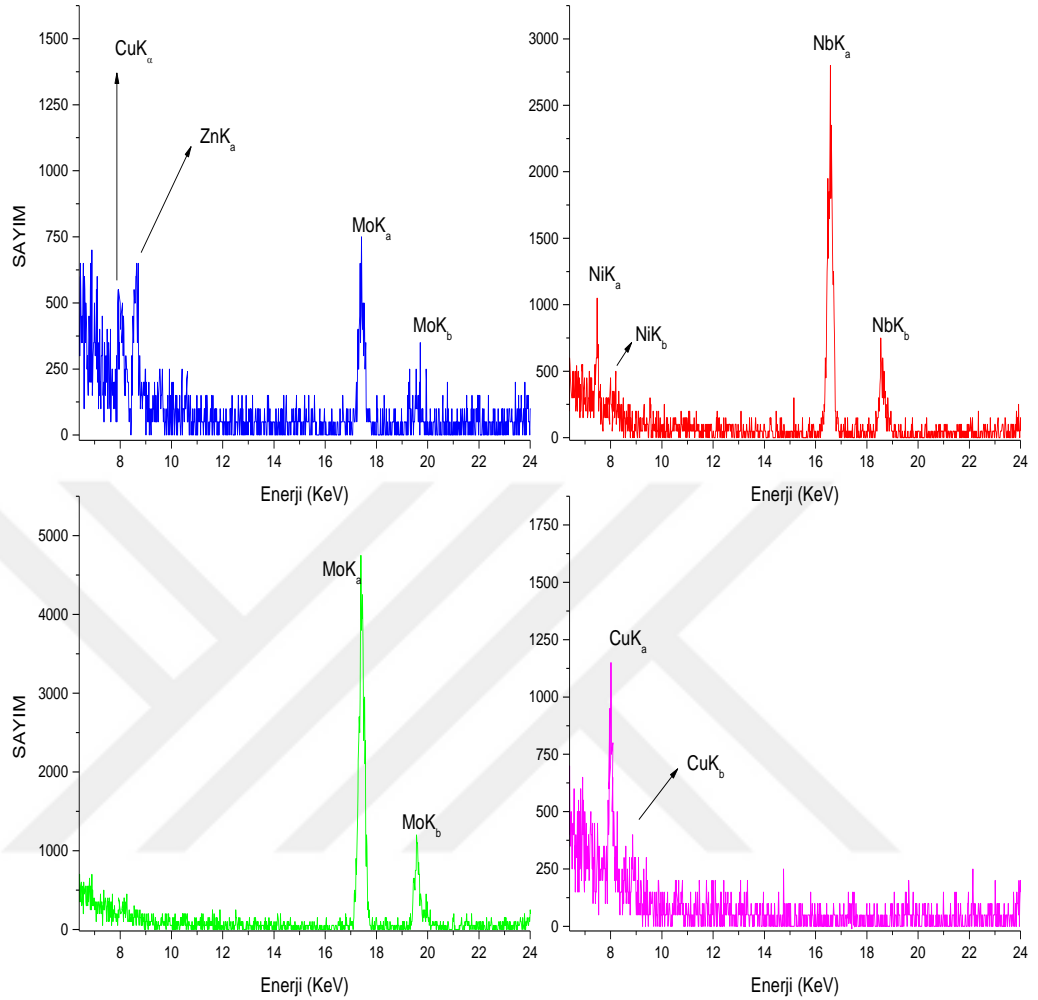
elementlerin ilgili piklerinden ham sayıları kullanarak toplanır. Bununla birlikte geleneksel ROI haritalama elemental dağılımı için tamamen doğru bir açıklama sağlamaz. Toplanmış pik sayıları kısmen malzemenin gerçek bileşimi ile ilgilidir ve aslında hiç ilgili olmayabilir. Çünkü ROIM haritalama kullanarak hatalar ve yanıltıcı sonuçlar oluşabilir.

3.4.3. Tam Spektrum Haritalar veya Spektrum Haritalama

Bilgisayar işleme hızları ve medya kapasitesi gelişmeleri, tam spektrum X-ışını haritalama (FSXRM) (Full- Spectrum X-Ray Mapping) elde etmeyi, enerji ayrımlı spektroskopisi (EDS) ya da dalga boyu ayırmalı spektroskopi (WDS) kullanarak malzemelerde element dağılımının belirlenmesi için çok popüler bir karakterizasyon aracı yapmıştır. Tam spektrum haritalama, bir görüntünün her bir pikseli için bir spektrum kaydeder. Spektrum haritalama verilerini elde etmek ve daha sonraki bir zamanda tüm bilgileri geri çağırarak için izin veren tam bir veri toplama paketi olarak tasarlanmıştır.

Bu form haritalama, kaydedilen verilerden, yeni haritalar (ROIM) oluşturma, çizgi taramaları veya çizgi profilleri oluşturmayı ve spektrumları, numuneyi yeniden taramadan veya yeniden veri toplamak zorunda kalmadan analiz etmeye izin verir. Tam spektrum X-ışını haritalama sayesinde, normal spektrum, offline olarak tüm görüntü alandan, seçilen matris bölgelerinden, çizgilerden ve bireysel noktalardan oluşturulabilir. Sonra tam kantitatif analiz, spektrum üzerinde standart EDS analiz yazılımı kullanılarak yapılabilir. Elemental şiddet haritaları kaydedilen verilerden yapılabilir ve yeni harita oluşturmak için element listeleri başlangıçta toplananlara ek olarak değiştirilebilir.

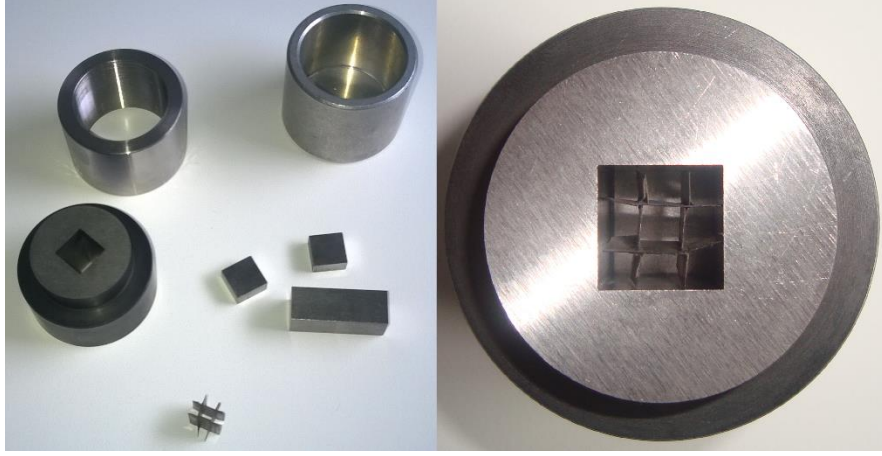
Bu çalışmada yaptığımız haritalamalar spektrum haritalama yöntemi ile yapılmıştır. Örneğin numune 1'den seçilen birkaç noktada elde edilen spektrum Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Numune birdeki birkaç noktada elde edilen spektrum

3.5. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada haritaları yapılacak numuneler toz halinde olan saf elementlerden (99,95%-99,99%) yapılmıştır. Numuneler karışmış elementlerle 13*13 mm² alanlı dikdörtgen şeklinde (Şekil 3.5) numune olacak şekilde 10 ton/cm² basınç altında SPEX Pmax marka hidrolik pres ile preslenmiştir. Bu işlem oldukça düz bir yüzeyin oluşmasını sağlamakta dolayısıyla düzgün olmayan yüzeye sahip numunelerden kaynaklanan hataları minimize etmektedir.



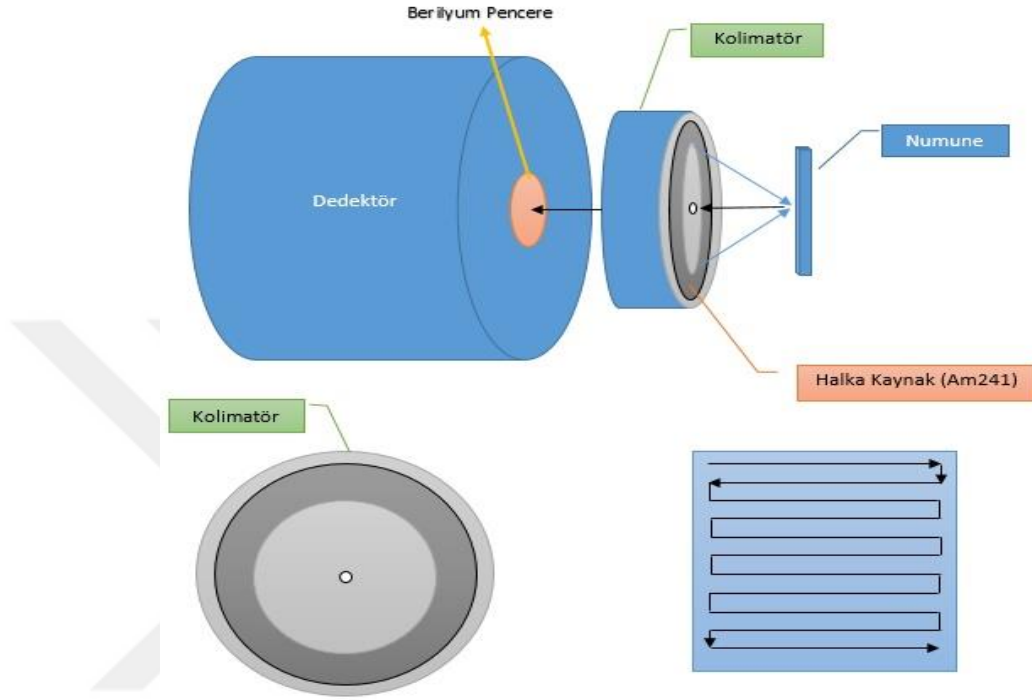
Şekil 3.5. Pellet takımı

Başka bir numune PbS (galen), ZnS (Sfalerit), FeS₂ (Pirit) ve Fe₃O₄ (Demir Oksit) bileşiklerini içeren bir taş numunesi seçilmiştir.

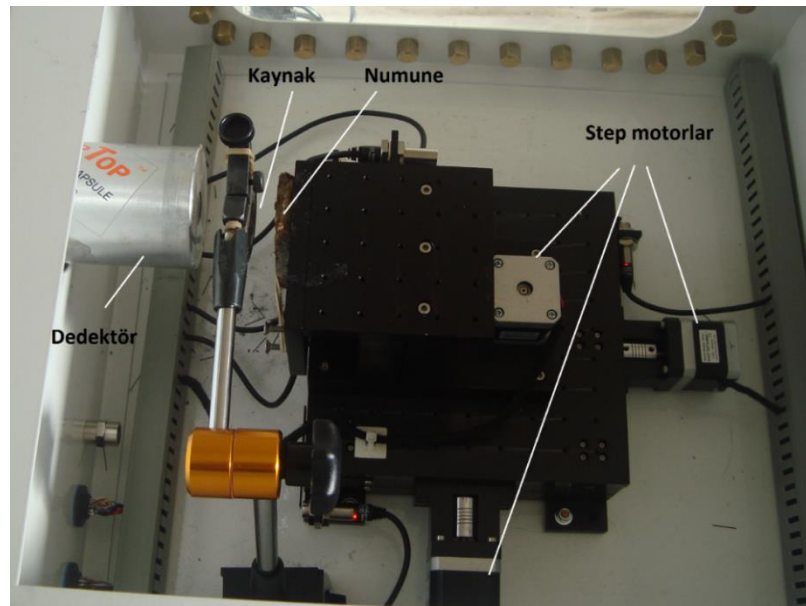
3.6. Deney Geometrisi

Bu çalışmada ölçümler için hazırlanan deney geometrisi Şekil 3.6a ve 3.6b'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, kaynak kolimatör içine monte edilip X-ışını çapını küçültmek için kolimatörün ortasında 0,3 mm çapında bir delik oluşturulmuştur. Ölçüm yapmak için, numune bir platforma koyulur. Bu platform üç stepmotora bağlanır. Bu motorlar platformu ve sonuçta numuneyi 0,2 milimetrelik adımlarla x, y ve z yönünde hareket ettirir. Her basamakta numuneye X-ışını gönderilir ve numune uyarılır, numuneden gelen X-ışınları dedektörle dedekte edilir. Yüksek rezolüsyona sahip 4096 çok kanallı analizörle çiftlenmiş bir sıvı azot soğutmalı Si(Li) dedektör FWHM=160 eV, 12 mm²'lik aktif alan, 3 mm derinliğinde hassas bir kristal, 0,025 mm kalınlığa sahip berilyum (Be) pencere yardımıyla fotonlar dedekte edilmiştir. Dedektör, yakınındaki nesnelere saçılan radyasyonu, kurşun (Pb) maskenin L X-ışınlarını, çevresel temel sayma radyasyonunu ve numune tutuculardan saçılan radyasyonun oluşturduğu temel sayma radyasyonunu önlemek için çok katmanlı bir zırhla zırhlanmıştır (kurşun 4,2 mm kalınlığında, demir 1,1 mm kalınlığında ve alüminyum 1mm kalınlığında). Elde edilen spektrumlar PC tabanlı CANBERRA, USA marka çok

kanallı bir analizörle kaydedilmiştir. Ölçümler, uyarma geometrisinde Am-241 halka kaynağından yayımlanan 59,54 keV foton enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



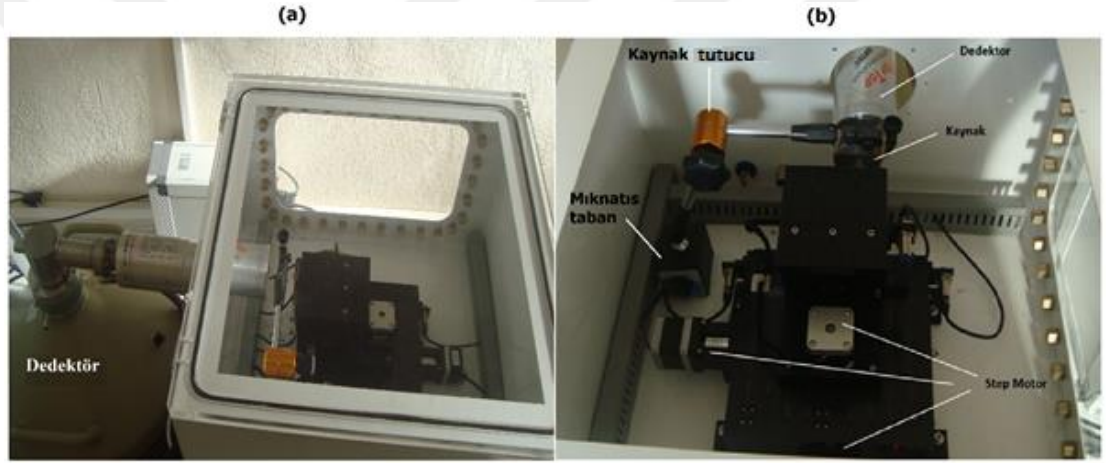
Şekil 3.6.a. Numuneleri haritalamak için kullanılan deney geometrisi



Şekil 3.6.b Numuneleri haritalamak için kullanılan deney geometrisinin fotoğrafı

Numuneyi XYZ doğrultularında hareket ettirmek için özel bir cihaz tasarlandı. Bu cihaz 4 kısımdan oluşur.

- 1) Stepmotorlar ve platformu ihtiva eden ve içinde vakum oluşturulabilen demir ve camdan yapılmış bir mahfaza (Şekil 3.7 a).
- 2) Mıknatıs tabanlı bir kaynak (ya da numune) tutucu. Bu tutucu kaynağı istediğimiz koordinatta kolayca tutabilir ve mıknatıs tabanlı olduğu için mahfazanın demir olan kısımlarına sıkıca yapıştırılabilir (Şekil 3.7 b).



Şekil 3.7. (a) demir ve camdan yapılmış mahfaza, (b) mahfaza içindeki stepmotorlar, platform ve kaynak tutucu

- 3) ER-XYZ 100 MOTION CONTROL SYSTEM: Bu sistem bilgisayar ve stepmotorlara bağlanır ve numunelerin XYZ yönlerde hareketini, hem manuel hemde bilgisayar programıyla kontrol edilmesine imkan sağlar.
- 4) “MAESTRO FOR WINDOWS” yazılımı: Bu yazılım stepmotorlara komut göndererek numuneleri üç boyutta 1 nm’den 10 cm’ye kadar değişen adımlarla hareket ettirebilir. Bu program vasıtasıyla numune yüzeyinin herhangi bir noktasından tarama başlaması mümkündür (Şekil 3.8).

Şekil 3.8’te görüldüğü bilgisayar ekranındaki “MAESTRO FOR WINDOWS” yazılımının kontrol sayfası şöyle izah edilir:

A: Bu bölge vasıtasıyla numune üzerinde XYZ yönlerde taranacak mesh (piksel) adetleri belirlenir. Örneğin şekilde gösterildiği gibi X yönünde 20 ve Z yönünde 4 mesh seçilmiştir. Bu komutla numune X yönünde ve B bölgede belirlendiği adımlarla 20 adım hareket edecek ve bu adımlardan sonra 1 adım Z yönünde hareket edip tekrar 20 adım X yönünde geri dönecek. Z doğrultusunda 4 mesh yazıldığı için bu hareket 4 kere tekrar edilecek ve sonunda toplam 80 (20x4) nokta numune üzerinde taranacak. Üçüncü doğrultuda (Y doğrultusu) hiçbir pozisyon seçilmediği için numune bu yönde hareket etmez.

B: Bu bölgede basamak boyutu (mesh boyutu) ve sayısı belirlenir. Mesh boyutları 1 mm'den 10 cm'ye kadar seçilebilir.

C: Bu düğme tuşlandığında, stepmotorlar numuneyi "J" bölümünde belirlendiği konuma taşır.

D: Programı başlatma tuşu.

E: Manuel XYZ konumunu değiştirir.

F: Bu düğme platformu (ve numuneyi) $x = 0$, $y = 0$ ve $z = 0$ konumuna taşır.

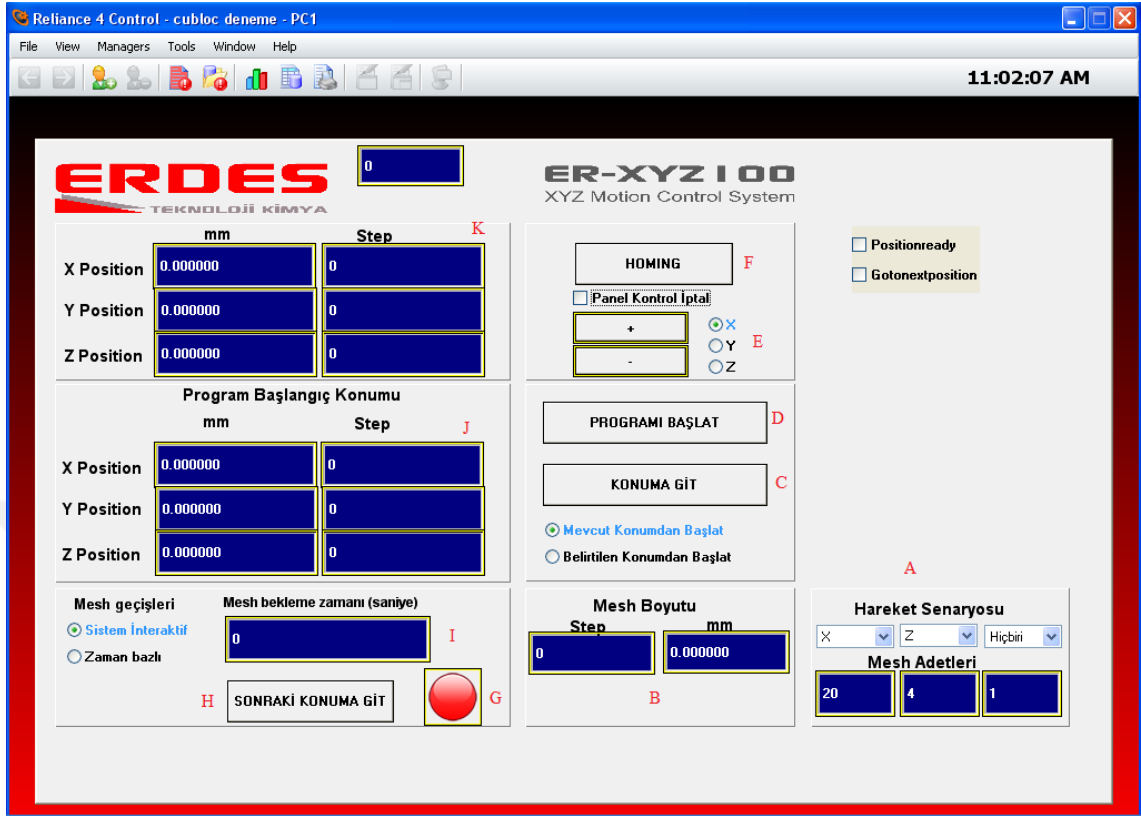
G: Programı durdurma tuşu.

H: Manuel olarak numune konumunu değiştirir.

I: Mesh başına bekleme zamanı.

J: C düğmesine (konuma git düğmesine) basıldığında numunenin taranması bu bölgede belirlenen konumdan başlar.

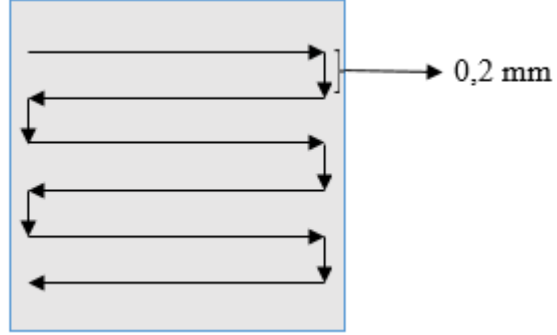
K: Tarama süresinde numunenin hangi konumda olduğunu gösterir.



Şekil 3.8. “MAESTRO FOR WINDOWS” yazılımının kontrol sayfası

Şekil 3.6’te gösterildiği gibi numuneler kaynağın önünde bir platforma konulup kaynağın hemen arkasına da Si(Li) dedektörü konulmuştur. Haritalama başladığı zaman, bilgisayar, gelen ilk nokta pozisyonuyla ilgili bilgileri alır ve çok kanallı analizörden gelen pulsları sayar ve o noktadan çıkan X-ışınının spektrumu oluşur. Sayma zamanı önceden ayarlanmış değere (300s) ulaştığında, “MAESTRO FOR WINDOWS” programı spektrumu kaydeder ve aynı zamanda “ER-XYZ 100 MOTION CONTROL SYSTEM” ile kontrol edilen stepmotorlar numuneyi komşu pozisyona taşır ve tekrar sayma başlar. Analiz bölgenin tam bir taranması elde edilene kadar bu basamaklar tekrarlanır.

“MAESTRO FOR WINDOWS” programı numunenin hareketini kontrol eder ve onu Şekil 3.9’da görüldüğü gibi 0,2 mm adımlarla spiral şeklinde hareket ettirir.



Şekil 3.9. Numunenin tarama adımları

Elde edilen X-ışını şiddeti verileri, yani element haritaları, şiddetler değiştiği için farklı renklerle gösterilmiştir. Her numunede 48×48 nokta ve toplamda 2304 nokta tarandı. Bir nokta için sayma zamanı 300 saniye olduğu için her bir numune taranması 8 gün sürmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada önce Co, Ni, Cu, Zn, As, Y, Zr, Nb, Mo, Gd gibi toz halinde olan saf elementlerin karışımından yaptığımız numunelerin haritası yapılmıştır. Burada Şekil 3.9'da gösterildiği gibi numune oluşturmak için elementler pellet takımı içerisinde birbirinin yanına 13x13 mm² alanlı dikdörtgen Şeklinde numune olacak Şekilde 10 ton/cm² basınç altında oluşturulmuştur.

Element1	Element2	Element3
Element4	Element5	Element6
Element7	Element8	Element9

Şekil 4.1. Numune oluşturmak için elementleri pellet takımı içerisinde yerleştirilmesi

Bu metotla yaptığımız iki numune Şekil 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.2. 6 elementten oluşmuş bir numune



Şekil 4.3. 8 elementten oluşmuş bir numune

Üçüncü numune, elementlerin pellet takımı içinde karıştırılmasıyla yapılmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. 5 elementten oluşmuş bir numune.

Dördüncü numune PbS (galen), ZnS (Sfalerit), FeS₂ (Pirit) ve Fe₃O₄ (Demir Oksit) bileşiklerini içeren bir taş numunesi seçilmiştir.

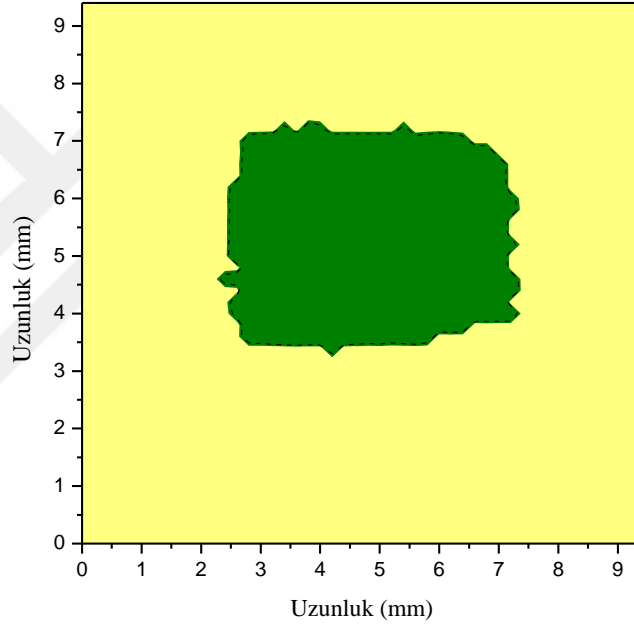


Şekil 4.5. Taş numune

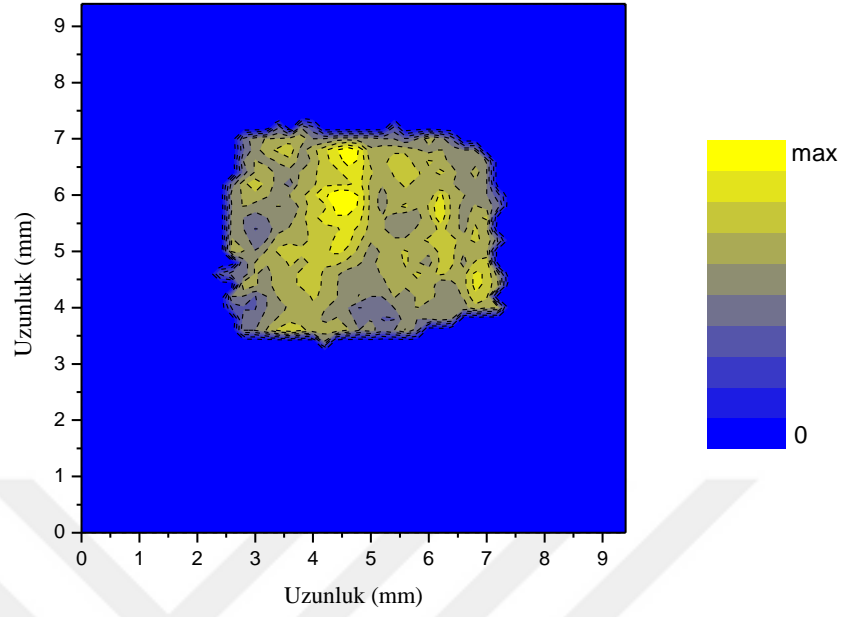
4.1. Haritalar

Bu çalışmada üç çeşit grafik çizildi. Biricide elementin var olduğu alan, tek bir renkle belirlendi. Örneğin, numune 1'de (Şekil 4.1) Co, Ni, Cu, Zn, Nb ve Mo elementler

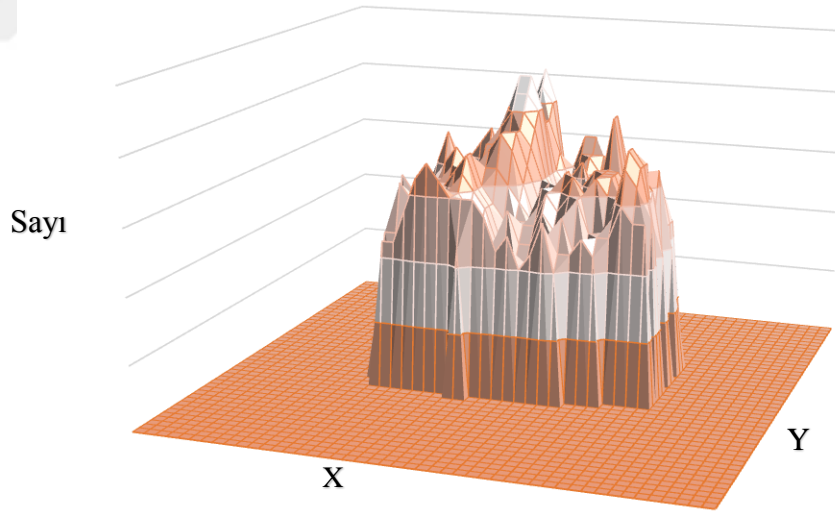
sırayla zeytin yeşil, yeşil, sarı, mavi, kahverengi ve kırmızı renklerle belirlenmiştir. İkinci tür grafiklerde her bir elemente ait alan, o alandan gelen şiddete (sayıma) karşı farklı renklerle gösterilmiştir. Bu çeşit haritalar elementel dağılımının homojen ya da heterojen olduğu konusunda bilgi verir. Üçüncü tür grafiklerde üç boyutlu olarak bir element için x ve y konumuna karşı sayılar çizilmiştir. Aşağıdaki şekillerde sırayla numune 1, numune 2, numune 3'e ve taş numunesine ait haritalar çizilmiştir. Numune bire ait haritalar Şekil 4.6 - 4.24'te gösterilmektedir.



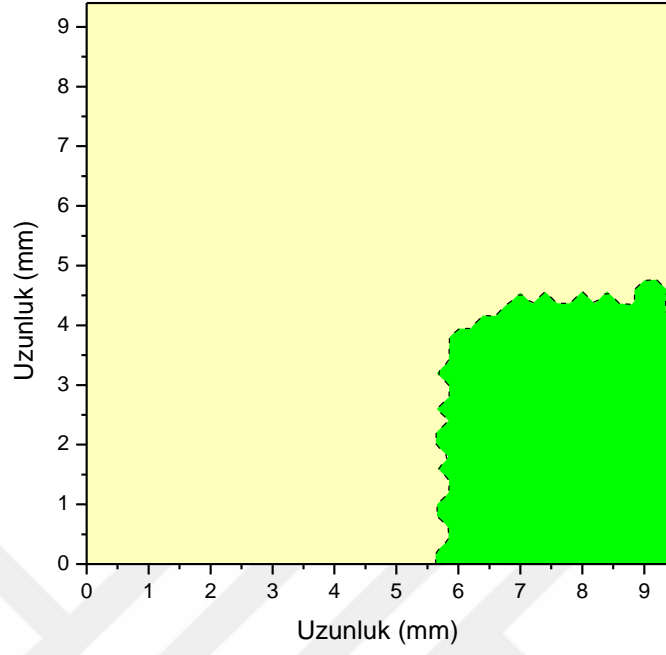
Şekil 4.6. Co elementi alanı için tek renkli harita



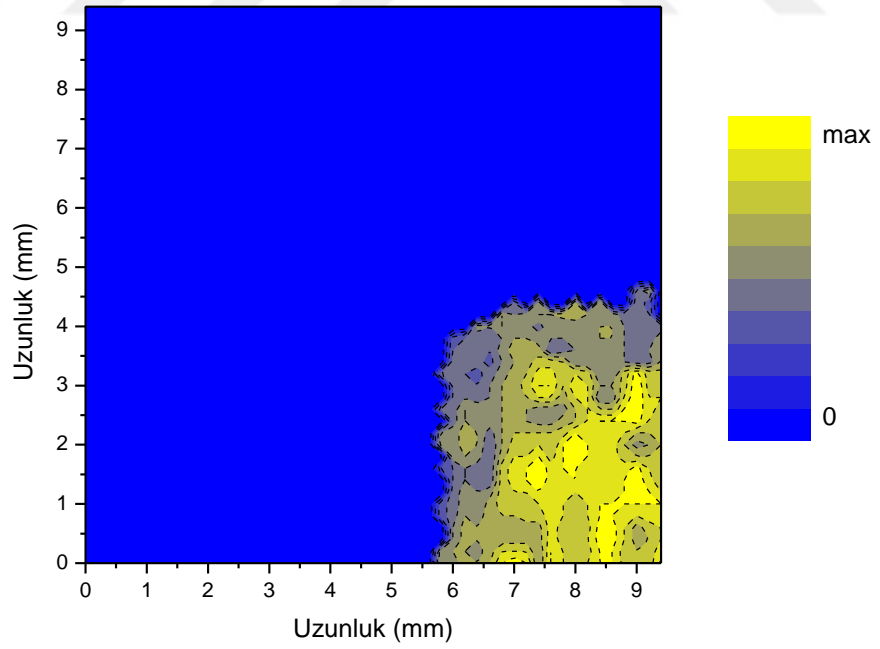
Şekil 4.7. Co elementi dağılımı için çok renkli harita



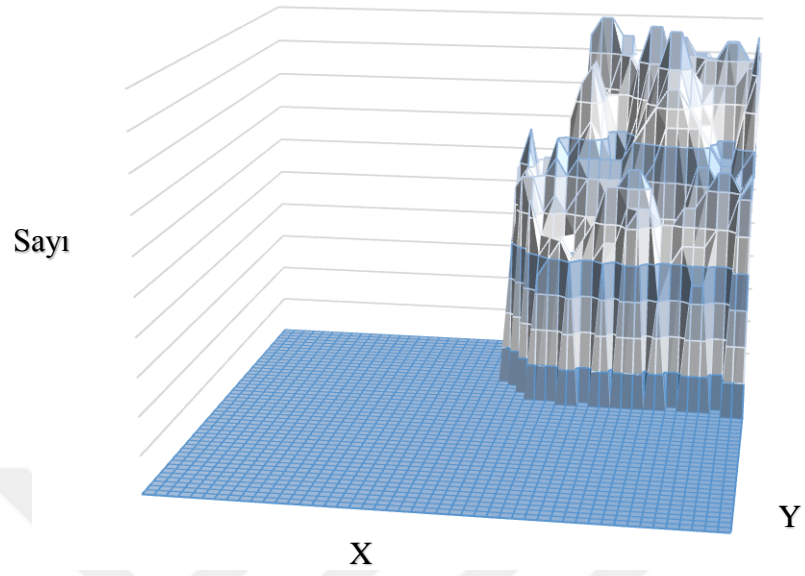
Şekil 4.8. Co elementi dağılımı için üç boyutlu harita



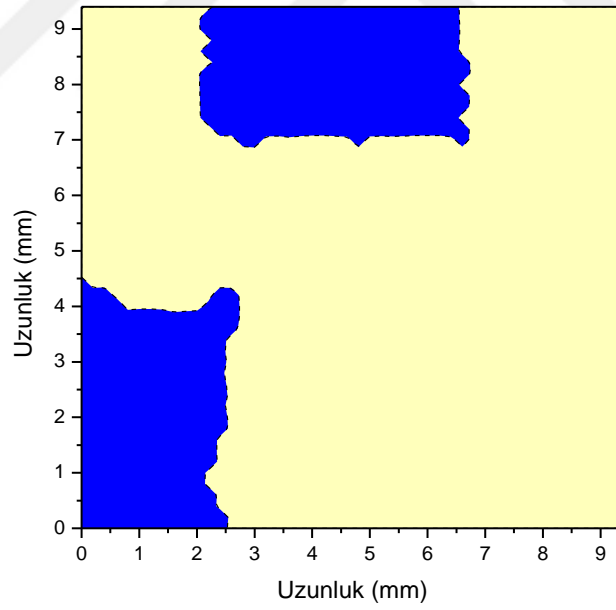
Şekil 4.9. Ni elementi alanı için tek renkli harita



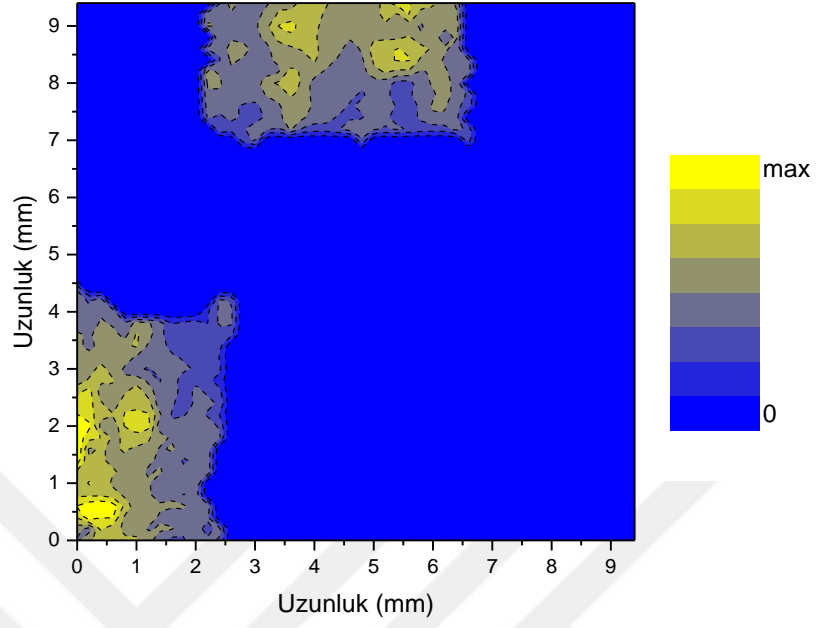
Şekil 4.10. Ni elementi dağılımı için çok renkli harita



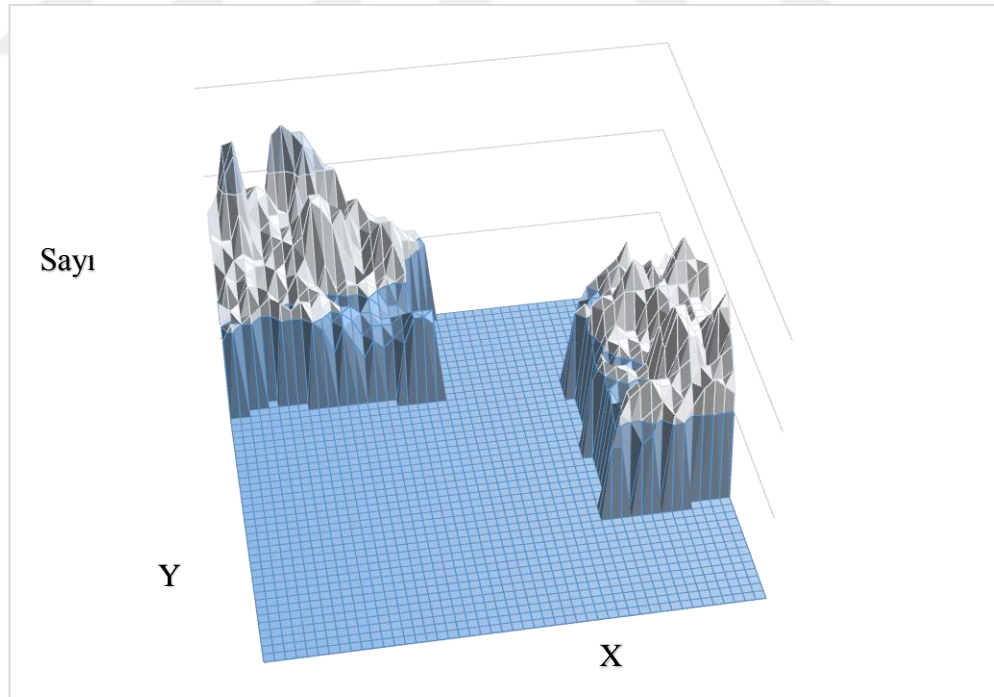
Şekil 4.11. Ni elementi dağılımı için üç boyutlu harita



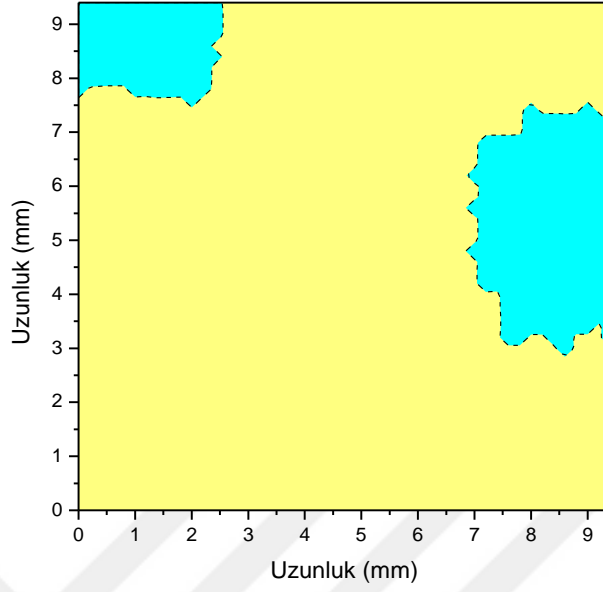
Şekil 4.12. Cu elementi alanı için tek renkli harita



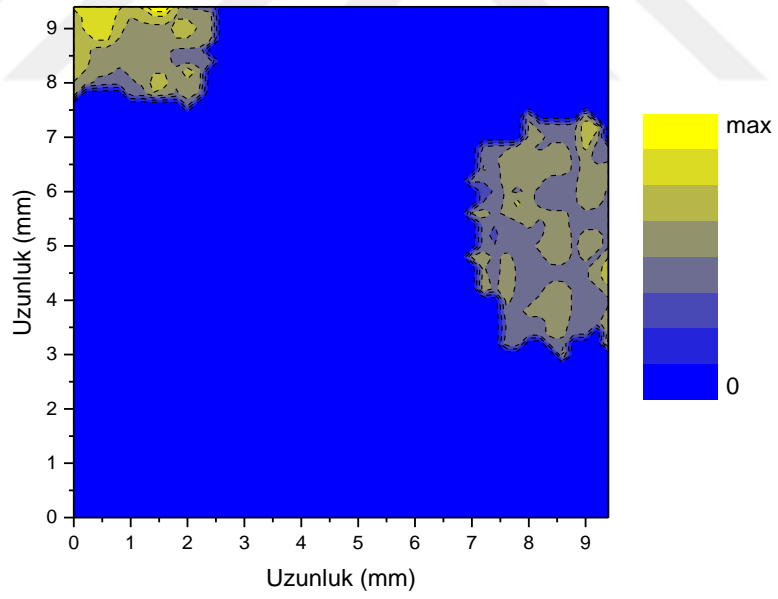
Şekil 4.13. Cu elementi dağılımı için çok renkli harita



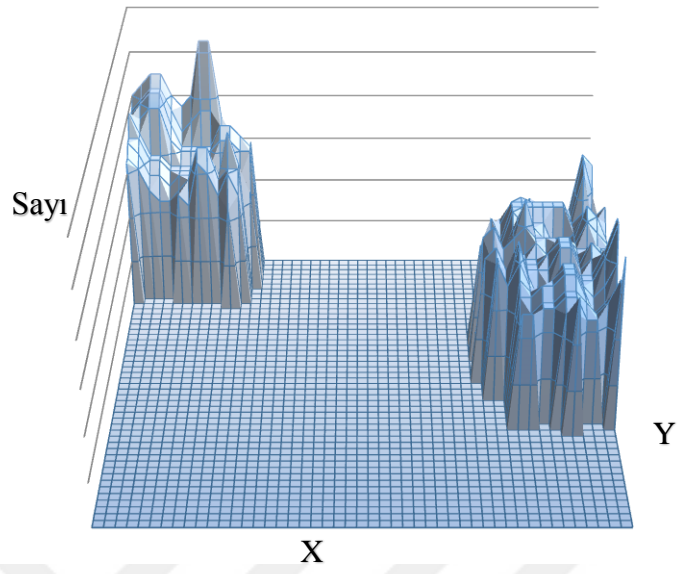
Şekil 4.14. Cu elementi dağılımı için üç boyutlu harita



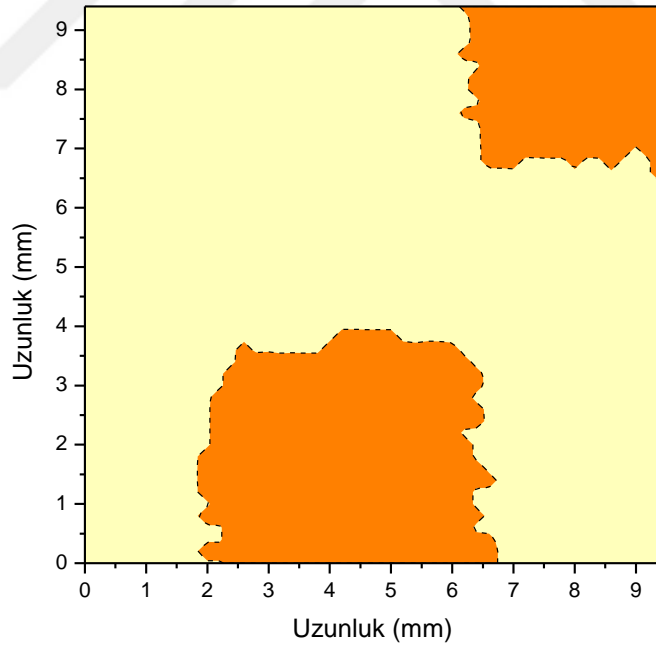
Şekil 4.15. Zn elementi alanı için tek renkli harita



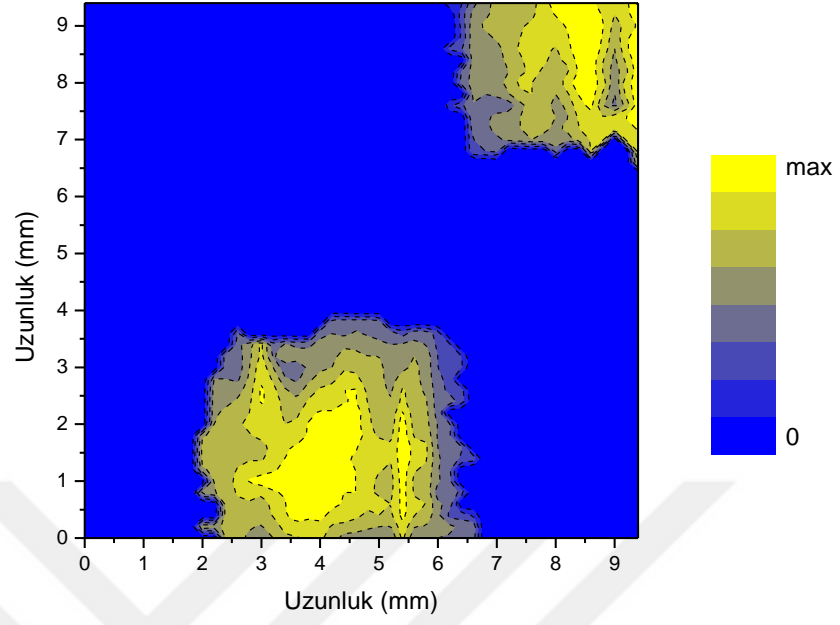
Şekil 4.16. Zn elementi dağılımı için çok renkli harita



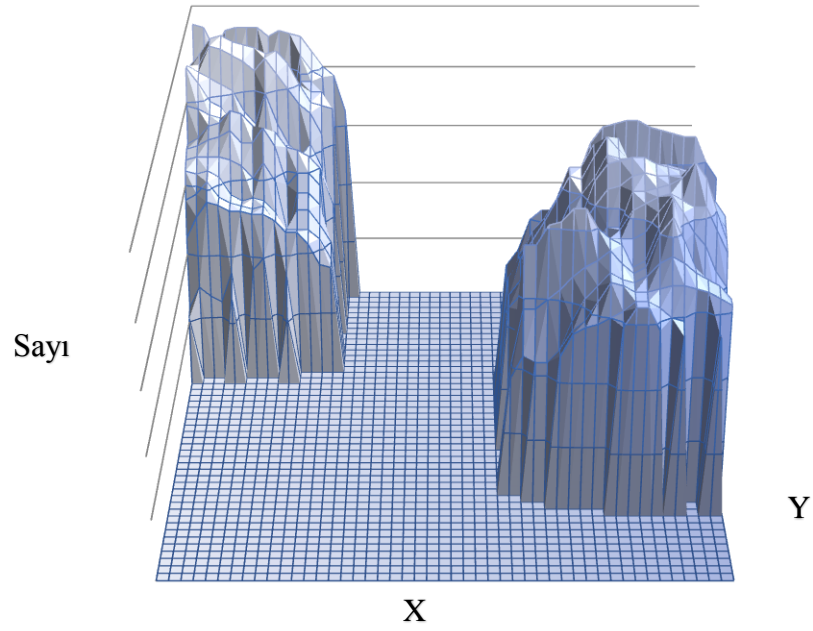
Şekil 4.17. Zn elementi dağılımı için üç boyutlu harita



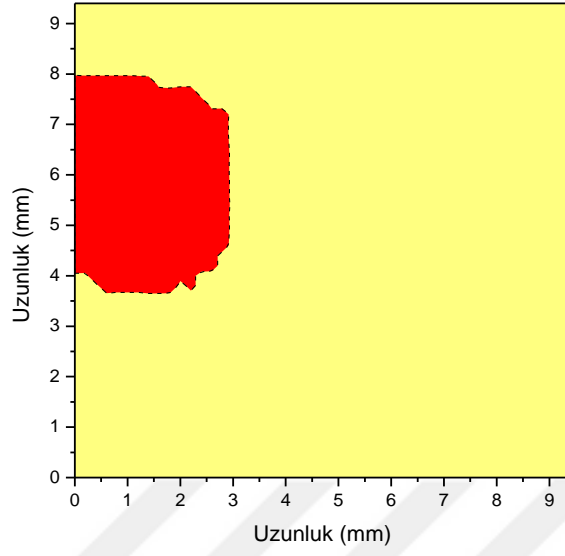
Şekil 4.18. Nb elementi alanı için tek renkli harita



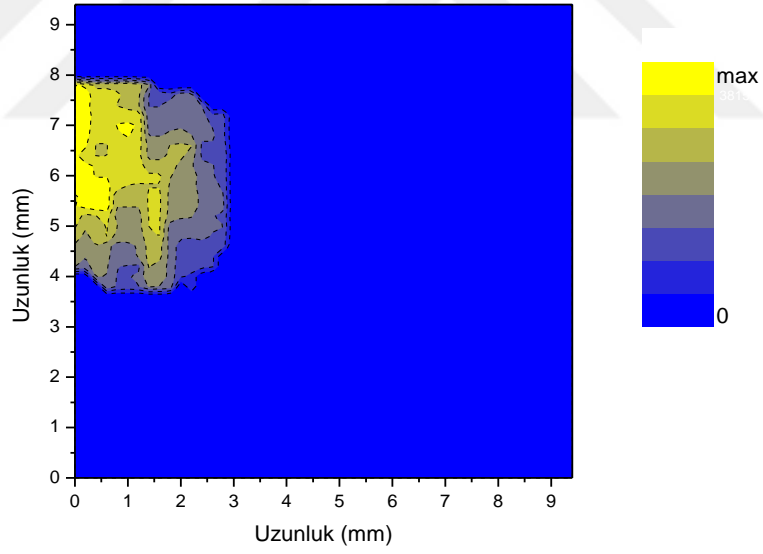
Şekil 4.19. Nb elementi dağılımı için çok renkli harita



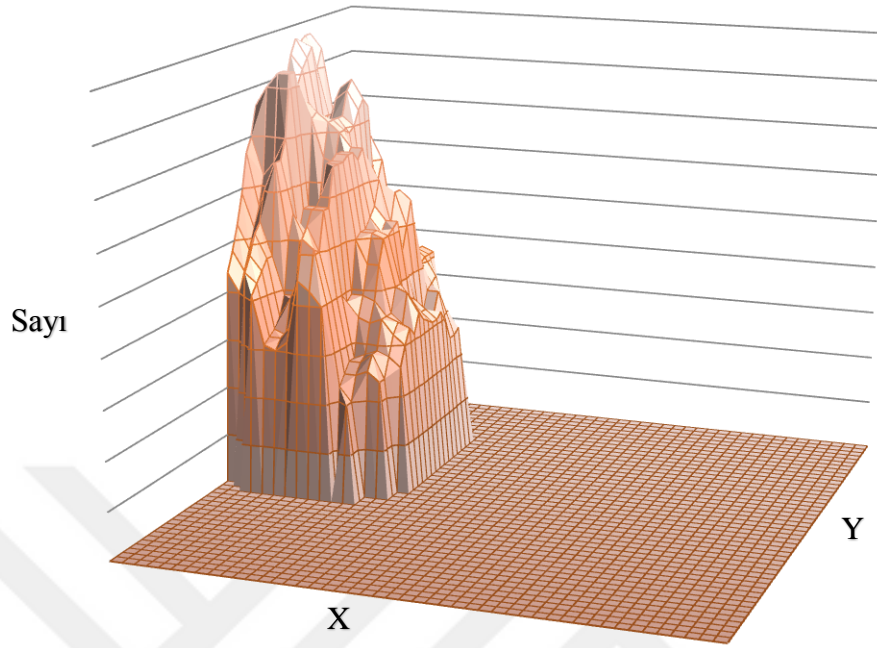
Şekil 4.20. Nb elementi dağılımı için üç boyutlu harita



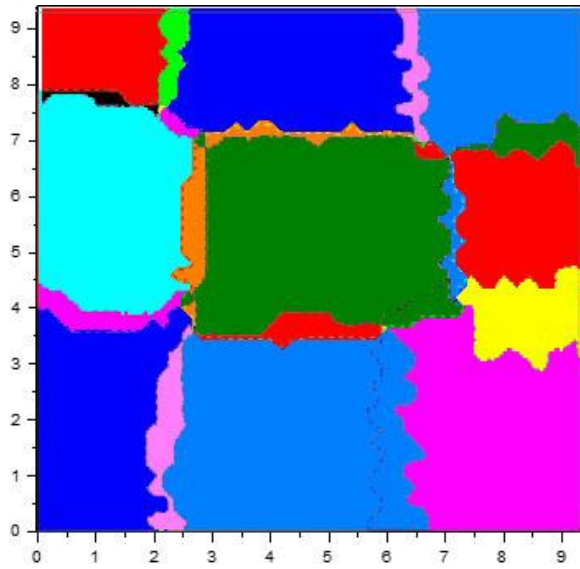
Şekil 4.21. Mo elementi alanı için tek renkli harita



Şekil 4.22. Mo elementi dağılımı için çok renkli harita

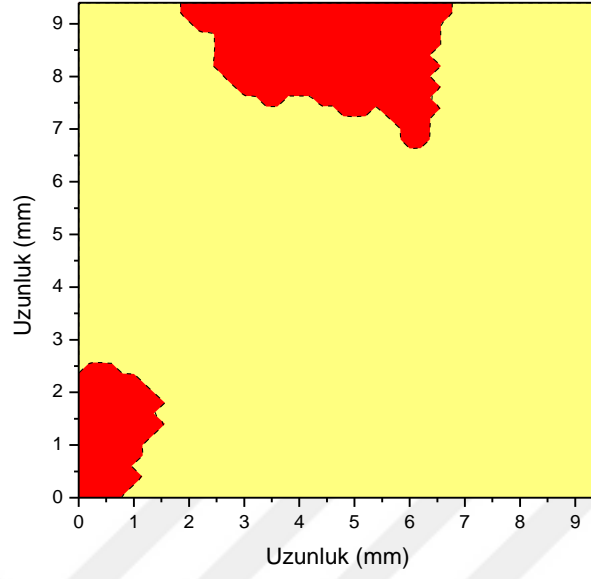


Şekil 4.23. Mo elementi dağılımı için üç boyutlu harita

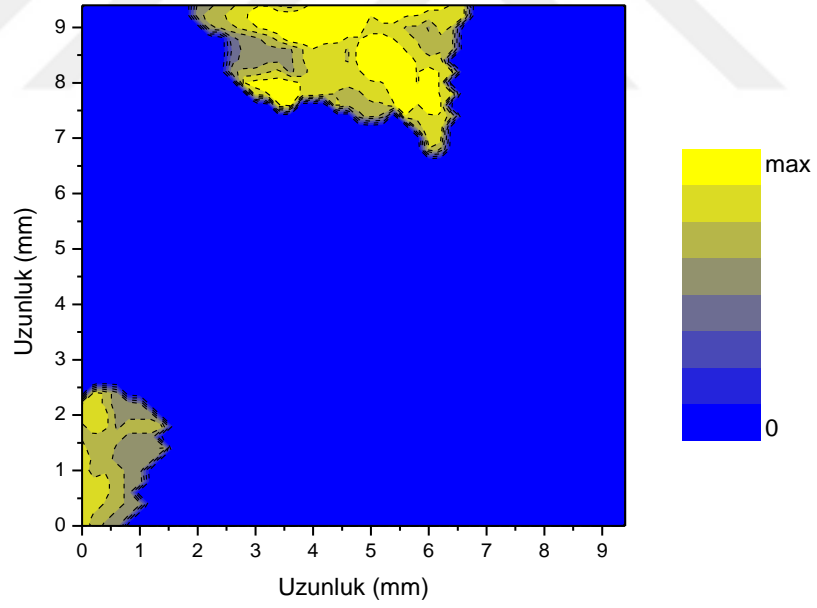


Şekil 4.24. Numune birin haritası

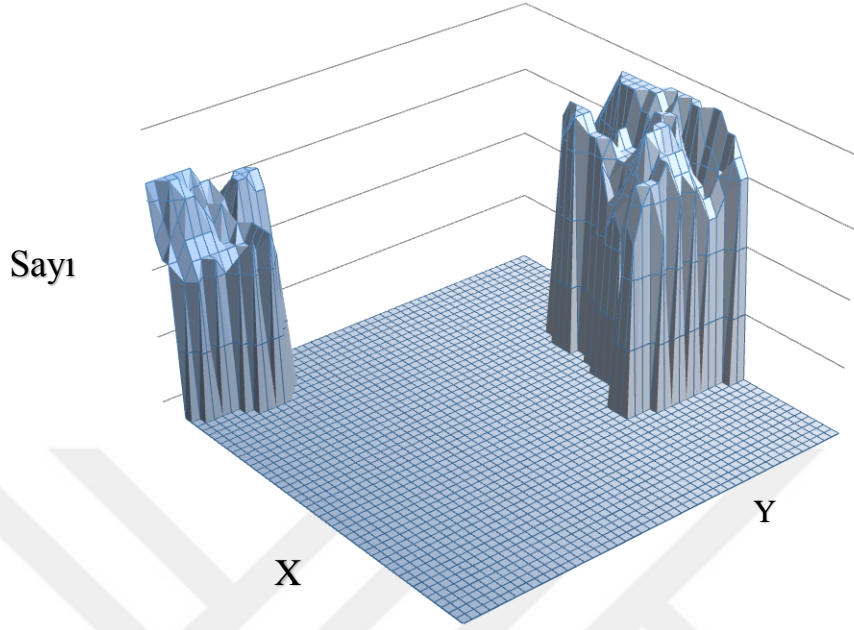
Numune ikiye ayit haritalar Şekil 4.25–4.39’da gösterilmektedir.



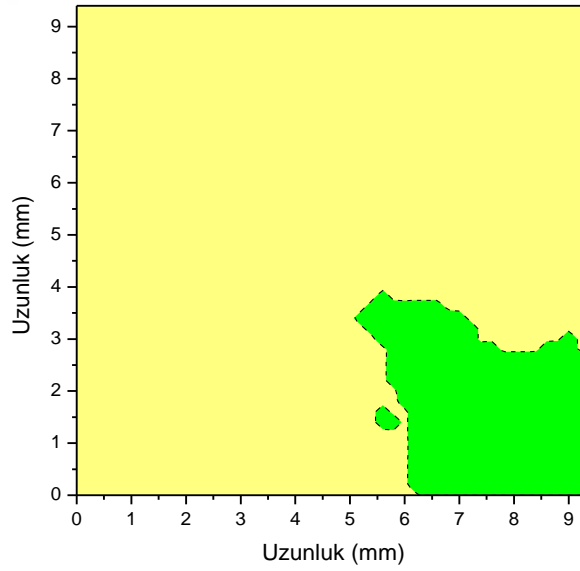
Şekil 4.25. Zn elementi alanı için tek renkli harita



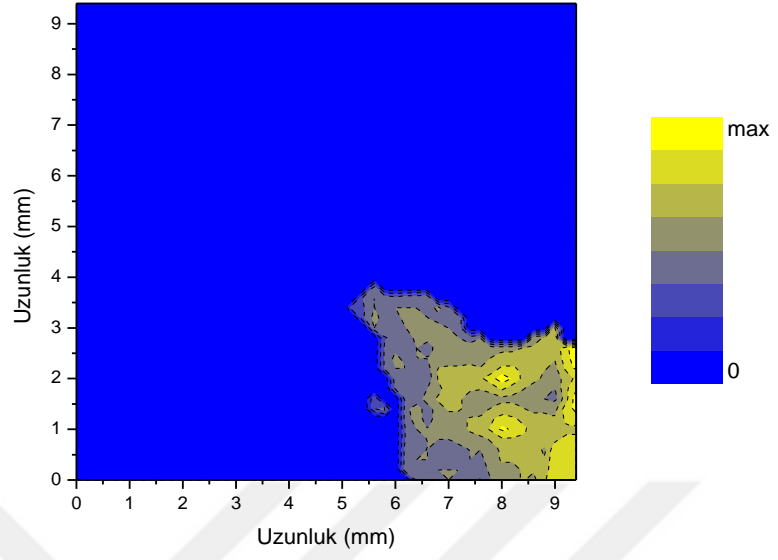
Şekil 4.26. Zn elementi dağılımı için çok renkli harita



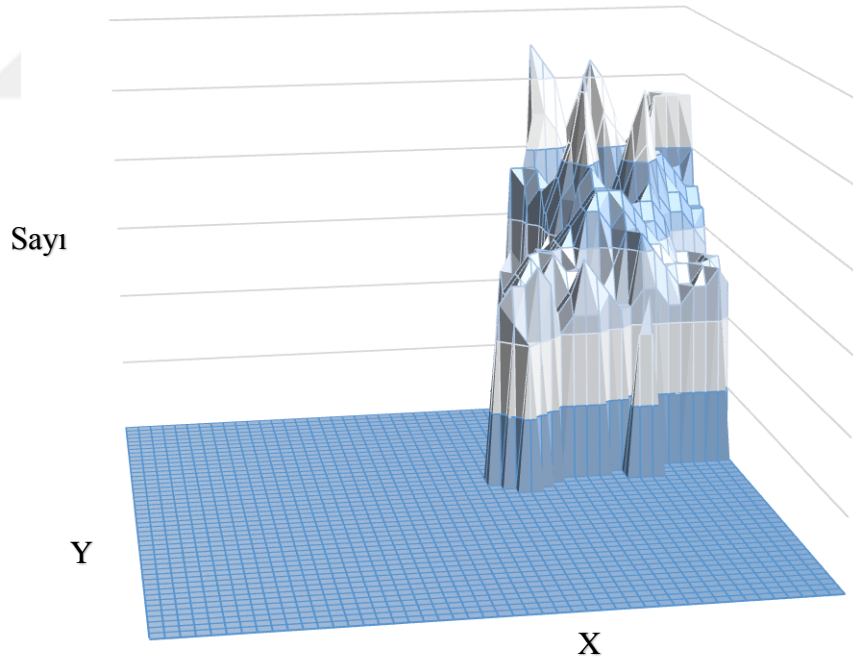
Şekil 4.27. Zn elementi dağılımı için üç boyutlu harita



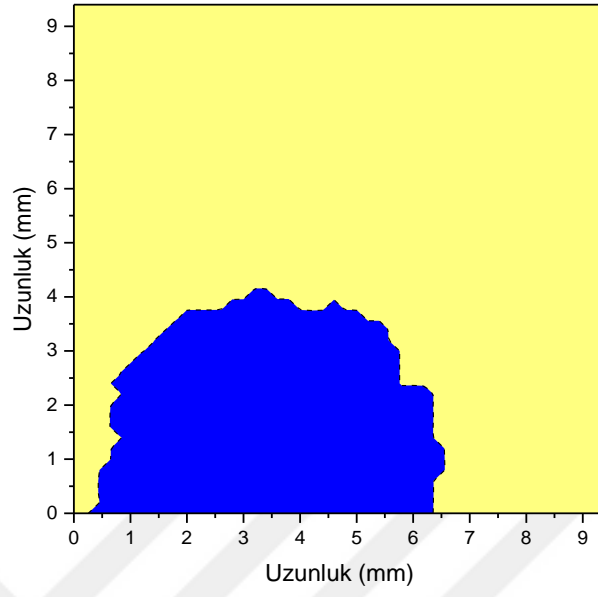
Şekil 4.28. Cu elementi alanı için tek renkli harita



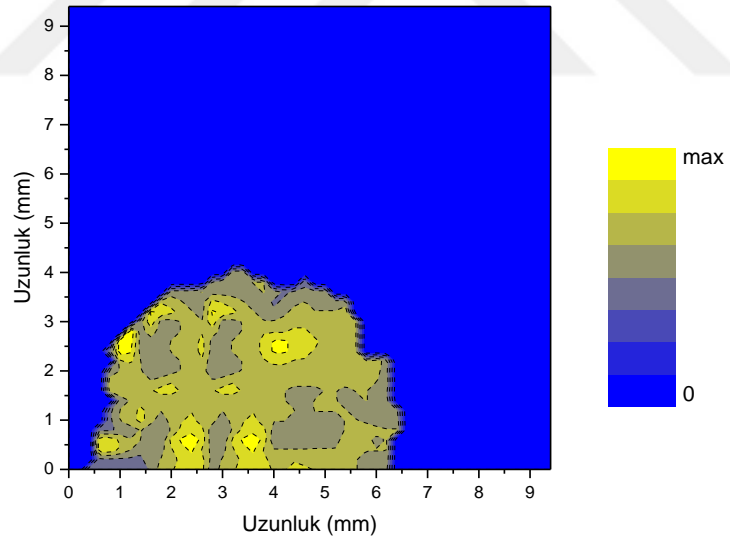
Şekil 4.29. Cu elementi dağılımı için çok renkli harita



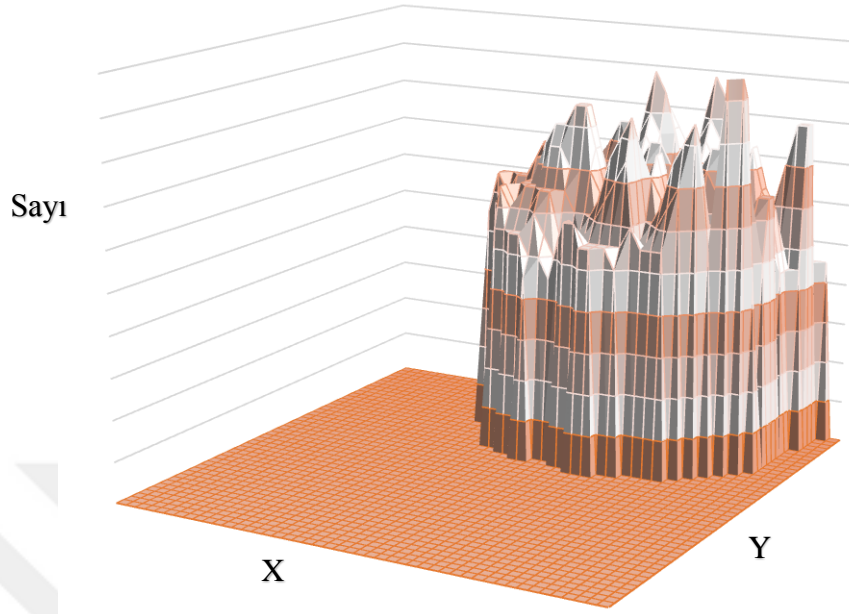
Şekil 4.30. Cu elementi dağılımı için üç boyutlu harita



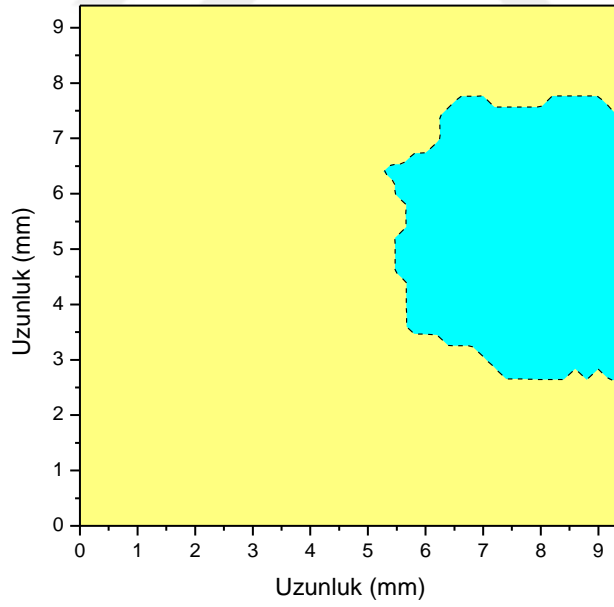
Şekil 4.31. Co elementi alanı için tek renkli harita



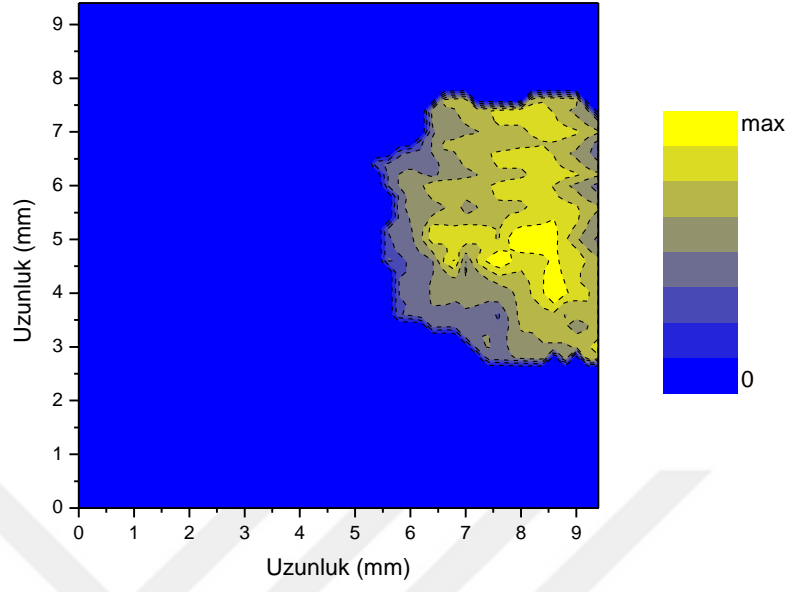
Şekil 4.32. Co elementi dağılımı için çok renkli harita.



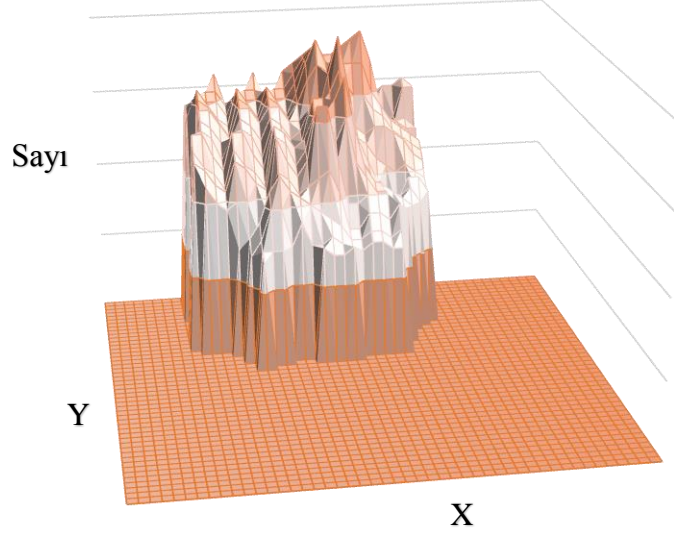
Şekil 4.33. Co elementi dağılımı için üç boyutlu harita



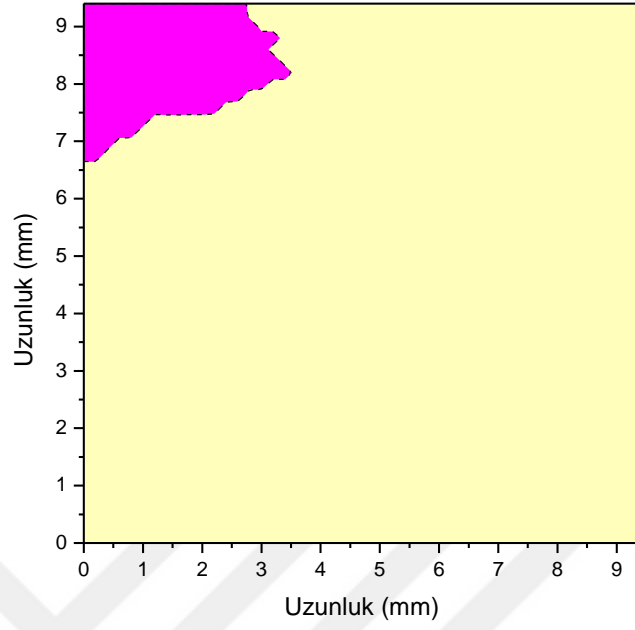
Şekil 4.34. As elementi alanı için tek renkli harita



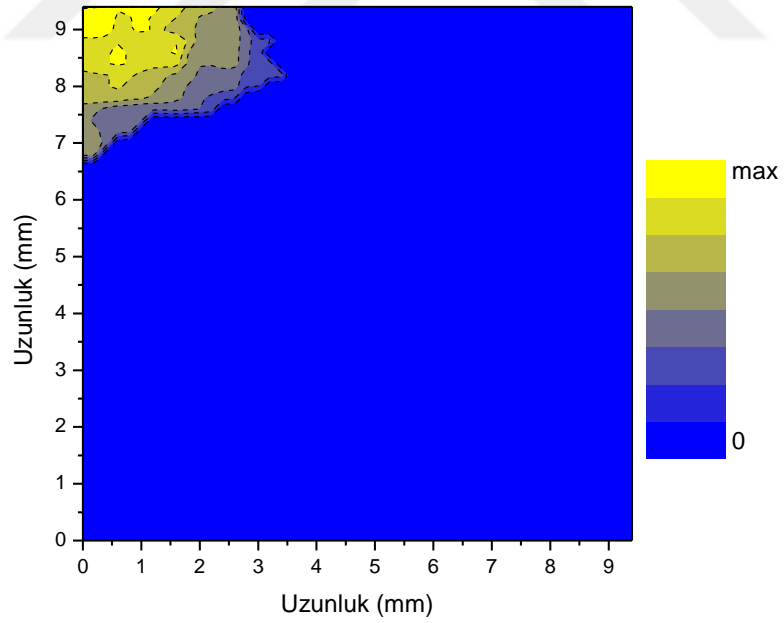
Şekil 4.35. As elementi dağılımı için çok renkli harita



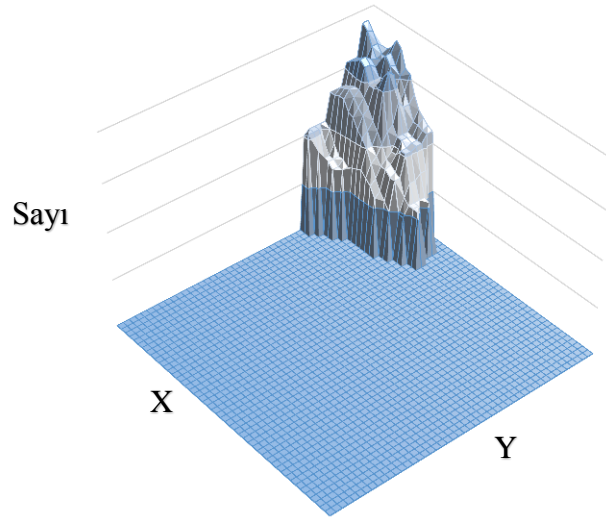
Şekil 4.36. As elementi dağılımı için üç boyutlu harita



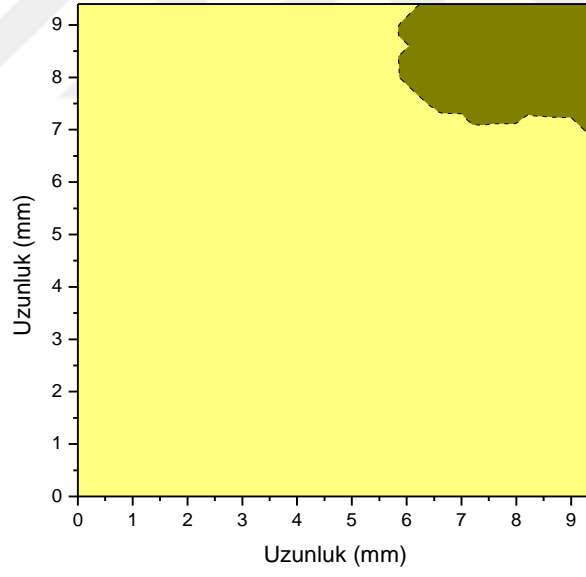
Şekil 4.37. Zr elementi alanı için tek renkli harita



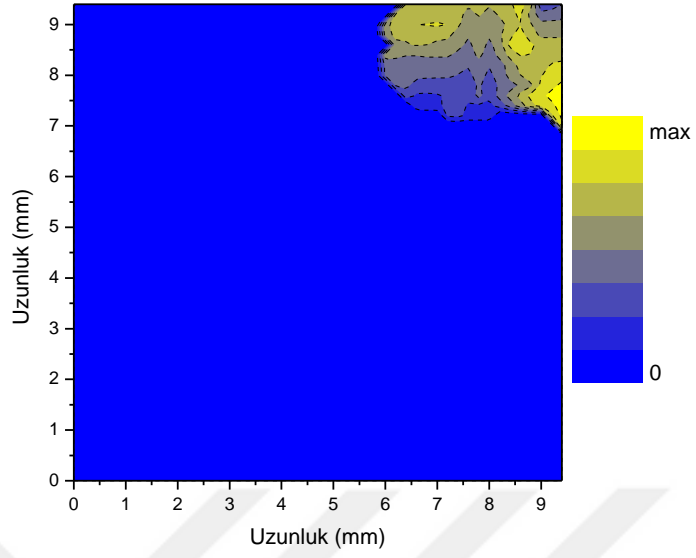
Şekil 4.38. Zr elementi dağılımı için çok renkli harita



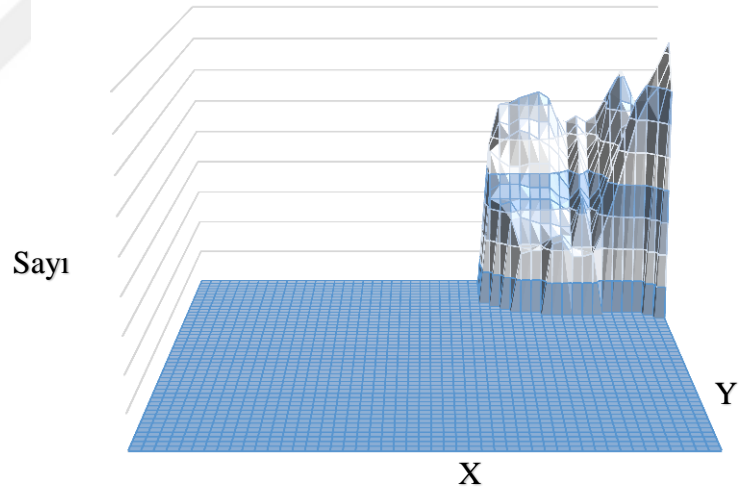
Şekil 4.39. Zr elementi dağılımı için üç boyutlu harita



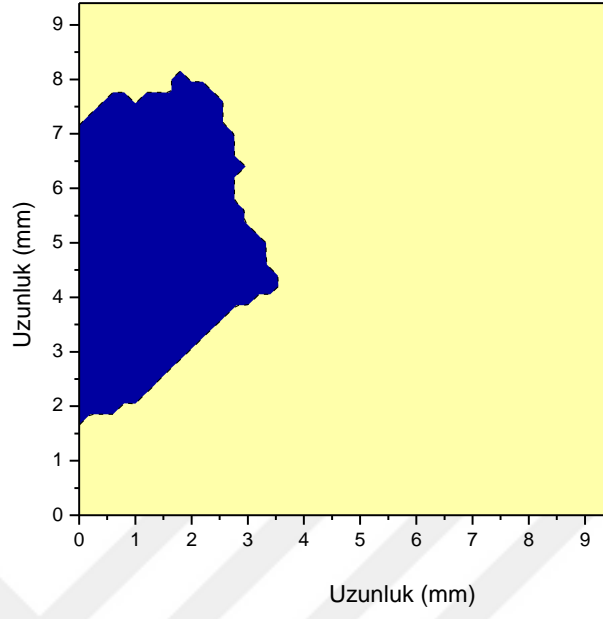
Şekil 4.40. Nb elementi alanı için tek renkli harita



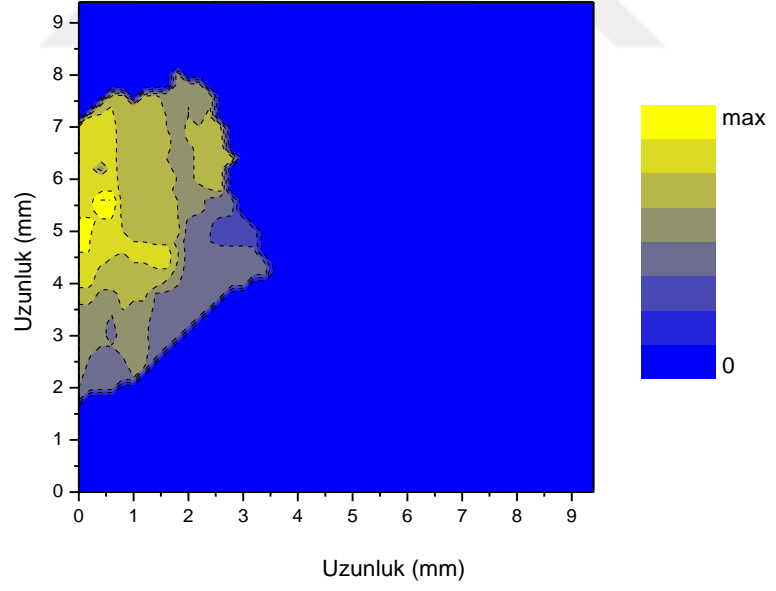
Şekil 4.41. Nb elementi dağılımı için çok renkli harita



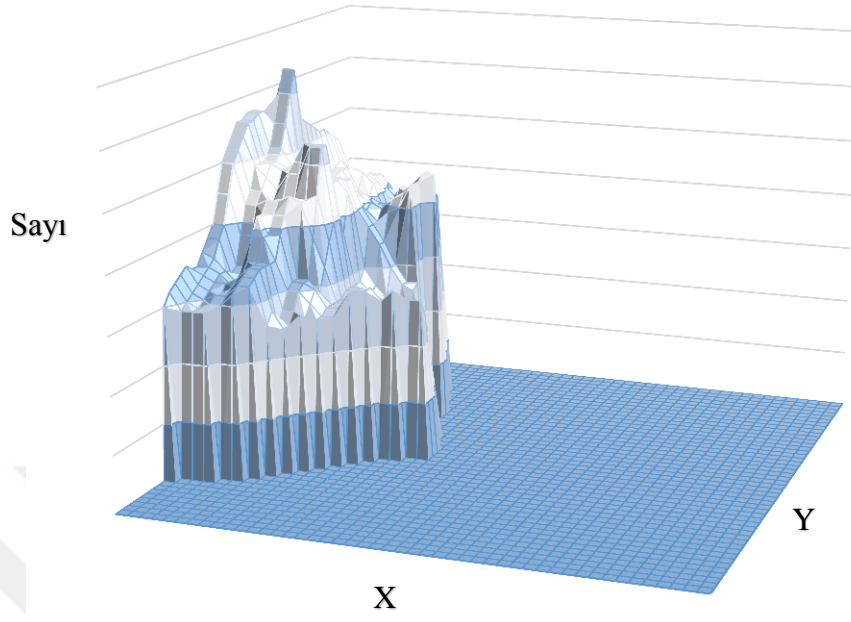
Şekil 4.42. Nb elementi dağılımı için üç boyutlu harita



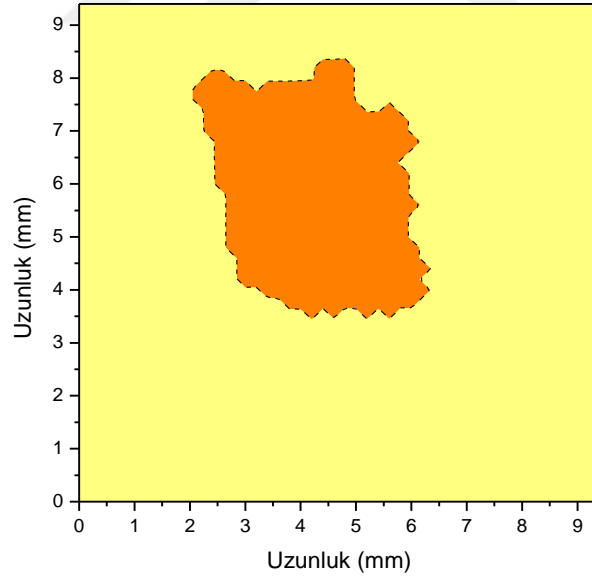
Şekil 4.43. Y elementi alanı için tek renkli harita



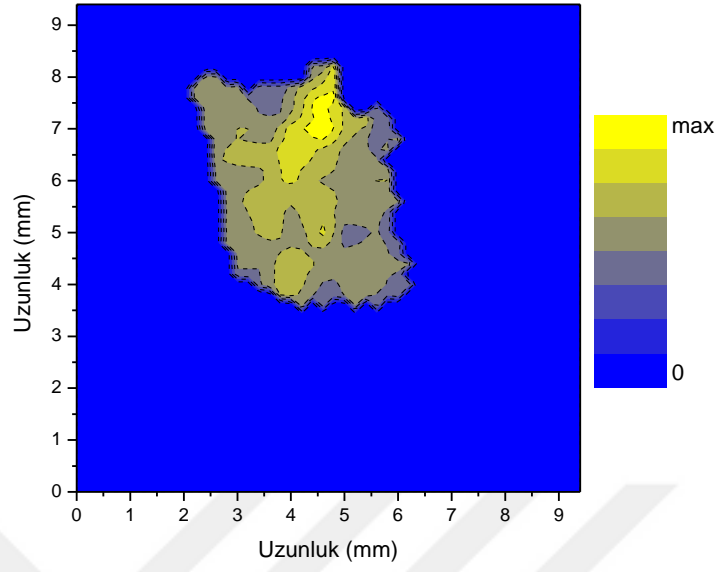
Şekil 4.44. Y elementi dağılımı için çok renkli harita



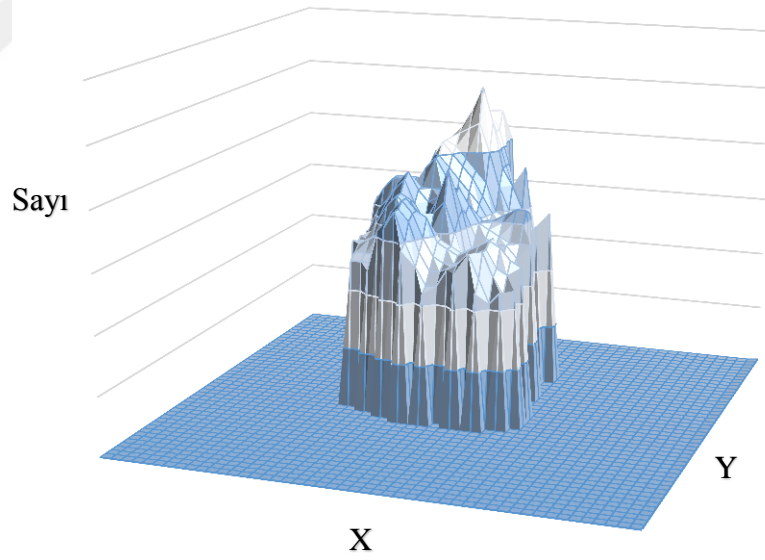
Şekil 4.45. Y elementi dağılımı için üç boyutlu harita



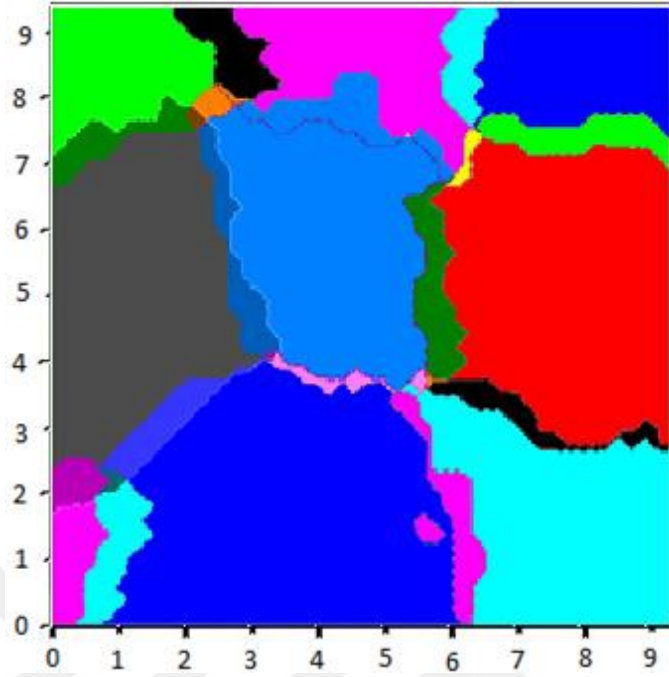
Şekil 4.46. Gd elementi alanı için tek renkli harita



Şekil 4.47. Gd elementi dağılımı için çok renkli harita

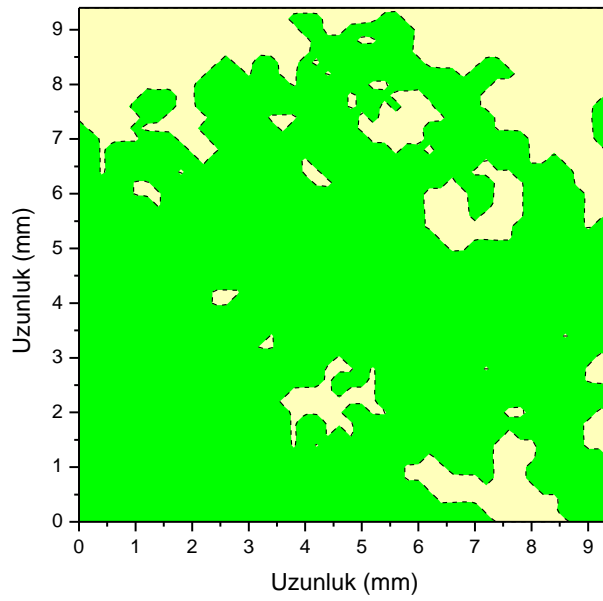


Şekil 4.48. Gd elementi dağılımı için üç boyutlu harita

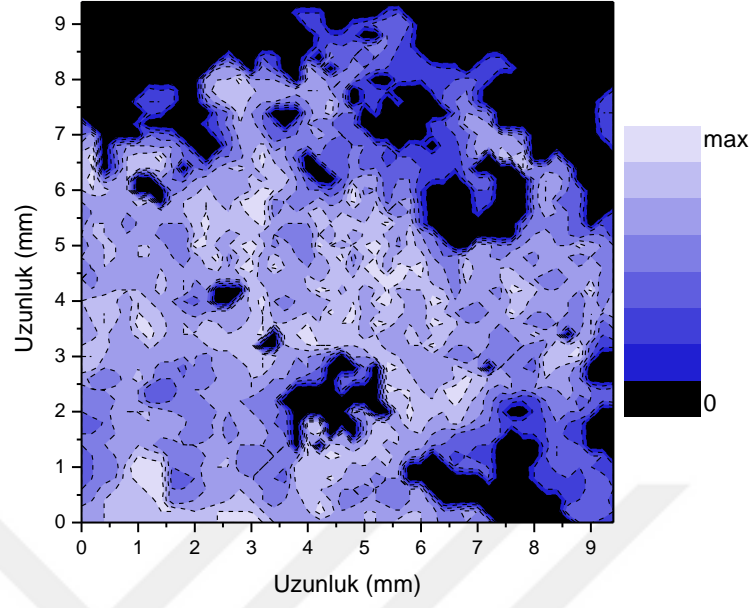


Şekil 4.49. Numune ikinin haritası

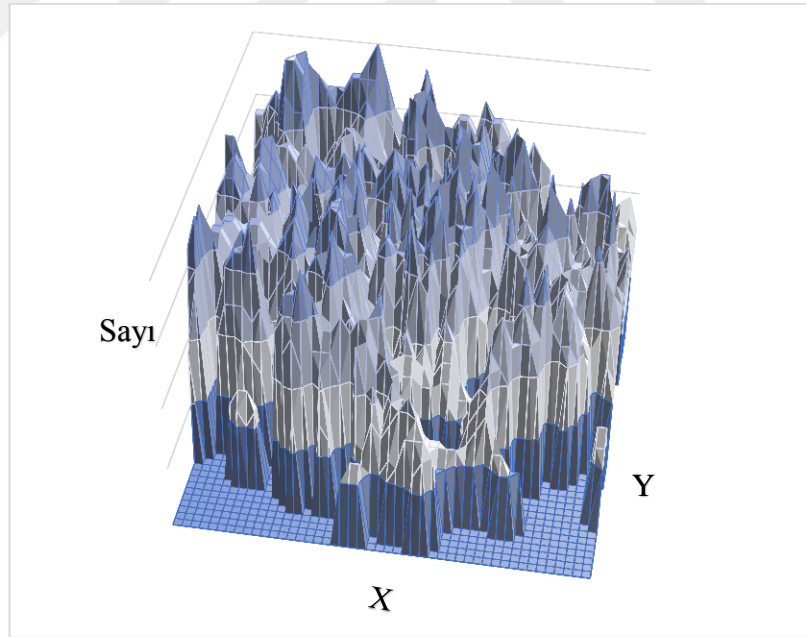
Numune 3'e ait haritalar Şekil 4.50-4.62'de gösterilmektedir.



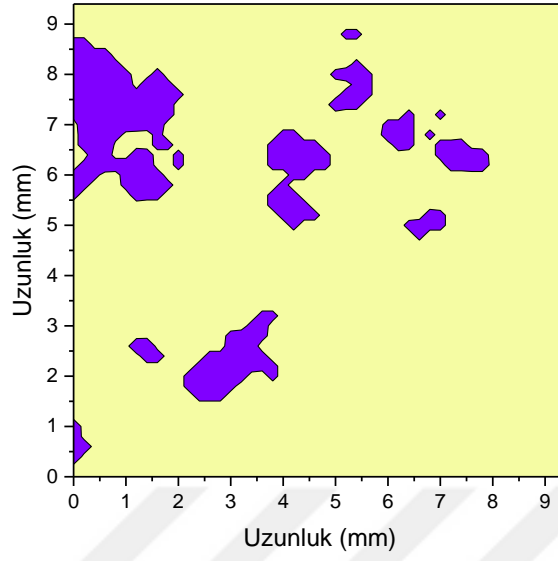
Şekil 4.50. Cu elementi alanı için tek renkli harita



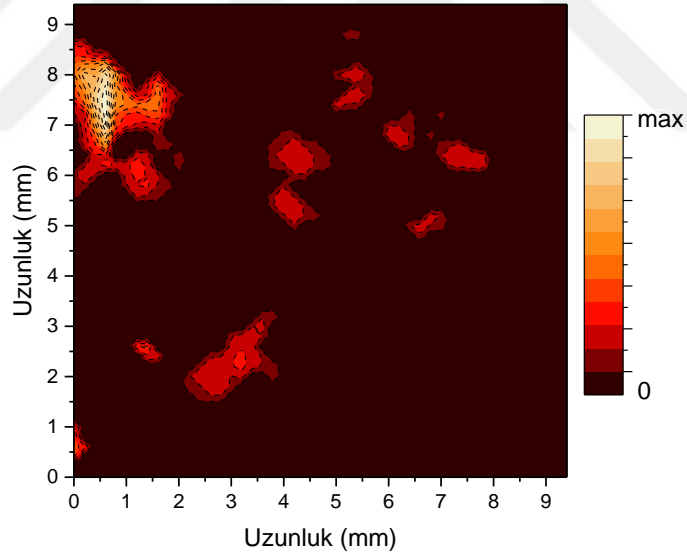
Şekil 4.51. Cu elementi dağılımı için çok renkli harita



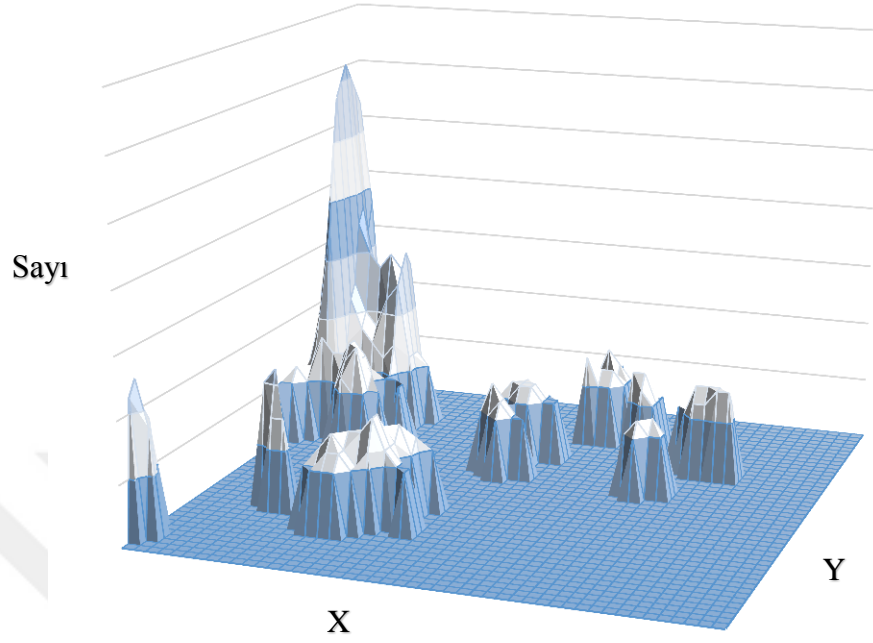
Şekil 4.52. Cu elementi dağılımı için üç boyutlu harita



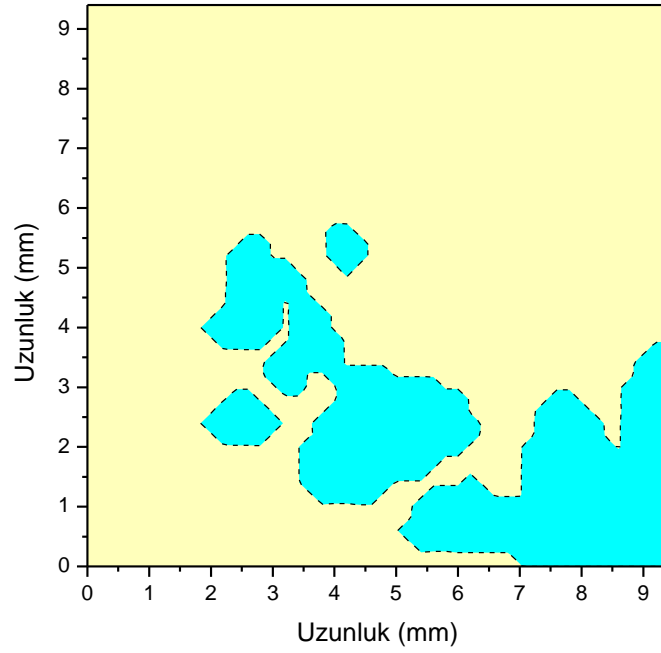
Şekil 4.53. Co elementi alanı için tek renkli harita



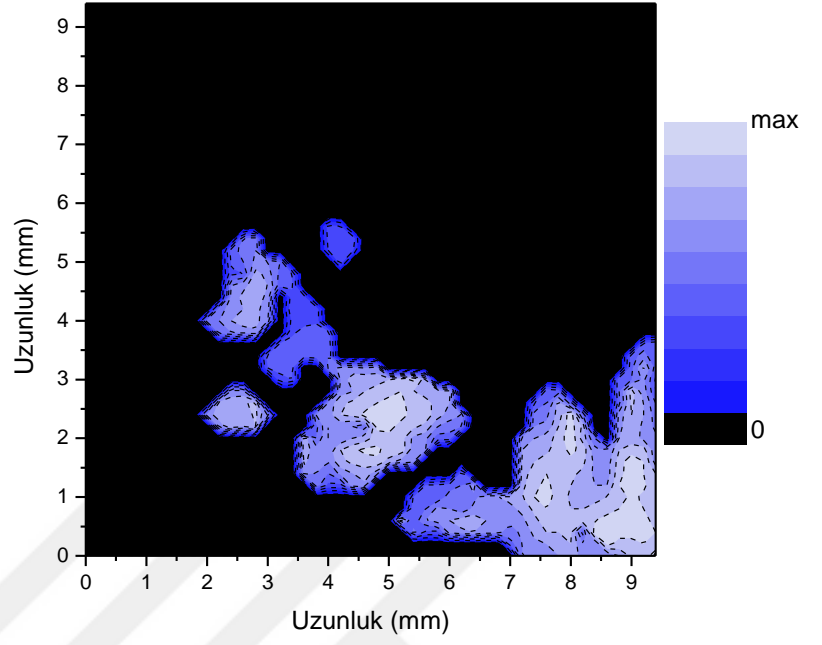
Şekil 4.54. Co elementi dağılımı için çok renkli harita



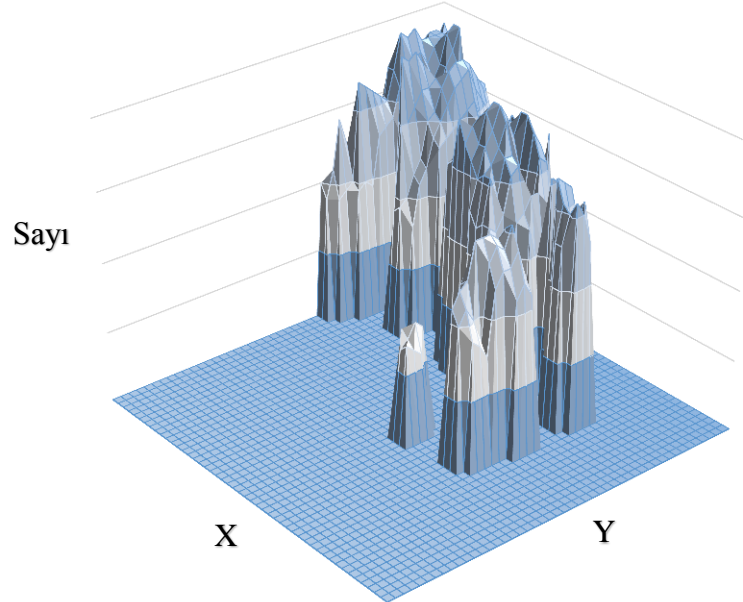
Şekil 4.55. Co elementi dağılımı için üç boyutlu harita



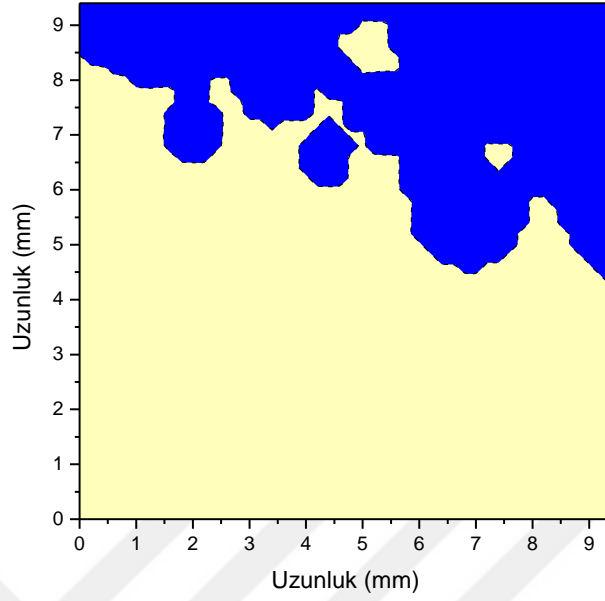
Şekil 4.56. Nb elementi alanı için tek renkli harita



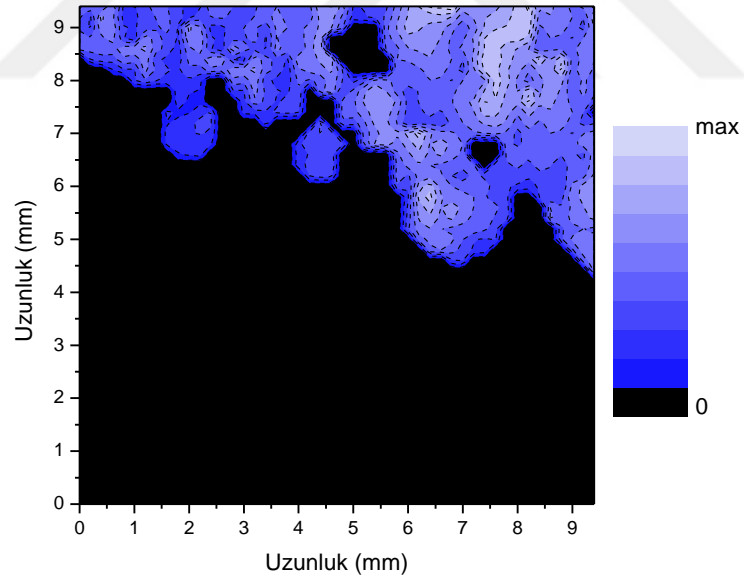
Şekil 4.57. Nb elementi dağılımı için çok renkli harita



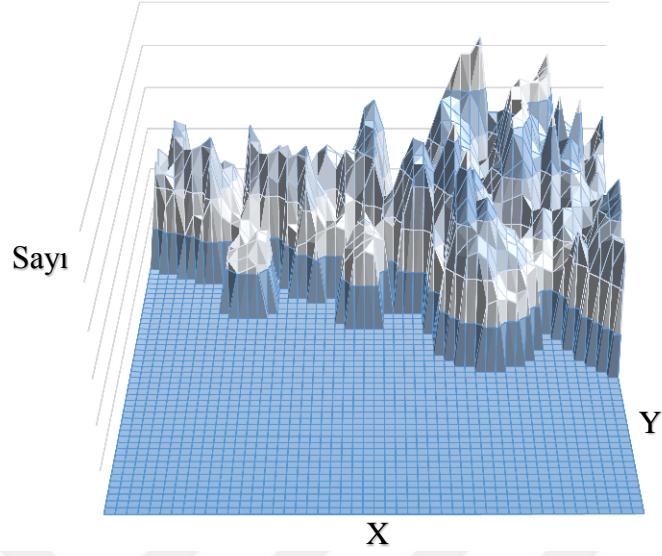
Şekil 4.58. Nb elementi dağılımı için üç boyutlu harita



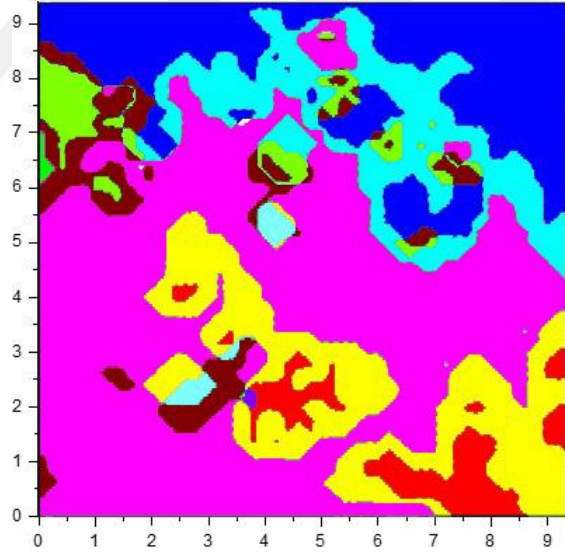
Şekil 4.59. Mo elementi alanı için tek renkli harita



Şekil 4.60. Mo elementi dağılımı için çok renkli harita

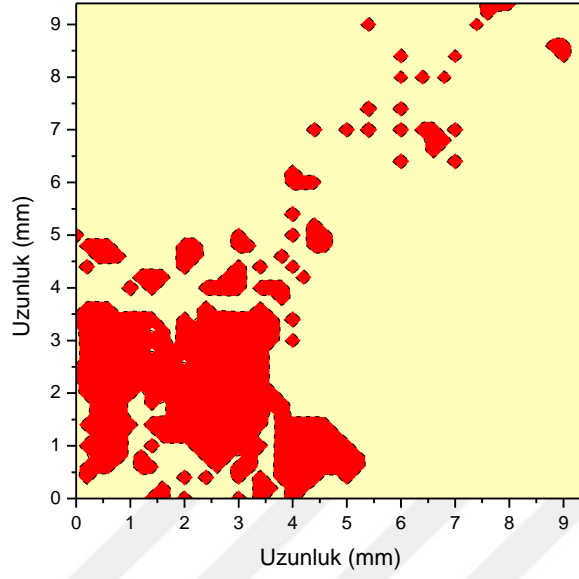


Şekil 4.61. Mo elementi dağılımı için üç boyutlu harita

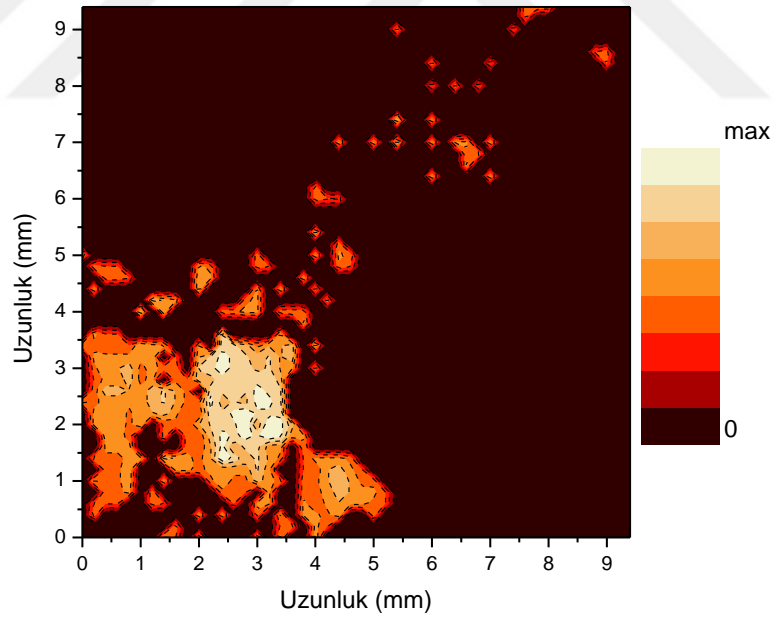


Şekil 4.62. Numune için haritası

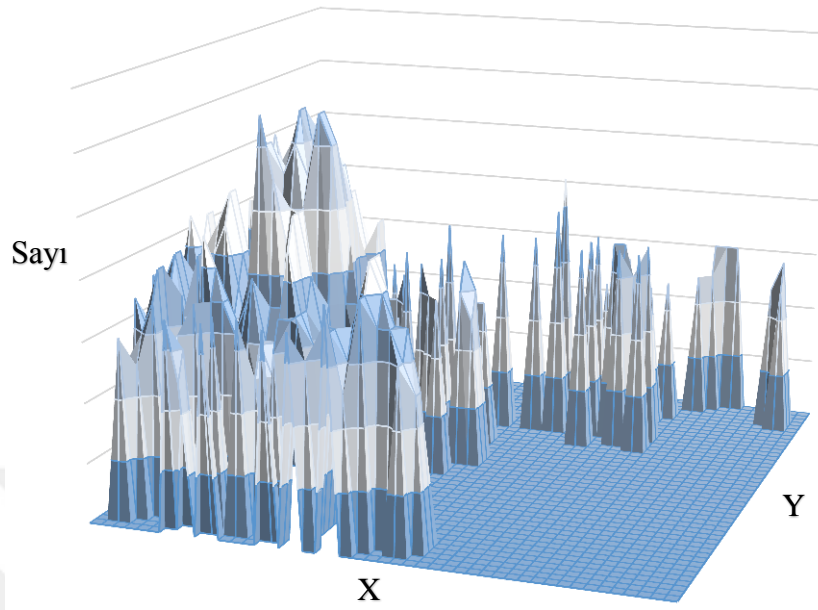
Dördüncü numune PbS (galen), ZnS (Sfalerit), FeS_2 (Pirit) ve Fe_3O_4 (Demir Oksit) bileşiklerini içeren bir taş numunesi seçilmiştir. Bu numunede seçtiğimiz sürede (300s) sadece $PbL\alpha$ ve $ZnK\alpha$ pikleri çıktığı için Pb ve Zn elementlerin haritaları yapılmıştır. Bu numuneye ait haritalar Şekil 4.63–4.69’da gösterilmektedir.



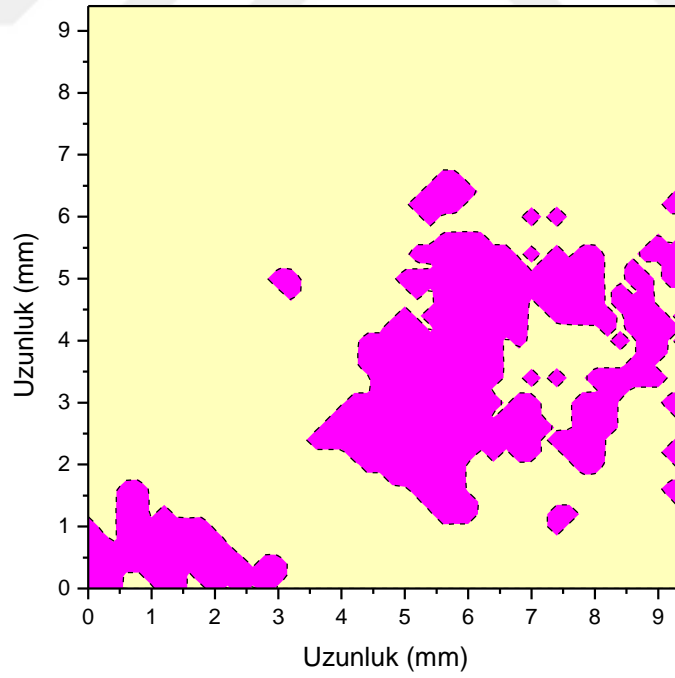
Şekil 4.63. Pb elementi alanı için tek renkli harita



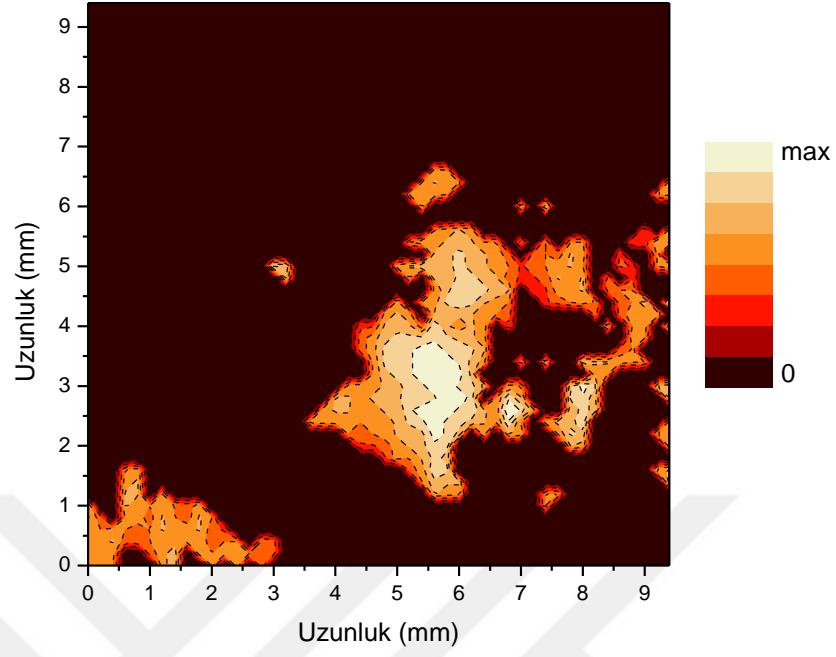
Şekil 4.64. Pb elementi dağılımı için çok renkli harita



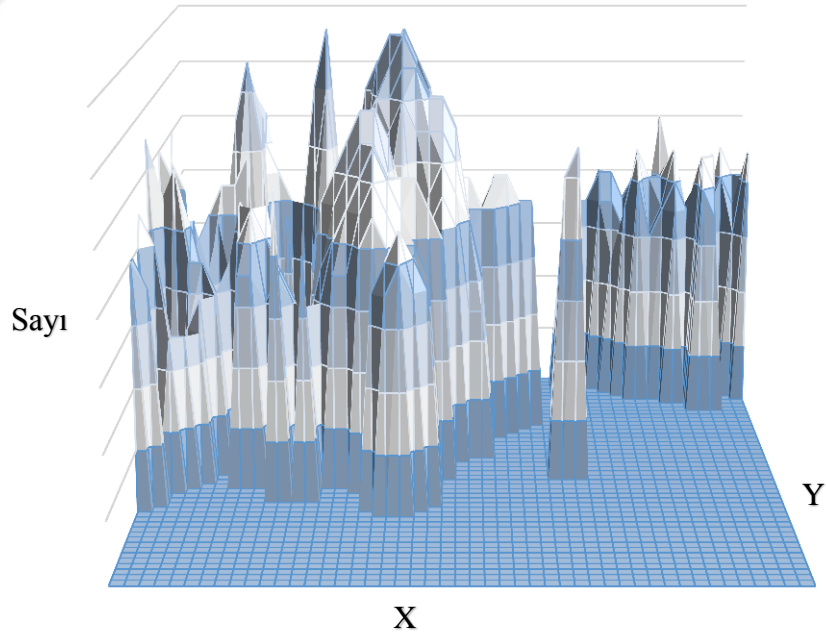
Şekil 4.65. Pb elementi dağılımı için üç boyutlu harita



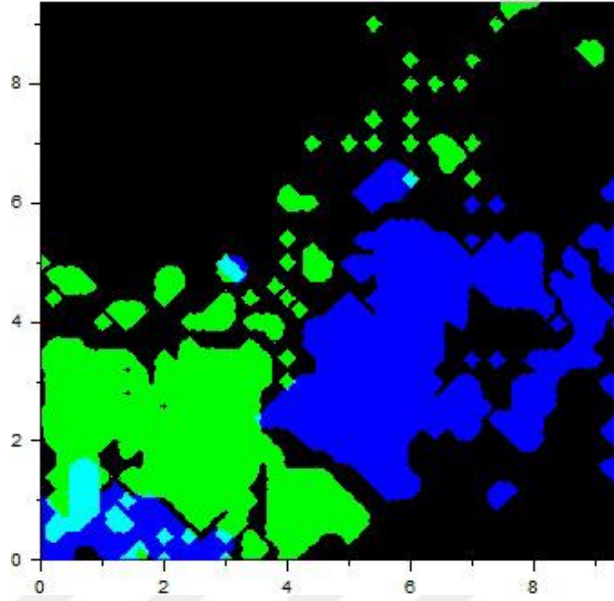
Şekil 4.66. Zn elementi alanı için tek renkli harita



Şekil 4.67. Zn elementi dağılımı için çok renkli harita



Şekil 4.68. Zn elementi dağılımı için üç boyutlu harita



Şekil 4.69. Numune dördün haritası

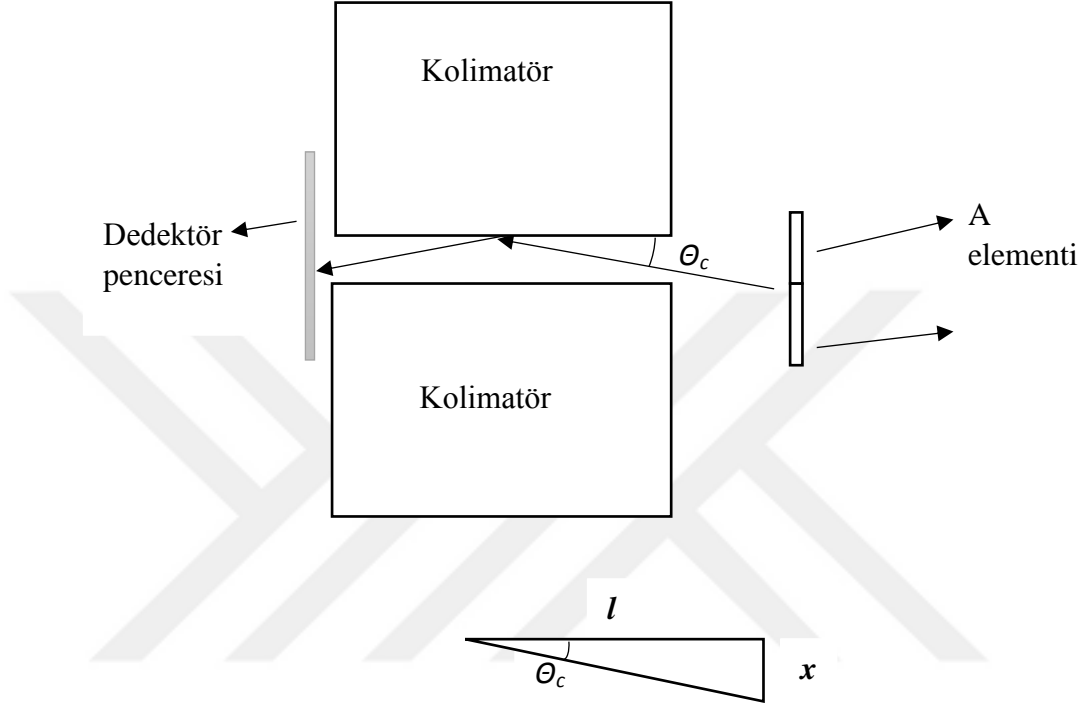
4.2. Tam Yansıma Hatası

X-ışınları, diğer elektromanyetik dalgalar gibi homojen (saydam) bir ortam içinde, örneğin vakumda, doğru çizgiler boyunca yayılırlar. Ancak, bu ışın ikinci bir ortamın sınırları yüzeyine örneğin bir katı nesnenin yüzeyine, ulaştığında farklı bir yönden yansıtılacaktır. Sapma, fotonların enerjisine, arayüzeyi oluşturan ortamın özelliklerine ve ışının açısına bağlı olacaktır.

Görünür ışık fotonlarının davranışının aksine, X-ışınları için bir maddenin kırılma indisi vakumdan daha az ve katının kırılma indisi havadan daha azdır. Bu, kırılan ışınların arayüzeye doğru saptırılmasına neden olur. Sonuçta, sadece yansıma oluşması için bir kritik açı (θ_c) olmalıdır. Bu kritik açıdan küçük olan açılarda ($\theta < \theta_c$) hiçbir ışın ikinci ortama girmez. Arayüzey ideal bir ayna gibi davranır ve gelen ışını tamamen birinci ortama geri yansıtır. Bu olay tam yansıma olarak adlandırılır. Kritik açı (θ_c) aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir (Nicolosi *et al.* 1999; Schields *et al.* 2002).

$$\theta_c \sim 2.04 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{\rho}}{E} \quad (3.1)$$

Burada θ_c radian cinsinden kritik açı, ρ maddenin yoğunluğu (g/cm^3) (Kolimatör kurşundan olduğu için $\rho = 11,35 \text{ gr/cm}^3$ tür) ve E ışının enerjisidir (keV).



Şekil 4.70. Toplam iç yansımaya

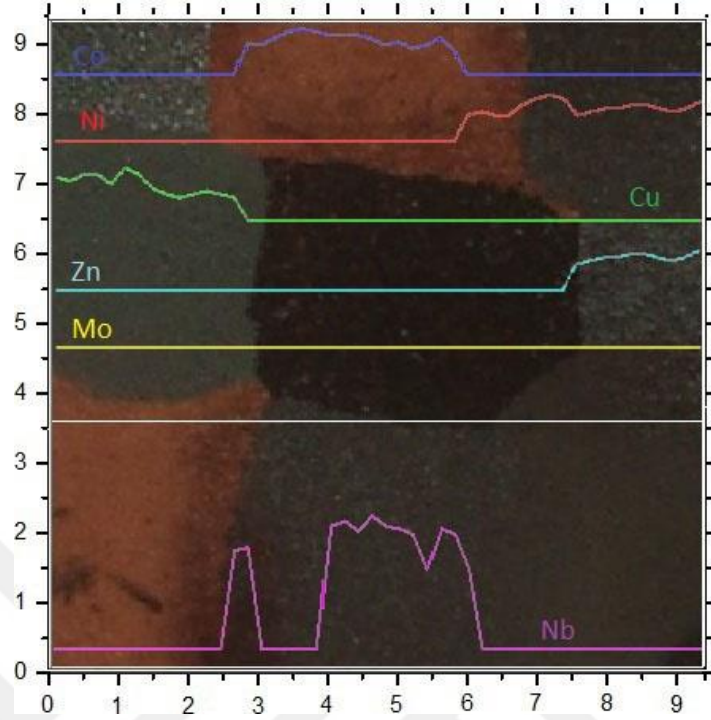
Şekil 4.70’de görüldüğü gibi tam yansıma nedeniyle kolimatör deliğinin tam karşısında olmayan elementten de dedektöre ışın ulaşabilir. Bu olay haritanın ve elemenlerin konumunun hatalı olmasına neden olur ki Çizelge 4.1’de numunelerde var olan elementler için kritik açı hesaplanarak ortaya çıkan hatalar hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’de l , ($\cong 20\text{mm}$) numune ve kolimatör arasındaki mesafe ve x , haritası yapılacak elementlerin konumundaki hatadır.

Çizelge 4.1. Numunelerdeki elementlerin kritik yansıma açıları ve konumlardaki hatalar.

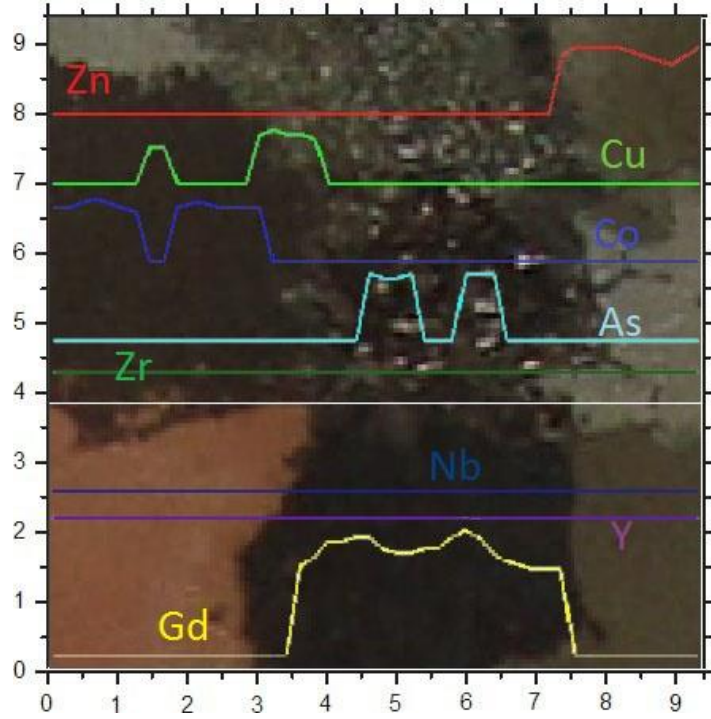
Element	E (KeV)	θ_c (rad)	θ_c (D)	$\tan(\theta_c)$	$x(mm)$	n
Co	$E_{K\alpha} = 6,930$	0,0099	0,0567	0,0099	0,198	0,99~1
Ni	$E_{K\alpha} = 7,477$	0,0091	0,0521	0,0091	0,182	0,91~1
Cu	$E_{K\alpha} = 8,047$	0,0085	0,0487	0,0085	0,170	0,85
Zn	$E_{K\alpha} = 8,638$	0,0079	0,0452	0,0079	0,158	0,79
As	$E_{K\alpha} = 10,543$	0,0065	0,0372	0,0065	0,130	0,65
Pb	$E_{L\alpha} = 10,549$	0,0065	0,0372	0,0065	0,130	0,65
Y	$E_{K\alpha} = 14,957$	0,0045	0,0257	0,0045	0,090	0,45
Nb	$E_{K\alpha} = 16,614$	0,0041	0,0234	0,0041	0,082	0,41
Mo	$E_{K\alpha} = 17,478$	0,0039	0,0223	0,0039	0,078	0,39
Gd	$E_{K\alpha} = 42,983$	0,0015	0,0085	0,0015	0,030	0,15

4.3. Çizgi Tarama Modu

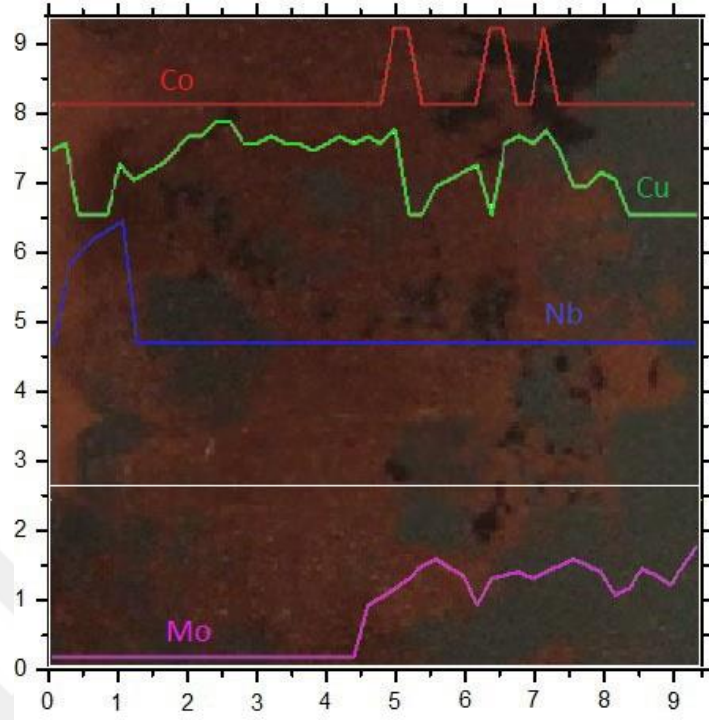
Kimyasal dağılım analizlerinin daha kapsamlı yöntemleri çok elementli çizgi tarama modu ile mümkün kılınmıştır. Bir numunede verileri topladıktan sonra elementlerin şiddetleri veya konsantrasyonları video görüntüsünün üzerinde üst üste olarak görüntülenmiştir (Şekil 4.71– 4.74).



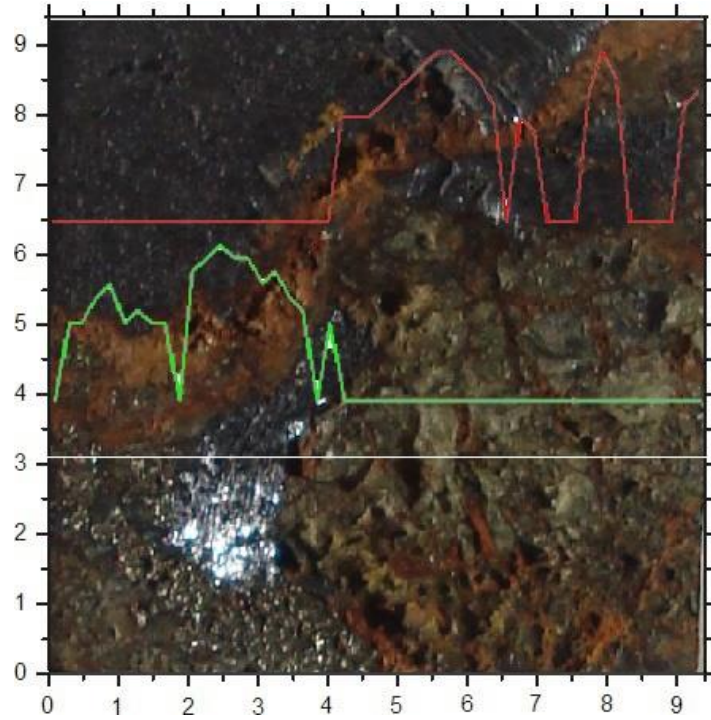
Şekil 4.71. 1. Numunede video görüntüsü üzerindeki çizgi boyunca (beyaz çizgi) kimyasal dağılım



Şekil 4.72. 2. numune fotoğrafı üzerindeki çizgi boyunca (beyaz çizgi) kimyasal dağılım



Şekil 4.73. 3. numune fotoğrafı üzerindeki çizgi boyunca (beyaz çizgi) kimyasal dağılım



Şekil 4.74. Taş numune fotoğrafı üzerindeki çizgi boyunca (beyaz çizgi) kimyasal dağılım

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışma, X-ışını spektrometresi ile pratik bir element haritalama sistemi geliştirmek için yapılmıştır. Kullanılan X-ışını demetini nokta şeklinde yapmak yerine ince delikli bir kolimatör yapmak daha kolay bir tasarım sistemi oluşturur. Bu sistem ile bazı numunelerin hiçbir işlem yapmadan elemental haritası elde edildiği için, canlı organizmalarda çeşitli elementlerin dinamik davranışlarının incelenmesinde uygulanabilir (elektron probe mikroanaliz veya diğer geleneksel yöntemlerle böyle numunelerde elemental haritalama yapmak daha zordur).

Bu çalışmada haritalama verileri aşağıdaki koşullar altında toplanmıştır:

- Numuneyi uyarmak için Am^{241} radyoizotopu kullanılmıştır.
- Her numunede taradığımız bölge alanı 9,6mm×9,6mm olan 48×48 pikselden oluşmuştur.
- Piksel başına bekleme zamanı 300 saniyedir. Dolayısıyla tek bir numunenin taranma zamanı 8 gün sürmüştür.

Yapılacak ilk şey mümkün olan en geniş enerji aralığı için bilgisayarı ayarlamaktır. Si(Li) dedektörü için 0–40 keV aralığı uygun olabilir. Sonraki adım nitel analizler için bir spektrum elde etmektir. 0–40 keV aralığında, belirlenen sürede bir spektrum toplanır ve algılanabilir karakteristik piklerin ortaya çıktığı enerji aralığı tespit edilir.

Uygun bir enerji aralığında spektrum elde edildiğinde, spektrumların analizi için geliştirilmiş adımlar vardır (Goldstein *et al.* 2003). Spektrumda her pikin doğru tespiti için takip edilmelidir ve eser pikler ve istatistiksel olarak anlamlı olmayan pikler göz ardı edilmelidir.

5.1. Pik Tanıtımı

Pik analizi daima aşağıdaki adımları içerecektir:

- Önce en şiddetli pike bakılır çünkü bunu K_α , L_α yada M_α piki olarak tanımlamak kolaydır; sonra onlarla ilgili aile çizgileri üzerinde çalışılır.
- Yukarıdaki adımda yer almayan bir sonraki en yoğun pike gidilir ve arama tekrarlanır. Tüm pikler tamamlana kadar bu işlem tekrarlanır.
- Patolojik üst üste düşmeler her zaman dikkate alınır; sahte pikleri, sistem pikleri ve eser pikleri dikkate alınır.

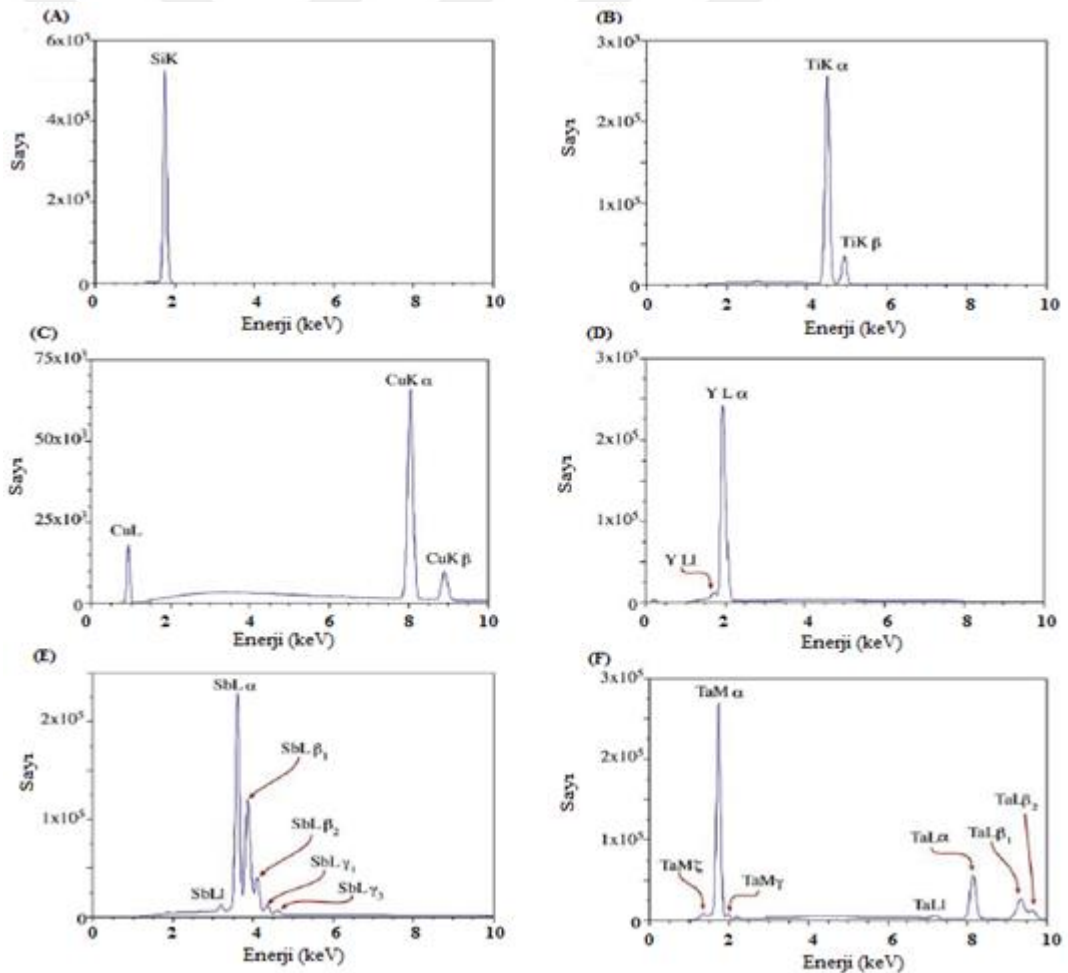
Belirli bir enerjide varolabilen K, L veya M çizgileri seçiminde, bilgisayar tarafından oluşturulan X-ışını çizgi işaretleyicileri ya ticari üreticiler tarafından sunulan uygun bir kaynak ya da Web siteleri (Anonymous 2015a; Anonymous 2015b)'den yararlanabiliriz. Elde edilmiş piklerin incelenmesinde aşağıdaki adımlar izlenir:

1. Eğer K_α çizgisi bir pikle eşleşiyorsa, K_β çizgisine bakılır ki bu çizginin şiddeti K_α çizgi şiddetinin yaklaşık %10'udur.
2. Eğer K_α çizgisi uymuyorsa, L_α ve M_α çizgileri kontrol edilir çünkü bunlar L ve M ailelerinde en şiddetli çizgilerdir.
3. Eğer bir L_α çizgisi uyuyorsa, L ailesinde eşlik eden çizgiler olmalıdır. Görünen çizgi sayısı daha çok çözülebilir çizgilerle yüksek enerjilerde, L_α çizginin enerji ve şiddetine bağlı olarak değişecektir. Ailedeki diğer çizgiler L_α 'dan daha düşük şiddete sahiptir ve aşağıdaki çizgiler algılanabilir (burada parantez içindeki sayılar L_α çizgisine göre ağırlıklardır); yüksek enerjilerde $L_{\beta 1}$ (0,7), $L_{\beta 2}$ (0,2) ve $L_{\gamma 1}$ (0,08) çizgileri ve düşük enerjilerde de L_1 (0,04) çizgileri. Başka daha az şiddetli çizgiler de L ailesi olağanüstü şiddetli olması durumunda görülebilir, ama bu nadirdir.
4. Eğer L çizgileri uyuyorsa, yüksek enerjili K_α / K_β çifti olmalıdır. Bilgisayarda görüntülemek için geniş bir yeterli enerji aralığı seçildiğinden emin olmalıyız.
5. Bir Be-pencereli dedektörü kullanıldığında genellikle sadece M çizgileri periyodik Çizelgede La (Lantanyum) üzerindeki elemanlar için görünür.

6. Tüm M çizgileri 4 keV'den küçük oldukları için K_{α} / K_{β} çizgi örtüşmelerini ayırt etmek zordur.

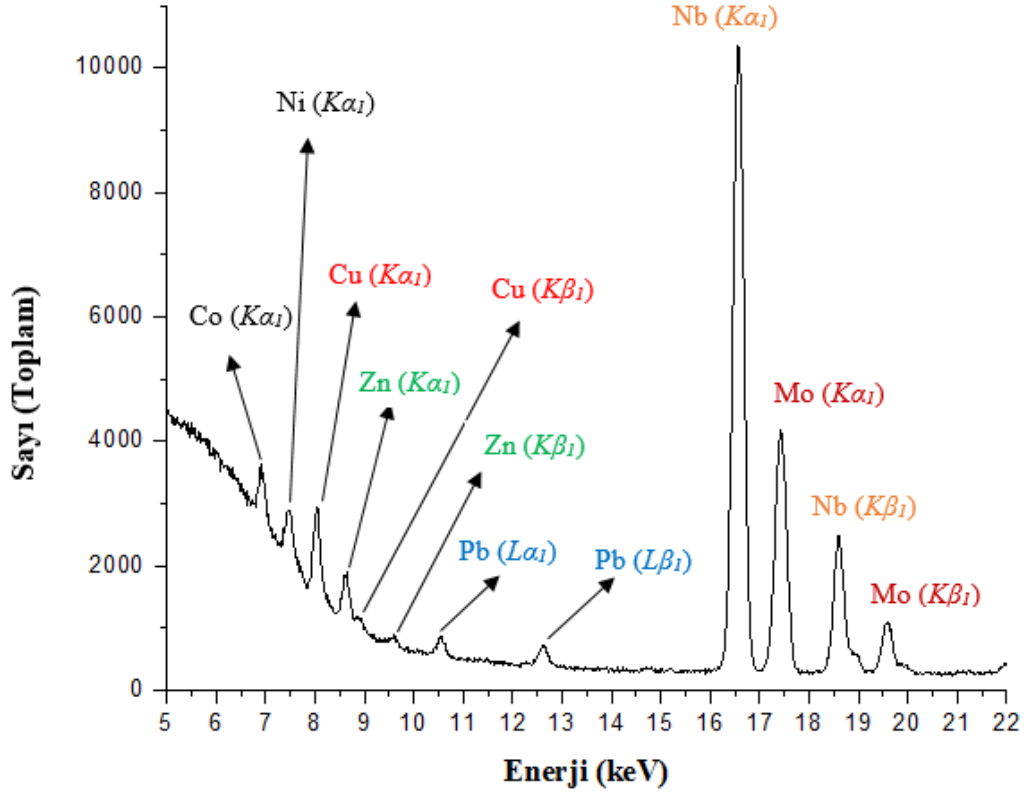
7. Eğer M_{α} çizgileri uyuyorsa orada yüksek enerjili L çizgi ailesi olmalıdır ve muhtemelen çok yüksek enerjili K çizgileri algılanabilir. Yine, bu dedektöre bağlıdır.

Şekil 5.1 yukarıda özetlenen prosedüre uyularak, 0–20 keV enerji aralığında beklenen çizgi ailelerini göstermektedir. Örneğin, burada hangi elementler için sadece tek bir K çizgisi veya K_{α} / K_{β} çifti ve hangi elementler için hem K hem de L aileleri ya da L ve M aileleri görünmesi beklenir (David and Carter 2009).

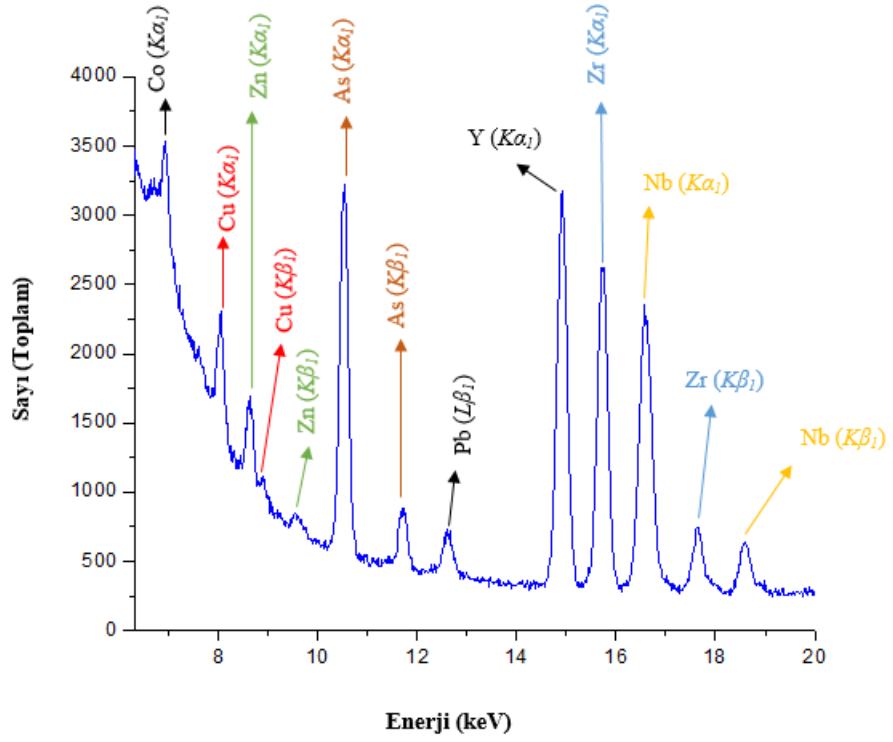


Şekil 5.1. Periyodik tablonun çoğu elementini içeren ve (A) Si, (B) Ti, (C) Cu, (D) Y, (E) Sb ve (F) Ta için karakteristik çizgi ailelerini gösteren X-ışını spektrumu. Düşük Z ve düşük X-ışını enerjili tek bir SiK_{α} çizgi ile başlayarak L aileleri (Cu ve Y) ve M (Sb ve Ta) çizgilerine ilerliyor. Belirli bir ailede hem Z hem de enerji arttıkça piklerin ayrılması artıyor.

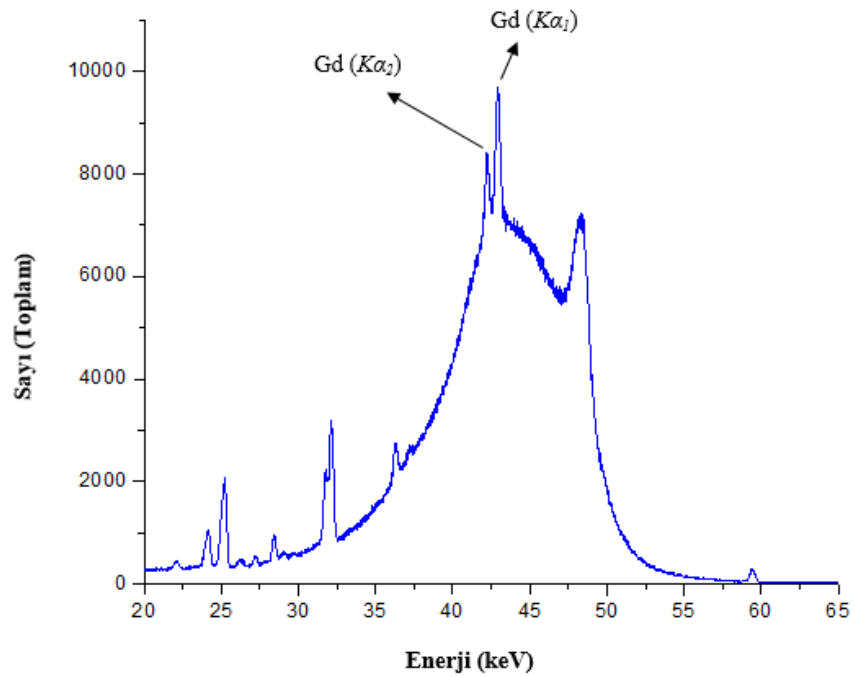
Yukarıdaki basamaklara bakarak bu çalışmada da yaptığımız numunelerdeki haritalarda elementlerin $L\alpha$ ve $K\alpha / K\beta$ çiftleri görülmektedir (Şekil 4.2-4.7). Aşağıdaki şekillerde numunelerde bulunan Co ($K\alpha_1 = 6,930$ keV), Ni ($K\alpha_1 = 7,477$ keV), Cu ($K\alpha_1 = 8,048$ keV ve $K\beta_1 = 8,904$ keV), Zn ($K\alpha_1 = 8,638$ keV ve $K\beta_1 = 9,571$ keV), As ($K\alpha_1 = 10,543$ keV ve $K\beta_1 = 11,725$ keV), Y ($K\alpha_1 = 14,957$ keV ve $K\beta_1 = 16,736$ keV), Zr ($K\alpha_1 = 15,774$ keV ve $K\beta_1 = 17,666$ keV), Nb ($K\alpha_1 = 16,614$ keV ve $K\beta_1 = 18,621$ keV), Mo ($K\alpha_1 = 17,478$ keV ve $K\beta_1 = 19,607$ keV), Pb ($L\alpha_1 = 10,549$ keV ve $L\beta_1 = 12,611$ keV) elementlerin çizgileri belirlenmektedir.



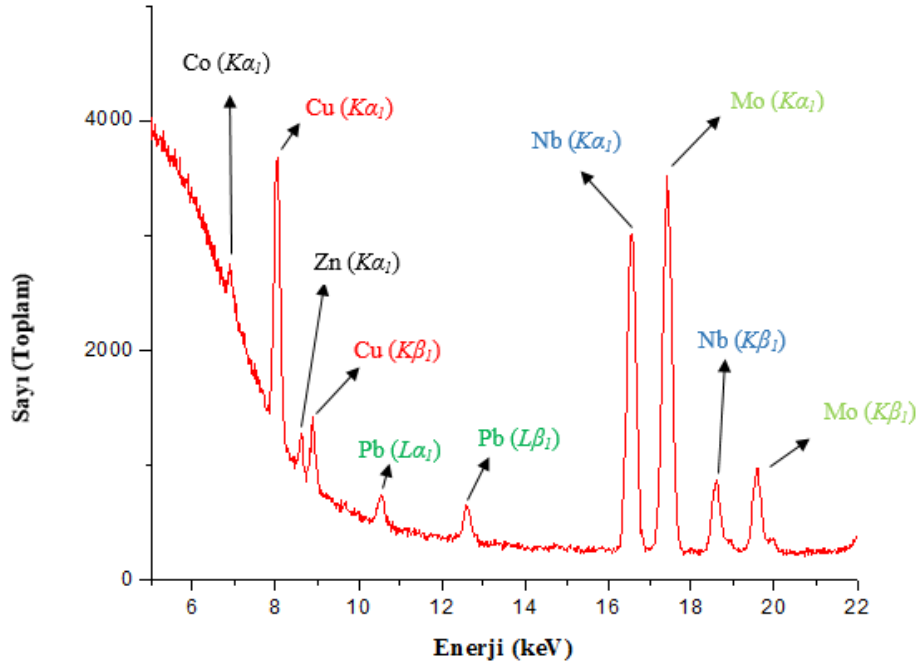
Şekil 5.2. Numune 1'den elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu



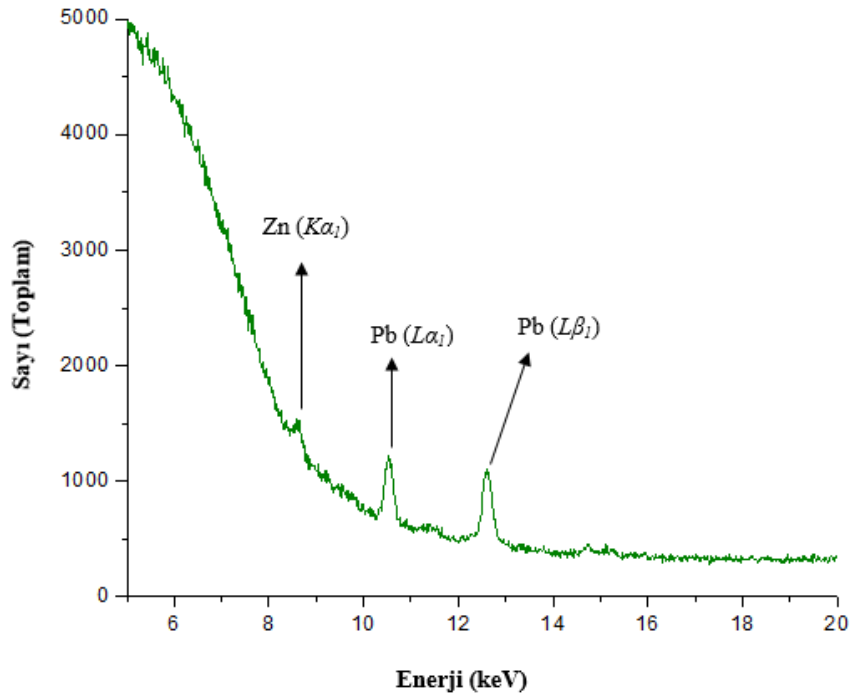
Şekil 5.3.(a). Numune 2'den elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu



Şekil 5.3.(b). Numune 2'den elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu

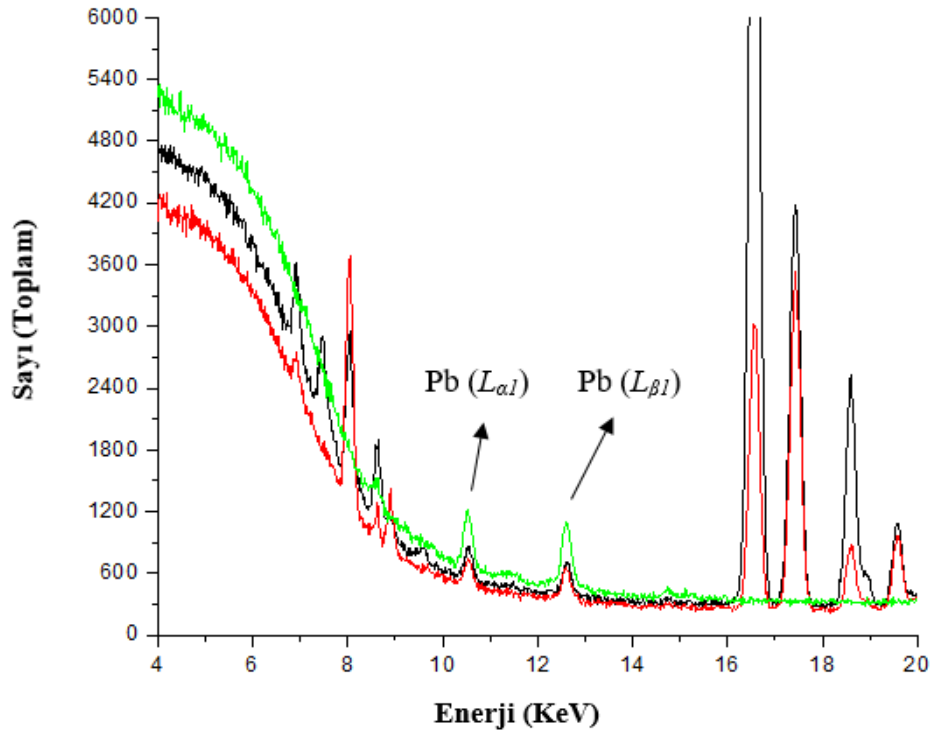


Şekil 5.4. Numune 3'ten elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu



Şekil 5.5. Taş numuneden elde edilmiş tüm piksellerin toplam spektrumu

Spektral haritalama yazılımı haritanın her pikselinde tam bir XRF spektrumu toplamaya izin verir. Her spektrum da belirli bir konumla ilişkilidir. Burada spektral harita verileri “Toplam harita spektrumu” olarak adlandırılarak basit bir şekilde aranabilir. Toplam harita spektrumunda haritadaki tüm spektrumlar toplanıp görüntülenebilir (Şekiller 5.2–5.5). Bu spektrum analizin kalitesini verir ve aynı zamanda eksik elementlerin varlığını da gösterir. Bu durumda şekillerde gösterildiği üzere, toplam harita spektrumunda ek eleman çizgileri açığa çıkmıştır. Bu çizgilerin enerjilerine baktığımızda kurşun elementinin $L_{\alpha 1}$ ve $L_{\beta 1}$ olduğu açığa çıkıyor. Kurşun için spektral verilerin yeniden değerlendirilmesi, kolimatörün de kurşun olmasından dolayı önemlidir. Ancak taş numunede kurşun var olduğundan dolayı bu numunenin toplam spektrumunda diğer numunelerin toplam spektrumuna göre kurşun elementinin $L_{\alpha 1}$ ve $L_{\beta 1}$ pikleri daha yüksektir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. $PbL_{\alpha 1}$ ve $PbL_{\beta 1}$ pikleri. Taş numune (yeşil), Numune 1 (siyah) ve Numune 2 (kırmızı)

KAYNAKLAR

- Alberti, R., Fiorinia, C. Guazzonia,C., Klatkaa,T., and Longonia, A., 2007. Elemental mapping by means of an ultra-fast XRF spectrometer based on a novel high-performance monolithic array of Silicon Drift Detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 580, 1004–1007.
- Alberti, R., Longoni, A., Klatka, T., Guazzoni, C., Gianoncelli, A., Bacescu, D., and Kaulich, B., 2008. A Low Energy X-Ray Fluorescence Spectrometer for Elemental Mapping X-Ray Microscopy. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, N14-3, 1564-1566.
- Alberti,R., Buzzetti, S., Fiorini, C., Guazzoni, C., Klatka,T., Lechner,P., Longoni, A., and Strüder, L., 2006. Performance Evaluation of an Advanced XRF Elemental Mapping System Featuring a Novel Ring-Shaped Monolithic Array of Silicon Drift Detectors. N34-4, 1-8.
- Anonymous, 2015a. http://microanalyst.mikroanalytik.de/index_e.phtml (01.10.2015)
- Anonymous, 2015b. <http://www.cstl.nist.gov/div837/Division/outputs/DTSA/DTSA.htm> (01.10.2015)
- Auger, P. 1925. *J. Phys. Radium*, 6(6), 205-208.
- Bambynek, W., Crasemann B., Fink RW., Freund HU., Mark H., Swift CD., Price RE., and Venugopala Rao P., 1972. X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities. *Rev. Mod. Phys.* 44, 716-813.
- Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff R. Wedell, H. Wolff, 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer-Verlag, 899 p, Heidelberg.
- Boehme, D. R., 1987. “X-ray Microfluorescence of Geologic Materials”, *Adv. X-ray Anal.*, 30, 39-44.
- Burhop, EHS, 1952. *The Auger Effect and Other Radiationless Transitions*. Cambridge University Press, 188 p, New York.
- Cardinetti, B., Ciampini, C., D’Onofrio, C., Orlando, G., Gravina, L., Ferrari, F., Di Tullio, D., and Torresi, L., 2004. X-ray mapping technique: a preliminary study in discriminating gunshot residue particles from aggregates of environmental occupational origin. *Forensic Science International*, 143, 27–46.
- Carpenter, D.A., and Taylor, M.A., (1991). Fast, High-Resolution X-ray Microfluorescence Imaging. *Adv. X-Ray Anal.*, 34, 217-221.
- Carpenter, D.A., Taylor, M.A., and Holcombe, C. E., 1989. Applications of Laboratory X-ray Microprobe to Materials Analysis. *Adv. X-Ray Anal.* , 32, 115- 120.
- Clark, GL., 1955. *Applied X-Rays*. McGraw-Hill, 144 p, New York.
- Cornaby S. W., 2008. *The Handbook of X-ray Single-Bounce Monocapillary Optics, Including Optical Design and Synchrotron Applications*. PhD Dissertation. Faculty of the Graduate School of Cornell University, Ithaca, New York.
- Cross, B.J., and Wherry, D.C., 1988. “X-ray Microfluorescence Analyzer for Multilayer Metal Films”, *Thin Solid Films*, 166, 263-272.
- David B. Williams, C. Barry Carter, 2009. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. Springer Science Business Media, LLC 1996, 2009.

- Debertin K., and Helmer, R.G., 1988. *Gamma and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*, North-Holland, 402 p, Amsterdam.
- Dik, J., Janssens, K., Snickt, G. V. D., Loeff, L. V. D., Rickers, K., and Cotte, M., 2008. Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping. *Anal. Chem.*, 80, 6436–6442.
- Dumont, M., Zoeger, N., Strelci, C., Wobrauschek, P. Falkenberg, G., Sander, P.M., and Pyzalla, A.R., 2009. Synchrotron XRF Analyses of Element Distribution in Fossilized Sauropod Dinosaur Bones. *International Centre for Diffraction Data*.120-128.
- Fink, RW, 1974. In: Robinson, JW, ed. *Handbook of Spectroscopy*, Vol. I. CRC Press, p 219, Cleveland, OH.
- Fiorini, C., Longoni, A., and Bjeoumikhov A., 2001. A New Detection System with Polycapillary Conic Collimator for High-Localized Analysis of X-ray Fluorescence Emission. *IEEE*, 8, 28-31.
- Fiorini, C., Longoni, A., Milazzo M., and Zaraga, F., 1999. In-Situ, non-Destructive Identification of Chemical Elements by means of Portable EDXRF Spectrometer. *IEEE*, 375-380.
- Fukumoto, N., Kobayashi, Y., Kurahashi, M., and Kojima, I., 1999. X-ray fluorescent spectroscopy with a focused X-ray beam collimated by a glass capillary guide tube and element mapping of biological samples. *Spectrochimica Acta Part B*, 54, 91-98.
- Fukumoto, N., Kobayashi, Y., Kurahashi, M., and Kojima, I., 1998. X-ray fluorescent spectroscopy with a focused X-ray beam collimated by a glass capillary guide tube and element mapping of biological samples. *Spectrochimica Acta Part B*, 54, 91–98.
- Gabriela R. Pereira, Henrique S. Rocha, Cristiane Calza, Marcelino J. Anjos, Carlos A. Pérez, and Ricardo T. Lopes, 2009. Imaging System for XRF Microtomography at LNLS-Brazil. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 56 (3), 1426-1429.
- Gao, N., and Janssens, K., 2004. Polycapillary X-ray Optics. *X-ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, 89-109.
- Gaskin, J. A., Carini, G. A., Chen, W., Elsner, R. F., Kramer, G., De Geronimo, G., Keister, J. W., Li, Z., Ramsey, B. D., Rehak, P., and Siddons, D. P., 2009. Development of a silicon drift detector array; an x-ray fluorescence spectrometer for remote surface mapping. *Proceedings of SPIE Vol. 7441, 744118*. SPIE Digital Library.
- Gasperini F. M., Pereira G.R., Granjeiro J.M., Calasans-Maia M.D., Rossi A.M., Perez C.A., Lopes R.T., Lima I., 2011. Application of X-ray Synchrotron Microscopy Instrumentation in Biology. *IEEE*, 1-4.
- Gibson, D., and Gibson, W., 2002. Polycapillary optics: an enabling technology for new applications. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, 45, 286-297.
- Glasser, O., and Conrad, W., 1993. *Röntgen and the early history of the Röntgen rays*. Norman Publishing, 494 p, San Francisco.
- Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., and Michael, J.R., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* 3rd ed. Plenum publishers, 361p, New York.

- Gredmaier, L., Banks, C.J., Pearce, R.B., 2011. Calcium and sulphur distribution in fired clay brick in the presence of a black reduction core using micro X-ray fluorescence mapping. *Construction and Building Materials*, 25, 4477–4486.
- Heinrich, K.F.J., 1962a. Concentration mapping device for the scanning electron probe microanalyzer. *Rev. Sci. Instrum.* 33 (8), 884-884.
- Heinrich, K.F.J., 1962b. Oscilloscope readout of electron microprobe data. *Adv. X-ray Anal.* 6, 291–300.
- Imafuku, M., 1997. Development of Fast Texture Mapping System with Energy Dispersive X-ray Diffraction Method. Denver X-ray Conference (DXC) on Applications of X-ray Analysis.
- Jaklevic, M. M., French, W.R., Clarkson T.W., and Greenwood, M.R., 1978. X-ray Fluorescence Analysis Applied to Small Samples. *Adv. X-ray Anal.*, 21, 171-185.
- Jansen, W., 1982. Elemental mapping of minerals by electron microprobe, *American Mineralogist*, 67, 521-533.
- Janssens, K.H., Adams, F.C. and Rindby, A. Eds, 2000. *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*, Wiley, 434 p, Chichester.
- Jenkins, R., Gould R.W., and Gedcke D., 1995. *Quantitative X-ray Spectrometry*. Marcel Dekker Inc. 477 p, U.S.A.
- Jensen, M. P., Baikuntha P. A., Drew, G. L., Tatjana, P., Barry, L., Stefan, V., Gayle, E., W., 2012. Submicron hard X-ray fluorescence imaging of synthetic elements. *Analytica Chimica Acta* 722, 21– 28
- Kawai, J., and Gohshi, Y., 1986. Profile changes in barium La x-ray emission spectra due to excitation photon energies, *Spectrochim. Acta*, 41B, 265-273.
- Kobayashi, Y., Fukumoto, N., and Kurahashi, M., 1990. RAPID COMMUNICATION X-ray fluorescence element-mapping spectrometer with improved spatial resolution. *Meas. Sci. Technol.* 2, 183-184.
- Kobayashi, Y., Kawase, A., Uchiumi, A., Nakamura, S., Nakatani, M. K., Ban, H., and Arai, T., 1985. Element Mapping by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Analytical Sciences*, 1, 13-17.
- Krinsky, S., Perlman, M. L. and Watson, R. E., 1983. Characteristics of synchrotron radiation and its sources, Chapter Two, *Handbook of Synchrotron Radiation*, Ed: Koch, E. E. Elsevier Science Pub. Co, North-Holland, Amsterdam.
- Longoni, A., Fiorini, C. Guazzoni, C., Buzzetti, S., Bellini, M., Gola, A., Strüder, L., Lechner, P., Bjeoumikov, A., and Kemmer, J., 2004. XRF Spectrometers based on Monolithic Arrays of Silicon Drift Detectors: Elemental Mapping Analyses and Advanced Detector Structures. *IEEE*, 1327-1330.
- McIntyer, N. S., Sherry, N., Fuller, M.S., Feng, R., and Kotzer, T., 2010. X-Ray fluorescence spectroscopy and mapping using excitation from white and broad bandpass synchrotron radiation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, 1381–1389.
- Miyoko, T., Takeguchi, M., and Furuya, K., 2008. X-ray analysis and mapping by wavelength dispersive X-ray spectroscopy in an electron microscope. *Ultramicroscopy* 108, 1427– 1431.
- Moran, L., Moran, K., and Wuhner, R., 2014, X-ray Mapping and Chemical Phase Mapping with an Amptek SDD, *Microsc. Microanal.*, 20, 678-679.

- Moseley, H.G.J., 1913. High Frequency Spectra of the Element. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine, 26 (156), 1024-1034.
- Nakay, I., Taghuchi I., Yamasaki. K., 1991. Chemical speciation of archaeological objects by XRF/XANES analysis using synchrotron radiation. Analytical sciences, 7, 365-368.
- Nichols, M.C., Boehme, D. R., Ryon, R.W. Wherry, D., Cross, B., and Aden, G., 1987. Parameters Affecting X-ray Microfluorescence (XRMF) Analysis. Adv. X-ray Anal., 30, 45-51.
- Nicolosi, J.A., Scruggs B., and Haschke, M., 1998. Analysis of Sub-mm Structures in Large Bulky Samples using Micro-X-ray Fluorescent Spectrometry. Adv. X-ray Anal., 41, 227-233.
- Procop, M., Hubner, W., Wasche, R., Nieland, S., and Ehrmann, O., 2002. Fast Elemental Mapping in Materials Science. Microscopy and Analysis. 17-18.
- Schiels, P. J., Gibson, D. M., Gibson, W. M., Gao, N., Huang, H., and Ponomarev I. Y., 2002. Overview of polycapillary X-ray optics. International Centre for Diffraction Data, 17, 70-80.
- Scruggs, B., Haschke, M., Herczeg, L., and Nicolosi, J., (2000). XRF Mapping: New Tools for Distribution Analysis. International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis, 42, 19-25.
- Segre, E., 1980. From X-rays to quarks: Modern physicists and their discoveries. W.H. Freeman & Co., 352 p, New York.
- Spencer, J. E. and Winick, H., 1982. Properties of synchrotron radiation, Chapter One, Synchrotron Radiation Research, Eds: Winick H. and Doniach, S. Plenum Press, 11-25, New York.
- Thompson, A. C., and Vaughan, D., Eds., 2001. X-ray DATA booklet, Center for X-ray Optics Lawrence Berkeley National Laboratory, 457 p, Berkeley, California.
- Toribara, T.Y., Jackson, D.A., French, W.R., Thompson, A.C., and Jaklevic, J.M., 1982. Nondestructive X-ray Fluorescence Spectrometry for Determination of Trace Elements along a Single Strand of Hair, Anal. Chem., 54, 1844- 1849.
- Tsuji, K., 2004. X – Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. John Wiley & Sons Ltd, 616 p, Chichester, West Sussex.
- Van Grieken, R.E., and Markowicz, A.A. Eds, 2002, Handbook of X-ray Spectrometry, 2nd ed., Marcel Dekker, 984 p, New York.
- Watanabe, M., and Isoyama, G., 1995, Synchrotron radiation and free electron lasers, Chapter 13, Dynamics during Spectroscopic Transitions, Eds: Lippert E. and Macomber, J. D. Springer, 506-568, New York.
- Wuhrer, R., and Moran, K., 2013, Quantitative X-ray mapping, scatter diagrams and the generation of correction maps to obtain more information about your material, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 55, 1-12.
- Wuhrer, R., Moran, K., and Moran L., 2006, characterisation of materials through x-ray mapping, materials forum volume, 30, 63-70.

ÖZGEÇMİŞ

Tabriz doğumlu olan Nader Ahmadi ilköğrenimini Tabriz’de Hedef İlkokulu ve Malik Ashtar Ortaokulu’nda ve lise öğrenimini Ayatollah Taleghani Lisesi’nde tamamlamıştır. 1998 yılında BuAli Sina Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünden mezun olmuş, 2001 yılında Amir Kabir Üniversitesi’nde yüksek lisans diploması almaya hak kazanmıştır. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği bilim dalında doktora öğrenimine başlamıştır. Marand İslamic Azad Üniversitesi’nde Öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.