

58073

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

REKTÖRLÜK  
KÜTÜPHANE BÖLÜMÜ  
ERZURUM

**X-IŞINI SPEKTROMETRESİ İLE KALINLIK TAYİNİ**

**Neslihan EKİNCİ**

**ERZURUM-1996**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

***X-IŞINI SPEKTROMETRESİ İLE KALINLIK TAYİNİ***

Neslihan EKİNCİ

Yönetici: Doç.Dr. Yusuf ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, muhtelif kalınlıklı Al, Ag, Au levha (foil) numunelerin kalınlıkları x-ışını geçiş (transmission) tekniği kullanılarak spektrometrik metotla deneysel olarak bulunmuştur.

Radyoaktif Am-241 nokta ve halka kaynaklardan yayınlanan 5.9 keV'luk gama fotonları uygun geometrilerde muhtelif kalınlıklı numuneler üzerine düşürülerek numuneden geçen ve çıkan fotonların spektrumları elde edilmiştir. Havadan ve numune tutucularından saçılma ve temel sayma (background) katkısını tayin etmek için numunesiz ölçümler alınmıştır.

Bu ölçümlerde 5.9 keV'de yarı maksimumdaki tam genişliği 160 eV olan bir Si(Li) dedektörü ile bağlantılı olan ND 66B çok kanallı analizör ve diğer elektronik sistemler kullanılmıştır. Spektrometrik olarak bulunan kalınlıkların şiddete, mikrometre ve tartma yoluyla bulunan kalınlıklara karşı korelasyon grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden bunlar arasında iyi bir korelasyon olduğu görülmüştür.

## *SUMMARY*

The thicknesses of the various foils of Al, Ag, Au have been determined with the transmission technique using an x-ray spectrometry. Transmitted and scattered photon of gamma rays radiated from an Am-241 point source and an Am-241 annular source have been counted together with the characteristic photon of the substrate and coating (covered materials) in a suitable geometry.

To determinate the contributions of the background and scatterings from sample holder and wheather, measurement without sample have been performed. For the counting process, Si(Li) detector whose full width at half maximum (FWHM) is 160 eV at 59.5 keV coupled to an ND 66B multichannel analyser and the other electronical systems were used. Thicknesses experimentally determined with the transmission technique have been plotted versus intensity, thicknesses determined gravimetrically and measured with a micrometer.

Besides, it is seen from these plots there are a good correlations between the measured intensity and the thicknesses of the samples determined from the transmission measurement by a gravimetric method and directly measured by a micrometer.

## **TEŞEKKÜR**

Bu tezin gerçekleştirilmesinde bana teşvik ve yardımını esirgemeyen çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Yusuf ŞAHİN'e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca sayın Yrd. Doç. Dr. Rıdvan DURAK'a, sayın Doç. Dr. Erdoğan BÜYÜKKASAP'a ve numunelerimin hazırlanmasında gerekli yardımı sağlayan sayın Yrd. Doç. Dr. Enise AYYILDIZ, sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa SAĞLAM ve Arş. Gör. Hacı Ali ÇETİNKARA, Arş. Gör. Abdulhalik KARABULUT, Arş. Gör. Gökhan BUDAK ve Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Neslihan EKİNCİ

## **İÇİNDEKİLER**

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>SUMMARY</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. X-IŞINLARI</b> .....	3
2.1. X-Işınlarının Üretilmesi.....	4
2.1.1. Sürekli X-Işınları.....	4
2.1.2. Karakteristik X-Işınları.....	5
2.2. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmeleri.....	6
2.2.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması.....	7
a. Fotoelektrik Olay.....	7
b. Çift Oluşum.....	8
2.2.2. Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması.....	9
A. Koherent Saçılma.....	9
a. Rayleigh Saçılması ( Bağlı Elektrondan Rezonans Saçılma ).....	11
b. Delbrück Saçılması.....	11
c. Nükleer Rezonans Saçılma.....	12
d. Nükleer Thomson Saçılması.....	12
B. İnkoherent Saçılma.....	12
a. Compton Saçılması.....	13
b. Nükleer Saçılma.....	16
c. Raman Saçılması.....	16
2.3. X-Işını Spektrometreleri.....	16
2.3.1. Enerji Ayırmalı Spektrometreler.....	19
2.3.2. Dalgaboyu Ayırmalı Spektrometreler.....	21

<b>3. X-IŞINI SPEKTROMETRESİYLE KALINLIK TAYİNİ</b> .....	22
3.1. X-Işını Şiddet Oranı Ölçümleri ile Metal Kalınlıklarının Tayini.....	22
3.2. Saçılma Piklerinden Etkin Numune Kalınlığının Ölçülmesi.....	24
3.3. Saçılma Şiddetleri ve Numune Kalınlıkları Arasındaki İlişki .....	26
3.4. Saf Elementler İçin Atom Numarası ve Saçılma Şiddetleri Arasındaki İlişki.....	26
3.5. Kütle Kalınlığının Tayini.....	27
3.6. Floresan Şiddetin Numune Kalınlığı ile Değişimi.....	28
<b>4. DENEY SİSTEMİ VE NUMUNELERİN HAZIRLANMASI</b> .....	30
4.1. Yarıiletken Dedektörler ve Sayma Sistemi .....	30
4.2. Numune Hazırlanması .....	32
4.3. Deney Geometrilere .....	33
4.4. Ölçülerin Alınması ve Değerlendirilmesi .....	36
<b>SONUÇ VE TARTIŞMA</b> .....	50
<b>KAYNAKLAR</b> .....	51

## 1. GİRİŞ

Bu çalışmada, muhtelif kalınlıklı Al, Ag, Au levha (foil) ve kaplamaların kalınlıklarının, tahribatsız bir metotla deneysel olarak bulunması amaçlanmıştır. Kalınlık ölçümleri bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır.

Son yıllarda kalınlık çalışmalarının önemi giderek artmakta ve kalınlık ölçümleri bir çok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır.

Kalınlıkların sıhhatli tayini, kaplama kompozisyonu ve kalınlığının doğru ve tam analizi için yarıiletken endüstrisinde çok önemlidir<sup>1</sup>.

Bazı araştırmacılar da XR metodu ile ince filmlerin kalınlıklarının ölçülmesini çalışmışlardır<sup>2-4</sup>.

İnce filmlerin kütle kalınlıklarının ve kompozisyonu çalışılmıştır<sup>2</sup>.

Temel parametre metodunu kullanarak x-ışını spektrometrisi ile çok katlı ince film analizlerinin uygulamaları çalışılmıştır<sup>3</sup>.

Rössiger ve Thomas ölçülen XRF verilerinden çok katlı yüzey tabakalarının kalınlık ve kompozisyonunu tayin etmek için temel parametre metoduna dayanan bir işlem geliştirmişlerdir<sup>4</sup>.

İnce film şeklindeki numunelerde, şiddet kalınlıkla lineer olarak artarken orta kalınlıktaki film şeklindeki numunelerde şiddet artan kalınlıkla aynı hızla artmamaktadır. Çünkü, kalınlık arttıkça, hem primer fotonlar için hemde sekonder x-ışınları için azaltma etkisi numune kalınlığı ile aynı hızlı olarak artmaktadır. Bu sebeple, numune yüzeyinden daha derinlere inildikçe primer foton şiddeti zayıflayacak ve derin bölgelerde az sayıda sekonder fotonlar üretilebileceklerdir. Bu bölgelerde üretilen sekonder x-ışınlarının enerjileri primer fotonlarınkinden daha küçük olduğundan bunların yüzeye çıkma ihtimali daha da küçük olacaktır<sup>5</sup>.



Kantitatif teknik kullanılarak, kalınlıklar iki yolla bulunabilir:

1- Deneysel olarak:

Böyle bir çalışmada, numune hazırlama şartlarına benzer şartlar altında hazırlanan standartlar gerekir. Bu standartların kalibrasyon grafikleri elde edilir ve bir numunenin kalınlığı interpolasyon ile bulunur.

2- Mutlak metod:

Birinci ilkeye ve numunede meydana gelen fiziksel işlemlere dayalı olarak matematiksel denklemler kullanılır<sup>6</sup>.

Bu tezin giriş bölümünde çalışmanın amacı ve literatür özeti verilmektedir.

İkinci bölümde x-ışınlarının oluşumu ve madde ile etkileşmeleri anlatılmaktadır.

Üçüncü bölümde x-ışını şiddetinin kalınlığa bağımlılığı, x-ışını spektrometresiyle ince film ve levhalarda kalınlık tayini anlatılmaktadır.

Dördüncü bölümde deney sistemi, numunelerin hazırlanması, deney geometrileri, ölçülerin alınması, değerlendirilmesi verilmektedir.

Son bölümde ise bu çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar tartışılmaktadır.

## 2. X-IŞINLARI

X-Işınları Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895'te keşfedildi. Röntgen; siyah bir kağıtla tamamen kaplı bir boşalma tüpü yakınında bulunan bazı baryum-platinocyanide kristallerinin, boşalma vuku bulduğu zaman, ışıdığını gördü.

Işıkla benzerlik göstermesinden dolayı Röntgen ve çağdaşları; sınırlı imkânlarla bu ışınlarla polarizasyon, yansıma, kırılma ve kırınım deneyleri yapmaya başladılar. Fakat, bu özelliklerinden hiçbirisinin bir delilini bulamadılar. Bu sebeple, bunlar x (bilinmeyen) ışınları olarak isimlendirdiler. 1897'de Thomson, katot ışınlarının anotta durdurulmasıyla meydana gelen ışınların elektronlar olduğunu söyledi. X-Işınlarının tabiatı birçok tartışmanın konusu oldu. X-ışınları dalgaboyları  $\sim 100 \text{ \AA}$  ile  $\sim 10^{-5} \text{ \AA}$  olan elektromagnetik radyasyon olarak tanımlanabilir. X-ışınları ile çalışmalarından dolayı Röntgen 1901'de fizik nobel ödülünü kazandı.

1906'da Barkla yaptığı saçılma deneylerinde x-ışınlarının polarize olduğunu gösteren deliller buldu ve bu ışınların dalga olması gerektiğini söyledi. Ancak Bragg'ın iyonizasyon için yapmış olduğu çalışmalar bunların parçacık nitelikli olduğunu da gösterdi. Esas itibariyle x-ışınlarının dalga tabiatı Laue, Friedrich ve Knipping tarafından tesbit edildi. Bunlar x-ışınlarının bir bakır-sülfat-pentahidrat kristalinde kırınıma uğradığını gösterdiler. Baba oğul Bragg'lar x-ışınlarının yansıma kanunlarını buldular. 1908'de Barkla ve Sadler saçılma deneyleri ile bir hedef maddesinin karakteristiklerini ihtiva eden x-ışınlarının varlığını tespit ettiler ve bunlara K ve L radyasyonları dediler. Öyleki bu radyasyonlar, 1913'de Bragg'ın kırınım deneyleri ile gösterdiği keskin tanımlanmış dalga boylarına sahiplerdi. Bu deneyler, sürekli (beyaz) bir spektrum üzerine binmiş bir çizgi spektrumunun varlığını açıkça gösteriyordu. Moseley; çizgilerin dalgaboylarının, hedef maddesinin karakteristikleri olduğunu ve atom numarası bakımından aynı zincire sahip olduklarını gösterdi. Böylece ilk defa atom numaralarının anlamı tayin edilmiş oldu. Karakteristik K soğurması ilk defa de Broglie tarafından gözlemlendi. Bragg ve Siegbahn tarafından açıklandı. X-ışını spektrumlarının teorisi Sommerfeld ve arkadaşları tarafından çalışıldı. 1932 başlarında Coster ve diğer araştırmacılar x-ışını floresans spektroskopisinin özelliklerini ayrıntılı bir şekilde araştırdılar.

## 2.1. X-Işınlarının Üretilmesi<sup>8</sup>

X-ışınları, nitelik itibarıyla a) sürekli x-ışınları, b) karakteristik (veya çizgi ) x-ışınları olmak üzere iki grupta incelenebilirler.

### 2.1.1. Sürekli X-Işınları

Sürekli x-ışınları, elektronlar, protonlar veya  $\alpha$  parçacıkları gibi yüksek enerjili, yüklü parçacıkların ağır çekirdeklerin Coulomb alanından geçerken enerji kaybetmeleri sonucu meydana gelirler. Bu etkileşimde elektronun ısıdığı enerji, sürekli spektrum veya Bremsstrahlung spektrumunu olarak isimlendirilir. Sürekli x-ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışımaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli x-ışınlarına beyaz x-ışınları da denir. Sürekli x-ışını emisyonu, klasik elektromagnetik teoriye göre şöyle açıklanabilir. İvmeli hareket eden yükler elektromagnetik ışımada bulunur. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu elektronların enerjilerinin ~%1'i sürekli x-ışınlarının oluşmasına yol açar. Hedefe (bir x-ışını tüpünde anoda) çarpan elektronlardan çok küçük bir kısmının enerjileri bütünü ile bir defada x-ışını enerjisine dönüşmektedir. Bu elektronlar maksimum frekanslı (veya minimum dalgaboylu) ışınları oluştururlar. Bunun dışında, enerjisi kademeli olarak x-ışınlarına dönüşenler de sürekli spektrumun diğer dalgaboyu ve frekanslarının oluşumuna yol açarlar.

Bir x-ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli x-ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen,  $\lambda_{\min}$  kısa dalgaboyu limitiyle karakterize edilir:

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

Burada h Plank sabiti ( $6.62 \times 10^{-27}$  erg s), c ışık hızı, e elektronun yükü ve  $V_0$  ise tüpe uygulanan potansiyeldir. Kısa dalgaboyu sınırı ile uygulanan potansiyel arasındaki bu ilişki Duane-Hunt kanunu olarak bilinir. Sürekli ışımaya ihtimali

$$P \propto \frac{q^2 Z^2 T}{M_0^2} \quad (2.2)$$

ile orantılıdır. Burada,  $q$  elektron yükü cinsinden parçacığın yükü,  $Z$  hedef maddesinin atom numarası,  $T$  parçacığın kinetik enerjisi ve  $M_0$  ise parçacığın durgun kütlesidir. Protonlar ve ağır parçacıklar elektron kütlesine göre daha büyük kütleyle sahip olduklarından nispeten daha az ışırlar. Meselâ, protonların meydana getirdiği sürekli x-ışını spektrumunun şiddeti elektronların meydana getirdiğinden dört kez daha küçüktür.

Bir x-ışını tüpünde (kalın hedef) elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli x-ışını spektrumu şu özelliklerle karakterize edilir.

- 1- Kısa dalgaboyu limiti  $\lambda_{\min}$  ; bu dalgaboyu altında radyasyon gözlemlenmez.
  - 2- Maksimum şiddetin dalgaboyu  $\lambda_{\max}$  yaklaşık olarak  $\lambda_{\min}/2$  dir.
  - 3-Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası ( $Z$ ) ile orantılıdır.
- Sürekliliğin dağılımı

$$I(\lambda)d\lambda = KiZ \left[ \frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right] \frac{1}{\lambda^2} d\lambda \quad (2.3)$$

Kramer formülü ile verilir. Bu ifadeden görüldüğü gibi şiddet dağılımı tüp akımı ( $i$ ) ve atom numarası ( $Z$ ) ile orantılıdır. Sürekliliğin maksimum şiddeti (2.3) ifadesinin diferansiyeli ile elde edilebilir.

### 2.1.2. Karakteristik X-Işınları

Sürekli radyasyonun meydana gelmesini sağlayan elektron etkileşmelerine ilâveten karakteristik radyasyonun meydana gelmesine yol açan elektron etkileşmeleri de vardır. Karakteristik x-ışınları, atomun yörüngeleri veya enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişleri sonucu meydana gelir. Eğer, yüksek enerjili bir parçacık (elektron, foton vs.) hedef maddesinin bağlı elektronlarından birine çarparsa ve parçacığın enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden büyükse bu elektronun atomdan sökülmesi mümkün olacaktır. Sökülen elektron  $E-\phi$  kinetik enerjisi ile atomu terk eder. Burada  $E$  gelen parçacığın enerjisi  $\phi$  ise atomik elektronun bağlanma enerjisidir. Eğer gelen parçacık bir x-ışını

fotonu ise atomdan sökülen elektrona fotoelektron, x-ışını fotonu ve elektron arasındaki etkileşimede fotoelektrik olay denir. Bu olay atomu kararsız bir durumda veya uyarılmış bir durumda bırakır. Uyarılmış durumdaki bir atom elektron veya boşluk geçişleriyle kararlı duruma geçer. Bu geçişlerde, bir elektronun ilk ve son durumu arasındaki enerji farkı bir x-ışını fotonu olarak yayınlanabilir. Yayınlanan tüm x-ışını fotonlarının enerjileri elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı ile orantılı olduğundan verilen bir elementten elde edilen çizgiler o elementi karakterize ederler. Karakteristik x-ışını fotonları ile uyarılan elementin  $Z$  atom numarası arasındaki ilişki

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma) \quad (2.4)$$

Moseley kanunu ile verilir. Burada,  $K$  herbir spektral seri için farklı değerler alan bir sabittir.  $\sigma$  perdeleme sabiti atomdaki diğer elektronlardan dolayı meydana gelen itme için bir düzeltme katsayısı olup değeri birden küçüktür. X-ışını fotonunun dalga boyu, diğer elektromagnetik radyasyon da olduğu gibi, enerjisi ile ters orantılıdır.

Herhangi bir yolla atomun  $K$  tabakasından bir elektron söküldüğünde, oluşan boşluk  $L$ ,  $M$ ,  $N$  tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk  $L$  tabakasından doldurulursa meydana gelen x-ışını  $K\alpha$ , diğer üst tabakalardan doldurulursa  $K\beta$  olarak adlandırılır. Benzer şekilde  $L$  tabakasından meydana getirilen bir boşluk  $M$ ,  $N$ ,... tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulursa  $L\alpha$ ,  $L\beta$ , ... x-ışınları meydana gelir.

## 2.2. X-Işınlarının Madde ile Etkileşmeleri<sup>9</sup>

Gama ve x-ışınlarının gözlemlenmesi onların enerji spektrumlarının ve madde ile etkileşmelerinin incelenmesi ile mümkündür. Bu ışınların madde ile etkileşmelerini etkileşme alanlarına göre,

1. Atomun elektronu ile etkileşme
2. Çekirdekle etkileşme
3. Çekirdek ve elektronların etrafındaki elektrik alanla etkileşme
4. Çekirdek çevresindeki mezon alanı ile etkileşme,  
olarak gruplayabiliriz.

Genelde, gama ve x-ışınlarının madde ile etkileşmelerini etkileşme tarzlarına göre soğurma ve saçılma olayları olarak iki grup altında toplayabiliriz. Gama ve x-ışınlarının soğurulması ve saçılması çeşitli olaylar sonucu gözlemlenmekle beraber, bunların içinde en ağırlıklı olanlar, fotoelektrik olay, çift oluşum, Compton saçılması ve koherent saçılmadır.

### 2.2.1. Elektromagnetik Radyasyonun Soğurulması

Elektromagnetik radyasyonun soğurulmasının temel özelliği, belli bir kalınlıktaki maddeden geçerken radyasyon şiddetinde görülen azalmadır.

Başlangıçtaki şiddeti  $I_0$  olan elektromagnetik radyasyonun bir soğurucu tabakasından geçtikten sonra şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.5)$$

ile verilmektedir. Burada  $\mu$ , gelen fotonların enerjisine bağlı olan lineer soğurma katsayısı ve  $x$ , maddenin kalınlığıdır.

Gama ışınlarının soğurulmasında en baskın olan olaylar, fotoelektrik olay ve çift oluşumdur.

#### a. Fotoelektrik Olay

$h\nu$  enerjili bir fotonun, atomun bağlı elektronlarından biri tarafından soğurularak elektronun serbest hâle geçmesi olayına fotoelektrik olay, serbest hâle geçen elektrona da fotoelektron denildiği 2.1.2 alt bölümünde ifade edilmişti. Bu işlem sırasında foton tamamen soğurulur ve bağını koparan elektronun kinetik enerjisi,

$$K_e = h\nu - I_b \quad (2.6)$$

ile verilir. Burada  $I_b$ , yörünge elektronunun bağlanma enerjisidir. Serbest bir elektronun fotoelektrik olaya sebep olması imkânsızdır; çünkü, bu durumda momentum korunamaz.

Halbuki, bağılı elektronlar durumunda atom geri teper ve böylece momentum korunur. Fotoelektrik olay diferansiyel tesir kesiti,

$$\frac{d\sigma_f}{d\Omega} = 2\sqrt{2}Z^5\alpha^8\alpha_0^2\left(\frac{E}{m_0c^2}\right)^{\frac{7}{2}}\frac{\sin^2\theta}{\left(1-\frac{v_e}{c}\cos\theta\right)} \quad (2.7)$$

ifadesiyle verilmektedir. Burada,  $\alpha$  ince yapı sabiti,  $\alpha_0 = \frac{r_e}{\alpha^2} = 5,2917706 \times 10^{-11}$  m değerindeki ilk Bohr yarıçapı,  $Z$  hedef çekirdeğin atom numarası,  $v_e$  elektronun hızıdır. Bu denkleme göre fotoelektrik olay diferansiyel tesir kesiti  $Z^5$  ile doğru orantılı,  $(E)^{7/2}$  ile ters orantılıdır.  $Z^5$  ile doğru orantılı oluşu, verilen bir foton enerjisi için fotoelektrik soğurma olayının, kurşun gibi ağır elementlerde alüminyum gibi hafif elementlere göre daha önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Tesir kesitinin  $(E)^{7/2}$  ile ters orantılı oluşu da bu olayın küçük enerjilerde daha fazla meydana geldiğini ifade eder.

Sonuç olarak, fotoelektrik olay düşük enerjili fotonların ağır elementler tarafından soğurulmasında baskın olmaktadır.

### **b. Çift Oluşum<sup>10</sup>**

Bu olay için eşik enerjisi  $2m_0c^2$ 'dir. 1.02 MeV'den daha büyük enerjili bir foton, yüksek atom numaralı bir elementin çekirdeğinin yakınından geçerken yok olur ve bir elektron-pozitron çifti meydana gelir. Momentumun korunumu prensibi ağır bir parçacığın varlığını gerektirir. Hafif parçacıklarla da çift oluşması mümkündür. Ancak bu durumda eşik enerjisi artar.

Bu olayda soğurulan enerji, oluşan çiftin toplam enerjisine eşittir:

$$h\nu = (T_- + m_0c^2) + (T_+ + m_0c^2) \quad (2.8)$$

Burada  $h\nu$  gelen fotonun enerjisi,  $T_-$  ve  $T_+$  sırasıyla elektron ve pozitronun kinetik enerjileri,  $m_0c^2$  ise elektronun durgun kütle enerjisidir.

Çift oluşumu, hole teorisi ile izah edilebilir. Dirac'a göre, bir serbest elektronun enerjisi  $+m_0c^2$ 'den daha büyük veya  $-m_0c^2$ 'den daha küçüktür. Bu iki limit arasında elektronların

mümkün durumları yoktur. Dirac teorisine göre,  $2m_0c^2$  'den daha büyük bir enerjiye sahip olan bir foton, bir elektronu negatif enerjili bir durumdan pozitif enerjili bir duruma yükseltebilir. Bu, pozitif enerji durumunda gözlenebilir bir elektronla, negatif enerji durumunda Dirac deliği denilen ve pozitif yüklü bir parçacık gibi hareket eden bir boşluk (hole) meydana getirir. Bu boşluk bir pozitrona karşılık gelmektedir. Böylece bir elektron- pozitron çifti meydana gelmiş olur. Çift oluşum tesir kesiti,

$$\sigma_p = \sigma_0 Z^2 \left[ \frac{28}{9} \ln \left( 183Z^{-\frac{1}{3}} \right) - \frac{2}{27} \right] \quad (2.9)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$\sigma_0 = \frac{1}{137} \left( \frac{e^2}{m_0c^2} \right)^2 = 5.796 \times 10^{-28} \text{ cm}^2$$

değerinde bir sabittir. Görüldüğü gibi çift oluşum tesir kesiti  $Z^2$  ile orantılı olarak değişmektedir<sup>11</sup>.

### 2.2.2 Elektromagnetik Radyasyonun Saçılması

Elektromagnetik radyasyonun madde ile etkileşmesi olaylarından biri olan saçılmayı, saçılan ışının enerjisine göre koherent ve inkoherent saçılma olarak iki grupta toplayabiliriz.

#### A. Koherent Saçılma

Koherent saçılma, çoğu kez elastik veya Rayleigh saçılması olarak adlandırılır ve fotonların atomdan, enerjilerinde bir değişiklik olmadan saçılması olarak tarif edilir. Koherent saçılmada gelen fotonla saçılan fotonun dalga boyları aynıdır. Bu saçılma olayında gelen ve saçılan fotonların fazları arasında bir bağıntı vardır. Böylece atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti, herbir elektron tarafından saçılan radyasyonun genliklerinin toplamı ile bulunur ve bu toplam kareseldir. Ayrıca koherent saçılmada, fazlar arasında bir bağıntı olduğundan saçılan dalgalar arasında girişim meydana gelebilir.



Saçılma olayını klasik elektromagnetik teoriye göre açıklayan Thomson'a göre bir foton, serbest bir elektron üzerine geldiğinde elektron ile etkileşmekte ve elektrik alan bileşeni nedeni ile elektronu ortalama bir konum etrafında titreştirmektedir. Klasik elektromagnetik teoriye göre, ivmeli harekette bulunan yüklü parçacıklar elektromagnetik dalga yayınladığından, daha sonra, bu titreşim yine foton olarak yayınlanmaktadır.

Thomson kuramına göre, gelen ışının bir kısmı ışının dalgaboyundan bağımsız olarak elektron tarafından saçılır. Saçılan ışın gelen ışınla aynı frekansa sahiptir ve onunla koherent olduğu söylenir. Bu olayda elektron bir saçıcı görevi görmektedir.

$$r_e = \frac{e^2}{m_0 c^2} = 2.818 \times 10^{-13} \text{ cm, elektronun klasik yarıçapı olmak üzere, serbest elektron}$$

durumunda elektron başına Thomson saçılma diferansiyel tesir kesiti,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.10)$$

ile verilir. Burada  $\theta$ , saçılma açısıdır. Toplam saçılma tesir kesiti,

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\Omega_T}{d\Omega} \sin \theta d\theta \quad (2.11)$$

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^\pi \frac{1}{2} r_e^2 (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \quad (2.12)$$

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_e^2 = 0.6652 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{elektron}$$

olarak elde edilir. Görüldüğü gibi, toplam tesir kesiti radyasyonun özelliğinden bağımsız bir sabittir<sup>12</sup>. Thomson saçılması, Compton olayının düşük frekans limitidir.

Koherent saçılma olarak adlandırılan dört tip saçılma vardır. Bunlar, Rayleigh saçılması, Delbrück saçılması, Nükleer rezonans saçılma ve nükleer Thomson saçılmasıdır. Bir atomdan saçılma için genlikler bu dört tip saçılmadan katkıların koherent bir toplamı gibi yazılabilir<sup>13</sup>:

$$A = A^R + A^T + A^N + A^D \quad (2.13)$$

Burada,  $A^R$  Rayleigh saçılması genliğini,  $A^T$  nükleer Thomson saçılması genliğini,  $A^N$  nükleer rezonans saçılma genliğini,  $A^D$  Delbrück saçılma genliğini temsil etmektedir.

#### ***a. Rayleigh Saçılması ( Bağı Elektronlardan Rezonans Saçılma )***

Bir koherent saçılma olayı olan Rayleigh saçılması, fotonların atoma sıkı bağlı elektronlar tarafından saçılmasıdır. Bu olay, gelen bir foton bağlı bir elektron üzerine düştüğünde elektronun atomdan sökülecek kadar enerji alamadığı hâllerde meydana gelir. Bu yüzden düşük foton enerjilerinde ve büyük  $Z$ 'li ağır elementlerde daha çok meydana gelmektedir.

Büyük enerjili fotonların hafif elementlerden saçılmasında Rayleigh saçılması, Compton saçılması yanında ihmal edilebilir. Bu saçılmanın tesir kesiti  $Z^2$  ile orantılıdır ve koherent saçılmanın en çok görülen çeşididir. Rayleigh saçılmasında, atom tam bir soğurucu gibi momentum değiştirir.

Rayleigh saçılması, elektronun etkileşmeden sonra orjinal pozisyonuna döndüğü saçılma olarak da tanımlanmaktadır. Bu izahta, fotonların atomik bir sistemden saçılması ikinci mertebeden bir olay olarak düşünülmektedir. Şöyleki, birinci adımda  $h\nu$  enerjili bir foton soğurulur ve atom bir  $a$  durumundan bir  $n$  durumuna uyarılır. İkinci adımda, atom  $h\nu'$  enerjili bir foton yayınlar ve uyarılmış  $n$  durumundan son  $b$  durumuna döner<sup>14</sup>.

Eğer sistemin son durumu  $b$ , başlangıçtaki durumu  $a$  ile aynı ise yayınlanan ışının frekansı, gelen ışının frekansı ile aynıdır. İşte bu olay Rayleigh saçılması olarak adlandırılır.

#### ***b. Delbrück Saçılması***

Bu saçılmaya elastik nükleer potansiyel saçılma adı da verilmekte olup fotonun, çekirdeğin oluşturduğu Coulomb alanından saçılmasıdır. Delbrück olayında, çekirdek çevresindeki durgun Coulomb alanında bir elektron-pozitron çifti oluşur. Atomun tamamen geri tepmesiyle bu çiftin yok olması esasen enerji ve faz bakımından, gelen fotonun aynısı olan yeni bir foton meydana getirir<sup>15</sup>. Bu olayın etkisi oldukça küçük

olduğundan deney sonuçlarında çok açık olarak gözlemlenememektedir. Delbrück saçılmasının tesir kesiti  $Z^4$  ile orantılıdır.

### *c. Nükleer Rezonans Saçılma*

Bu saçılma olayı, fotonun atomun çekirdeği ile etkileşmesi sonucu meydana gelir. Bu işlemde çekirdek, iki nükleer enerji seviyesi arasındaki farka eşit enerjiye sahip olan bir fotonun soğurulması ile uyarılır. Bunu çekirdeğin deaksitasyonu (uyarılmış durumdan kurtulması ) takibeder. Nükleer rezonans saçılma tesir kesiti  $Z$  ile orantılıdır.

### *d. Nükleer Thomson Saçılması*

Bu saçılma, tamamen gelen fotonla çekirdek arasında vuku bulur. Klasik olarak, bir tek yük sistemi olarak düşünülebilen çekirdek, gelen dalga tarafından salındırılır. Çekirdeğin kütlesi çok büyük olduğundan bu etki çok küçüktür. Gelen fotonun dalga boyunun nükleer yarıçaptan çok büyük olması durumunda maksimum etki gözlemlenir. Nükleer Thomson saçılması diferansiyel tesir kesiti,

$$\frac{d\sigma_{NT}}{d\Omega} = \frac{Z^4 e^4}{M^2 c^4} \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.14)$$

ile verilmektedir<sup>16</sup>. Burada,  $M$  çekirdeğin kütlesi ve  $Ze$  çekirdeğin yüküdür.

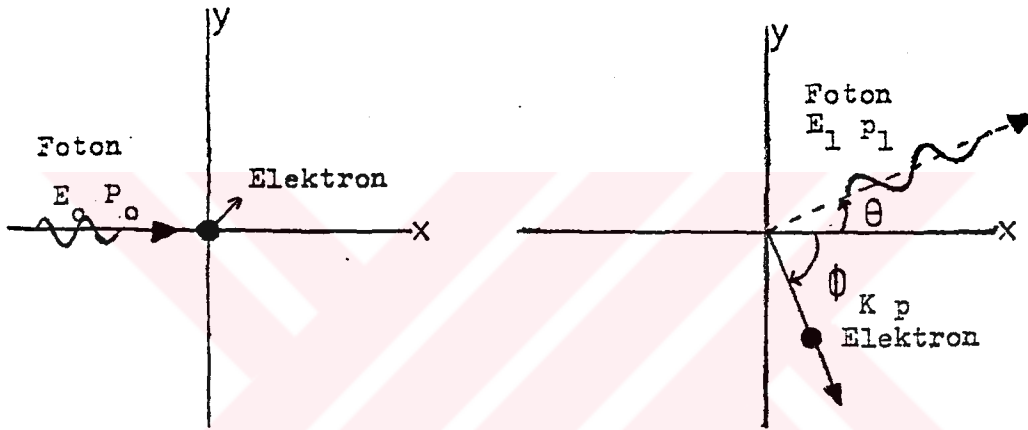
### *B. İnkohherent Saçılma*

İnkohherent saçılmada gelen ve saçılan fotonlar arasında bir enerji farkı vardır. Yani, gelen ve saçılan fotonların dalgaboyları birbirinden farklıdır. İnkohherent saçılmada fazlar arasında bir bağıntı yoktur. Bu durumda atom tarafından saçılan radyasyonun toplam şiddeti, atomun her bir elektronu tarafından saçılma şiddetleri toplanarak bulunur.

İnkoherent saçılmada fazlar arasında bir bağıntı olmaması sebebi ile saçılan dalgalar arasında girişim yoktur. İnkoherent saçılmayı iki grupta inceleyebiliriz.

### a. Compton Saçılması

Compton saçılması, fotondan elde edilen enerji yanında atomik bağlanma enerjisinin ihmal edildiği durumlarda, bir fotonun başlangıçta durgun ve serbest olan veya olduğu kabul edilebilen bir elektrondan saçılması olarak bilinir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Compton Saçılması.

Şekil 2.1 a'da görüldüğü gibi relativistik enerjisi  $E_0$  ve momentumu  $P_0$  olan bir foton, durgun kütle enerjisi  $m_0c^2$  olan durgun bir elektron üzerine gelmektedir. Şekil 2.1 b'de foton enerjisi  $E_1$ , momentumu  $P_1$  olacak şekilde  $\theta$  açısı ile saçılırken, elektron  $K$  kinetik enerjisine ve  $P$  momentumuna sahip olarak  $\phi$  açısıyla geri tepmektedir. Compton, bu etkileşme olayına momentum ve toplam relativistik enerjinin korunumu kanunlarını uygulamıştır. Momentumun korunumundan,

$$P_0 = P_1 \cos \theta + P \cos \phi \quad (\text{x- bileşeni}) \quad (2.15)$$

$$0 = P_1 \sin \theta - P \sin \phi \quad (\text{y- bileşeni}) \quad (2.16)$$

ifadeleri yazılabilir. Toplam relativistik enerjinin korunumundan,

$$E_0 + m_0c^2 = E_1 + K + m_0c^2 \quad (2.17)$$

$$E_0 - E_1 = K \quad (2.18)$$

$$P = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} \quad (2.19)$$

$$cP_0 - cP_1cP_0 - cP_1 = K \quad (2.20)$$

ifadeleri yazılabilir. Elektronun toplam relativistik enerjisi için

$$E^2 = p^2c^2 + (m_0c^2)^2 \quad (2.21)$$

ve buradan

$$(K + m_0c^2)^2 = p^2c^2 + (m_0c^2)^2 \quad (2.22)$$

$$K^2 + 2Km_0c^2 = p^2c^2 \quad (2.23)$$

yazılabilir. (2.20) ifadesi (2.23)'de kullanılarak,

$$(P_0 - P_1)^2 + 2m_0c(P_0 - P_1) = P_0 + P_1^2 - 2P_0P_1 \cos \theta \quad (2.24)$$

$$m_0c(P_0 - P_1) = P_0P_1(1 - \cos \theta) \quad (2.25)$$

ifadeleri elde edilir<sup>17</sup>.

Bu eşitlik h Planck sabiti ile çarpılıp  $p=h/\lambda$  ifadesi kullanılırsa gelen ve saçılan fotonların dalgaboyları arasındaki fark,

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos \theta) \quad (2.26)$$

olarak bulunur. Burada,

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0c} = 2.43 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Compton dalga boyu adını alır. Görüldüğü gibi Compton yarılmaları sadece  $\theta$ 'ya bağlı olarak değişmektedir.

Gerekli işlemler sonucu saçılan fotonun enerjisi için,

$$E_1 = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (2.27)$$

ifadesi, geri tepen elektronun kinetik enerjisi için ise,

$$K = \frac{\alpha E_0 (1 - \cos \theta)}{1 + \alpha (1 - \cos \theta)} \quad (2.28)$$

ifadesi kolayca bulunur. Burada  $\alpha = \frac{h}{m_0 c^2}$  dir.

Compton saçılmasının tesir kesiti hesaplarında, serbest ve durgun elektronlardan saçılmayı inceleyen Klein- Nishina'nın teorisi uygulanmaktadır. Elektron başına toplam Klein -Nishina tesir kesiti,

$$\sigma_{KN} = \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} d\sigma_{KN}(\theta) \quad (2.29)$$

$$= 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1+k}{k^2} \left[ \frac{2(1+k)}{1+2k} - \frac{\ln(1+2k)}{k} \right] + \frac{\ln(1+2k)}{2k} - \frac{1+3k}{(1+2k)^2} \right\} \quad (2.30)$$

ifadesiyle verilmektedir. Burada,  $K = \frac{E(eV)}{511003.4}$  değerindeki foton enerjisidir.

### ***b. Nükleer Saçılma***

İnkoherent saçılma olarak da gözlemlenen nükleer saçılma, fotonun, atom çekirdeği ile etkileşmesi sonucu meydana gelmektedir. Bu saçılmanın inkoherent saçılmaya katkısı oldukça azdır.

### ***c. Raman Saçılması***

Bazı inelastik saçılmalarda da gelen fotonla saçılan foton arasında bir ilişki vardır. Işığın moleküllerden bu tür saçılmasını ilk gözlemleyen Hintli fizikçi C. V. Raman 'ın ismine izafeten bu tür saçılmaya Raman saçılması denilmektedir. Bu tür saçılmada saçılan foton gelen fotondan daha az enerjiye sahip olabileceği gibi eğer uyarılmış molekül başlangıçta uyarılmış titreşim veya dönme enerji seviyesinde ise daha fazla enerjiye de sahip olabilir.

## ***2.3. X-Işını Spektrometreleri***<sup>18</sup>

X-ışını spektrometrelerinin temel fonksiyonu, karakteristik çizgi şiddetlerini ölçebilmek ve numuneden gelen çok enerjili şuaı ayırmaktır. Bir spektrometre, çizgilerin ayrılması için yeterli rezolüsyona sahip olması gerektiği gibi, özellikle eser element analizinde istatistik bakımdan önemli ölçümler yapmak için temel sayma üzerinde yeterince büyük bir cevap sağlamalıdır. Ayrıca spektrometre, ilgilenilen dalga boyu veya enerji bölgesinde ölçüm yapabilme imkânı sağlamalıdır. Bu yüzden spektrometre seçiminde dört faktör önemlidir:

- 1- Rezolüsyon,
- 2- Cevap fonksiyonu (karakteristik pik),
- 3- Temel sayma seviyesi,
- 4- Enerji veya dalga boyu aralığı.

Bu faktörler birbirinden bağımsız değildir. Meselâ, rezolüsyonu sabit tutmak mutlak pik şiddetinin düşmesine sebep olur. Günümüzde x-ışını floresan tekniği ile ilgili uygulamalar için birçok spektrometre geliştirilmiştir. Bunları üç kısımda incelemek faydalıdır:

- 1- Dalgaboyu ayırımı spektrometreler
  - a) Scanning (sequential ),
  - b) Multichannel (simultaneous).
- 2- Enerji ayırımı spektrometreler
  - a) Birincil uyarma (primer excitation),
  - b) İkincil hedef (seconder target),
  - c) İzotop uyarma (isotope excitation).
- 3- Özel spektrometreler
  - a) Total reflection spektrometreler (TRXRF),
  - b) Sinkrotron kaynak spektrometreler (SSXRF),
  - c) Proton uyarımı x-ışını yayınlama spektrometreleri (PIXE).

Dalgaboyu ayırımı sistemler (WDS) 1950'lerde, enerji ayırımı sistemler (EDS) ise 1970'lerde ticari maksatla üretilmeye başlandı. WDS, numuneden yayınlanan karakteristik dalgaboylarını ayırmak için tek (single) kristal tarafından kırınım olayını esas alır. EDS ise, karakteristik fotonları enerjilerine göre ayırmak için dedektörün orantılılık özelliğini kullanır. Dalgaboyu ve enerji arasında basit bir ilişki ( $E=h\nu=hc/\lambda$ ) olduğundan bu tekniklerin her ikisi de aynı bilgiyi verir. Bu iki metod arasındaki başlıca farklar hassasiyetleri ile veriyi oluşturma ve sunma biçimleridir. Genellikle, dalgaboyu ayırımı sistemler enerji ayırımı sistemlerden 1/2 nisbetinde daha hassastırlar. Buna karşılık, enerji ayırımı spektrometreler enerji aralığındaki tüm elementleri aynı zamanda ölçebilirken, dalgaboyu ayırımı sistemler sadece programlanmış oldukları elementleri ölçebilirler. Başka bir deyişle, enerji ayırımı sistemler beklenmeyen elementleri seçmede daha kullanışlıdır. X-ışını spektrometrelerinde hassasiyet birçok element için milyonda bir (ppm) mertebesinde düşüktür.

X-ışını spektrometreleri, ölçülebilir element sayısı bakımından da farklılık arzederler. Tüm spektrometreler en azından  $Z=9$  (F) dan yukarı tüm elementleri ölçebilirler. Birçok modern dalgaboyu dağılımlı spektrometrelerle  $Z=6$  (C)'dan düşük atom numaralı elementler de incelenebilir. Birçok sistem, çok numune yerleştirme kolaylığı ile donatılmıştır. Bir mini kompüter ile bu sistemler otomatik hâle getirilebilmektedir. Rutin ve rutin olmayan analizler için tipik tek kanallı dalgaboyu ayırımı spektrometreler geliştirilmiştir. Bunlar, demirli ve demirsiz alaşımlar, yağlar, atıklar ve tortular, cevher ve mineraller , ince filmler vs. gibi ürünlerin analizinde kullanılırlar. Bu sistemler çok kanallı spektrometrelere kıyasla daha yavaşırlar. Çok kanallı dalgaboyu ayırımı sistemler oldukça büyük hassasiyet gerektiren rutin analizler için kullanılırlar. Enerji dağılımlı



spektrometreler aynı anda çok sayıda elementlere ait bilgiyi aktarabilme gibi büyük bir avantaja sahiptirler. Bu spektrometrelerin rezolüsyonu dalgaboyu ayırımı spektrometrelere kıyasla biraz düşüktür. Ancak, numunede mevcudiyeti bilinen elementler kadar mevcudiyeti bilinmeyen elementleri de açığa vurma kabiliyeti ve genel arıza problemleri enerji ayırımı spektrometreleri ideal kılar. Bunlar özellikle hurda alayım ayırma alanı, adli bilimler vs. alanlarda etkin bir şekilde kullanılırlar.

Bu üç özel sistemin ortak özelliği, çok yüksek hasasiyete ve aşırı düşük konsantrasyonlu veya çok küçük boyutlu ve miktarlı numuneler ile çalışma imkânlarına sahip olmalarıdır. TRXRF sisteminde primer x-ışını fotonları hemen hemen tamamen ince numune içerisinde soğurulur ve mevcut numune tutucudan saçılmadan dolayı yüksek bir temel sayma meydana gelir. Son yıllarda yüksek şiddette sinkrotron (eş-zamanlı ) radyasyon şuasının gelişmesi x-ışını floresans analizinde ilginç sonuçların elde edilmesine sebep oldu. Meselâ klasik enerji ayırımı spektrometrelerin önemli bir dezavantajının üstesinden gelindi ve mükemmel bir dedeksiyon limiti elde edildi. PIXE sistemler enerji ayırımı sistemlerden farklıdır. Bu sistemlerde foton kaynağı yerine proton kaynağı kullanılır. Proton kaynağı tipik bir Van de Graf üretici veya siklotronudur. Proton enerjisi 2 ile 3 MeV enerji aralığındadır. Foton kaynağına göre daha şiddetli bir kaynak olmasına ilâveten foton uyarımlı sistemlere göre çok daha düşük bir temel sayma oluşturur. Buna ilâveten, karakteristik x-ışınlarının meydana gelme tesir kesiti çok daha büyük ve uyarma verimi oldukça iyidir. X-ışını spektrometre sisteminde problemlerden biri, düşük atom numarasına gidildikçe mutlak hassasiyetin (yani yüzde analit elementi başına saniyede ölçülen sayımın) önemli derecede azalmasıdır. Bunun üç sebebi vardır:

- 1- Atom numarası azaldıkça floresans veriminin azalması,
- 2- Bir Bremsstrahlung (frenleme radyasyonu) kaynağından, faydalı uzun dalgaboylu x-ışını fotonlarının mutlak sayısının artan dalgaboyu ile azalması,
- 3- Genellikle analit çizgisinin dalgaboyunun artmasıyla soğurma etkisinin artması.

Bu problemlerden ilk ikisi, x-ışını uyarma işlemine ve klasik x-ışını tüplerinin yapısına bağlıdır. Bununla beraber üçüncü faktör sistemin yapısına ve özellikle dedektör karakteristiklerine sıkı sıkıya bağlıdır. Uzun dalgaboyu için geliştirilmiş spektrometrelerde kullanılan dedektörler gazlı dedektörlerdir. Bu dedektörlerde aşırı ince yapı ve yüksek geçirgen bir pencere geliştirilmiştir. Enerji ayırımı sistemlerde kullanılan dedektörler bir Si(Li) veya Ge(Li) diyot olup ön yüzünde yaklaşık 0.02 µm kalınlığında altın kontak

bulunmaktadır. Bunu 0.1  $\mu\text{m}$  kalınlığında silikon germanyum ölü tabaka takip eder. Bu iki tabaka düşük enerjili x-ışını fotonlarını önemli derecede soğurma etkisine sahiptir.

Si(Li) veya Ge(Li) dedektörlerde soğurma kaybının en büyük kaynağı dedektör kristalini koruyucu olan ince berilyum penceresidir. Bu etkilerin tümü, enerji ayırmalı sistemlerin hassasiyetinde, sülfür ( $Z=16$ ) ve sodyum ( $Z=11$ ) elementlerinin K çizgilerinin büyüklüğü mertebesinde, bir kayba sebep olabilir. Zamanımıza kadar enerji ayırmalı sistemlerle sayılabilir en düşük atom numaralı element magnezyumdur ( $Z=12$ ). Yeni geliştirilmiş olan ultra-ince pencereci dedektörlerle (meselâ KeveX Corp. 1987 a,b) oksijene ( $Z=8$ ) kadar elementler ölçülebilmektedir. Dalgaboyu ayırmalı sistemler de ise en düşük atom numarası sınırı florudur ( $Z=9$ ) ve özel kristallerin kullanılması ile bu berilyuma ( $Z=4$ ) kadar genişletilebilir.

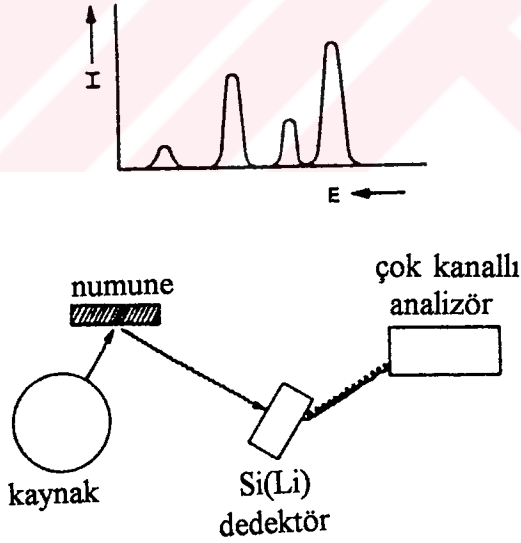
Bir spektrometrenin rezolüsyonu, onun çizgileri ayırma kabiliyeti olarak tanımlanır. Düz kristal dalgaboyu ayırmalı sistemler de rezolüsyon, analiz edici kristalin açılma dağılımına ve kolimatör diverjansına bağlıdır. Enerji ayırmalı sistemlerde rezolüsyon dedektöre ve dedektör amplifikatörüne bağlıdır. Genellikle, dalgaboyu ayırmalı sistemlerde rezolüsyon 10-100 eV aralığında iken enerji ayırmalı sistemlerde 150-200 eV aralığındadır. Dalgaboyu ayırmalı sistemlerin bir avantajı, bunlarda rezolüsyon ve şiddet ölçümlerinin çok daha kontrollü olmasıdır.

### ***2.3.1. Enerji Ayırmalı Spektrometreler***

Enerji ayırmalı spektrometreler, uyarıcı kaynak, dedektör ve sayma sistemlerinden oluşurlar. Bunlar da sayaçlar, tipik olarak, Si(Li) veya Ge(Li)'dir. Nadiren bazı diğer sayaçlar da kullanılmaktadır. Veriyi oluşturmak, pulsları birbirinden ayırmak ve belirlemek için çok kanallı analizör kullanılır. Enerji ayırmalı sistemin rezolüsyonu yaklaşık olarak dedektörün rezolüsyonuna eşittir ve bu yüzden bu sistemlerde dedektör seçimi çok daha önemlidir. Bir enerji ayırmalı spektrometrenin çıkışı genellikle bir katot ışını tüpü ekranında sergilenir ve operatör (spektroskopist) bir enerji spektrumunda değişik kanalların muhtevasını gösterebilir ve spektrumları üstüste bindirebilir, spektrumu genişletebilir, logaritmik veya lineer skalada (düşey eksen) spektrumu görebilir; sayma çıkarması ve buna benzer birçok operasyonu spektrum üzerinde yapabilir. Genellikle bu spektrometreler bir mini bilgisayarla mücehhezdirler. Spektral soyma (stripping), pik belirme, kantitatif analiz ve diğer faydalı işlemler bu bilgisayar ile kolayca yapılabilir.

Yüksek enerjili spektrumların ölçülmesinde, çok yüksek soğurma gücüne sahip olmasından dolayı, Si(Li) dedektörden ziyade Ge(Li) dedektörler kullanılır. Ayrıca CdTe ve HgI<sub>2</sub> de oda sıcaklığında dedektör özelliği gösterir.

Enerji ayırmalı sistemler, dalgaboyu ayırmalı sistemlere nazaran iki önemli avantaja sahiptir. İlk avantajı numuneden emisyon spektrumunu aynı zamanda oluşturması ve göstermesidir. Ayrıca verinin oluşması ve gösteriminde hızlıdır. İkinci avantajı ise mekanik olarak kullanım kolaylığıdır. Ön amplifikatörden gelen sinyal küçük ve sinyal-gürültü oranı düşüktür. Bu nedenle hem gelen pulsu, analiz yapabileceği 0-10 V aralığına yükseltmek hem de sinyal gürültü oranının çok düşük olduğu aşırı düşük ve aşırı yüksek frekansları filtrelemek için spektroskopik amplifikatör kullanılır. Çok kanallı analizörün girişinde bulunan analog dijital dönüştürücü (ADC) herbir amplifikatör çıkış pulsunun yüksekliğini ölçerek, bu genliği bir tam sayıyla temsil eder. Dedekte edilen herbir yükseklikteki puls kadar sayı, puls yükseklik spektrumu şekline göre analizör hafızasında biriktirilerek bir ekrana aktarılır (CRT).



Şekil 2.2 Enerji ayırmalı x-ışını spektrometresi.

### 2.3.2. Dalgaboyu Ayırımı Spektrometre

Dalgaboyu ayırımı spektrometre bir kristal ve bir dedektörden meydana gelen tek kanallı analizör olarak kullanılabilirdiği gibi birçok kristal ve dedektörden meydana gelen çok kanallı spektrometre olarak da kullanılabilir. Bu durumda elementler eş-zamanlı olarak ölçülebilir. Böyle tipik bir spektrometre sistemi, bir x-ışını tüpü bir numune tutucu bir primer kolimatör bir kristal ve ardışık dedektörlerden oluşabilir. Numuneden gelen karakteristik floresans radyasyonun bir kısmı bir kolimatör veya yarık vasıtasıyla kristal üzerine yöneltilir ve farklı dalgaboylarındaki radyasyon Bragg kanununa uygun bir şekilde kırınımına uğrayarak dedektöre ulaşır.

Kristal ve dedektör arasındaki  $\theta$ - $2\theta$  ilişkisini korumak için bir gonyometre kullanılır. Tipik olarak bu tip spektrometrelerde 6 farklı kristal ve iki farklı kolimatör kullanılır. Bir dalgaboyu ayırımı spektrometrede maksimum elde edilebilir açı genellikle  $\sim 73^\circ$  olduğundan  $d$  aralıklı bir kristal tarafından kırınımına uğrayan maksimum dalgaboyu yaklaşık olarak  $1,9d$ 'ye eşittir. Kristal spektrometrenin ayırma gücü kristalin dispersiyonuna ve kolimatörün diverjansına bağlıdır. Bir kristalin açıl dispersiyonu

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{(2d \cos \theta)} \quad (2.31)$$

ile verilir. Denklemden görüldüğü gibi  $d$  ne kadar küçükse açıl dispersiyon o kadar büyük olacaktır. Birçok kristal geliştirilmiştir. Ancak birçok uygulama için genellikle üç veya dört kristal yeterlidir. Genelde spektrometrelerin maksimum dalgaboyu uzunluğu yaklaşık  $20 \text{ \AA}$ 'dur. Son gelişmeler bu dalgaboyu aralığının önemli derecede gelişmesini sağlamıştır. Uzun dalgaboyu bölgesinde ( $\geq 8 \text{ \AA}$ ) kristal seçimi kolay olmadığından bu bölgede çalışmak zordur. En yaygın kristal TAP (thallium-acid-phathlate) ( $2d=26.3 \text{ \AA}$ ) kristaldir. Böyle bir kristalle Mg, Na, F ve O elementlerinin K çizgilerini ölçmek mümkündür. Dalgaboyu ayırımı spektrometrelerin çıktısı analog veya dijital olabilir. Kalitatif çalışmalar için analog çıktı kullanılır. Dedektör amplifikatöründen alınan dijital çıktı "hız ölçer" (ratemeter) olarak isimlendirilen bir  $d/a$  dönüştürücüyle beslenir.

### 3. X-IŞINI SPEKTROMETRESİYLE KALINLIK TAYİNİ

#### 3.1. X-Işını Şiddet Oranı Ölçümleri ile Metal Kalınlıklarının Tayini<sup>19</sup>

Metal tabakalar üzerinde biriktirilen bir filmin kalınlığını hesaplamak için de temel parametrelere dayandırılan bir matematiksel metot kullanılabilir. Böyle bir metotta, filmde geçen bir alttabaka çizgi şiddetinin azalması ölçülür. Bir titanyum alttabakası üzerinde bir nikel filmi dikkate alarak bir alttabaka çizgisinin floresan şiddeti aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$I_{xj}^{Ti} = K_{xj} F_{xj} \varepsilon_{xj} I_0^*(\lambda_i) \mu\left(\frac{\lambda_i}{Ti}\right) \frac{\exp\left[-\left[\mu\left(\frac{\lambda_i}{Ni}\right) \cos ec \phi_1 + \mu\left(\frac{\lambda_j}{Ni}\right) \cos ec \phi_2\right] \rho x}{\mu\left(\frac{\lambda_i}{Ti}\right) \cos ec \phi_1 + \mu\left(\frac{\lambda_j}{Ti}\right) \cos ec \phi_2} \quad (3.1)$$

Burada,

$K_{xj}$  = Atomik özellikler, dedektör ve numunenin geometrik düzeltmesini içine alan için sabit faktör,

$F_{xj} = \frac{I_{xj}}{\sum I_{xj}}$  olarak tanımlanan bir seride belirli elektron geçiş ihtimaliyeti, burada  $x_j = \alpha_1$

$\alpha_2, \beta_1, \beta_2,$  vs.

$I_0^*(\lambda_i) = \lambda_i$  dalgaboyuyla gelen şuanın şiddeti,

$\mu\left(\frac{\lambda_i}{Ti}\right) = \lambda_i$  dalgaboyu için titanyumun kütle soğurma katsayısı,

$\mu\left(\frac{\lambda_i}{Ni}\right) = \lambda_i$  dalgaboyu için nikelin kütle soğurma katsayısı,

$\mu\left(\frac{\lambda_j}{Ni}\right) = \lambda_{xj}$  dalgaboyu için nikelin kütle soğurma katsayısı,

$\varepsilon_{xj} = \lambda_{xj}$  dalgaboyu için dedektör verimi,

$\rho$  = biriktirilen maddenin yoğunluğu,

$\phi_1$  = numune yüzeyi ile kaynaktan yayımlanan merkezî şua arasındaki açı,

$\phi_2$  = ölçülen radyasyonun çıkma açısı,

$x$  = filmin kalınlığıdır.

(3.1) denkleminin her iki yanının logaritması alınır,

$$\ln I_{xj}^{Ti} = \ln K'_{xj} - \left[ \mu \left( \frac{\lambda_i}{Ni} \right) \cos ec \phi_1 + \mu \left( \frac{\lambda_{xj}}{Ni} \right) \cos ec \phi_2 \right] \rho x \quad (3.2)$$

$$K'_{xj} = \frac{K_{xj} F_{xj} \varepsilon_{xj} I_0^*(\lambda_i) \mu \left( \frac{\lambda_i}{Ti} \right)}{\mu \left( \frac{\lambda_i}{Ti} \right) \cos ec \phi_1 + \mu \left( \frac{\lambda_{xj}}{Ti} \right) \cos ec \phi_2}$$

olur. Dikkat edilmelidir ki, (3.1) denklemi bir x-ışını polikromatik kaynağa uydurulabilir. Bu durumda  $\lambda_i$  değeri, etkin veya eşdeğer dalgaboyu ( $\lambda_{eş}$ ) yerine konulabilir. Alttabaka saf bir elementten oluştuğu için bu mümkündür. (3.1) denkleminden, titanyumun  $K\alpha$  (K- $L_{2,5}$ ) ve  $K\beta$  (K- $M_{2,3}$ ) çizgileriyle ilgili şiddet oranı için

$$\frac{I_{K\alpha}^{Ti}}{I_{K\beta}^{Ti}} = k \exp \left[ \mu \left( \frac{\lambda_{K\beta}}{Ni} \right) \cos ec \phi_2 - \mu \left( \frac{\lambda_{K\alpha}}{Ni} \right) \cos ec \phi_2 \right] \rho x \quad (3.3)$$

elde edilir. Burada,

$$k = \frac{I_{K\alpha} \varepsilon_{K\alpha}}{I_{K\beta} \varepsilon_{K\beta}} \left[ \frac{\mu \left( \frac{\lambda_i}{Ti} \right) \cos ec \phi_1 + \mu \left( \frac{\lambda_{K\beta}}{Ti} \right) \cos ec \phi_2}{\mu \left( \frac{\lambda_i}{Ti} \right) \cos ec \phi_1 + \mu \left( \frac{\lambda_{K\alpha}}{Ti} \right) \cos ec \phi_2} \right]$$

dir. (3.3) bağıntısının her iki tarafının logaritması alınarak

$$\ln \left( \frac{I_{K\alpha}^{Ti}}{I_{K\beta}^{Ti}} \right) = \ln k + \left[ \mu \left( \frac{\lambda_{K\beta}}{Ni} \right) - \mu \left( \frac{\lambda_{K\alpha}}{Ni} \right) \right] \cos ec \phi_2 \rho x \quad (3.4)$$

bulunur. (3.4) denklemi  $\ln \left( \frac{I_{K\alpha}^{Ti}}{I_{K\beta}^{Ti}} \right)$  ile  $\rho x$  arasındaki lineer ilişkiyi ifade eder. Bu ifadede

eğim eğim ve kesişme noktası önceden bilirse, herhangi bir numune için  $\rho x$  kütle kalınlıkları ve dolayısıyla  $x$  kalınlığı bulunabilir. Eğim ve kesişme noktası ya deneysel bir

şekilde  $x$ 'e karşı  $\ln \left( \frac{I_{K\alpha}^{Ti}}{I_{K\beta}^{Ti}} \right)$  grafiğinden veri noktalarına doğru denklemi fit edilerek, ya da

kütle soğurma katsayısı için yapılan tablo verileri kullanılarak elde edilebilir. Uyarı polikromatik şüaya bağlı olduğu zaman uygun olan  $\lambda_{eş}$  değeri bir matematiksel işlemle hesaplanabilir. Bu metotta, titanyum alttabaka üzerindeki ikincil nikel floresansı ihmal

edilebilir. Bu tahmin, aşağıdaki durum hesaba katılarak yapılabilir.  $x_i$  alt tabaka çizgisinden floresans x-ışınlarının toplam şiddeti birincil ( $I_p^{x_i}$ ) ve ikincil ( $I_s^{x_i}$ ) katkının toplamı olarak ifade edilebilir:

$$I_T^{x_i} = x_p^{x_i} \left( 1 + \frac{I_s^{x_i}}{I_p^{x_i}} \right) \quad (3.5)$$

Bir benzer ifade, aynı x kabuğunda iyonlaştırmayla üretilen  $x_j$  çizgisi için yazılabilir. Sonunda  $x_i$  ve  $x_j$  çizgileri için denklemlerin oranı

$$\frac{I_T^{x_i}}{I_T^{x_j}} = \frac{I_p^{x_i} \left( 1 + \frac{I_s^{x_i}}{I_p^{x_i}} \right)}{I_p^{x_j} \left( 1 + \frac{I_s^{x_j}}{I_p^{x_j}} \right)} \quad (3.6)$$

olur. Eğer  $x_i$  ve  $x_j$  çizgilerinin azalması aynı olursa denklem (3.6)'da pay ve paydadaki parantez içindeki terimlerin oranı 1'e yaklaşır. Bu, şiddet oranını hesaplamak için seçilen çizgilerin enerjileri aynı olduğunda yapılır.

### 3.2. Saçılma Piklerinden Etkin Numune Kalınlığının Ölçülmesi<sup>20</sup>

Homojen bir numuneden elde edilen, saçılan foton şiddetlerinin ölçümleri

$$N_c = I_0 G t_c S_c(\rho D) \quad (3.7)$$

$$N_I = I_0 G t_I S_I(\rho D) \quad (3.8)$$

bağıntılarına uyar. Burada,

$N_c, N_I$  = numune taşıyıcıdan katkılar çıkarıldıktan sonra koherent ve inkoherent saçılan fotonların sayısı,

$G$  = dedeksiyon verimini de içeren geometri faktörü,

$S_c, S_I$  = koherent ve inkoherent saçılma faktörü ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ),

$\rho D$  = numune kalınlığı ( $\text{g cm}^{-2}$ ),

$t_c, t_I$  = koherent ve inkoherent saçılan radyasyon için soğurma düzeltmesi faktörüdür:

$$t_c = \frac{1 - e^{-\chi_c(\rho D)}}{\chi_c(\rho D)} \quad (3.9)$$

$$t_I = \frac{1 - e^{-\chi_I(\rho D)}}{\chi_I(\rho D)} \quad (3.10)$$

Numune düzlemi ile hem gelen uyarıcı radyasyon ve hem de karakteristik şua arasındaki açının  $45^\circ$  olması halinde

$$\chi_c = 2\sqrt{2}\mu_c$$

$$\chi_I = \sqrt{2}(\mu_I + \mu_c)$$

olup burada,

$\mu_c$  = koherent saçılan foton için toplam kütle soğurma katsayısı ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ),

$\mu_I$  = inkoherent saçılan foton için toplam kütle soğurma katsayısıdır ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ).

$\mu_c$  ve  $\mu_I$  değerleri Mc Master tarafından verilen tablodan interpolasyonla bulunabilir.  $S_c$  ve  $S_I$  saçılma faktörleri koherent ve inkoherent saçılma için saçılma açısına, uyarma-dedeksiyon geometrisine, atomik form faktörüne ve inkoherent saçılma fonksiyonuna bağlıdır. Aynı zamanda, x-ışını enerjisine ve numune elementlerinin atom numarasına da bağlıdır.

Uyarıcı şua şiddetiyle dedeksiyon verimi çarpımının, numunenin her yerinde aynı olmadığı durumlarda ve numunenin homojenitesinin olmadığı durumlarda

$$N_I = \frac{S_I}{A \iint_A [\rho D(a)] I_0(a) G(a) t_I(a) da} \quad (3.11)$$

yazılabilir. Burada,

$A$  = numune alanı,

$G(a)$  = numune düzleminde uyarma-dedeksiyon verimidir.

Benzer formül  $N_c$  için de yazılabilir. Bu durumda karakteristik x-ışını radyasyonu için



$$N_x = \frac{K_x \mu_x C_x}{A \iint_A I_0(a) G(a) t_x(a) [\rho D(a)] da} \quad (3.12)$$

yazılabilir. Burada x bir element için karakteristik radyasyona atfedilir. K orantılılık faktörüdür.

$\mu$  belirli karakteristik x-ışınlarına sebep olan fotoelektrik olay için toplam tesir kesiti, C radyasyona sebep olan elementin konsantrasyonudur.

### ***3.3. Saçılma Şiddetleri ve Numune Kalınlıkları Arasındaki İlişki***

Sabit numune kompozisyonunda (sabit  $S_c$  ve  $S_I$ ), denklem (3.9) ve (3.10) 'a göre x-ışını azaltma etkileri için saçılan şiddetler doğrudan numune kalınlığı ( $\rho D$ ) ile orantılıdır. Bu, deneysel şekilde, saçılan şiddet ölçümleri ile sağlanır.

### ***3.4. Saf Elementler için Atom Numarası ve Saçılma Şiddetleri Arasındaki İlişki***

Hubbell<sup>21</sup> tarafından verilen teorik verileri kullanarak, 20 keV enerjili fotonlar için toplam koherent saçılma tesir kesitleri ( $\sigma_c$  ve  $\sigma_I$ )

$$\ln \sigma_c = -5.18 + 1.37 \ln Z \quad (3.13)$$

$$\ln \sigma_I = -1.32 - 0.29 \ln Z \quad (3.14)$$

şeklinde verilmektedir. Z ve inkoherent saçılma faktörü arasındaki deneysel ilişki

$$\ln S_I = 2.11 - 0.33 \ln Z \quad (3.15)$$

ile verilir. Koherent saçılma faktörü için

$$\ln S_c = -1.88 + 1.43 \ln Z \quad (3.16)$$

dir.

### 3.5. Kütle Kalınlığının Tayini

$$N_c = I_0 G t_c (a_0 Z_c^{a_1}) (\rho D) \quad (3.17)$$

$$N_I = I_0 G t_I (b_0 Z_I^{b_1}) (\rho D) \quad (3.18)$$

$$Z_c = Z_I = Z^* \quad (3.19)$$

olarak kabul edilirse bu denklem takımı ( $\rho D$ ) için çözülebilir.  $a_1$  ve  $b_1$  önemli ölçüde farklılık arzettiğinden, numunede mevcut olan çoğunluk elementlerinin sadece  $Z_i$  değerlerinin birbirine yakın olması halinde bu yaklaşım oldukça geçerli olacaktır.  $Z > 20$  elementlerin karakteristik x-ışını spektrumlarında tam kantitatif bilgi mevcuttur. Yüksek  $Z$ 'li elementlerden koherent ve inkoherent saçılma katkısı hesaplanabilir. Bu durumda problem  $Z < 20$  olan elementlerin kütlelerinin tayini ile sınırlanır. Numunenin kütle tayini için amaçlanan işlemde şunlar dikkate alınır:

- 1-  $Z > 20$  olan elementlerin kütle ve saçılma katkısı, bunların floresans x-ışını spektrumları ve uygun kalibrasyonlar kullanılarak hesaba katılmalı;
- 2- Numunenin  $Z^*$  değeri (3.19) yaklaşım denklemi, (3.17) ve (3.18) denklemleri kullanılarak hesaplanmalıdır.

$$\frac{N_c}{N_I} = \frac{a_0}{b_0} (Z^*)^{a_1 - b_1}$$

$$Z^* = \left( \frac{b_0}{a_0} \frac{N_c}{N_I} \right)^{\frac{1}{(a_1 - b_1)}} \quad (3.20)$$

Burada  $N_c$  ve  $N_I$  spektrumdan elde edilen koherent ve inkoherent tepe alanlarının net değerleridir. (3.18) ve (3.19) bağıntılarından istifadeyle

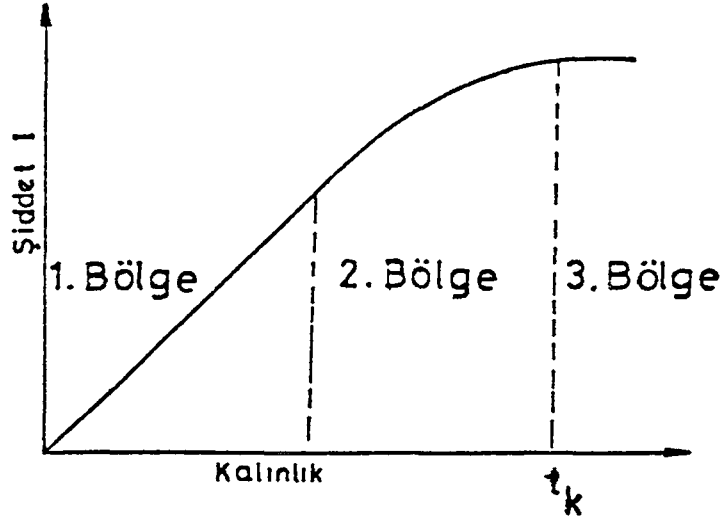
$$\rho D = \frac{N_I}{I_0 G t_I} \frac{1}{b_0 (Z^*)^{b_1}} \quad (3.21)$$

yazılabilir. Burada  $I_0 G$  spektrometrenin kalibrasyonundan elde edilir.

### 3.6. Floresans Şiddetin Numune Kalınlığı ile Değişimi<sup>22</sup>

Matris etkilerinden dolayı numuneden yayınlanan karakteristik x-ışınlarının şiddetlerinde azalma veya artma olmaktadır. Bu etkiler, gelen uyarıcı radyasyonun ve yayınlanan karakteristik x-ışınının numune içerisinde alacağı yolun çok kısa olması ve bu kalınlıkta aşırı derecede soğurulamaması yüzünden ince film şeklindeki numunelerde minimuma iner ve hatta ortadan kalkabilir. Böylece bir numunedeki herbir atomun gelen uyarıcı radyasyonu soğurması ve x-ışını yayınlaması diğer atomlardan önemli ölçüde bağımsızdır. İnce film şeklindeki numunelerde şiddetin kalınlıkla orantılı olduğu bilinmektedir. Bu orantılılık birden fazla element ihtiva eden filmlerin analizi için matris etkilerinden arınmış bir metot ve bilinen bileşime sahip ince film numunelerden kalınlık ölçümü üzerine bir metot için temel teşkil eder. Şekil (3.1) 'de görüldüğü gibi ince film şeklindeki numuneler de şiddet kalınlıkla lineer olarak artarken, orta kalınlıkta film şeklindeki numunelerde şiddet artan kalınlıkla aynı hızla artmamaktadır. Çünkü kalınlık arttıkça hem primer fotonlar için hem de sekonder x-ışınları için azaltma etkisi numune kalınlığı ile artmaktadır. Bu sebeple numune yüzeyinden daha derinlere inildikçe primer foton şiddeti zayıflayacak ve derin bölgelerde az sayıda sekonder fotonlar üretebileceklerdir. Bu bölgelerde üretilen sekonder x-ışınlarının enerjileri primer fotonlarınkinden daha küçük olduğundan bunların yüzeye çıkma ihtimali daha da küçük olacaktır.

Böylece artan kalınlıkla sekonder x-ışınlarının şiddeti artmaya, giderek azalan bir hızla devam edecektir. Şekilde görüldüğü üzere sekonder ışınların yüzeye çıkamadığı numune kalınlığı sonsuz veya kritik kalınlık olarak bilinmektedir. Kritik kalınlıktan sonraki bölgelerde oluşturulacak sekonder x-ışınları yüzeye ulaşamadıkları için numune kalınlığının  $t_k$ 'nin ötesinde artmasının şiddete önemli bir katkısı olmayacaktır. Kritik kalınlık incelenen sekonder x-ışınları enerjisine ve numunenin muhtevasına bağlı olarak farklı numuneler ve analitler için farklı olacaktır.



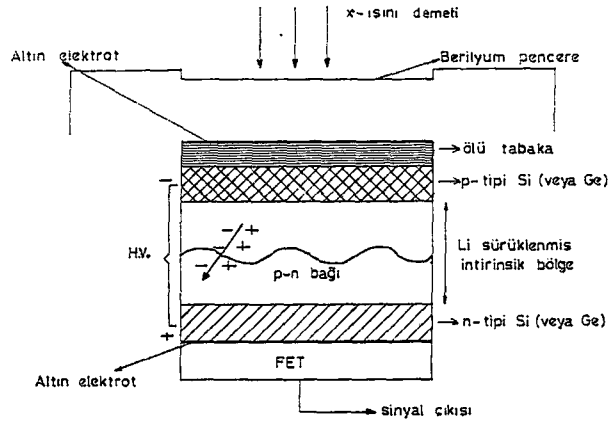
Şekil 3.1. Kalınlığa karşı şiddet değişimi.

## 4. DENEY SİSTEMİ VE NUMUNELERİN HAZIRLANMASI

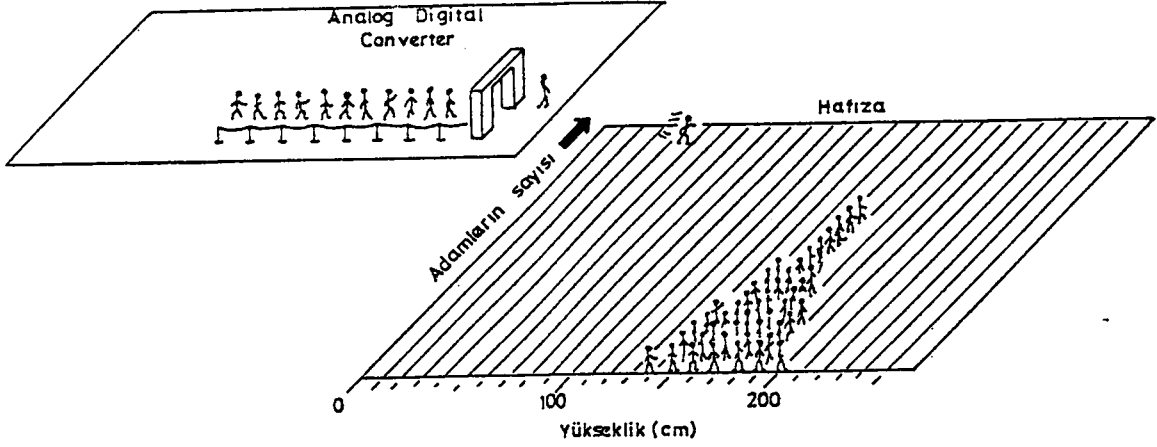
### 4.1. Yarıiletken Dedektörler ve Sayma Sistemi

Lityum katkılı sayaç, bir silikon veya germanyum kristalinden ibarettir. Yarıiletken kristal pozitif (p-tipi) ve negatif (n-tipi) bölgeler ile bunların arasında yer alan bir intrinsik (i-tipi veya aktif) bölgeden ibarettir. Yani, bu sayaçlar p-i-n tipi bir diyottur. İntirinsik bölge, dikkatli olarak ve kontrollü şartlar altında p-tipi silikon veya germanyum içerisine lityum sürüklenmesi ile meydana gelir. Fakat sayaç yüzeyinin üzerindeki ince p-tipi tabaka aktif değildir. Aktif olmayan bu tabakaya ölü tabaka adı verilir.

Sayaçın iki önemli özelliği kristalin kalınlığı ve alanıdır. Geometrik verimliliği, yani katı açılı sayacın alanı arttıkça artar. Elektrotlar, lityum katkılı silikon yüzeyine buharlaştırılmış yaklaşık 200 Å kalınlığında altın filmlerdir. Sayaç takriben beş mikron kalınlığında bir berilyum pencere tarafından yüzey kirlenmesinden, çok ince numune tozlarından korunmuş ve boşluk içerisine alınması temin edilmiştir. Sayaç, kendi en iyi ayırma gücünü temin etmek ve gürültüsünü azaltmak için  $-196^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki sıvı azot içinde tutulmaktadır. Lityum oda sıcaklığında çok yüksek difüzyon hızına sahip olduğundan, iyi bir ayırma gücü için Si(Li) ve Ge(Li) sayaçlar daima düşük sıcaklıklarda çalıştırılmalıdır. Bir katıhal sayacı Şekil 4.1'de şema hâlinde gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi intrinsik bölgeye girebilen iyonlaştırıcı parçacık veya foton, bu bölgede elektron ve boşluklar meydana getirir.



Şekil 4.1. Bir yarıiletken dedektörün şematik olarak gösterilmesi.



Şekil 4.2. Çok kanallı puls yükseklik analizöründe puls yüksekliği kıyaslama fonksiyonunun bir örnekle gösterilmesi.

Sayaca 300-1000 V'luk bir ters besleme potansiyeli uygulandığında meydana gelen elektrik alanı, oluşan bu elektron boşluk serbest yüklerini süpürür. Elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar ise p-tipi bölgeye sürüklenirler.

Dedektörün aktif bölgesine bunun algılayabileceği enerji de bir foton gelsin. Bu foton silikon ve germanyum atomu tarafından fotoelektrik soğurmaya maruz kalır ve enerjisini fotoelektrona aktarır. Fotoelektron, yolu boyunca ve enerjisi bitinceye kadar elektron-boşluk çifti meydana getirerek sayaç içerisinde hareket eder. Si(Li) sayacında her bir iyon çifti hasıletmek için fotoelektrondan yaklaşık 3,8 eV harcanırken Ge(Li) sayacında yaklaşık 2,9 eV harcanır. Fotoelektronun enerjisi, foton enerjisinden elektronun bağlanma enerjisi kadar eksiktir. Bununla beraber, germanyumun karakteristik x-ışınlarının enerjilerinin sayaç içerisinde tekrar fotoelektrik olay yolu ile harcandığı düşünülürse, elektrik alanı tarafından toplanan Q yükünün sayaca giren karakteristik x-ışınının  $E_x$  enerjisi ile orantılı olduğu anlaşılır. Yani,

$$Q = \left( \frac{E_x}{2.9} \right) 1.6 \times 10^{-19} \text{ Coul}$$

yazılabilir. Katıhal sayaçlarında, sayaç içi bir yükseltme olmadığından alçak gürültülü ve yüksek kazançlı ön yükselticilere ihtiyaç vardır. Sayacın gürültü seviyesi, sayaç sıvı azot sıcaklığında tutularak azaltılmaktadır. Sayacın yüksek kazançlı olması için FET (field-effect-transistor) kullanılmaktadır. FET akım pulsunu büyütürken potansiyel pulsuna

dönüştürmektedir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları lineer yükselticide lineer olarak büyütüldükten sonra ADC'ye (analog digital converter) gönderilir. ADC'de analog işlemleri yapılan bu pulslar çok kanallı analizöre (MCA) gönderilirler ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu, sayacın ayırma gücüyle ilgili olarak aynı enerjili karakteristik x-ışını fotonları bir pik oluştururlar. Bu tür pikler bir araya geldiğinde, enerjiye karşı şiddetin çizdiği desenler; yani spektrumlar oluşur. Bu olay temsili olarak şekil 4.2'de görülmektedir.

#### **4.2. Numunelerin Hazırlanması**

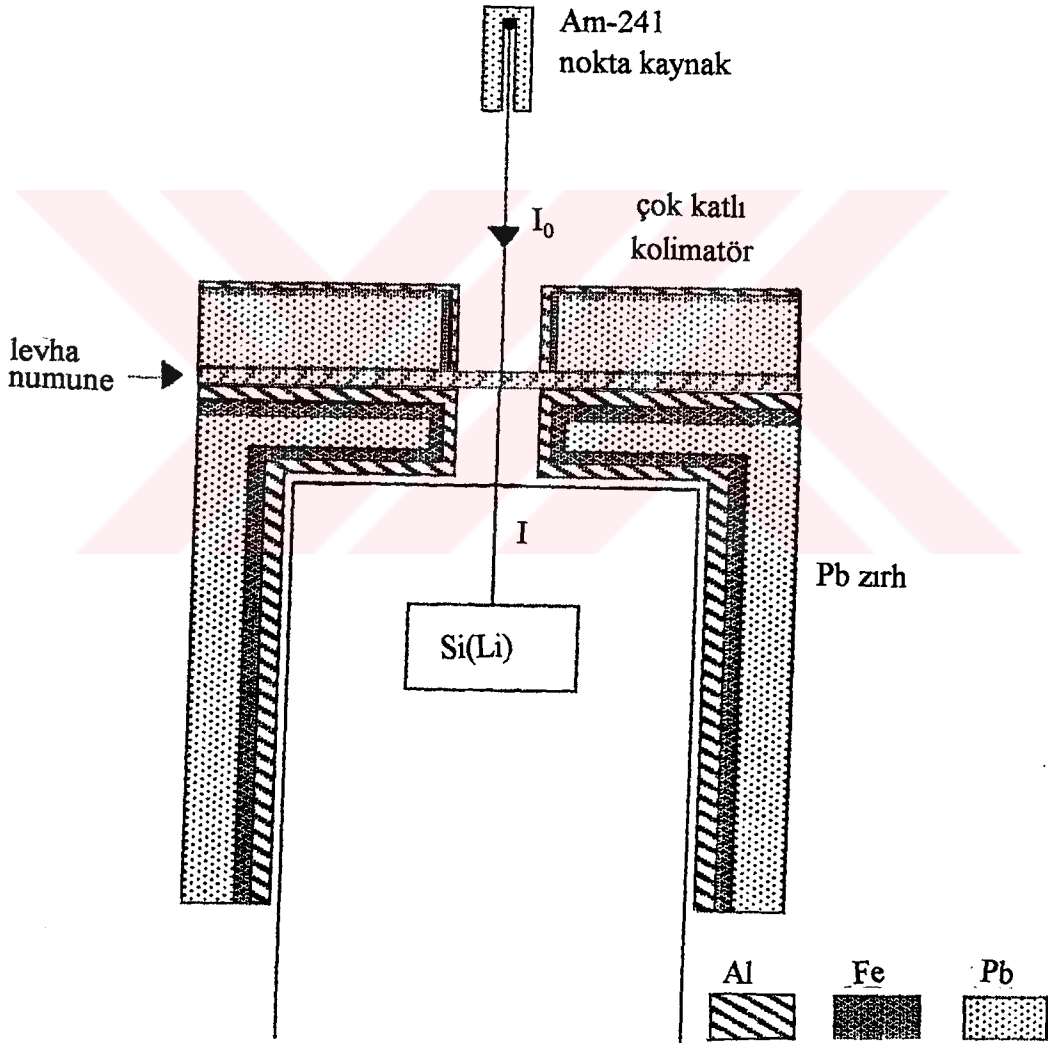
Bu çalışmada iki tip numune kullanılmıştır. Bunlardan birincisi levhalar, ikincisi ise ince filmler şeklindedir. Kalınlıkları ve saflıkları bilinen gümüş ve altın külçeler merdanelerden geçirilerek muhtelif kalınlıklarda levhalar elde edilmiş ve bunlardan gümüş levhalar 15 mm çapında zımba ile kesilerek dairesel numuneler hazırlanmıştır. Çeşitli kalınlıktaki altın levhalar ise farklı biçimlerde kullanılmıştır. Farklı kalınlıklı alüminyum levhalar ise aynı kalınlıklı büyük bir levhadan küçük ebatlarda parçalar kesilip üst üste konulmak suretiyle elde edilmiştir. Bütün bu levhalar, temizleme işi için uygun olan asit çözeltilerinin kullanılmasıyla ultrasonik temizleyicide temizlenerek ölçüme hazır hâle getirilmişlerdir.

İnce film şeklindeki numuneler ise şu şekilde hazırlanmışlardır. Al levha küçük küçük kesilip HF (1:10) ile ultrasonik temizleyicide temizlendi ve 1, 2, 3, 4, 5, 6 mg olarak tartılıp, kızartma jelatini üzerine buharlaştırıldı. Ag ve Au levhalar da küçük küçük kesildi. Ag külçe, ultrasonik temizleyicide metanol ile 5 dakika süreyle temizlendi. Au külçe ise ultrasonik temizleyicide (1:10) HCl ile 5 dakika temizlendi. Daha sonra bunlar 1, 2, 3, 4, 5, 6 mg olarak tartılıp kızartma jelatini üzerine buharlaştırıldı.

Gerek levha numunelerin gerekse kaplama şeklindeki ince film numunelerin hazırlanmasında saflıkları % 99.99 olan Ag ve Au külçeler ve Al levha kullanılmıştır.

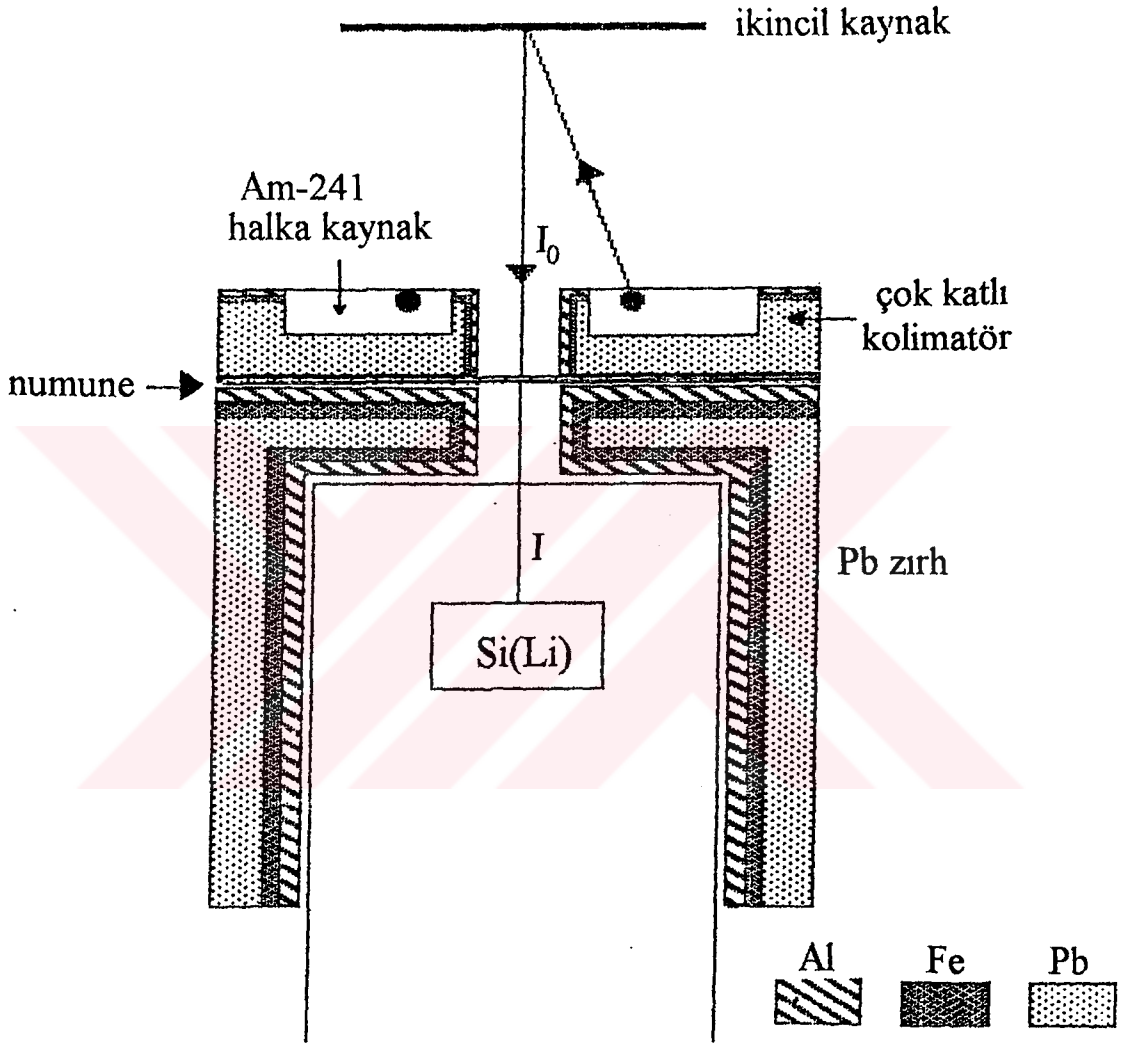
### 4.3. Deney Geometrileri

Al, Ag, Au levha numuneler için ölçümler Şekil 4.3.a'da verilen geometride, ince filmler için ölçümler Şekil 4.3.b'de verilen geometride ve bakır levha üzerine yerleştirilen gümüş levha için ölçümler ise Şekil 4.3.c'de verilen geometride alınmıştır.

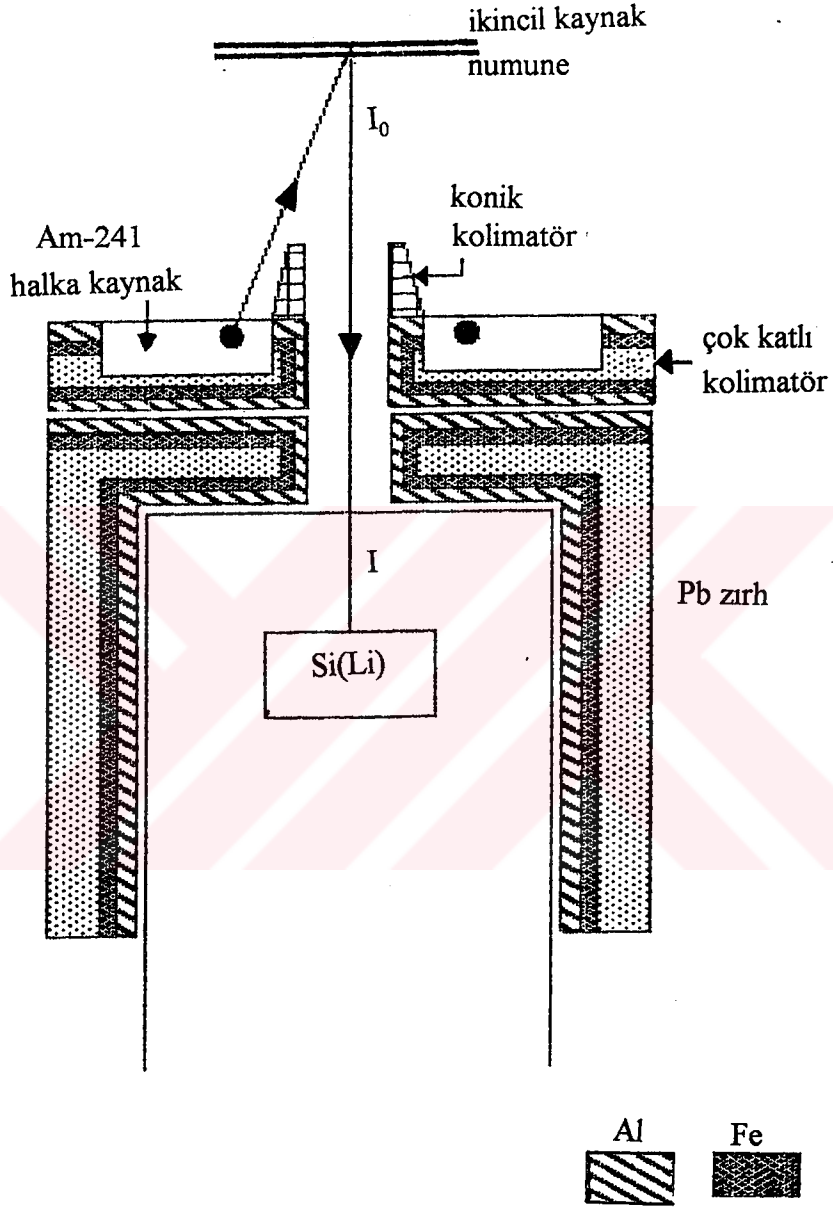


Şekil 4.3.a. Levha numune kalınlığının Am-241 kaynağı ile ölçülmesi için deney geometrisi.





Şekil 4.3.b. İnce film kalınlığının ölçülmesi için deney geometrisi.



Şekil 4.3.c. Levha numune kalınlığının Cu ikincil kaynağı ile ölçülmesi için deney geometrisi.

#### 4.4. Ölçülerin Alınması ve Değerlendirilmesi

Kalınlık tayininin belirlenmesi deneylerinde 5.9 KeV'da yarı maksimumdaki tam genişliği 160 eV olan Si(Li) sayacı kullanılmıştır. Si(Li)'den çıkan pulsar önce bir ön amplifikatörden, daha sonra da lineer amplifikatörden ve analog dijital dönüştürücüden geçirilerek çok kanallı bir puls yükseklik analizöründe kaydedilmişlerdir. Sayma işlemlerinin tamamında analizörün 2048 kanalı kullanılmıştır. Uyarma işlemlerinde Am-241 nokta kaynak ve Am-241 halka kaynak kullanılmıştır. Deneyler, Al, Ag, Au'nun kızartma jelatini (roasting back) üzerine buharlaştırılmasıyla yapılan ince film numuneleri, Al, Ag, Au levhaları ve bakır levha üzerine yerleştirdiğimiz muhtelif kalınlıklı gümüş levha numuneleriyle yapılmışlardır. 1 mg Al ile, 2 mg Ag ile, 3 mg Au ile buharlaştırma yaptığımız ince film tek kat, iki kat, dört kat yapılarak sayımlar alındı. Daha sonra bu tek kat, iki kat, dört katlı numunelerden alınan sayımlardan bulunan değerlerin ortalamaları alındı. İnce filmin kalınlığı için bir ortalama değer bulundu. Bu değerler tablolarda  $X_{XRS}^*$  şeklinde gösterilmiştir. Tablolarda  $X_G$ ,  $X_M$ , ve  $X_{XRS}$  şeklinde verilen kalınlıklar, sırasıyla, gravimetrik usuller, mikrometreyle ve XRS'le bulunan numune kalınlıklarıdır. Benzer gösterimler grafiklerde de kullanılmıştır. Tablo 4.1-4.3'de yer alan Al-1, Ag-1, Au-1 simgeleri, sırasıyla, 1 numaralı Al, Ag, Au ince film numuneleri göstermektedirler. Tablo 4.4-4.6'da yer alan AlF1, AgF1, AuF1 simgeleri ise, sırasıyla, 1 numaralı Al, Ag, Au levha numuneleri göstermektedirler.

Tablo 4.1. Al ince film numunelerle ilgili gravimetrik ve XRS'le bulunan kalınlıkların ortalama değerleri, buharlaştırılan ve filmde biriken madde miktarları.

NUMUNE	$X_G$ ( $\times 10^{-5}$ g/cm <sup>2</sup> )	$X^*_{XRS}$ ( $\times 10^{-5}$ g/cm <sup>2</sup> )	Buharlaştırılan Mik.( $\times 10^{-4}$ g)	Filmde biriken Mik.( $\times 10^{-4}$ g)
Al-1	2.34	2.96	3	2.1
Al-2	1.11	5.75	12	1.0
Al-3	0.44	5.70	12	4.0
Al-4	14.0	1.50	34	1.3
Al-5	2.00	9.14	45	1.8
Al-6	3.79	7.30	45	3.4

Tablo 4.2. Ag ince film numunelerle ilgili gravimetrik ve XRS'le bulunan kalınlıkların ortalama değerleri, buharlaştırılan ve filmde biriken madde miktarları.

NUMUNE	$X_G$ ( $\times 10^{-5}$ g/cm <sup>2</sup> )	$X^*_{XRS}$ ( $\times 10^{-5}$ g/cm <sup>2</sup> )	Buharlaştırılan Mik.( $\times 10^{-4}$ g)	Filmde biriken Mik.( $\times 10^{-4}$ g)
Ag-1	0.44	2.39	3	0.4
Ag-2	2.23	1.60	18	2
Ag-3	3.23	2.66	30	2.9
Ag-4	3.79	4.04	37	3.4
Ag-5	5.35	2.30	48	4.8
Ag-6	5.13	1.94	61	4.6

Tablo 4.3. Au ince film numunelerle ilgili gravimetrik ve XRS'le bulunan kalınlıkların ortalama değerleri, buharlaştırılan ve filmde biriken madde miktarları.

NUMUNE	$X_G$ ( $\times 10^{-5}$ g/cm <sup>2</sup> )	$X_{XRS}^*$ ( $\times 10^{-5}$ g/cm <sup>2</sup> )	Buharlaştırılan Mik.( $\times 10^{-4}$ g)	Filmde biriken Mik. $\times 10^{-4}$ (g)
Au-1	1.23	2.00	9	0.9
Au-2	2.56	0.81	20	1.1
Au-3	1.34	2.28	31	2.3
Au-4	2.56	1.17	21	1.2
Au-5	2.34	1.96	36	2.1
Au-6	4.90	2.01	60	4.4

Tablo 4.4. Al levhaların XRS ( $X_{XRS}$ ) ve mikrometrik ( $X_M$ ) olarak bulunan kalınlık değerleri.

NUMUNE	$X_{XRS}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$X_M$ (g/cm <sup>2</sup> )
AIF1	2.0032	0.03508
AIF2	4.0585	0.07017
AIF3	6.0624	0.10525
AIF4	8.0629	0.14034
AIF5	10.095	0.17542
AIF6	12.142	0.21051
AIF7	14.285	0.24559

Tablo 4.5. Ag levhaların XRS ( $X_{XRS}$ ), mikrometrik ( $X_M$ ) ve gravimetrik ( $X_G$ ) olarak bulunan kalınlık değerleri.

NUMUNE	$X_{XRS}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$X_M$ (g/cm <sup>2</sup> )	$X_G$ (g/cm <sup>2</sup> )
AgF1	0.039458	0.0556	0.04956
AgF2	0.040764	0.0641	0.05438
AgF3	0.055694	0.0777	0.07039
AgF4	0.076482	0.1071	0.09589
AgF5	0.090931	0.1228	0.10987
AgF6	0.116818	0.1643	0.14612
AgF7	0.152248	0.2215	0.19533

Tablo 4.6. Au levhaların XRS ( $X_{XRS}$ ) ve mikrometrik ( $X_M$ ) olarak bulunan kalınlık değerleri.

NUMUNE	$X_{XRS}$ (g/cm <sup>2</sup> )	$X_M$ (g/cm <sup>2</sup> )
AuF1	0.039698	0.0482
AuF2	0.046203	0.0579
AuF3	0.119284	0.1351
AuF4	0.180150	0.2026
AuF5	0.236055	0.2798
AuF6	0.275903	0.3088
AuF7	0.320621	0.3570
AuF8	0.364864	0.4053

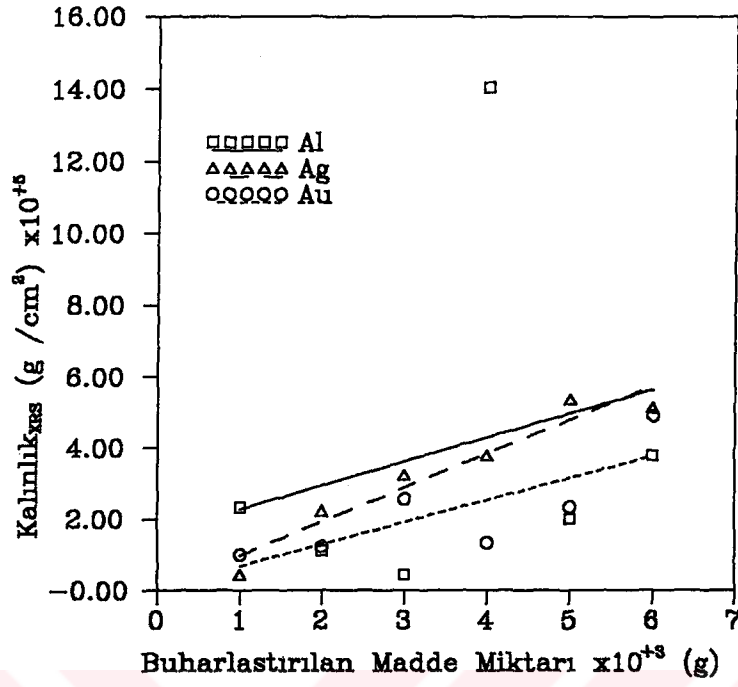
Tablo 4.7. Bakır levha üzerine gümüş levha konularak alınan ölçümler için XRS ile bulunan kalınlık değerleri.

NUMUNE	$X_{XRS}$ ( $\times 10^{-3}$ g/cm <sup>2</sup> )
Ag1	8.6261
Ag2	8.5213
Ag3	9.0107
Ag4	7.8514
Ag5	8.4721
Ag6	8.2482
Ag7	9.6976

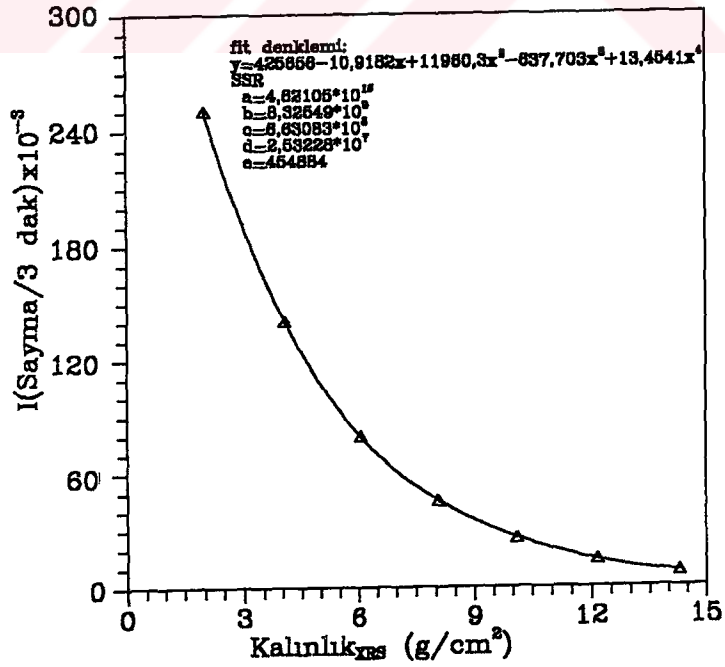
Levha şeklindeki Al, Ag, Au numunelerinin herbiri Şekil 4.3.a'da verilen geometride 3'er dakika sayılmıştır. Yalnız bakır levha üzerine gümüş levha konularak yapılan ölçüm için Şekil 4.3.b'de verilen geometride 15 dakikalık bir sayma süresi kullanılmıştır. İnce filmler ise Şekil 4.3.c'de verilen geometride 20 dakikalık sürelerle sayılmışlardır. Numunesiz olarak alınan sayımlar ve numuneli olarak alınan sayımlar

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

ifadesinde kullanılmış ve Al, Ag, Au elementlerinden hazırlanan numunelerin kalınlıkları bu ifadede kullanılarak bulunmuştur. Numunelerin kalınlıkları gravimetrik yolla ölçüldüğü gibi ayrıca mikrometre ile de ölçülmüştür. Böylece elde edilen muhtelif korelasyon çizimleri Şekil 4.3- 4.18'de görülmektedirler.

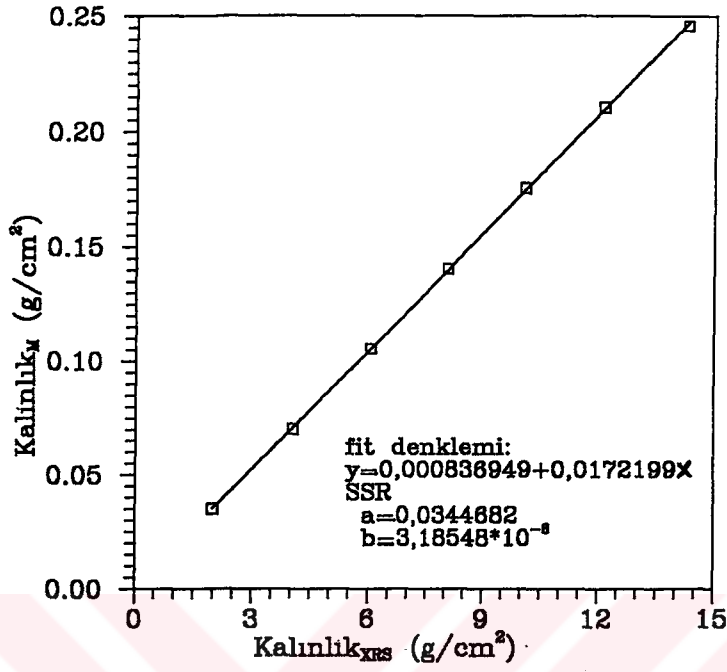


Şekil 4.3. Al, Ag, Au ince numuneler hazırlanırken buharlaştırılan madde miktarının XRS ile bulunan kalınlıkla ilişkileri için.

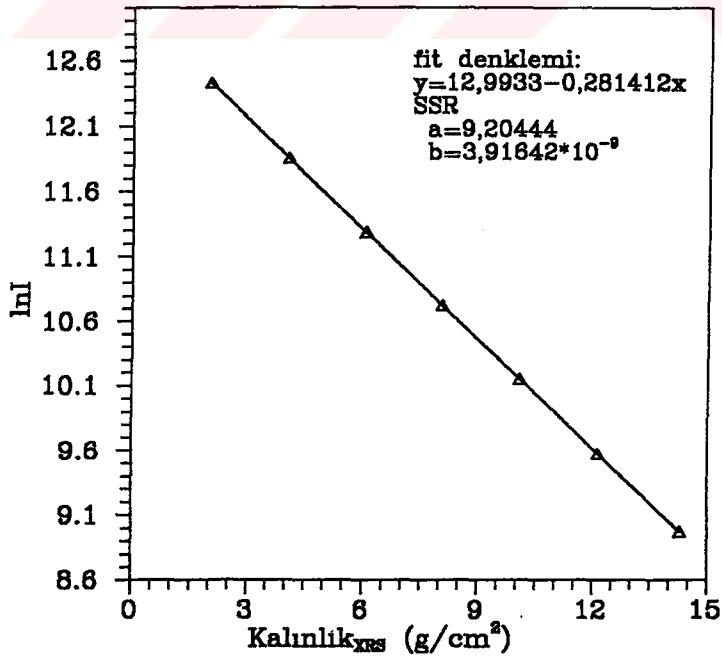


Şekil 4.4. Al levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin şiddet ile değişimi.

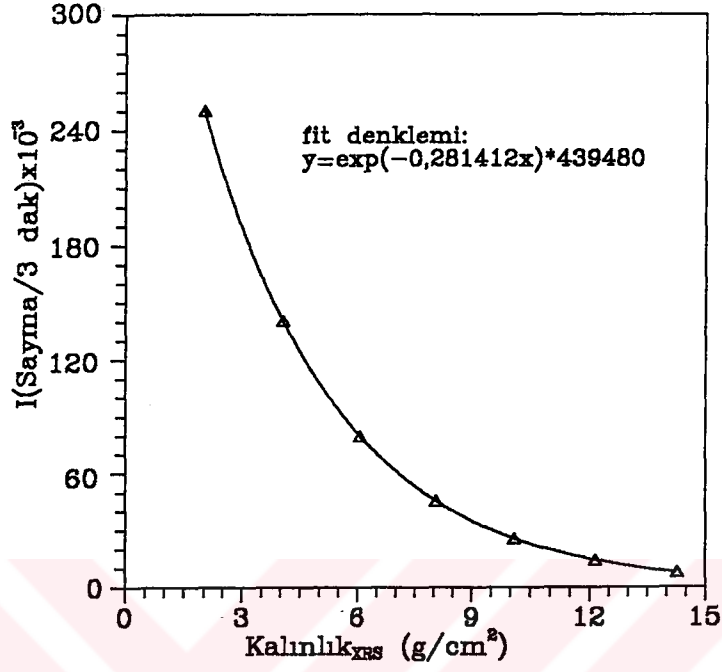




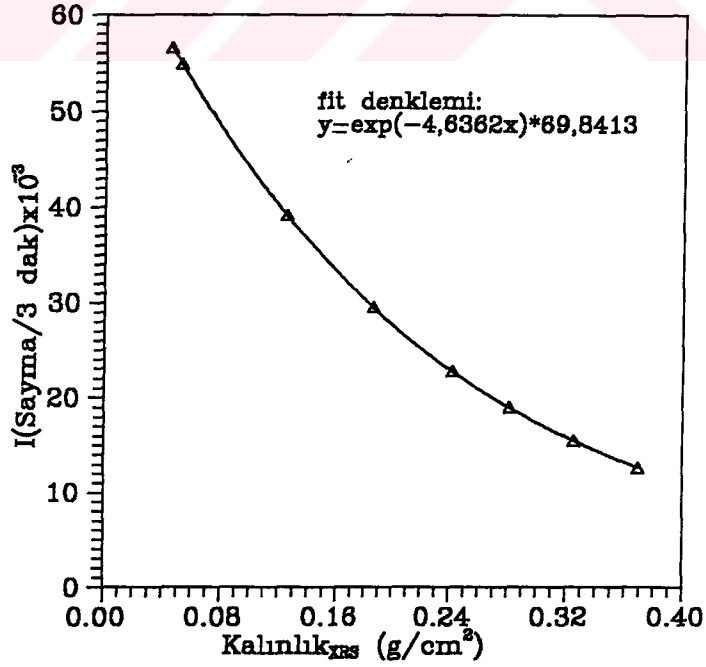
Şekil 4.5. Al levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerleri ile mikrometre ile bulunan kalınlık değerleri arasındaki ilişki.



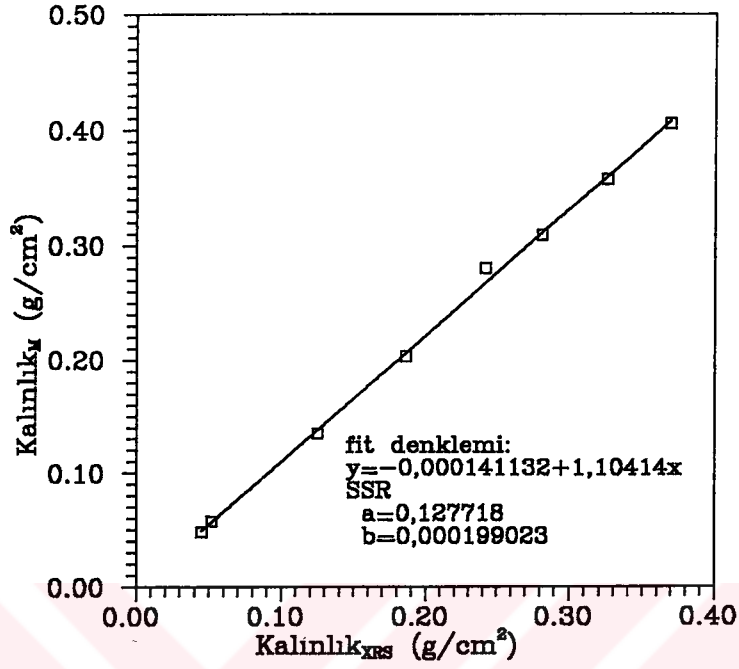
Şekil 4.6. Al levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin lnI ile değişimi.



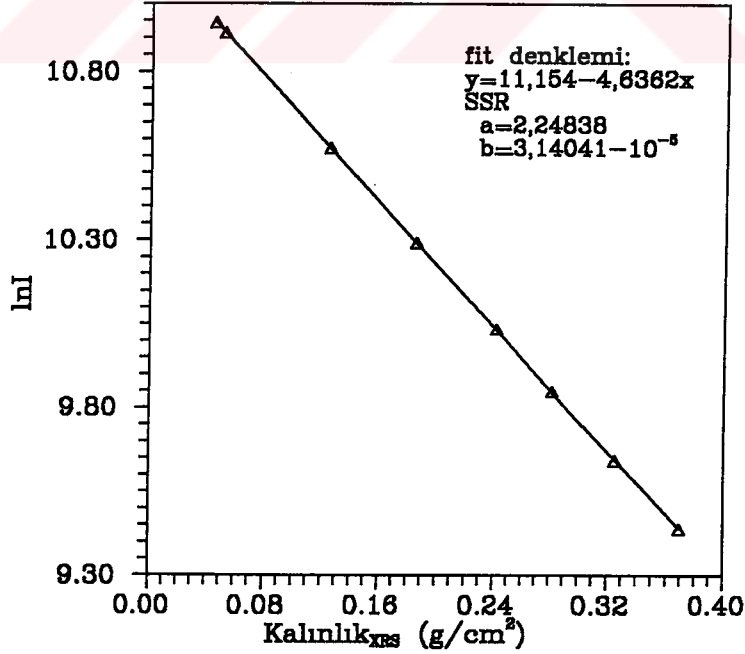
Şekil 4.7. Al levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin şiddet ile değişimi.



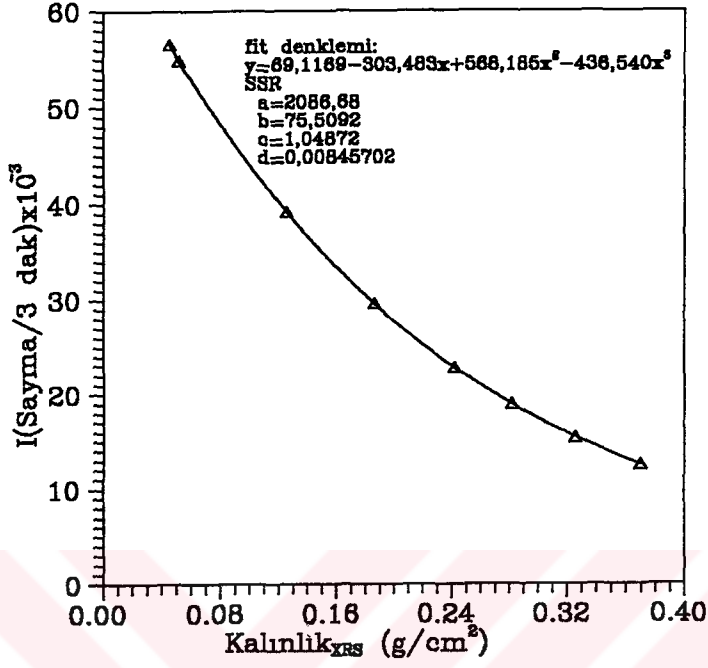
Şekil 4.8. Au levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin şiddet ile değişimi.



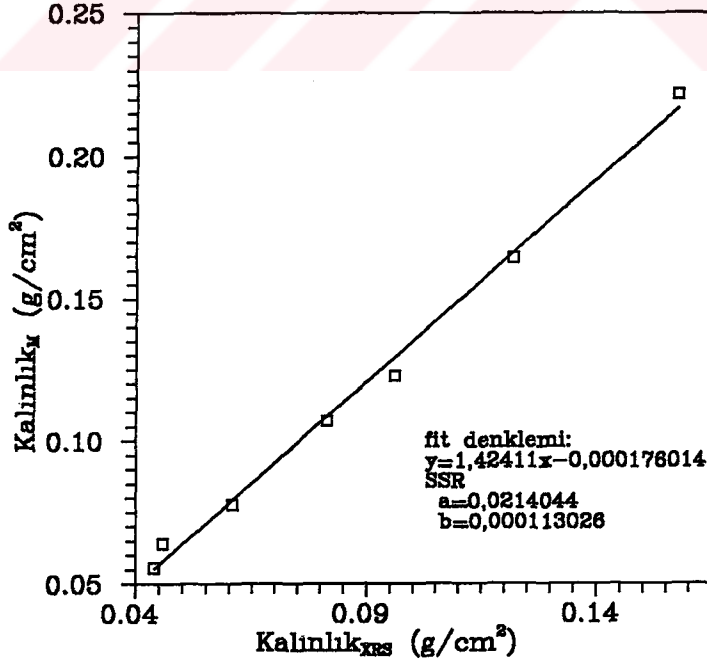
Şekil 4.9. Au levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerleri ile mikrometre ile bulunan kalınlık değerleri arasındaki ilişki.



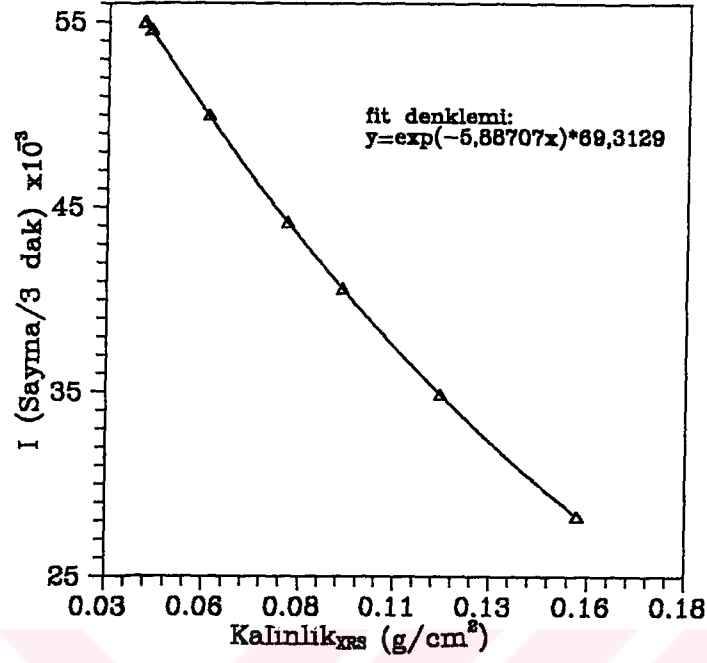
Şekil 4.10. Au levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin lnI ile değişimi.



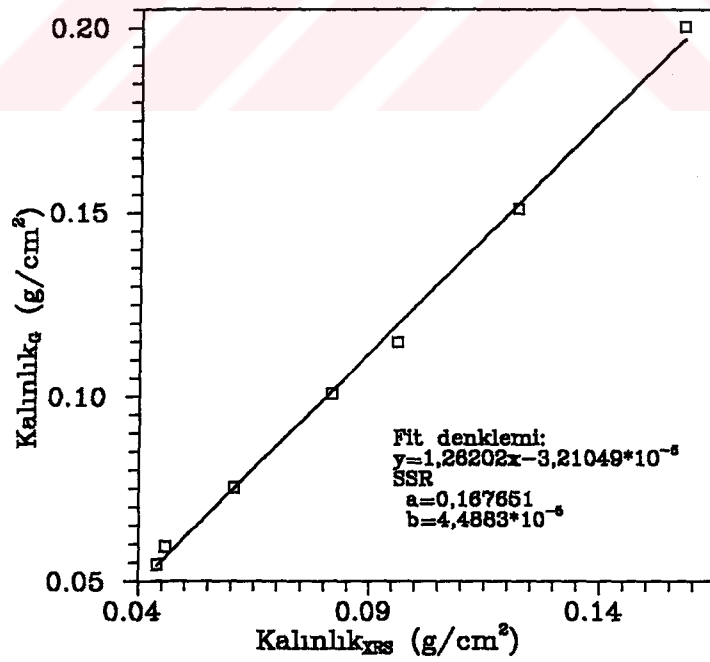
Şekil 4.11. Au levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin şiddet ile değişimi.



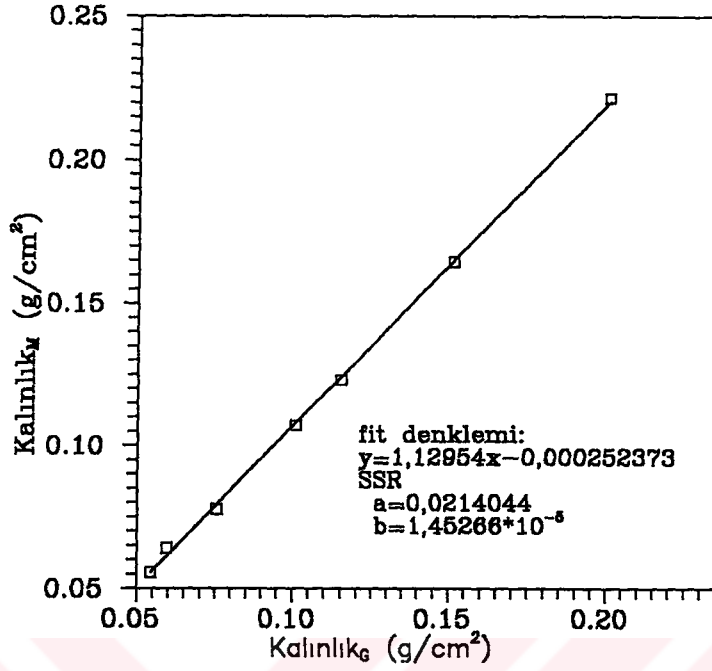
Şekil 4.12. Ag levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerine karşı mikrometreyle ölçülen kalınlık değerleri arasındaki ilişki.



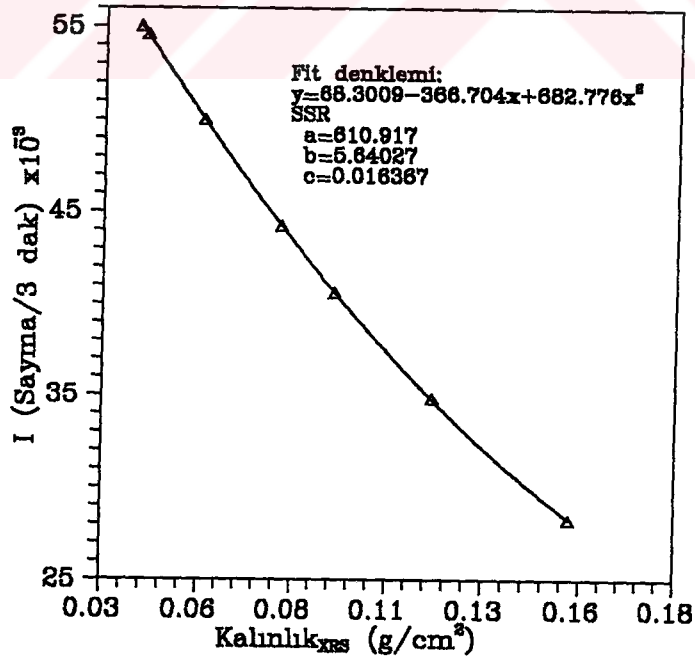
Şekil 4.13. Ag levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin şiddet ile değişimi.



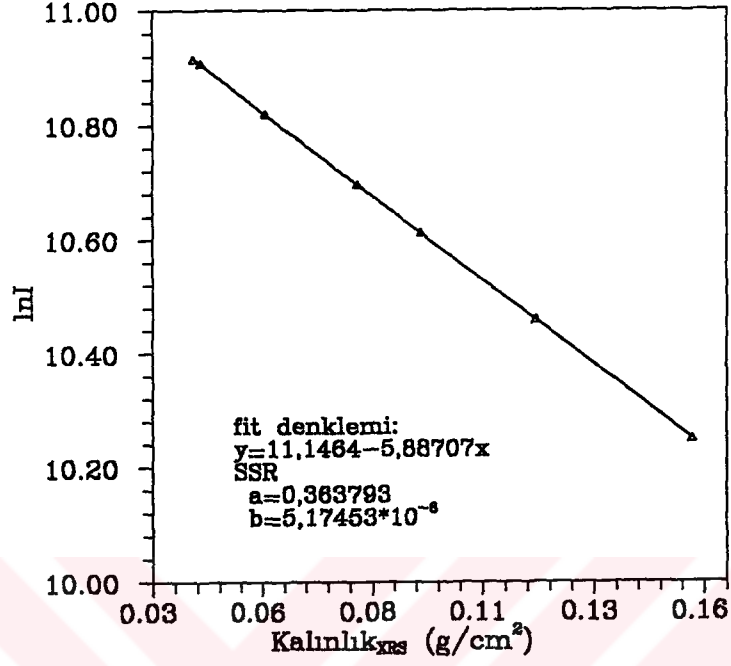
Şekil 4.14. Ag levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerine karşı gravimetrik olarak bulunan kalınlık değerleri arasındaki ilişki.



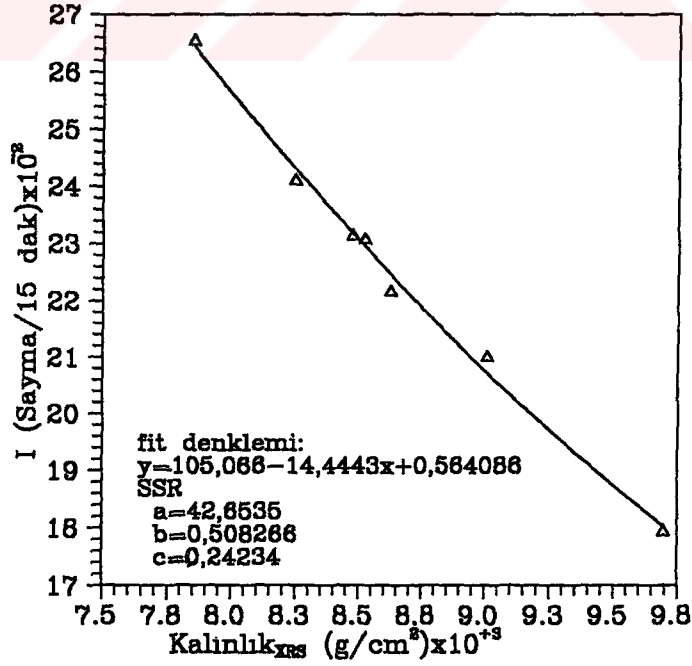
Şekil 4.15. Ag levha numuneler için gravimetrik bulunan kalınlık değerlerine karşı mikrometre ile ölçülen kalınlık değerleri arasındaki ilişki.



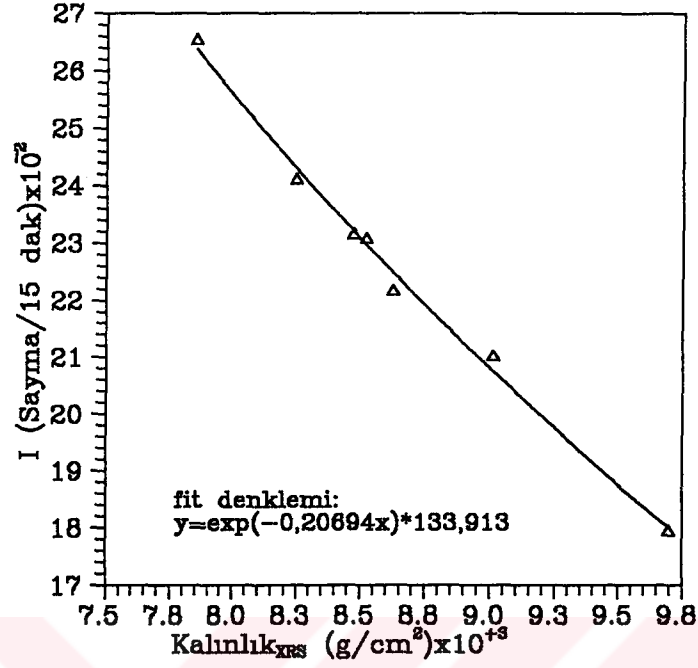
Şekil 4.16. Ag levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin şiddet ile değişimi.



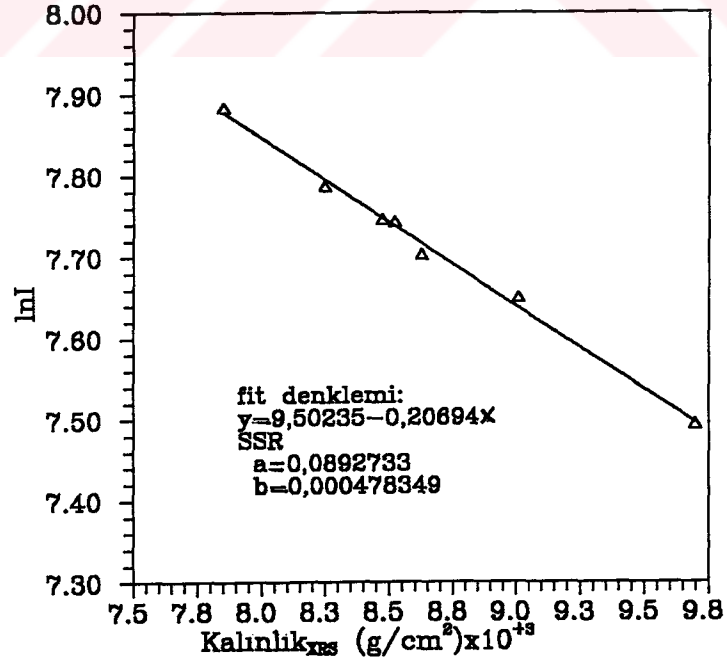
Şekil 4.17. Ag levha numuneler için XRS ile bulunan kalınlık değerlerinin lnI ile değişimi.



Şekil 4.18. Bakır levha üzerine Ag levha konularak alınan CuK $\alpha$  şiddet değerlerinin, bakır levhanın transmission ölçümlerinden bulunan kalınlıkları ile değişimi.



Şekil 4.19. Bakır levha üzerine Ag levha konularak alınan  $\ln I$  değerlerinin, bakır levhanın transmission ölçümlerinden bulunan kalınlıkları ile değişimi.



Şekil 4.20. Bakır levha üzerine Ag levha konularak alınan  $\ln I$  değerlerinin, bakır levhanın transmission ölçümlerinden bulunan kalınlıkları ile değişimi.



## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Al, Ag, Au numunelerinin farklı kalınlıkları x-ışını floresans metodu ile tayin edilmiştir. Ayrıca bu elementlerin kalınlıkları mikrometre ile ölçülüp, gravimetrik olarak da hesaplanmıştır.

Şekil 4.3'ten görüldüğü üzere, ince film şeklinde hazırlanan numunelerde, buharlaştırma potasına konulan madde miktarı ile, buharlaştırma sonucu yapılan numunelerin kalınlıkları arasında düzenli bir ilişki olmadığı tesbit edilmiştir. Buharlaştırma potasına konulan Al, Ag, Au maddelerinin çok az bir kısmı kızartma jelatini (roasting back) üzerinde ince film şeklinde birikmektedir. Potaya konulan madde miktarı artırıldıkça buharlaştırmadan sonra potada kalan madde miktarı da artmaktadır. Ayrıca, bu çalışmadaki bazı imkânsızlıklar nedeniyle, buharlaştırma için sabit şartların hazırlanamamasından dolayı potada harcanan gücün farklılığı da önemli bir faktördür.

İnce film şeklindeki numuneler için buharlaştırılan ve filmde biriken madde miktarları Tablo 4.1-4.3'te verilmiştir. Bu tablolarda, XRS ve gravimetrik usulle bulunan sonuçlar da verilmiştir. Buradaki kalınlık değerlerinin incelenmesinden görüleceği üzere, bunlar mertebe itibariyle birbiriyle uyum içerisindedirler; ancak, büyüklük itibariyle farklılıklar arz etmektedirler. Bu farklılık, büyük ölçüde, gravimetrik usuldeki tartım hatalarından, XRS'teki numune inhomojenitesinden ve ışınının (uyarma ve ışımanın) istatistikî tabiatından kaynaklanabilir.

Al, Ag, Au numuneleri için ilgili enerjilerde kütle soğurma katsayıları hesaplandı. Bu katsayılar  $I = I_0 e^{-\mu x}$  bağıntısını kullanılarak Al, Ag, Au levhaların ve ince filmlerin muhtelif kalınlıkları bulundu. Daha sonra, kalınlığa karşı şiddet, şiddetin ln'i şeklinde kalibrasyon grafikleri ve ayrıca kalınlığa karşı kalınlık grafikleri çizildi (Şekil 4.3-4.18).

Kalınlığa karşı çizilen şiddet ( $I$ ) grafiklerinden şiddetin artan kalınlıkla azaldığı görülmektedir. Kalınlığa karşı çizilen  $\ln I$  grafiği doğrusaldır. Bu grafiklerin üzerinde verilen değerlerden ve çizimlerden açıkça görüleceği üzere, kalınlıkla şiddet veya şiddetin tabii logaritması arasında çok iyi bir korelasyon vardır. Bu demektir ki, benzer numunelerin kalınlık veya kütle kalınlıkları bu grafiklerden veya korelasyon bağıntılarından sıhhatli bir şekilde bulunabilir. Kalınlığa karşı kalınlık grafikleri de

oldukça doğrusaldır. Bu, sonuçların doğruluğu açısından önemli bir göstergedir. Şekil 4.5'den görüldüğü üzere Al levhalar için gravimetrik usulle bulunan sonuçlarla XRS'le bulunan sonuçlar arasında çok iyi bir uyum vardır. Şekil 4.9, Au levha numuneler için mikrometre ile ölçülen kalınlıklarla XRS ile ölçülenler arasındaki korelasyonu göstermektedir.

Şekil 4.12 ve 4.14 Ag levha numuneler için hem mikrometre ile hem de gravimetrik usulle bulunan kalınlık değerlerinin XRS ile bulunanlara karşı çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden görüleceği üzere, levha numuneler için farklı usullerle bulunan kalınlık değerleri arasında iyi bir uyum vardır. Bu numuneler için, gravimetrik usulle bulunanlara karşı mikrometre ile ölçülen kalınlık değerleri arasındaki ilişki ayrıca Şekil 4.15'te belirtilmiştir.

Sonuç olarak;

- 1- İnce film şeklindeki kaplamalarda kaplama kalınlığının, bu çalışmada verilen metotla tahribatsız olarak bulunabileceği ve bunun için Şekil 4.3.b'de verilen deney geometrisine benzer bir deney geometrisinin kullanılabileceği gösterilmiştir. Böyle bir usulle bu geometride çalışılması, esas numuneyi tahrip etmeden kalibrasyon standartlarının hazırlanmasına imkân vermesi açısından oldukça önemlidir.
- 2- Levha numune kalınlığı ölçümlerinde, gerek gravimetrik gerekse mikrometrik ölçümlerle x-ışını spektrometrik ölçümleri sonuçlarının kıyaslanmasından sapmaların en çok %20 kadar olduğu tesbit edilmiştir. Bu sapmanın tamamının sadece x-ışını spektrometrik ölçümlerden kaynaklanmadığı dikkate alınınca, burada verilen metodun ince levha şeklindeki numunelerin kalınlık ölçümleri için sıhhatli bir şekilde kullanılabileceği söylenilebilir.

Bundan sonra, özellikle ince film numunelerin ve kaplama kalınlıklarının tahribatsız olarak belirlenmesiyle ilgili pratik bir metot geliştirilmesini amaçlayan laboratuvar çalışmalarımız devam edecektir.

## **KAYNAKLAR**

- 1- Shen, R., Sandborg, A., 1983, Adv. XRA, 26, 431-436.
- 2- Hirose, Y., Takano, N., Nanayama, Y., Mura, T., 1991, Adv. XRA, 34, 567-575.
- 3- Kataoka, Y., Arai, T., 1990, Adv. XRA, 33, 213-223.
- 4- Rössiger, V., Thomas, H. J., 1990, X-Ray Spectrom., 19, 211-217.
- 5- Demir, L., 1991, Enerji Dispersiv X-Işını Tekniğinde MoK $\alpha$  ve MoK $\beta$  İçin Öz Soğurma Düzeltmesi, Yüksek Lisans tezi, Erzurum, 19-20 (yayınlanmamış).
- 6- Vazquez, C., de Leyt, D. V., 1988, X-Ray Spectrom., 17, 43-46.
- 7- Markowicz, A. A., 1993, Handbook of X-Ray Spectrometry, New York, 1, 1-33.
- 8- Jenkins, R., X-Ray Fluorescence Analysis, Swarthmore, 9, 625-626.
- 9- Erzeneoğlu, S., 1990, 59.5 keV Enerjili Gama Işınları Kullanılarak Sn ve Ta'da Atom Başına Koherent Saçılma Diferansiyel Tesir Kesitlerinin Farklı Açılarda Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 5-17 (yayınlanmamış).
- 10- Şahin, Y., 1989, Çekirdek Fiziğinin Esasları, Atatürk Ün. Fen-Edebiyat Fak., Erzurum, 340.
- 11- Siegbahn, M., 1968, Alpha- Beta and Gamma Ray Spectroscopy, North-Holland, 5-17.
- 12- Tertian, R., Claisse, F., 1982, Principles Of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, London, 29.
- 13- Smend, F., Schaupp, D., Czerwinski, H., ve Schumacher, M., 1987, Phys. Rev. (A), 36, 11.
- 14- Köksal, F., 1989, Atom ve Molekül Fiziği, Çeviri, Ondokuz Mayıs Ün., Samsun, 449.
- 15- Hardie, G., De Vries, J. S. ve Chiang C. K., 1971, Phys. Rev. (C), 3, 1287.
- 16- Durak, R., Ertuğrul, M., Erzeneoğlu, S., Kurucu, Y., Şahin, Y., 1995, Applied Spectroscopy Reviews, 30, 1-11.
- 17- Eisberg, R., Resnick, R., 1974, Quantum Physics, Canada, 41.
- 18- Jenkins, R., X-Ray Fluorescence Analysis, Swarthmore, 9, 637-644.
- 19- Vazquez, C., de Leyt, D. V., 1990, X-Ray Spectrom., 19, 93-96.
- 20- Van Espen, P., Van't dack, L., Adams, F., Van Grieken, R., 1979, Anal. Chem., 51, 7, 961-966.