

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL TAŞLARIN VE SENTETİKLERİNİN KARAKTERİSTİK
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yasemin TUNCER ARSLANLAR

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurdoğan CAN

KASIM-2011

MANİSA

**DOĞAL TAŞLARIN VE SENTETİKLERİNİN KARAKTERİSTİK VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yasemin TUNCER ARSLANLAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21-10-2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 14-11-2011

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Nurdoğan CAN



Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. F.Serap EREEŞ (C.B.Ü.)



Prof.Dr. Turgay KARALI (E.Ü.)



Doç.Dr. M.Müslim SAÇ (E.Ü.)



Yrd.Doç.Dr. Rana KİBAR (C.B.Ü.)



ÖNSÖZ

Bu çalışmam boyunca benden bilgi ve zamanını esirgemeyen, deneyimleri ile bana yol gösteren ve destek olan danışman hocalarım Prof.Dr. Nurdoğan CAN' a ve Yrd.Doç.Dr. Rana Kibar'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Lüminesans ölçümlerinin bir kısmını alabilmem için St. Andrews Üniversitesi'nde laboratuvarını kullanmama izin veren Prof.Dr. Adrian Finch'e, İspanya-Museo Nacional Ciencias Naturales'da Prof.Dr. Javier Garcia-Guinea'ya ve örneklerin temin edilmesi konusunda yardımcı olan Dokuz Eylül Üniversitesi öğretim üyesi Doç.Dr. Murat Hatipoğlu'na da yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ve ailem..., Her türlü destek ve yardımlarından dolayı eşim Taner Arslanlar 'a, kuzenim Erinç Sezgin'e, ANNEM, BABAM'a ve tezin son aşamasında hayatıma anlam katan kızım Kayra Arslanlar'a Sonsuz Teşekkürler...

Yasemin TUNCER ARSLANLAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
SEMBOLLER.....	XII
KISALTMALAR.....	XIII
ÖZET.....	XIV
ABSTRACT.....	XVI
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı.....	5
1.3 Tez Düzeni.....	7
2 TEMEL OPTİK SOĞURMA VE LÜMİNESANS TEORİSİ	9
2.1 Optik Soğurma	9
2.1.1 Optik İşlemlerin Sınıflandırılması.....	9
2.1.2 Optik Katsayılar	11
2.1.3 Band Arası Soğurma ve Geçişler.....	13
2.1.4 Eksiton ve Eksiton Soğurması.....	16
2.1.5 Kristal Kusurları.....	19
2.1.6 Kusurlar Tarafından Soğurma.....	20
2.2 Lüminesans.....	21
2.2.1 Band Arası Lüminesans.....	23
2.2.2 Doğrudan Boşluklu Malzemeler	23
2.2.3 Dolaylı Boşluklu Malzemeler.....	24
2.2.4 Lüminesans Çeşitleri.....	25

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	Sayfa No
3 MİNERALLER.....	27
3.1 Mineraller ve Yarı Kıymetli Taşlar.....	27
3.2 Minerallerin Genel Özellikleri.....	28
4 LÜMİNESANS VE OPTİK SOĞURMA DENEY SİSTEMLERİ	32
4.1 Katodoluminesans (CL) Sistemi.....	32
4.1.1 Elektron Demetinin Üretilmesi ve Kontrol Edilmesi.....	34
4.1.2 Elektron Tabancası.....	35
4.1.3 Mercekler ve Tarama Bobinleri.....	37
4.1.4 Demet Kesme.....	38
4.1.5 Örnek Odası.....	39
4.1.6 Vakum Sistemi.....	41
4.1.7 Toplayıcı Mercekler.....	42
4.1.8 Monokromatör.....	42
4.1.9 Fotoçoğaltıcı (PM) Tüp.....	43
4.1.10 “Lock-in” Yükselteç.....	43
4.1.11 . Verilerin Toplanıp Bilgisayara Aktarılması.....	43
4.2 Radyoluminesans (RL) Sistemi (St.Andrews Üniversitesi)....	44
4.3 Radyoluminesans Sistemi (RL) (Celal Bayar Üniversitesi)....	47
4.3.1 Spektrometre.....	48
4.3.2 CCD Dedektör.....	48
4.3.3 Örnek Odası.....	48
4.3.4 Işınlama Sistemi.....	49
4.3.5 Vakum Sistemi.....	50
4.3.6 Verilerin Toplanıp Düzenlendiği Bilgisayar Programı.....	50
4.4 Optik Soğurma Sistemi.....	50

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	Sayfa No
5 MATERYAL VE METOD.....	53
5.1 Jadeit	53
5.2 Ametist ve Dumanlı Kuvars.....	56
6 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	62
6.1 Jadeit	62
6.1.1 Uzaysal Ayırmımlı Katodoluminesans.....	63
6.1.2 Zaman Ayırmımlı Katodoluminesans.....	69
6.2 Ametist ve dumanlı Kuvars (Morion).....	76
7 SONUÇ	87
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	99

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1 Eksiton bağlanma enerjileri (meV).	17
4.1 Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin teknik özellikleri.	52
6.1 Jadeitin temel bileşenleri ve iz elementi analizi.	62
6.2 Farklı fazdaki jadeit örneklerine ait EDS ile belirlenmiş temel bileşikler ve miktarları.	65
6.3 Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkartılan ametist ve dumanlı kuvars örnekleri için kimyasal analiz sonuçları.	76

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
2.1	Bir madde üzerine gelen ışık demetinin maddeden yansımaları, yayılımı ve geçişi.	9
2.2	Optiksel madde içinde yayılan bir ışık demeti için meydana gelen olaylar. Dalganın hızındaki azalma kırılmaya neden olurken soğurma sönümlemeye neden olur. Uyarılmış atomlar kendiliğinden emisyonla yeniden yayılırsa soğurma ve lüminesans birlikte meydana gelebilirler. Saçılma ise ışığın yeniden yönlendirilmesiyle olur.	10
2.3	Bir ışık demetinin soğurucu ortam boyunca geçişi.	12
2.4	Boş bir üst bandtaki E_f enerjili son hal ile dolu bir alt bandtaki E_i enerjili ilk hal arasındaki band arası optiksel soğurma. İki band arasındaki enerji farkı E_g dir.	14
2.5	Katılardaki band arası geçişler (a) Doğrudan band aralığı (b) Dolaylı band aralığı.	15
2.6	Bir kristal örgüde (a) Serbest bir eksitonun (b) Sıkıca bağlı bir eksitonun şematik diyagramı.	16
2.7	Alkali halojenürlerdeki renk merkezleri (a) F-Merkezi (b) V_k Merkezi.	21
2.8	Uyarılmış elektronlar için ışımalı ve ışımsız yeniden birleşme işlemleri (E: Eksiton, A: Akseptör, D: Donör, Tr: Tuzaklanma Merkezi, R: Yeniden Birleşme Merkezi).	22
2.9	Doğrudan boşluklu bir yarı iletkenindeki band arası lüminesans işleminin şematik diyagramı. Gölgelediği kesim elektronlar tarafından işgal edilmiş halleri gösterir. İletkenlik bandının altındaki dolu haller ve valans bandının üzerindeki boş haller yarı iletken elektron ve boşluk katılarak elde edilir.	23

Şekil Listesi (Devamı)

<u>Sekil No</u>		Sayfa No
2.10	Dolaylı boşluğa sahip bir malzemede band arası lüminesans işleminin şematik diyagramı.	24
4.1	Katodolüminesans sistemi.	32
4.2	Katodolüminesans sisteminin blok diyagramı.	33
4.3	Elektron demetinin üretilip kontrol edildiği kolon.	34
4.4	Termoiyonik elektron tabancasının şematik gösterimi.	35
4.5	Elektron tabancasına ait karakteristik emisyon eğrisi.	36
4.6	Faraday Kabı.	37
4.7	Demet kesme sisteminin şematik bir gösterimi ($V_{df} = 40V$ için $d=4mm$, $h=50mm$, $L=25mm$, $x \approx 1mm$)	38
4.8	CL sisteminde kullanılan örnek odası.	40
4.9	Vakum sistemine ait blok diyagramı.	41
4.10	St.Andrews Üniversitesi Lüminesans Araştırma	44
4.11	Örnek odasının genel görünümü.	45
4.12	RL sisteminde kullanılan örnek odasına olan bağlantıların şematik gösterimi.	46
4.13	X-ışını tüpü, numune odası ve monokromatörün bağlantılarını gösteren şematik resim.	47
4.14	Örnek odasını genel görünümü.	49
4.15	Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi.	51
5.1	Çalışmada kullanılan jadeit örneği ve kristal yapısı.	53
5.2	Balıkesir-Dursunbey bölgesinden çıkarılan doğal ametist örneği.	57
5.3	Aydın-Koçarlı bölgesinden çıkarılan doğal dumanlı kuvars örneği.	58

Şekil Listesi (Devamı)

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
5.4	Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkarılan çok sayıda ametist örneği (a) Doygun ve soluk mor renkli ametist örnekleri (b) Solgun mor renkli ametist (c) Doygun mor renkli ametist örneği (d) Örneklerin toplandığı ametist örneğini gösteren Türkiye haritası.	59
5.5	Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkarılan çok sayıda dumanlı kuvars örneği (a) Koyu dumanlı renkli morion kuvars örnekleri (b) Solgun renkli dumanlı kuvars örnekleri (c) Dumanlı kuvars örneği (d) Örneklerin toplandığı dumanlı kuvars örneğini gösteren Türkiye haritası.	60
6.1	Aynı jadeit numuneleri için farklı fazlarda alınmış Na-Jadeit, K-Jadeit ait CL spektrumunun karşılaştırılması.	63
6.2	Jadeitin CL spektrumu kaydetmek için seçilen dört farklı bölgesine ait ESEM görüntüsü.	66
6.3	Jadeite ait 4 farklı bölge için ESEM e bağlı olarak alınmış CL spektrumları.	66
6.4	EDS sonuçlarına göre % 1,83 Pr ₂ O ₃ içeren Jadeite ait CL spektrumu.	67
6.5	Dieke Diyagramı.	68
6.6	Jadeitin oda sıcaklığında farklı frekanslarda alınan AC CL spektrumu.	70
6.7	Jadeitin 40 K ve farklı frekanslarda kaydedilen CL spektrumu.	70
6.8	Jadeit için 90 Hz frekansta, 293 K ve 40 K sıcaklıkları için kaydedilen CL spektrumu	71
6.9	X ışını kaynağıyla 10 Gy.dak ⁻¹ doz oranında ışınlanırken aynı zamanda ısıtılan jadeite ait 3-boyutlu RL spektrumu.	72

6.10	Jadeitin optik soğurma spektrumu.	73
-------------	-----------------------------------	-----------

Şekil Listesi (Devamı)

		Sayfa No
6.11	Jadeitin 100-4000 cm ⁻¹ aralığında Raman Spektrumu.	75
6.12	Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkartılan süs taşlarından doygun mor renkli ametist, koyu renkli dumanlı kuvars, renksiz kuvars ve renksiz sentetik kuvars örnekleri için karşılaştırmalı optik soğurma spektrumları.	78
6.13	Gama, nötron ve beta ışınlarına maruz bırakılan farklı kalınlıktaki doğal ametist örneklerinin optik soğurma spektrumları.	80
6.14	Gama, nötron ve beta ışınlarına maruz bırakılan farklı kalınlıktaki doğal dumanlı kuvars (Morion) örneklerinin optik soğurma spektrumları.	81
6.15a	Hem doğal hem de sonradan radyasyonla uyarılmış ametist kristalleri için radyolüminesans spektrumları.	83
6.15b	Hem doğal hem de sonradan radyasyonla uyarılmış dumanlı kuvars kristalleri için radyolüminesans spektrumları.	84
6.16	Gama radyasyonuna maruz bırakılan renksiz doğal ve sentetik kuvars örneklerine ait RL spektrumları.	85

SEMBOL LİSTESİ

<u>Semboller</u>	<u>Açıklama</u>
R	Yansıma katsayısı
T	Geçirme katsayısı
n	Kırılma indisi
c	Işık Hızı
I	Işık şiddeti
α	Soğurma katsayısı
l	Soğurucu ortamın kalınlığı
E_g	Enerji bant aralığı
E_i	İlk enerji seviyesi
E_f	Son enerji seviyesi
ω	Açısal frekans
k	Momentum
λ	Dalgaboyu
τ_R	Işınımlı geçişler için yaşam süresi
τ_{NR}	Işınımsız geçiş için yaşam süresi
B	Manyetik alan şiddeti
f	Frekans

KISALTMALAR

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
<i>TL</i>	Termolüminesans
<i>TSEE</i>	Termal uyarımlı egzoelektron emisyon tekniği
<i>EPR</i>	Elektron Paramanyetik Rezonans
<i>CL</i>	Katodolüminesans
<i>RL</i>	Radyolüminesans
<i>EL</i>	Elektrolüminesans
<i>PMT</i>	Fotoçoğaltıcı Tüp
<i>ESEM</i>	Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu
<i>LED</i>	Işık Yayan Dedektör
<i>CCD</i>	Yük çiftlenimli dedektör
<i>LFD</i>	Lityum Florür Dedektör
<i>EDS</i>	Enerji Dağılım Sistemi
<i>ICP-AES</i>	İndüklenmiş Çiftlenmiş Plazma- Atomik Emisyon Spektroskopisi
<i>REE</i>	Nadir Toprak Elementi
<i>XRF</i>	X Işını Floresansı

ÖZET
DOĞAL TAŞLARIN VE SENTETİKLERİNİN KARAKTERİSTİK VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yasemin TUNCER ARSLANLAR

Kasım-2011, 118 Sayfa

Bu çalışmada, Türkiye'deki doğal kaynaklardan çıkarılan jadeit [$\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$], ametist (SiO_2) ve dumanlı kuvars (SiO_2) minerallerinin optik ve yapısal özellikleri, lüminesans, Raman, ICP-AES (İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-atomik emisyon spektroskopisi), XRF (X-ışını Floresans Spektrumu) ve ESEM (Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopu) teknikleri yardımıyla incelenmiştir. Seçilen mineraller silikat grubu mineraller olup aynı zamanda değerli süstaşı malzemelerindedir. Jadeit örneği için katodolüminesans (CL) tekniği kullanılarak yeşilden kırmızıya geniş bir lüminesans bandı gözlenmiştir. Aynı örnek üzerindeki farklı bölgeleri inceleyebilmek için CL ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) verilerinden faydalanılmış ve sonuçlar aynı örnek üzerinde elde edilen yedi farklı morfolojiye göre değerlendirilmiştir.

Na-jadeit ve K-jadeit'in 326 ve 565 nm deki spektral bandları için CL spektrumları karşılaştırılmış ve farklı jadeit içeriğine göre pik dalgaboylarındaki kaymalar ve farklı modülasyon frekansları için, CL bandlarındaki şiddet değişimleri incelenmiştir. Literatürdeki çalışmalardan jadeitin termal olarak analiz edildiği bilinmekle birlikte lüminesans özellikleriyle ilgili çalışmaya rastlanmamıştır. Bir ilk olmakla birlikte, şüphesiz bu çalışma jadeitin lüminesans özelliklerine de ışık tutacaktır.

Ametist ve dumanlı kuvars örnekleri radyasyona (gama, beta ve nötron) maruz bırakılarak renk doygunlaştırma ve renk dönüştürmeye ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Hem doğal hem de radyasyona ile oluşturulmuş renk merkezleri ve bunların oluşum mekanizmaları hakkında bilgi edinebilmek için radyolüminesans (RL) ve optik soğurma ölçümlerinden de yararlanılmıştır. Çalışmada kullanılan bu iki malzeme benzer renk mekanizmalarına sahip olduklarından, ölçümler aralarında

karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yine renk mekanizmalarını daha iyi anlayabilmek için benzer şekilde doğal ve sentetik renksiz kuvars örnekleri de kıyaslanmıştır.

Böyle bir çalışma, seçilen minerallerin renk doygunluğu ve renk dönüşümlerinin sağlanması, doğal kaynaklarında terk edilmiş bu minerallerin değerlendirilmeleri ve ekonomiye kazandırılmaları açısından önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Lüminesans, Optik Soğurma, Jadeit, Ametist, Dumanlı Kuvars

ABSTRACT
INVESTIGATION OF NATURAL STONES AND THEIR SYNTHETIC
CHARACTERISTICS AND OPTICAL PROPERTIES

Yasemin TUNCER ARSLANLAR

November-2011, 118 Pages

In this study, the optical and structural properties of jadeite [$\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$], amethyst (SiO_2), and smoky quartz (SiO_2) minerals, which are mined from the natural resources of Turkey, have been investigated by the means of luminescence, Raman, ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), XRF (X-ray Fluorescence Spektrumu) ve ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope). The selected minerals are all silicate group minerals as well as they are ornamental stones. For the jadeite example, a wide band of green to red is observed by using cathodoluminescence (CL) technique. CL and EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) data were used to examine different regions on the same sample and the results were evaluated according to seven different morphologies.

CL spectrums of Na-jadeite and K-jadeite were compared for 326 nm and 565 nm spectral bands and shifts of peak wave lengths were investigated for different jadeite content. In addition, for different modulation frequencies, relative intensity change on the CL bands are intended to be examined. Although it is known that this sample was analyzed thermally in the literature, no studies about luminescence properties are found. Because of this reason, it is thought that this study is going to throw light upon luminescence properties of jadeite.

Amethyst and smoky quartz samples were exposed to radiation and then studies about colour saturation and colour transformation are done. For these samples both natural and artificially and subsequently exposed to radiation, radioluminescence (RL) and optical absorption (OA) data were used in order to get information about colour centres and their formation mechanisms. Measurements are examined comparatively for both samples because of their similar colour mechanisms. In order to better understand the colour mechanisms of natural and

synthetic colourless quartz samples, their data have been also used comparatively. Furthermore in order to understand colour mechanisms, natural and synthetic colourless quartz samples were compared each other.

This kind of study is important for the use of minerals that are abandoned in their natural sources and to bring them in economy.

Keywords: Luminescence, Optical Absorption, Jadeite, Amethyst, Smoky quartz

1. GİRİŞ

Kuvars (SiO_2) ve jadeit [$\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$], silikat grubu mineraller olmakla birlikte ametist makrokristalin, dumanlı kuvars ise mikrokristalin bir kuvars çeşididir. Genellikle dozimetrik amaçlı kullanılan kuvars grubu mineraller optik ve elektronik sanayisi, cam endüstrisi, jeolojik tarihlendirme, ışınlanmış besinlerin dedeksiyonu gibi kullanım alanlarına sahip olmakla birlikte süstaşı malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Doğal kaynaklarında soluk renkli olan ametist ve dumanlı kuvars minerallerinin doymuş renkli hale dönüştürülmesi bu minerallerin süstaşı malzemesi olarak değerlerini arttırmaktadır. Doğal halde az bulunan sitrin gibi sarı renkli değerli bir süstaşı malzemesini sentetik olarak elde edebilmek te önemlidir. Bu amaçla, renk doymuşlaştırma ve dönüşümünün sağlanmasında önemli rol oynayan renklenme mekanizmalarının incelenmesi, doğal kaynaklarındaki soluk renkli bu minerallerin ekonomiye kazandırılmaları açısından büyük önem taşır. Yine piroksen grubu bir mineral olan jadeitin kimyasal yapısının belirlenmesi, lüminesans özelliklerinin incelenmesi daha sonra yapılacak çalışmalara ışık tutmak açısından faydalı olacaktır.

1.1. Literatür Özeti

Minerallerde renklenme ve minerallerin uygulama alanları pek çok araştırmanın konusu olmuştur. Genel olarak bir mineralin renklenmesi, üzerine düşen ışık demetiyle olan etkileşimiyle, mineralin kimyasal yapısıyla ve kristal kusurlarıyla ilişkilendirilmektedir. Mineral yapısına katılan safsızlık atomları, bunların elektronik yapıları, konumları ve boşluklar renk merkezlerine neden olan kristal kusurlarındandır. Sözü edilen bu kusurlar renk merkezlerine neden oldukları için bir çok araştırmada incelenmiştir. Bu çalışmada incelenen ametist, dumanlı kuvars ve jadeite ilişkin yapılan literatür çalışmasının bir özeti aşağıda verilmiştir.

Demir iyonunun ametistin renk merkezleri üzerine etkisini belirleyebilmek için 1974 yılında Cohen ve Hassan tarafından yapılan bir çalışmada doğal ametist ve Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarıyla katkılandırılmış sentetik α kuvars örnekleriyle çalışılmıştır. Örnekler X ışınına maruz bırakılarak optik soğurma spektrumları incelenmiş ve ametistin mor rengi üzerine Fe^{+3} iyonunun etkisi vurgulanmıştır.

Hassan ve Cohen tarafından 1974 yılında yapılan farklı bir çalışmada doğal Brezilya ametistinin biaxial (çift eksenli) ve pleokroizm (değişik yönlerden bakıldığında farklı renklenme gösterme) özelliklerini belirlemek amacıyla optik soğurma spektrumları incelenmiştir. Bu iki özellik, demirle ilgili anizotropik renk merkezlerinin varlığıyla ilişkilendirilmiştir. Rengini beyazlaştırmak üzere ısıtma işlemine ve optik işlemlere maruz bırakılan ametist örneklerinde biaxial özelliğinin kaybolduğu sonucuna varılmıştır. Ametistin biaxial ve pleokroizm özelliğinin α -kuvarsın yapısıyla ilgili olmayıp renk merkezlerinin bir özelliği olduğu vurgulanmıştır.

1987 yılında Rezzan Birsoy doğal ametist ve renksiz kuvarsın soğurma spektrumlarını analiz etmiştir. Doğal ametistin yapısında yer alan demir, manganez ve antimon safsızlık elementlerinin bu mineralin renklenmesine olan katkısı araştırılmıştır. Söz konusu bu safsızlık elementlerinin doğal ametistin mor renginin şiddetine belirli ölçüde katkı sağladığı ayrıca doğal radyasyonun da renk merkezi oluşumunda etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

1994 yılında Zhang ve diğ. tarafından yapılmış farklı bir çalışmada doğal ve sentetik ametist ile sentetik kuvars örneklerinin lüminesans özellikleri karşılaştırılmış, bu amaçla TL, RL ve CL verilerinden faydalanılmıştır. Safsızlık elementleri tarafından üretilen yeniden birleşme siteleri ve ev sahibi kuvars örgüsünün spektral özellikleri değerlendirilmiştir. Ölçümler 250-800nm dalgaboyu aralığında kaydedilmiş olup ametist için 740-750nm de yakın infrared emisyonunun ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu emisyonun Fe safsızlık iyonundan kaynaklandığı belirtilmektedir.

Doğal ametist mineralinin dozimetrik özelliklerini inceleyebilmek için 2003 yılında Felicia ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, Brezilya ametisti X ve gama ışınları olmak üzere farklı iki radyasyon türüne maruz bırakılıp TL parıldama eğrileri incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda bu mineralin dozimetrik amaçlar için kullanışlı bir mineral olduğu belirtilmektedir.

Kuvarsın dozimetrik amaçla kullanıldığı bilinmektedir. 2003 yılında Correcher ve ark. tarafından yapılmış bu çalışmada kuvarsın dozimetrik özellikleri üzerinde katkı malzemelerinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Li ve Al ile

katkılandırılan sentetik kuvars örneklerinin TL spektrumları alınmıştır. Farklı Li/Al konsantrasyonuna sahip örnekler beta radyasyonuna maruz bırakıldığında 0,5-5 Gy doz aralığında özellikle katkı miktarının yüksek olduğu örneklerde doz-cevap eğrisinde oldukça iyi bir lineerlik elde edilmiştir. Ayrıca katkı seviyesinin artmasıyla TL spektrumunda ortaya çıkan yüksek sıcaklık piki daha derin tuzakların oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak katkı seviyesinin yüksek olduğu örneklerin radyasyona karşı son derece hassas olmalarının yanı sıra yüksek tekrarlanabilirlik ve lineerliğe de sahip olmaları bunların dozimetrik olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Hatipoğlu tarafından 2004 yılında yapılan farklı bir çalışmada ametist, dumanlı kuvars, rubelit ve kalsedon minerallerinin renk ajanları üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca seçilen bu dört süstaşı malzemesi gama, nötron ve beta radyasyonlarına maruz bırakılarak renklerindeki değişim incelenmiştir. Meydana gelen renk değişimleri ve radyasyona maruz bırakma neticesinde oluşan yeni renk merkezlerini belirleyebilmek için opik soğurma spektrumlarından faydalanılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda ametistin mor renginin Fe, Mn, Cr ve Sb safsızlık elementleriyle, dumanlı kuvarsın grimsi siyah renginin ise Fe, Sb, Al, Mn ve Ti safsızlık elementiyle oluşabileceği belirtilirken aynı zamanda gama radyasyonunun bu çalışmada kullanılan diğer iki radyasyon türüyle kıyaslandığında örnekler üzerinde belirgin renk koyulaşması sağladığı vurgulanmaktadır.

Nunes ve Lameiras'ın 2005 yılında doğal kuvars örneğini kullanarak yaptıkları çalışmada, örneği öncelikle farklı dozlarda gama radyasyonuna maruz bırakıp ardından ısıtma işlemine tabi tutmuşlardır. Çalışmanın sonucunda doğal kuvars örneğinde Al, Ti, Fe, Cr, Mn, Li ve Na safsızlık elementleri tespit edilmiş olup bu safsızlık elementleri arasında Al elementinin miktarca daha fazla olduğu belirtilmektedir. Gama radyasyonuna maruz kalan renksiz kuvars örneğinin dumanlı ya da koyu dumanlı (morion gibi) renge dönüştüğü gözlenmiştir. Radyasyon dozundaki artışa bağlı olarak ısıtma işlemi sonucunda dumanlı kuvarsın ise sarımsı, yeşilimsi, kahverengimsi renk tonlarına dönüşebileceği vurgulanmaktadır.

Prewitt ve Burnham, 1966 yılında yaptıkları çalışmada tek kristal kırınım ölçer tekniğini kullanarak elde ettikleri x ışını şiddet verilerinden yararlanarak en küçük kare metodu yardımıyla saf jadeitin kristal yapısı hakkında bilgi edinmeye çalışmışlardır. Bu çalışmada monoklinik yapıda olduğu, uzay örgüsünün C2/c

olduğu, hücre boyutlarının ise $a=9,418\text{\AA}$, $b=8,562\text{\AA}$, $c=5,219\text{\AA}$ ve $\beta=107,58^\circ$ olduğu belirtilmektedir. Temel katyon-oksijen uzaklıkları ise $\text{Si-O}=1.623\text{\AA}$, $\text{Al-O}=1,928\text{\AA}$ ve $\text{Na-O}=2.469\text{\AA}$ olarak verilmektedir.

Rossmann tarafından 1974 yılında Burma jadeitiyle ilgili yapılan bir çalışmada yeşil, beyaz ve lavanta rengindeki jadeit örneklerinin soğurma spektrumları incelenmiştir. Elde edilen spektrumların değerlendirilmesiyle, yeşil renkli olan jadeitin renginin Fe^{+2} iyonlarından, lavanta rengindeki örneğin renginin ise demir iyonları için değerler arası yük transferinden ($\text{Fe}^{+2}\rightarrow\text{Fe}^{+3}$) kaynaklandığı belirtilmektedir.

2004 yılında Melo ve diğer. tarafından yapılan farklı bir çalışmada Yeni Zelanda, Avusturya, ABD ve Brezilya'dan alınan jade örneklerinin dozimetrik amaçlı kullanılabilirliği TL tekniği yardımıyla incelenmiştir. Ayrıca Jade örnekleri X ışını kırınımı ve nötron aktivasyonu ile kimyasal olarak analiz edilmişlerdir. Çalışmada belirli tanecik boyutlarında toz haline getirilen örnekler teflonla karıştırılarak jade-teflon karışımı elde edilmiş, homojenliğin sağlanabilmesi açısından bu karışım sıvı nitrojenle soğutulmuştur. Sinterleme (pişirme) için, 30 dak. 300°C ardından 1,5 saat 400°C sıcaklıkta ısıtılıp daha sonra aynı fırına yavaş yavaş soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu örnekler, GammaCell 220 (^{60}Co) sistemi kullanılarak 10Gy-10kGy doz aralığında gama radyasyonuna maruz bırakılmış ardından örneklerin TL tekniği yardımıyla elde edilen parıldama eğrileri farklı ülkelerden elde edilen her bir örnek için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda yüksek radyasyon dozlarının kullanıldığı endüstri, zirai ve medikal alanlar için uygun 10Gy-10kGy doz aralığında gama radyasyonunun uygulandığı örneklerin dozimetrik amaçlı kullanılabilir olduğu vurgulanmaktadır.

Teixeira ve diğer. tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada Avusturya, Yeni Zelanda ve ABD'den temin edilen üç farklı jade (jadeit ve aktinolit silikatlarının genel ismi) örneğinin dozimetrik özellikleri EPR tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Çalışmada deneysel olarak örnekler temizlenmiş, 300°C de 1 saat ısıtılıp daha sonra Gamma-Cell 220 (^{60}Co) sistemi kullanılarak 100Gy-20kGy aralığında gama radyasyonuna maruz bırakılmışlardır. Ardından gama radyasyonuna maruz kalan jade örneklerin EPR spektrumları değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, Avusturya ve Yeni Zelanda jade örneklerinin EPR spektrumlarının

benzer olduğu, ABD jadesinin EPR spektrumunun ise diğer iki örneğe göre daha kompleks olup, ABD örneği için elde edilen EPR sinyalinin Avusturya jadesi için elde edilenden 50 kat daha büyük olduğu belirtilmektedir. Diğer bir sonuçta Avusturya ve Yeni Zelanda'dan temin edilen jade örneklerinin EPR sinyalleri soğurulan dozla değişmezken ABD jade örneğinin EPR sinyalinin (elektron merkezine bağlı olarak) soğurulan dozla artmasıdır. Bu çalışmada ABD jade örneği için elde edilen EPR sonuçları, bu örneklerin radyasyon dedektörü olarak kullanım olasılığını göstermektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı

Jade, jadeit $[\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)]$ ve aktinolit $[\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})]$ (nefrit olarak bilinen) silikatlarının ortak adıdır. Bu silikatlar sırasıyla piroksen ve amfibol alt grubuna aittirler (Melo ve diğer.,2004)). Jadeit beyaz, turuncu, yeşil, kahverengi ve mor olmak üzere geniş bir renk yelpazesine sahiptir (Symes ve diğer.,2008).

Yapılan literatür çalışmalarının ışığı altında, TL tekniği kullanılarak ^{60}Co ile ışınlanmış jadenin dozimetrik özelliklerinin incelendiği tek bir çalışma bulunmuştur (Melo ve diğer.,2004). Bunun dışında Jade, TSEE (Termal uyarımlı egzoelektron emisyon tekniği) (Rocha ve diğer.,2002) ve EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) (Teixeira ve diğer.,2010) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş ancak yukarıda sözü edilen çalışma dışında lüminesans özellikleriyle ilgili önceden yapılmış başka bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, CL ve RL teknikleri yardımıyla Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkarılan mor renkli jadeit örneklerinin lüminesans özellikleri incelenmiştir. RL tekniği de doğal ve sentetik radyasyon dozimetrelerinde alınan radyasyon dozunu belirlemek için önerilen bir teknik olup lüminesans mekanizmaları ve radyasyona bağlı kusurları belirlemede kullanılır (Poolton ve diğer.,2001). Burada örneğin farklı metodlarla uyarılması, yapısına ilişkin farklılıkların saptanmasını mümkün kılar. Yine bu tür süstaşlarının karakterizasyonunda sıkça kullanılan Raman spektroskopisiyle de mikro bölgede, yapı ve faz özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Silis grubu mineraller doğada çok çeşitli formlarda bulunabilirler. Bu minerallerden agat, opal, jasper, kalsedon, kuvars (dağ kuvarısı, Sitrin, gül kuvarısı, dumanlı kuvars, krizopras ve ametist) şüphesiz ismi en sık duyulanlardır (Gürbüz,2007). Çalışmada kullanılan kristalin kuvars mineral türlerinden mor renkli ametist (SiO_2) (Silisyum dioksit) Balıkesir-Dursunbey bölgesinden, dumanlı kuvars (morion) (SiO_2) ise Koçarlı Aydın bölgesinden temin edilmiştir. Temelde dozimetrik amaçlı kullanılan kuvarsın geriye dönük dozimetrelerde, arkeolojik-jeolojik tarihlendirme ve ışınlanmış besinlerin dedeksiyonu gibi pek çok alanda kullanıldığı görülmektedir. Bununla birlikte kuvars doğada saf halde bulunmayıp yapısında farklı safsızlık konsantrasyonlarına sahiptir (Correcher ve diğ.2003). Ametistte mikrokristalin bir kuvars türü olduğuna göre, kuvarstakilere benzer pek çok kusurun ametistte de olması beklenir. Her iki silika türü de değişik renk tonlarına sahip olup renk oluşumlarının kuvars örgüdeki SiO_4 tetrahedraline giren bu safsızlık elementlerinin (Fe, Al gibi) özellikle gama radyasyonuna maruz kalması sonucunda meydana geldiği daha önce bu malzemelerin sentetikleriyle yapılmış çalışmalarda da belirtilmektedir (Halliburton, 1989; Bahadur, 1989; Dudeshenko, 2003). Bu çalışmanın sonucunda örnekler özellikle gama radyasyonuna maruz bırakıldıklarında SiO_4 tetrahedralleri içindeki Si^{+4} iyonları yerine geçen bazı safsızlık elementleri küçük oranlarda da olsa olağan dışı yükseltgendiği belirtilmektedir. Böylece kristal örgüde kararlı olmayan renk merkezleri oluşur. Bununla birlikte bu örnekler sıcaklık ve gün ışığı gibi etkilere maruz bırakıldıklarında yükseltgenmiş bu iyon seviyeleri soluk ve mat renkli eski kararlı hallerine yeniden indirgenebilirler. Bu nedenle büyük talep duyulan koyu renkli örneklerin karanlık ortamda saklanmaları gerekmektedir.

Sonuç olarak bu iki mineral benzer reklenme mekanizmalarına sahip olduklarından bu çalışma içinde karşılaştırmalı olarak incelenmişlerdir. Yine sentetik kuvars örnekleriyle yapılmış çalışmalarda görülmüştür ki, bazı renk merkezleri radyasyona maruz bırakıldıklarında üretilen ametistlerden Fe^{+3} içerenler sarı, Fe^{+2} içerenler yeşil renktedir. Yani ışınlamadan önce ametistte Fe^{+3} bulunuyorsa Sitrin, Fe^{+2} bulunuyorsa prasiolit veya vermandin olarak bilinen ametist türleri oluşmaktadır. Ayrıca doğada az rastlanan ve ticari önemi olan sitrin oluşumu için diğer bir uygulama da ametist ve dumanlı kuvars örneklerinin ısıtma işlemine ($400-500^\circ\text{C}$) tabi tutulmalarıdır. Örneklerin ısıtılması sonucunda kahverengimsi sarı

bir renkte sitrin elde edilir. Ancak ısıtma işlemi her kristal örgüde aynı renk dönüşümünü sağlamaz (Gürbüz, 2007).

Bu çalışmada Türkiye'nin iki önemli kristalin silika süstaşı malzemesi olan ametist ve dumanlı kuvars (morion) mineralleriyle çalışılmıştır. Bazı örnekler doğada koyu renk tonlarında bazıları ise açık tonlarda bulunur. Ancak doymuş renkli olanlar mat ya da solgun renkli olanlara kıyasla daha değerlidir. Ametist için mor, dumanlı kuvars için ise koyu dumanlı renklenme dünya pazarında istenen renk doymuşluklarıdır. Bununla birlikte doğal kaynaklarında bulunan bu malzemelerin büyük rezervleri mat ya da soluk renkli örneklerden oluşur ve çoğunlukla da doğal kaynaklarında terk edilmişlerdir. Ayrıca doymuş renkli ametist örnekleri ısıtma işlemi olmaksızın gün ışığında bırakıldığında renklerinin solgunlaştığı gözlenirken dumanlı kuvars örneklerine ait renk merkezlerinin daha kararlı bir yapı sergileyerek renk doymuşluklarını daha uzun süre muhafaza ettikleri gözlenmiştir.

Çalışmada, temel olarak seçilen soluk renkli süstaşlarının bazı radyoaktif ışınların (gama, nötron, beta) etkisi altında renksel değişimleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Özellikle de doğal kaynaklarındaki bu soluk ve mat renkli süstaşı malzemeleri radyasyona maruz bırakılarak istenilen renk doymuşluğunun sağlanıp sağlanamayacağı belirlenmeye çalışılmıştır. Böylelikle doğal kaynaklarında terk edilmiş soluk renkli bu örnekler ekonomiye kazandırılabilirler. Yine “bu malzemeler ısıtma işlemi olmaksızın radyasyona maruz bırakıldıklarında sitrin elde edilebilir mi?” sorusuna cevap aranmıştır. Bunun sonucunda da ısıtma işlemiyle malzemede ortaya çıkabilecek yapısal ve renksel bozunumlar ortadan kaldırılabilecektir. Yukarıda belirtilen hususları araştırmak için RL ve optik soğurma tekniklerinden faydalanılmıştır.

1.3. Tez Düzeni

Tez çalışması, giriş, genel bilgiler, mineraller, deney sistemleri, materyal-metod, bulgular-tartışma ve sonuç-öneriler olmak üzere yedi bölümden oluşmaktadır. Tezin 1.bölümünde çalışmanın amacı, 2.bölümünde optik soğurma ve lüminesans teorisi hakkında ayrıntılı bilgi, 3.bölümünde çalışma boyunca kullanılan ve çalışmanın temelini oluşturan minerallerin genel özellikleri, 4.bölümünde minerallerin incelenmesinde kullanılan lüminesans (CL ve RL) ve optik soğurma

sisteminin ayrıntıları, 5.bölümünde de jadeit, ametist ve dumanlı kuvars örnekleri için yapılan deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Elde edilen deneysel bulguların verildiği 6.bölümde ayrıca bu bulgular değerlendirilmiştir. Son olarak da 7. bölümde bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ve ileriki çalışmalarda neler yapılabilceğinden bahsedilmiştir.

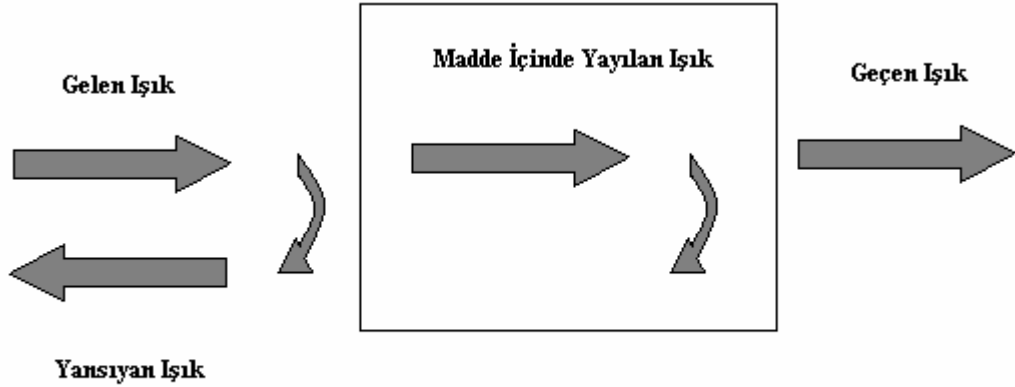
2. TEMEL OPTİK SOĞURMA VE LÜMİNESANS TEORİSİ

2.1 OPTİK SOĞURMA

2.1.1 Optik İşlemlerin Sınıflandırılması

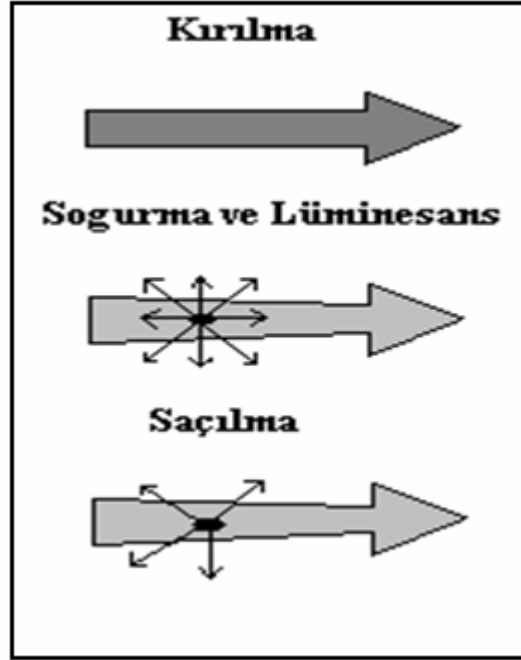
Işık madde ile birçok yolla etkileşebilir. Örneğin metaller parlak malzemeler olup ışığı yansıtırlar ancak su saydamdır ve ışığın geçişine izin verir. Kirli cam ve değerli taşlar bazı renkleri geçirirken diğerlerini soğurur. Bu örnekleri çoğaltmak mümkündür.

Katı malzemelerde gözlenen geniş kapsamlı optik özellikler birkaç olayla sınıflandırılabilir. Bu olaylar şekil 2.1 de gösterilen yansıma, yayılma ve geçirme olaylarıdır. Burada ışık demeti bir madde üzerine geldiğinde, ışığın bir kısmı yüzeyin ön kısmından yansıtılırken bir kısmı bu madde içinde yayılır. Eğer ışık arka yüzeye ulaşırsa bu durumda yeniden yansıtılabilir ya da diğer yüzeyden geçirilebilir. Geçen ışığın miktarı ön ve arka yüzeyin yansıtıcılığına ve ışığın madde içindeki yayılımına bağlıdır.



Şekil 2.1. Bir madde üzerine gelen ışık demetinin maddeden yansıması, yayılımı ve geçişi (Fox, 2001).

Işığın optik bir madde içinde yayılması sırasında meydana gelen olaylar şekil 2.2 de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Optik madde içinde yayılan bir ışık demeti için meydana gelen olaylar. Dalganın hızındaki azalma kırılmaya neden olurken soğurma sönmülemeye neden olur. Uyarılmış atomlar kendiliğinden emisyonla yeniden yayılırsa soğurma ve lüminesans birlikte meydana gelebilirler. Saçılma ise ışığın yeniden yönlendirilmesiyle olur (Fox, 2001).

Kırılma, ışık dalgalarının serbest uzaydan daha küçük hızlarla yayılması sonucu olur. Hızdaki bu azalma, Snell kırılma yasası olarak tanımlanan, ışık ışınlarının ara yüzeylerde kırılmasıyla sonuçlanır. Aslında kırılma yayılan ışık dalgasının şiddetini hiç etkilemez.

Soğurma, ışığın yayılımı sırasında, ışığın frekansı madde içindeki atomların yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit frekanstaysa meydana gelir. Bu durumda, demet ilerledikçe zayıflayacaktır. Ortamın iletimi önemli derecede soğurmaya bağlıdır. Çünkü sadece soğurulmayan ışık ilerleyecektir. Birçok optik malzemenin renginden seçici soğurma sorumludur.

Lüminesans, katı bir malzemedeki uyarılmış atomlar tarafından kendiliğinden ışık yayınlanması işlemine verilen genel isimdir. Atomların kendiliğinden emisyon işlemi öncesinde uyarılmış hallere çıkartılma yollarından biri ışığın soğurulmasıdır. Böylece lüminesans, soğurucu ortamda ışığın yayılımıyla aynı anda gerçekleşebilir. Sonuç olarak tüm doğrultularda ışık yayınlanırken yayınlanan ışığın frekansı gelen demete göre farklıdır.

Lüminesans her zaman soğurma işlemiyle aynı anda gerçekleşmek zorunda değildir. Uyarılmış atomların kendiliğinden emisyonla yeniden ışığa yapması belirli bir zaman alır. Bu, ışınımlı yeniden yayma işleminin gerçekleşmesinden önce ısıtma gibi bir uyarma enerjisinin uyarılmış atomlar tarafından harcanmasıyla mümkün olacağı anlamındadır. Bu yüzden lüminesans verimi, atomlardaki uyarılmış halden taban hale düşme işlemine ait dinamiklerle yakından ilişkilidir.

Saçılma ise ışığın madde ile etkileşiminin ardından doğrultusunun ve muhtemelen de frekansının değiştiği bir olaydır. Toplam foton sayısı değişmemekle birlikte ışık başka doğrultulara yönlendiğinden ileri doğrultuda gidenlerin sayısı azalacaktır. Bu nedenle saçılma da soğurma gibi aynı azaltıcı etkiye sahiptir. Saçılan ışığın frekansı değişmezse elastik, değişirse inelastik saçılma adını alır (Fox, 2001).

2.1.2 Optik Katsayılar

Yansıma, kırılma ve saçılma gibi optik olaylar ortamın özelliklerini makroskobik seviyede belirleyen bazı parametrelerle ölçülebilir.

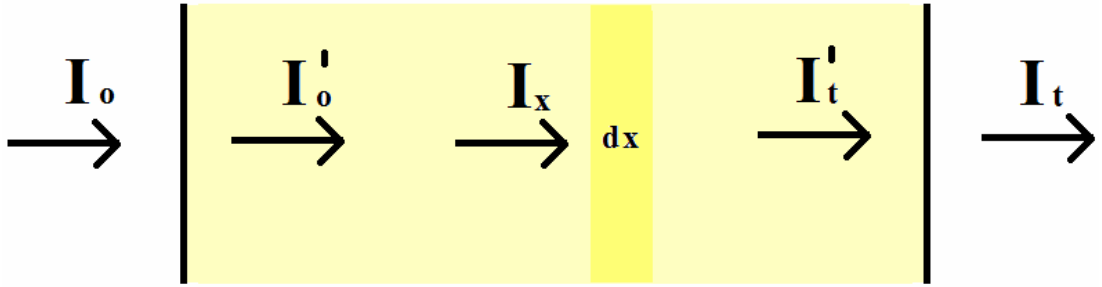
Bir yüzeyden yansıma, yansıma katsayısı ile belirlenirken genellikle R sembolüyle gösterilir ve yansıyan ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır. Aynı şekilde T ile gösterilen geçirme katsayısı, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak ifade edilir. Eğer saçılma ve soğurma olmuyorsa enerjinin korunumundan,

$$R + T = 1 \quad (2.1)$$

yazılır. Saydam bir ortamda ışığın ilerlemesi n kırılma indisiyle tanımlanır. Ortamdaki ışık hızı v nin, boş uzaydaki ışık hızı c ye oranına eşittir ($n=c/v$).

Kırılma indisi ışık demetinin frekansıyla ilişkili olup bu etki dağılganlık (dispersiyon) olarak adlandırılır. Örneğin cam gibi renksiz, şeffaf malzemelerde görünür spektral bölgedeki dispersiyon küçüktür.

Bir kristalden soğurulan belirli dalgaboyundaki ışık şiddeti ise pratikte soğurma katsayısı terimiyle ifade edilir. Soğurma katsayısı μ ile gösterilmekle birlikte santimetre başına soğurulan enerji kesri olarak da tanımlanır. dx kalınlığında meydana gelen şiddet azalması,



Şekil 2.3 Bir Işık Demetinin Soğurucu Ortam Boyunca Geçişi.

$$-dI = \mu I_x dx \quad (2.2)$$

ifadesiyle verilir. Örneğin sınırları arasında integral alındığında,

$$I'_t = I'_0 e^{-\mu x} \quad (2.3)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade Lambert -Beer Soğurma yasası olarak bilinir. Ayrıca her bir arayüzeyden ışığın R kadarlık bir kesri yansıtılır. Böylece geçen toplam ışık,

$$I_t = I_0(1 - R)^2 e^{-\mu t} + I_0(1 - R)^2 e^{-\mu t} R^2 e^{-2\mu t} + \dots \quad (2.4)$$

olup bu geometrik bir ifadedir ve

$$I_t = \frac{(1 - R)^2 e^{-\mu t}}{1 - R^2 e^{-2\mu t}} I_0 \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Alkali halojenür gibi düşük yansıtıcılığa sahip ($R \approx 5\%$) malzemeler için

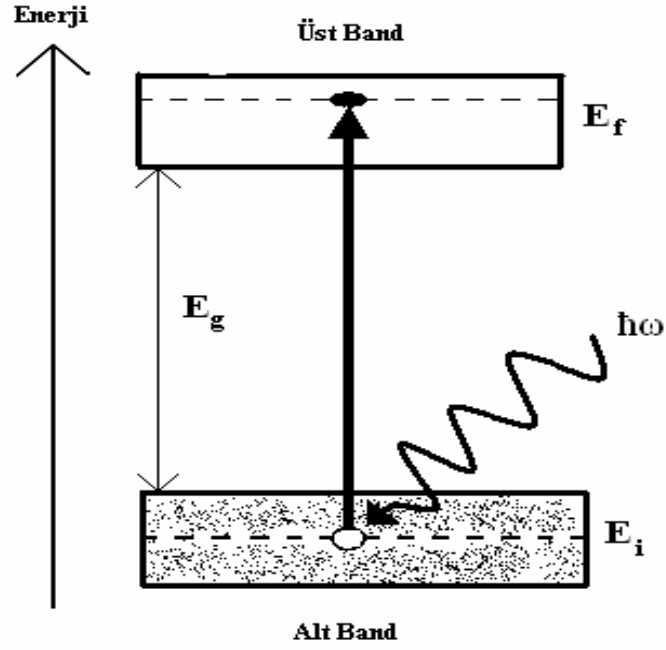
$$I_t = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.6)$$

ifadesinin kullanılması yeterli olurken, rutil gibi yüksek yansıtıcılığa sahip ($R \approx 20$) malzemelerde, soğurma ölçümleri için, ifadenin tamamı kullanılmalıdır. Ölçülen soğurma katsayısının büyüklüğü göz önüne alınarak $\mu \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ise banttandır, $\mu \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ise eksiton bantları, $\mu \sim 1-100 \text{ cm}^{-1}$ ise normal soğurma bantları gibi değerlendirmeler yapılmaktadır (Townsend ve Kelly, 1973; Fox, 2001).

2.1.3 Band Arası Soğurma ve Geçişler

Katıhal fiziğinde band aralığı, katıda elektron hallerinin olmadığı enerji aralığıdır. Yalıtkanlar ve yarıiletkenlere ait elektronik band yapısı gösteriminde, iletkenlik bandının altı ile valans bandının üzeri arasındaki enerji farkı olarak belirtilir. Örneğin Mott tarafından 1977 de yapılmış bir çalışmada SiO_2 nin band aralığı yaklaşık 10.6eV olarak hesaplanmıştır. Soğurma kenarı ise malzemenin temel band aralığı boyunca optik geçişlerin başlamasına neden olmakla birlikte elektronların optik geçişler yaparak bir katının bandları arasında uyarıldığında meydana gelen fiziksel işlemlerin anlaşılması açısından önemlidir. Band arası soğurma olarak adlandırılan bu işlemin tersi ise band arası lüminesanstır. Lüminesans işleminde elektronlar fotonlar yayımlayarak uyarılmış halden alt seviyelere inerler. Band arası geçişler tüm katılarda gözlenebilir.

Yalıtılmış atomların enerji seviye diyagramı, bir dizi farklı enerji hallerinden oluşur. Bu seviyeler arasındaki optik geçişler soğurma ve yayma spektrumunda keskin çizgilere yol açar. Enerji geçişlerini hesaplamak için kuantum mekaniği kullanılır. Bu sayede frekansın, soğurma katsayısı ve kırılma indisine bağlılığı belirlenebilir.



Şekil 2.4. Boş bir üst bandtaki E_f enerjili son hal ile dolu bir alt bandtaki E_i enerjili ilk hal arasındaki band arası optik soğurma. İki band arasındaki enerji farkı E_g dir (Fox, 2001).

Şekil 2.4 te büyük ölçüde basitleştirilmiş olarak bir katıdaki farklı iki banda ait enerji diyagramı gösterilmektedir. Bandlar arasındaki enerji aralığı, E_g yasak band aralığı olarak isimlendirilir. Geçiş sırasında bir elektron bir foton soğurarak, düşük enerji seviyesinden daha yukarıdaki bir seviyeye çıkar. Bu olay sadece alt bandtaki başlangıç halinde bir elektron varsa gerçekleşebilir. Üstelik Pauli dışarlama ilkesine göre, yukarıdaki bandın son halinde boşluk olması gerekir. Yarıiletken ya da yalıtkanların temel band aralığı boyunca olan geçişler bu duruma bir örnektir. Böylece bir foton dolu bir valans bandından boş iletkenlik bandına bir elektronu uyarır.

Şekil 2.4 te gösterilen band arası geçiş enerjisinin korunumu yasası uygulanarak,

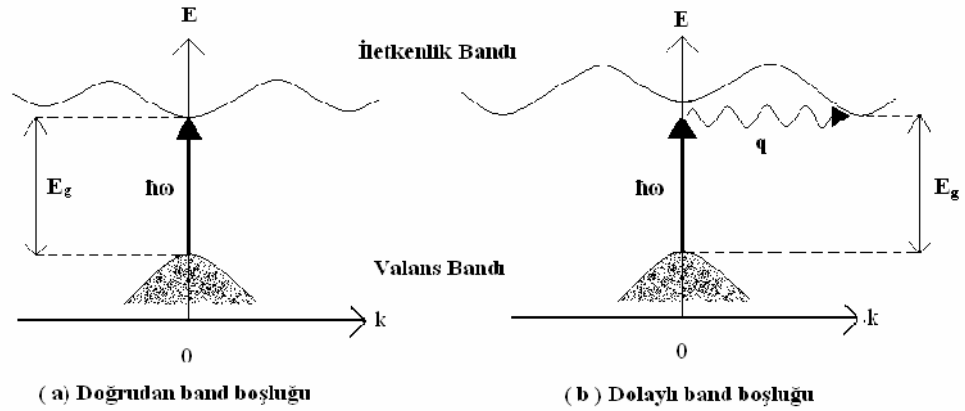
$$E_f = E_i + \hbar\omega$$

bağıntısı elde edilebilir. Burada E_i , düşük bandtaki elektronun enerjisi, E_f daha yukarıdaki bandın son hali için enerji, $\hbar\omega$ ise foton enerjisidir. Alt ve üst bandların

enerji halleri sürekli olduğundan band arası geçişler sürekli frekans aralığında mümkün olacaktır. Frekans aralığı, bandların alt ve üst enerji limitleriyle belirlenir.

Şekil 2.4 ten de açıkça görüldüğü gibi, $(E_f - E_i)$ nin minimum değeri E_g dir. Bu, soğurmanın eşik davranışı gösterdiği anlamına gelir yani $\hbar\omega > E_g$ olmadıkça band arası geçişler gözlenmez. Bu yüzden bu geçişler, E_g deki alt enerji eşliğinden bir üst değere, olaya katılan bandların uç limitlerince belirlenen sürekli bir soğurma spektrumuna neden olur. Bu durum yalıtılmış atomların kesikli çizgiler içeren soğurma spektrumuna tezat bir durumdur.

Elektron uyarımı, E_i enerjili alt bandtaki başlangıç halinde bir boşluk meydana getirir. Bu nedenle band arası soğurma işlemi, başlangıç halinde bir boşluğa ve son halde bir elektrona, dolayısıyla da bir elektron-boşluk çiftine neden olur.



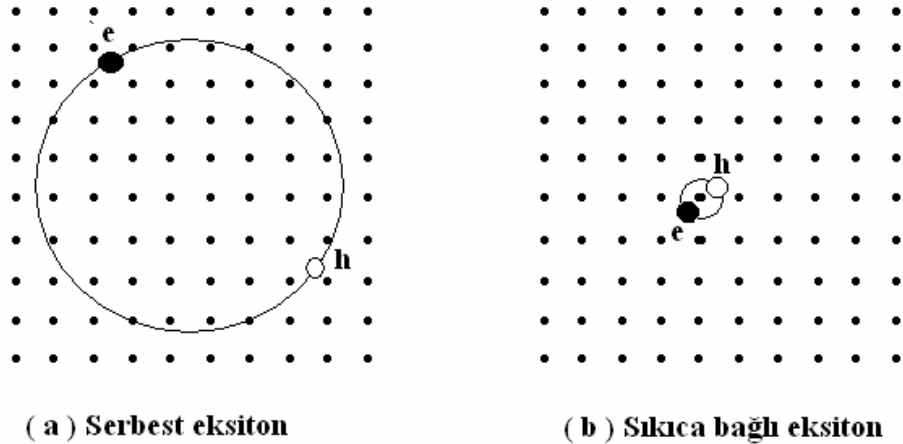
Şekil 2.5. Katılardaki band arası geçişler (a) Doğrudan band aralığı (b) Dolaylı band aralığı (Fox, 2001).

Band arası soğurma oranı katının band yapısına bağlıdır. Band aralığını doğrudan ve dolaylı olmak üzere ikiye ayırıp genel bir sınıflandırma yapmak mümkündür. Şekil 2.5(a) doğrudan band aralığına sahip bir katı, şekil 2.5(b) ise dolaylı band aralığına sahip malzeme için E-k diyagramını gösterir. Burada, valans bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimumuna ait bağıl konumlar arasındaki farklılık ifade edilir. Doğrudan band aralığına sahip bir malzemede her ikisi de $k=0$ olan bölge merkezindeyken, dolaylı band boşluğuna sahip malzeme için iletkenlik bandının minimumu $k=0$ da değildir.

Band aralıkları arasındaki bu farklılık, optik özellikler açısından oldukça önemlidir. Burada foton soğurma işlemi E-k (Enerji- dalga sayısı) diyagramı üzerindeki dikey çizgilerle gösterilirken Şekil 2.5(b) deki kıvrımlı ok bir fononun soğurulması ya da yayınlanmasını gösterir (Fox, 2001).

2.1.4 Eksiton ve Eksiton Soğurması

Yarıiletken ya da yalıtkanlarda bir fotonun soğurulmasıyla birlikte band arası geçişlerle bir elektronun iletkenlik bandına geçişi ile valans bandında bir boşluk oluşur. Bu zıt yüklü parçacıklar aynı bölgede olup karşılıklı Coulomb etkileşmesiyle birbirlerini çekebilirler. Bu çekici etkileşim elektron-boşluk çiftinin oluşma olasılığını artırır ve buna bağlı olarak ta optik geçiş oranı artar. Uygun şartlar sağlandığında ise bağlı bir elektron-boşluk çifti oluşabilir. Bu bağlı nötr çift **eksiton** adını alır. Bir kristal örgü boyunca ilerleyebildikleri gibi malzeme boyunca bir noktadan diğerine enerji transferinde önemli rol oynarlar. Pek çok kristal malzemede eksitonlar gözlenebilir. Zayıf ve sıkıca bağlı olmak üzere bağlanma enerjilerine göre sınıflandırılırlar. Wannier-Mott (**serbest eksitonlar**) ve Frenkel (**sıkıca bağlı eksitonlar**) eksitonları olmak üzere iki eksiton türü mevcuttur (Şekil 2.6). Wannier-Mott eksitonları genellikle yarıiletkenlerde gözlenirken Frenkel eksitonları yalıtkan ve moleküler kristallerde gözlenir.



Şekil 2.6. Bir kristal örgüde (a)Serbest bir eksitonun (b) Sıkıca bağlı bir eksitonun şematik diyagramı (Çetin, 2007).

Şekil 2.6(a) ve (b) de serbest ve sıkıca bağlı eksiton türleri şematik olarak gösterilmiştir. Burada kristal içinde birbiri etrafındaki yörüngelerde dönen bir elektron ve boşluk mevcuttur. Şekil 2.6(a) da gösterilen Wannier-Mott türündeki eksitonlar, birçok atomu kapsayan geniş bir yarıçapa sahip olup, kristal içinde serbestçe hareket edebilen delokalize hallerdir. Ayrıca “serbest” eksitonlar olarak da bilinirler. Şekil 2.6(a) da gösterilen Wannier-Mott tipi eksiton zayıf bağlı olup elektron-boşluk uzaklığı örgü sabitine kıyasla büyüktür. Aksine Frenkel eksitonları, birim hücre boyutuna kıyasla çok daha küçük bir yarıçapa sahiptir. Bu durum onları spesifik atom ya da moleküllere sıkıca bağlı olan lokalize haller yapar. Ayrıca “sıkıca bağlı” eksitonlar olarak da bilinirler. Bu eksitonlar serbest eksitonlara kıyasla çok daha az hareket ederler ve kristal boyunca hareket etmeleri için bir atom merkezinden diğerine sıçramaları gerekir.

Kararlı eksitonlar yalnızca çekim potansiyeli eksitonları fononlarla çarpışmaya karşı korumak için yeterli olduğu durumlarda oluşur. Bu durum, T sıcaklığında termal olarak uyarılmış bir fotonun maksimum enerjisi $\sim k_B T$ olmak üzere, eksitonun bağlanma enerjisi bu değerden büyükse bu şart sağlanır. Burada k_B Boltzman sabitidir. Wannier-Mott eksitonları daha büyük yarıçapları nedeniyle daha küçük bağlanma enerjisine sahiptirler. Bağlanma enerjileri genellikle 0,01eV civarındadır. Oda sıcaklığında $k_B T \sim 0,025$ eV civarında olduğundan eksitonlar birçok malzemede sadece kriyojenik sıcaklıklarda açık bir şekilde gözlenir. Öte yandan Frenkel eksitonları oda sıcaklığında onları kararlı yapan 0,1-1eV mertebesindeki daha büyük bağlanma enerjilerine sahiptir (Çetin, 2007; Fox, 2001; Wilson, 2000; Hawkes, 2000). Aşağıdaki tabloda bazı malzemeler için eksiton bağlanma enerji değerleri verilmektedir.

Malzeme	Bağlanma Enerjisi (meV)	Malzeme	Bağlanma Enerjisi (meV)	Malzeme	Bağlanma Enerjisi (meV)
Si	14,7	BaO	56	RbCl	440
Ge	4,15	InP	4,0	LiF	1000
GaAs	4,2	InSb	0,4	AgBr	20
GaP	3,5	KI	480	AgCl	30
CdS	29	KCl	400	TlCl	11
CdSe	15	KBr	400	TlBr	6

Tablo2.1 Eksiton bağlanma enerjileri (meV) (Url-5).

Serbest eksitonlar GaAs gibi doğrudan band aralığına sahip yarıiletkenlerde sıklıkla gözlenirler. Valans ve iletkenlik bandı arasındaki doğrudan optik geçişler sırasında oluşurlar. Elektron ve boşluğun aynı k vektörüne sahip olduğu bir elektron-boşluk çifti meydana gelir.

Eksitonlar sadece elektron ve boşluğun grup hızları (v_e ve v_h) aynı olduğu zaman oluşabilirler. Bu, bağlı bir çiftte elektron ve boşluğun aynı anda hareket edebilmeleri için gerekli bir koşuldur. Elektron ve boşluğun grup hızları,

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (2.8)$$

ile verilir. Bu ifade, valans ve iletkenlik bandının gradientleri geçişlerin gerçekleştiği Brillouin bölgesiyle aynı noktada olduğunda, $v_e=v_h$ koşulununun tek başına yeterli olduğunu gösterir. Tüm bandlar bölge merkezinde sıfır gradiyente sahiptir. Bunun için doğrudan geçiş sırasında eksitonlar $k=0$ da sınıflandırabilir. Doğrudan boşluklu yarı iletkenlerde bu geçişler E_g foton enerjisine karşılık gelir. Bu nedenle temel band aralığına yakın spektral bölgede güçlü eksitonik etkilerin gözlenmesi beklenir. $k=0$ da doğrudan geçişle oluşan eksiton enerjisi, E_g ile gösterilen elektron-boşluk çiftini oluşturmak için gerekli enerji ile Coulomb etkileşmesinden kaynaklanan enerjinin farkı kadardır. Buradan eksiton enerjisi için,

$$E_n = E_g - \frac{R_x}{n^2} \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir. Foton enerjisi E_n 'e eşit olup eksitonları oluşturabilir. Eksitonların oluşma olasılığının fazla olması beklenir, çünkü bu değer, serbest elektron-boşluk çiftine göre oluşacak eksiton halleri için enerji açısından uygundur. Bu nedenle E_n 'e eşit enerjilerde güçlü optik soğurma çizgilerinin gözlenmesi beklenir ve optik spektrumda temel band aralığının hemen altındaki enerjilerde gözlenir. Serbest eksitonlar ise yalnızca çok saf örneklerin optik spektrumunda gözlenebilir. Çünkü safsızlıklar bağlayıcı kuvvetleri önemli ölçüde azaltır ve eksitonda Coulomb etkileşmesiyle bir arada tutulan serbest elektron ve boşlukları serbest hale getirir. Bu nedenle, metaller ya da katkılı yarıiletkenlerde genellikle eksitonik etkiler gözlenmez. Çünkü bu malzemeler çok fazla serbest taşıyıcı yoğunluğuna sahiptir.

Ayrıca yüklü safsızlıklar eksitonların iyonize olmasına neden olan elektrik alan üretirler (Fox, 2001).

2.1.5 Kristal Kusurları

Yarıiletkenlerde atomların çoğu aynı olmasına karşın toplam yük dağılımları sıfır değildir. Bu durumda yük fazlalığı, farklı yüklenmiş komşu atom ya da atom grubuna değil tüm kristal örgüye dağılır. Bununla birlikte çoğu inorganik katı pozitif yüklenmiş (katyon) ve negatif yüklenmiş (anyon) parçacıklardan oluşur. Genelde toplam anyon yükü ve katyon yükü birbirine eşittir. Şayet bir atom eksilirse, örgü bu yük kaybını telafi edebilmek için yeniden düzenlenir. Yabancı bir atomun olması durumunda, yük mekanizması yeniden düzenlenir. Diğer bir olasılıkta, komşusundan daha fazla ya da daha az yüklü bir atomun sözkonusu olmasıdır. Verilen böyle bir yapıda anyonlar katyonlar tarafından ya da katyonlar anyonlar tarafından çevrelenir. Böylece ekstra yüklenmiş bir katyon benzer bir anyon tarafından ya da daha az yüklü komşu bir katyon tarafından dengelenmeye çalışır. Böylece kusur yapıları içinde ortaya çıkan en önemli mekanizmanın, yük dengelenme mekanizması olduğu söylenebilir. Bu nedenle bir katıda sınırlı sayı ve türde kusur mevcuttur.

Bir katının iç yapısına bakıldığında, yapısına bağlı olarak belirli bir simetri sözkonusudur. Yüzeye bakıldığında ise bu simetri değişir. Yüzey atomlarında, iç yapıdaki atomların oluşturduğu simetrisinin neredeyse yarısı sözkonusudur. Katılar arası reaksiyonlar katı yüzeyinde gerçekleştiğinden, katının iç yapısından farklı olarak kusurlar ortaya çıkacaktır.

Üç boyutlu katılarda, bir, iki ya da üç boyutlu olmasına göre üç temel kusur türü sözkonusudur. Bir boyutlu kusurlar nokta hataları, iki boyutlu kusurlar çizgi hataları (dislokasyonlar), üç boyutlu kusurlar ise düzlem kusurlarıdır. Kristal bir yapı için bilinen en basit kusurlar boşluklar, atomlar arası iyonlar ya da safsızık iyonlarından kaynaklanan nokta hatalarıdır. Daha büyük kusurlar ise yüzeysel, hacimsel kusurlar ve dislokasyonlardır. Nokta kusurları atomik seviyeleri değiştirirken, çizgi kusurları katı içindeki atom gruplarının (molekül seviyelerini ya da düzlemlerini) değişmesine neden olur. Buna bağlı olarakda öncelikle katının kimyasal özellikleri, ikinci olarak da fiziksel özellikleri etkilenir. Örneğin sözü edilen hata türlerinden renklenme ile ilgili olanı nokta hataları olup, bu hataların

farklı kombinasyonları renk merkezlerini oluşturmaktadır. Gözönüne alınan bir katı için noktasal kusur türleri yapının homojen (aynı atomlardan oluşan) ya da heterojen (farklı atom bileşiklerinden oluşan) olmasına bağlı olarak sınıflandırılabilir.

Homojen bir katı için ;

Boşluk Hatası: Bir kristal yapıda atom ya da iyonun olması gereken yerde olmamasından kaynaklanır. Kristal yapılarda boşluklar yüksek sıcaklık ya da radyasyon hasarı gibi etkiler neticesinde oluşur.

Arayer Hatası: Kristal içinde bir atomun örgü noktası dışında bir yere yerleşmesiyle oluşur.

Yeralan Hatası: Kristal içinde bir örgü noktasındaki atomun başka bir atomla yer değişmesiyle oluşur.

Heterojen bir katı için;

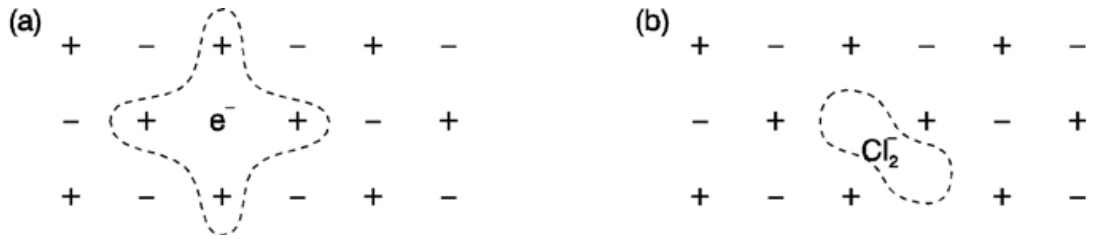
Schottky Hatası: Anyon ve katyonun yani zıt işaretli iyon çiftinin eksik olması durumunda oluşur.

Katyon ve anyon boşluklarıyla oluşan hatalar.

Frenkel Hatası: Kristal yapı içindeki bir iyonun olması gereken örgü noktasından bir arayer bölgesine geçip ardında boşluk bırakması sonucunda oluşur (Ropp,2004; Townsend and Kelly,1973; Birsoy, 1983).

2.1.6 Kusurlar Tarafından Soğurma

Band aralığındaki iki yerel seviye arasındaki elektronik geçişler oldukça önemlidir. Bu gibi haller, safsızlık atomları ya da boşluklar gibi örgü kusurlarından ileri gelir. Örgü kusurları ise bir elektron yakalayarak karakteristik optik özelliklerine neden olan renk merkezlerini oluştururlar. Örneğin şekil 2.7 (a) da elektron yakalayan bir Cl⁻ boşluğundan oluşan F merkezi görülmektedir. Başka bir deyişle boşluk tarafından tuzaklanmış bir elektrondan oluşmaktadır. Tuzaklanan bu elektronun dipol geçişleri, soğurmayı belirler. Diğer alkali halojenürlerde soğurma ile beraber aynı örgü kusuru biraz daha kaymış bir pozisyonda oluşur. Ayrıca renk merkezleri kristalin UV ya da X ışınıyla ışınlanması sonucu oluşturulabilir.



Şekil 2.7 Alkali halojenürlerdeki renk merkezleri (a) F-Merkezi (b) V_k Merkezi (Fox, 2001).

Şekil 2.7 (b) de gösterilen bir diğer kusur V_k merkezidir. . Halojen bir boşluk tarafından tuzaklanmış iki elektrondan oluşmaktadır. Şekil2.7(b) de ise bir Cl_2^- molekülüyle ya da başka bir deyişle boşluk yakalamış iki Cl_2^- iyonundan oluşan V_k merkezi görülmektedir. V_k merkezi için soğurma çizgisi UV spektral aralığındadır. Bunların dışında ise halojen bir boşluktan oluşan α merkezi, komşu iki F merkezinden oluşan M merkezi, komşu üç F merkezinden oluşan R merkezi, komşu dört F merkezinden oluşan N merkezi gibi daha başka renk merkezleride mevcuttur(Kuzmany, 2009; Townsend and Kelly, 1973).

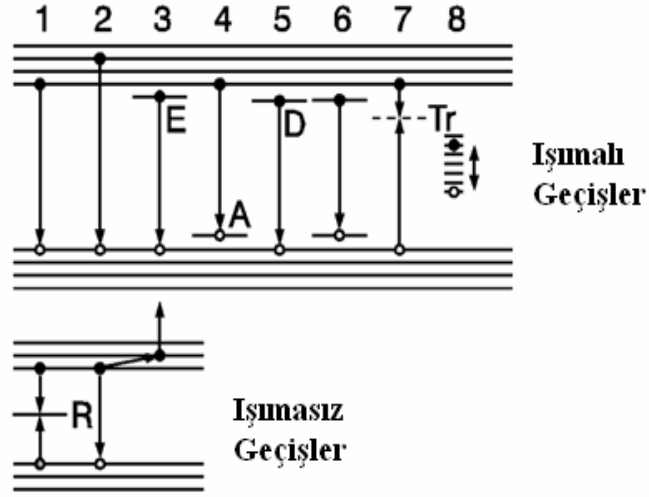
2.2 LÜMINESANS

Lüminesans terimi, atom ya da molekülden ısı ile uyarım yapılmaksızın yayınlanan elektromanyetik radyasyon (genellikle görünür bölgedeki ışık) için kullanılır. Lüminesans veren malzemeler enerjiyi soğurup bir kısmını depolayabilir ve bunu ışığa dönüştürebilir (Bölükdemir, 2007). Lüminesans olayı sırasında, görünür ışık malzemenin enerjiyi soğurmasının hemen ardından ya da soğurma süresince yayınlanabilir.

Lüminesans bir anlamda soğurma olayının tersidir. Soğurma olayında bir ışık kuantumu elektronu uyararak yok olurken, lüminesans olayı uyarılmış elektronun boşlukla ışımalı yeniden birleşimi sonucu oluşur. Bu sırada lüminesansın yanı sıra ışımasız işlemler de meydana gelebilir. Lüminesansın verimli olabilmesi için ışımalı yeniden birleşmelerin ışımasız olanlardan daha baskın olması gerekir.

İşımalı ve ışımasız geçişlere ait bazı işlemler şekil 2.8 de gösterilmiştir. Buradaki ışımalı ilk üç işlem ve ışımasız son işlem içsel olup diğerleri için en az bir safsızlık gereklidir. 1 ve 2 geçişleri genellikle çok verimli olmayan bandtan banda

yeniden birleşmeler olup 3 geçişi eksiton lüminesansına aittir. 4 geçişi, mevcut kusurlar ile bant boşluğu içinde yerleşmiş seviyelerde meydana gelen elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesiyle ilgili bir geçiştir. Bu kusurlar “yeniden birleşme merkezleri” veya “lüminesans merkezleri” olarak bilinir.



Şekil 2.8 Uyarılmış elektronlar için ışmalı ve ışmasız yeniden birleşme işlemleri (E: Eksiton, A: Akseptör, D: Donör, Tr: Tuzaklanma Merkezi, R: Yeniden Birleşme Merkezi) (Kuzmany, 2009).

Beş geçişi, elektronların değerlik bandındaki boşluklar ile yeniden birleştiği “kıyı emisyonu” denen bantlar arası bir geçiştir 6 geçişi donör-akseptör çifti spektrumuna neden olur. Şekil 2.8 de Tr olarak gösterilen tuzaklanma merkezlerinin, elektron veya boşlukları yakalama ihtimali yüksek olduğu için lüminesans olayında oldukça etkili olurlar.

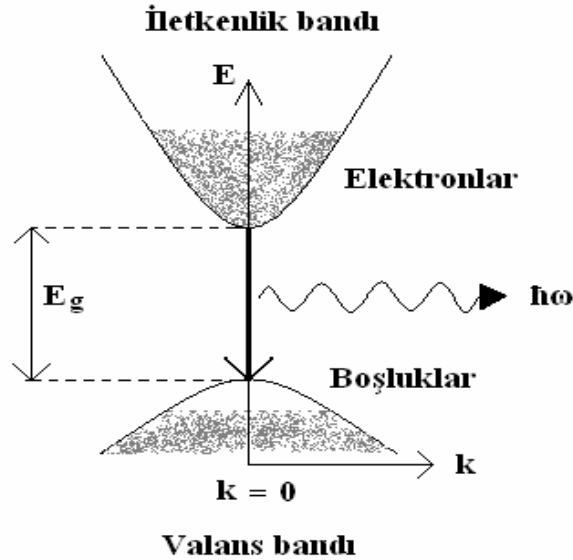
Işmasız geçişler ya yeniden birleşme merkezleri ya da Auger olayı aracılığıyla gerçekleşir. Yeniden birleşme merkezleri genellikle band aralığının merkezine yakın derin safsızlık seviyeleridir. Bir atomun K-tabakasından bir elektron söküldüğünde, boşalan yer L-tabakasındaki bir elektron tarafından doldurulabilir. Bu yeniden birleşme sonucu serbest bırakılan enerji başka bir elektrona transfer edilir. Bu elektron ışımaya olmadan taban duruma geri döndüğü bandtaki daha yüksek bir seviyeye uyarılır. Auger işlemi çok genel bir olayı gösterirken farklı konfigürasyonlarda meydana gelebilir. Elektron yoğunluğu arttıkça auger işleminin gerçekleşme olasılığı da artar (Kuzmany, 2009, Gündüz, 1999).

2.2.1 Band Arası Lüminesans

Bir yarıiletkende, iletkenlik bandına uyarılan bir elektron foton yayınlarken valans bandına geri döndüğünde band arası lüminesans olayı gerçekleşir. Bu durumda valans bandındaki boşluklar ve iletkenlik bandındaki elektron sayısı azalır. Böylece band arası lüminesans, bir elektron-boşuk çiftinin yok olmasına karşılık gelir ve ışıklı elektron-boşuk yeniden birleşmesi olarak bilinir. Bu durum, elektron-boşuk çiftinin oluştuğu band arası soğurma olayına ters bir durumdur.

2.2.2 Doğrudan Boşluklu Malzemeler

Tipik doğrudan boşluklu yarıiletkenlerde valans ve iletkenlik bandları arasındaki optik geçişler, izinli dipol geçişleri olup 10^{-8} - 10^{-9} s aralığındaki ışıklı yaşam süreleri kısadır. Bu nedenle lüminesans verimlerinin büyük olması beklenir. Katılan bu elektron ve boşluklar fononlar yayınlarken çok hızlı bir şekilde kendileri ait bandlar içindeki en düşük enerji hallerinde dururlar. Bunun anlamı, şekil 2.9 da gösterildiği gibi elektronlar yeniden birleşme olayı gerçekleşmeden önce iletkenlik bandının altında toplanırken benzer şekilde boşluklarda valans bandının üzerinde toplanırlar.



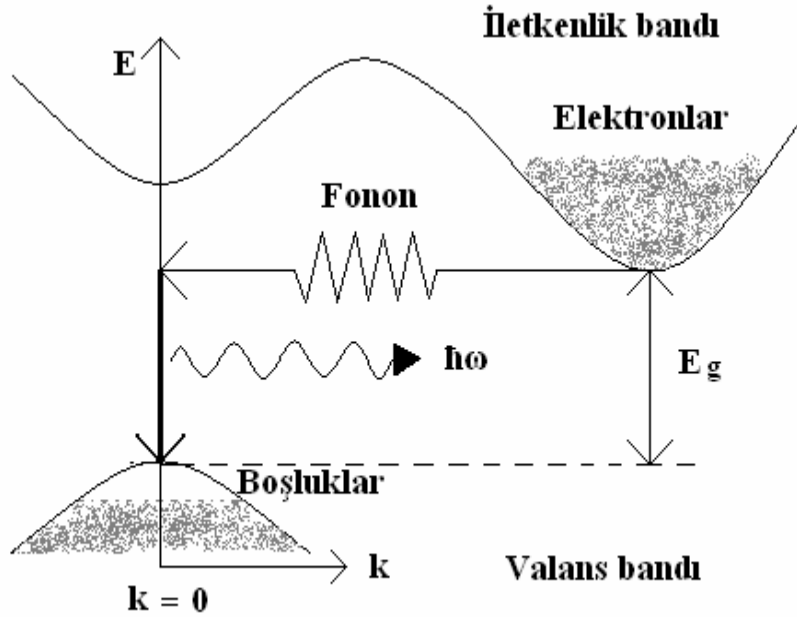
Şekil 2.9 Doğrudan boşluklu bir yarı iletkendeki band arası lüminesans işleminin şematik diyagramı. Gölgeledi olan kesim elektronlar tarafından işgal edilmiş halleri gösterir. İletkenlik bandının altındaki dolu haller ve valans bandının üzerindeki boş haller yarı iletkene elektron ve boşluk katılarak elde edilir (Fox, 2001).

Şekil 2.9 da doğrudan boşluklu bir yarıiletkendeki band arası lüminesans işlemine ait band diyagramı gösterilir. İletkenlik bandının altındaki elektronlar, valans bandının üzerindeki boşluklarla yeniden birleştiğinde fotonlar yayınlanır.

Elektronların momentumlarına kıyasla fotonların ki ihmal edilebildiğinden yeniden birleşen elektron ve boşlukların aynı k vektörüne sahip olmaları gerekir. Şekil 2.9 da gösterildiği gibi, geçiş band diyagramı üzerinde yukarıdan aşağıya dikey ok ile gösterilir. $k=0$ yakınında, E_g foton enerjisine karşılık gelen enerjide yayılım gerçekleşir. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InP gibi yarıiletken malzemeler doğrudan bant yapısına sahiptirler(Fox, 2001; Vij, 2008.)

2.2.3 Dolaylı Boşluklu Malzemeler

Şekil 2.10 da dolaylı boşluklu bir malzemedeki band arası yayınlama sırasında meydana gelen işlemler gösterilmektedir. Bu olay, Şekil 2.10 da gösterilen dolaylı soğurma işleminin tersi bir olaydır. Dolaylı boşluğa sahip bir malzemedeki, iletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumu Brillouin bölgesinde farklı noktalardadır. Momentumun korunumu, foton yayımlandığında bir fononun ya soğurulmasını ya da yayılmasını gerektirir.



Şekil 2.10 Dolaylı boşluğa sahip bir malzemedeki band arası lüminesans işleminin şematik diyagramı (Fox, 2001).

Geçiş sırasında bir foton ve bir fonon yayma gereksinim, nispeten düşük geçiş olasılığına sahip ikinci dereceden bir işlem doğurur. Bu nedenle, ışmalı yaşam süresi doğrudan geçişler için olana kıyasla çok daha uzundur. Bu durum ışımsız yeniden birleşmeyle kıyaslandığında lüminesans verimini azaltır.

Bu nedenle, dolaylı boşluklu malzemeler genellikle kötü ışık yayıcıdırlar. Bu malzemeler yalnızca doğrudan boşluklu malzemelere uygun alternatif olmadığında kullanılırlar Örnek olarak silisyum, germanyum gösterilebilir (Fox, 2001; Vij, 2008).

2.2.4 Lüminesans Çeşitleri

Lüminesans olayı uyarma yöntemlerine ve uyarılan seviyelerin ömür sürelerine göre alt gruplara ayrılır. 4. bölümde çalışmada kullanılan teknikler detaylı olarak açıklanmakla birlikte burada en sık kullanılan lüminesans yöntemlerinden kısaca bahsedilmiştir.

Fotolüminesans: Uyarma enerjisi UV gibi kısa dalga boylu ışıktan elde edildiği zaman olay fotolüminesans olarak adlandırılır. Fotolüminesans temel olarak içsel ve dışsal lüminesans olarak ikiye ayrılır. İçsel lüminesansın bandtan banda lüminesans, eksiton lüminesansı ve çapraz lüminesans olarak üç çeşidi vardır. Dışsal lüminesans ise yerel ve yerel olmayan iki çeşide sahiptir.

Katodolüminesans: Uyarım aracı olarak yüksek enerjili elektronlar (katod ışını) kullanılır. İlk kez 1980 li yıllarda William Crookes tarafından gözlük camlarının karakterizasyonu için uygulandığı sanılmaktadır. Bununla birlikte 1950'lerin sonlarında CL e olan ilgiyi arttıran elektron mikroskobu geliştirilmiş olup mineroloji ve petroloji alanındaki ilk araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Kuvarların, feldspatların yapısal ve bileşimsel çeşitliliği, bunun yanı sıra fosillere ait kalıntı, iskelet yapıları CL görüntüleme ile gözlenebilmiştir. Daha sonraki yıllarda gelişen teknolojiyle birlikte CL uygulamalarında da artış meydana gelmiştir. Örneğin optoelektronik alet ve malzemelerin geliştirilmesinde CL yararlı bir yöntemdir. Kısacası bu teknik; arkeoloji, biyoloji, katod ışın tüpleri, seramikler, tıp, mineraller, polimerler, yarıiletkenler ve süper iletkenler gibi birçok uygulama alanında kullanılabilir.

Termolüminesans: Bir katının öncelikle radyasyon enerjisi soğurup ardından ısıtılması sırasında ışık yayınlaması (ağırlıklı olarak görünür ışık) olayıdır. Aslında daha önceden soğurulan enerji, ışık şeklinde, serbest bırakılır. Yüksek sıcaklığa kadar ısıtılan bir maddeden yayınlanan ışık parlaklığı oldukça farklıdır. Bir yalıtkan ya da yarıiletken TL in meydana gelebilmesi için gerekli koşul, malzemenin öncelikle radyasyona maruz bırakılmasıdır. Bir kez TL emisyonu gözlemlendiğinde, numune basitçe soğutulup yeniden ısıtıldığında yeniden TL emisyonu göstermeyecektir. Ancak yeniden radyasyona maruz bırakılırsa TL emisyonu gözlenir. TL metodu arkeolojik örneklerin yaşlarının belirlenmesinde ve personel dozimetri ölçümlerinde yaygın olarak kullanılan bir metottur. Örneğin personel dozimetrelerin mesleki kullanımı dahilinde ortaya çıkan iyonize radyasyonu izlemek ve kişinin aldığı dozun uluslararası kuruluşlar tarafından güvenli kabul edilen sınırlar içinde tutulduğunun belirlenmesi için TL dozimetreleri (TLD) kullanılır.

Radyolüminesans: Foton kaynakları (X ışını, gama ışını) ve yüksek enerjili parçacıkların etkisiyle meydana gelen bu olay CL olayına benzerdir. CL ile arasındaki temel fark ise elektron demetine göre daha büyük nüfuz etme derinliğine sahip olmasıdır. CL ta, gelen elektron demeti sadece yüzey üzerindeki bilgileri aktarıırken RL de kullanılan X-ışını demeti tüm örneği kapsadığı için örneğin tamamı hakkında bilgi sağlar. Ayrıca RL işleminde temel işlem sintilasyon sayaçlarının çalışma prensibine uygundur (Karalı, 1999; Çetin, 2007; Vij, 2008;).

Lüminesans olayında malzeme hangi çeşit enerjiye maruz kalırsa kalsın, E_1 ve E_2 gibi iki enerji seviyesi arasında λ dalgaboyunda ışığın yayınlandığı elektronik bir geçiş olacaktır ($E_2 - E_1 = hc/\lambda$). Uyarma mekanizması kapatıldığında parıldamanın E_1 ve E_2 enerji seviyeleri arasındaki geçiş ömrüne eşit bir süre daha devam etmesi beklenir. Bu olaya **floresans** denir. Bununla birlikte lüminesans olayı beklenenden daha uzun bir süre daha devam edebilir. Bu durum ise **fosforesans** olarak isimlendirilir.

Fosforesans çoğunlukla E_2 den düşük enerjili kararlı olmayan (ya da çok uzun ömürlü) hallerin varlığına bağlıdır. Elektronlar bu hallere düşebilirler ve ısı uyarma onları belli bir zaman sonra serbest bırakana kadar orada bağlı kalabilirler. Fosforesans özelliği gösteren malzemeler fosforlar olarak adlandırılırlar. Fosforlar genellikle içlerindeki aktivatör olarak adlandırılan safsızlıkların varlığına bağlıdır (Wilson ve Hawkes, 2000).

3. MİNERALLER

Mineraller, doğal şekilde oluşan, homojen, belirli kimyasal bileşime sahip ve belirli bir kristal öz yapıları olan inorganik kristalleşmiş katı cisimlerdir. Buna göre minerallerin özelliklerini şöyle sıralayabilir

- Doğal olarak oluşurlar.
- Herhangi bir parçası bütününe özelliklerini taşır.
- Belirli bir kimyasal formülleri vardır.
- Katı halde olup nadiren sıvı halde bulunurlar.
- İnorganiktirler.

Doğada veya deneysel olarak yapılan incelemelerde gözlemediği gibi, mineraller belirli sıcaklık ve basınç, ortamın kimyasal durumu gibi belirli fizikokimyasal şartlarda oluşurlar (Url-6).

3.1 Mineraller ve Yarı Kıymetli Taşlar

Anadolu'nun çeşitli yerlerinde tarihsel dönemlerde işletilmiş yarı kıymetli taş ve mineral ocaklarına rastlanmaktadır. Arkeolojik kazılarda çeşitli taş ve mineral örnekleri gün yüzüne çıkarılmakta çoğu zamanda ne olduğu bilinmediği için değerlendirilememektedirler. Anadolu bu gibi minerallerin bulunabilmeleri için gerekli jeolojik koşullara fazlasıyla sahip bir ülkedir.

Mineral ve kayaçlar yerkürede gelişen başlıca üç temel olay sonucunda oluşurlar. Bunlar

- 1) Magmatik seri,
- 2) Tortul seri
- 3) Başkalaşım serisi

olarak adlandırılırlar. Magmatik seri olayları, yerkürenin derinliklerinden yeryüzüne doğru gelişen olaylar dizisidir. Yerkürenin derinliklerinde yer alan yüksek basınç ve ısı etkisi altında sıvı halde bulunan silikatlardan oluşan magmanın yerkabuğu içine sokulup, jeolojik zaman içinde soğuyup katılaşmasıyla magmatik mineral ve taşlar oluşurlar.

Magmatik mineral ve taşlar magma tipine göre çeşitlenirler. Bu tipler magma bileşimindeki silis (SiO₂) yüzdesine göre; ultrabazik, bazik, nötr ve asit magma olarak dört türdür.

Tortul serisi olayları, yeryüzünde dağ doruklarından okyanus çukurlarına yukarıdan aşağıya doğru gelişen olaylar dizisidir. Daha önceden var olan taşların atmosferik olayların fiziksel ve kimyasal etkileriyle bozulması, taşınması ve uygun yerlere yığılmasıyla oluşan taşlara tortul taşlar adı verilir. Mekanik, kimyevi ve organik oluşumlarla şekillenirler.

Başkalaşım seri olayları başkalaşım taşlarını oluşturur. Bu olaylar;

- 1) Kontak (değme) başkalaşım
- 2) Bölgesel başkalaşım
- 3) Dinamo başkalaşım

dır. Başkalaşım taşları daha önceden oluşmuş olan taşların başkalaşım serisi olayları etkisinde başkalaşım yeniden şekillenmesiyle oluşur. Her mineralin yakından ilişkili olduğu bir taş tipi vardır. Örneğin bu çalışmada kullanılan kuvars kristali başkalaşım taşlarıyla birlikte bulunurken kalsedon minerali ise asit karakterli volkanik taşlarla yakından ilgilidir. (Savaşçın, 1985; Özgenç, 1965, Türe ve Savaşçın, 1986)

3.2 Minerallerin Genel Özellikleri

Mineraller doğada homojen halde bulunan inorganik katılardır. Büyük çoğunlukla düzenli bir kristal yapıya ve aynı zamanda kesin bir kimyasal bileşime sahiptirler. Halitler, nitratlar, boratlar, sülfidler, oksit ve hidroksitler, karbonatlar, fosfatlar, sülfatlar arsenatlar, silikatlar ve vanadatlar olmak üzere birçok mineral grubu söz konusudur.

Her bir mineral karakteristik bir takım fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Bu karakteristik özellikler, bilimsel ve endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptir. Bölünme, sertlik, özgül ağırlık gibi mineral özellikleri renk ve yapılarıyla birlikte incelenerek mineraller tanımlanırken minerallerin nasıl oluştukları ve kullanıldıkları hakkında da bilgi edinilebilir. Aşağıda bu amaçla kullanılacak olan mineral özellikleri ana başlıklar halinde kısaca açıklanmıştır.

1. Kristal Yapısı

Mineraller farklı şekil ve boyutlarda olabilir. Minerallerin şekilleri, kristali oluşturan atom, molekül ya da iyonların düzenlenmesiyle belirlenir. Bu düzenleme kristal örgüyü oluşturur. Temel kristal sistemleri kübik, hegzagonal, triklinik, monoklinik, tetragonal ve ortorombik sistemler olmak üzere 6 grupta toplanmıştır. Kimyasal olarak özdeş olan bazı minerallerde birden fazla yapısal durum söz konusu olabilir. Örneğin karbon elementi elmas ve grafit gibi iki minerali oluştururken bu minerallerin aralarındaki farklılık karbon atomlarının dizilimlerinden kaynaklanmaktadır. Opal gibi bazı mineraller ise belirli bir şekle sahip değildir.

2. Dilinim & Kırılma

Mineraller şiddetli bir darbe aldıklarında ya da kesildiklerinde, belirli yüzeyler ya da belirli hatlar boyunca yarıma eğilimi gösterirler. Farklı mineraller farklı dilinim yollarına sahip olup farklı şekillerde kırılırlar. Bu durum kristal atomlarının sıralanışlarıyla ilgili olup mineralin tanımlanmasında kullanılan özelliklerden birisidir.

Kırılma dilinim yüzeyinin kalitesini açıklar. Minerali parçalamak için indirilen darbe kohezyon yönüne tam dik olmazsa mineral yarıılırken düzenli olmayan yüzeyler oluşur. Bu olay kırılma olarak adlandırılır. Çoğu mineral ya damarlı ya konkoidal (kavisli ya da kabuk gibi) ya da tırtıklı (pürüzlü) kırılma sergilerler. Örneğin kuvars kristalleri, camsı parlaklıkta olup belirli herhangi bir düzlem boyunca dilinim yerine ve konkoidal bir (kabuk gibi) kırılmayla bölünürler.

3. Elektrik ve Manyetizma

Mineraller iletken, yarıiletken ya da yalıtkan olarak sınıflandırılabilirler. Altın, gümüş ve bakır gibi element halinde bulunan mineraller elektriği iyi geçirirken, sülfürler iyi iletmezler. Silikat mineraller ise yalıtıcıdır. Bazı mineraller sürtünme sonucunda elektriklenirler. Mesela kehribar veya kükürt sürtünmeyle negatif yükü elektriklenirken kuvars pozitif yükü yüklenir. Bazı mineraller ısıtma ile elektriklenirler. "Piroelektrik" adı verilen bu özelliğe sahip minerallerden birisi kuvarstır. c eksenine belirli açılarda kesilen, piezoelektrik özellikli kuvars lamelleri; telsiz yapımında, elektromanyetik dalgaların filtre edilmesinde ve hassas saat yapımında kullanılır.

Manyetizma ise bir mineralin diğer manyetik mineralleri çekme ya da itmesini sağlayan bir mineral özelliğidir. Manyetit ve pirotit (her ikisi de demir bileşiiği) olmak üzere sadece iki ortak mineral güçlü birer manyetiktir. Mıknatis olarak da adlandırılan bazı manyetit türleri ilk zamanlarda pusula yapımında kullanılırdı. Manyetit kalıcı mıknatis özelliği gösterirken, demir tozu ya da daha başka metalik nesnelere çeker.

4. Sertlik

Bir örneği tanımlamada kullanılan en iyi mineral özelliklerinden birisi olup atomları bir arada tutan bağlar tarafından belirlenir. 1812 yılında Avusturyalı mineralog Friedrich Mohs tarafından günümüzde hala kullanılmakta olan bir sertlik ölçeği tasarlanmıştır. Buna göre, standart olarak 10 mineral seçilir ve her biri yalnızca bir öncekini çizen minerallerden oluşacak şekilde sıralanır. Yumuşak mineraller daha sert mineraller tarafından çizilebilir ve kırılabilirler. Çünkü yumuşak minerallerde kristalleri bir arada tutan kuvvetler daha zayıftır.

5. Özgül Ağırlık

Bu özellik bir mineralin kimyasal bileşimiyle ilgili bir durumdur. Bir cismin ağırlığının sudaki ağırlığına oranı olarak tanımlanır. Özgül ağırlığın belirlenmesi mineralin tanımlanmasına yardımcı olabilir. Örneğin kuvars, galenit ve mika minerallerinin ağırlıkları aynıdır. Ancak kuvars ve galenitteki atomlar mikroya kıyasla daha ağır ya da birbirleriyle daha sıkı paketlidirler. Dolayısıyla bu iki mineral türü daha küçüktür.

6. Renk

Minerallerin makroskopik görünüşlerinden birisi olup, ilk bakışta hemen göze çarpan bir özelliktir. Fakat minerallerin tayininde faydalanılabilecek kesin bir ölçüt değildir. Ancak bazı mineraller için renk özelliği çok tipiktir.

Mineraller, renk özelliği dikkate alındığında 3 gruba ayrılırlar:

a) Renksiz Mineraller

Gelen ışığın dalgaboyu ile emilen ışığın dalgaboyu aynı ise; diğer bir deyişle, mineral üzerine gelen ışığın tamamı mineral tarafından emiliyorsa bu mineral renksiz görünür. Renksiz mineraller şeffaf olur. Bu tip minerallere örnek olarak; kaya tuzu, kalsit, barit, elmas verilebilir.

b) Renkli Mineraller

Mineral üzerine gelen ışıkla, emilen ışık eşit miktarda olmazsa yani ışığın bir kısmı mineral yüzeyinden yansıyarak göze gelirse, mineral kendine özgü rengini verir. Mineral renkleri, mineralin kendi maddesine veya kimyasal yapısına bağlı olduğundan önemli bir özelliktir. Mesela; kükürt sarı, zinober kırmızı, malakit yeşil, magnetit ise siyahtır. Renkli mineraller ışığı farklı yönlerde, farklı olarak emiyorlarsa “pleokroizma” denilen çok renklilik ortaya çıkar. Bu optik özellikleri bakımından anizotrop olan renkli veya renklenen mineraller için geçerlidir.

c) Renklenen Mineraller

Mineral bünyesine, renk veren yabancı maddelerin (pigment) veya izomorf bir cismin karışması nedeniyle, karakteristik renginden farklı renk gösteren minerallere “renklenen mineraller” denir. Örneğin saf sfalerit (ZnS) beyaz renklidir. Ancak izomorf FeS etkisi ile koyu renk alır. Renksiz olan kuvars beyaz görülünce “süt kuvars”, mor renkli görüldüğünde ise “ametist” adını alır.

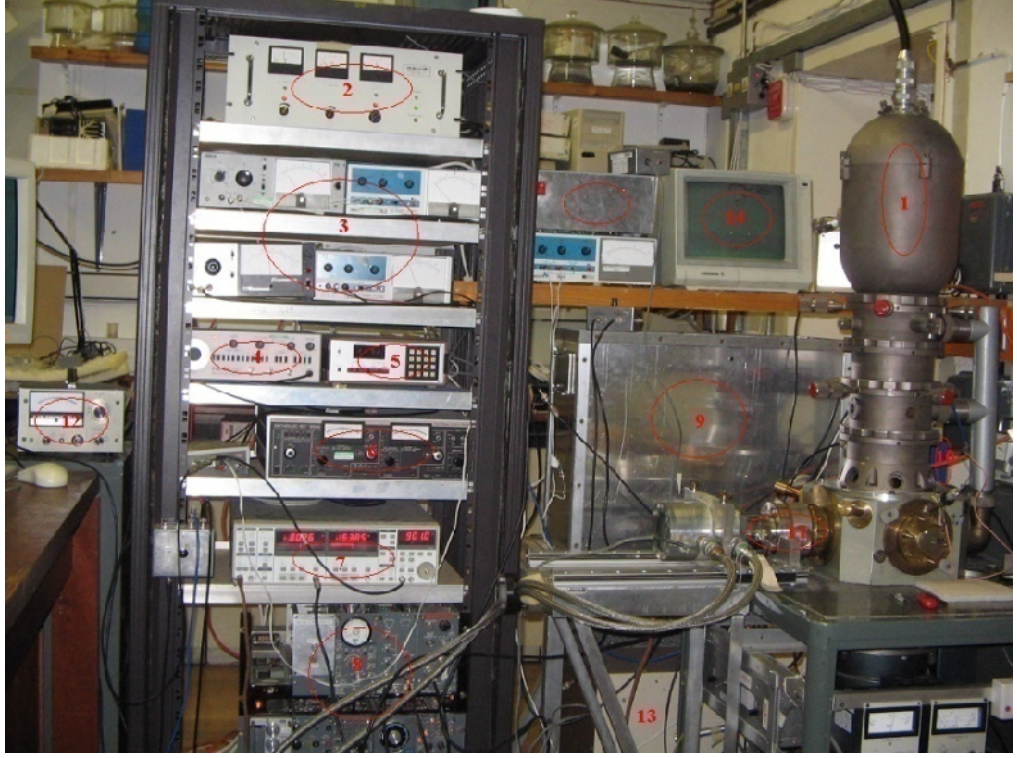
7. Parlaklık

Bir mineral yüzeyinin ışığı ne kadar yansıttığını belirten, minerale ait fiziksel bir özelliktir. Mineralin parlaklığı, mineral yüzeyini gözlemek için kullanılan ışığın parlaklığından etkilenir. Aynı zamanda parlaklık şiddeti, mineralin saydamlık, yansıtma derecesi ve kristal yapısına da bağlıdır. Kristal yüzeyinin ve dilinim düzlemlerinin düzgün ve pürüzsüz olması yine parlaklığı etkileyen faktörlerdendir. Camsal parlaklık (kuvars, fluorit), metalik parlaklık (galen, kalkopirit), elmas parlaklığı (elmas), yağ parlaklığı (kükürt, zirkon) en çok görülen parlaklık türlerindedir (Kibar, 2007; Symes, 2008; Url-1)

4. LÜMİNESANS VE OPTİK SOĞURMA DENEY SİSTEMLERİ

4.1 Katodolüminesans (CL) Sistemi

Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan CL sistemi Şekil 4.1 de verilmiştir.

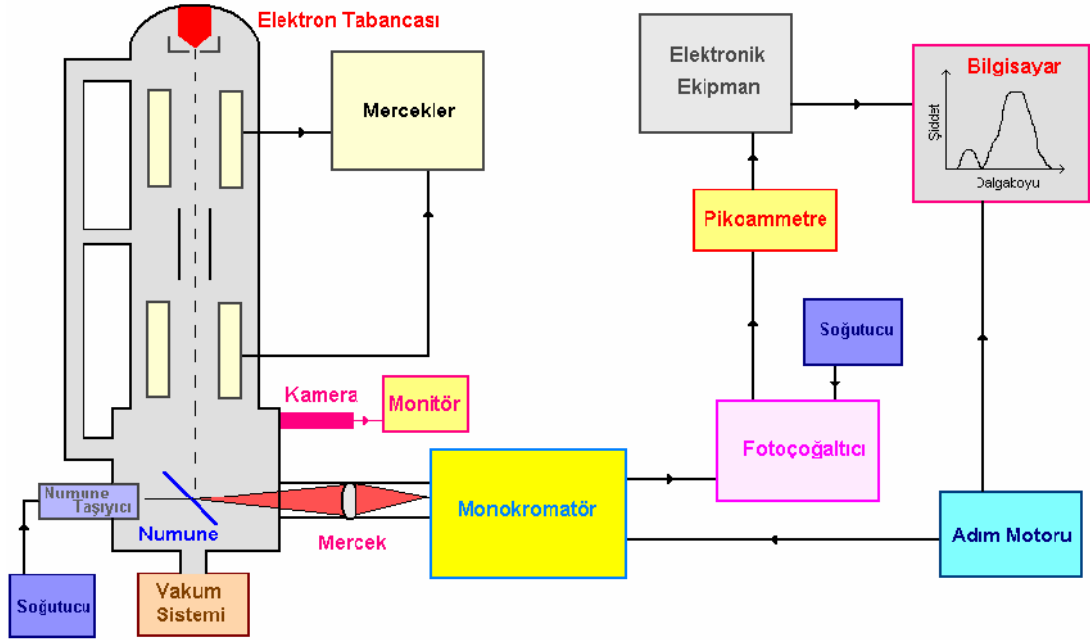


Şekil 4.1 CL sistemi (Kibar, 2007).

CL sistemini meydana getiren parçalar şu şekilde sıralanabilir:

1. Filamanın da bulunduğu yüksek vakum sistemi
2. Elektron demeti için akım ve enerji ayarlarının yapıldığı güç kaynağı
3. Manyetik merceğin voltaj ayarlarının yapıldığı birimler
4. AC ölçümleri için kullanılan frekans jeneratörü
5. Basamaklı motor için kontrol kutusu ve güç kaynağı
6. Ayarlanabilen Lock-in yükselteç
7. Dijital olarak çalışan Lock-in yükselteç
8. Elektronik düzenek
9. Bir kırınım ağı içeren monokromatör
10. Monokromatöre bağlanan soğutucu
11. Aynı anda 3 adet numuneyi ölçme olanağı sağlayan numune tutucu
12. DC ölçümlerinde kullanılan pikoampermetre
13. 40 K da ölçüm yapma olanağı sağlayan soğutucu pompa
14. Numune odasının içini görmeyi sağlayan monitör

Diğer sistemler ile bu çalışmada kullanılan CL sistemi arasındaki temel fark elektron demetinin büyüklüğüdür. Kullanılan elektron demetinin çapı yaklaşık olarak 1-3 mm arasında değiştirilebilmektedir. Sistemin dalgaboyu ayırma gücü 2 nm dir. Kalibrasyon için bir civa lambası veya He-Ne lazerden elde edilen spektral çizgiler kullanılmaktadır (Luff, 1989).



Şekil 4.2 CL sisteminin blok diyagramı (Can, 1995).

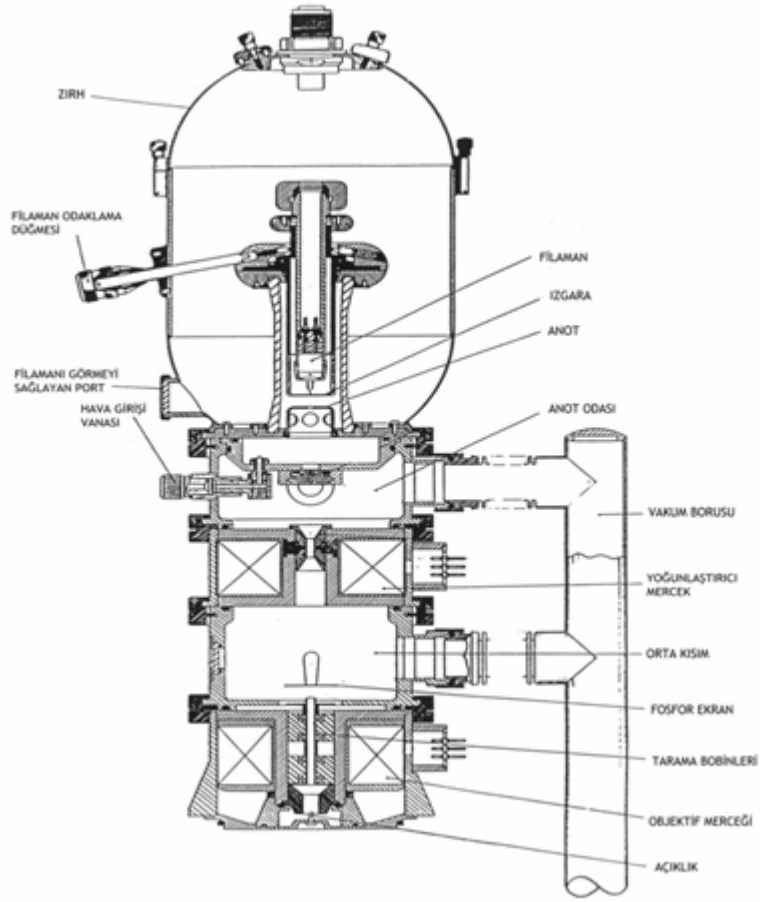
Bu çalışmada kullanılan CL sisteminin bir blok diyagramı şekil 4.2 de verilmektedir. Sistem;

- Elektron demeti kaynağı ile bu demeti odaklayan araçlar ve vakum sistemi,
- Örnek taşıyıcı ve soğutma devresi,
- Işık toplayıcı (mercekler),
- Bir basamaklı motor ile kontrol edilebilen monokromatör
- Fotoçöğaltıcı tüp ve yükselteç
- Analizleri kolaylaştırmak için verilerin bilgisayara aktarılmasından ibarettir.

CL sisteminin parçalarını belirttikten sonra, sistemin çalışmasında temel rol oynayan kısımlarının detayları aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1.1. Elektron Demetinin Üretilmesi ve Kontrol Edilmesi

Cambridge Instruments Mark 2A Electron Probe Microanalyser (elektron sonda mikro analizci) firmasından alınan birleştirici kolon elektron demetini üretmek ve kontrol etmek için kullanılmaktadır. Tüm kolon aynı firma tarafından üretilmiş olan bir Mark 2A Steroscan tarayıcı elektron mikroskobundan alınmış örnek odacığı ile birleştirilmiştir.



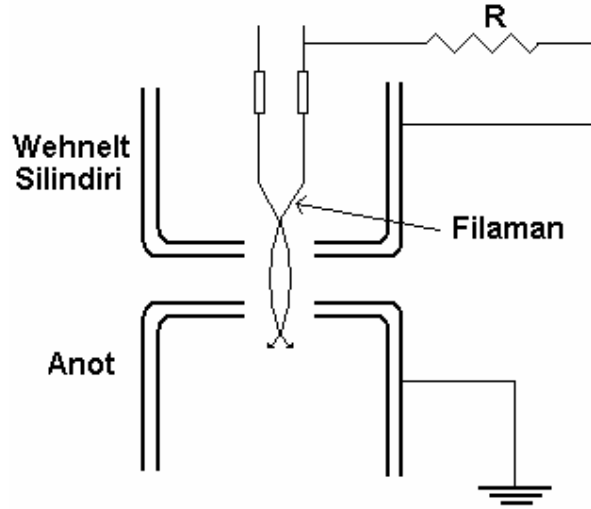
Şekil 4.3 Elektron demetinin üretilip kontrol edildiği kolon (Luff, 1989).

Şekil 4.3 te optik kolonun bir kısmının görüntüsü verilmektedir. Kolon, iki elektromanyetik mercek, kondansatör ve objektif içermektedir. Odaklandığı zaman demetin yerini kontrol edebilmek için de tarama bobinleri kullanılmaktadır. Kolon, mercekler ile bobinlere ve ortada bulunan kısma ulaşmayı sağlayan ayrılabilir dört parçaya sahiptir.

Bir elektron demeti sadece vakum altında üretilebilir, çünkü elektronların havadaki ortalama serbest yolu son derece küçüktür. Burada, demet açılmadan önce, 10^{-5} torr luk veya daha az bir basınç gereklidir. Bu yüzden, elektron demetinin kullanıldığı herhangi bir sistemde vakum sistemi son derece gerekli ve önemli bir parçadır.

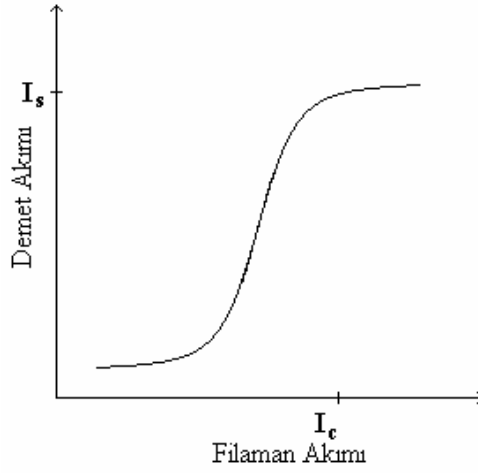
4.1.2. Elektron Tabancası

Bu sistemde kullanılan elektron tabancası, Şekil 4.3 te de görüldüğü gibi, termoiyonik triyot türüdür. Saç tokası şeklinde kıvrılmış tungsten bir filaman katot olarak kullanılmaktadır. Anoda göre yüksek negatif potansiyelde tutulan katot akım geçirilerek yaklaşık 2800 K e kadar ısıtılır. Filamandan termoiyonik olarak yayılan elektronlar, Wehnelt silindirindeki delikten geçerek anoda doğru hızlanır. Elde edilen bu yüksek enerjili elektron demeti kolonun ortasındaki dairesel bir delikten geçer (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Termoiyonik elektron tabancasının şematik gösterimi (Can, 1995).

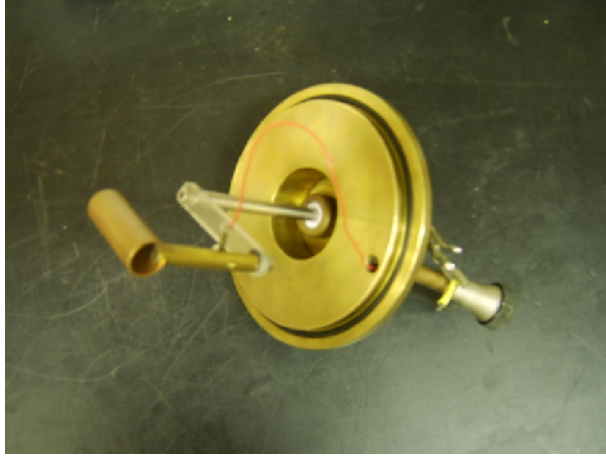
Filamanınkinden biraz daha büyük negatif voltajda tutulan Wehnelt kabı bir elektrostatik merceç gibi davranır. Bu voltaj R bias direnci ile belirlenir (Şekil 4.4). Uygulanan voltaj ve filaman ile kap arasındaki mesafe değiştirilerek demet akımı kontrol edilebilir. Filamandan elektron yayınlanan noktanın çapı, elektron kaynağının büyüklüğünü gösterir.



Şekil 4.5 Elektron tabancasına ait karakteristik emisyon eğrisi (Kibar, 2007).

Bu tür bir elektron tabancası için karakteristik emisyon eğrisi Şekil 4.5 te görülmektedir. Filaman akımı arttığı zaman, demet akımında başlangıçta bir artış olur ve hızlıca doyuma ulaşır. Doyumda filaman akımının I_s değeri üstüne çıkması sadece filamanın sıcaklığını arttıracaktır. Bu da demet akımı arttırılmadığı halde, filamanın ömrünü azaltacaktır. I_s değerleri ve maksimum demet akımı filamandan filamana çok az değişiklik gösterir. Bu akım, yukarıda da bahsedildiği gibi, filaman ile Wehnelt kabı arasındaki mesafeye ve bias voltajına bağlıdır.

Elektron tabancası 0-30 keV aralığında değişen voltaj üreten bir güç kaynağı ile beslenir. Deney sırasında kullanılan filaman akımı, I_s , yaklaşık olarak 2 A olarak seçildi. Bu durumda demet akımı 0,3 mA dir. Filaman her zaman doyuma gelmeyen bir değerde ve en kararlı demet akımını sağlayan maksimum ön gerilimde çalıştırılır. Emisyon kaynağının etkin boyutu bu çalışmada önemli değildir. Demet kolondan geçip odaklandığı zaman örnek üzerindeki akım yaklaşık 2 μ A olmuştur. Bu akım örnek odasına eklenen faraday kabı (Şekil 4.6) kullanılarak ölçülebilir.



Şekil 4.6 Faraday Kabı (Kibar, 2007).

Faraday kabından geçen akımın miktarı bir Keithley pikoampermetre sayesinde okunur. Demet akımında değişiklik yapılması gerekiyorsa, bu Wehnelt kabı ile filaman arasındaki uzaklığın değiştirilmesi ile sağlanır. Bu işlem vakum altında yapılmalıdır. Faraday kabının diğer bir fonksiyonu ise, güç kaynağını kapatmaksızın, örneğin üzerine gelen elektron demetini kesmektir.

4.1.3. Mercekler ve Tarama Bobinleri

Elektronlar hem elektrostatik hem de manyetik alan kullanılarak odaklanabilir. Her ikisi elektron merceğinde kullanılmaktadır, fakat bu sistemde sadece elektromanyetik mercekle kullanılmaktadır.

\vec{B} Şiddetindeki bir manyetik alanda \vec{v} hızıyla hareket eden bir elektron

$$\vec{F} = e(\vec{B} \wedge \vec{v}) \quad (4.1)$$

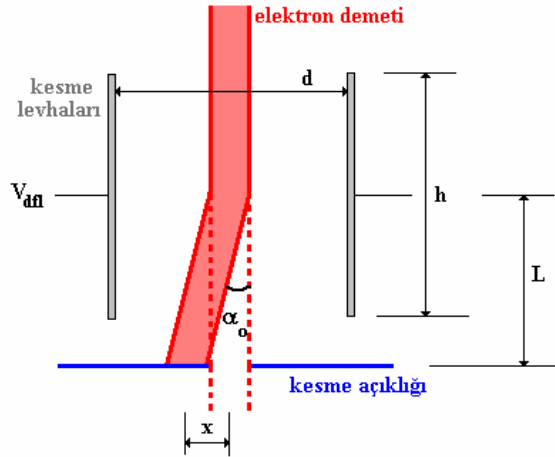
ile verilen bir \vec{F} kuvvetine maruz kalır. Elektromanyetik mercekle hemen hemen elektronların yoluna paralel bir manyetik alan oluşturur. Bu alan büyük bir aksel \vec{B}_{ax} ve daha küçük olan radyal \vec{B}_{rad} bileşenlerine ayrılır. Başlangıçta, elektron kendi yoluna paralel olan \vec{B}_{ax} ten etkilenmez, fakat radyal bileşenden kaynaklanan $B_{rad}ev$ büyüklüğünde küçük bir kuvvete maruz kalır. Bu yüzden elektron v_{cir} hızı ile helezon şeklinde bir yol izler. Bundan dolayı radyal doğrultuda $B_{ax}ev_{cir}$

büyükliğünde bir kuvvete maruz kalır. Mercekleri geçtikten sonra paralel elektron demeti bir noktaya odaklanır.

Bir telin yumuşak bir demir çekirdeğe çok defa sarılması ile oluşturulan bir bobinin içinden geçen akım, buna bağlı olarak ta manyetik alan şiddeti değiştirilerek, merceğin odak uzaklığı sürekli olarak değiştirilebilir. Bu sistemde kullanılan mercekler iki adet güç kaynağı ile beslenir. Tipik bobin akımları yaklaşık olarak 50 mA dir. Odaklamadan ziyade, demetin sapmasını kolaylaştıran tarama bobinleri, mercekler ile aynı temel prensibe göre çalışır. Burada yaklaşık 10 mA lik bobin akımlarında iki güç kaynağı kullanılır. Tarama bobinleri kullanılarak elektron demetine ait leke herhangi bir yönde yaklaşık olarak 5 mm hareket ettirilebilir.

4.1.4. Demet Kesme

Kolonun orta kısmına yerleştirilmiş paralel levhali bir kondansatör elektron demetini elektrostatik olarak saptırmak için kullanılır. Bu sayede demetin örnek üzerinden kesilmesi sağlanır. Böylece darbeli gerilim uygulanması, değişmeli olarak demetin örnek üzerine gelmesini ya da kesilmesini sağlar. Bu düzenleme şekil4.7 de görülmektedir.



Şekil 4.7 Demet kesme sisteminin şematik bir gösterimi ($V_{df} = 40$ V için, $d = 4$ mm, $h = 50$ mm, $L = 25$ mm, $x \approx 1$ mm).

Levhaların ortasındaki demetin α_o açısı ile saptığı kabul edilirse, küçük açılar için ($\alpha_o \ll 1^\circ$) sapma açısı

$$\alpha_o = \frac{V_{df} h}{2V_b d} = \frac{x}{L} \quad (4.2)$$

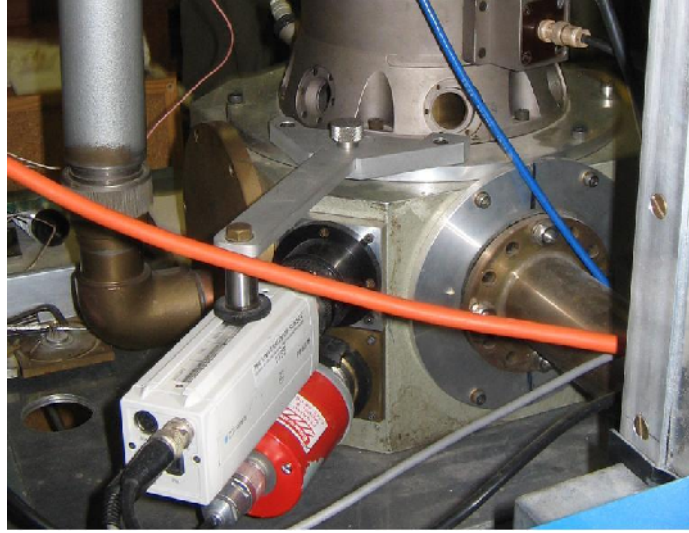
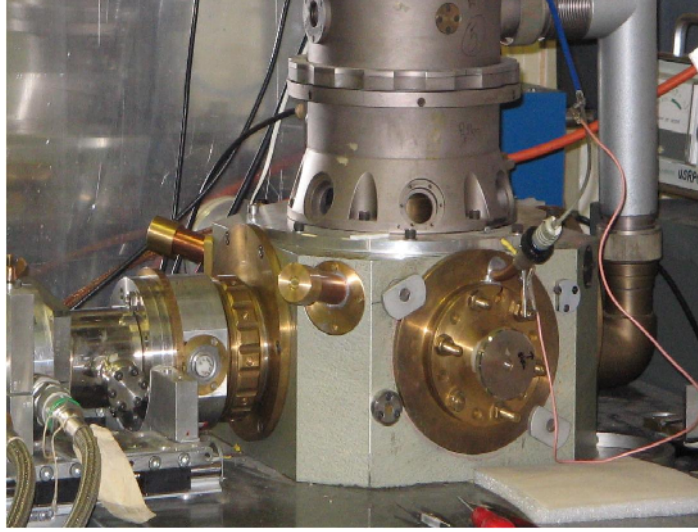
olur. Burada V_{df} levhalara uygulanan sapma voltajı, V_b elektronların hızlandırma voltajı, d levhalar arasındaki uzaklık, h levhanın uzunluğu, x sapma miktarı ve L levhaların orta noktası ile kesme açıklığı arasındaki uzaklıktır.

Levhalar bir yükselteç sayesinde bir dalga jeneratörü tarafından üretilen $V_{df} = 40 V$ genliğe sahip kare dalga pulsusu ile kullanılır. Lock-in yükselteç ile toplanabilen sinyalin dışarı yayılan kısmının şiddetini azaltmak için levhalara giden kabloların zırhlanması gerekmektedir. Aynı noktaya gelen referans girişini topraklamak ta faydalı olmaktadır.

Bir elektron demetinin kesilmesinde bu yöntemin kullanılmasının sebebi kolaylığı ve basitliğidir. Çünkü örnekteki demet akımında önemli kayıplar olmaksızın küçük düşüş zamanları ile yüksek kesme oranı elde edilmektedir.

4.1.5. Örnek Odası

Örnek odası, üzerine farklı sistemler monte etme imkânı sağlayan, dört büyük beş küçük delikten oluşmaktadır (Şekil4.8). Küçük deliklerin ikisi “penning” sayacı ve örneği görmeyi sağlayan bir CCD kamera için kullanılmıştır. Bu kamera sayesinde elektron demetinin örnek üzerine düşüp düşmediği kontrol edilebilmektedir. Örnek odasının içini aydınlatmak amacıyla 980 nm dalgaboyuna sahip ışık veren bir LED kullanılmaktadır. Söz konusu bu dalgaboyu fotoçoğaltıcı (PM) tüpün maksimum verimli olduğu aralık dışında olduğu için elde edilen lüminesans sinyallerini etkilememektedir. Diğer üç küçük delik kapatılmıştır. Büyük delikler ise vakum borusu, faraday kabı, ölçüm sistemi ve üzerinde örnek taşıyıcı da bulunan soğutucu için kullanılmaktadır.



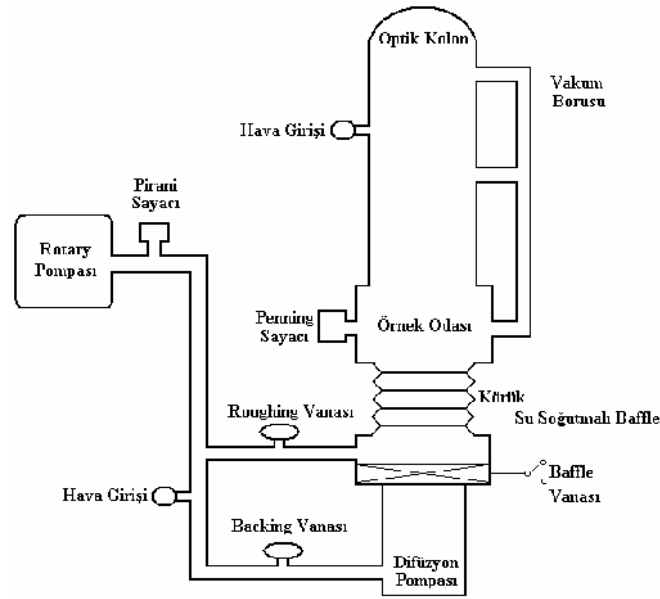
Şekil 4.8 CL sisteminde kullanılan örnek odası (Kibar, 2007).

Optik kolunu taşıyan tablaya, örneğin örnek odasının içine dışına hareket ettirilmesini sağlayan bir destek bağlanmıştır. Örneği yaklaşık 25 K e kadar soğutmak için kullanılan CSW-202 model bir Displex kapalı-devre soğutma sistemi de bu destek üzerinde bulunmaktadır. Örnek odasının bir yüzüne yerleştirilmiş özel bir aparat sayesinde, örnek vakum altında 180° döndürülebilmektedir. Destek üzerindeki bu parçanın ucuna kübik bir bakır blok monte edilmiştir. Bakır bloğun 3 yüzüne örnek yerleştirilebilmektedir. Diğer yüzüne bir termoçift bağlanmıştır. Bu sayede örneğin sıcaklığı belirlenebilmektedir.

İncelenecek örnekler ya küçük metal kısıkaçlarla ya da elektron demetinin geçeceği kadar bir deliğe sahip bakır maskeler ile örnek bloğunun üzerine yerleştirilir. Bu maskeler genellikle elektron demetinden kaynaklanan yüzeydeki yüklenme problemini ortadan kaldırır veya azaltır.

4.1.6. Vakum Sistemi

Elektron demetinin üretildiği ve kullanıldığı sistemlerde en önemli koşullardan biri ortamda iyi bir vakum sağlamaktır. Çünkü yüksek basınç altında çalıştırıldığında elektron tabancasındaki filaman yanmaktadır. Ayrıca elektronlar havada kısa ortalama serbest yola sahiptirler. Bu yüzden iyi bir vakum sistemine ihtiyaç vardır. Bu amaçla CL sisteminde kullanılan vakum sisteminin bir blok diyagramı şekil 4.9 da görülmektedir.



Şekil 4.9 Vakum sistemine ait blok diyagramı (Luff, 1989).

Örnek odası içinde 10^{-1} torr luk vakum rotary pompası ile sağlanırken, difüzyon pompası yaklaşık olarak 5×10^{-6} torr luk bir vakum oluşturmaktadır. Söz konusu bu vakum değerleri “pirani” ve “penning” sayaçları ile gözlenebilmektedir. Sıvı azot sıcaklığına kadar soğutulmuş örneğin etrafına yerleştirilmiş bakır bir baffle basıncın 10^{-7} torr dan daha düşük bir değere gelmesini sağlar ve düşük sıcaklıklarda difüzyon pompasından geri buharlaşan olası yağ buharı sebebiyle örnek yüzeyinde oluşan tortulara karşı örneği korur.

4.1.7. Toplayıcı Mercekler

Örnekten yayılan ışığı toplamak için odak uzaklığı $f/4$ olan mercekler kullanılır. Çünkü monokromatörün odak uzaklığı $f/4$ tür. Örnek ile monokromatör arasına yerleştirilmiş olan yaklaşık $f = 5 \text{ cm}$ odak uzaklığına sahip konveks silika mercek, ışığı monokromatör yarığı üzerine odaklar. Örnekten elde edilen ışığı minimum kayıpla monokromatöre aktarabilmek için, örnek mercek eksenine yerleştirilmektedir.

Işık önce örnek odasında bulunan ve sistemde vakumu sağlamak için gerekli olan silika pencereden geçer. Görünür bölgedeki yüksek geçirme özelliğinden dolayı silika kullanılmaktadır.

Örnekten gelen ışığın önüne, gerekli olduğunda, filtre, kutuplayıcı veya yarım dalga levhası konulabilmesi için mercek ile monokromatör arasına bir filtre kutusu yerleştirilmiştir.

4.1.8. Monokromatör

Normalde elle çalışmasına rağmen, bu sistemde spektrumu taramak için bir adım motoru monte edilmiş bir Baush&Lomb ağ monokromatörü kullanılmaktadır. Seçilen kırınım ağı (düzlem ağ) 1.65 nm/mm lik dağılım (dispersiyon) sağlayan 1200 yiv (oluk=groove)/mm değerine sahiptir ve maksimum verimli olduğu nokta 400 nm dir. Monokromatörün üzerine yerleştirilmiş olan elektro-optik anahtarın kapatılması ile tarama için bir başlangıç noktası belirlenir. Bu anahtar kırınım ağını hareket ettiren metal bir çubuğun hareketi ile kapatılır. Tarama hızı ve dalgaboyu değiştirilebilmektedir. Dalgaboyu kalibrasyonu civa lambası ve He-Ne lazer kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Taramanın yapıldığı dalgaboyu aralığı $250\text{-}816 \text{ nm}$ dir. Monokromatörün giriş ve çıkış yarıklarının genişliği değiştirilerek çözünürlük değiştirilebilir.

Monokromatörün spektral cevap üzerindeki kutuplanma etkisi nedeniyle, genellikle giriş yarığı önüne yerleştirilen bir kutuplayıcı ile birlikte kullanılmaktadır.

Tamamen aydınlatılmış bir odada deney yapabilmek için, odada bulunan ışık kaynaklarından kaynaklanan gürültüyü engellemek amacıyla monokromatör (ve de PM tüp) ışık geçirmeyen bir kılıfla sarılmıştır.

4.1.9. Fotoçoğaltıcı (PM) Tüp

Bu CL sisteminde kırmızıya duyarlı bir EMI 9659 QA fotoçoğaltıcı tüp kullanılmaktadır. Termal gürültüyü azaltmak için, bir EMIFACT 50 soğutma birimi kullanılarak PM tüpü $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar soğutulmuş olarak kullanılmalıdır. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda çalıştırıldığında, tüpün etrafında yoğunlaşan su buharı yük boşalmasına sebep olmaktadır. Bu durumda keskin gürültü piklerinin oluşması kaçınılmazdır.

PM tüpü bir Harwell güç kaynağı ile 1200 V luk bir gerilimde çalıştırılmaktadır. Tüpün sonundaki pencere negatif yapılmış ve çıkış ucu güvenlik için topraklanmıştır.

4.1.10. “Lock-in” Yükselteç

Burada Brookdeal Ortholoc-SC 9505 iki fazlı “lock-in” analizörü kullanılmaktadır. Bu alet, sıradan bir “lock-in” yükselteç gibi çalışan normal modda kullanılır. PM tüpünün çıkışı tüpe yakın bir şekilde yerleştirilmiş bir Brookdeal 5002 Current ön yükseltece bağlanmıştır. Büyük bir DC akımını azaltabilen bu ön yükselteç “lock-in” e uygun bir giriş sağlar. Ön yükseltecin çıkışı DC azalmalarına karşı en yüksek AC kazancı elde etmek amacıyla değiştirilebilir. Referans kanalı pozitif pulslar için ayarlanmıştır ve sinyal jeneratörünü ve yükselteci farklı topraklamadan doğacak etkilerden korumak için aynı noktaya topraklanmıştır. Aletin çalışma frekans aralığı 0,2 Hz den 200 kHz e kadardır.

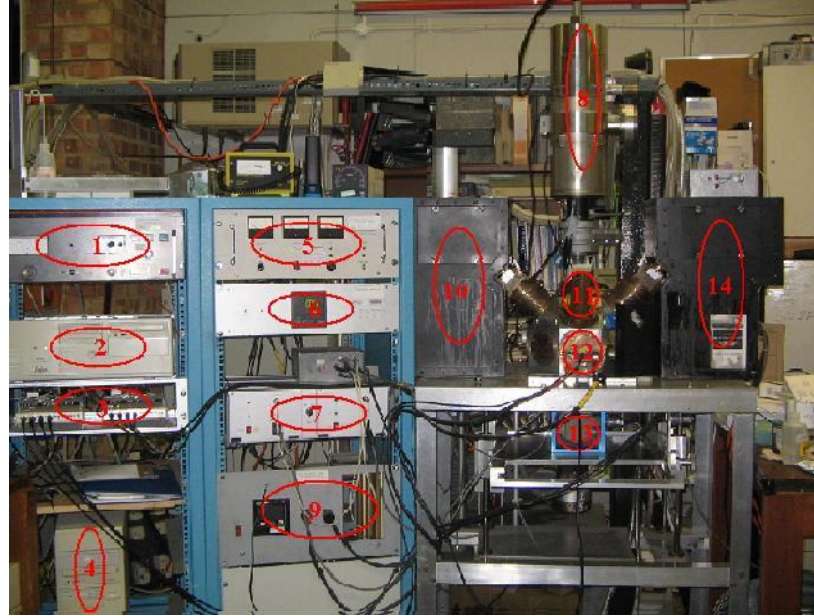
4.1.11. Verilerin Toplanıp Bilgisayara Aktarılması

Giriş ve çıkış sinyal yüksekliği ve frekansı uyumlu olan yani doğrusal çalışan “Lock-in” yükselteç veya pikoampermetreden çıkan analog sinyal, Harwell marka bir analog-dijital dönüştürücü ile bilgisayara aktarılmaktadır. Sinyal pulslarını dışarıdan gelen gürültü pulslarından korumak için, burada kullanılan tüm kablolar koruyucu bir kılıf ile kaplanmıştır. Spektral verileri toplamak için bir bilgisayar

kullanılmaktadır. Prof.Dr. P.J.Chandler tarafından yazılan SPEC3D bilgisayar programı ile hem tüm ayarlamalar bilgisayar üzerinden yapılabilmekte hem de spektrum elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen ham veriler CL sistemi için yazılmış olan MACRO adlı bir program ile düzeltilmektedir. MACRO ile elde edilen dalgaboyu-şiddet verileri ile AXUM grafik programı kullanılarak örneğe ait CL spektrumu çizilmektedir (Kibar, 2007).

4.2 Radyolüminesans (RL) Sistemi (St.Andrews Üniversitesi)

Jadeit minerallerinin 3D RTL spektrumları için St. Andrews üniversitesi lüminesans araştırma laboratuvarında bulunan lüminesans sistemi kullanılmış olup, bu sistem Şekil 4.10 da gösterilmektedir.

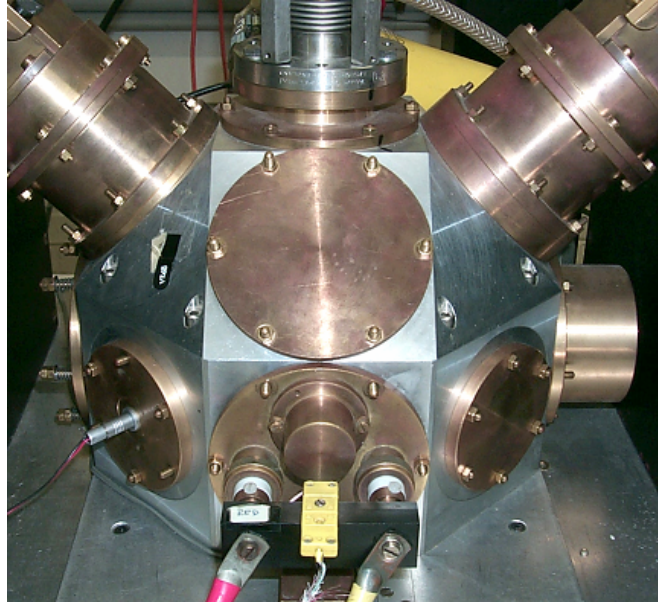


Şekil 4.10 St.Andrews Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan RL sistemi (Kibar, 2007).

- | | |
|---|--|
| 1. X-ışını kontrol paneli | 7. Fotoçöğaltici tüp için kontrol paneli |
| 2. Veri toplamak için kullanılan bilgisayar | 8. Elektron tabancası |
| 3. A/D dönüştürücü | 9. Yüksek sıcaklık kontrol paneli |
| 4. Ölçüm sırasında değişen sıcaklığı kontrol edebilmek için kullanılan bilgisayar | 10. Mavi detektör |
| 5. Elektron demeti kontrol paneli | 11. Örnek odası |
| 6. Düşük sıcaklık kontrol paneli | 12. Numune taşıyıcı |
| | 13. Soğutucu |
| | 14. Kırmızı detektör |

Bu lüminesans sistemiyle (Şekil 4.10) ile yüksek hassasiyette RL, TL ve CL ölçümü yapılabilmektedir. Sistem ile 25-300 K (kriyojenik sıcaklıklar için) ve 25-400°C olmak üzere iki sıcaklık aralığında ölçüm alınabilmektedir. Sıcaklık değişimi boyunca örnek sürekli olarak ışınlandığı (RLTL ya da CLTL) gibi sıcaklık değişiminden önce ışınlama işlemine (TL) son verilebilir. Sistemde maksimum verim ile taramanın yapıldığı dalgaboyu aralığı 200-800 nm dir. Sistemin ayırma gücü ve verimini daha iyi bir hale getirmek ve spektrumda üst üste binmiş iki bölgeyi ayırabilmek için iki kırınım ağı kullanılmaktadır. 200-800 nm aralığında spektrum almak istenirse bu gerekli bir parçadır. Çünkü tek bir ağı ile bu bölgenin tamamı incelenemez.

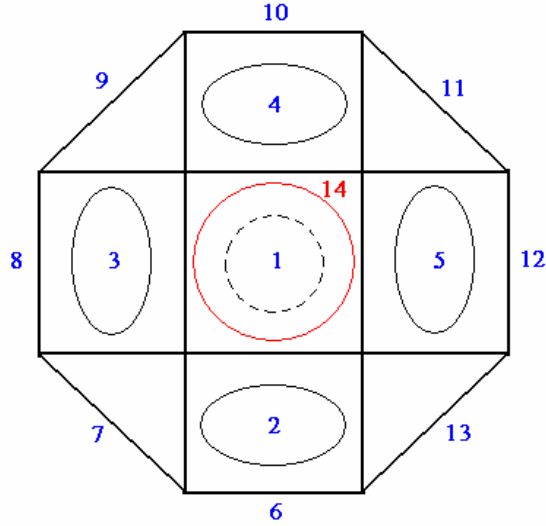
Sistem, mavi-UV (180-480 nm) ve kırmızı-IR (380-800 nm) olmak üzere iki spektrometreye sahiptir. RL sisteminde 3 cm kalınlığında alüminyumdan yapılmış sekiz yüzlü prizma (Şekil 4.11) şeklinde bir örnek odası kullanılmaktadır.



Şekil 4.11 Örnek odasının genel görünümü (Karalı, 1999).

Numune odasına gelen diğer tüm parçalar ve bağlantılar pirinçten yapılmıştır. Bu sayede, örnek odasının duvarları ve diğer pirinç bileşenler ışınlama boyunca çalışan kişileri radyasyondan koruyabilmektedir. Numune odasının sekizgen kesiti 14 girişe sahiptir. En üstteki girişe elektron tabancası bağlanmıştır. 45° lik yüzlerdeki 4 girişten ikisi mavi ve kırmızı detektörler, diğer ikisi ise X-ışını tüpü ve örnek odasının içini görüp UV lamba ile aydınlatabilmek için kullanılmaktadır. Yan

yüzlerden birine vakum sistemi onun karşısına da oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıkta ölçüm yapma imkânı sağlayan örnek taşıyıcı bağlanmaktadır. Alttaki giriş düşük sıcaklıkta ölçüm yapmak için kullanılan “kryostat” için kullanılmaktadır. Örnek odasındaki tüm bağlantılar şekil 4.12 te ayrıntılı bir şekilde gösterilmektedir. Dakikada 0,7 Gy den 40Gy e kadar radyasyon dozu sağlayabilen x ışını tüpü ise örnek odasının arka girişine (Şekil 4-12 de 4 numaralı gösterim), örnekle 45° açı yapacak şekilde monte edilir. (Karalı 1999; Kibar, 2007).

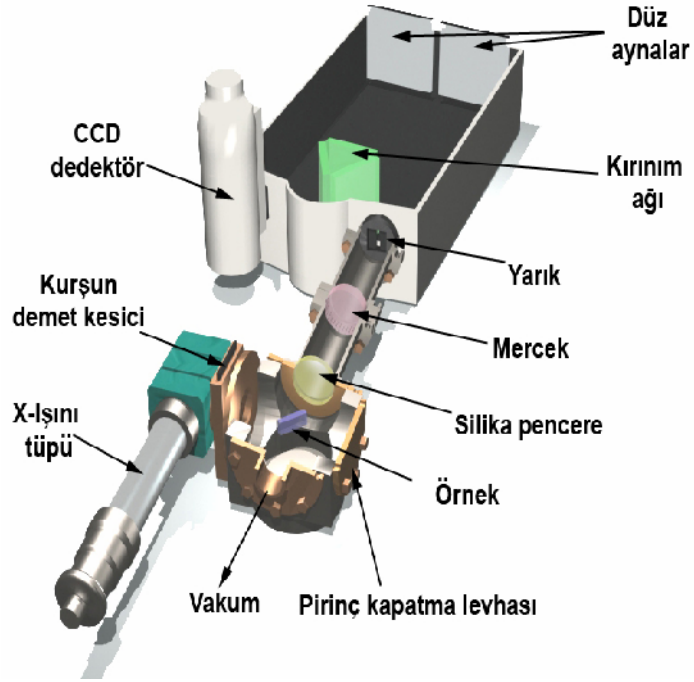


Şekil 4.12 RL sisteminde kullanılan örnek odasına olan bağlantıların şematik gösterimi (Karalı, 1999).

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 1. Elektron tabancası | 8. Vakumun boşaltıldığı çıkış |
| 2. Kamera ve UV girişi | 9. Azot girişi |
| 3. Mavi detektör | 10. Vakum sistemi |
| 4. X-ışını tüpü | 11. Vakum anahtarı |
| 5. Kırmızı detektör | 12. Kullanılmayan bir giriş |
| 6. Örnek taşıyıcı | 13. Yarık girişi |
| 7. LED | 14. Düşük sıcaklık termostatu |

4.3 Radyolüminesans Sistemi (RL) (Celal Bayar Üniversitesi)

Şekil 4.13 de Celal Bayar Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında kullanılan Jobin Yvon marka monokromatöre monte edilmiş X-ışını ünitesi ile oluşturulan RL sisteminin şematik diyagramı görülmektedir. Bu çalışmada farklı doz ve periyotlarda gama, nötron ve beta ışınlarına maruz bırakılan ve sadece doğal oluşumları sırasında radyasyona maruz kalmış ametist ve dumanlı kuvars (morion) minerallerinin RL spektrumları bu sistemde alınmıştır.



Şekil 4.13 X-ışını tüpü, numune odası ve monokromatörün bağlantılarını gösteren şematik resim (Çetin, 2007).

RL sistemi, Jobin Yvon TRIAX 552 spektrometre, örnek odası, vakum sistemi ve X-ışını ünitesinden oluşmaktadır. Örnek odasının içyapısı ve oda ile monokromatör arasındaki optik bağlantılar şekil 4.13 de şematik olarak gösterilmektedir.

4.3.1 Spektrometre

Jobin Yvon TRIAX 552 spektrometresi numuneden yayınlanan ışığı (parıldamayı) incelemektedir. Numuneden gelen ışığı en yüksek şiddette monokromatörün içindeki aynalara götürmek için numune odası ile monokromatör arasında bir ara tüp içersinde merceklerden oluşmuş bir optik sistem tasarlanmıştır. Sistemde numune odasından gelen ışımının monokromatöre girdiği yarık genişliği 0,1 mm den 2 mm ye kadar değişen aralıklarda ayarlanabilmektedir. Bu sistemin bir ucuna, vakum yapılmasını sağlamak amacıyla, bir silika pencere, ortasına da 10 cm odak uzaklıklı bir silika mercek yerleştirilmiştir. Bu mercek sayesinde örnekten gelen ışımının giriş yarığı üzerine odaklanması sağlanmıştır.

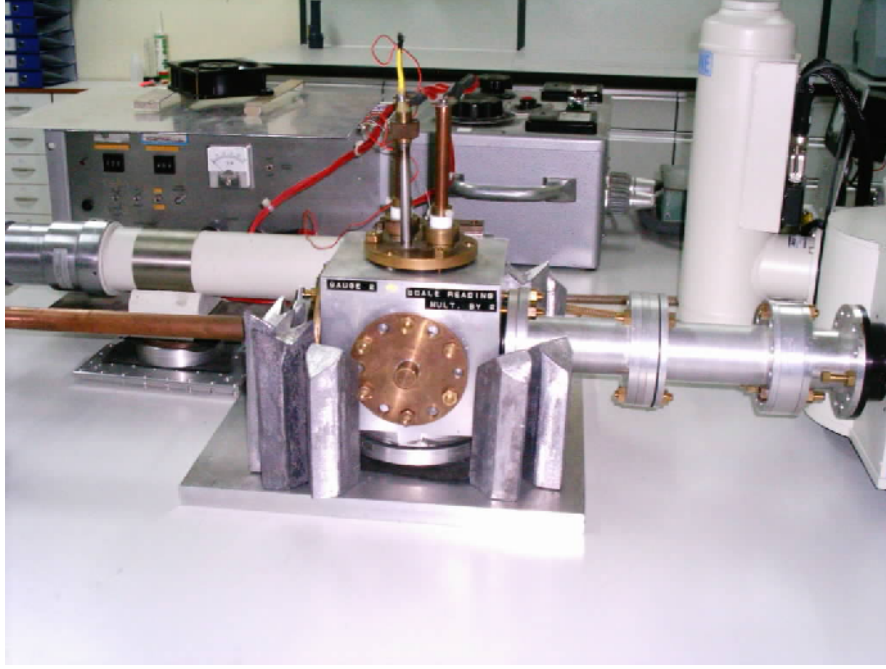
4.3.2 CCD Dedektör

Burada CL ölçümlerinde kullanılan PM tüpünden farklı olarak daha gelişmiş bir dedektör olan CCD detektörü kullanılır Dedektör çalıştırılmadan önce karanlık akımı ve elektronik gürültüleri minimuma indirmek için dedektörün soğutma haznesine sıvı azot koyulup 30 dakika bekletilerek soğutulmaktadır. Sistem sıvı azot konulmadığı zaman kendini korumakta ve dedektörün önünde bulunan kapağı açmamakta ve ölçüm alınmasına izin vermemektedir. Bu detektörün tarama alanı 200-1200 nm aralığındadır. Bu dedektör ile çok daha hızlı bir şekilde ölçüm alınabilmektedir. Uzun dalga boylarında CCD dedektör PM tüpüne nazaran çok daha duyarlıken kısa dalga boylarında duyarlılığı PM tüpüne göre daha azdır.

4.3.3 Örnek Odası

Şekil 4.14 de görüldüğü gibi örnek odası $15 \times 15 \times 15 \text{cm}^3$ boyutlarında küp şeklinde alüminyum bir bloktan oluşmaktadır. Örnek odasında X-ışını tüpünden gelen radyasyonu kabul edilebilir doz seviyesine düşürmek için yeterince kalın alüminyum malzeme kullanılmıştır. X-ışınının örnek odasına geldiği pencereye yerleştirilen özel bir sistem sayesinde X-ışını istenildiği zaman sistemi kapatmadan da kesilebilmektedir. Alüminyum odada 5 adet giriş bulunmaktadır. Bu girişlerden soldaki X-ışını tüpüne, alttaki difüzyon pompasına (turbomoleküler), öndeki vakum pompasına (rotary), arkadaki spektrometreye bağlantıyı sağlar. En üst giriş ise örnek

giriş i için kullanılmaktadır. Sağdaki giriş X-ışını tûpünden gelen radyasyonu kabul edilebilir seviyeye indirmek için 2 cm kalınlığındaki bir pirinç blok ile kapatılmıştır.



Şekil 4.14 Örnek odasını genel görünümü.

RL spektrumu alınmak istenen örnek, bir miktar gres ile örnek taşıyıcıya tutturulmaktadır. Örnekten gelen ışınımı maksimum seviyede toplayabilmek için, örnek taşıyıcı 45° lik bir açıyla, üst porttaki yuvadan geçirilerek örnek odasına yerleştirilmektedir.

4.3.4 Işınlama Sistemi

RL ölçümleri sırasında örneklerin X-ışını ile ışınlanması su soğutmalı tek fazlı Machlett OEG-50 mA tûp yardımıyla yapılmaktadır. X-ışını tûpü 0,1 mm alüminyum filtreli 1 mm berilyum pencereci olup tungsten hedeften ibarettir.

Kontrol ünitesi sayesinde maksimum 50 kV luk gerilim ve 20 mA lik akım sağlanabilmektedir. Bununla birlikte yapılan deneysel çalışmalarda uygulanan voltaj 30 kV ve akım 15 MA dir. Bu değerler hem olası elektriksel boşalımla tûpe zarar vermemek hem de güvenli çalışma doz seviyesini aşmamak amacıyla seçilmiştir. Tûp su ile soğutulmaktadır ve herhangi bir şekilde su kesilmesinde veya suyun akış hızı 4 litre/dak. altına düştüğünde sistem otomatik olarak kendini kapatmaktadır.

Bu amaçla su akış hızı sisteme bağlı bulunan bir flowmeter ile kontrol edilmektedir. Bunun yanı sıra güvenlik için numuneyi istenmeyen ışımadan korumak için X-ışını tüpünün önüne elle kumanda edilen ve örnek tutucuda sabitlenen bir kurşun kapak yerleştirilmiştir. Böylece kaza ile çalışanların X-ışını tüpü açıkken odacığı açıp numune değiştirmeleri engellenmiştir.

4.3.5 Vakum Sistemi

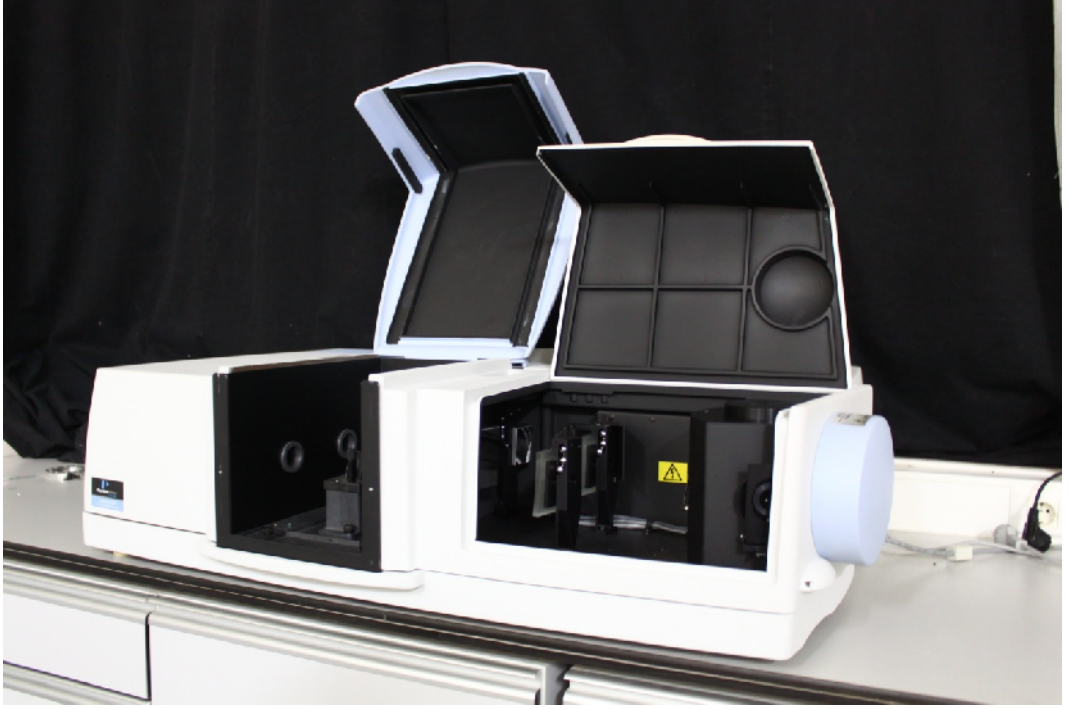
Burada kullanılan vakum sistemi, bir ED50 “rotary backing” pompası ile hava soğutmalı bir EO2 difüzyon pompasının bir arada olduğu Edward rotary/difüzyon pompası içermektedir. Birleştirilmiş bu sistem bir körük yardımıyla örnek odasının alt kısmına monte edilmiştir. Tüm vakum bağlantıları o-ringler ile yapılmıştır ve sistem oda sıcaklığında 2×10^{-6} torr luk bir vakum oluşturmaktadır.

4.3.6 Verilerin Toplanıp Düzenlendiği Bilgisayar Programı

CCD dedektörün topladığı verileri almak için “SpectraMax32 Instrument Control/Data Acquisition” isimli bir bilgisayar programı kullanılmaktadır. Sistem ile ilgili tüm ayarlamalar bu program üzerinden yapılır. Deneye başlamadan önce, integration time (seçilen dalgaboyu aralığında veri toplama zamanı), binning faktör (belli bir zaman için depolama), giriş ve çıkış yarıkları gibi parametreler belirlenir. Spektrofotometrede bulunan CCD dedektörün maksimum verimli olduğu dalgaboyu aralığında olmak şartıyla istenilen dalgaboyu aralığı programa girilir. Seçilen aralığa göre katı açı ayarlanır. Tüm parametreler girilince program çalıştırılır ve spektrum toplanır. Dışarıdan gelen gürültünün minimuma indirgenebilmesi için çalışma ortamı mümkün olduğunca karanlık hale getirilmelidir. Elde edilen spektrum dalgaboyu ile lüminesans şiddeti arasındadır. Bu programdan kopyalanan veriler AXUM isimli grafik programına aktarılarak istenilen grafikler çizilebilir (kibar, 2007; Çetin 2007).

4.4 Optik Soğurma Sistemi

Şekil 4.17 de Celal Bayar Üniversitesi araştırma laboratuvarında malzemelerin optik özellikleri ni incelenebilmek için kullanılan Perkin Elmer Lambda 950 UV-VIS-NIR spektrofotometresi görülmektedir.



Şekil 4.15 Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sistemi.

Lambda 950 spektrofotometre sistemi 175 nm den 3300 nm ye kadar olan UV/VIS/NIR dalgaboyu aralığında ölçüm yapma olanağı sağlayan bir sistemdir. Bu amaçla sistemde döteryum ve tungsten- halojen lambalardan oluşan iki adet ışık kaynağı ve UV/VIS için 240 nm 1440 çizgi/nm ve NIR için 1100 nm de 360 çizgi/mm kırınım ağına sahip iki monokromatör mevcuttur. Lambalardan çıkan ışık demeti ayna sistemi ile monokromatöre gelir. Böylece demetin dalgaboyu belirlenir. Ardından monokromatörden çıkan ışık demeti yine ayna sistemi yardımıyla “depolarizöre” aktarılır. Lambda 950 spektrometresi kristaller ve lazer uygulamalarında kullanılacak malzemeler için polarizasyona bağlı geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri için kullanılabilceği gibi, polarizasyondan bağımsız ölçümler için depolarize sisteminin kullanılması da gerekmektedir. Depolarizörden çıkan ışık demeti demet kesiciye (chopper) gelir. Demet kesici 47 Hz lik bir frekansla dönen, yansıtıcı ve geçirici kısımları olan ve dört parçalı olarak düzenlenmiş bir diskdir. Bu parça sayesinde ışık demeti spektrometre içindeki örnek ve referans odalarından ayrı ayrı geçecek şekilde yansıtılır ya da geçirilir yani örnek ile referans arasında bir anahtar görevi yapmaktadır. Referans ve örnek odasından geçen ışık demeti detektöre ulaşır. Sistemde detektör olarak UV/VIS aralığı için R6872 foto çoğaltıcı

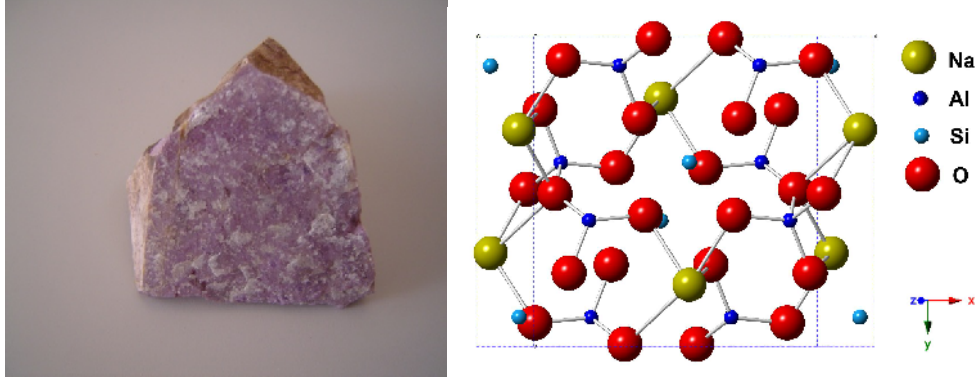
tüpü ve NIR için Peltier soğutuculu PbS detektörü bulunmaktadır. 185 nm altında ölçüm yapabilmek için N₂ soğutması gerekmektedir. Detektörde her dalgaboyu için referans ve örnek odalarından geçen ışığın karşılaştırılması ölçümü elde edilir. Sisteme ikinci bir örnek odası daha yerleştirme imkanı vardır. Bu şekilde toplam ve difüz geçirgenlik ölçümü yapmayı sağlamanın yanı sıra içerdiği 60 mm veya 150 mm lik küre ile son derece yüksek kararlılıkta yansıma ölçümleri yapmayı sağlamaktadır. Sistemin bahsedilen bu özellikleri Tablo 4.1 de de verilmektedir.

Teknik Özellik	Açıklama
Optik Sistem	Hepsi SiO ₂ ile kaplanmış yansıtıcı optik sistemlerden oluşmaktadır. UV/VIS için 240 nm 1440 çizgi/nm ve NIR için 1100 nm de 360 çizgi/mm kırınım ağına sahip iki monokromatör bulunmaktadır.
Demet Ayırma Sistemi	Kesici (Chopper) (46 Hz, Devir:Karanlık/Örnek/Karanlık)
Detektör	Tüm UV/VIS dalgaboyu aralığında yüksek enerji için R6872 Fotoçoğaltıcı tüp ve NIR için Peltier soğutuculu PbS dedektör.
Kaynak	Önceden hizalanmış Tungsten-halojen ve döteryum lamba
Dalgaboyu aralığı	175-3300 nm (185 nm nin altında sıvı azot (N ₂) soğutması gereklidir).
Ayırma Gücü	UV/VIS için ≤ 0.05 nm NIR için ≤ 0.20 nm
Dalgaboyu doğruluğu	+/- 0.08 nm UV/VIS +/- 0.30 nm NIR
Dalgaboyu Tekrarlanabilirliği	UV/VIS (Döteryum Lamba Çizgileri) ≤ 0.020 nm NIR (Döteryum Lamba Çizgileri) ≤ 0.080 nm UV/VIS için 10 ölçümün standart sapması: ≤ 0.005 nm NIR için 10 ölçümün standart sapması: ≤ 0.020 nm
Fotometrik Ekran	Sınırsız
Bant Geçirici	UV/VIS aralığında 0.01 nm lik artışlarla 0.05 nm- 5.00 nm NIR aralığında 0.04 nm lik artışlarla 0.20 nm- 20.00 nm
Çalışma Sıcaklığı	10-35 °C

Tablo 4.1 Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin teknik özellikleri.

5. MATERYAL VE METOD

5.1 Jadeit



Şekil 5.1 Çalışmada kullanılan jadeit örneği ve kristal yapısı.

Şekil 5.1 de kristal yapısı verilen jadeit inosilikat alt grubuna ait bir silikattır (Morimoto ve diğ. 1998). Kimyasal formülü $[\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)]$ dir. Kimyasal bileşimi sodyum, alüminyum ve silikon olup, “Sodyumca zengin alüminyum piroksen” olarak da tanımlanabilir (Url-2). Genellikle saf halde bulunmazlar. Saf halde dünya üzerinde sadece birkaç yerde bulunurlar. Saf olan jadeit renksiz ya da saydamken genel olarak jadeit allokromatik bir mineraldir. Jadeitte bulunan diğer mineraller sodik amfibol (çeşitli bileşikleriyle), albit, analsim, tremolit, rutil, klinoklor, banalsit ve kromittir (Harlow, 1987; Htein ve Naing, 1994; Htein ve Naing, 1995; Chhibber, 1934).

İnce taneli, lifli çoğunlukla birbiri içine doğru büyümüş ve kenetlenmiş kristallerden oluşurlar (Ou Yang, 1993). Çok sert olmasa da her bir kristal birbiri içine doğru büyüdüğünden bilinen en dayanıklı mineral türlerindedir (Hall, 1994). Türkiye’de jadeit kaynağı olarak Balıkesir’in doğusundaki Tavşanlı bölgesi gösterilebilir (Okay, 1980). Yine doğal kaynağından çıkarılan sekiz jadeit örneğiyle yapılmış bir çalışmada K-feldspat içeriğine rastlanmıştır. Jadeit te saptanan diğer elemanlar ise ejirin, lavsonit, albit, serisit ve kuvars olarak belirtilmiştir. Ayrıca örneklerin bazılarında monzanit, piemontit ve manyetit izlerine de rastlanmıştır. Yine bu çalışmada jadeit te karışık renklenme olması durumunda renk kökenlerinin iz elementleriyle ilişkili olabileceği belirtilmiştir (Okay, 1997).

Kimyasal Özellikleri	
Formül	[NaAl(Si ₂ O ₆)]
Element	Na,Al,Si,O
Fiziksel Özellikleri	
Parlaklık	Camsı (yağsı).
Dilinim	{110} İyi
Renk	Soluk mor, yeşil tonları, beyazın çeşitli tonları, soluk mavi,
Sertlik	6.5-7
Şeffaflık	Opak ya da yarı saydam
Özgül ağırlık	3,25-3,35
Kristal Yapısı	
Kristal sistemi	Monoklinik ; 2/m
Örgü parametreleri	a=9.418, b = 8.562, c = 5.219, Z = 4; beta = 107.56°
Eksenel Oran	a:b:c =1.0999:1:0.6095
Birim hücre hacmi	V = 401.23 Å ³
Optik Özellikleri	
Türü	Çift eksenli (+)
Pleokroizma:	Mor tonları-eflatun
Çift kırılım	δ =0.0130-0.0200

Bu çalışmada kullanılan jadeit örneği Kütahya-Tavşanlı bölgesinden çıkarılmıştır. Lüminesans ve optik soğurma ölçümlerinden kullanılmak üzere örnek 5x5x2 mm boyutlarında kesilip parlatılmıştır.

Türkiye'deki doğal kaynaklarından temin edilen jadeit örneğinin öncelikle kimyasal bileşimi tespit edilmiştir. Oksit içerikler XRF metoduyla, iz elementi içerikleri ICP-AES metoduyla (ALS Chemex lab, Kanada) kimyasal olarak analiz edilmiştir.

CL ölçümleri için uzaysal ayırmalı CL ve zaman ayırmalı CL olmak üzere iki farklı sistem kullanılmıştır. Jadeit örneği öncelikle ESEM (çevresel taramalı elektron mikroskobu) XL30 ile incelenmiştir. Bu cihaz düşük vakumda çalışırken yüksek

çözünürlükte yalıtkan örneklerin kimyasal analizi için kullanılır. Hızlandırıcı voltaj aralığı 200 V-30 kV olup akım 2 μ A e kadar sürekli olarak ayarlanabilmektedir. ESEM dört dedektöre sahiptir: LFD (Geniş alan dedektörü), yüksek vakum ikincil elektron dedektörü (SED), IR-CCD kamera, bir katihal dedektörü ve gazlı analitik dedektör (GAD). Ayrıca bu mikroskop monokromatik-pankromatik grafikleri ve CL spektrumunu kaydetmek için bir MONOCL3 Gatan probuna ve kimyasal enerji dağıtım spektroskopisi (EDS) probuna sahiptir. Fotoçoğaltıcı tüp (PMT), 185 nm-850 nm spektral aralığını kapsar. Spektrumun mavi bölgesine daha duyarlıdır. CL ölçümlerinde uyarma 25 kV luk elektron demetiyle sağlanmaktadır. Buradaki ESEM-EDS ve uzaysal ayırmalı CL ölçümleri, J.Garcia Guinea tarafından İspanya “Museo Nacional Ciencias Naturales” de alınmıştır.

İkinci olarak zaman ayırmalı CL ölçümleri için Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan CL sistemi kullanılmıştır. Sistem Bölüm 4.1 de detaylı olarak verilmiştir. Uyarma işlemi, 1 nA demet akımlı, 24 keV enerjili elektronlarla gerçekleştirilmiş olup, farklı modülasyon frekansları için CL spektrumları 40 K ve 293 K sıcaklıklarında, 300-800 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır.

RL ölçümleri, St.Andrews üniversitesinde bulunan ve bölüm 4.2 de ayrıntılı olarak tanıtılmış olan lüminesans sistemiyle alınmıştır. Alınan RTL spektrumunun dalgaboyu aralığı 400-800 nm, sıcaklık aralığı 20-280 K dir. Mineral, sıcaklığı değiştirilirken, aynı zamanda 10 Gy.dak⁻¹ doz oranında X-ışınına maruz bırakılmıştır.

Son olarak mor jadeit minerali ile İspanya “Museo Nacional Ciencias Naturales” de alınan 100-1050 cm⁻¹aralığındaki Raman Spektrumu kaydedilmiştir. Raman spektroskopisi bozucu olmayan bir teknik olup malzemeye hasar vermez. İncelenecek olan örneğin karakteristik frekansını tespit etmek suretiyle malzemenin yapısı hakkında bilgi verir. Numunenin saydamlığı ve boyutu ile ilgili herhangi bir sınırlama yoktur ve bu çalışmada kullanılan jadeit örneklerinin tanımlanmasında son derece etkili bir yöntemdir. Saçılımlı konfokal mikroraman spektrofotometresi ile ölçümler karanlık ortamda ve oda sıcaklığında alınmıştır. Ölçüm sırasında kalibrasyon için standart silikon örnekler kullanılmıştır. Küçük boyutta demetler kullanıldığı için mikro alanda örneğin faz ve yapı karakteristiklerini incelemek mümkündür. Yapılan literatür incelemesine göre, jadeitin Raman spektrumu ile ilgili

çalışmalara rastlanmakla birlikte, Türkiye'den çıkartılan jadeit rneği ile ilgili Raman alışması bulunamamıştır (Url-7).

5.2 Ametist ve Dumanlı Kuvars

Kuvars, silis grubu bir mineral olup oldukça saf silisyum dioksit (SiO_2) kristallerinin genel adıdır. Doğada kristal ya da amorf halde bulunabilirler ve yer kabuğunun en yaygın minerallerindendir. İçerdikleri safsızlık elementinin cins ve miktarına göre saydam, yarı saydam ya da değişik renklerde kuvars türleri mevcuttur. Kristallerinin büyüklüğü bakımından iri kristalli olanlar; Morion, Dumanlı kuvars, Ametist, Neceftaşı, kriptokristalin olanlar; Akik, Kalsedon, akmaktaşıdır. En büyük rezervler Brezilya'dadır. Kuvars kristalleri optik sanayisi ve elektronik sanayisinde frekans kontrol osilatrlerinde ve frekans filtrelerinde, cam endüstrisinde ve süs taşı olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal zellikleri	
Formül	SiO_2
Element	Si, O
Genel safsızlıklar	Fe, Ti, Mn, Al,...
Fiziksel zellikleri	
Parlaklık	Camsı (yağsı)
Geçirgenlik	Geçirgen
Renk	Renksiz, Mor, Pembe, Siyah, Sarı, Kahverengi, Yeşil, Turuncu,...
Sertlik	7
Özgül ağırlık	2,65
Kristal Yapısı	
Kristal sistemi	Hegzagonal
Örgü parametreleri	$a = 4.9133\text{Å}$, $c = 5.4053\text{Å}$
Oran	$a:c = 1 : 1.1$
Birim hücre hacmi	$V=113.00 \text{Å}^3$
Optik zellikleri	
Türü	Tek eksenli (+)
RI değerleri	$n_o = 1.543 - 1.545$ $n_e = 1.552 - 1.554$
Çift kırılım	$\delta = 0.009$

a) Ametist



Şekil 5.2 Balıkesir-Dursunbey bölgesinden çıkarılan doğal ametist örneği.

Mor renkli makrokristalin bir kuvars çeşididir. Kimyasal formülü SiO_2 (silisyum dioksit) dir. Doğal ametist kuvarstaki renk merkezi konsantrasyonu, demir, manganez ve antimon elementlerinin konsantrasyonları ile ilişkili olup ayrıca renk merkezi oluşumunda doğal radyasyonun da katkısı vardır. Bu kimyasal maddelerden her biri doğal ametistin mor renginin şiddetinebelirli ölçüde katkıda bulunurlar (Birsoy, 1987)

Ametist örnekleri ısıtıldıklarında (400-500 °C arasında) renkleri genellikle kahverengimsi-sarı veya granat kırmızısına değişir. Hatta belli bir sıcaklık değerinden sonra renklerini kaybederek aytaşına benzer bir görünüm sergilerler (Gürbüz, 2007)

Kanada, Brezilya, Uruguay, Afrika, Amerika Birleşik Devletleri ametistin çıkarıldığı başlıca yerler arasındadır. Türkiye’de ise Balıkesir-Dursunbey (Şekil 5.2), Erzincan ve Ordu’da ametist yatakları mevcuttur (Url-3; Url-4; Gürbüz, 2007).

b) Dumanlı Kuvars

Kahverengi bir mikrokristalin kuvars çeşididir. Koyu dumanlı renkli ve yarı saydamdır. Çok koyu kahverengi-opak siyah aralığındaki renk tonlarında olan türüne morion adı verilir (Url-3).

Dumanlı kuvars için yapılan önceki kimyasal analiz sonuçlarından genel olarak Fe, Al, Sb, Mn ve Ti elementleri içerdiği bilinmektedir. Dumanlı renklenmenin Si^{+4} iyonu yerine geçen Al^{+3} den kaynaklandığı pek çok çalışmada belirtilmekle birlikte Al, Na, Mn ve radyasyona maruz kaldıktan sonra oluşan renk merkezlerinden kaynaklanabileceği vurgulanmaktadır (Birsoy, R., 1983; Birsoy, 1984; Hatipoğlu, 2004).

Dumanlı Kuvars ve morion fazla miktarda Brezilya ve Türkiye'den çıkarılır. Türkiye'deki dumanlı kuvars yatakları Koçarlı-Aydın bölgesinde bulunmaktadır. Şekil 5.3 de bu bölgeden çıkarılmış dumanlı kuvars örneği görülmektedir.

Türkiye'deki doğal kaynaklarından temin edilen ametist (Balıkesir-Dursunbey bölgesinden) (Şekil 5.2) ve dumanlı kuvars (Koçarlı Aydın bölgesinden) (Şekil 5.3) minerallerinin öncelikle kimyasal bileşimleri tespit edilmiştir. Burada oksit içerikler XRF metoduyla, iz elementi içerikleri ise ICP-AES metoduyla (ALS Chemex Lab Kanada) belirlenmiştir.



Şekil 5.3 Aydın-Koçarlı bölgesinden çıkarılan doğal dumanlı kuvars örneği.



Şekil 5.4 Türkiye’deki doğal kaynaklarından çıkarılan çok sayıda ametist örneği **(a)** Doymun ve soluk mor renkli ametist örnekleri **(b)** Solgun mor renkli ametist **(c)** Doymun mor renkli ametist örneği **(d)** Örneklerin toplandığı ametist örneğini gösteren Türkiye haritası.



Şekil 5.5 Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkarılan çok sayıda dumanlı kuvars örneği **(a)** Koyu dumanlı renkli morion kuvars örnekleri **(b)** Solgun renkli dumanlı kuvars örnekleri **(c)** Dumanlı kuvars örneği **(d)** Örneklerin toplandığı dumanlı kuvars örneğini gösteren Türkiye haritası.

İncelenen ametist örneklerinin oluşumları sırasında yaklaşık 18-23 milyon yıl öncesinden, dumanlı kuvars örneklerinin ise 20-30 milyon yıl öncesinden doğal radyasyona maruz kaldıkları söylenebilir.

Kimyasal bileşimlerinin belirlenmesinin ardından, öncelikle hiçbir ilave radyasyona maruz bırakılmadan yani doğal halde, sonra da gama, nötron ve beta radyasyonuna maruz bırakılan örneklerin optik soğurma spektrumları incelenmiştir. Bu spektrumlar 200-800 nm aralığında, Varian DMS 90 UV/VIS ve Sosco model 7800 UV/VIS spektrofotometreler kullanılarak elde edilmiştir. Gama uyarımı için, Gammacell-220 cihazı ve Co^{60} kaynağı kullanılmıştır. Radyasyon dozu $I=0.08$ Mrad, 12.400 Curies, ışınlama süreleri ise 24 saat ve 43 saattir.

Nötron uyarımı için, Siemens Neutron cihazı kullanılmıştır. Örnekler, 3 MeV-nötronlarla, $15,15 \times 10^7$ n/cm² ve $20,42 \times 10^7$ n/cm² olmak üzere iki farklı nötron akısında, 2 saat 20 dakika ve 2 saat 50 dakikalık sürelerde ışınlanmışlardır. Beta uyarımı için, Siemens Betatron-500A cihazı kullanılmıştır. Örnekler, her biri 800 puls (2.000 rad) ve 1600 puls (4.000 rad) olmak üzere iki farklı doz, 7 MeV-elektronlarla, 10 ar dakika boyunca ışınlanmışlardır.

Hem oluşumları sırasında doğal olarak hem de sonradan farklı radyasyon türlerine maruz kalan ametist ve dumanlı kuvars kristallerinde, radyasyonun hangi safsızlık elementlerinde daha etkili olduğunu belirleyebilmek için, ultraviyole-görünür-yakın kızılötesi bölgelerini (200-1000 nm aralığı) kapsayan RL spektrumları elde edilmiştir. Bu ölçümler için Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan RL sistemi kullanılmıştır (Bölüm 4.3 de bu cihaz ayrıntılı olarak açıklanmıştır).

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Jadeit

Tablo 6.1 de Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkartılan mor jadeit minerali üzerinde gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, yapılan analiz sonucunda jadeit içerisinde % olarak 13 bileşik ve 29 tane elementin % veya ppm mertebesinde miktarları verilmiştir. Yapılan ölçümlerde hata oranı % olarak 0,01, ppm mertebesinde ise 1 ppm den daha azdır. Bu sonuçlara göre, jadeitin başlıca bileşeni %63,54 oranında SiO₂ ve ikinci olarak % 20,17 oranında Al₂O₃ tür. Ayrıca Fe₂O₃ (%1,78), CaO (%2,70) ve Na₂O (%6,71) da dikkat çekici oranda fazladır. Bunlar dışında Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti ve Tl elementlerine rastlanmıştır.

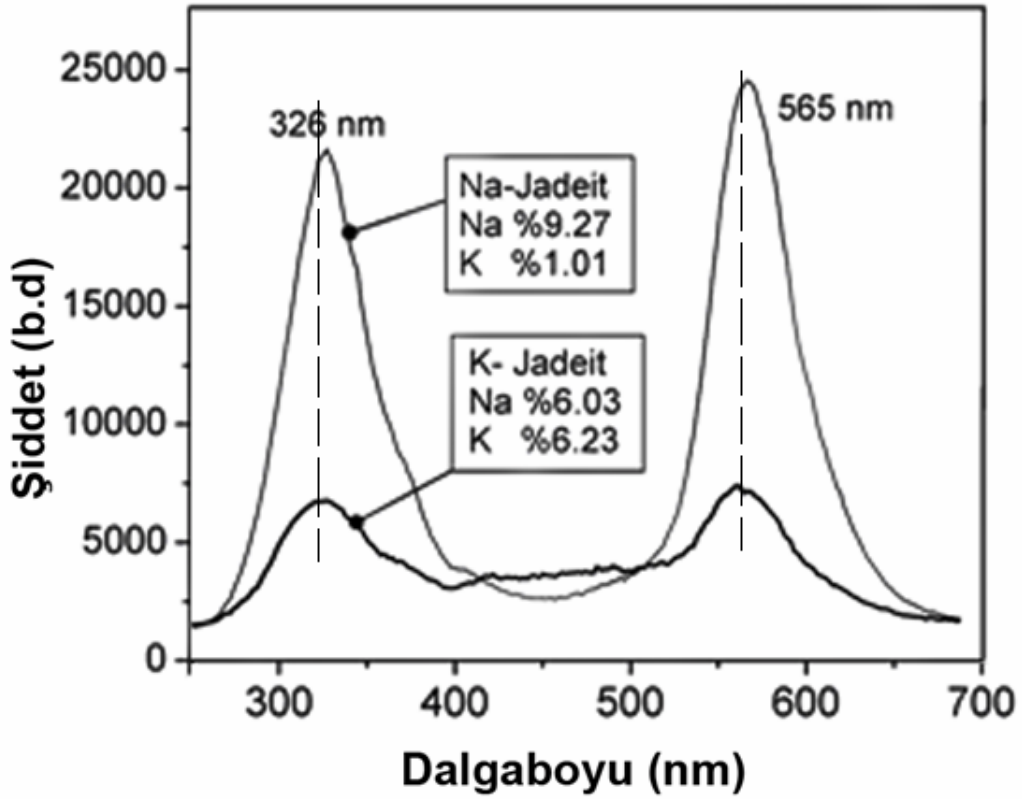
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	BaO	LOI	Toplam
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
63,54	20,17	1,78	2,70	0,35	6,71	1,74	<0,01	<0,01	0,22	0,048	0,03	<0,01	257	99,86
Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	K	La
ppm	%	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm
<0,5	8,52	10	80	4,7	<2	1,68	<0,5	1	19	23	1,14	40	134	80
Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sc	Sr	Th	Ti	Tl	
%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	
0,18	1540	<1	4,55	49	200	15	<0,01	<5	1	227	20	<0,01	<10	

Tablo 6.1 Jadeitin temel bileşenleri ve iz elementi analizi.

Jadeit örneklerinin kimyasal analizi yapıldıktan sonra CL ölçümleri alınmaya geçilmiştir. Bilindiği üzere CL ölçümleri malzemenin yüzeyi hakkında bilgi vermektedir. Bu yüzden minerallerin CL ölçümleri oldukça önem taşımaktadır. Aşağıda jadeite ait CL ölçümleri verilmektedir.

6.1.1 Uzaysal Ayrımlı Katodoluminesans

Mor jade görünür bölgede mavi, yeşil ve kırmızı dalgaboylarında CL gösterirken aynı zamanda kaya oluşumları sırasında kristallenme zincirini kanıtlayan güçlü bölgenmeler sergiler. Önceki çalışmalara bakıldığında bu malzemenin lüminesansında etkili kimyasal bileşenlerin incelenmediği görülmektedir. Ancak literatürde, bazı piroksen ve feldspatlar için CL aktivatörlerinin Mn^{+2} , Ti^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Pb^{+2} , Eu^{+3} , Al^{+3} ve bazı REE içeren iz elementleri olduğu ileri sürülmüştür (Götze ve diğ. 1996; Götze ve diğ. 2000). Burada CL kantitatif analiz açısından önem taşımaktadır. Na-Jadeit ve K-Jadeitin (potasyumu sodyumundan fazla) CL spektrumuna etkisini belirlemek için her iki mineralde EDS ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.1 de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Aynı jadeit numuneleri için farklı fazlarda alınmış Na-Jadeit, K-Jadeit ait CL spektrumunun karşılaştırılması.

Çalışmada EDS ve CL sistemi ile bir arada ölçüm yapabilme avantajı kullanılmıştır. Bilindiği üzere minerallerin içerisinde tablo 6.1 de gösterildiği gibi

çok sayıda element mevcuttur. Bunlar geçiş ve nadir toprak elementleridir. Malzeme üzerine gelen demetin çapı 2 mm den daha az olduğu için ölçü alırken tüm yüzey taranmış ve Na ve K- jadeit olarak iki farklı bölge tespit edilmiştir. Sözü edilen Na-Jadeit ve K-Jadeite ait 326 nm (UV) ve 565 nm (yeşil) spektral bandlarının CL spektrumları karşılaştırılmıştır. Spektrumdan CL şiddeti ve pik dalgaboyunun Na ve K konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl bir değişim sergilediği açıkça görülmektedir. 326 nm ve 565 nm de gözlenen pikler Na miktarının artması ve bu artarken K miktarının hissedilebilir oranda azalmasıyla (yaklaşık %85) daha uzun dalgaboylarına doğru kaymıştır. Bununla birlikte, Na-Jadeit için pik şiddeti K-Jadeitinden çok daha büyük olduğu Şekil 6.1 den açıkça görülmektedir. Literatürdeki Na ve K bakımından zengin feldspat çalışmalarından yola çıkılarak ~680-750 nm (1,82-1,65 eV) aralığındaki dalgaboylarında gözlenen farklı kaymaların feldspat bileşimindeki değişimden kaynaklandığı ileri sürülebilir. Feldspattaki kırmızı lüminesans emisyonunun feldspatın hem yapısal durumundan hem de üç değerli demir iyonlarının işgal ettiği merkezlerden etkilenmesi bu etkiyi açıklamaktadır (Krbetschek ve diğ. 2002). Bu durumda pik kaymasının daha başka faktörlerden de etkilenebileceği düşünülebilir. Daha fazla potasyum iyonunun katılması hücre boyutlarında lineer olmayan değişimlere neden olurken öte yandan Fe-O bağ uzunluğu da değişir.

Jadeit örneği, diğer silikatlarla (sodyum, potasyum, alüminyum silikat) benzer bileşikler oluşturur ki bu bileşiklerde yine 326 nm ve 565 nm de emisyon bandları gösteren benzer lüminesans spektrumuna sahiptirler. Silika, feldspat grubu tectosilikat minerallerle yakın zamanda yapılmış çalışmalara göre, 3-boyutlu silikon-oksijen örgü yapısı gerilim altında kaldığında 340 nm de bir emisyon piki gözlenir (Garcia-Guinea ve diğ. 2007). Önceki çalışmalarda gerilim altındaki bir çok silika numunesiyle (silica pembe kuvars, silica moganit, K- feldspar gibi) düşük sıcaklıklarda yapılmış lüminesans analizlerinde 345 nm deki emisyonunda büyüme gözlenmiştir. Bunun en önemli sebebinin Si-O bağları ve gerilim altındaki örgü olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada 326 nm de gözlenen lüminesans emisyonunun da silikon-oksijen geriliminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu gibi Si-O bağına sahip gerilim altındaki yapılar, bağlanmamış bazı oksijen ya da silikona ait boşluk merkezlerine ya da bazı Si-O bağlanma kusurlarına sahiptir ki bunun da UV emisyonuna neden olur.

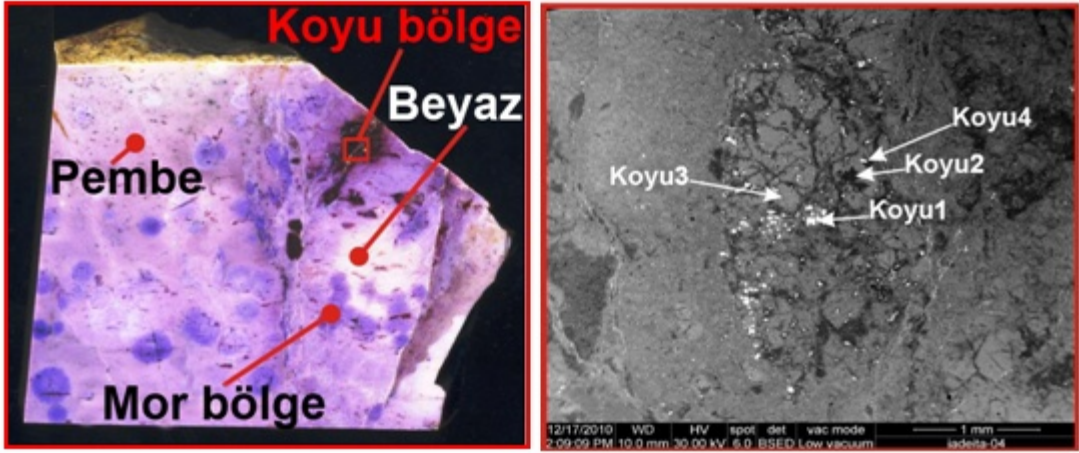
Jadeit numunesine ait mor rengin Mn^{+2} ve Fe^{+2} safsızlık iyonlarıyla ilişkili olduğu ve bu iyonlarda 565 nm deki güçlü emisyonu katkı sağladığı ileri sürülebilir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Garcia-Guinea ve diğ. (2008) tarafından charoite örneği üzerinde yapılan ölçüm sonuçlarıyla uyum içerisindedir. Söz konusu bu çalışmada, 585 nm de şiddetli bir lüminesans piki gözlenmiş olup bu pik Mn^{2+} deki $^4T_{1,2} (G) \rightarrow ^6A_7(S)$ geçişi ile ilişkilendirilmiştir. Ölçümün hem oda sıcaklığı hem de düşük sıcaklıkta tekrarlanması sırasında şiddette farklılık gözlenmiştir. Bu farklılığın sebebi olarak Mn-O bandlarının uzunluğu gösterilmiştir. Yine 560 nm de yeşil emisyon sergileyen farklı bir feldspat çalışmasında (Correcher ve Garcia-Guinea, 2001) elde edilen sonuçlara benzer olarak bu çalışmada da 565 nm de gözlenen emisyon piki de Mn^{+2} iyonlarının varlığıyla ilişkilendirilebilir. Önemli bir aktivatör olan Mn^{+2} nin yapıya eklenen miktarındaki değişim, 565 nm deki yeşil emisyon bandının şiddetini değiştirir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre de (Tablo 6.1) bu iyonun miktarının oldukça fazla (1540 ppm) olduğu görülmektedir. Bu da bu çalışmada ileri sürülen öneriyi destekler niteliktedir.

	Koyu1	Koyu2	Koyu3	Koyu4	Pembe	Beyaz	Mor
CO ₂	31.10	26.36	60.24	39.26	46.32	48.38	54.03
Al ₂ O ₃	13.62	10.19	7.42	3.52	11.61	10.64	8.70
SiO ₂	44.78	30.01	28.79	32.88	33.37	32.78	31.11
P ₂ O ₅		7.13		0.86			
K ₂ O	10.50	4.70	0.45		3.14	5.29	0.84
La ₂ O ₃		13.92					
Pr ₂ O ₃		1.83					
Nd ₂ O ₃		5.86					
Na ₂ O			2.73	5.69	3.83	2.29	4.50
MnO			0.16	1.14	0.18		
Fe ₂ O ₃			0.20	15.83	1.04	0.62	0.82
CaO				0.83	0.14		
MgO					0.36		

Tablo 6.2. Farklı fazdaki jadeit örneklerine ait EDS ile belirlenmiş temel bileşikler ve miktarları.

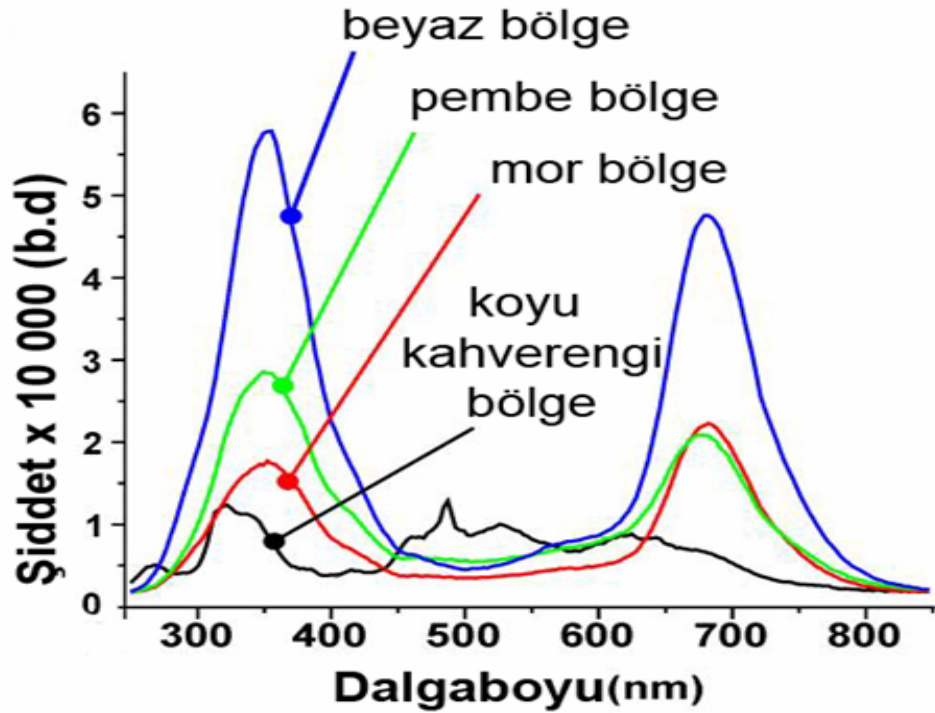
Tablo 6.2 de aynı jadeit örneği üzerinde seçilen yedi farklı bölge için EDS ile belirlenmiş bileşik gösterilmiştir. Aynı örnek üzerindeki bu farklı bölgeler Na ve K

konsantrasyonu bakımından farklılık göstermektedir. Ayrıca "Koyu2" ile belirtilen jadeit bölgesi dışında REE saptanmamıştır. "Koyu2" bölgesindeki REE miktarları %13,92 La₂O₃, %1,83 Pr₂O₃ ve %5,86 Nd₂O₃ olarak tespit edilmiştir.



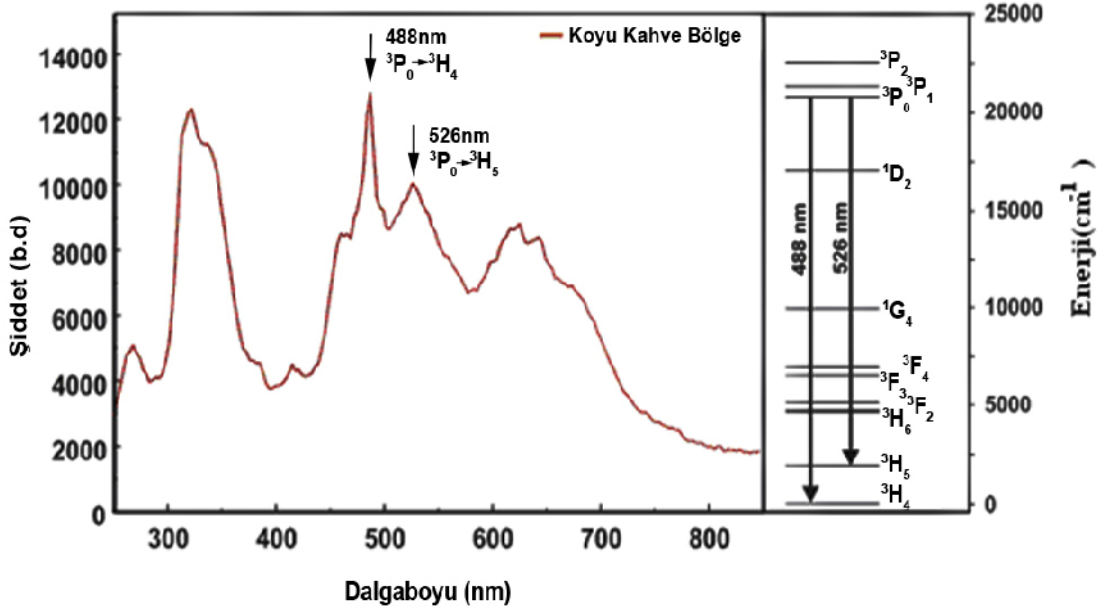
Şekil 6.2 Jadeitin CL spektrumu kaydetmek için seçilen dört farklı bölgesine ait ESEM görüntüsü.

Şekil 6.2 de jadeit örneğine ait ESEM görüntüsü verilmiştir. CL ölçümlerinin alınmaso sırasında kullanılan bu bölgeler farklı renk ve içeriğe sahiptir.



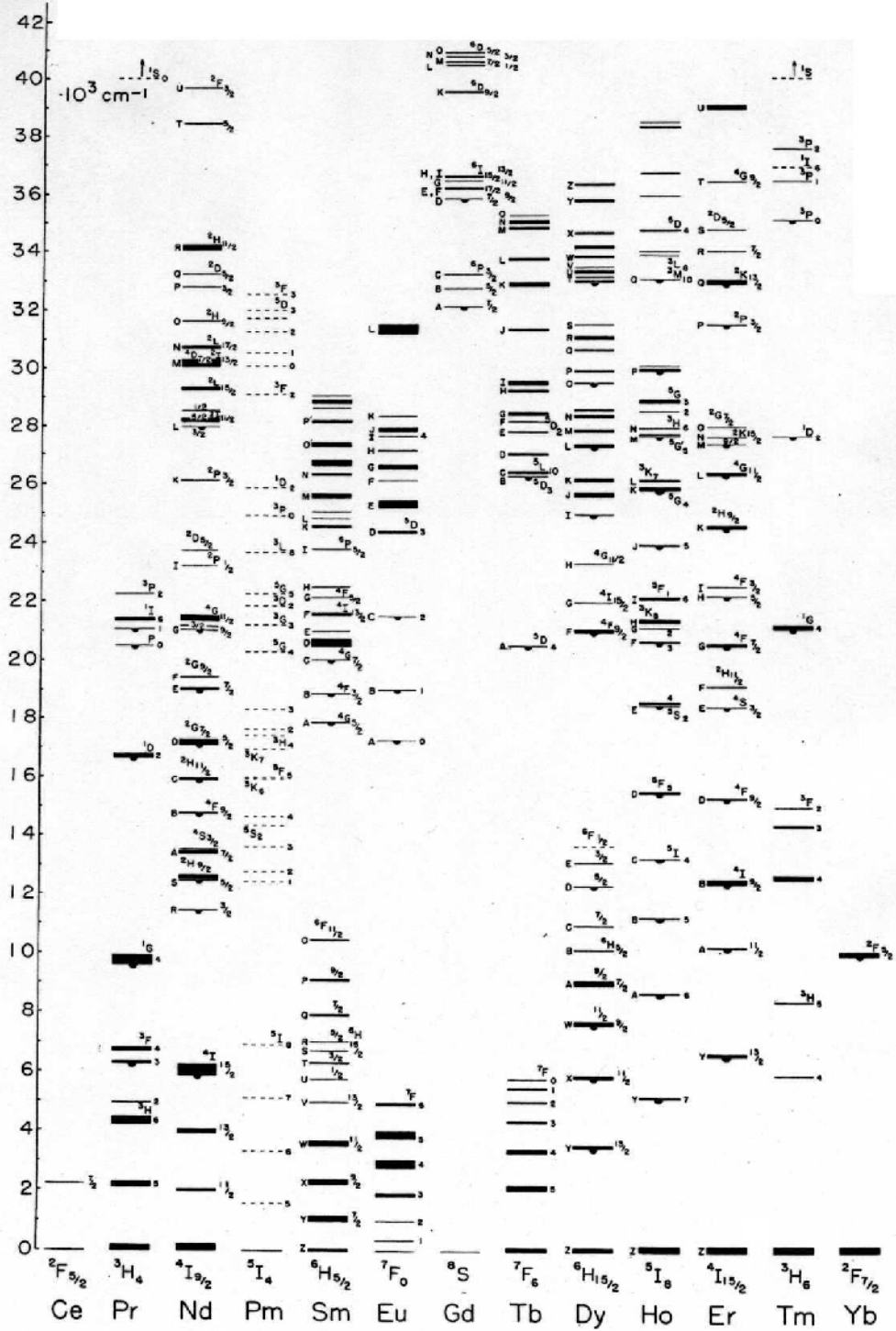
Şekil 6.3 Jadeite ait 4 farklı bölge için ESEM e bağlı olarak alınmış CL spektrumları.

Şekil 6.3 te jadeit üzerinde seçilmiş dört farklı bölgeden alınan CL spektrumları gösterilmiştir. İlk bakışta beyaz, pembe ve mor bölgeler için elde edilen veriler şiddetleri bakımından farklılık göstermelerinin dışında aynı band yapısına sahiptirler. Buna karşın koyu kahverengi bölgenin CL spektrumunda belirgin bir farklılık olduğu açıkça görülmektedir. Bu farklı bölge Şekil 6.4 te enerji seviye geçişleri ile birlikte daha ayrıntılı olarak ele alınmıştır.



Şekil 6.4 EDS sonuçlarına göre % 1,83 Pr₂O₃ içeren Jadeite ait CL spektrumu.

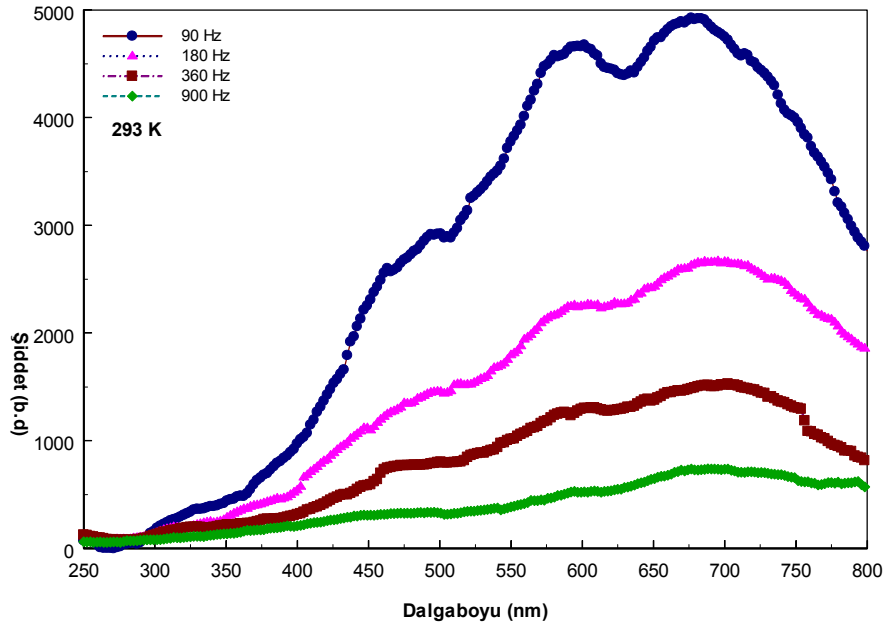
Yukarıda da bahsedildiği gibi “Koyu2” bölgeinde % 1,83 gibi yüksek oranda Pr₂O₃ mevcutken diğer morfolojilerde bu bileşiğe rastlanmamıştır. “Koyu2” bölgesindeki bu Pr₂O₃ varlığı CL spektrumunda etkisini göstermektedir. Şekil 6.4 teki CL spektrumuna bakıldığında, ³P₀ seviyesinden kaynaklanan keskin çizgili emisyon pikleri göze çarpmaktadır. 488 nm ve 526 nm deki emisyonların Pr⁺³ ün ³P₀ → ³H₄ ve ³P₀ → ³H₅ geçişlerine uygun olduğu söylenebilir. Şekil 6.4 te verilen Pr⁺³ e ait geçişler Dieke diyagramından (Şekil 6.5) belirlenmiştir. Dieke diyagramı tüm tüm nadir toprak elementlerine ait geçişlerin gösterildiği bir diyagramdır. Benzer şekilde, geçiş metal iyonlarına ait enerji seviyeleri arasındaki geçişler Tanebe-Sugano diyagramlarında verilmektedir (Bartalo, 2010).



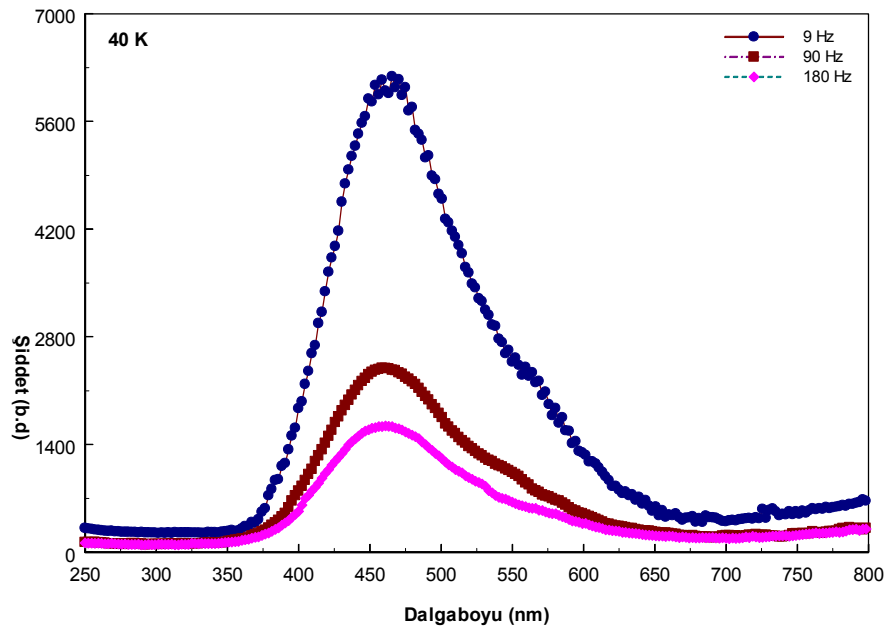
Şekil 6.5 Dieke Diyagramı (Url-8).

6.1.2 Zaman Ayırmalı Katodoluminesans

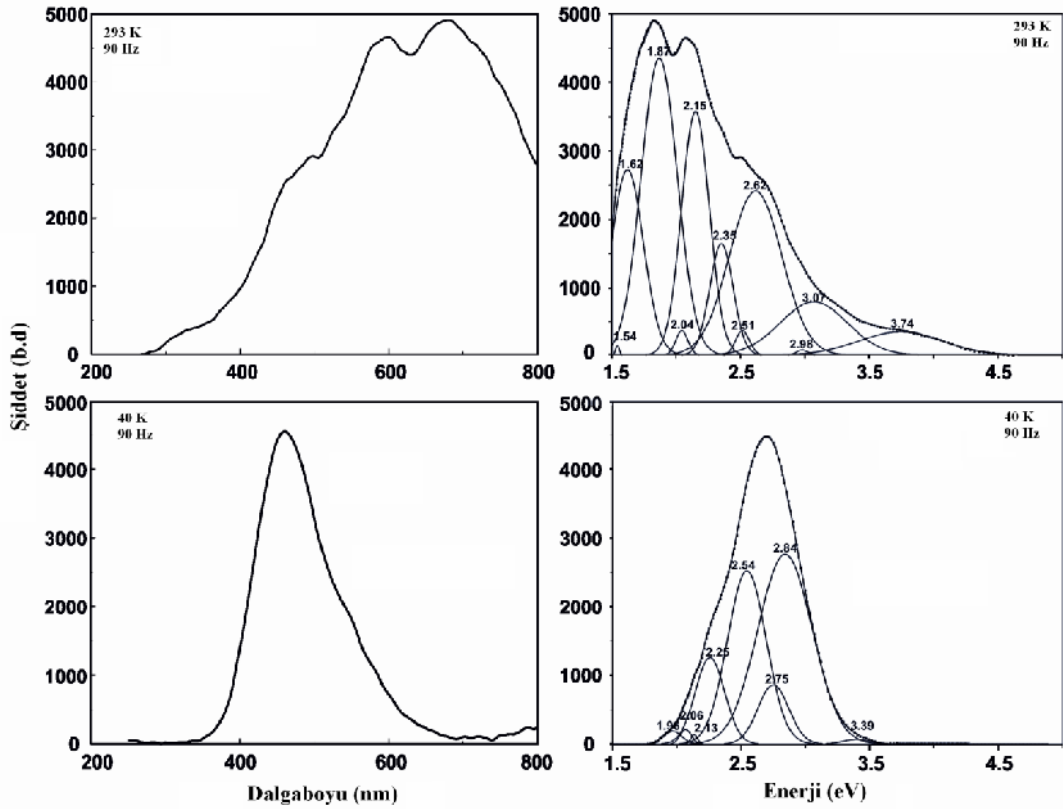
Şekil 6.6 ve 6.7 te, 40 K ve 293 K sıcaklık değerleri için, jadeitin zaman-ayırımı CL emisyon spektrumları verilmiştir. Burada farklı modülasyon frekansları kullanılarak, CL bandlarındaki relatif şiddet değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Buna göre uyarma modülasyon frekansı arttıkça tüm piklerin şiddetinin keskin şekilde azaldığı görülmektedir. Çok düşük modülasyon frekanslarında gözlenen bu değişimler çok uzun yaşam süresine sahip olayların meydana geldiğini gösterir. Çeşitli band ve çizgi emisyon özellikleri benzer olmakla birlikte farklı yaşam sürelerine sahiptirler. Gözlenen sinyallerin şiddetini azaltmamak için düşük modülasyon frekansları kullanılır (Kibar ve diğ. 2009). Şekil 6.6 dan da görüldüğü gibi, emisyon yaklaşık 330 nm de başlayıp 721 nm ye kadar uzanır. Oda sıcaklığında elde edilen bu verilerden 330, 463, 495, 580, 680 nm de farklı bazı bandların oluştuğu görülmektedir. Jadeit için oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda CL ölçümlerinde büyük farklılıklar gözlenirken emisyon çizgilerinde spektral kaymalar saptanmıştır. 463 nm de gözlenen geniş bandın şiddeti, sıcaklık azaltıldığında önemli bir değişim sergilemezken, 293 K de baskın olan 580 nm pikinin şiddeti sıcaklık 40 K e düşürüldüğünde yaklaşık 2,5 kat azalmaktadır. Yapılan literatür taramasının ışığı altında jadeite ait mavi bandın, bir ya da fazla sayıda kusur merkezinden kaynaklandığı söylenebilir. (Ponahlo 1999). Piroksen ve feldspat içeren başka silikat mineralleriyle yapılmış çalışmalardan 561-579 nm arasında gözlenen (yeşil) pikin ise Mn^{+2} iyonlarının etkisiyle oluştuğu bilinmektedir. Elektromanyetik spektrumun yeşil dalgaboyu aralığında gözlenen lüminesans oluşumunda Mn^{+2} iyonlarının ana aktivatör olduğu genel görüşüne rağmen, bu geniş pikin yan yana dizilmiş daha küçük pik serilerinden oluştuğu da düşünülmektedir. Jadeit için belirlenen pik genişliğinin, Mn^{+2} , Cr^{+3} ve Fe^{+3} gibi pek çok temel yeşil CL aktivatörü için belirlenen dalgaboyu genişliğinden daha büyük olması, bu pikin altında başka piklerin de olduğu görüşünü beraberinde getirmektedir. Yaklaşık 680 nm deki geniş kırmızı pikin şiddeti ise Al^{+3} , Ti^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının varlığıyla yakından ilişkilidir (Dopfel, 2006). Ancak 680 nm de gözlenen geniş pikin altında pek çok pik gizlenmiştir. Bu nedenle sadece orijinal dalgaboyu sinyallerini incelemek yerine enerji verilerinin ele alınması daha yararlı olacaktır.



Şekil 6.6 Jadeitin oda sıcaklığında farklı frekanslarda alınan AC CL spektrumu.



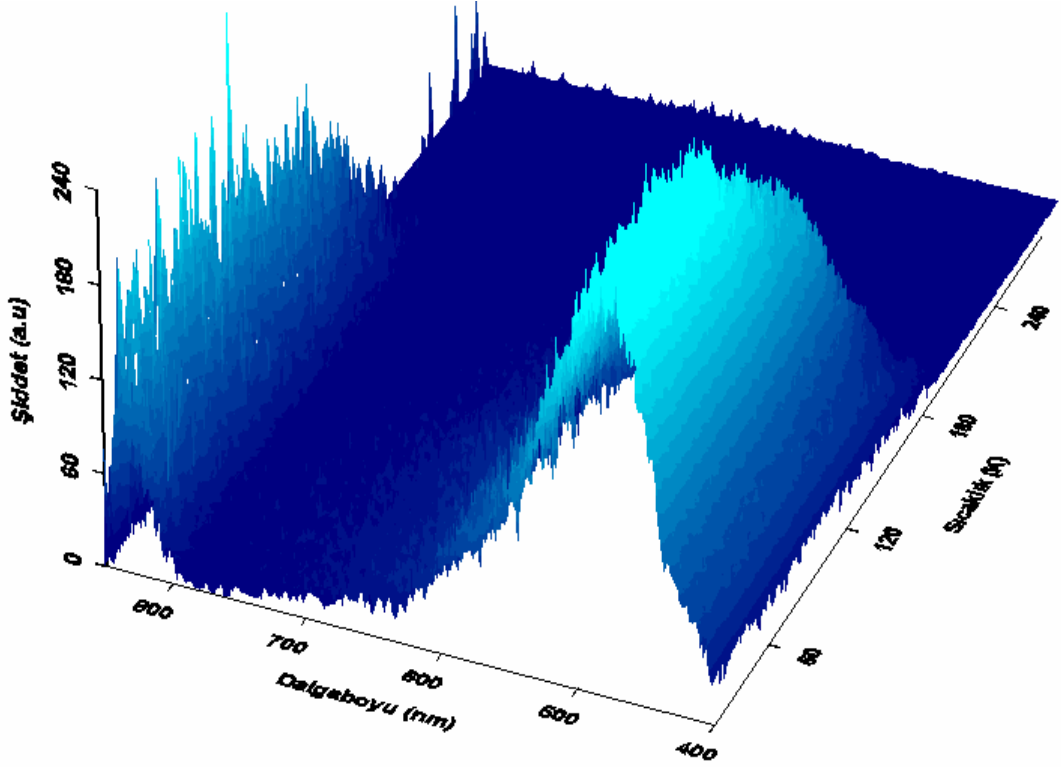
Şekil 6.7 Jadeitin 40 K ve farklı frekanslarda kaydedilen CL spektrumu.



Şekil 6.8 Jadeit için 90 Hz frekansta, 293 K ve 40 K sıcaklıkları için kaydedilen CL spektrumu.

Şekil 6.6 ve 6.7 de verilen CL spektrumu geniş emisyon bandı verdiği için dolayı büyük bir olasılıkla numunedeki bulunan safsızlık elementlerinden kaynaklanabilecek olan başka piklerde içinde barındırabilir. Çalışmada kullanılan PM tümünün kuantum verimliliği her dalgaboyuna göre farklılık gösterdiğinden dolayı yapılan çalışmada ham spektrum almak yerine bir düzeltme faktörü uygulanmış ve spektrum buna göre yeniden çizilmiştir. Uzun dalgaboylarında gözlenen yayınlama bandlarının altında gizlenen bandları daha iyi bir şekilde görebilmek için şiddet-dalgaboyu arasında çizilen grafiği fit etmek yerine bu grafiği önce enerjiye dönüştürüp ondan sonra fit etmenin çok daha anlamlı olacağı kaçınılmazdır. Bu işlemin yapılabilmesi için dalgaboyu yerine enerji verilerine kullanılırken, aynı zamanda şiddet için spektrometrenin sabit bant genişliğine dayanan $I(\lambda)d\lambda$ sinyalleri $I(E)dE$ enerji verilerine dönüştürülmüştür (Şekil 6.8). Bunun yanısıra tüm elementlere ait seviye geçişlerinin de enerjiye göre verilmiş olması spektrumun enerjiye göre fit edilmesinin daha uygun olacağını gösterir.

Düşük sıcaklık verilerinde spektrumun altında çok sayıda bileşke band olsa da piklerin (yaklaşık 2,60-2,80 eV) mavi/yeşil emisiyona güçlü bir kayma eğilimi vardır.

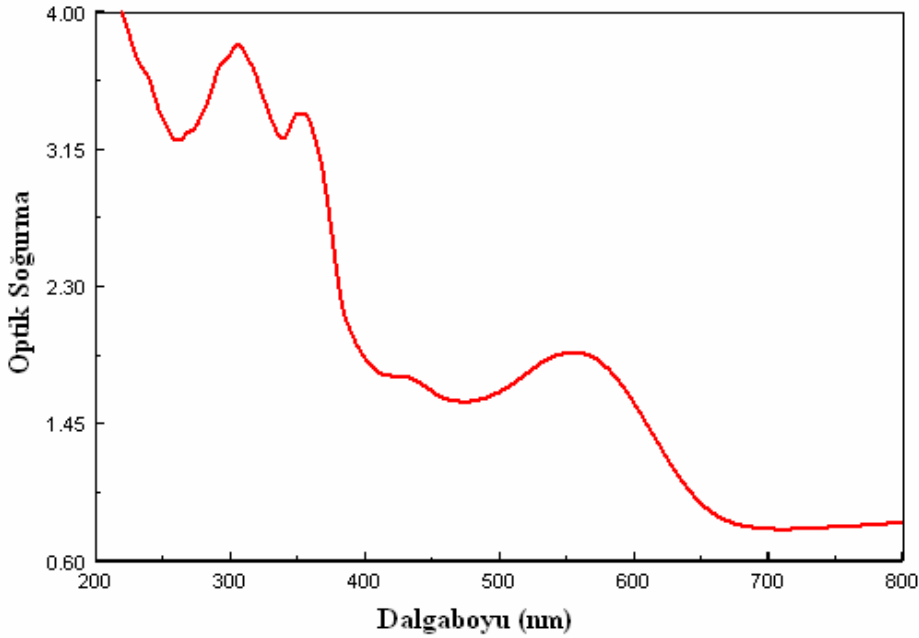


Şekil 6.9 X ışını kaynağıyla 10 Gy.dak⁻¹ doz oranında ışınlanırken aynı zamanda ısıtılan jadeite ait 3-boyutlu RL spektrumu.

Şekil 6.9 da 3-boyutlu radyo-termoluminesans (RTL) spektrumu verilmiştir. Jadeit dakikada 10 Gy lik X-ışınına maruz bırakılarak 400-850 nm dalga boyu aralığında RL spektrumu alınmıştır. Ölçüm sırasında aynı anda örneğin sıcaklığı da 20-280 K arasında değiştirilmiştir. Bu yüzden bu spektrum sadece RL değil radyo-termoluminesans (RTL) spektrumu olarak isimlendirilir. RTL, ilk anda zannedildiği gibi RL ve TL spektrumlarının toplamı değildir. TL ve RTL arasında pik sıcaklığı ve şiddetteki farklılıklar RL sırasında örneğin sürekli olarak X-ışınına maruz bırakılmasıdır. RTL tuzak merkezlerini doldurmasının yanı sıra elektron ve boşluklar da üretir. Oysa TL önceden tuzaklanmış yüklerin yeniden birleşmesini sağlar. Yaklaşık 650 nm ve 820 nm de iki lüminesans bandı mevcuttur. Sıcaklık azaldığında 650 nm civarındaki lüminesans bandı önemli ölçüde değişmekle birlikte, 185 K den

yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durumda konvansiyonel ışınım eğrisi gözlenmez. Bu sonuç ev sahibi örgü ve safsızlık iyonları arasındaki enerji transferiyle yorumlanabilir.

Bilindiği gibi Cr^{+2} iyonları oda sıcaklığında yaklaşık 650 nm de bir çizgi emisyonu sergilemektedir. Bu safsızlık emisyonunun Cr^{+2} iyonunun $^3\text{E} \rightarrow ^5\text{E}$ geçişinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 150 K de başlayan ve düşük sıcaklıklara doğru devam eden yaklaşık 820 nm deki zayıf kızıl ötesi emisyonu ise Cr^{+3} iyonunun $^3\text{E} \rightarrow ^3\text{T}_1$ geçişiyle ilgili olabilir (Vanoy ve diğ., 1988).

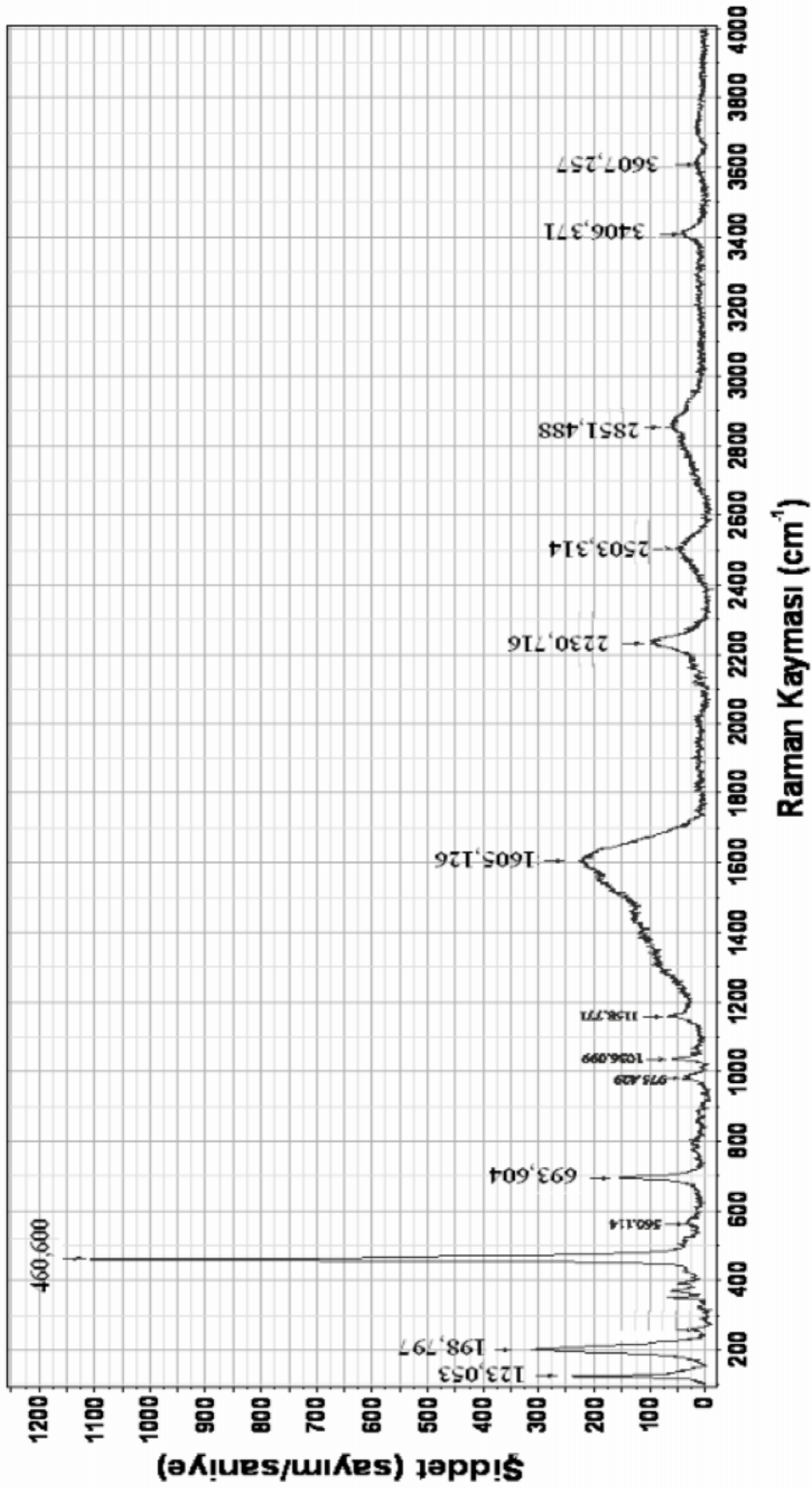


Şekil 6.10 Jadeitin optik soğurma spektrumu.

Doğal jadetin rengi, büyük oranda içerdiği demir miktarına, oksidasyon hallerine ve farklı oksidasyon hallerindeki iyonlar arası etkileşmelere bağlıdır (Rossman, 1974). Şekil 6.10 da mor jadeit örneğine ait optik soğurma spektrumu gösterilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere 292, 306, 352, 432 ve 556 nm de soğurma pikleri mevcuttur. Literatürdeki mor renge sahip Burma jadeitiyle alınmış optik soğurma spektrumunda 369, 381, 431, 437 ve 573 nm de çeşitli soğurma bandları gözlenmiştir. Mor jadeite ait 556 nm de gözlenen bandın Fe^{+2} - Fe^{+3} değerler arası yük transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yine ortopiroksenlerle

yapılmış farklı bir çalışmada 760-800 nm bölgesinde gözlenen soğurma bandı $Fe^{+2}-Fe^{+3}$ arası yük transferiyle ilişkilendirilmektedir. Bir mineralde Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının aynı anda bulunmaları değerler arası yük transferi olasılığını arttırmaktadır. UV bölgeye yakın 436 nm ve 352 nm deki soğurma bandları ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, 4E_g ve ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ geçişleri ile ilgili olabilir. (Rossman, 1974; Burns, 1970).

Şekil 6.11 de 4000 ile 100 cm^{-1} arasında jadeit mineralin Raman spektrumu gösterilmiştir. Şekilde görülen Raman pikleri gerilme titreşimini, bükülme titreşimini, örgü titreşimini ve Si-köprülü O (Si-O-Si) in deformasyon titreşimini ve son olarak da Si-köprüsüz O in (SiO^-) deformasyon titreşimini temsil ederler. Türkiye'den çıkartılan jadeitin Raman spektrumu nefritinki ile büyük bir benzerlik göstermektedir. Nefrit ve Jadeitin her ikisi silikat zincir yapıları içerir. Bununla beraber nefrit amfibol yapıda paralel olarak birleşmiş iki silikat zincir içerir. Her iki malzemenin spektrumuna bakıldığında her ikisi de 700 cm^{-1} civarında simetrik Si-O-Si gerilmesinden kaynaklanan bir band sergilerler. Bununla beraber 1000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} civarında da çeşitli bandlar bulunmaktadır. Nefritin spektrumunda simetrik Si-O-Si gerilim bandı 675 cm^{-1} civarında görünürken jadeitin spektrumunda bu band yaklaşık 700 cm^{-1} civarında görülmektedir. Jadeitin Raman spektrumun en belirgin özelliği 700 cm^{-1} civarında çok güçlü keskin bir band göstermesidir. Diğer karakteristik özellikleri 1036 cm^{-1} civarında çift bir yapı göstermesidir. Bu çalışmada elde edilen Raman verileri daha önce Burma Jade ile çalışan araştırmacıların elde ettiği verilerle uyum içerisindedir. $200-1200\text{ cm}^{-1}$ arasında nefrit ve jadeit minerallerinin Raman spektrumları karşılaştırılmış her iki mineralin Raman spektrumunda da simetrik Si-O-Si geriliminin etkisiyle 700 cm^{-1} yakınında güçlü bir bandın gözlemlendiği belirtilmektedir. (Xu ve diğ.1996; Smith ve diğ. 1997). Tomisaka ve Lishi tarafından 1980 yılında yapılmış bir çalışmada ise jadeit-diyopsit katı çözeltisinin Raman spektrumu incelenmiş ve saf jadeitin Raman spektrumuyla karşılaştırılmıştır. Saf jadeit için elde edilen 700 cm^{-1} deki bu pik değerinin jadeit içeriği azalan diyopsit için 675 cm^{-1} ye kaydığı belirtilmektedir.



Şekil 6.11 Jadeitin 100-4000 cm^{-1} aralığında Raman Spektrumu.

6.2 Ametist ve Dumanlı Kuvars (Morion)

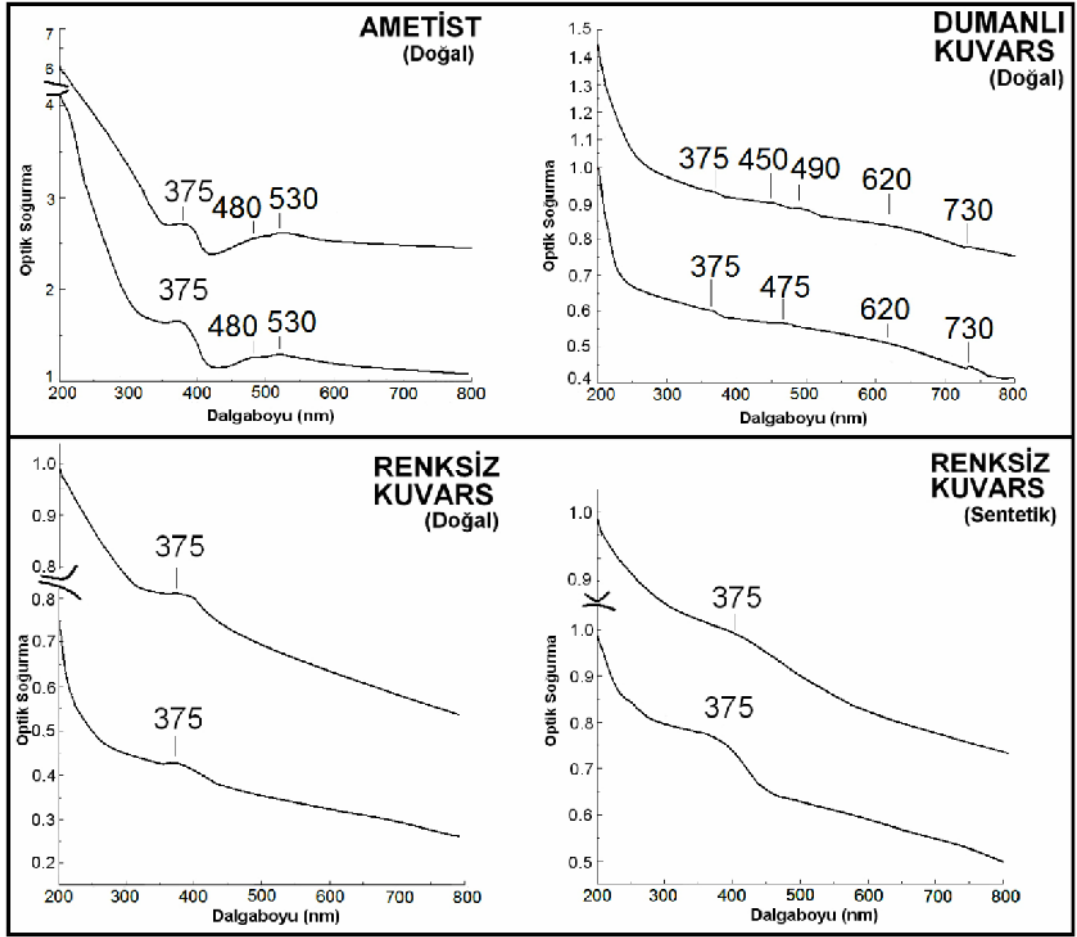
Ametist ve dumanlı kuvarın içeriğinde bulunan bileşikler XRF ve iz elementleri ICP-AES teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Bileşiklerin miktarı %, iz elementlerin miktarı ise % ve ppm olarak verilmiştir. Söz konusu veriler Tablo 6.3 te gösterilmiştir.

% Oksitler	Cihaz	Örnekler		Elementler	Cihaz	Örnekler	
		Ametist ppm	Dumanlı Kuvars ppm			Ametist	Dumanlı Kuvars
SiO ₂	XRF	97,92	98,45				
Al ₂ O ₃	XRF	0,17	0,12	Al	ICP-AES	0,12%	0,09%
Fe ₂ O ₃	XRF	1,48	1,17	Fe	ICP-AES	1,08%	0,84%
TiO ₂	XRF	<0,01	0,02	Ti	ICP-AES	<0,01 %	<0,01%
MnO	XRF	0,01	0,08	Mn	ICP-AES	71 ppm	554 ppm
Cr ₂ O ₃	XRF	0,01	<0,01	Cr	ICP-AES	8 ppm	5 ppm
Na ₂ O	XRF	0,05	0,02	Na	ICP-AES	0,02%	0,01%
K ₂ O	XRF	0,03	0,03	K	ICP-AES	0,02%	0,02%
CaO	XRF	0,07	0,06	Ca	ICP-AES	0,03%	0,04%
MgO	XRF	0,09	0,08	Mg	ICP-AES	0,01%	0,01%
SrO	XRF	< 0,01	0,01	Sr	ICP-AES	2,5 ppm	4 ppm
BaO	XRF	< 0,01	< 0,01	Ba	ICP-AES	34,4 ppm	30 ppm
P ₂ O ₅	XRF	< 0,01	0,014	P	ICP-AES	6 ppm	30 ppm
LOI	XRF	0,2	-0,08	Ag	ICP-AES	0,5 ppm	< 0,5 ppm
Total	XRF	100,04	99,98	As	ICP-AES	2,2 ppm	6 ppm
				Be	ICP-AES	2 ppm	< 0,5 ppm
				Bi	ICP-AES	<0,1 ppm	< 0,2 ppm
				Cd	ICP-AES	0,4 ppm	<0,5 ppm
				Co	ICP-AES	2,8 ppm	1 ppm
				Cu	ICP-AES	10,6 ppm	5 ppm
				Ga	ICP-AES	9,8 ppm	< 10 ppm
				La	ICP-AES	0,1 ppm	< 10 ppm
				Mo	ICP-AES	6,1 ppm	1 ppm
				Ni	ICP-AES	19,9 ppm	4 ppm
				Pb	ICP-AES	32,1 ppm	3 ppm
				S	ICP-AES	<0,02 %	0,02%
				Sb	ICP-AES	3,3 ppm	< 5ppm
				Sc	ICP-AES	1 ppm	< 1ppm
				Th	ICP-AES	< 0,1 ppm	< 20 ppm
				Ta	ICP-AES	< 10 ppm	< 10 ppm
				U	ICP-AES	< 0,1 ppm	< 10 ppm
				V	ICP-AES	11 ppm	3 ppm
				W	ICP-AES	0,4 ppm	< 10 ppm
				Zn	ICP-AES	66 ppm	8 ppm

Tablo 6.3 Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkartılan ametist ve dumanlı kuvars örnekleri için kimyasal analiz sonuçları.

Elde edilen bu sonuçlara göre, Si^{+4} iyonuyla yer değiştiren safsızlık elementleri ametist için Al (% 0,12), Fe (% 1,08), Ti (<% 0,01) ve dumanlı kuvars için Al (% 0,09), Fe (% 0,84), Ti (<% 0,01) ve Mn (554 ppm) olup, bu elementlerin önemli miktarlarda buldukları görülmektedir. Her iki örneğin sentetikleriyle yapılmış daha önceki çalışmalarda bu gibi safsızlık elementlerinin renk merkezleri ürettiği belirtilmektedir (Nunes ve Lameiras, 2005; Balitsky ve diğ. 2000). Ancak safsızlık elementleri ve oksitlenme seviyeleri arasında bazı uyumsuzluklar olsa da literatürde en çok kabul gören safsızlık elementleri Al ve Fe dir (Nassau 1978; Cohen 1956; Cohen ve Hassan 1974; Cortezao ve diğ. 2003; Koumvakalis 1980; Lehmann ve Moore, 1966). Aynı zamanda bazı araştırmacılar H ve OH in da bazı kuvars türleri üzerinde önemli rol oynadığını belirtmektedirler (Bahadur, 1998; Weil, 1984).

Sonuç olarak renk merkezlerinin oluşumlarında diğer safsızlık elementlerinin rolü pek fazla göz önünde bulundurulmamıştır. Bu çalışmada ametist için Ti ve morion için Ti ile Mn elementlerinin renk merkezi oluşumuna katkısından bahsetmek mümkündür. Öte yandan ışınlama işleme maruz kalmadan bu safsızlık elementleri renk merkezleri üretmezler. Her iki mineral için de en etkili radyasyon türünün gama olduğu belirlenmiştir (Nunes ve Lameiras 2005; Dudeshenko ve diğ. 2003; Halliburton ve diğ. 1981). Malzemeler gama radyasyonuna maruz kaldıktan sonra karşılaşılan temel problem safsızlık elementlerinin yeni oksidasyon seviyeleri ve renk tonlarındaki geçişlerdir. Özellikle ametist örneklerinde büyük ölçüde oksitlenmiş Fe(IV) ün varlığıyla ilgili birçok çalışma mevcuttur. (Balitsky, 2000) (Dudeshenko, 2003) (Cortezao ve diğ. 2003) (Cox, 1977) (Han ve diğ. 1995) Bu çalışmada ise tüm elementlerin radyasyondan etkilendikleri sonucuna varılmıştır.

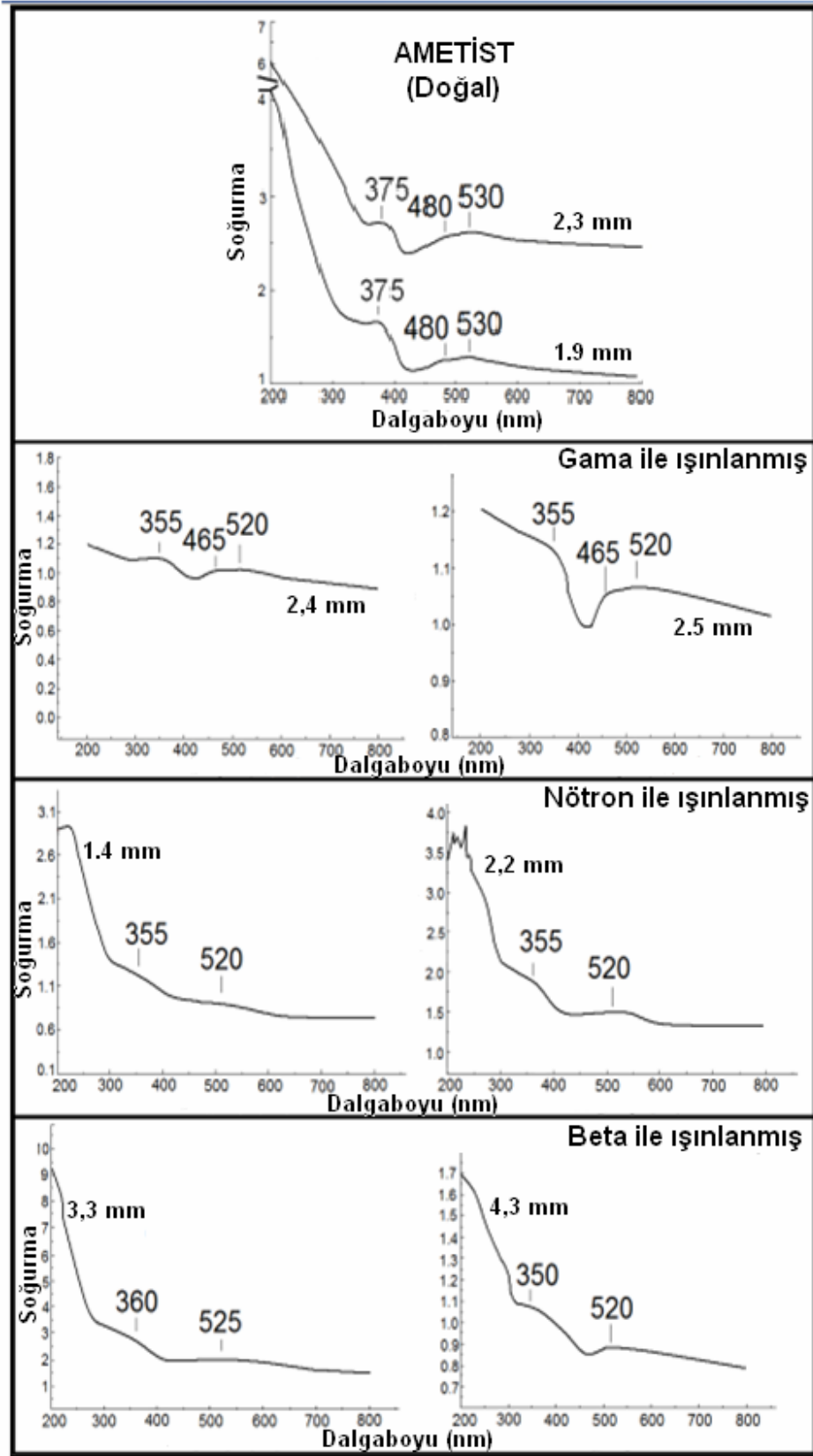


Şekil 6.12 Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkartılan süs taşlarından doygun mor renkli ametist, koyu renkli dumanlı kuvarts, renksiz kuvarts ve renksiz sentetik kuvarts örnekleri için karşılaştırmalı optik soğurma spektrumları.

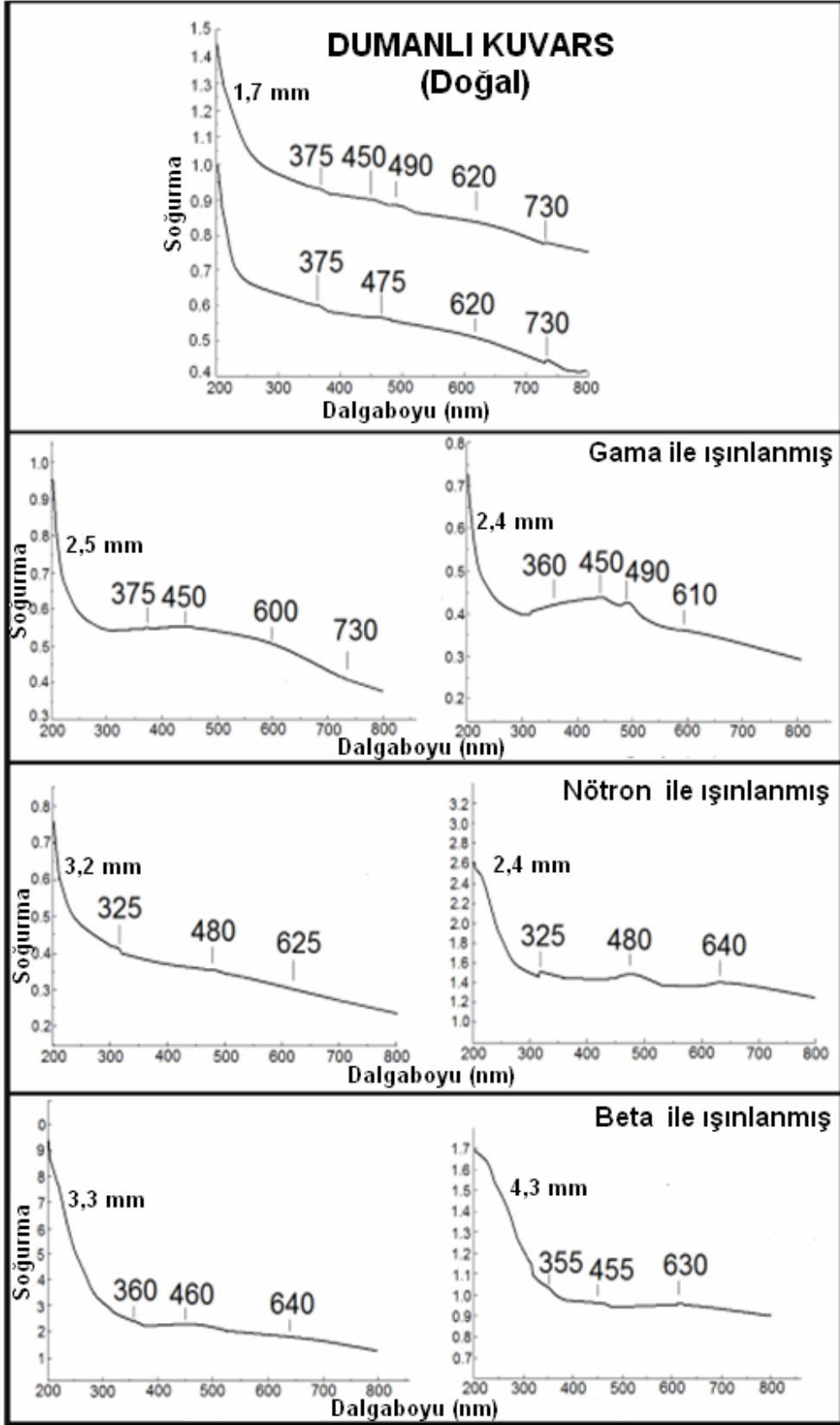
Şekil 6.12 de Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkartılan süs taşlarından doygun mor renkli ametist, koyu renkli dumanlı kuvarts, renksiz kuvarts ve renksiz sentetik kuvarts örnekleri için karşılaştırmalı optik soğurma spektrumları gösterilmektedir. Burada 375 nm merkezli soğurma bandının Al^{+3} iyonlarının 450-490 nm merkezli soğurma bandının Ti^{+4} iyonlarının, 620 nm merkezli soğurma bandının Fe^{+2} iyonlarının ve 730 nm merkezli soğurma bandının Mn^{+2} iyonlarının varlığıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. 530 nm merkezli soğurma bandının ise Fe^{+4} iyonlarıyla ilişkili olduğu bilinmektedir (Balitsky, 2000; Dudeshenko, 2003; Cox, 1977; Han ve diğ. 1995). Ancak bazı araştırmalarda da 530 nm de görülen bu pik Fe^{+3} iyonuyla ilişkilendirilmiştir (Cohen ve Hassan 1974; Lehmann ve Moore 1966).

Optik soğurma spektrumları, ametistteki canlı mor rengin görünür bölgede 530 ve 480 nm merkezli geniş soğurma bandı ile UV bölgede 375 nm merkezli dar soğurma bandı arasından geçen ışık ışınlarından kaynaklandığını göstermektedir. Bu piklerdeki değişimler, farklı renk tonlarında ametist oluşumuna neden olur. Bununla birlikte morion mineralindeki koyu dumanlı renklenmenin ise UV bölgede 375 nm, görünür bölgede 450-490 nm, 620 nm ve IR bölgede 730 nm merkezli çok geniş soğurma bandının görünür bölgede belirli bir ışık ışınının geçmesine izin vermemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Renksiz doğal ve yapay kuvarslarda ise sadece UV bölgede 375 nm li keskin ve dar tek bir soğurma bandı, görünür bölgede tüm ışık ışınlarının geçişine aynı oranda izin verir. Bu nedenle de kristal renksizdir.

Ancak buradaki en önemli sorun ametist ve dumanlı kuvars kristallerindeki aynı safsızlık elementlerinin her ikisi için de farklı soğurma bandları oluşturmasıdır. Bunun da her iki mineralde en önemli safsızlık elementi olan demirin valans değerlerindeki farklılıktan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



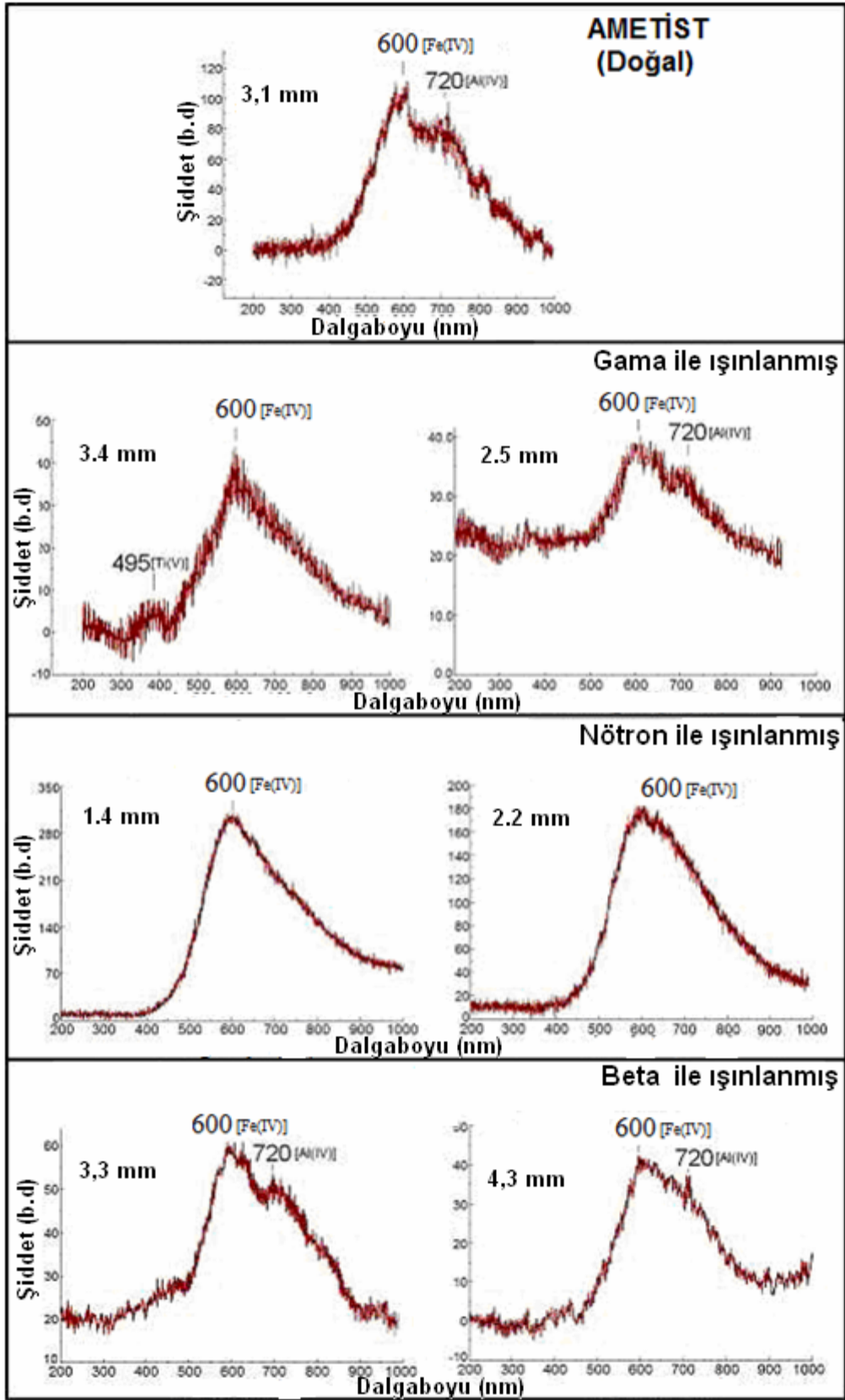
Şekil 6.13 Gama, nötron ve beta ışınlarına maruz bırakılan farklı kalınlıktaki doğal ametist örneklerinin optik soğurma spektrumları.



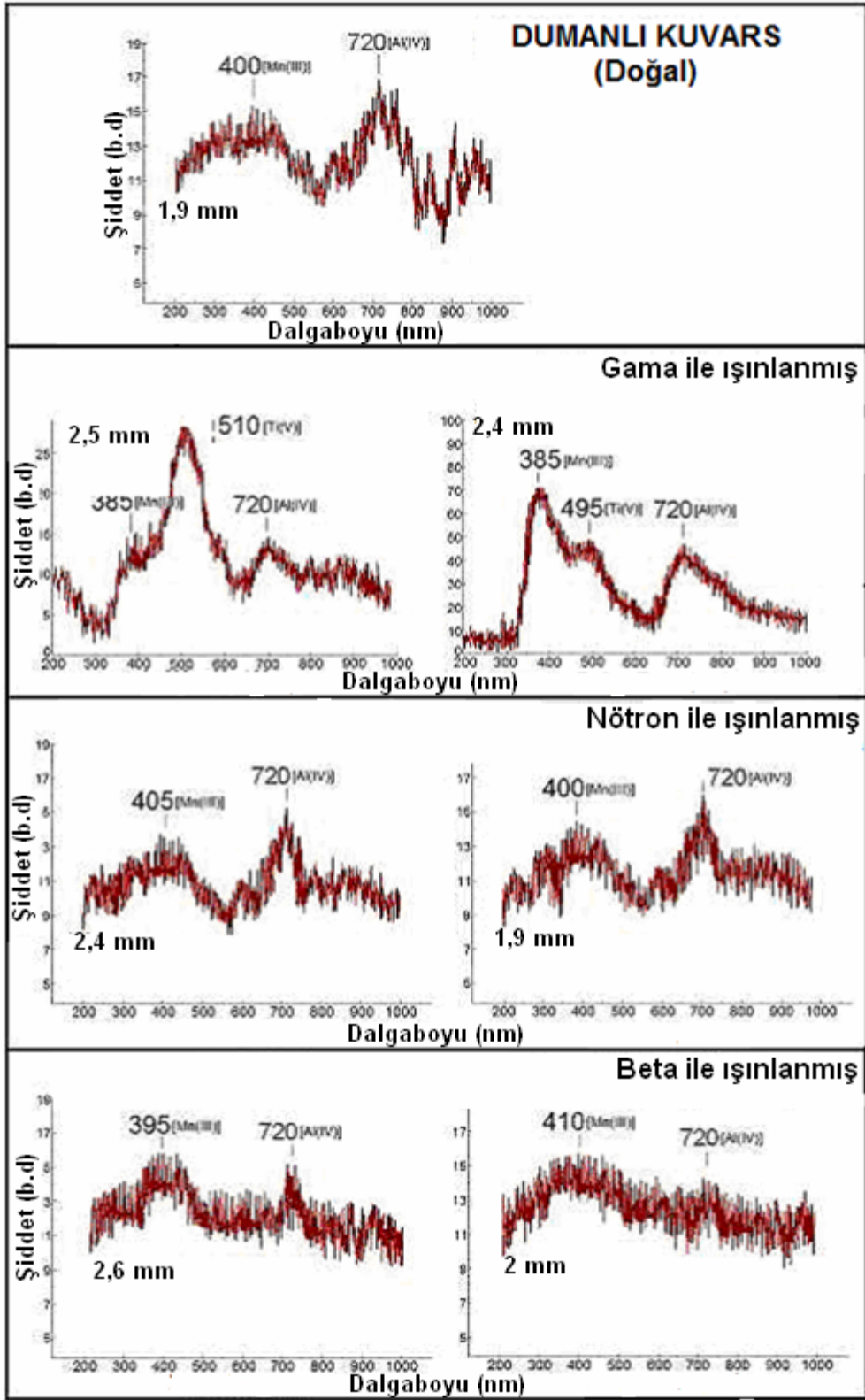
Şekil 6.14 Gama, nötron ve beta ışınlarına maruz bırakılan farklı kalınlıktaki doğal dumanlı kuvars (Morion) örneklerinin optik soğurma spektrumları.

Şekil 6.13 ve 6.14 te çeşitli doz ve sürelerde gama (0,08 Mrad, 12,400 Ci, 24 saat), nötron (3MeV lik nötronlar, $20,42.10^7$ n/cm³, 2,50 saat) ve beta (7 MeV elektronlar, 1,600 npuls, 2,000 rad, 10 dk) ışınlarına maruz bırakılan mat ya da soluk renkli ametist ve dumanlı kuvars örneklerinin optik soğurma grafikleri verilmiştir. Işınlama sonrası ametist örneklerinin soğurma spektrumlarına bakıldığında UV bölgeye doğru bir kayma görülmektedir. Buna göre görünür bölgedeki 530 nm merkezli soğurma bandı 520 nm ye kayarak 480 nm merkezli soğurma bandıyla birleşmiştir. 375 nm merkezli soğurma bandının da 355 nm ye kaydığı görülmektedir. Dolayısıyla, söz konusu radyasyona maruz bırakma işleminin ametiste ait renk merkezlerini az da olsa etkilediğini söylemek mümkündür. Dumanlı kuvars sonuçlarına bakıldığında 375 nm merkezli bandın UV bölgeye doğru, 620 nm merkezli bandın ise kızılötesi bölgeye doğru kaydığı görülmektedir. Ancak bu değişimin renk merkezleri üzerinde önemli bir etkisi yoktur.

Sonuç olarak, radyasyona maruz bırakılan mor renkli ametist örnekleri pembe-menekşe arasında bir renge dönüşürken, dumanlı kuvars örneklerinin ise renk tonlarının koyulaştığı görülmüştür. Bunlar her ne kadar istenilen renk doygunlukları olmasa da soluk renkli örneklere kıyasla daha iyi bir durumdur. Öte yandan buradaki sonuçlardan yola çıkarak renk geliştirme çalışmalarında (daha doygun renk üretmek için) yalnızca gama radyasyonunun etkili olduğunu söylemek mümkündür. Nötron ve beta bu amaç için uygun ışınlama kaynağı değildir. Ayrıca bu radyasyon türlerinin hiçbiri sitrin, ametrin gibi nadir silika türlerini üretmek için istenilen renk dönüşümünü sağlayamamıştır.



Şekil 6.15a Hem doğal hem de sonradan radyasyonla uyarılmış ametist kristalleri için RL spektrumları.

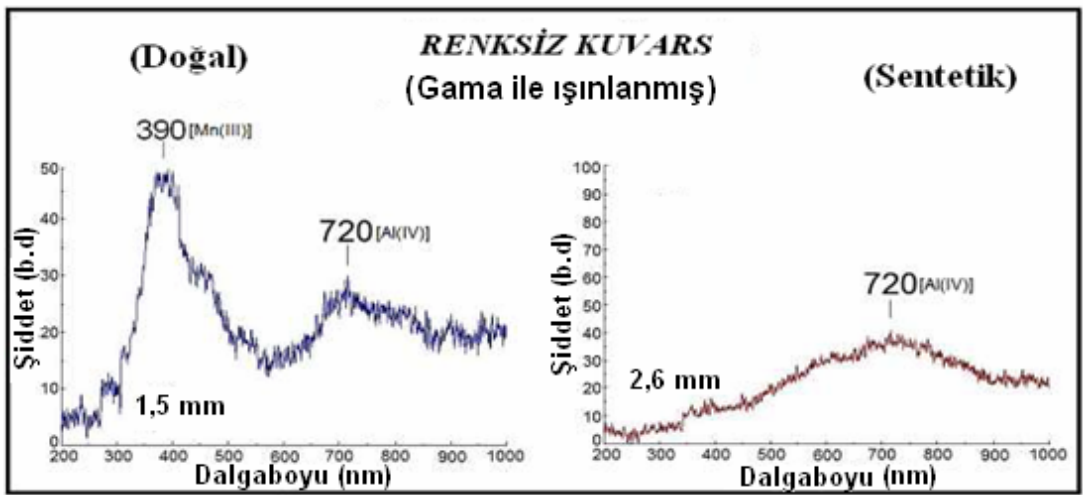


Şekil 6.15b Hem doğal hem de sonradan radyasyonla uyarılmış dumanlı kuvars kristalleri için RL spektrumları.

Radyasyondan etkilenen safsızlık elementlerini belirleyebilmek için ayrıca hem doğal oluşumları sırasında radyasyona maruz kalmış hem de sonradan beta, nötron ve gama ışınlarına maruz bırakılan ametist ve dumanlı kuvars kristallerinin RL spektrumları (Şekil 6.15a ve b) incelenmiştir.

Doğal ametist örneği için 600 nm merkezli güçlü bir RL bandı görülmekle birlikte bu bandın Fe^{+4} iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre, ametistin oluşumu sırasında maruz kaldığı radyasyondan en fazla etkilenen elementin demir olduğu söylenebilir. Örnekler radyasyona maruz bırakılmasından sonra elde edilen sonuçlarda da bu bandın değişmemesi Fe^{+4} ün kararlı bir yapı sergilediğini göstermektedir. Yine bu spektrumda gözlenen 680-695 nm merkezli zayıf RL bandının Al^{+3} iyonlarıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Doğal dumanlı kuvars kristallerine ait sonuçlarda 400 nm merkezli ve 720 nm merkezli iki RL bandına rastlanmıştır. 400 nm deki band Mn^{+2} iyonlarının, 720 nm deki diğer güçlü lüminesans band ise yükseltgenmiş Al^{+4} iyonlarının varlığını göstermektedir. Dolayısıyla doğal dumanlı kuvars minerallerinin oluşumları sırasında maruz kaldığı radyasyondan en fazla sözü edilen bu iki elementin etkilendiği söylenebilir. Radyasyon ile ışınlama işlemi sonrasında gözlenen 495-510 nm deki RL bandı ise radyasyondan etkilenen Ti^{+4} iyonunun varlığını gösterir.



Şekil 6.16 Gama radyasyonuna maruz bırakılan renksiz doğal ve sentetik kuvars örneklerine ait RL spektrumları.

Şekil 6.16 da gama radyasyonuna maruz kalan renksiz doğal ve sentetik kuvars örneklerine ait RL spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Saf olarak üretilmiş yapay kuvars kristaline ait spektrumda 720 nm merkezli RL bandına dolayısıyla da Al^{+3} iyonunun izlerine rastlanmaktadır. Doğal renksiz kuvars örneğinde ise bu RL bandına ilave olarak bir de 385 nm de güçlü bir RL bandına rastlanmıştır. Bu band ta doğal renksiz kuvars için radyasyondan etkilenen diğer elementin Mn^{+2} olduğunu göstermektedir.

7. SONUÇ

Bu çalışmada incelenmek üzere, silikat grubu minerallerden süstaşı olarak ta kullanılan ve Türkiye'deki doğal kaynaklarından çıkartılan jadeit, ametist ve dumanlı kuvars mineralleri seçilmiştir. Sözkonusu minerallerin optik özelliklerinin yanı sıra yapısal karakterizasyonu detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu inceleme esnasında optik özellikler için CL, RL ve optik soğurma teknikleri kullanılmış ve bununla beraber XRF, EDS, ICP-AES gibi teknikler yardımıyla da kimyasal içeriği analiz edilmiştir. Sözkonusu mineraller için özellikle lüminesans ve optik soğurma spektrumları yardımıyla renk oluşumları ve kusur merkezleri değerlendirilmiştir.

Jadeit için yapılan kimyasal analiz sonuçları değerlendirildiğinde, içerisinde % olarak 13 bileşen ve element olarak da % veya ppm mertebesinde 29 elementin varlığı tespit edilmiştir. Bilindiği gibi yerkabuğundaki minerallerin büyük bir yüzdesi SiO₂ tabanlıdır. Bu örnekte de SiO₂ miktar % 63.54 olarak tespit edilmiştir. Bunu % 20,17 ile Al₂O₄ takip etmektedir. Jadeit içerisinde bu iki temel bileşen dışında % 0,001 den % 2,70 kadar değişen oranlarda Fe₂O₃, MgO, Cr₂O₃, SrO, BaO MnO gibi farklı bileşenler tespit edilmiştir. Bununla beraber tespit edilen 33 geçiş metalinin içinde 1540 ppm Mn, 80 ppm Ba, 23 ppm Cu, 134 ppm K belli başlı olan elementlerdir. Jadeit örneğinin CL spektrumu alındığında, bu spektrumun yeşil bandtan kırmızı banda doğru çok sayıda üst üste binmiş banddan oluştuğu görülmüştür. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde iki temel pikin olduğu açıkça gözlenmiştir. Bununla birlikte diğer bir tür olan uzaysal ayırmalı CL ölçümünde ise elde edilen yeşil bölgedeki bandın Mn⁺² den ileri geldiği ve 480 ve 530 nm deki civarında merkezlenmiş yayınlama bandlarının Pr⁺³ ün ³P₀ →³H₄ ve ¹D₂→³H₄ geçişlerine karşılık geldiği belirtilmiştir. Farklı jadeit konsantrasyonları için 326 ve 565 nm deki pik-dalgaboyuna ilişkin farklı kaymalar ortaya çıkmıştır. Jadeit örneğinde daha yüksek miktarda K iyonunun mevcut olması hücre boyutlarında lineer olmayan değişmelere yol açmaktadır. Bu nedenle Fe-O band mesafesinin değiştiği ortaya konulmuştur. Çalışmada jadeit yapısındaki stresin 326 nm deki lüminesans bandı ile ilişkili olduğu öne sürülmüştür. Jadeitin RL spektrumunda yaklaşık 550 nm ve 820 nm de iki lüminesans bandı görülmüştür. 550 nm civarında görünen band 185 K den yüksek sıcaklıklara doğru gidildiğinde kaybolmuştur. Bu sonucun ev sahibi örgü ve safsızlık iyonları arasındaki enerji transferiyle ilişkili

olduğu, bununla beraber 820 nm civarında gözlenen band için ise gözlenen zayıf emisyonun Cr^{+3} iyonunun ${}^3\text{E} \rightarrow {}^3\text{T}_1$ geçişinden kaynaklandığı söylenebilir. Jadeite ait optik soğurma spektrumunda pek çok soğurma piki elde edilmiştir. Jadeitin mor renginin Mn^{+2} ve Fe^{+2} safsızlık iyonlarıyla ilişkili olduğu bilinmektedir. 556 nm de gözlenen bandın Fe^{+2} - Fe^{+3} değerler arası yük transferinden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Bu çalışmaya konu olan ametist ve kuvars minerallerinin her ikisi de değerli süstaşı olarak kullanılan minerallerdir. Ancak bir mineralin süstaşı olarak kullanılabilmesi için istenen özelliklerinin başında doygun bir renge sahip olması gelmektedir. Ametist için mor, dumanlı kuvars için ise koyu kahverengi veya siyahımsı renkler en doygun ve arzu edilen renklerdir. Bu tür doygun renkli olan minerallerin ekonomik değerleri de yüksektir. Ancak doğal kaynaklarında bu derece doygun renge sahip mineraller son derece az bulunmaktadır. Bu yüzden, bu çalışmada da bahsedildiği gibi, bu tür süstaşı minerallerinin renk doygunlaştırma ve renk dönüştürme işlemleri birçok çalışmaya konu olmuştur. Dış etmenler minerallerin rengi üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Ametistin ilksel doygun değeri, atmosferik ışımaya ve sıcaklık etmenleri sonucu soluklaşırken, dumanlı kuvars ilksel doygunluğunu uzun zaman korunmaktadır. Bu durum, ametistin renk merkezinin oldukça kararsız, buna karşılık dumanlı kuvarsının ise daha durağan olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

Isıl uyartıma alternatif bir yöntem olarak, süstaşını tahrip etmeden, renk merkezlerinin olgunlaşmasını sağlamak için soluk renkli ametist ve dumanlı kuvars örneklerinin yapay radyasyonla uyatarak renk doygunluklarını arttırma, doğal kaynaklarında büyük rezervlere sahip soluk renkli bu atıl materyallerin ekonomiye kazandırılması bakımından büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada araştırılan en önemli husus, radyasyon ışımmasının hangi tür safsızlık elementlerinde daha etkili olduğunun araştırılmış olmasıdır. Fe'in ametist ve dumanlı kuvars mineralleri için en önemli safsızlık elementi olduğu bilinmekle beraber, radyasyon ışımaması sonucu oluşan renk merkezlerinin farklı renkler üretmesi, Fe'in valans değerlerinin kesin belirlenmesini zorunlu kılmaktadır. Minerallerde renk dönüşümünü sağlayan yöntemlerden biri de yüksek ısıl uyartmadır. Ancak ısıtma işlemi her kristalde aynı renk dönüşümünü sağlamamakla birlikte, mineralin hem rengini hem de görünüşünü

bozabilmektedir. Bu nedenle radyasyonun minerallerin rengi üzerindeki etkisini belirlemek açısından önemlidir.

Ametist ve dumanlı kuvars minerallerindeki renk merkezlerinin oluşturduğu soğurma bandları UV-VIS-NIR bölgelerini kapsayan optik soğurma spektrumları ile saptanmıştır. Minerallerdeki renk oluşumunda, optik soğurma spektrumunun görünür bölgedeki soğurma bandları daha etkindir. Ancak yakın ultraviyole ve yakın infrared bölgelerdeki soğurma bandları da bu renklerin oluşumuna katkı sağlamaktadır. Ametistin optik soğurma spektrumuna bakıldığında, sahip olduğu mor rengin 530 ve 480 nm merkezli geniş ve keskin soğurma bandı ile 375 nm merkezli dar ve keskin soğurma bandı arasından geçen ışık ışınlarından kaynaklandığı ve 375 nm deki soğurma pikinin Al^{+3} , 480 nm deki soğurma pikinin Ti^{+4} ve 530 nm deki soğurma pikinin ise Fe^{+3} dan ileri geldiği düşünülmektedir. Bu piklerde meydana gelen değişimler, ametistin mor ve menekşe renklerinin tonlarını oluşturmaktadır. Dumanlı kuvarsın tipik koyu kahve-siyahımsı rengi ise 375, 450-490, 620 ve 730 nm merkezli çok geniş soğurma bandının görünür bölgede belirli bir ışık ışınının geçmesine izin vermemesi yüzündendir. Buradaki 375 nm, 450-490 nm, 620 nm ve 730 nm deki soğurma bandları sırasıyla Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} dan kaynaklanmaktadır. Ancak bu safsızlık iyonlarının Si^{+4} iyonu ile yer değiştirmelerinde ortaya çıkan kimyasal elektrostatik nötrlük için, Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının da tetrahedrelere katılması gerekmektedir. Ancak dikkat edilirse, ametist ve dumanlı kuvars minerallerde renklerden sorumlu tutulan safsızlıklar aynı olmasına rağmen elde edilen soğurma bandları ve mineralin rengi farklıdır. Bunun sebeplerinden biri ametist ve dumanlı kuvarstaki SiO_4 tetrahedralleri arasına giren en önemli safsızlık iyonu olan Fe'in farklı valans değerlerinde olmasıdır. Diğer bir sebep ise, radyasyon ışımasının ametist ve dumanlı kuvars kristalleri içerisindeki safsızlık elementlerini farklı şekilde uyarmasıdır. Optik soğurma bandlarının ve piklerinin farklı yerlerde olması, başlangıçta kafes içerisindeki Fe iyonlarının ametistte çoğunlukla Fe^{+3} , dumanlı kuvarsta ise çoğunlukla Fe^{+2} valans değerlerinde olduğunu gösterir. Bu durumda ametistin radyasyona maruz kalması sonucu Fe^{+3} uyarılıp bir elektronunu kaybederek Fe^{+4} 'e yükseltgenmiştir. Böylece, Fe^{+4} , optik soğurmada 530 nm merkezli soğurma bandına sebep olmuştur. Fe^{+4} iyonu çok kararlı bir iyon olmadığı için kısa sürede Fe^{+3} 'e indirgenmekte ve 530 nm merkezli soğurma bandı düzleşerek ametistin doymuş rengi soluklaşmaktadır. Bu

sonuç, ametistlerin uzun süre güneş ışınlarına maruz bırakıldıklarında renklerinin soluklaşmasına hatta beyazlaşmasının nedenine cevap oluşturabilir.

Sonuç olarak bu çalışmada, aynı yatak içerisinde ametistlerde mor-menekşe renkler arasında, dumanlı kuvarslarda da açık kahverengi-siyah renkler arasında görülen renk çeşitliliğinin nedeni, başlıca gama radyasyon ışınımının bu kristallerdeki ana optik soğurma bandlarında meydana getirdiği genişlikleri ile ilişkilendirilmiştir.

Hem doğal oluşum sırasında hem de yapılan çalışmada farklı radyasyon ışınlarına maruz kalan ametist ve dumanlı kuvars kristalleri ile RL spektrumları alınmıştır. Optik soğurma spektrumlarındaki pikler, safsızlık elementleriyle üretilen renk merkezlerini simgelerken, RL spektrumundaki pikler sadece radyasyondan etkilenmiş safsızlık elementlerinin bulunma bölgelerini simgeler.

Ametist ve Kuvars minerali için elde edilen RL sonuçlarına gelince yüksek miktarlardaki Fe safsızlığının minerallerdeki diğer lüminesans verilerini söndürmesinden dolayı, bu çalışmada Fe safsızlığından etkilenmeyen RL spektrumları elde edilmiştir. RL spektrumları hem doğal hem de ilave yapay radyasyonla uyarılmış ametist ve dumanlı kuvars kristallerinde. RL grafiklerinde ortaya çıkan piklerle, optik soğurma grafiklerinde ortaya çıkan pikler farklı değerlerdedir. Çünkü, optik soğurma spektrumlarındaki pikler, safsızlık elementleriyle üretilen renk merkezlerini simgelerler. Halbuki RL spektrumundaki pikler ise, sadece radyasyondan etkilenmiş safsızlık elementlerinin bulunma bölgelerini simgeler. Buna göre; ametistin 600 nm merkezli çok güçlü RL bandı, ametistin oluşumu sırasında doğal radyasyon ışınmasından en fazla etkilenen Fe^{+4} iyonunun varlığı ile ilişkilendirilebilir. Yapay radyasyon ışınmaları sonucunda bu bandın korunuyor olması, Fe^{+4} iyonunun kararlılığının bozulmadığını ve Fe^{+3} 'e indirgenmediğini göstermektedir. Bununla beraber, yapay radyasyon ışınlarından sonra ortaya çıkan 680-695 nm merkezli zayıf RL bandı ise, ametistte yapay radyasyon ışınmasından ikinci derecede etkilenen iyonun Al^{+3} olduğunu gösterir. Dumanlı kuvarsın RL spektrumunda 400 nm merkezli güçlü RL bandı, oluşum sırasında doğal radyasyon ışınlarından etkilenen Mn^{+2} iyonundan kaynaklanmaktadır. 720 nm merkezli diğer güçlü RL bandı, ametistten farklı olarak, Al^{+3} iyonundan kaynaklanmaktadır. Dumanlı kuvarsın sonradan farklı radyasyonlara

maruz bırakılmasından mineraldeki Ti^{+4} safsızlık iyonunu etkilenmiştir. Bu etkilenmenin sonucu olarak RL spektrumunda 500 nm güçlü bir lüminesans bandı oluşmaktadır.

Kaynaklar

Bahadur, H., 1989. Infrared characterization of natural and cultured quartz. *Journal of Applied Physics*, Vol.66, no.10, pp.4973-4982.

Bahadur, H., 1998. A brief survey of aluminum and alkali-related hydroxyl defects in quartz crystals and their radiation effects. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol.51, no.4-6, pp.513-514.

Balitsky, V.S., Machina, I.B., Mar'in, A.A., Shingley, J. E., Rossman, G. R., Lu, T., 2000. Industrial growth, morphology and some properties of Bi-colored amethyst-citrine quartz (ametrine). *Journal of Cryst. Growth*. Vol. 212, no.1, pp. 255-260.

Bartolo, B.D., 2010. *Optical Interactions in Solids*. World Scientific Pub. London.

Birsoy, R., 1983. Kuvarsın Renklenmesi ve Yapısal Hataları. Tübitak TBAG-468.

Birsoy, R., 1984. Kuvarsın Dumanlı Renklenmesi, *Doğa Bilim Dergisi(A₁)*, cilt 8, sayfa 54-61.

Birsoy, R., 1987. Doğal Ametistin kirlilik içeriği ve renklenmesi, *Geological Bulletin of Turkey*, Vol. 30, pp.63-66.

Bülükdemir, M.H., 2007. Sodyum Klorür ve Potasyum Klorür'ün Optik Uyarımlı Lüminesans (OSL) Kinetiği, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Burns, R.G., 1970. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge Univ. Press.

Chhibber, H. L., 1934. *The Mineral Resources of Burma*, Macmillan, London.

Cohen, A.J., 1956. Colour centers in the alpha-quartz called amethyst. *American Mineral.*, Vol 41, pp.874-891.

Cohen, A.J., Hassan, F., 1974. Ferrous and ferric ions in synthetic alpha-quartz and natural amethyst. *American Mineral.*, Vol.59, pp.719-728.

Correcher,V., Garcia-Guinea,J, 2001. On the luminescence properties of adularia feldspar, *Journal of Luminescence* ,Vol.93, pp.303–312.

Correcher,V., Garcia-Guinea,J., Sanchez-Munoz,L., Delgado,A.,2003. Effect of dopands in the luminescent properties of synthetic quartz for dosimetric purposes, *Journal of materials Processing Technology*, Vol.143-144, pp.871-874.

Cortezao, S.U., Pontuschka, W.M., Da Rocha, M.S.F., Blak, A.R., 2003. Depolarisation currents (TSDC) and paramagnetic resonance (EPR) of iron in amethyst. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, Vol.64, no.7, pp.1151-1155.

Çetin, A., 2007. Farklı Metalik İyonlarla Bombalanan ZnO Örneklerinin Fiziksel ve Yapısal Özelliklerinin Nükleer, Lüminesans ve Diğer Teknikler Kullanılarak İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Dopfel, E.C., 2006. The Chemical Activators of Cathodoluminescence in Jadeite, *Thesis*, Mount Holyoke College, South Hadley, Massachusetts

Dudeshenko, S.K., Makhina, I.B. Mar'in, A.A., Mukhanov, V.A., Perfiliev, Y., 2003. What Oxidation State of Iron Determines the Amethyst Colour? *Hyperfine Interact.*, Vol.156-157, no.1-4, pp. 417-422.

Fox,M., 2001.Optical Properties of Solids, Oxford University Press.

Garcia-Guinea, J., Correcher, V., Sanchez-Munoz, L., Finch, A.A., Hole, D.E., Townsend, P.D., 2007. On the luminescence emission band at 340nm of stressed tectosilicate lattices. *Nucl. Ins.and methods in Phys. Research*, Vol. 580, pp.648-651.

Garcia-Guinea, J., Townsend, P.D., Can, N., Correcher, V., Sanchez-Munoz, L., Finch, A.A., Hole,D., Avella, M., Jimenez, J., Khanlary, M., 2008. On the spectra luminescence properties of charoite silicate. *Journal of Luminescence*, Vol.128, pp.403-412.

- Gotze, J., Krbetschek, M.R., Havermann, D., Rieser, U., Wolf, D., 1996. Investigation of feldspars by spectral TL, CL and (IR) OSL, *Third European Meeting Spectroscopic Methods in Mineralogy*, Ukraine, Kiev, September 10-13.
- Gotze, J., Krbetschek, M.R., Havermann, D., Wolf, D., 2000. High-Resolution Cathodoluminescence Studies of Feldspar Minerals, In: *Cathodoluminescence in Geosciences*, Springer Verlag.
- Gündüz, E., 1999. *Modern Fiziğe Giriş*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.
- Gürbüz, M., 2007. Güğü (Dursunbey-Balıkesir) Civarındaki Ametistlerin Oluşumunun İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Hall, C., 1994. *Gemstones*, Dorling Kindersley, London.
- Halliburton, L.E., Koumvakalis, N., Markes, M.E., Martin, J.J., 1981. Radiation effects in SiO₂. *J. Appl. Phys.*, Vol.52, no.5, pp. 3565–3674.
- Halliburton, L.E., 1989. ESR and Optical characterization of point defects in quartz, *Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 40, no.10-12, pp. 859-863.
- Han, C.S., Song, K.H., Choh, S.H., 1995. EPR Study of [FeO₄/H]⁰ Center in Amethyst. *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 28, pp.210-216.
- Hassan, F., Cohen, A.J., 1974. Biaxial Color Centers in Amethyst Quartz, *American Mineralogist*, Vol.59, pp.709-718.
- Hatipoğlu, M., 2004. Türkiye'deki Bazı Süstaşlarının Ametist, Dumanlı Kuvars, Rubeilit ve Kalsedon) Renk Ajanları ve Radyasyonla Renk Koyuluklarını Arttırma Çalışmaları, 5 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 13-15 Mayıs.
- Harlow, G.E., Olds, E.P., 1987. Observations on terrestrial ureyite and ureyitic pyroxene, *American Mineralogist*, Vol.72, pp.126-136.
- Htein, W., Naing, A.M., 1994. Mineral and chemical compositions of jadeite jade of Myanmar, *Journal of Gemmology*, Vol. 24, no.4, pp.269–276.

Htein,W., Naing, A.M., 1995. Studies on kosmochlor, jadeite and associated minerals in jade of Myanmar, *Journal of Gemmology*, Vol. 24, no.5, pp.315–320.

Karali, T., 1999. Luminescence Studies of Rare Earth Doped Dosimeters, *PhD. Thesis*, University of Sussex, England.

Kibar, R.,2007. Farklı Metal İyonlarıyla Bombalanan SrTiO₃ Kristalinin ve Bazı Minerallerin Nükleer ve Diğer Yöntemlerle İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Kibar, R., Çetin, A., Tuncer Y., Uysal, S., Townsend, P.D., Canimoglu,A., Karali,T., Can, N., 2009. Cathodoluminescence Response From Rare Earth Doped Bi₄Ge₃O₁₂. *Physics Procedia*. Vol.2, pp.379-390.

Koumvakalis, N., 1980. Defects in crystalline SiO₂:Optical absorption of the aluminum associated hole center. *J. Appl. Phys.* Vol.51, no.10, pp5528-5531.

Krbetschek, M.R., Götze, J., Irmer, G., Rieser, U., Trautmann, T., 2002. The red luminescence emission of feldspat and its wavelength dependence on K, Na, Ca-Composition. *Mineralogy and Petrology*, Vol.76, pp.167-177.

Kuzmany,H.,2009. Solid-State Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Lehmann, G., Moore, W.J., 1966. Optical and paramagnetic properties of iron in quartz. *The Journal of Chemical physics*, Vol.44, pp.1741-1745.

Luff, B.J., 1989. Cathodoluminescence of Oxides. *PhD.Thesis*, University of Sussex, England.

Melo,A.P.,Valerio,M.E.G.,Caldas,L.V.E., 2004. Thermoluminescence characteristics of mineral samples acquired as jade. *Nucl. Instrum. Methods Phy. Res.B* Vol.218, pp.198-201.

- Morimoto, N., Fabries, j., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross,M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., G. Gottardi, 1988. Nomenclature of Pyroxenes. *American Mineralogist*, Vol 73, pp.1123–1133.
- Nag B.R. 1980, Electron transport in compound semiconductors, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, New York, pp.461.
- Nassau, K., 1978. The origins of color in minerals. *American Mineralogist*, Vol.63, pp.219-229.
- Nunes, E.H.M., Lameiras, F.S., 2005. The optical absorption of gamma irradiated and heat-treated natural quartz. *Materials Research*. Vol.8, no.3, pp.305-308.
- Okay, A.I., 1997. Jadeite-K-feldspar rocks and jadeitites from Northwest Turkey. *Mineralogical Magazine*, Vol.61, no.6, pp.835-843.
- Okay, A.I., 1980. Mineralogy, Petrology and Phase Relations of Glaucophane Lavvsonite Zone Blueschists from the Tavşanlı Region, Northwest Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.*, Vol. 72, pp.243-255.
- Ou Yang, C.M., 1993. Microscopic studies of Burmese jadeite jade–1. *Journal of Gemmology*, Vol.23, no5, pp. 278–284.
- Özgenç, N., 1965. Acemhöyük Kazısı, *Türk. Ark. Dergisi XIV*, s.235-236.
- Ponahlo, J., 1999. Cathodoluminescence du Jade. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, no. 137, pp. 10-16.
- Poolton, N.R.J., Bulur, E., Wallinga, J., Botter-Jensen,L., Murray, A.S., Willumsen,F.,2001. An automated system fort he analysis of variable temperature Radioluminescence. *Nuclear Instruments and Methods*,Vol 179, pp 575-584.
- Rocha,F.D.G.,Cecatti,S.G.P.,Caldas,L.V.E.,2002.Thermoluminescent characteristics of jasper samples. *Radiat. Prot.Dosim.* Vol.100, no.1-4, pp.417-420.
- Ropp, R.C., 2004. Luminescence and the Solid State, Elsevier.

Rossmann, G.R., 1974. Lavender Jade. The Optical Spectrum of $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ Intervalance Charge Transfer in Jadeite from Burma. *American Mineralogist*, Vol.59, pp.868-870.

Prewitt, C.T., Burnham, C.W., 1966. The Crystal Structure of Jadeite, $NaAlSi_2O_6$, *The American mineralogist*, Vol.51.

Savaşçın, Y., Türe, A., 1985. Paleolitik-Erken Bronz Dönemleri, *Anadolu Takıları II*, Sayı 9, s.8-12.

Smith, D.C., Gendron, F., 1997. Archaeometric application of the Raman microscope to the non-destructive identification of two Pre-Columbian ceremonial polished 'greenstone' axe heads from Mesoamerica. *J. Raman Spectrosc.* Vol. 28, pp. 731-738.

Symes, R.F., Staff of the Natural History Museum, 2008. *Rocks&Minerals*, DK Publishing.

Teixeira, M.I., Melo, A.P., Ferraz, G.M., Caldas, L.V.E., 2010. Application of jade samples for high dose dosimetry using the EPR technique. *Appl. Radiat. Isot.* Vol.68, pp.582-585.

Tomisaka, T., Lishi, K. 1980. Some aspects of the lattice dynamics of diopside. *Mineral J*, Vol.10, pp. 84-96

Townsend, P.D., Kelly, J.C., 1973. *Colour Centers and Imperfections in Insulator and Semiconductors*, Sussex University Press.

Türe, A., Savaşçın, Y., 1986. Hitit, Frig, Lidya, Urartu Devletleri, Genç Hitit Beylikleri, İyonya ve Greko-Pers Dönemi, *Anadolu Takıları III*, Sayı 11, s: 13.

Url-1 <<http://www.EzineArticle.com>>, 08.08.2011.

Url-2 <<http://www.geo.utexas.edu>>, 20.07.2011.

Url-3 <<http://www.wikipedia.org>>, 15.08.2011.

Url-4 < <http://www.ekutup.dpt.gov.tr> >, 15.08.2011.

Url-5 < <http://www.belgeler.com> >, 26.11.2011.

Url-6 <<http://www.ebilge.com>>, 29.11.2011

Url-7 <<http://rruff.info>>, 29.11.2011

Url-8 <www.phy.davidson.edu>, 30.11.2011

Vanoy, T.C., Levert, A.M., Mc Pherson,G.L., 1988. Luminescence spectra of crystals of RbMnCl₃, Rb₂MnCl₄ and CsMnBr₃ doped with Cr₂⁺²: excitontrappingat luminescent Cr⁺² centres. *J.Phys.C:Solid State Phys*, Vol.21, pp.2969–2979.

Vij,D.R., 2008. Luminescence of Solids, Plenum Press, New York.

Weil, J.A., 1984. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz, *Phys. Chem. Minerals*, Vol.10, no.4, pp.149-165.

Wilson,J., Hawkes,J.F.B., 2000. Optoelektronik, Değişim Yayınları.

Xu, J-A., Huang, E., Chen, C-H., Tan, L-P., Yu, B-S., 1996. Caltech collection of Raman spectra of minerals. *Acta. Geologica Taiwanica*, Vol.32, pp. 11-42.

Zhao, Th., Yan, X.W., Cui, J., 1994. The physical and chemical properties of synthetic and natural jadeite for jewellery, *J. Mater. Sci.* Vol.29, no.6, pp.1514–1520.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yasemin TUNCER ARSLANLAR
Doğum Tarihi : 19.03.1980
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Fen Edebiyat Fakültesi	Celal Bayar Üniversitesi	1997-2001
Yüksek Lisans	Fizik	Celal Bayar Üniversitesi	2001-2004
Doktora	Fizik	Celal Bayar Üniversitesi	2007-...

İş deneyimi

Araştırma Görevlisi	Celal Bayar Üniversitesi	2001-...
---------------------	--------------------------	----------

Yayımlar

1. Y. Tuncer Arslanlar, J. Garcia-Guinea, R. Kibar, A. Çetin, M. Ayvacıklı, N. Can “Luminescence behavior and raman characterization of jade from Turkey.” Applied Radiation and Isotopes, Volume 69, Issue 9, September (2011) Pages 1299-1306 **(Tezden)**.

2. M. Hatipoğlu, Y. Tuncer, R. Kibar, A. Çetin, T. Karalı, N. Can “Thermal properties of gem-quality moganite-rich blue chalcedony” Physica B: Condensed Matter, Volume 405, Issue 22, 15 November (2010), Pages 4627-4633 (Tez Haricinde).

3. M. Hatipoğlu, C. Helvacı, R. Kibar, A. Çetin, Y. Tuncer, N. Can " Amethyst and morion quartz gemstone raw materials from Turkey: Colour saturation and enhancement by gamma, neutron and beta irradiation" Radiation Effects and Defects

in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, 1029-4953, Volume 165, Issue 11, (2010), Pages 876 – 888 (**Tezden**).

4. R.Kibar, A.Çetin, **Y.Tuncer**, S.Uysal, P.D.Townsend, A.Canımoğlu, N.Can "Cathodoluminescence Response From Rare Earth Doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ " Physics Procedia, 2 Issue 2 (2009) 379-390 (Proceeding) (Tez Haricinde).

5. A. Çetin, R. Kibar, M. Ayvacıklı, **Y. Tuncer**, Ch. Buchal, P.D. Townsend, T. Karali, S. Selvi and N. Can "Optical Properties of Tb Implamttation into ZnO" Surface and Coatings Tech. 201 19-20 (2007) 8534-8538 (Proceeding) (Tez Haricinde).

Uluslararası Bildiriler

1. R. Kibar, **Y.(Tuncer) Arslanlar**, A. Çetin, A.A. Finch, M. Hatipoglu, N. Can "Luminescence and Thermal Properties of Natural Rhodonite and Jadeite from Turkey" XIV. International Symposium on Luminescence Spectrometry-ISLS2010, 13–16 July, (2010), Prague, CZECH REPUBLIC (**Tezden**).

2. R. Kibar, A. Çetin, **Y. Tuncer**, S. Uysal, P.D. Townsend, N. Can "Cathodoluminescence Response from Rare Earth Doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ " 15.International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 7-11 July, 2008, Lyon-FRANCE (Tez Haricinde).

3. R. Kibar, A. Çetin, **Y. Tuncer**, S. Selvi, J. Garcia-Guinea, T. Karali, N. Can "Characteristic and Luminescence Properties of Rose Quartz" 17th International Conference on Ion Beam Analysis 26 June-1 July 2005 Sevilla-SPAIN (Tez Haricinde).

