

T.C
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
GENEL FİZİK PROGRAMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MİNERALLERİN OPTİKSEL SOĞURMA VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Müjde DURUKAN

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Hikmet Güngör BELİK

MANİSA

2008

T.C
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZİN ADI:

MİNERALLERİN OPTİKSEL SOĞURMA VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müjde DURUKAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:

Tezin Savunulduğu Tarih:

Jüri Başkanı:

Diğer Jüri Üyeleri:

MANİSA

2008

ÖZET

MİNERALLERİN OPTİKSEL SOĞURMA VE LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada bazı minerallerin özellikle dumanlı kuvars ve yeşil opalin lüminesans ve optiksel özellikleri incelenmiştir. İncelenen dumanlı kuvars ve yeşil opal minerallerinin lüminesans özellikleri TL spektrumları alınarak incelenmiştir. Dumanlı kuvarsın optiksel özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla örneklerin optiksel soğurma spektrumları alınmıştır.

50-400 °C arasında alınan lüminesans ölçümlerinde elde edilen TL spektrumlarındaki pikler, sırasıyla dumanlı kuvars ve yeşil opal için 90,130,220,290,370 °C de ; 130,180,250,300 °C de elde edilmiştir. Elde edilen TL spektrumları Glowfit programı yardımıyla tuzak parametreleri hesaplanmıştır.

ABSTRACT

LUMINESCENCE AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF MINERALS

In this study, luminescence and optical characteristics of smoky quartz and green opal are analyzed. The luminescence properties of smoky quartz and green opal are investigated by thermoluminescence (TL) techniques.

In the spectra that measured at 50-400 °C temperature ranges, TL peaks are obtained at 90,130,220,290,370 °C and 130,180,250,300 °C for smoky quartz and green opal respectively. Obtained TL spectrum are stimulated by Glowfit computer program and trap parameters are calculated.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sırasında engin bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yanımda olup, bana yol gösteren çok değerli danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Nurdoęan CAN ve Yrd.Doç.Dr. Hikmet Güngör BELİK'e gönülden teşekkür ederim.

Deney esnasında, ölçümlerin alınması ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım ve hocalarıma, ayrıca Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü'ne teŐekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olduğunu hissettiren; hiçbir desteęi asla esirgemeyen değerli aileme ve,

Hayattaki en önemli varlığım...Beni gecesine gündüzüne katıp bugünlere getiren, her zaman sevgiyle, inançla beni destekleyen, hayatımda her zaman olduğu gibi bu aşamada da beni hiç yalnız bırakmayan biricik anneciğime sonsuz teŐekkürler...

Müjde DURUKAN

İÇİNDEKİLER

Başlık	Sayfa
Özet	I
Abstract	II
Teşekkür	III
İçindekiler	IV
Şekil Listesi	VI
Tablo Listesi	VIII
1. BÖLÜM Minerallerin Optiksel Soğurma Ve Lüminesans Ölçümleri	1
1.1 Mineral Bilimi	1
1.2 Betimsel Mineraloji	2
1.2.1 Minerallerin Fiziksel Özellikleri	2
1.2.1.1 Skaler Özellikler	2
1.2.1.2 Vektörel Özellikler	2
1.2.1.2.a Dilinim-Yarıлма-Kırılma	2
1.2.1.2.b Sertlik	4
1.2.1.2.c Renk	4
1.2.1.2.d Floresans	7
1.2.1.2.e Parlaklık	7
1.2.1.2.f Çizgi Rengi	8
1.2.1.2.g Elektrik	8
1.3 Kristalografi	9
1.4 Sınıflandırma	9
1.5 Jeolojik Oluşum	9
1.6 Kristal Kimyası	9
1.7 Mineral Biliminin Tarihçesi	10
1.8 Mineral Nedir	13
1.8.1 Mineral Çeşitleri	14
Silikatlar	15
Karbonatlar	15
Sülfatlar	15
1.8.2 Yaygın Mineraller Ve Bunların Özellikleri	15
1.8.2.1 Silis	15
1.8.2.2 Feldspat	16
1.8.2.3 Mika	16
1.8.2.4 Kuvars	17
1.8.2.5 Granit	18
1.8.2.6 Opal	18
1.8.2.7 Ametist	19

BÖLÜM 2- LÜMİNESANS ÇEŞİTLERİ	20
2.1 GİRİŞ	20
2.2 Floresans ve Fosforesans	20
2.3 Singlet/Triplet Uyarılmış Haller	21
2.4 Floresans ve Fosforesans Ölçümü İçin Kullanılan Cihazlar	22
2.4.1 Filtreler ve Monokromatörler	23
2.4.2 Dedektörler	24
2.4.3 Hücreler ve Hücre Bölmeleri	24
2.5 Termolüminesans (TL)	24
2.6 Fotolüminesans (PL)	27
2.7 Radyolüminesans (RL)	27
2.8 Tribolüminesans	27
2.9 Elektrolüminesans	28
2.10 Katodolüminesans	28
2.10.1 Elektron Demetinin Malzeme Üzerindeki Etkileri	28
2.10.2 Etkileşme Hacmi	29
2.10.3 Işınlı Geçişler	30
2.10.4 Lüminesans Bant Şekilleri	31
2.11 Optik Uyarmalı Lüminesans	31
3. BÖLÜM DENEYSEL SİSTEMLER	32
3.1 TLD Reader-Analyser Sisteminin Çalışma Prensibi	32
3.1.1 TLD Reader-Analyser Sisteminin Basit Özellikleri	34
3.1.2 Kontrol; Giriş Ve Çıkışlar	35
3.2 OPTİKSEL SOĞURMA SİSTEMİ	37
4. BÖLÜM DENEY AŞAMASI	40
4.1 Numunelerin Hazırlanması	40
4.2 Deneyin Yapılışı	40
4.3 Deney Sonuçları ve Yorumlar	41
4.4 Öneriler	53
KAYNAKLAR	54

Şekil Listesi

Şekil No	Başlık	Sayfa
Şekil 1.1	a) Kuvars b) Yeşil opal	1
Şekil 1.2	Mineral bilimini oluşturan başlıca alt disiplinler.	1
Şekil 1.3	Dilinin Çeşitleri	3
Şekil 1.4	Yarılma Şekilleri. a) Bazal yarılma (piroksen) b) Romboedral yarılma	3
Şekil 1.5	Mohs göreceli sertlik değerleri ile mutlak sertlik derecelerinin karşılaştırılması.	4
Şekil 1.6	Emilen ışığın bir kısmı floresans olarak tekrar yayınlanabilir	6
Şekil 1.7	Florit (CaF ₂) yapısının şematik görünümü	7
Şekil 1.8	Steno'nun çizdiği farklı kuvars ve hematit kristaller, köşelerindeki farklı büyüklükleri göstermektedir.	10
Şekil 1.9	R.J.Haüy (1743-1826) tarafından geliştirilen görüşlerim resimle tasviri. Lal taşının dodecahedron gelişimi	11
Şekil 1.10	Tesir kesitinden elektron optik sütuna ve X-ışını spektrometresi	12
Şekil 1.11	Sofra tuzunun elektron mikroskobu altındaki görüntüsü	13
Şekil 1.12	Saf Feldspat	16
Şekil 1.13	Mika	16
Şekil 1.14	Dumanlı Kuvars	17
Şekil 1.15	Granit	18
Şekil 1.16	Opal	18
Şekil 1.17	Ametist	19
Şekil 2.1	Temel ve uyarılmış singlet ve triplet hallerin şematik diyagramı	21
Şekil 2.2	Flouresans ve Fosforesans	22
Şekil 2.3	Floresans ve Fosforesans Ölçüm Cihazının Diyagramı	23
Şekil 2.4	Bir kristalde radyasyona maruz kalma sonucunda elektron tuzaklanması ve Lüminesans mekanizması	25
Şekil 2.5	a) Doğal b) Sentetik Kuartz'ın TL Parıldama Eğrisi	26
Şekil 2.6	Elektron demeti ile ışınlanan bir malzemede meydana gelebilecek olası etkileşme türleri	28

Şekil 2.7	Bir katı ile elektron demetinin etkileşmesi	29
Şekil 2.8	Değerlik bandı(Ev) ile iletkenlik bandı(Ec) arasındaki geçişlerin şematik diyagramı	30
Şekil 3.1	RA94 TLD Reader-Analyser sistemi	32
Şekil 3.2	RA94 ön paneli	35
Şekil 3.3	LCD gösterge	36
Şekil 3.4	Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre sisteminin şematik iç yapısı	37
Şekil 35	Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre sistemi	38
Şekil 4.1	Dumanlı kuvarsa ait optiksel soğurma spektrumu	41
Şekil 4.2	150Gy X-ışınına maruz bırakılmış dumanlı kuvarsin, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi	42
Şekil 4.3	600Gy X-ışınına maruz bırakılmış dumanlı kuvarsin, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi	42
Şekil 4.4	900 Gy X-ışınına maruz bırakılmış dumanlı kuvarsin, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi	43
Şekil 4.5	2700 Gy X-ışınına maruz bırakılmış dumanlı kuvarsin, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi.	43
Şekil 4.6	90 ⁰ C deki pik için pik maksimumunun değişimi	44
Şekil 4.7	130 ⁰ C deki pik için pik maksimumunun değişimi	44
Şekil 4.8	220 ⁰ C deki pik için pik maksimumunun değişimi	45
Şekil 4.9	290 ⁰ C deki pik için pik maksimumunun değişimi	45
Şekil 4.10	370 ⁰ C deki pik için pik maksimumunun değişimi	45
Şekil 4.11	Sırasıyla a) 300 Gy b) 600 Gy c) 900Gy d) 1200 Gy, e) 1500 Gy f) 1800 Gy X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddet grafiği	47
Şekil 4.12	Farklı dozlarda X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin parıldama eğrisi	48
Şekil 4.13	300 Gy X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddet grafiği	49
Şekil 4.14	600 Gy X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddet grafiği	49
Şekil 4.15	900 Gy X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddet grafiği	50
Şekil 4.16	1200 Gy X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddet grafiği	50
Şekil 4.17	1500 Gy X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddet grafiği	51
Şekil 4.18	1800 Gy X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddet grafiği	51
Şekil 4.19	Farklı sıcaklıklardaki TL piklerinin artan X-ışını dozuyla değişimi	52

Tablo Listesi

Şekil No	Başlık	Sayfa
Tablo 3.1	Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin Teknik Özellikleri	39

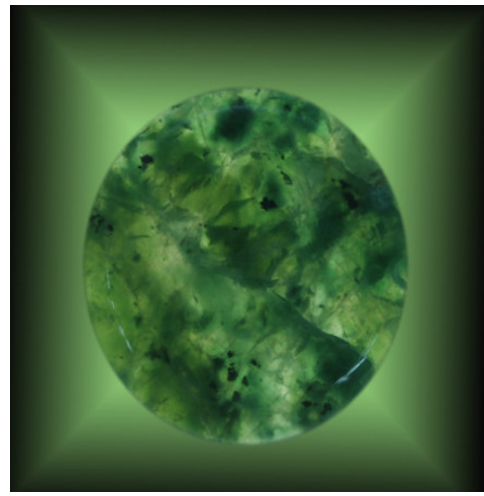
BÖLÜM 1-MİNERALLERİN OPTİKSEL SOĞURMA VE LÜMİNESANS ÖLÇÜMLERİ

1.1 MİNERAL BİLİMİ

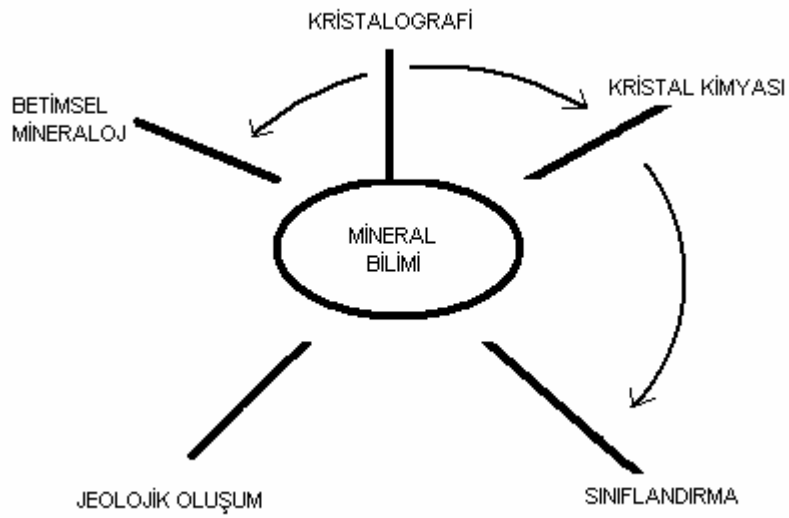
Mineral Bilimi, mineraloji olarak da bilinir; mineraloji kelimesi 'mineralis' kelimesinden gelir. Latince yer kabuğundan çıkarılan anlamındadır. Mineraloji doğal olarak meydana gelen ve mineral olarak adlandırılan inorganik katı maddeleri incelemektedir. Bunlar dünyadan ya da dünya dışından olabilir.



Şekil 1.1 (a) Kuars



(b) Yeşil opal



Şekil 1.2 Mineral bilimini oluşturan başlıca alt disiplinler.

Mineral bilimi 5 alt disiplin tarafından kuşatılmıştır. Burada betimsel mineraloji ile başlayıp saat yönünde giderek Şekil2 deki diğer kategorilere değineceğiz.

1.2 Betimsel Mineraloji: Bir minerali tanımlayabilmek ve fiziksel özelliklerini incelemek amacıyla gerekli işlemleri içerir. Bir mineralin kristal şekli, sertliği, rengi, özgül ağırlığı vb. gibi özelliklerinin incelenmesini amaçlamaktadır[1].

1.2.1 Minerallerin Fiziksel Özellikleri:

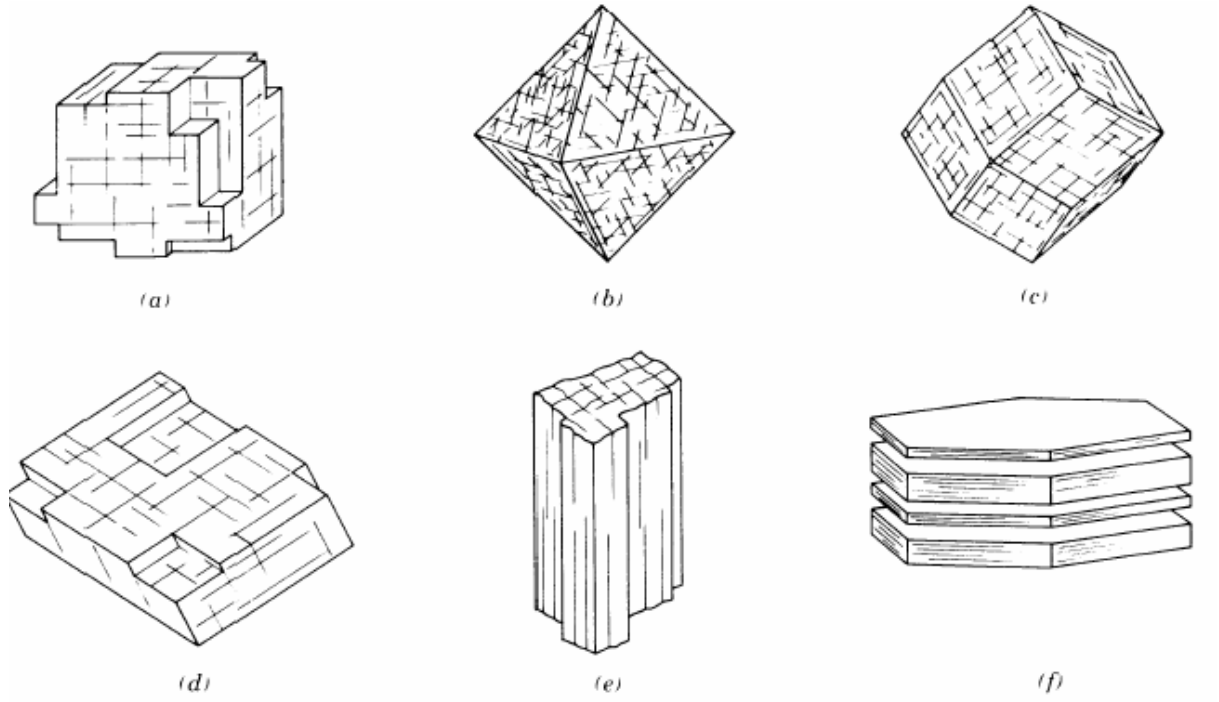
Minerallerin fiziksel özellikleri yöne bağlı ve yöne bağlı olmayan olmak üzere ikiye ayrılır.

1.2.1.1 Skaler Özellikler: Her yönde aynı olan yani özgül ağırlık gibi yönlere bağlı olmayan özelliklerdir. Fiziksel özellikler yöne göre değişmiyorsa bu minerallere “izotrop mineraller” denir.

1.2.1.2 Vektörel Özellikler: Dilinim,sertlik gibi minerallerin yönlere bağlı olarak değişen özellikleridir. Özellikleri yönlere göre değişmeyen minerallere “anizotrop mineraller” denir[14].

1.2.1.2.a) Dilinim-Yarılma-Kırılma: Bir maddeye etki eden kuvvetler dilinim, yarılma ve kırılma meydana getirebilirler. Bu durum kristalin atom yapısına, atom dizilişlerine ve yapısal kusurların varlığına bağlıdır. Mineralin uygulanan kuvvete karşı gösterdiği tepki bağ türleri açısından oldukça önemlidir. Eğer mineralin yapısında kusurlar bulunuyorsa daha kolay deformasyona uğrar ve daha kolay bir şekilde kırılmaya uğrar. Bunun nedeni kristalin belirli yönlerinde, diğer yönlerine oranla daha zayıf ya da az sayıda bağların olmasıdır.

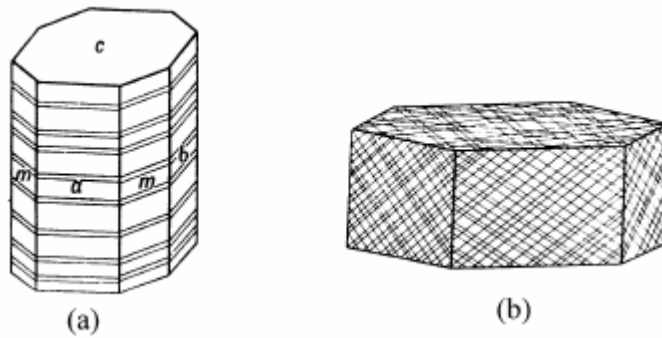
Minerallerin atomik düzlemlerine paralel olarak gösterdikleri düz yüzeyli levhalara ayrılma eğilimine dilinim denir. Kristalin iç yapısına bağlı olarak sadece atomik düzlemlere paralel olarak meydana gelir.



Şekil 1.3 Dilinim Çeşitleri.

(a)kübik (b)oktaedral (c)dodekaedral (d)romboedral (e)prizmatik (pinakoidal) (f)bazal

Minerallerde zayıf yapısal düzlemler boyunca görülen ayrılmaya yarılma denir. Bu zayıflıklar; basınç, ikizlenme sonucu görülebilir. Kristalografik düzlemlere paralel oldukları için dilinime benzerler fakat yarılma, dilinimden farklı olarak her numunede gözlenmez. Sadece ikizlenmiş ya da basınçtan etkilenmiş minerallerde gözlenir.

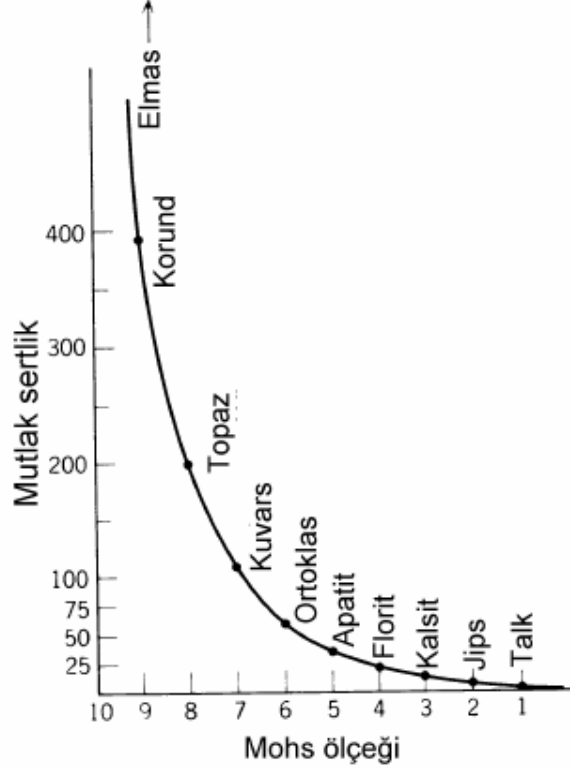


Şekil 1.4 Yarılma Şekilleri.

a) Bazal yarılma (piroksen) **b)** Romboedral yarılma (korund)

Bir mineralin dilinim ve yarılma yüzeylerinin dışında kalan yüzeylerce ayrılmasına kırılma denir. Kırılma mineraller için oldukça önemli bir tanıtıcı özelliktir.

1.2.1.2.b) Sertlik: Mineralin düzgün yüzeyinin çizilmeye karşı gösterdiği dirence sertlik denir. Sertlik de mineralin kristal yapısıyla ilgilidir. 1824 yılında Avusturyalı mineralog F.Mohs, yeryüzünde en çok bulunan on tane minerali seçerek bunların sertliğini incelemiştir.



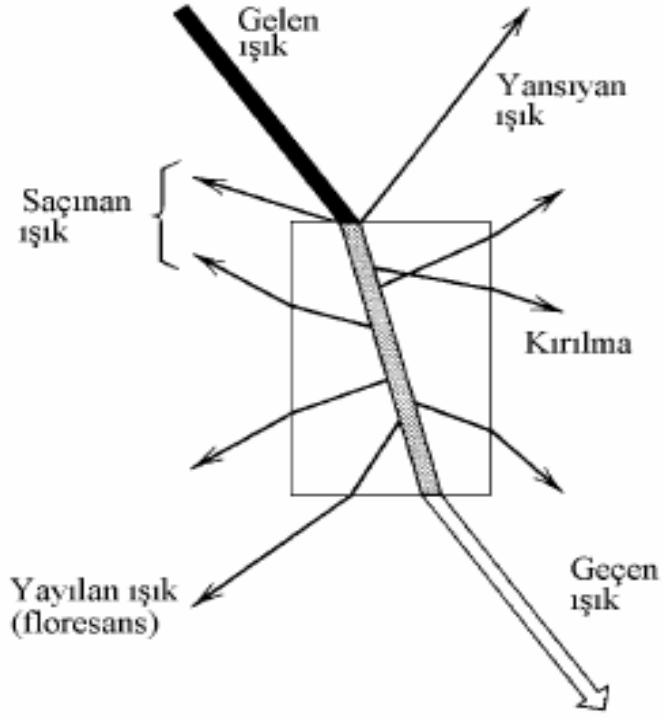
Şekil 1.5. Mohs göreceli sertlik değerleri ile mutlak sertlik derecelerinin karşılaştırılması.

Atomları birbirine bağlayan güçler yönlere bağlı olarak değişebilirler. Bu yüzden de sertlik vektörel bir özellik gösterir. Kristaller değişik yönlerden farklı sertlikler gösterebilir. Yukarıdaki Mohs cetveline bakılarak kuvarsın diğer minerallere oranla sertliğinin orta dereceli olduğu görülmektedir.

1.2.1.2.c) Renk: Yeryüzündeki birçok mineralin rengi farklıdır ve bu minerali tanımlamada en basit ve kolay bir yolu olup, aslında renk mineraller için karakteristik bir özellik olmaktadır. Aslında renk, minerallerin makroskopik görünüşlerinden birisi olup, ilk bakışta hemen göze çarpan bir durumdur. Fakat minerallerin tayininde faydalanabilecek kesin bir kriter değildir; ancak renk özelliği bazı mineraller de ise çok tipiktir[14].

Mineraller renk özelliği dikkate alındığında 3 grupta ele alınır:

- **Renksiz Mineraller:** Gelen ışığın dalga boyu ile emilen ışığın dalga boyu 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.
- **Renkli Mineraller:** Mineral üzerine gelen ışıkla, emilen ışık eşit miktarda olmazsa yani ışığın bir kısmı mineral yüzeyinden yansarak 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. Mesela kordiyorit bir yönde mavimsi iken diğer yönde sarı, üçüncü yönde ise mor renk gösterir. Mikroskop çalışmalarında; pleokroizma önemli bir rol oynar.
- **Renklenen Mineraller:** Mineral bünyesine, renk veren yabancı maddelerin (pigment) veya izomorf bir cismin karışması nedeniyle, karakteristik renginden farklı renk gösteren minerallere "renklenen mineraller" denir. Mesela 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.



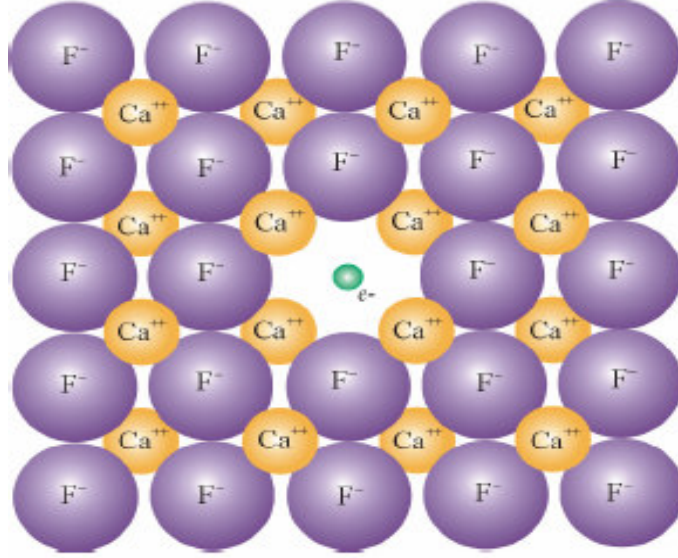
Şekil 1.6 Emilen ışığın bir kısmı floresans olarak tekrar yayınlanabilir.

Beyaz ışık bir mineralin yüzeyine çarptığı zaman mineralden geçer, saçılır, yansır, kırılır veya absorpsiyona uğrar. Işığın kısmen saçılması ve yansması, mineralde cila özelliği olarak algılanır. Eğer geçen ışık absorpsiyona uğrarsa, bu mineral renksiz görülür. Mineralden geçen ışığın sadece belirli dalga boyları emilebilir. Geriye kalan ve mineralden geçip, gözlemlenen dalga boylarındaki ışınların kombinasyonu ancak bir renk olarak algılanabilir.

Renk; mineral yapısındaki kusurlar sonucu da olabilir. Yapısal kusurlarda hapsedilen ve herhangi bir atoma bağlı olmayan bir elektron, renk meydana getirebilir. Herhangi bir elektronun eksik olması, herhangi bir boşluğun bulunması da renk oluşumunu destekleyen kristal hatalarıdır.

Bir atomda farklı kabuklarda ve yörüngelerde bulunan elektronların birbirinden farklı ve belirli enerji seviyeleri vardır. Elektromanyetik bir ışın bir malzeme ile etkileşince, dalgaboyları elektron seviyeleri arasındaki enerji farkına eşit olan ışınlar emilir ve bu elektronlar bir enerji seviyesinden başka bir seviyeye sıçrarlar. Renkli minerallerde belirli elektron seviyeleri arasındaki enerji farkı, görünen ışığın dalgaboyları aralığındadır. Bu nedenle beyaz ışık bir minerale çarptığı zaman belirli dalga boyları emilir yani spektrumdan çıkar ve bu da elektronların bu seviyeler arasında sıçramasına neden olur. Elektronlarla ilgili olan ve

minerallerin renkli görünmesine neden olan olaylar; kristal alan geçişleri, yörünge geçişleri ve renk merkezleri olarak sınıflandırılırlar[11].



Şekil 1.7 Florit (CaF_2) yapısının şematik görünümü

Yapıdan bir F iyonun çıkıp yerini bir elektronun almasıyla renk merkezi meydana gelir.

1.2.1.2.d) Floresans: Bazı mineraller ışık altında kendi renginden farklı bir renk gösterirler.

Bu olaya “floresans” denir. Şeelit mavimsi beyaz ışığa gösterirken, zirkon sarımsı ışığa gösterir. Işık etkisi kaldırıldığında ışığa hala devam ediyorsa bu olay “fosforesans” tır. Buna en iyi örnek de fosfor’dur. Floresan mineraller X-ışını, UV veya elektron demeti ile ışınlanınca görünür ışık yayar. Floresans özelliği gösteren bazı mineraller elmas, fluorit, apatit ve kalsittir[14].

1.2.1.2.e) Parlaklık: Mineral cilası, kristal yüzeyinde görülen parlaktır. Bir mineralin parlaklığı genellikle rengine bağlı değildir. Parlaklık daha çok mineralin yüzeyinden yansıyan ışınların kalite ve miktarına göre değişir. Parlaklığın şiddeti mineralin saydamlık ve yansıtma derecesine ve kristal yapısına bağlıdır. Diğer bir deyişle kristal yüzeylerinin veya dilinim düzlemlerinin düzgünlüğü ve pürüzsüz olması parlaklığı etkilemektedir.

Parlaklık, tabiatta bulunan cisimlerin parlıtlarına benzetilerek isimlendirilir. Minerallerde en çok görülen parlaklık tipleri şunlardır:

1. Metalik parlaklık: Galen, pirit, kalkopirit,
2. Elmas parlaklığı: Elmas, korund,
3. Camsal parlaklık: Kuvars, topaz, barit, fluorit,
4. Reçine parlaklığı: Sfalerit,
5. Sedef parlaklığı: Talk, barit,
6. İpek parlaklığı: asbest, lifli jips,
7. Yağ parlaklığı: Kükürt, kasiterit, zirkon, nefelin, kordierit.

1.2.1.2.f) Çizgi Rengi: Sertliği 7 den düşük olan renkli mineraller ile üzeri sırlanmamış bir porselen üzerine bir çizgi çizilirse; bu mineral porselen levha üzerinde bir çizgi meydana getirir. Bu şekildeki renkli çizgiler minerallerin tanınmasında önemli bir rol oynarlar. Ancak minerallerin çizgi renkleri, kendi renklerine her zaman uymaz. Mesela; sarı renkli pirit siyah renkli bir çizgi verirken, sarı renkli kalkopirit yeşilimsi siyah renkli bir çizgi verir. Ayrıca açık renkli mineraller ile koyu silikatlerin çizgi renkleri beyaz ve beyaza yakın olduğundan, minerallerin çizgi renginin tayininde opak minerallerin çizgi rengi daha kesin olarak belirlenir.

- Siyah ile gri çizgi rengi veren mineraller: Magnetit, pirit, galen, ilmenit, antimonit,
- Kahverengi çizgi rengi veren mineraller: Kromit, wolframit, rutil, kasiterit, sfalerit,
- Kırmızı çizgi rengi veren mineraller: Kuprit, zinober, hematit,
- Diğer renkler: Kalkopirit: yeşilimsi siyah, Orpiment: sarı, Realgar: turuncu.

1.2.1.2.g) Elektrik: Mineraller yalıtkan, iletken ve yarı iletken olabilirler. Altın ,gümüş ve bakır gibi element olarak bulunan mineraller elektriği iyi geçirirken, sülfidler iyi iletmezler. Silikat mineralleri yalıtkanlardır. Bazı mineraller sürtünme sonucunda elektriklenirler. Mesela kehribar veya kükürt sürtünmeyle negatif yükle elektriklenirken kuvars pozitif yükle yüklenir. Bazı mineraller de ısıtma ile elektriklenirler, bunlara örnek olarak turmalin verilebilir. Turmalin ısıtıldığında prizmatik kristalin bir ucu negatif, diğer ucu pozitif yükle yüklenir. Bu özelliğe sahip minerallere 'piezoelektrik' adı verilir. Bazı mineraller ise düşük voltajda kendilerine özgü salınım yaparlar. Bu özelliğe sahip olan minerallere de 'piezoelektrik' adı verilir. Buna en iyi örnek de kuvars minerali verilebilir. Piezoelektrik özellikli kuvars lamelleri, telsiz, hassas saat yapımında kullanılır. Mıknatıs kutupları tarafından çekilen minerallere 'paramanyetik' mineraller, itilen minerallere de 'diyamanyetik' mineraller denir. Bileşiminde az veya çok demir bulunan mineraller paramanyetik özellikler gösterirler[14].

1.3 Kristalografi: Bu bilim dalı çok geniş bir çalışma alanına sahiptir. 1912'den bu yana başlıca amacı organik ya da inorganik orijinli kristalin maddelerin içyapılarını araştırmak olmuştur[1]. İlk olarak 1985'te Wilhelm Conrad Roentgen tarafından X-ışını bulundu ve sonradan Max von Laue tarafından X-ışının kırılması denendi. Kristalografiyi ilgilendiren, kristalin başlıca geometrik şekli, dış simetrisi ve optik özellikleridir[12]. X-ışını çok yaygın bir şekilde X-ışını kırınım deneylerinde enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ancak, elektron ışınları da elektron kırınım şekilleri elde etmek için kullanılmaktadır. Modern kristalografik tekniklerin en önemli amacı kristal yapıyı belirlemek, bütün atomların yerleri, bağlanma şekilleri ve bağlanma pozisyonları, iç simetrisi ve hücrenin kimyasal içeriği hakkında bilgi sağlamaktadır[1].

1.4 Sınıflandırma: Yaklaşık 3800 mineral türü var olup, her birinin ayrı bir ismi bulunmaktadır. Bu minerallerin temsil ettiği farklı kimyaların veya yapıların mantıklı bir sınıflandırmasını gerçekleştirebilmek için genellikle bir rasyonel kristal kimya planı temel alınır. Bu da minerallerin ilk önce anyonik gruba göre sınıflandırıldığı anlamına gelir. Bu sınıflandırma elementleri, sülfatları, oksitleri, karbonatları, silikatları vb. içermektedir. İkinci olarak da; birçok tür barındıran ve karmaşık yapılu gruplarda, silikat grubunda olduğu gibi, daha fazla alt sınıflara ayırmalar yapılmaktadır. Bu da silikat tetrahedranın yapısal (atom) terkibi temeline dayanarak gerçekleştirilmektedir[1].

1.5 Jeolojik Oluşum: bir mineralin veya bir mineral topluluğunun iyi şekilde tanımlanmış jeolojik konumudur. Kimyasal olarak çok karmaşık bir silikat olan lal taşı (garnet) özellikle metamorfik kayaların bir karakteristiğidir. Bunun konumu da 'bölgesel başkalaşım sonucu meydana gelen Al zengin kaya tiplerindedir' şeklinde ifade edilecektir[1].

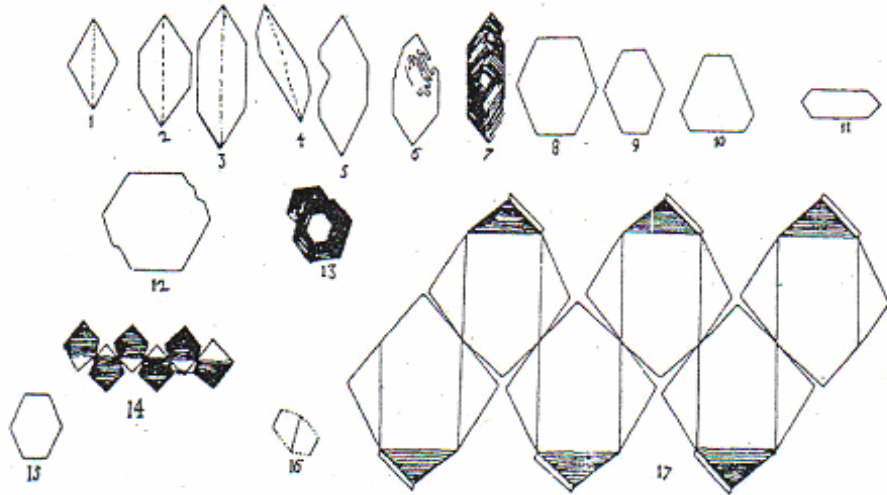
Mineral bilimi çok geniş bir çalışma alanını kapsamaktadır. Bunun içerisinde X-ışını, mineraller ile elektron ve nötron kırılması, mineral sentezi, kristal fiziği, minerallerin termodinamik stabilitesinin değerlendirilmesi, kayabilim (mineral ve kayaların incelenmesi), deneysel kayabilim, metalurji ve seramik kısmı bulunmaktadır.

1.6 Kristal Kimyası: Kristal kimyası denince öncelikle kristal yapısı, kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri akla gelir. Bir mineralin tanımlanmasında kristal yapısı, kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özelliklerinin bilinmesi sayesinde olur. Bir kristalin atom bağlanma düzeni, fizik özelliklerindeki ve kimyası ile ilgili değişiklikler yapı tipi kristal kimyanın ana alanıdır[1].

1.7 MİNERAL BİLİMİNİN TARİHÇESİ

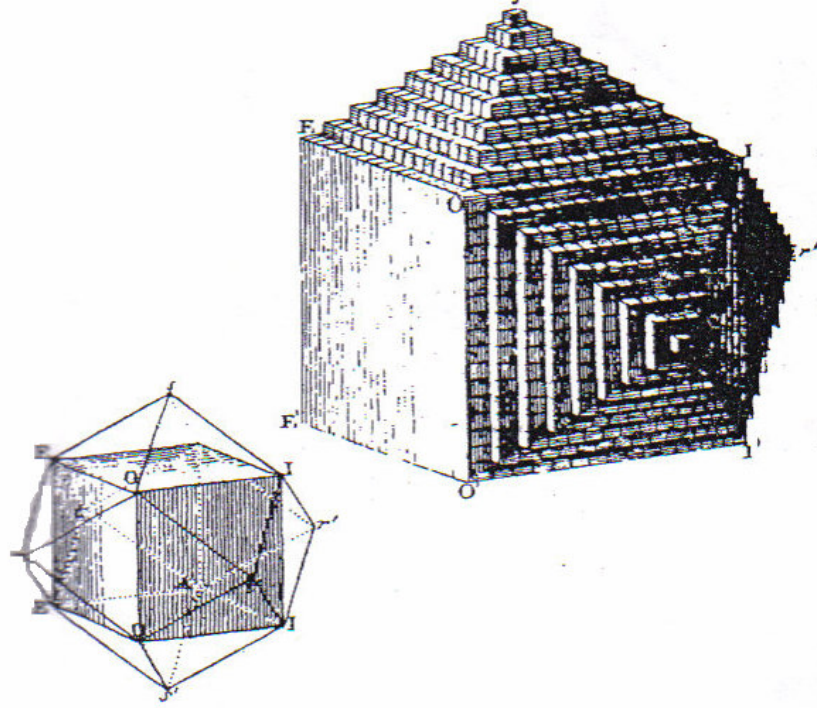
Mineral Biliminin, bir bilim olarak ortaya çıkışı yakın tarihe dayansa da maden sanatlarının pratiği insan medeniyeti kadar eskidir. Siyah mangan oksitten ve kırmızı hematitten yapılan doğal pigmentler eski insanlar tarafından mağaralara çizilerek kullanılmıştır[12]. Taş devrinden sonra Bronz devrine geçişle birlikte minerallerin çıkartılması için araştırmalar yapılmıştır. M.Ö 372-287 yılları arasında Yunanlı filozof Theophrastus minerallerle ilgili ilk yazılı çalışmayı yapmış ve buna Pliny de yaklaşık 400 yıl sonra kendi döneminde atıfta bulunmuştur[1].

Alman doktor Georgius Agricola'nın 1556'da yayımladığı eser mineralojinin bir bilim olarak ortaya çıkışını işaret eden tek eser olmuştur. Bu çalışmada mineraller hakkında bilgilerle birlikte, maden arama uygulamaları hakkında detaylara yer verilmiştir. 1669'da Nicolas Steno'nun kuvars kristalleri üzerinde yaptığı çalışmalarla kristalografiye büyük ölçüde katkılar sağlanmıştır[1].



Şekil 1.8 Steno'nun çizdiği farklı kuvars ve hematit kristaller, köşelerindeki farklı büyüklükleri göstermektedir. (Schafkranovski, J.J tarafından, 1971).

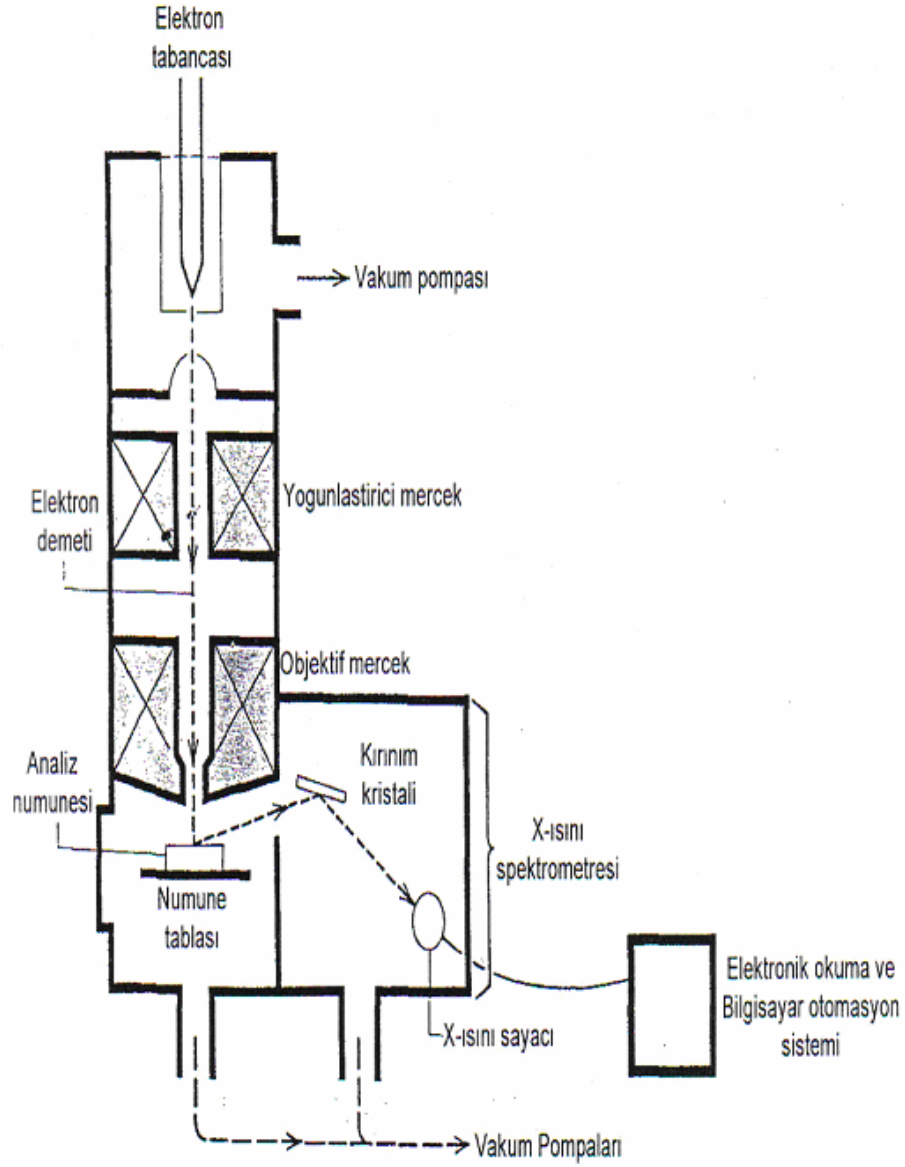
1780 yılında Carangeot kristal ara yüzeyleri arasındaki açıların bir ölçümü için temas ganyometresi adı verilen aracı bulmuştur. Bu sayede Steno'nun çalışmasını doğrulayan kristallerle açısal ölçümler alınmış ve ara yüzey açılarının kesinliği yasası 1783 yılında formüle edilmiştir[12]. Bu çalışmayı 1 yıl takiben 1784'te Rene J. Haüy integral molekülleri diye adlandırdığı kristallerin aynı yapıdaki bloklarla yapıldığını göstermiştir.



Şekil 1.9 R.J.Haüy (1743-1826) tarafından geliştirilen görüşlerin resimle tasviri. Lal taşının dodecahedron gelişimi.

19.yüzyılın başlamasıyla mineral bilimi hızlı bir şekilde ilerleme göstermiştir. 1809'da Wollaston kristal yüzeylerin konumlarının kesin ve doğru ölçümleri için ganyometre yansıtıcı buluşunu yapmış ve doğal ve yapay kristaller üzerinde kesin ölçümler yapabilmek için kullanmıştır. Böylece elde edilen veriler sayesinde kristal bilimi kesin bir bilim haline gelmiştir.1779 ve 1849 yıllarında İsveçli kimyager Berzelius ve öğrencileri mineralleri sınıflandırmamız için bugünkü temel prensipleri geliştirmişlerdir[12]. Cordier isimli Fransız doğa bilimcisi 1815'te bir minerale kendi adını vermiştir, bu mineral corderittir ve mineral parçalarının optik özelliklerinin incelenmesi açısından bu çalışma bir öncü olmuştur.19. yüzyılın son dönemlerinde Fedorov,Schoenflies ve Barlow X-ışını kristal biliminin kurucusu olmuşlar ve kristal içindeki düzen ve iç simetri hakkında çeşitli çalışmalar yapmışlardır[12].

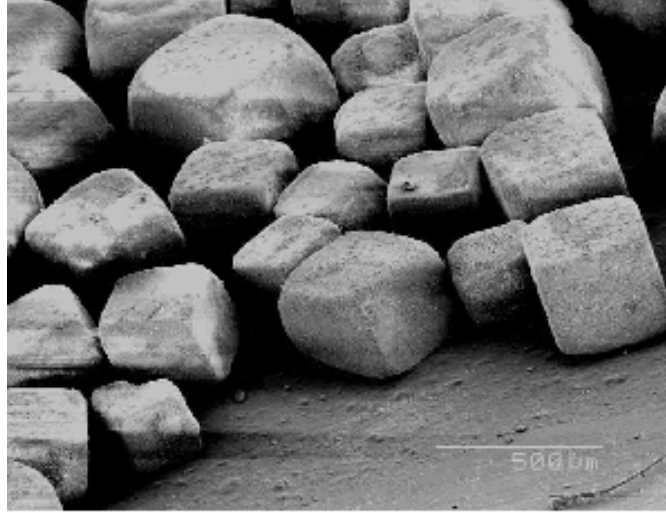
1914 yılında W.H.Bragg ve W.L.Bragg tarafından en eski kristal yapıların tespitleri ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bilgisayarla çalışan modern X-ışınması kırınımı ekipmanı, oldukça karmaşık olan kristal yapıların hızlı tespitleri için son derece faydalı olduğu sonucunu vermiştir[18]. 1960'lı yılların başlarında mikro ölçüm ile minerallerin kimyasının çalışmaları için elektron mikroskobu minerallerin,camların ve sentetik birlikteliklerin araştırılmasında kullanılan çok önemli bir araç olmuştur.



Şekil 1.10 Tesir kesitinden elektron optik sütuna ve X-ışını spektrometresi.

Elektron mikroskobu bir mikrometre kadar küçük olan boyutlardaki katı maddelerin kesin ve çok elementli analizlerini sağlar.

Sofra tuzu



Şekil 1.11 Sofra tuzunun elektron mikroskobu altındaki görüntüsü (22)

1970'den itibaren atomik yapıların son derece mükemmel ve güçlü görsel imajları transmisyon elektron mikroskobuyla oluşturulmaktadır[12].

1.8 MİNERAL NEDİR?

Mineraller doğal bir şekilde oluşan, belirli bir kristal içyapısı ve kimyasal bileşime sahip, kendine özgü kimyasal ve fiziksel özellikler içeren katı maddelerdir diyebiliriz. Kristal; kendisini meydana getiren atom veya moleküllerin iç yapısı sonucu olarak, düz yüzeylerle sınırlandırılmış katı cisimdir. Dolayısıyla bir mineral, kristale eşdeğerdir[1]).

Doğal olarak meydana gelme özelliği, laboratuvarda yapılan ile doğal prosesler sonucu meydana gelenleri ayırt eder. Teknolojinin ilerlemesiyle laboratuvarlarda sentetik olarak elde edilen kimyasal bileşikler mineral sayılmazlar. Bu yapay bileşikler halindeki katı maddelere doğada tabii halde rastlanmazlar. Bu tür katı maddelere yapay mineral adı verilebilir. Bu tür mineraller de, doğal mineraller gibi benzer kristal iç yapıya sahiptir. Endüstri ve araştırma laboratuvarlarında doğal olarak meydana gelen maddelerin, değerli taşlar dahil olmak üzere (zümrüt, yakut ve elmas gibi) sentetik eşleri üretilmektedir.

Minerallerin katı olma özelliği düzenli bir atomsal iç yapıya sahip olduklarını gösterir. Mineral kristallerinin dış yapıları incelendiğinde düzgün geometrik dış şekilli oldukları görülür. Yine aynı şekilde iç yapılarının düzgün olduğu görülür. Katı özelliği ise gazları ve sıvıları hariç tutar. Böylece, bir buzuldaki H₂O bir mineraldir, su değildir[12].

Mineraller belirli bir kimyasal bileşime sahiptirler. Bir mineralin kesin belirli bir kimyasal bileşime sahip olması, onun belli bir kimyasal formül ile açıklanabileceğini belirtir. Minerallerin kimyasal formülleri genellikle sabittir, ancak belirli sınırlar içerisinde belirli kaidelerle değişebilir. Buna örnek olarak kuvars verilebilir. Kuvarsın kimyasal bileşimi SiO_2 'dir. Kuvarsın, silikon ve oksijenden farklı bir element içermediği için kimyasal formülü kesindir ve belirlidir. Bu yüzden kuvars saf madde gibi görülür[12]. Çok ender olarak saf elementler (altın, gümüş, bakır vs.) şeklinde oluşan mineraller, yer kabuğunda meydana gelen doğal fizikokimyasal olayların ürünleridir. Ancak tüm minerallerin bu şekilde iyi tanımlanan bir kompozisyonu yoktur. Örneğin, Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) her zaman saf bir Ca-Mg-karbonat değildir. Mg yerine önemli miktarda Fe ve Mn içerebilir[1].

Minerallerin bir diğer özelliği de inorganik olmalarıdır. Yer kabuğunda bulunan petrol, kömür, fosil ve reçine gibi maddeler mineralojinin kapsamına girmez. Nadir de olsa 'kehribar' gibi organik mineraller de vardır[13].

Mineraller homojen bir yapıya sahiptirler. Alınan bir mineral örneğinin her tarafı aynı mineralden ibarettir, ancak her mineralde az veya çok yabancı mineral varlığı bulunmaktadır. Yabancı madde oranının çokluğu, mineralin özelliklerini değiştirir[13].

1.8.1 MİNERAL ÇEŞİTLERİ:

Mineraller genellikle inorganik prosesler sonucunda şekillenen; düzenli bir atom dizilişine sahip ve sabit olmayan kimyasal kompozisyonu olan doğal olarak meydana gelen katı maddelerdir[1].

Mineral, doğada homojen halde bulunan belli bir kristal formülü olan ve çoğunlukla bir, ender olarak ta iki kristallik sistemi olan; bazen de herhangi kristal sistemi olmayan inorganik bileşiklerin ortak adıdır. Mineraller doğal elementler, sülfidler, sülfatlar, halitler, oksitler ve hidroksitler, arsenatlar, nitratlar, karbonatlar, silikatlar, boratlar, fosfatlar ve vanadatlar olmak üzere birçok gruba ayrılır[14]. Belli bir kristallik sistemi olmayan minerallere amorf denir[15].

TL ve CL gibi lüminesans teknikleri, özellikle ev sahibi örgüde az miktardaki safsızlıklardan kaynaklanan kusur türlerini ve konsantrasyonlarını, minerallerin karakterizasyonunu incelemek için kullanılır[16].

1.8.1.1 SİLİKATLAR

Silikat mineralleri, bilinen tüm minerallerin %25'ini ve en çok bulunanların %40'ını oluşturdıkları için oldukça önemlidir. Bu minerallerin birçoğu kayaçların yapısında bulunur ve yerkabuğunun %90'ını meydana getirirler. Kayaların yapısında görülen en yaygın silikat mineralleri feldispat ve kuvars grubu minerallerdir. Tüm silikat minerallerinin temel yapısını silikat iyonu oluşturur.

Silikat (Si^{+4}) iyonu ile onu çevreleyen ve elektronlarını paylaşan dört oksijen iyonundan (O^{-2}) oluşan silikat iyonu (SiO_4)⁻⁴ formülü ile gösterilir. Bu konfigürasyon tetrahedron adı verilen üçgen yüzeyle bir piramit oluşturur.

Silikat mineralleri tarım sektöründe, inşaat malzemeleri ve cam endüstrisi ham maddeleri olarak yaygınca kullanılmaktadır.

1.8.1.2 KARBONATLAR

Doğada yaygınca görülen ve 69 kadar minerali bulunan gruptur. Karbonatların ortak fiziksel özellikleri vardır. Susuz karbonatların sertlikleri 3-5 arasındadır. Bakır karbonatlar dışında renkleri çok açık ya da renksizdir.

1.8.1.3 SÜLFATLAR

Sülfatlar, barit dışında cevher filonların oksidasyon sonucunda oluşan düşük sıcaklık mineralleridir. Yapılarında SO_4 dörtyüzlüleri vardır. Bu anyonik gruplar birbirlerine metal atomları veya su molekülleri ile bağlanırlar.

1.8.2 Yaygın Mineraller Ve Bunların Özellikleri

En yaygın mineraller ve bunların özellikleri şöyledir;

1.8.2.1 Silis: Silis grubu mineraller, yeryüzünde en çok bulunan minerallerden bir tanesidir. Yarıiletken özelliğe sahip olduğu için, transistör, diyot ve hafızalarda kullanılması pratik olduğundan, entegre devrelerin ve bilgisayarların silisyum teknolojisi üzerine inşa edilmesini sağlamıştır. Oda sıcaklığında katı halde olan silisyum, 4A grubunda ve 2. periyotta bulunur. Yoğunluğu 2,33g/ml'dir. Bağlı atom kütlesi (izotopların ortalama kütlesi) 28,08555'tir. Camın ana maddesi kum olarak bilinmektedir, bunun sebebi camın esas hammadde olan silisyumun kumda özellikle de deniz kumunda çok bulunmasıdır.

1.8.2.2 Feldspat:



Şekil 1.12. Saf Feldspat

İçeriğindeki elemente göre kendi içinde potasyumlu, sodyumlu ve kalsiyumlu olmak üzere üç gruba ayrılan feldspatlar, fiziksel yapıları bakımından benzerlik gösterirler. Çoğunlukla triklinaldirler. Sertlikleri 6 olup, özgül ağırlığı 2,5-2,6 civarındadır. Dünyadaki feldspat üretiminin %60'ı cam, %35'i seramik sanayinde, %5'i kauçuk, plastik ve boya sanayilerinde dolgu malzemesi olarak kullanılır. Doğada karışım kristaller halinde bulunmaları, doğadaki yaygınlıklara karşın, az sayıda oluşumun cam ve seramik sanayinde uygun olmasına yol açmıştır.

1.8.2.3 Mika:



Şekil 1.13. Mika

Çok kolay dilimlenebilen yapraklı bir silikat grubuna verilen isimdir. Çok ince bükülgen pullar ya da yapraklar halinde kolayca bölünebilme özellikleriyle dikkat çekerler. Mikanın tüm türleri, monoklinik istemde billurlaşır. Billursu kayaların çoğunda bulunan mika, granitin üç temel elemanından biridir. Isıya karşı çok dayanıklı olan mikalar, bu özelliğinden ve saydamlığından ötürü bazı sobalarda kullanılırlar. Aynı zamanda mika, kusursuz bir yalıtıcıdır. Bu özelliğinden ötürü kondansatörlerin yapımında kullanılır. Mühendislikte yağlayıcı olarak kullanımı da mevcuttur. Mikalar genellikle feldspat içerisinde oldukça fazla bir şekilde bulunurlar.

1.8.2.4 Kuvars : Silisyumdioksit formüllü ve trigonal sisteme bağlı saydam bir süstaşdır; ancak bazı türleri fazlaca radyasyona maruz kaldığından saydamlığını yitirmiştir (örn: dumanlı kuvars). İçindeki yabancı maddelerin cins ve miktarına göre, saydam,renkli ya da yarı saydam durumdadır. Magmatik, metamorfik, ve tortul kökenli yataklarda bulunur. Dünya genelinde yaygın bir ağa sahiptir. Kuvars'ın, Kaya kristali, Ametist, Dumanlı Kuvars, Sitrin, Pembe Kuvars, Mavi Kuvars, Kedigözü Kuvars, Kaplangözü Kuvars,Avantürün, Rutilli Kuvars gibi birçok çeşidi bulunmaktadır[8].



Şekil 1.14. Dumanlı Kuvars

Kumda bolca bulunan kuvarların saf olmayanları içerisinde demir vardır. Beyaz kum olarak bilinen oldukça saf kuvarlar camcılıkta kullanılır. Kuvars kristali kızıl altı ve mor ötesi ışınımlarda saydam olduğundan mor ötesi lambaların yapımında kullanılır. Piezoelektrik özelliğinden dolayı elektronik sanayinde osilatör olarak kullanılır.

Eritilen kuvarstan, ısınınca genleşme oranı çok düşük olan bir cam elde edilir. Ani sıcaklık değişimlerinden etkilenmesi istenmeyen malzemelerin yapımında da kuvarstan yararlanılmaktadır[14].

Kuvars çevresel dozimetre olarak kullanılabilir, çünkü hem doğada kolayca bulunabilir hem de yapısı uzun süre yük tuzaklamaya ve depolamaya uygundur. Ayrıca radyasyon dozimetresi olarak kullanılarak radyasyon kazalarında alınan doz miktarının belirlenmesinde de önemli rol oynar[10].

Kuvars'ın kimyasal bileşimi SiO_2 'dir. Kristal sistemi hegzagonal olup,kristal biçimi altıgen prizmalar şeklinde kristalli,prizma yüzeyleri kristalin uzun kenarlarına dik yönde çiziklidir. Sertliği 7 dir, özgül ağırlığı 2,65 olup genellikle renksiz,bazen beyaz, şeffaf ya da yarı şeffaftır. Camsı bir parlaklığı vardır. Kristal şekli, camsı görünüşü,sertliği ve konkoidal kırılması ayırıcı özelliğidir [9].

1.8.2.5 Granit:**Şekil 1.15. Granit**

Granit sert, kristal yapılı minerallerden meydana gelen, taneli görünüşlü magmatik bir mineraldir. Granitler renk olarak genelde açık renklidirler, içindeki feldspatların ve diğer minerallerin cins ve miktarlarına göre gri, pembe ve kırmızımsı olabilir. Granitler yeryüzünde çok yaygın olarak bulduklarından, çeşitli yer kabuğu modellerinde görülebilir. Doğada dayk, silis ve batolitler halinde bulunurlar. Yer içinde 400⁰C civarında bir ısıya sahip olan granitin soğuması birkaç bin yıl gibi uzun bir zaman alır. Jeotermal suların kaynağını bu ısının oluşturduğu bilinmektedir. Yer içine süzülen suların, granitlerin çatlakları arasından sızması ile hem granitin yüksek ısı su sıcaklığını artırıcı bir rol oynar hem de çözünebilir haldeki mineraller suyun bünyesine dahil olur. Böylece de jeotermal suların oluşumu gerçekleşir.

Granit günümüzde parke ve bordür taşı olarak kullanılmaktadır. Aşınmaya, basınca darbeye dayanıklı olup, renkli ve güzel cila kabul eder.

1.8.2.6 Opal:**Şekil 1.16. Opal**

Opal yunanca 'renk değişimini görmek' anlamına gelmektedir. Opal, bir kristobalit silis küreciklerinin düzenli ve düzensiz bir kafes yapısına sahip ve %3 ile %21 arasında su içeren bir

sulu amorf silikasıdır. Opal; amorf bir yapıya sahip olmasına rağmen silisin kristal olmayan şeklidir. Opal, 100°C altında oluşmuş bir silika jelidir. Kimyasal formülü $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olup, çizgi rengi beyaz ve sertliği de genellikle 5,5 olarak bilinir. Renksiz, beyaz, sarı, turuncu, kırmızı, mor mavi, yeşil, gri, kahverengi ve siyahtır. Opaller farklı yönlerden görüntülendiğinde, ters çevrildiğinde veya ışık kaynağı hareketinde farklı renkler gösterebilir. Renklerin oyunu olarak adlandırılan bu olgu, bir kayaca renk parıltısı verir veya kayaçtan kayaca değişen farklı renklerin parıltısını verir. Renk oyunu birçok opalde gerçekten müstesna ve eşsiz bir durumdur.[17]

Elektron mikroskopunda değerli opal, kapanım silika kürecikleri ve su ya da CO_2 gaz boşlukları içerdiği gözlemlenmiştir. Opal konkoidal kırınımlı ve değişik renk oluşumuyla karakterize edilmektedir. (Simandl, 1998) [17]

1.8.2.7 Ametist:



Şekil 1.17. Ametist

20.yy da ametistin renginin sahip olduğu manganezden aldığı düşünülmekteydi. Fakat bazı otoriteler, rengin organik bir kaynağının olduğunu ileri sürmüşlerdir. Sertliği 7 olan ametist, ısıya maruz kaldığında rengi sarıya dönmektedir. Genel olarak sarı kuvars cevherlerinin (sitrin, dumanlı kuvars, vb.) yanmış ametist olduğu söylenmektedir. Kayacın yeryüzüne çıkmış uzantılarında, ametist damarlarının renklerini kaybetmeleri muhtemeldir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, ametistin renginin demir safsızlıklarından kaynaklandığını göstermiştir. Daha sonraki çalışmalar da demir ve alüminyum arasındaki kompleks bir etkileşimin bu renkten sorumlu olabileceğini göstermektedir.

Ametist, α -kuvarsların ($\alpha\text{-SiO}_2$) oldukça yaygın olarak görülen mor renkli olan süs taşıdır ayrıca çeşitli karakterizasyon ve teknolojik uygulamalarda yıllardır kullanılmaktadır (Balitsky ve ark., 2000, Cortezao ve Blak, 1998; Zhang ve ark., 1994). Doğal ametistle yapılan çalışmalarda, kırmızı ve kızıl ötesi termoluminesans (TL) 740-750nm aralığında; mavi TL ise yaklaşık 440nm civarında gözlemlenmiştir[21].

BÖLÜM 2- LÜMINESANS ÇEŞİTLERİ

Bir mineralin akkor durumu olması dışında yaydığı herhangi bir ışığa *lüminesans* denir. Bu durum aktivatör denilen safsızlıkları içeren minerallerde gözlemlenir ve çeşitli şekillerde oluşabilir. Lüminesans genelde zayıftır ve çoğunlukla karanlıkta gözlemlenir.

2.1 GİRİŞ

Floresans basit veya karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir. Floresansın en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin, buhar halindeki sodyum atomlarının 3s elektronları, 589,6 ve 589nm'lik dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonu ile 3p enerji seviyesine uyarılabilir. 10^{-5} - 10^{-8} s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, aynı iki dalga boyunda ışın yayar. Frekansta değişiklik olmaksızın absorblanan ışının yeniden yayılmasını kapsayan floresansın bu tipi *rezonans ışınması* veya *rezonans floresansı* olarak bilinir.

Birçok moleküler tür, rezonans floresansı da gösterir. Bununla beraber çok sık olarak, moleküler floresans veya fosforesans bantları rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmiş olarak bulunur. Bu uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere kayma *stokes kayması* olarak ifade edilir[7].

Minerallerin, belirli dalga boylarındaki UV ışınları emme yetenekleri farklıdır. Bazıları sadece uzun, bazıları sadece kısa, bazıları da hem uzun hem kısa dalga boylarında floresans gösterirler. Yani, yayılan floresan ışığının rengi, büyük bir ihtimalle UV ışığın, dalga boyuna ve ışık kaynağına bağlıdır.

2.2 Floresans ve Fosforesans

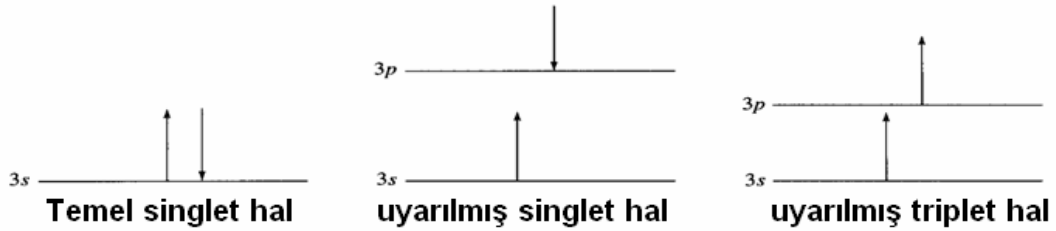
X-ışınları, katot ışınları veya ultraviyole ışık altında tutulan bir mineral ışık yayınlıyorsa, bu olaya *floresans* denir. Floresans terimi kısa süreli lüminesans olarak tanımlanır. Uyarılma kaynağı kapatıldıktan 10^{-8} s daha ışık yayımı devam eder. Işık yayınlanması uyarıcı etki ortadan kaldırıldığında da devam ediyorsa, bu olaya da *fosforesans* denir. Fosferansta ışık yayınlanması 10^{-8} s den daha uzun bir süre devam eder. Floresansta uyarılan elektronlar, uyarılma durumu ile ilk durumları arasındaki ara bir konuma düşebilirler. Bu durumda bir foton veya daha zayıf şiddette bir ışık yayınlırlar. Fosforesans'ta ise uyarılan elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine yükseldiklerinden, başlangıç durumuna dönmeleri arasında belli bir oyalanma süresi oluşur. Uyarılmış elektronik; halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir.

Triplet bir halde sistemler arası geçişten, sonra, iç veya dış dönüşüm veya fosforesans ile biraz daha sönüm olabilir. Bir triplet \rightarrow singlet geçişi singlet \rightarrow singlet dönüşümüne göre çok daha az mümkündür; bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, emisyonu göre 10^{-4} 's'den 10^5 'ye veya daha fazla süreye kadar olabilir. Böylece, böyle bir geçişten kaynaklanan emisyon, ışınlanma kesildikten sonra biraz daha sürebilir[7].

2.3 Singlet/Triplet Uyarılmış Haller

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler *elektronik* hal; bir *singlet* hal olarak isimlendirilir. Eğer molekül bir manyetik alana maruz bırakılırsa elektronik enerji seviyelerinde herhangi bir yarıma durumu gözlenmez. Öte yandan, bir serbest radikal için temel hal bir *dublet* halidir. Çünkü, tek elektron manyetik alan içinde, sisteme çok az farklı enerjilerde katkı yapan iki yönlenmeye sahip olduğu kabul edilebilir.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir *triplet* hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber, triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar[7].



Şekil 2.1 Temel ve uyarılmış singlet ve triplet hallerin şematik diyagramı.

Seçim Kuralları:

$S \rightarrow \leftarrow S$

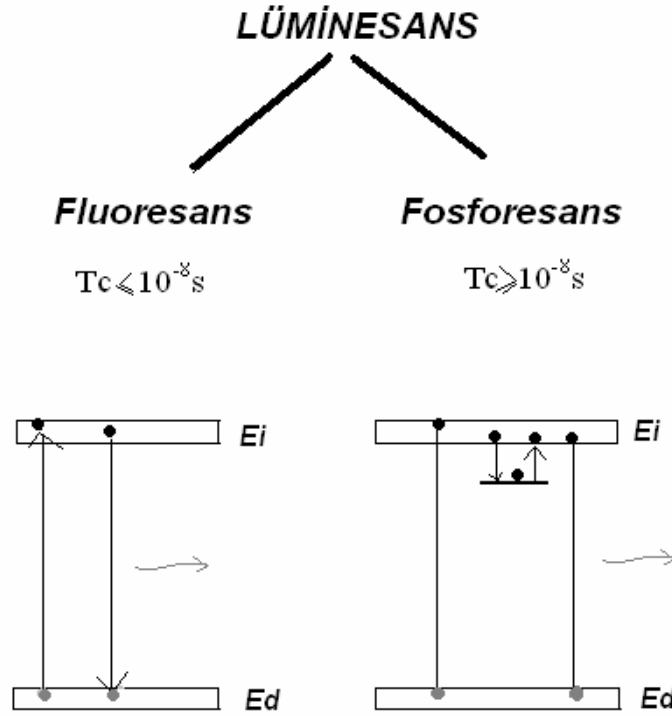
$T \rightarrow \leftarrow T$

$S \leftarrow \rightarrow T$ şeklindedir.

Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri ile, uyarılmış singlet haldeki molekülün özelliklerinden farklı olduğu görülmektedir. Eğer bir molekül singlethaldeyse diamanyetik, eğer triplet haldeyse paramanyetik olur[7].

Bir singlet triplet geçişinin, singlet singlet geçişine göre daha az olma olasılığı bulunmaktadır. Bunun sonucunda da uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} s ya da birkaç saniye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halinin ortalama ömrü ise 10^{-5} s ile 10^{-8} s kadardır. Bazı

moleküllerde uyarılmış singlet halinden, uyarılmış triplet haline geçişiyle fosforesans oluşur[7].



Şekil 2.2 Floresans ve Fosforesans

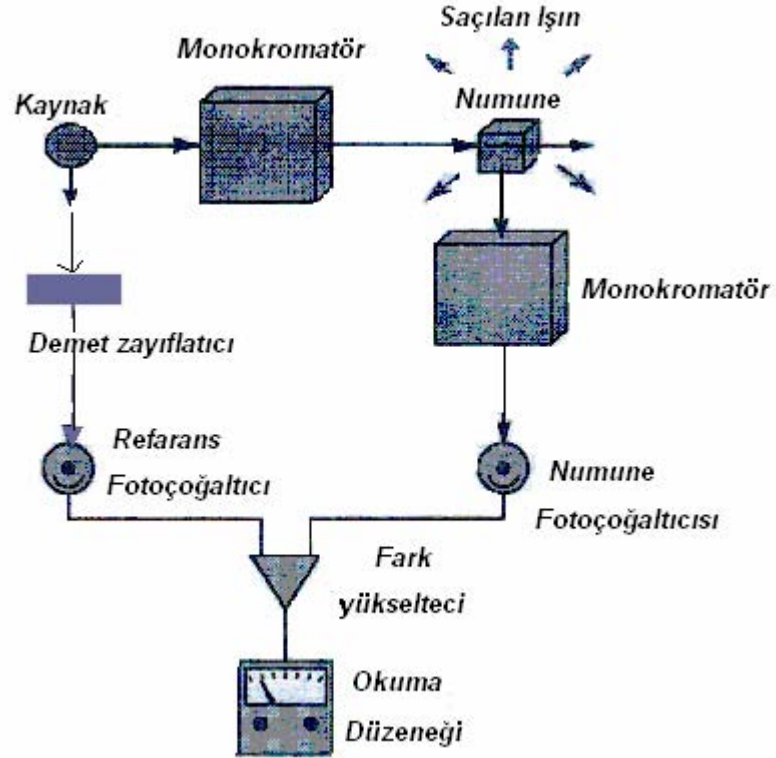
Bir uyarma spektrumu, uyarma dalgaboyu değiştirilirken, sabit dalgaboyunda lüminesansın ölçülmesiyle elde edilir. Floresans ve fosforesans spektrumları dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak emisyon şiddeti kaydedilirken sabit dalgaboyunda uyarılmayı kapsar.

Fotolüminesans genellikle uyarma dalgaboyundan daha uzun dalgaboylarında olur. Ayrıca fosforesans bantları floresans bantlarından daha uzun dalgaboylarında olur. Çünkü triplet uyarılmış enerji seviyesi genelde singlet uyarılmış enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir.

2.4 Floresans ve Fosforesans Ölçümü İçin Kullanılan Cihazlar:

Fotolüminesans ölçülmesi için kullanılan cihazların çeşitli bileşenleri, ultraviyole görünür bölge fotometreleri veya spektrofotometrelerinde bulunanlarla benzerlik göstermektedir.. Aşağıdaki şekilde *florimetreler* ve *spektroflorometrelerdeki* bu bileşenlerin tipik bir dizilişi görülmektedir. Hemen hemen bütün floresans cihazlarında güç kaynağındaki dalgalanmaları dengelemek (etkisini gidermek) için çift-ışınlı optik sistem kullanılır. Numuneden gelen *ışın*, önce floresans uyaracak ışınları geçiren fakat floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları dışarıda tutan veya sınırlandıran bir uyarılma filtresinden veya bir monokromatörden geçer. Floresans numuneden bütün yönlerde doğru olur, fakat en uygun şekilde floresans

uyarma ışınına dik açıdan gözlenir; diğer açılarda çözültiden ve hücre duvarlarından oluşan saçılma, şiddet ölçümünde büyük hatalara sebep olabilir. Yayılan ışın, ölçme için floresansı ayıran ikinci bir filtreden veya monokromatörden geçtikten sonra bir dedektöre ulaşır. Referans ışın demeti ise, ışığın gücünü yaklaşık olarak floresans ışınlarına azaltan bir azaltıcıdan geçer. Referans ve numune fotoçoğaltıcı tüplerden gelen sinyaller, sonra çıktıyı bir metreye veya kaydedici ile gösteren bir fark yükselticisine gönderilir.



Şekil 2.3 Floresans ve Fosforesans Ölçüm Cihazının Diyagramı.

Işık Kaynakları; Filtreli florometreler için en yaygın kullanılan kaynak, erimiş silika pencere, düşük basınçlı Civa buhar lambasıdır. Bu kaynak, 254, 302, 313, 546, 578,691 ve 773 nm'deki uyarma floresansında faydalı çizgiler meydana getirir. Herbir çizgi, uygun absorpsiyon veya girişim filtreleri ile diğerlerinden ayrılabilir. Floresans yapan birçok bileşikte, floresans çeşitli dalga boylarıyla sağlanabildiğinden, cıvanın en azından bir çizgisi normal olarak bu iş için uygun olur.

2.4.1 Filtreler ve Monokromatörler

Hem uyarma demetinin hem de oluşan floresans ışınının dalga boyunun seçilmesi için, florometrelerde girişim ve absorpsiyon filtrelerinin her ikisi de kullanılmıştır. Spektrofluorometrelerin çoğu, en az bir ve bazen iki optik ağılı monokromatör ile donatılmıştır.

2.4.2 Dedektörler

Tipik lüminesans sinyali düşük şiddetlidir; ölçülebilmeleri için yükseltmeleri gerekir. Duyarlı floresans cihazlarda fotoçogaltıcı tüpler en yaygın kullanılan dedektörlerdir. Bunlar, genellikle, artırılmış sinyal/gürültü oranları elde etmek için foton sayım modunda çalıştırılırlar. Sinyal/gürültü oranlarını artırmak için bazen dedektörlerin soğutulması da gerekir.

2.4.3 Hücreler ve Hücre Bölmeleri

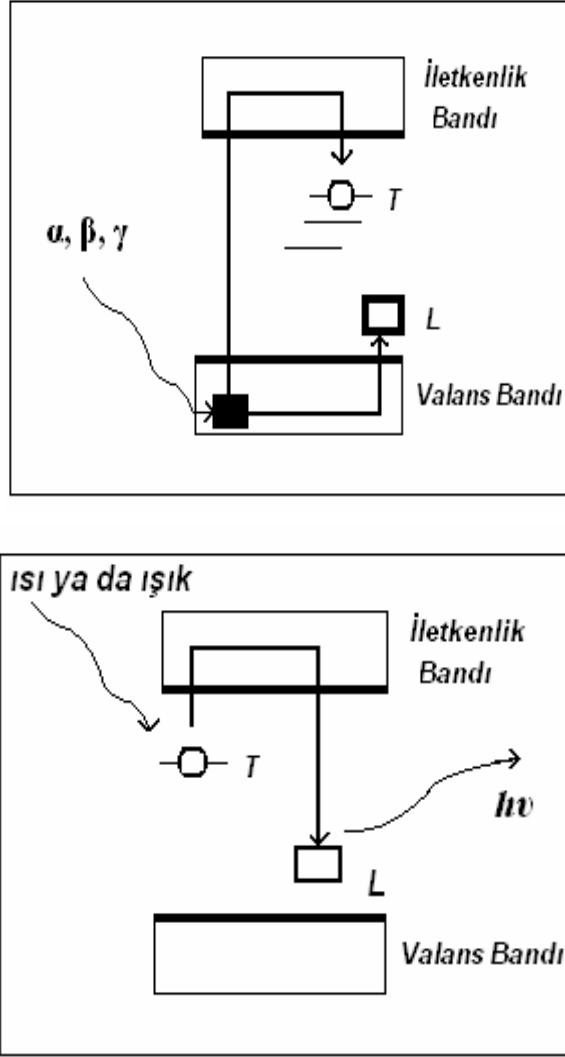
Floresans ölçmeleri için cam veya silisden yapılmış hem silindirik hem de dikdörtgen prizması şeklindeki hücreler kullanılır.

Fosforesans ve floresans yöntemleri birbirlerini tamamlama eğilimindedirler. çünkü, kuvvetli floresans yapan bileşikler zayıf fosforesans, kuvvetli fosforesans yapan bileşikler de zayıf floresans yaparlar. Örneğin, bitişik halkalı aromatik hidrokarbonlar arasında, halojenler veya sülfür gibi daha ağır atomları içerenler, genellikle kuvvetli olarak fosforesans yaparlar; diğer taraftan, ağır atom içermeyen aynı tip bileşikler fosforesanstan daha çok floresans yapma eğilimindedir.

2.5 Termolüminesans (TL)

Bazı maddeler radyasyona uğratıldıklarında, bu enerjinin soğurulması onların yapısında kararsızlığa neden olur. Bu maddelerde emilen enerji ısıtma yoluyla ışık formunda serbest bırakılır. Bu olaya termolüminesans denir.

Termolüminesans olayını daha iyi açıklayabilmek için enerji bant diyagramına bakarsak;



Şekil 2.4 Bir kristalde radyasyona maruz kalma sonucunda elektron tuzaklanması ve Lüminesans mekanizması.

Şekildeki enerji bant diyagramına bakacak olursak, radyasyona maruz kalan bir kristalin valans bandındaki elektron uyarılarak iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandında kısa bir süre kalan elektron iki band arasındaki yasak bölgede bulunan tuzaklar tarafından yakalanır. Tuzaklara yakalanan bu taşıyıcı elektronlar, kristalin sıcaklığı sabit kalır ya da azalırsa tuzaklardan kurtulamazlar ve uzun süre kalabilirler.

Yasak bölgede bulunan bu tuzaklar ya kristalin kendi yapısından kaynaklanan hatalardır ya da sonradan kristale sokulan safsızlıklardan kaynaklanabilir. Kristal ısıtılırsa, tuzaklardaki elektronlar bu tuzaklardan kurtularak iletkenlik bandına oradan da ilk konumuna yani valans bandına geri dönerken ışık yayınlırlar. Bu ışık yayınlama olayına da termolüminesans denir[5].

Termoluminesans için radyasyona maruz kalan minerallerin ısıtıldıklarında ışık yayma özelliği olarak da ifade edilebilir.

Tuzaklardan salınan yüklerin sıcaklığa bağılılığı,

$$-\frac{dn}{dt} = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{olur.}$$

n_0 : $t=0$ da tuzaklanan yük konsantrasyonu

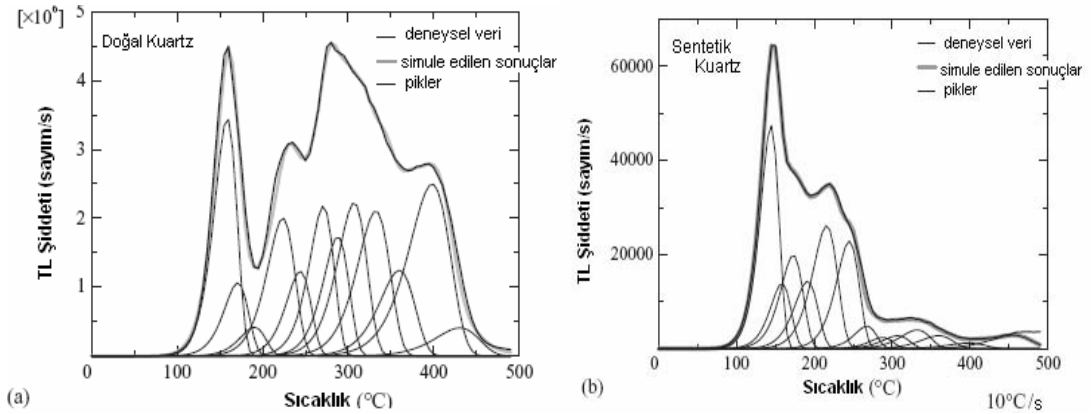
s : Tuzaktaki yüklerin titreşim frekansı

E : Tuzak derinliği

k : Boltzman sabiti 'dir.

Yayınlanan ışığın miktarı kullanılan kristalin cinsine, iyonlaştırıcı radyasyondan soğurulan radyasyon miktarına bağlıdır. Belirli bir kristal içinse yayınlanan ışık miktarı soğurulan radyasyon miktarı ile orantılıdır[6].

TL özelliğine sahip minerallerin ısıtılmasıyla, ilk görünür ışığı 50-100°C'de vermeye başlar. Bu etki 475°C'ye kadar devam eder. Kalsit, apatit, skapolit, lepidolit, fluorit, feldspar TL özelliğine sahip minerallerdendir[12].



Şekil 2.5 a) Doğal b) Sentetik Kuartz'ın TL Parıldama Eğrisi.

Sentetik kuartz'ın doğal kuartz'a oranla daha düşük şiddetli TL göstermesinin nedeni, daha saf olmasından kaynaklanabilir. Optiksel uyartmayla ortaya çıkan 110°C'deki pik (Botter-Jensen ve ark. 1993) TL parıldama eğrisinde bulunmamaktadır. Aynı zamanda OSL sinyallerine yakın olan 325°C'deki pik (Botter-Jensen ve ark. 1993) tam olarak parıldama eğrisinde

gözlemlenememektedir. Şekildeki gri çizgiler ve koyu renkli çizgiler deneysel verilerle TL 'e uyan sonuçları göstermektedir. Aktivasyon enerjisi (1,69eV) ve frekans faktörü $1.00 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ olan 325°C 'deki TL e ait pik (Wintle,1975; Aitken,1985) deneysel verilerle uyum göstermiştir. Doğal kuartza ait parıldama eğrisinde farklı pikler 160°C , 225°C , 270°C ve 400°C de görülebilir; sentetik kuartz içinse bu durum 140°C , 215°C , ve 330°C de gerçekleşmektedir. Tüm TL piklerinin 1.kinetik olduğu düşünölmekteydi (McKeever,1985). 305°C 'deki pik (genellikle bunu 325°C piki olarak adlandırılan) her iki durumda da (sentetik ve doğal kuartz) görölmektedir[20].

2.6 Fotolüminesans (PL)

Lüminesans, uyarılmış bir sistemin bir ışık kuantumunun yayımlanmasıyla temek haline geri dönmesi sonucunda gerçekleşir. Fotolüminesans uyarılma yolu ışığın soğurulmasıyla olur. Fotolüminesans (PL) ile karşılaştırıldığında, katodolüminesans (CL) daha yüksek uyarılma enerjileriyle ve malzemede daha yüksek Lüminesans yoğunluğuyla karakterize edilir.sistemdeki elektron enerjisi 20keV e kadar yükseltilebilmektedir. Buna rağmen UV lambasından elde edilen foton enerjileri PL de 2-5eV ile sınırlıdır. Fotonun soğurulmasıyla Lüminesans malzemesi tarafından genellikle sadece bir foton yayımlanır, CL de ise enerjili bir elektron yüzlerce fotonu uyarabilir. Deneysel olarak, çoğu malzeme yüksek enerjili elektron demetiyle bombardıman altında güçlü Lüminesans göstermiştir. CL,PL karakteristiği olmayan malzemeler için bile gözlenebilir [Gies (1975)] [2].

2.7 Radyolüminesans (RL)

Uyarılma X-ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar tarafından gerçekleşiyorsa bu olaya radyolüminesans (RL) denir. X-ışını etkisiyle oluşan lüminesans, birincil radyasyon fotonlardan meydana gelmesine rağmen uyarılma, soğurulma yoluyla üretilen hızlı ikincil elektronlar nedeniyle olur. Bu nedenle, X-ışınıyla oluşan lüminesans CL e benzer. X-ışını demetinin gücünün çoğu, malzemenin içine aktarıldığı için, X-ışını etkisiyle oluşan lüminesansın nüfuz etme derinliği CL in derinliğinden daha büyüktür[2].

2.8 Tribolüminesans

Esnetilerek, kırılarak veya koparılarak ayrılan yüzeylerde, ayrılan yüzeyler arasında ince hava tabakası içinde iki yüzey üzerinde zıt yüklerin üretilmesi nedeniyle bir elektrik boşalması oluşur. Malzemenin parçalanması yöntemi içinde, harcanan mekanik enerji uyarılma enerjisini sağlar ve karanlık içinde gözlenebilen bir kızarıklığa neden olur ki bu da 'tribolüminesans' olarak bilinir.

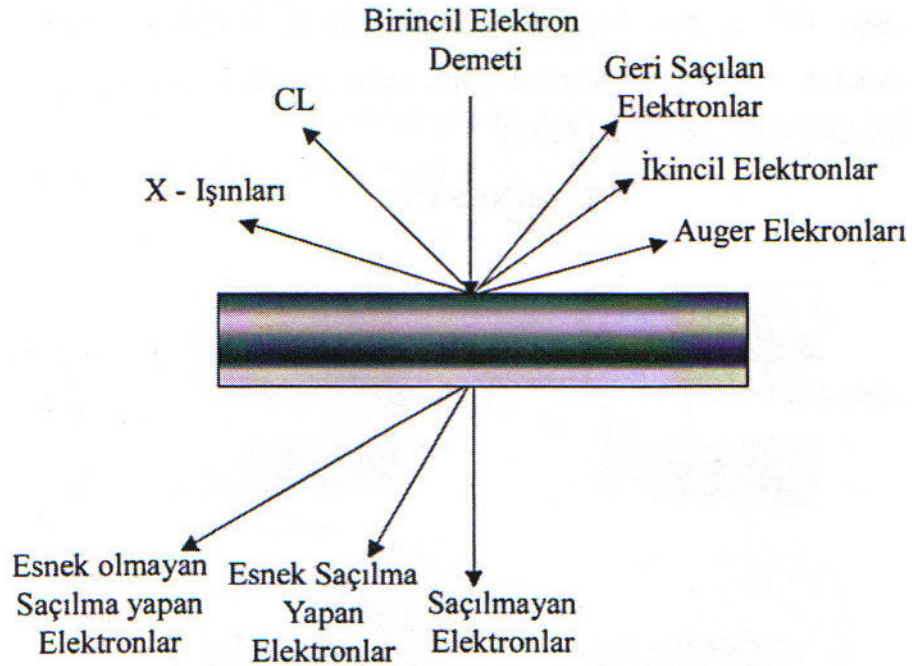
2.9 Elektrolüminesans

Malzemeye elektrik alanının uygulanmasıyla elde edilen Lüminesans yöntemidir. Hava moleküllerinin uyarılması sonucunda elektrik boşalmasıyla enerjili elektronların oluşmasına neden olur. Aydınlanma olmamakla birlikte, hava içerisinde sadece parıltılar gözlemlenir. Elektrolüminesans olayına dayanılarak, modern floresans tüplerin çalışma prensibi açıklanabilir.

2.10 Katodolüminesans:

2.10.1 Elektron Demetinin Malzeme Üzerindeki Etkileri

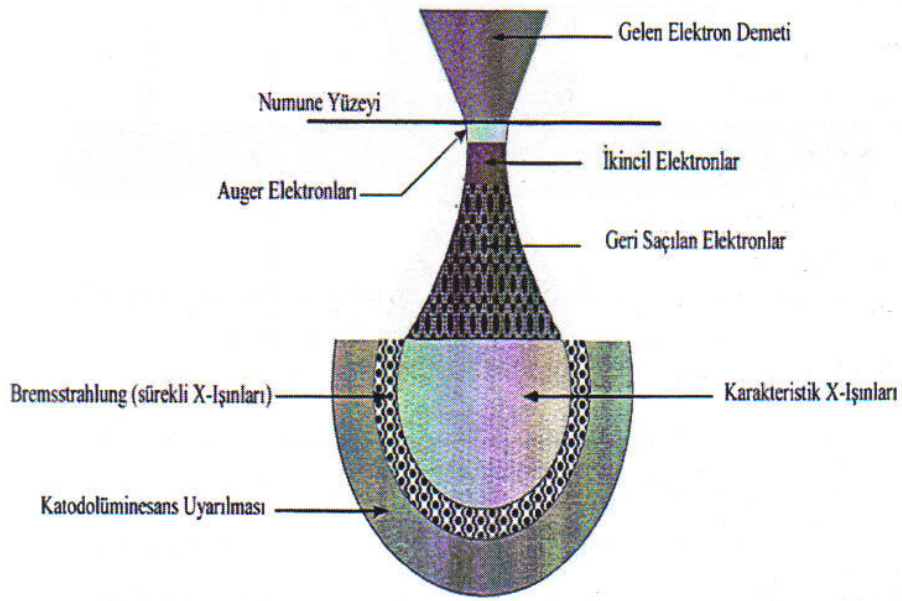
Bir malzeme elektronlarla bombardıman edildiği zaman, gelen elektronların bazıları malzeme içine doğru geçer, geri kalanlar ise yüzeyden fırlatılırlar. Elektron demeti malzeme içine girdiğinde her bir birincil elektron enerjisini kaybedene kadar örgü iyonları ile çok sayıda elastik ve elastik olmayan çarpışmaya uğrar[2].



Şekil 2.6 Elektron demeti ile ışınlanan bir malzemede meydana gelebilecek olası etkileşim türleri.

2.10.2 Etkileşme Hacmi

Elektronların katı malzemenin içine girebildikleri bölgeye etkileşme hacmi denir. Bu sayede elektronlar malzemeye girdiklerinde çeşitli çarpışmalar sonucunda rasgele yollar izlerler. Bu yüzden de etkileşme hacmi, gelen demet çapının birkaç katı kadar olur. Etkileşme hacminin genişlemesine neden olan olay ise; yüzeyden kaçamayan elektronların, katı içerisinde daha derine uyarılmış olan ikincil elektronların daha çok uyarılmasıdır. Elektronlar enerji kaybettiği için de katı etkileşmesi değişir. Farklı derinliklerde farklı enerji kayıpları söz konusudur. Birincil X-ışınlarından bazıları dışarı çıkacaktır. CL ise elektronların birkaç eV luk enerjiden daha çok tutulduğu bölgede üretilir ve bu bölge karakteristik X-ışınlarının üretildiği bölgeden daha geniştir.

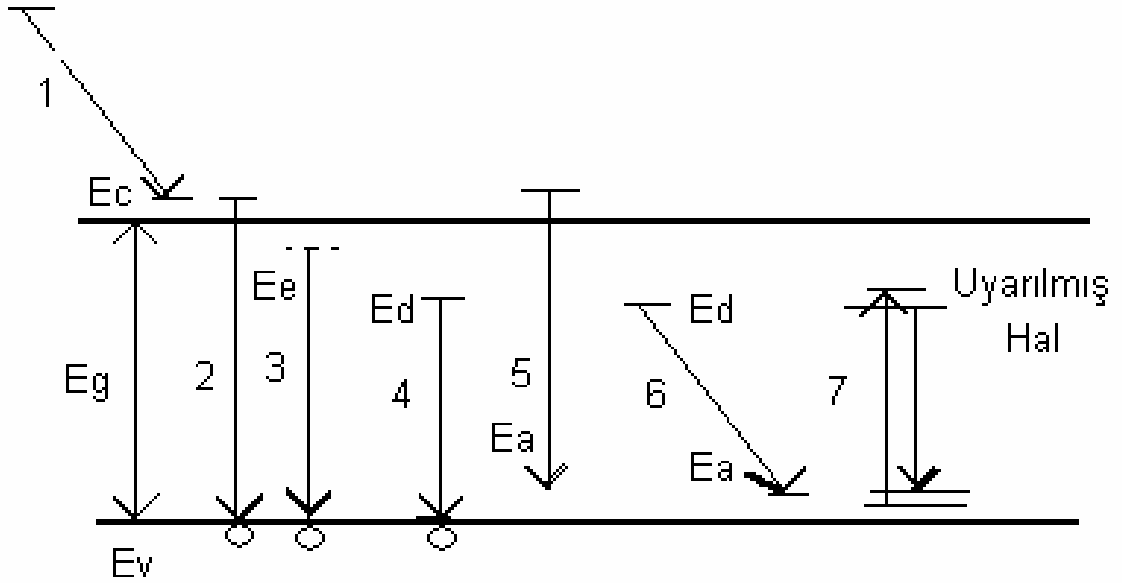


Şekil 2.7 Bir katı ile elektron demetinin etkileşmesi.

Etkileşme hacminin şekline de baktığımızda (Şekil 2.7) düşük atom numarası için armut şeklinde, $15 < Z < 40$ için küresel şekilde, büyük atom numaraları için de yarı küresel şekilde olup atom numaralarına bağlıdır (Marshall 1988). Burada önemli olan nokta, CL'in genişletilmiş bir hacim üzerinde üretilmesi ve bu hacmin şeklinin ve büyüklüğünün elektron enerjisi ile değişmesidir ayrıca toplam lüminesans bölgesi, elektronlar tarafından doğrudan uyarılmayla meydana gelen bölgeden daha geniştir.

2.10.3 Işınılı Geçişler

Bir elektron iletkenlik bandına uyarıldığında elektronlar ve boşluklar serbest olur, böylece bağımsız olarak karşılıklı bantlara geçiş yapabilirler. CL e neden olan ışınımlı geçişlerin şekli aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 2.8 Değerlik bandı(E_v) ile iletkenlik bandı(E_c) arasındaki geçişlerin şematik diyagramı
(E_a : alıcı seviye, E_d : verici seviye , E_e :eksitonik seviye)

1.basamakta iletkenlik bandı kısıynda uyarılmış bir elektron, aşağıya doğru süzülür ve örgü içinde termal dengeye ulaşır. Fonon yardımıyla foton yayımına neden olabilen bu geçiş, bantlar arası geçiş olarak nitelendirilir. 2.basamakta iletkenlik bandındaki bir elektron ve değerlik bandındaki bir boşluk arasında doğrudan yeniden birleşme $h\nu = E_g$ enerjili bir foton yayımına neden olur, bu geçiş de bant içi geçiş olarak nitelendirilir. 3.basamaktaki geçiş ekzitonlar nedeniyle gözlemlenen geçiştir ve tüm sıcaklıklarda hem bağlı hem de serbest ekzitonlar nedeniyle gerçekleşir. 4,5,6.basamaktaki mevcut kusurlar ile bant boşluğu içinde yerleşmiş seviyelerde meydana gelen elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesidir. Bu kusurlar 'yeniden birleşme merkezleri' ya da 'lüminesans merkezleri' olarak bilinir. 7.basamaktaki durum ise uyarılma sonucunda meydana gelir, yani bu merkezde meydana gelen bir elektron merkezin daha yüksek enerjili bir seviyesine uyarılır ve sonra daha düşük enerji seviyesine geçer. Bu yüzden de bu işlem elektron-boşluk çiftlerinin oluşumuna bağlı değildir.

2.10.4 Lüminesans Bant Şekilleri

Soğurma ve emisyon geçişleri başlangıçta işgal edilmiş titreşim seviyesi ile uyumlu olan koordinatın herhangi bir yerinde meydana gelebilir. Genelde soğurma ve emisyon bantları Gaussian şeklindedir, bunun nedeni de her noktada aynı olasılıkla meydana gelmemesidir[19].

2.11 Optik Uyarmalı Lüminesans

Bir maddenin atom veya molekülleri, o maddenin enerji almasıyla uyarılır ve kararsız hale geçer. Uyarılan atom ve moleküller kazandıkları bu fazla enerjiyi atarak temel hale geçmeyi isterler. Temel hale geçerken bir ışık yayılması meydana gelir. Bu yayılım olayı lüminesans olarak adlandırılır. Lüminesans oluşumunda kullanılan uyarma kaynağına göre lüminesansa farklı adlar verilebilir. Uyarma amacıyla ışık kullanılırsa Optik Uyarmalı Lüminesans (Optically Stimulated Luminescence - OSL) olarak isimlendirilir.

1960'lardan itibaren termolüminesans, 1980'lerden itibaren de optik uyarmalı lüminesans yöntemleri tarihlendirme amacıyla arkeolojik ve jeolojik örneklerde kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde lüminesans çalışmaları inorganik maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu işlemlerde en yaygın olarak kullanılan iki mineral ise feldspat ve kuvarstır.

Kuartz ve feldsparlarda, optik uyarmalı luminesans (OSL), 1985'te Huntley'in önerisiyle tarihlendirme metodu olarak kullanılmaya başlanmıştır. İlk OSL araştırmalarında optik uyarma için argon lazeri (514.5nm) kullanılmıştır. Hütt ve çalışma arkadaşları (1988) , kızıl ötesi ışığın feldsparlarda lüminesansın oluşmasında, uyartmak için kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Botter-Jensen ve arkadaşları (1994) feldspar için yapılan çalışmalarda 400nm'den 1000nm'ye değişen dalgalı boylarındaki uyarılmalarda, 850nm ve 920nm'de pikler gözlemlenmiştir. Daha sonraları ise IRSL jeolojik ve arkeolojik alanlarda sediment ve kayaların tarihlenme metodlarında yaygınca kullanılmıştır. Daha sonraları, değişik dalgalı boyları kullanılarak hem kuartz hem de feldsparlar için OSL ölçümleri yapılmış[20].

3. BÖLÜM DENEYSEL SİSTEMLER

Bu çalışmada esas amaç, dumanlı kuvars ve yeşil opal minerallerinin optiksel soğurma ve lüminesans özelliklerinin incelenmesidir. Aşağıda bu amaç doğrultusunda kullanılan deneysel sistemler tanıtılmaktadır.

3.1 TLD Reader-Analyser Sisteminin Çalışma Prensibi

RA94 TLD Reader-Analyser sistemi, birçok TL dozimetri çalışmalarında çok yönlü ve çeşitli amaçlarla kullanılan modern bir alet olmakla beraber, hem tek başına mikro işlemcisi tarafından kontrol edilebilir; hem de çift yönlü olarak IBM PC ile uyumlu bir bilgisayar yardımıyla da kontrol edilebilmektedir. Bu sistem bütün dataları dijital bir şekilde veri olarak almamızı ve görmemizi sağlar.



Şekil 3.1 Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan RA94 TLD Reader-Analyser sistemi

- ✓ RA94 TLD Reader-Analyser sistemi, TL numunelerinin bilinen birçok değişik dozlardaki şekliyle, TL ölçümlerinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. RA94 TLD Reader-Analyser manual olarak READER ile çalıştırılabileceği gibi, READER/ANALYSER olarak da daha geniş alanlarda çalıştırılabilir. Isınan TL numunesinden alınan ışık sinyali, düzgün bir şekilde (PM) fotoçoğaltıcı ile seçilebilir.

- ✓ Var olan ışık kaynağı kalibrasyonu, aletin hassasiyetinin kolayca ayarlanmasına ve otomatik bir şekilde sabit seviyede korunmasını sağlar.
- ✓ READER modunda, TL maddelerinin ısıtma sistemi, ısıtıcı sıcaklığının üç farklı aşamada artmasıyla olur ve her bir aşamada, sabit kalan zaman periyodunu takip eder. Bu sistemde amaç, TL sinyalini seçilen sıcaklıkta okumaktır. Örneğin; LiF:Mg,Ti fosforu için , sıcaklık ve zaman her aşamada yeniden programlanır. TL okuyucu (pulsarı sayarak) ve sıcaklık, ön paneldeki LCD göstergede görülür,böylece alınan data lar doğrudan paralel CENTRONIC çıkışlarla ya da RS232 yoluyla seri eşzamanlı olmayan arabirime PC bilgisayara gönderilir.
- ✓ ANALYSER modunda, ısıtma planchet sıcaklığı, başlangıçtaki (ilk) programlama oranı ile lineer olarak artar ve bilgisayar yardımıyla da bu parıldama eğrisi sayısallaştırılır. Pulsarın toplam saymaları ve sıcaklık LCD göstergede gösterilir.
- ✓ Termoelektrik soğutucunun özelliği, soygazla çalıştırılmasıdır ve otomatik olarak kontrol edilen foto çoğaltıcı karanlık akım, aletin hassaslığını dengede tutar;böylece TL numunesine ait alçakta sahte lüminesans sinyali ve karanlık akım azalması için de stabil bir durumda kalmış olur.
- ✓ Düşük TL şiddetlerini yüksek bir doğruluk payı ile gözlemlemek için, kullanılan yüksek basınçlı soy gazın (nitrojen ya da argon) oksijen bileşiğiyle %0,1den daha az olması gereklidir.

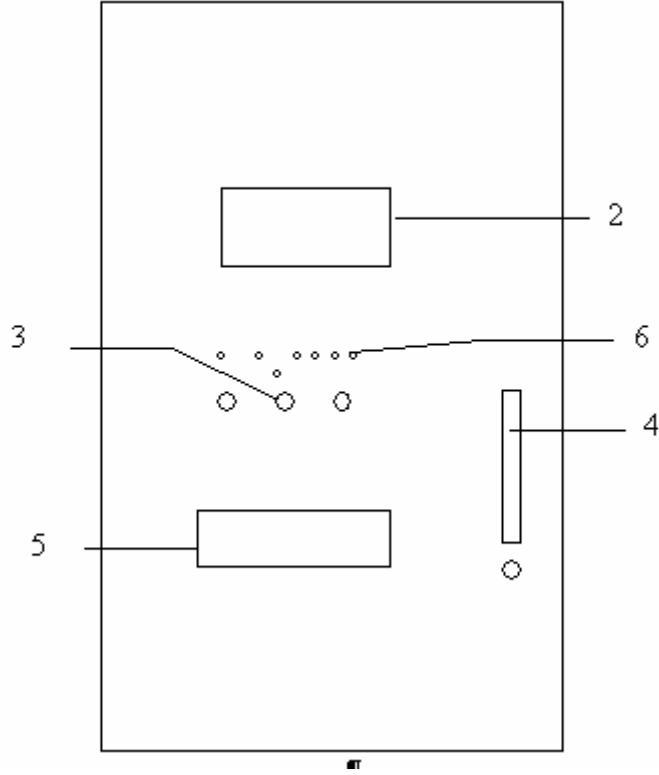
3.1.1 TLD Reader-Analyser Sisteminin Basit Özellikleri

- a) Hassasiyet: programlanabilir ışık kaynağı
- b) Doğruluk: $\pm 2\%$ S.D. (taneciğin çok yönlü okunması)
- c) Denge: $\pm 2\%$ den daha iyi, 8 saat çalışma
- d) Okuma zamanı: READER : 3-180s; standart 22 s.
ANALYSER: 25-400 s.
XREADER : max. 45s (toplam zaman)
- e) Üç aşamalı ısıtma: 20-400⁰C arasında ayarlanabilen sıcaklık (1-60 s arası için)
- f) Max. Isıtma sıcaklığı: 400⁰C'ye kadar ayarlanabilme
- g) Lineer ısıtma hızı: her saniyede 0,5-20⁰C arasında ayarlanabilme
- h) Data çıkışı: LCD gösterge,
paralel CENTRONICS çıkış (printera),
RS-232C (bilgisayara)
- i) Yüksek voltaj kaynağı: otomatik ayarlanabilen
- j) Isıtıcı levha: yüksek dayanıklılık ve sağlam plantin alaşım
- k) TL dedektör boyutu: 12mm den daha az (nedeni;ısıtıcı levhadaki çöküntü)
- l) Güç kaynağı voltajı: 230V 10%/ 50 Hz
- m) Güç tüketimi: 200 VA
- n) Çevresel sıcaklık: 10-26⁰C (güneş ışığı altında ve ısı kaynağı yanında bulundurulmamalı)
- o) Boyutlar: 400 x180 x 330
- p) Ağırlık: yaklaşık 19kg

3.1.2 Kontrol;Giriş Ve Çıkışlar

3.1.2.a Ön Panel

Ön panel düğme ile basılarak şekilde gösterildiği gibi kontrol edilmektedir;



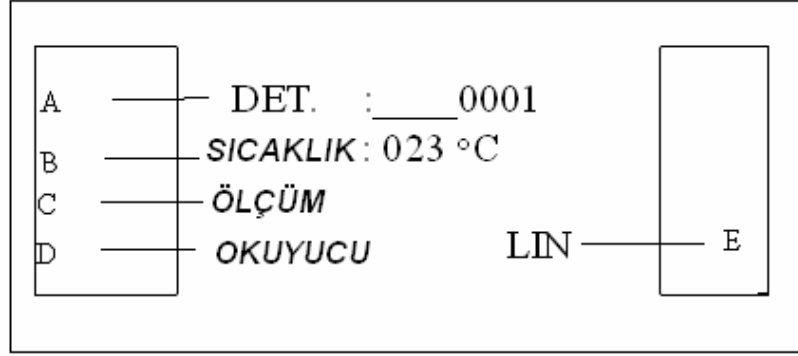
Şekil 3.2 RA94 ön paneli.

2. LCD 4 çizgili karakter göstergesi
3. İşletim anahtarları
4. Soy gaz akışı ayarı için rotameter kontrol
5. Çekmeli ısıtıcı levha, kontrol ışık kaynağı ve ısıtıcı güç birimi
6. Mod kontrolü ve programlama anahtarları

LED:

READY

Cihaz ölçüm için hazır



Şekil 3.3 LCD gösterge.

A KISMI sinyal kaynağı: toplam sayım

- DET : dedektör (TLD numunesi ölçümleri için)
- BKGD : sızıntı (background) ölçüm
- TEST : referans ışık kaynağı ölçümü

B KISMI ısıtıcının sıcaklığı

C KISMI MEASUREMENT : DET, BKGD ya da TEST yapılır

- PROGRAM : parametreler programlanır
- AUTOKOMP : süregelen otomatik işlemlerin karşılığı
- MOVE : çekmecenin hareketinin sağlanması
- STOP : akımı hemen kesmek

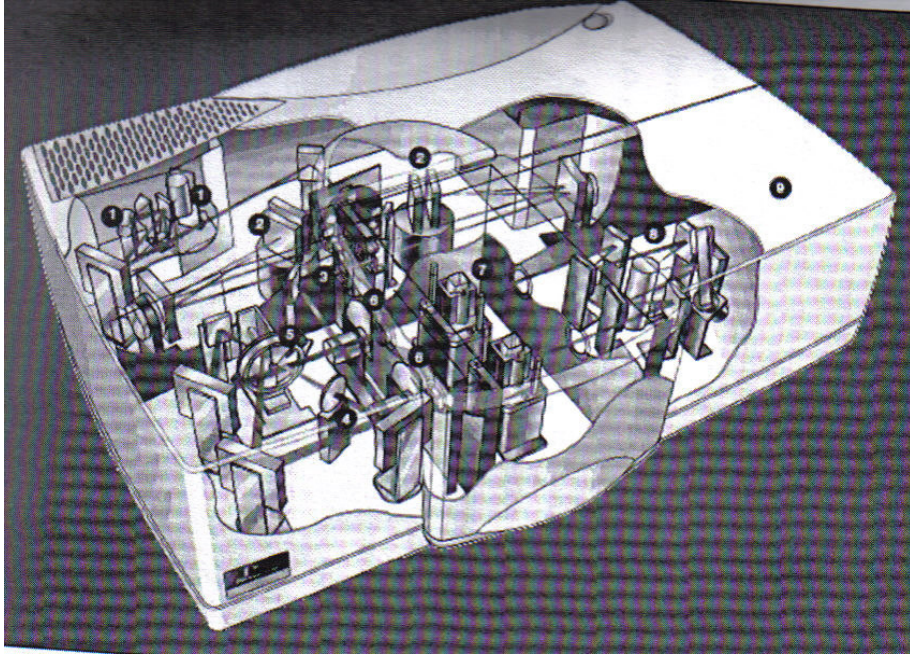
D KISMI READER/ANALYSER modu

E KISMI ek bilgi kısmı

- LIN : bilgisayar ile denetleme (ON-LINE durumu)
- IBM : bilgisayarla bağlantı sağlama
- SR_ : yardım alma

3.2 OPTİKSEL SOĞURMA SİSTEMİ

Bu çalışmada Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan, Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre sistemi kullanılmıştır. Perkin Elmer Lambda spektrofotometre sistemi, 175-3300nm aralığında 950 UV/VIS/NIR dalgaboyu aralığında ölçüm yapmamıza olanak sağlayan bir sistemdir. Bu sistemde iki adet ışık kaynağı (tungsten ve döteryum halojen lambalardan oluşan) bulunmaktadır.



Şekil 3.4 Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre sisteminin şematik iç yapısı.

Lambalardan çıkan ışık demeti aynaların yardımıyla monokromatöre gelir ,bu sayede de demetin dalgaboyu tespit edilir. Sistemde kullanılan monokromatörler, UV/VIS için 240nm 1440çizgi/nm ne NIR için 1100nm de 360çizgi/mm kırınım ağına sahiptirler. Monokromatörlerden çıkan ışık demeti aynalar yardımıyla depolarizöre aktarılır. Depolarizörden çıkan ışık demeti daha sonrasında kesiciye yani chopper a gelir. Demet kesici 47Hz'lik bir frekansla dönen ayrıca yansıtıcı ve geçirici kısımları olan bir disk şeklindedir. Böylece ışık demeti spektrometre içindeki örnek ve referans odalarından ayrı ayrı geçecek şekilde yansıtılır ya da geçirilir. Numunelerde daha doğru ve hassas ölçüm yapabilmek için sistem içinde soğurma özelliğine sahip bir parça bulunmaktadır. Ölçüm aralığındaki her dalgaboyu için, ışık demeti referans ve örnek odalarından geçerek dedektöre ulaşır. UV/VIS aralığı için R6872 fotoçoğaltıcı tüpü ve NIR için Peltier soğutuculu PbS dedektörü kullanılmaktadır. 185nm altında

ölçüm alabilmek için N_2 soğutması gerekmektedir. Dedektörde her dalgaboyu için referans ve örnek odalarından geçen ışığın ölçümleri elde edilir. Bu çalışma sırasında kullanılan numunelerin üzerine, tüm ölçüm boyunca ışık dik bir şekilde düşürülmektedir. Ölçüm yapılacak olan dalgaboyu aralığı, sistemin çözünürlüğü ve hangi tür ölçüm yapılacağı (soğurma, yansıtma, geçirgenlik) bir bilgisayar programı sayesinde (Perkin Emler UV WinLab) belirlenir. Elde edilen sonuçlar AXUM grafik programı yardımıyla grafik haline getirilir.



Şekil 3.5 Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre sistemi

Lambda 950 spektrometresi lazer ve kristallerin çeşitli uygulamalarında kullanılacak malzemeler için polarizasyona bağlı geçirgenlik ve yansıtma ölçümlerinde ve ayrıca polarizasyondan bağımsız ölçümler için de kullanılabilir.

Tablo 3.1 Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR Spektrofotometre Sisteminin Teknik Özellikleri.

TEKNİK ÖZELLİKLER	AÇIKLAMA
Optik Sistem	SiO ₂ ile kaplanmış yansıtıcı optik sistemler mevcuttur. İki ayrı kırınım ağına sahip olan monokromatörler bulunmaktadır. Bunlar UV/VIS 240nm 1440çizgi/nm ve NIR 1100nm 360çizgi/mm'dir.
Demet Ayırma Sistemi	Chopper (46Hz)
Dedektör	UV/VIS için R6872 fotoçoğaltıcı tüp ve NIR için Peltier soğutuculu PbS dedektör.
Kaynak	Tungsten-halojen ve döteryum lamba
Dalgaboyu Aralığı	175-3300nm (185nm altında N ₂ soğutması gereklidir)
Ayırma Gücü	UV/VIS için ≤0.05nm, NIR için ≤0.20nm
Dalgaboyu Tekrarlanabilirliği	UV/VIS (döteryum lamba çizgileri) ≤0.020nm NIR (döteryum lamba çizgileri) ≤ 0.080nm UV/VIS için 10 ölçümün standart sapması: ≤ 0.005nm NIR için 10 ölçümün standart sapması ≤0.0020nm
Fotometrik Ekran	Sınırsız
Bant Geçirici	UV/VIS aralığında 0.01nm lik artışlarla 0.05-5.00nm NIR aralığında 0.04nm lik artışlarla 0.20-20.00nm
Çalışma Sıcaklığı	10-35°C

4.BÖLÜM DENEY AŞAMASI

4.1 Numunelerin Hazırlanması

Temin edilen örnekler RA94 TLD Reader-Analyser sisteminin örnek odasına uygun gelecek büyüklükte kesilerek, aseton yardımıyla temizlenmiştir. Örnekler optik uyarımdan korumak amacıyla ışık geçirmeyen kaplarda taşınmış ve korunmuştur.

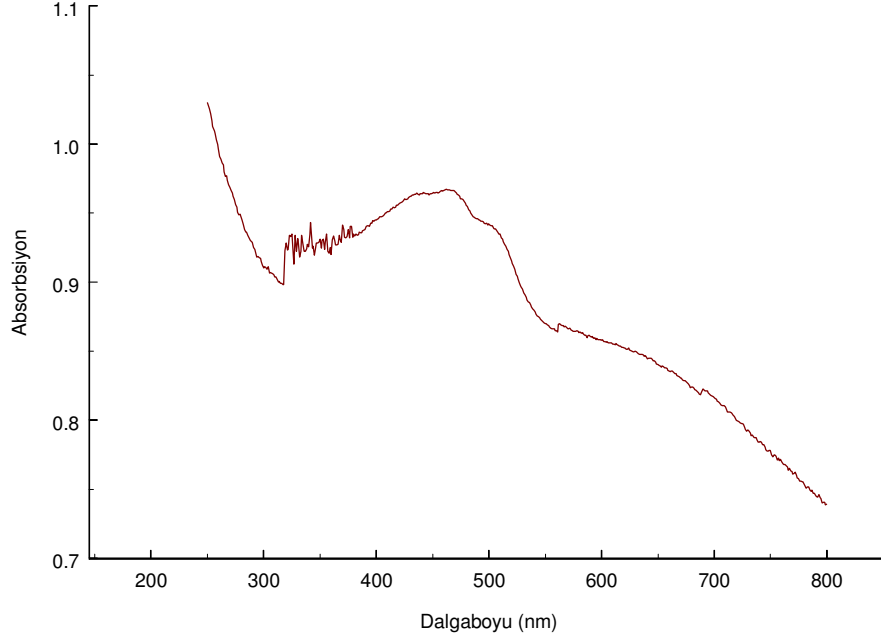
4.2 Deneyin Yapılışı

Dumanlı kuvars ve yeşil opal TL spektrumlarının alınmasında, Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuvarında bulunan RA94 TLD Reader-Analyser sistemi kullanılmıştır. Tüm spektrumlar ısıtma hızı 5°C/s olacak şekilde ve $50\text{-}400^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında TL spektrumu alınmıştır. Kullanılan X-ışını tüpünün maksimum hızlandırma potansiyeli değeri 50kV ve maksimum hızlandırma akımı 20mA olmasına rağmen, yaptığımız deneysel çalışmalarda uygulanan potansiyel 30kV ve akım 15mA dir. Bu durumda örnekler yaklaşık 30 Gy/dk lık bir doz hızı ile ışınlanmaktadır. Işınlama sonrasında örnek üzerindeki tuzaklara yakalanan elektronların optik yolla tuzaklardan kurtulmalarını önlemek amacıyla bütün bu işlemler karanlık ortamda gerçekleştirilmiş ve örnekler ışık geçirmeyen zarflar içinde taşınmıştır. Işık geçirmeyen zarflarla taşınan bu numuneler daha sonrasında RA94 TLD Reader-Analyser sisteminin numune odasına yerleştirilip, gerekli parametreler hazırlanarak ölçüm alınmıştır.

Dumanlı kuvars örneğinin optiksel özelliklerini incelemek amacıyla Celal Bayar Üniversitesinde bulunan Perkin Elmer marka Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre kullanılmıştır. İncelenen dumanlı kuvars numunesinin 200-800nm aralığındaki soğurma ve geçirgenlik özelliklerindeki değişim 1nm'lik adımlarla incelenmiştir.

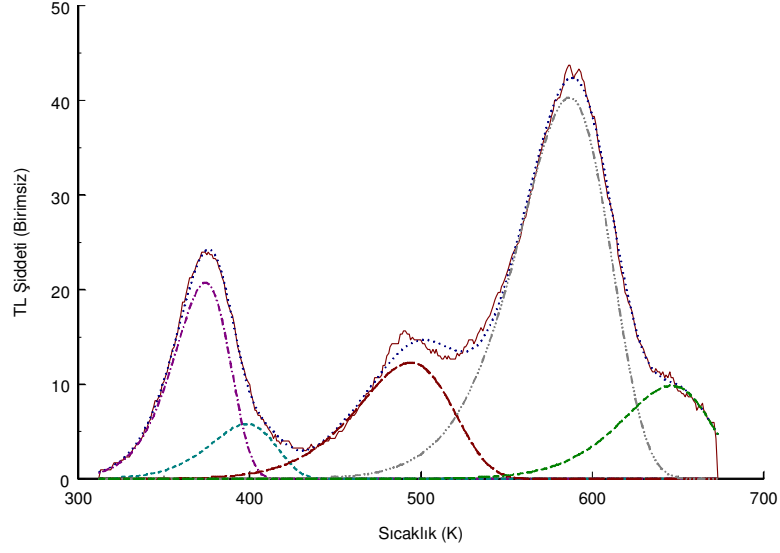
Bu çalışma sırasında kullanılan tüm numuneler Türkiye'den temin edilmiş olup, hem TL spektrumları alınmış, hem de optiksel özellikleri incelenmiştir. Bahsedilen tüm ölçümler sonucunda elde edilen veriler, AXUM grafik programı yardımıyla spektrumları çizilmiştir.

4.3 Deney Sonuçları ve Yorumlar

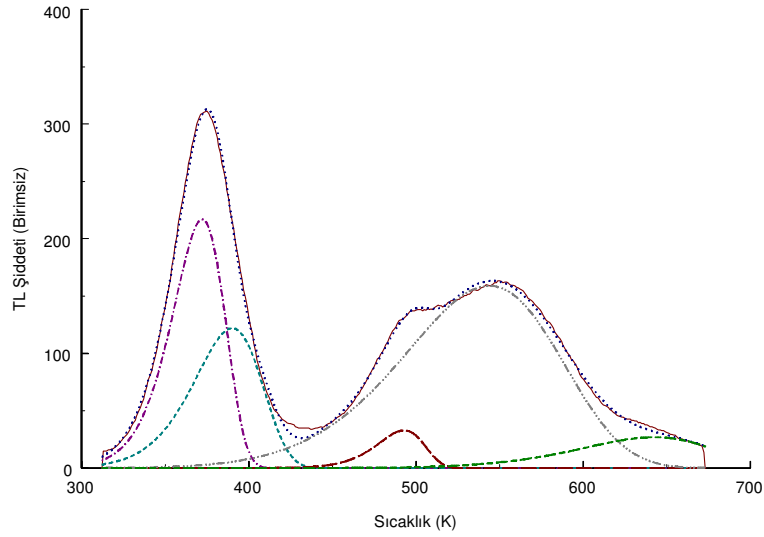


Şekil 4.1 Dumanlı kuvarsa ait optiksel soğurma spektrumu.

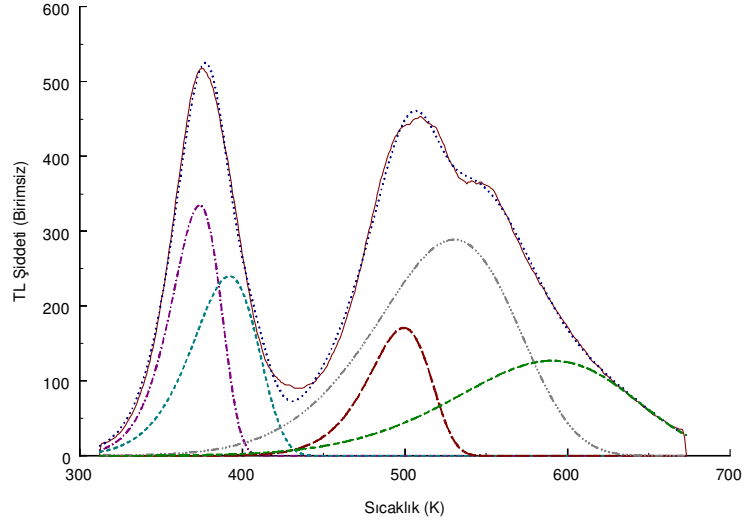
Dumanlı kuvarsa ait optiksel soğurma spektrumuna bakıldığında yaklaşık 450nm de soğurma bandı görülmektedir, bunun sebebi maddenin içerisindeki demirin etkisi olduğu düşünülmektedir. Doğal bir mineral olan dumanlı kuvars içinde birçok safsızlık içerdiğinden 350 - 400 nm arasında karışık pikler elde edilmiştir.



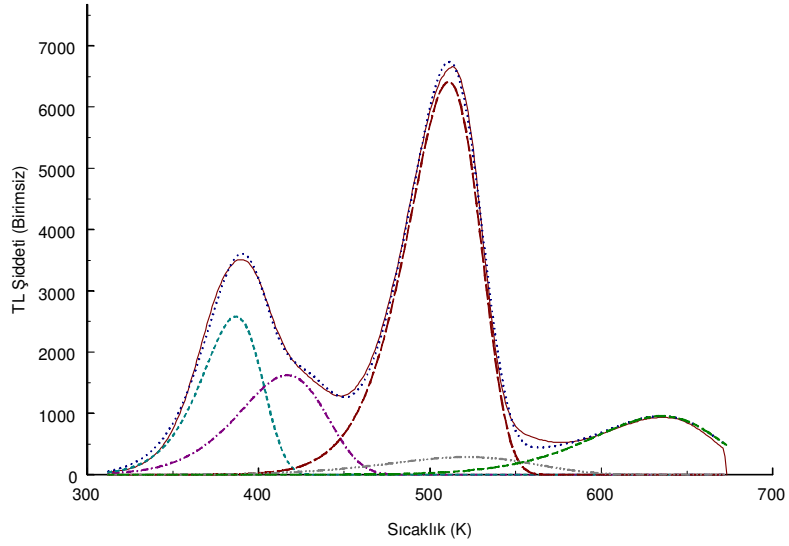
Şekil 4.2 150 Gy X-ışınına maruz bırakılmış dumanlı kuvarsın, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi



Şekil 4.3 600Gy X-ışınına maruz bırakılmış dumanlı kuvarsın, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi.

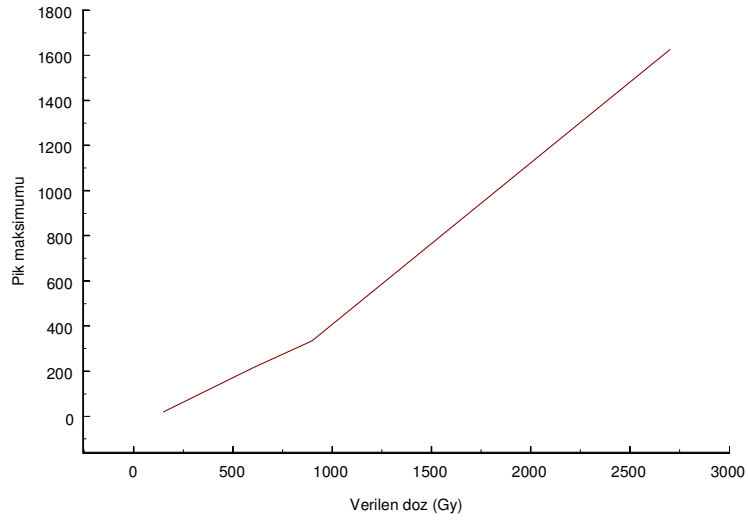


Şekil 4.4 900 Gy X-ışınına maruz bırakılmış dumanlı kuvarsın, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi.

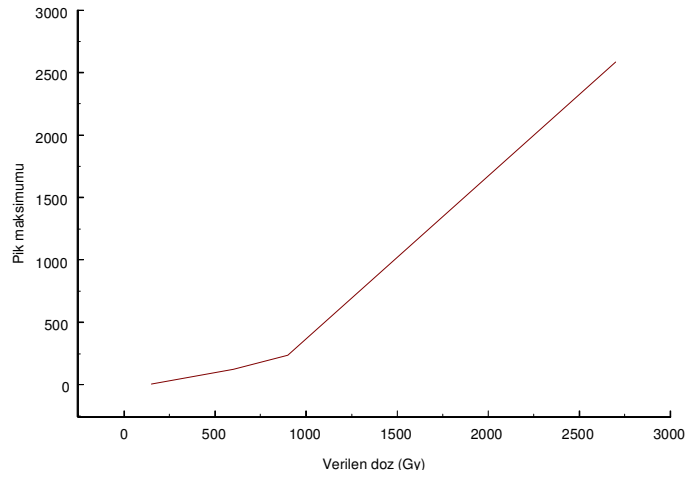


Şekil 4.5 2700 Gy X-ışınına maruz bırakılmış dumanlı kuvarsın, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi.

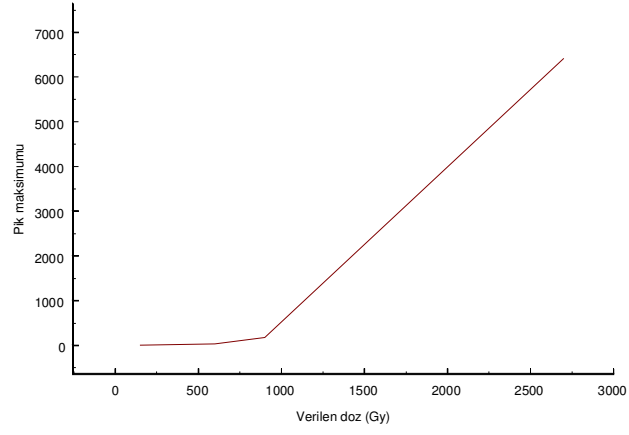
Glowfit programıyla dumanlı kuvars için elde edilen spektrumlarda sığ tuzakların artan doz miktarıyla şiddetlerinin arttığı ancak daha derinde bulunan tuzakların doz artışıyla çok daha şiddetli artarak doyuma ulaştıkları gözlenmiştir. Bu doyumu şekil 4.9 dan gözlemlemekteyiz. Genel olarak dumanlı kuvarsın TL spektrumunu 5 tane pik ile %97 yaklaşıklıkla çizilmiştir. Bu piklerin maksimumlarını verilen doza karşı çizdiğimizde elde edilen grafikler aşağıda verilmiştir.



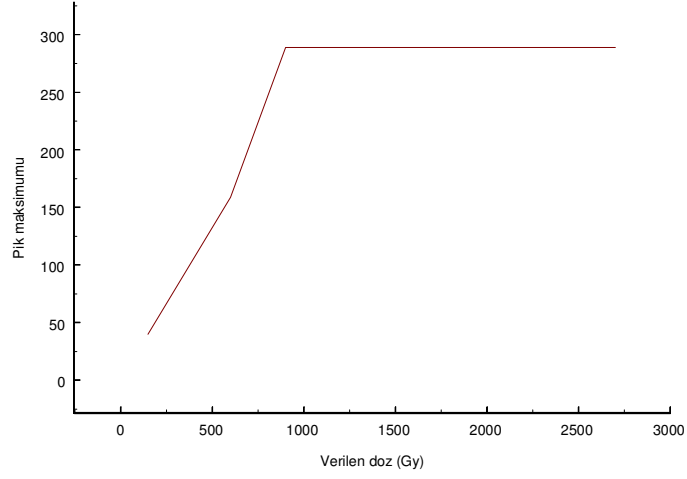
Şekil 4.6 90⁰C deki pik için pik maksimumunun değişimi.



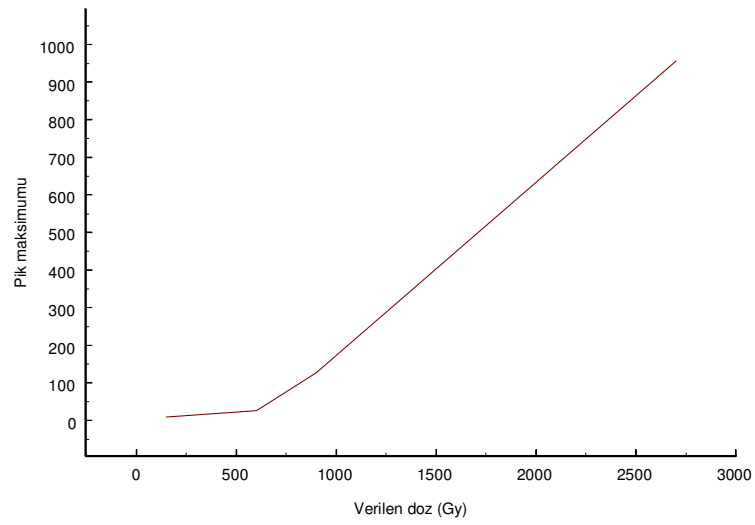
Şekil 4.7 130⁰C deki pik için pik maksimumunun değişimi.



Şekil 4.8 220⁰C deki pik için pik maksimumunun değişimi.

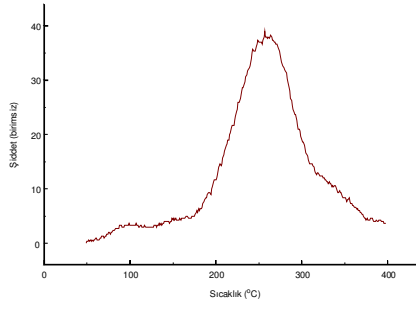


Şekil 4.9 290⁰C deki pik için pik maksimumunun değişimi.

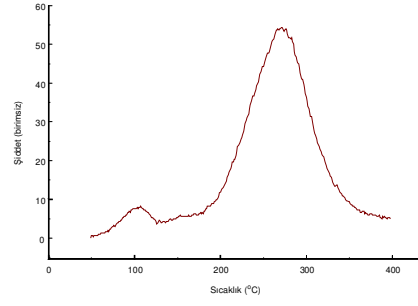


Şekil 4.10 370⁰C deki pik için pik maksimumunun değişimi.

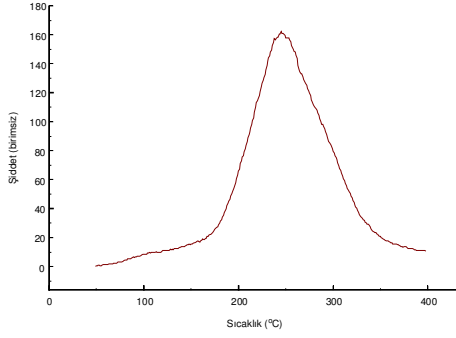
Grafiklere bakıldığında çoğunlukla lineer üstü bir değişim göstermektedir. Grafiklerden sadece 290°C deki pik için doyma görölmüştür.



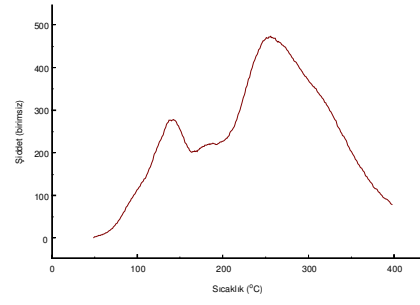
a)



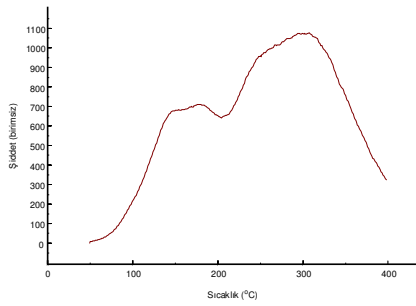
b)



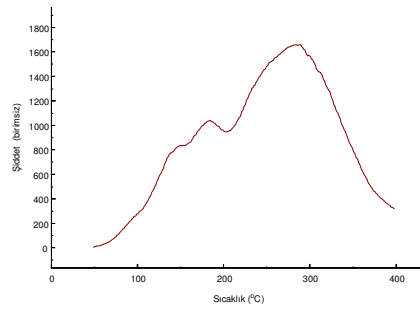
c)



d)

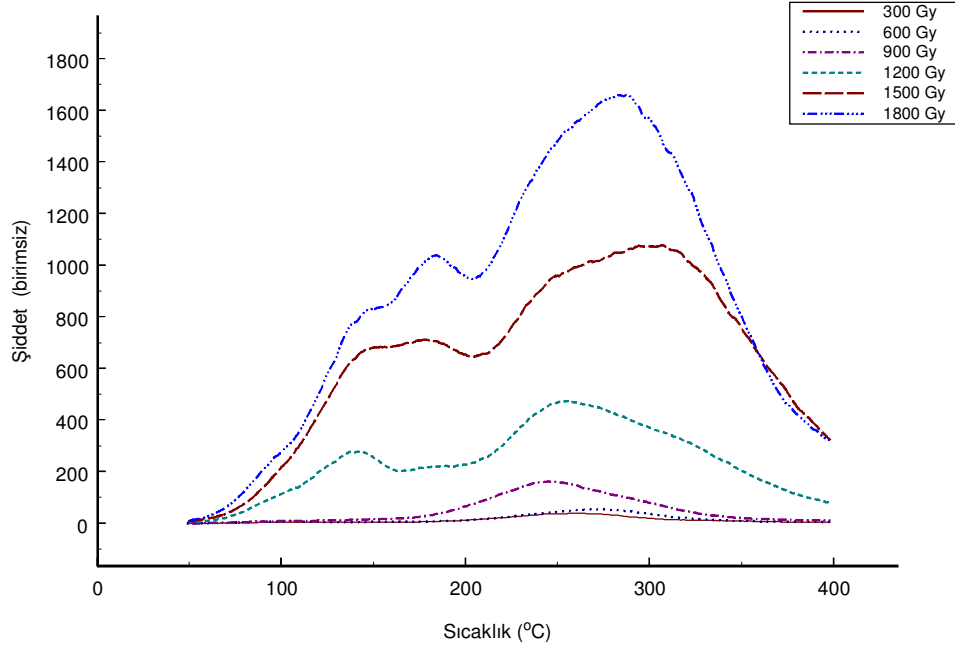


e)



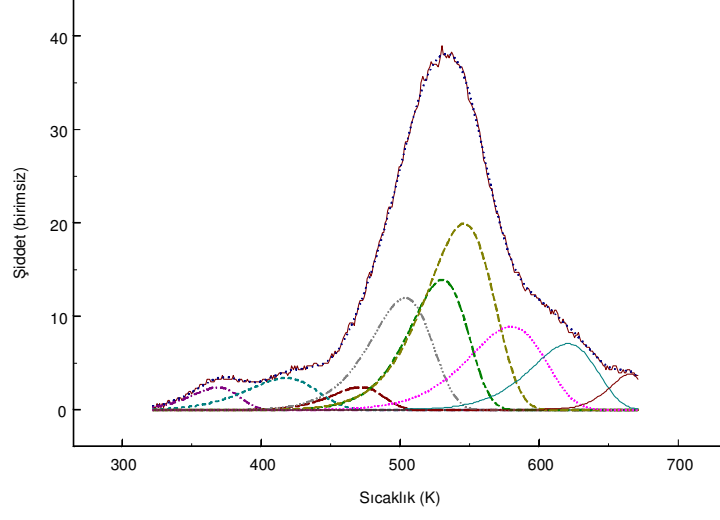
f)

Şekil 4.11 Sırasıyla a) 300 Gy b) 600 Gy c) 900 Gy d) 1200 Gy e) 1500 Gy f) 1800 Gy X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddetinin değişimi.

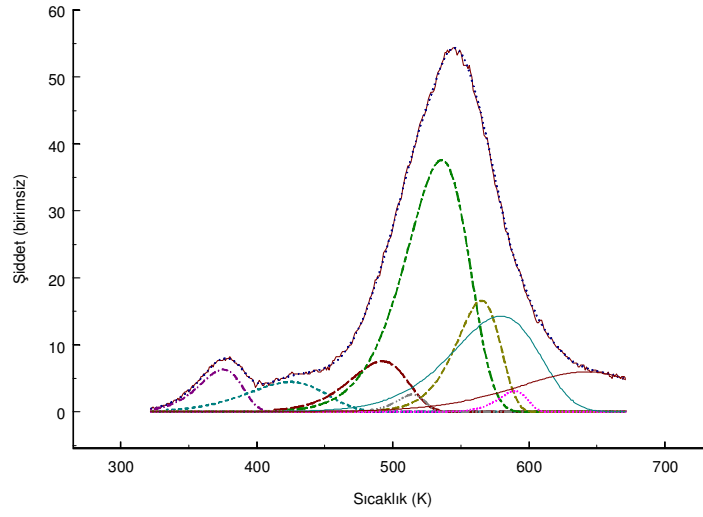


Şekil 4.12 Farklı dozlarda X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin parıldama eğrisi

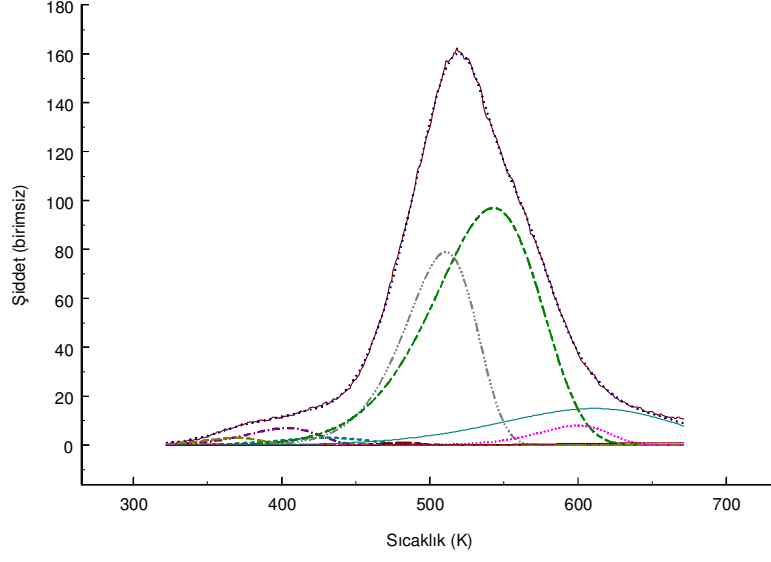
Yeşil opal farklı dozlarda X-ışınına maruz bırakıldıktan sonra, sıcaklığa karşı parıldama eğrisi (Şekil 4.12) incelendiğinde ilk olarak 130°C, 180°C, 250°C ve 300°C civarında piklerin ortaya çıktığı görülebilmektedir. 130°C de meydana gelen pikin artan dozla birlikte 180°C doğru kaydığı gözlemlenebilir. Ayrıca 150°C de ortaya çıkan diğer bir pik ise yine doz miktarı arttıkça şiddetinin de arttığı ve 300°C ye kaydığı görülmektedir. Yapılan deneyler sonucunda TL şiddetinin ışınlama dozunun artmasına bağlı olarak artma eğilimli olduğu ve başlangıçtaki durumuna göre yaklaşık 10 kat arttığı söylenebilir. Tüm bunlara ek olarak deney sırasında çalışılan yeşil opal numunesinin X-ışınına maruz kaldıkça renginde gittikçe belirgin bir değişim meydana gelmiştir. Başlangıçta yeşil bir renkte olan numune farklı dozlarda X-ışınına maruz kaldıkça rengi siyaha dönmektedir. Bunun nedeni olarak literatür incelendiğinde yeşil opalin içerisinde kısmen taneler arasına dağılmış olarak demirli ve manganezli dandritlerden kaynaklandığı düşünülebilir (M. Andaç ve ark.). Deney aşamasında kullanılan numunenin rengindeki değişiminin de, yeşil opalin içerisinde intergranüler olarak bulunan demir ve manganez iyonlarından kaynaklanmış olabilir.



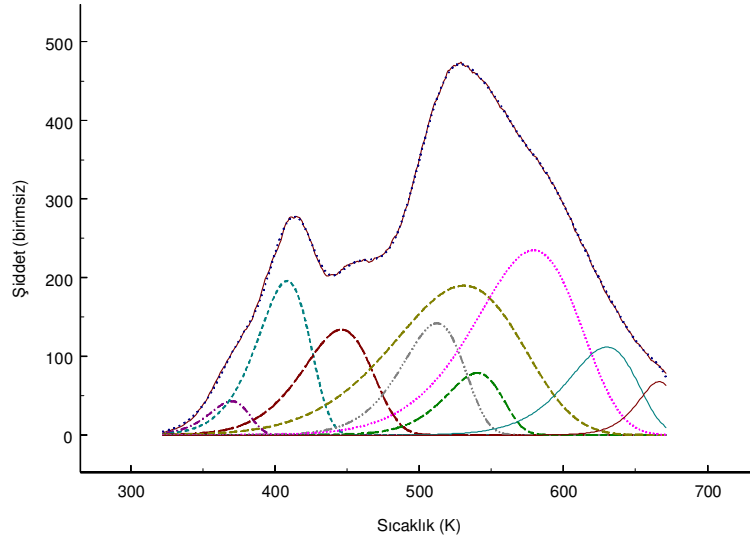
Şekil 4.13 300 Gy, X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddeti grafiği.



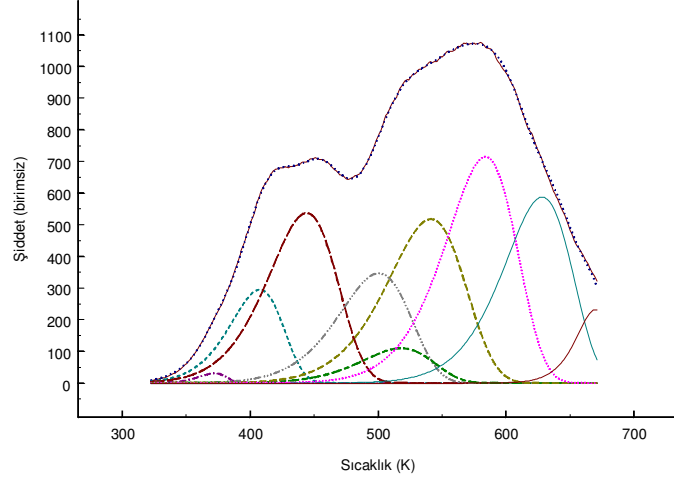
Şekil 4.14 600 Gy, X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddeti grafiği.



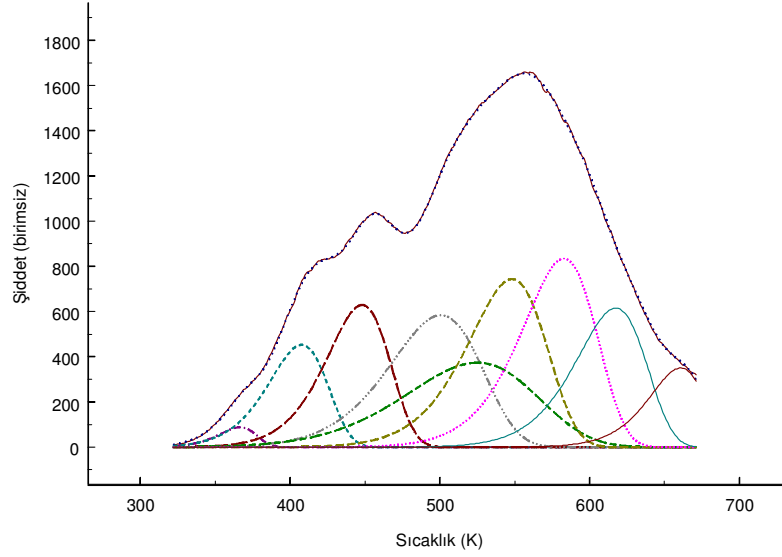
Şekil 4.15 900 Gy, X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddeti grafiği



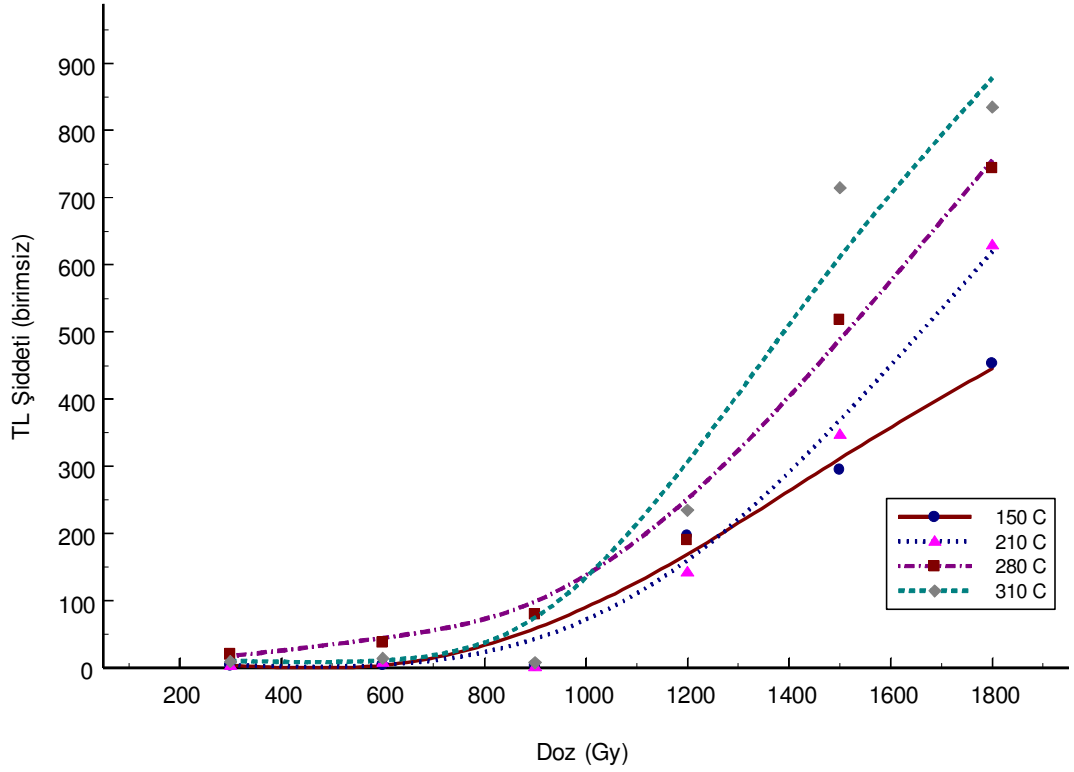
Şekil 4.16 1200 Gy, X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddeti grafiği.



Şekil 4.17 1500 Gy, X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddeti grafiği.



Şekil 4.18 1800 Gy, X-ışınına maruz bırakılmış yeşil opalin, sıcaklığa karşı TL şiddeti grafiği.



Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklardaki TL piklerinin artan X-ışını dozuyla değişimi

Şekil 4.19 da görüldüğü gibi, 280^oC de gözlenen pik dışında diğer piklerin (150^oC, 210^oC ve 310^oC) yaklaşık 1000 Gy e kadar verilen doza karşılık verdiği TL parıldaması oldukça düşükken, 1000 Gy den sonra şiddetli bir artış göstermektedir. Özellikle 310^oC de gözlenen pik 1500 Gy e kadar çok şiddetli bir artış göstererek 1800Gy den sonra doyuma gideceği görülmektedir. Seçilen bu piklerden sadece 210^oC yakınında görülen pik, 1200 Gy ile 1800 Gy doz aralığında lineer bir artış göstermektedir. 280^oC de gözlemlenen pik 1000 Gy den daha düşük diğer doz değerlerine göre; daha şiddetli ve lineer bir değişim göstermiş olup, 1000 Gy den sonra ise şiddetli bir artış göstererek, 1800 Gy den yüksek dozlarda doyuma ulaşacağı görülebilmektedir.

4.4. Öneriler:

Deney sırasında dumanlı kuvars ve yaşıll opal mineralleri ile ölçümler alınmış ve bu minerallere ait TL sonuçları incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda daha net veriler elde edebilmek için öncesinde madde analizi yapılması daha uygun olabilir. Ayrıca XRF ve CL ölçümleri de yapılarak bu minerallere ait daha detaylı bilgilere ulaşılabilir. Bu numuneler için Türkiye genelinde örnekleri toplanarak incelenirse karakteristik özellikleri saptanabilir.

KAYNAKLAR

- 1- Dalman D, Duran P, günümüzde minerallerdeki lüminesans çalışmaları ,Manisa- Haziran 2004
- 2- Ege (Türkler) A, Yalıtıcıların Katodolüminesans özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Manisa 2002
- 3- Keser K. B, Çeşitli Termolüminesans dozimetre malzemelerinin ışımaya eğrilerinin incelenmesi, Manisa 2005
- 4- Birleşik devletler patentleri 322248, 7.11(1963) ve 3,320,180 (1967). (birleşik devletler patenti 4,129,519 (1978).
- 5- Ishii M, Kuwano Y, Asaba S, Asai T, Kawamura M, Senguttuvan N, Hayashi T, Koyobashi M, Nikl M, Hosoya S, Sakai K, Adachi T, Oku T and Shimizu H.M., 2004. Luminescence of doped lithium tetraborate single crystals and glass. Radiation Measurements, 38 (4-6), 571-574. ; Kitis, G., Furetta, C., Prokic, V., 2000. Kinetic parameters of some tissue equivalent thermoluminescence materials. J. Phys. D: Appl. Phys., 33, 1252-1262.
- 6- A.Çetin, 'Farklı Metalik İyonlarla Bombalanan ZnO Örneklerinin Fiziksel ve Yapısal Özelliklerinin Nükleer, Lüminesans ve Diğer Teknikler kullanılarak İncelenmesi' Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, 2007
- 7- w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Molekuler%20Luminesans%20Spektroskopisi.ppt
- 8- <http://www.ms-gateway.gen.tr/forum/topic/multiple-sklerose-sustaslari-ve-faydalari-gemstones-21994.htm>
- 9- <http://cevreyapi.com/mineraller/minerallerk.htm#KUVARS>
- 10- T.Schilles, N.R.J. Poolton, E. Bulur et al. ' A Multi-Spectroscopic Study of Luminescence Sensitivity Changes in Natural Quartz Induced by High-Temperature Annealing' J. Phys. D: Appl. Phys. 34(2001) 722-731
- 11- M. Yenyol, Genel Mineraloji, Fiziksel Özellikler Bölüm 6
- 12- Ercil S., Şimşek Ö., Minerallerin Özellikleri ve Mineraller Üzerinde Yapılan Lüminesans Çalışmaları, Manisa 2004.
- 13- <http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Mineraloji>
- 14- Kibar R., Farklı Metal İyonları ile Bombalanan SrTiO₃ Kristalinin ve Bazı Minerallerin Nükleer ve Diğer Yöntemlerle İncelenmesi, Bornova-İzmir 2007.
- 15- www.yeryuzu.com
- 16- Q.Zhang, B.Yang, R.A.Wood et. al. ' Thermoluminescence Spectra of Amethyst' Rad. Meas. 23 (1994) 423-431.
- 17- Opal ve Genel Özellikleri, M. Vieil, İ. Çavuşoğlu, O.Celep, I. Alp & A.O. Yılmaz, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon
- 18- E.Gündüz 'Modern Fiziğe Giriş', İzmir, 1988.

- 19- D.B Holt and S. Data, Scanning Electron Microscopy I (1980)
- 20- Koichi Inoue, Tsuneto Nagatomo, Motoji Ikeya, 'Infrared Stimulated Luminescence In Quartz' Radiation Measurements, 39 (2005) 191-196.
- 21- Felicia D.G.Rocha, Mercia L. Oliveira, Sonia G.P., Cecatti, Linda V.E Caldas, 'Properties of sintered amethyst pellets as thermoluminescent dosimeters, Applied Radiation and Isotopes, 58 (2003) 85-88.
- 22- <http://www.onlinefizik.com/content/view/836/176>