

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muammer SONSUZ

**KATKISIZ VE EVROPIYUM (Eu⁺³) KATKILI LaBO₃
KRİSTALLERİNİN TERMOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA-2022

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KATKISIZ VE EVROPIYUM (Eu^{+3}) KATKILI LaBO_3 KRİSTALLERİNİN TERMOLÜMINESANS ÖZELLİKLERİ

Muammer SONSUZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU
Yıl: 2022, Sayfa: 83
Jüri : Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU
: Prof. Dr. Hüseyin TOKTAMIŞ
: Doç. Dr. Mehmet YÜKSEL

Bu tez çalışmasının amacı, katı hal yöntemi ile sentezlenen polikristal yapıdaki Lantan Borat (LaBO_3) ve $\text{LaBO}_3: x\text{Eu}$ ($x = \% 0.25, \% 0.50, \% 1, \% 2, \% 3, \% 4, \% 5$ kütlece) kristallerinin termolüminesans (TL) özelliklerinin incelenerek, doziyometrik özellikleri iyi olabilecek yeni lüminesans materyaller üzerinde araştırmalar yapmaktır. Bu amaç doğrultusunda sentezlenen LaBO_3 fosforlarının kristalleşmelerinin oluşup oluşmadığını belirlemek için XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu fosforların lüminesans özellikleri TL yöntemiyle incelenmiştir. LaBO_3 ve Eu^{+3} katkı LaBO_3 fosforlarının 5 Gy beta dozu altında elde edilen ışıma eğrileri, farklı filtre kombinasyonları kullanılarak analiz edilmiş ve en uygun filtrenin IRSL-TL geniş band olduğu tespit edilmiştir. Eu^{+3} katkı LaBO_3 fosforları için en uygun kütle konsantrasyonunun $\% 0.5 \text{Eu}^{+3}$ olduğu belirlenmiştir. Doz-yanıt deneyi, farklı ısıtma hızları deneyi, başlangıç artış yöntemi, bilgisayarlı ışıma eğrisi ayrıştırma yöntemleri kullanılarak tuzak parametreleri (E, b, s) hesaplanmıştır. $\% 0.5 \text{Eu}^{+3}$ katkı LaBO_3 fosforunun dozimetre olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla tekrarlanabilirlik ve solma (fading) deneyleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Termolüminesans, LaBO_3 , Lantan Borat, Evropiyum, LexySmart

ABSTRACT

MSc THESIS

THERMOLUMINESCENCE PROPERTIES OF PURE AND EUROPIUM (Eu⁺³) DOPED LaBO₃ CRYSTALS

Muammer SONSUZ

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS**

Supervisor : Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU
Year: 2022, Pages: 83
Jury : Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU
: Prof. Dr. Hüseyin TOKTAMIŞ
: Assoc. Prof. Dr. Mehmet YÜKSEL

This thesis investigates the thermoluminescence (TL) properties of lanthanum borate (LaBO₃) and LaBO₃: xEu (x=0.25,-0.50,-1,-2,-3,-4%, and 5 mass%) phosphor synthesized by a solid state method and as well as conducts research on novel luminescent materials with good dosimetric characteristics. LaBO₃ phosphor crystallization was assessed via XRD measurements for the purpose of determining whether crystallization occurred. In order to investigate the luminescence properties of these synthesized phosphors, the TL method was employed. Different filter combinations were used to analyze glow curves of LaBO₃ and Eu doped LaBO₃ phosphors under 5 Gy beta radiation dose, and the best filters were determined. Optimal mass concentration for Eu doped LaBO₃ is 0.5% Eu. Calculation of trap parameters of these phosphors was conducted using dose-response experiments, various heating rates, the initial rise method, and computerized glow curve deconvolution. The synthesized material was also tested for reusability and fading to investigate its dosimetric potential.

Key words: Thermoluminescence, LaBO₃, Lanthanum Borate, Europium, LexySmart

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu tez çalışmasında, katı hal yöntemi ile sentezlenmiş olan katkısız ve Evropiyum (Eu^{+3}) katkılı lantan borat (% 0.25, % 0.50, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforlarının lüminesans özellikleri termolüminesans yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen bu fosforların yapısal ve kristalografik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforlarının tüm TL ölçümleri, her biri ~30 mg olmak üzere hazırlanan peletler üzerinde Lexsyg Smart TL/OSL okuyucu ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün ışınlamalar Lexsyg Smart TL/OSL okuyucuda bulunan beta radyasyon kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Kaynak, örnek üzerine saniyede ~0.10 Gy'lik doz hızı sağlamaktadır. Radyasyon kaynağı olarak beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) kaynağı kullanılmıştır. TL ölçümü esnasında fosforlardan yayılan lüminesans, bir fotokatlandırıcı (PM) tüp ve sistem içinde yer alan farklı optiksel filtreler aracılığıyla dedekte edilmiştir. Cihaz içerisinde mevcut olan optiksel filtreler, BSL, TL-365 nm, BSL, TL-365 nm (% 0.25), IRSL, TL-410 nm, IRSL, TL-410 nm (% 0.25), IRSL, TL-565 nm ve IRS, TL-geniş band filtreleridir.

Tez kapsamında sentezlenen fosforların, kristal yapısını belirlemek amacıyla XRD cihazı kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiş olup 1000 °C sıcaklıkta ve 5 saat süreyle sinterlenen katkısız ve Eu^{+3} katkılı lantan borat (% 0.25, % 0.50, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforlarının XRD kırınım desenlerinin, 98-003-5535 nolu PDF kartında verilen LaBO_3 fosforu ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Katkısız ve Eu^{+3} katkılı lantan borat (% 0.25, % 0.50, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforlarının her bir katkı oranı için, 5 Gy beta test dozu altında BSL, TL-365 nm, IRSL, TL-410 nm, IRSL, TL-565 nm ve IRSL, TL-geniş band filtrelerinde deneysel ölçümler yapılmıştır. Deneysel ölçümler sonucunda katkısız LaBO_3 fosforundan TL ışıma eğrisi gözlenmesine rağmen dozimetrik amaçlar için kullanılabilecek uygun TL ışıma tepeleri elde edilememiştir. Bundan dolayı daha yüksek şiddette TL sinyalleri elde edebilmek ve yüksek sıcaklıkta kararlı ışıma

tepeleri gözlemek için önceden belirlenen farklı konsantrasyonlarda, nadir toprak elementinden olan Eu^{+3} iyonu LaBO_3 fosforuna katkılanmıştır. TL ölçümleri sonucunda, TL şiddeti bakımından en uygun katkı oranının % 0.5 Eu^{+3} olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun dozimetrik özelliklerinin detaylı bir şekilde araştırılmasına karar verilmiştir. % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun doza karşı hassiyetini saptamak amacıyla 0.1-100 Gy arasında değişen dozlarda beta radyasyonuna maruz bırakılarak TL ışıma eğrileri kaydedilmiştir. TL ışıma eğrileri incelendiğinde 77, 168, 230, 333 °C’de konumlanmış dört ana ışıma tepesinden oluştuğu görülmüştür. Bu tepelerin artan dozlara karşı TL şiddetinin giderek arttığı görülmüş ve bu tepelere denk gelen sıcaklık değerlerinde herhangi bir değişme olmadığı görülmüştür. Buradan da bu ışıma tepelerinin birinci derece kinetiklere sahip olduğu belirlenmiştir. Doz yanıt yöntemi ile elde edilen her bir ışıma eğrisinin altında kalan alanlara bakılarak, fosforun 0.1 Gy ile 5 Gy arasında lineer bir davranış gösterdiği, 5 Gy ile 100 Gy arasında supralineer (lineer altı) özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun tekrarlanabilirliği 15 döngüye kadar test edilmiştir. TL şiddetlerinin ilk okumaya göre 15 döngü sonunda % 4 oranında sapma gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sapma değerinin kabul edilebilir hata sınırları içinde olduğu görülmüştür. % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun 5 Gy’lik sabit beta radyasyon dozuna maruz bırakılmasının ardından 0.5-10 Cs^{-1} ’lik farklı ısıtma hızlarında elde edilen TL ışıma eğrilerinin tepe maksimumlarının yüksek sıcaklık bölgelerine doğru kaydığı görülmüştür. Bu kaymaların ısısal gecikmeden (temperature lag) kaynaklandığı düşünülmüştür. Isıtma hızının artışıyla birlikte Tepe 1 ve Tepe 3’ün TL şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın nedeninin ısısal sönümleme (termal quenching) olayının bir sonucu olduğu düşünülmüştür. Tepe 2’de ise ısıtma hızının artışı ile birlikte TL şiddetinde artma olduğu görülmüştür. Bu artmanın literatürde “Anormal Isıtma Hızı Etkisi” (Anomalous Heating Rate Effects) olarak bilinen fiziksel olaydan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklık düzeltilmesi yapılmış T_m değerleri ile deneysel T_m değerleri kullanılarak % 0.5 Eu^{+3} katkılı

LaBO₃ fosforunun aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri Hoogenstraaten yöntemi ile hesaplanmıştır. % 0.5 Eu⁺³ katkılı LaBO₃ fosforunun ana TL ışıma eğrisinin kaç ışıma tepesinden oluştuğunu bulmak için 5 Gy beta radyasyonu altında, 80 °C'den 400 °C'ye kadar 5 °C'lik artışlarla tekrarlanan TL okumaları sonucunda elde edilen $T_{maksimum}-T_{durma}$ verilerine başlangıç artış (IR) yöntemi uygulanarak aktivasyon enerjisi ve frekans faktörleri hesaplanmıştır. Ayrıca, % 0.5 Eu⁺³ katkılı LaBO₃ fosforunun, 5 Gy beta radyasyon dozuna maruz bırakılması ile elde edilen ışıma eğrisinin kaç ışıma tepesinden oluştuğunu belirlemek için CGCD yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile TL ışıma eğrisinin iç içe girmiş dokuz ışıma tepesinden oluştuğu görülmüştür. Bu ışıma tepelerine ait tuzak parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca, deneysel ve teorik sonuçlar arasında bir uyum olarak adlandırılan FOM değeri ise % 1.75 olarak belirlenmiştir. Başlangıç artış yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjilerinin CGCD yöntemi ile elde edilen aktivasyon enerjileriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. % 0.5 Eu⁺³ katkılı LaBO₃ fosforunun, laboratuvarda, karanlık bir ortamda 40 günlük (1 dk, 1 saat, 1,7, 14, 21, 40 gün) bekleme süresi sonunda % 10 oranında sinyal kaybının olması bu malzemenin iyi bir dozimetre adayı olarak düşünülebileceğini göstermektedir.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın her aşamasında, bilgilerini, fikirlerini, önerilerini, yardımlarını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, kişisel gelişimime ve ufkumun genişlemesine doğrudan katkı sağlayan, bu çalışmanın ortaya çıkma aşamasındaki bütün zorlukları aşmamı sağlayıp, tüm imkan ve olanakları seferber eden, günün her saatinde yorulmadan, üşenmeden bıkmadan tüm sorularıma defalarca cevap veren, kendisiyle bir ekip olmaktan büyük onur duyduğum danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Malzeme sentez aşamasında bilgi ve donanımlarını esirgemeyip doğru yolu gösteren sayın Doç. Dr. Yusuf Ziya HALEFOĞLU'na teşekkür ederim. Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Nurdoğan CAN'a çok teşekkür ederim. Laboratuvarındaki tüm ekipmanlar ile beni tanıştırap, bilgi, birikim ve tecrübelerini defalarca aktaran ve ayrıca tezimin şekillenmesinde desteğini esirgemeyen sayın Dr. Öğretim Üyesi Kenan BULCAR'a, kendisiyle çok geç tanıştığım için kendime kızdığım, gerek donanımsal gerekse yazılımsal anlamda çok şey öğrendiğim sayın Dr. Mehmet OĞLAKÇI'ya, deneysel çalışmalarımda tecrübelerini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Mehmet YÜKSEL'e, Doç. Dr. Sibel AKÇA ÖZALP'e ve Doç. Dr. Z.Gizem PORTAKAL UÇAR'a, birçok kez fikir alışverişinde bulunduğum, öğrendiğini öğretmekten zevk alan çalışma arkadaşlarım Semi ATASÖZ ve Savaş SARIKÇI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca öğrendiklerimi anlatırken büyük bir sabırla beni dinleyen ve 2 yıl boyunca bana tahammül eden görünmez kahramanım eşim Havva SONSUZ'a, iyi ki varsınız dediğim süper kahramanlarım Gülce SONSUZ ve Aybars SONSUZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, tüm imkanları yaratıp bugünlere gelmemi sağlayan annem Güllü SONSUZ ve babam Mustafa SONSUZ'a, bu çalışmama vesile olan, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen abim Sinan SONSUZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Lüminesans.....	2
1.2. Katılarda Band Modeli	5
1.2.1. Termolüminesans (TL).....	9
1.2.2. Termolüminesans Kinetikleri.....	12
1.2.2.1. Birinci Derece Kinetik.....	14
1.2.2.2. İkinci Derece Kinetik	15
1.2.2.3. Genel Mertebeden Kinetikler	17
1.2.3. Termolüminesans Analiz Yöntemleri	18
1.2.3.1. Doz-Yanıt Yöntemi	18
1.2.3.2. Farklı Isıtma Hızları Yöntemi (VHR)	18
1.2.3.3. Başlangıç Artış Yöntemi	21
1.2.3.4. Bilgisayarla Işıma Eğrisi Ayırıştırma (CGCD) Yöntemi	22
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	25
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Materyal	27
3.1.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar	27
3.1.2. Tez Kapsamında Kullanılan Laboratuvar Araçları	27
3.1.2.1. Analitik Terazî.....	27
3.1.2.2. Agat Havan.....	28

3.1.2.3. Hidrolik Pres.....	29
3.1.2.4. Yüksek Sıcaklık Fırını.....	30
3.1.2.5. Alümina Kroze	31
3.1.2.6. Lexyg Smart TL/OSL Okuyucusu.....	32
3.2. Metot.....	36
3.1.3. Katı Hal Sentez Yöntemi	36
3.1.4. Örneklerin Analiz Yöntemleri.....	37
3.1.4.1. X Işını Kırınımı Analizi.....	37
3.1.4.2. Termoluminesans (TL) Analiz Yöntemleri	38
3.1.4.2.(1). Doz-Yanıt Deneyi.....	38
3.1.4.2.(2). Tekrarlanabilirlik Deneyi	38
3.1.4.2.(3). Farklı Isıtma Hızları Deneyi	38
3.1.4.2.(4). Başlangıç Artış Yöntemi	38
3.1.4.2.(5). Bilgisayarlı Işıma Eğrisi Ayırıştırma (CGCD) Yöntemi.....	39
3.1.4.2.(6). Sönüm Deneyi	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. XRD (X-ışını kırınımı) Analizleri.....	41
4.1.1. Katkısız ve Eu^{+3} Katkılı LaBO_3 Fosforlarının Filtre Testleri İle İlgili Bulgular	43
4.1.2. Doz Yanıt Deneyi İle İlgili Bulgular.....	51
4.1.3. Yeniden Kullanılabilirlik Deneyi İle İlgili Bulgular	54
4.1.4. Farklı Isıtma Hızları Deneyi İle İlgili Bulgular.....	56
4.1.5. Başlangıç Artış Yöntemi İle İlgili Bulgular	61
4.1.6. Bilgisayarla Işıma Eğrisi Ayırıştırma Yöntemi (CGCD) İle İlgili Bulgular	66
4.1.7. Sönüm (Fading) İle İlgili Bulgular.....	67
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1	Bazı lüminesans çeşitleri ve uyarma yöntemleri.....	3
Çizelge 3.1	Tez kapsamında kullanılan kimyasallar	27
Çizelge 3.2	Cihazda bulunan filtre kombinasyonları	35
Çizelge 4.1	Tepe noktaları için düzeltilmemiş ve düzeltilmiş sıcaklık değerleri	61
Çizelge 4.2	Tepe noktaları için hesaplanan E ve s değerleri.....	61
Çizelge 4.3	% 0.5 Eu+3 katkılı LaBO3 fosforuna ait tuzak parametreleri	67



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Floresans olayı	4
Şekil 1.2.	Fosforesans olayı	4
Şekil 1.3.	Karakteristik zamana göre lüminesans olayının sınıflandırılması	5
Şekil 1.4.	Mutlak sıcaklıkta denge durumunda bulunan iletken	6
Şekil 1.5.	Yarı iletken ve yalıtkanlarda yaygın elektronik geçişler:	7
Şekil 1.6.	TL olayının fiziksel süreci	10
Şekil 1.7.	Örnek bir TL ışıma eğrisi.....	12
Şekil 1.8.	OTOR modeli.	13
Şekil 3.1.	Prescisa XB 220 A analitik terazi	28
Şekil 3.2.	Agat havan	29
Şekil 3.3.	Hidrolik pres cihazı.....	30
Şekil 3.4.	Proterm marka kül fırını ve kontrol paneli.....	31
Şekil 3.5.	Alümina krezeler	32
Şekil 3.6.	Lexsyg Smart TL / OSL Okuyucu cihazı.....	32
Şekil 3.7.	Lexsyg Smart TL/OSL Okuyucun temel kısımları	33
Şekil 3.8.	Örnek tablası ve örneklerin yerleştirildiği kenarlıklı disk.....	34
Şekil 4.1.	Referans XRD desenleri ile katkısız LaBO ₃ örneğinin 700, 800, 900 ve 1000 °C'deki XRD desenlerinin karşılaştırması	42
Şekil 4.2.	Katkısız ve Eu ⁺³ katkılı LaBO ₃ fosforlarına ait XRD kırınım desenleri	43
Şekil 4.3.	Katkısız LaBO ₃ fosforuna ait filtre testi sonuçları	44
Şekil 4.4.	a-g. % 0.25, % 0.5, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 katkılı LaBO ₃ fosforlarının filtre testi sonuçları.....	48
Şekil 4.5.	Katkısız ve % 0.5 Eu ⁺³ katkılı LaBO ₃ karşılaştırması.....	49
Şekil 4.6.	Farklı katkı oranlarında geniş band filtresi ile 5 Gy beta dozu altında elde edilen TL ışıma eğrileri	50

Şekil 4.7. Farklı katkı oranlarına karşı toplam eğri alanları grafiği	51
Şekil 4.8. 0.1-100 Gy aralığında farklı dozlarda elde edilen TL ısıma eğrileri....	52
Şekil 4.9. Tepe sıcaklıklarının artan doz oranı ile değişimi	53
Şekil 4.10. %0.5 katkılı LaBO ₃ fosforunun doğrusallık grafiği	54
Şekil 4.11. Her döngü için çizilen TL ısıma eğrileri.....	55
Şekil 4.12. Döngü sayısına karşılık normaliz edilmiş TL ısıma eğri alanları	56
Şekil 4.13. 0.5-10 °C/s ısıtma hızı ile elde edilen TL ısıma eğrileri	57
Şekil 4.14. Isıtma hızlarına bağlı olarak tepe sıcaklıklarındaki değişim.....	58
Şekil 4.15. a-c. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen TL ısıma eğrisi Tepe 1, Tepe 2, Tepe 3'ün düzeltmeli ve düzeltmesiz grafikleri.....	60
Şekil 4.16. Eu ⁺³ katkılı LaBO ₃ fosforuna ait 5 °C'lik artışlarla 80-400 °C arası ön ısıtma hızı ile elde edilen TL ısıma eğrileri	62
Şekil 4.17. T_{durma} sıcaklıklarına karşı $T_{maksimum}$ sıcaklıkları grafiği.....	63
Şekil 4.18. 80 °C ön ısıtma ile oluşturulan TL ısıma eğrisi için örnek bir Arrhenius grafiği.....	64
Şekil 4.19. Başlangıç artış yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjileri	65
Şekil 4.20. 5 Gy beta radyasyon dozunun maruz bırakılması Eu ⁺³ katkılı LaBO ₃ fosforunun CGCD yöntemi ile analizi	66
Şekil 4.21. % 0.5 Eu ⁺³ katkılı LaBO ₃ fosforuna ait 1 dk bekleme süresi sonrası elde edilen TL ısıma eğrileri karşılaştırması	68
Şekil 4.22. a-f % 0.5 Eu ⁺³ katkılı LaBO ₃ fosforunun 1 saat, 1, 7, 14, 21, 40 günlük bekleme süresi sonunda kaydedilen TL ısıma eğrileri.....	71
Şekil 4.23. % 0.5 Eu ⁺³ katkılı LaBO ₃ fosforunun ilk okumaya göre normalize edilmiş TL sinyalinin zamana karşı sönümleme grafiği	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

b	: Kinetik derece
CGCD	: Bilgisayarla ışıma eğrisi ayrıştırma
E	: Aktivasyon enerjisi
E _g	: Yasak enerji aralığı
eV	: Elektron volt
F	: Işınımlı geçiş verimi
Gy	: Grey
k	: Boltzman sabiti
k.b.	: Keyfi birim
OSL	: Optik uyarmalı lüminesans
PM	: Fotoçoğaltıcı
PMT	: Fotoçoğaltıcı tüp
RC	: Yeniden birleşme merkezi
s	: Frekans faktörü
T	: Mutlak sıcaklık
T	: Elektron tuzak merkezi
TL	: Termolüminesans
TLD	: Termolüminesans dozimetre
UV	: Ultraviyole ışık
LaBO ₃	: Lantan borat
XRD	: X-ışını kırınımı
β	: Isıtma hızı
τ	: Ortalama ömür
μ	: Mikro
τ _c	: Karakteristik zaman



1. GİRİŞ

Radyasyon, ortamda parçacık ve elektromanyetik dalgalar aracılığıyla taşınan enerji olarak tanımlanabilir. Gözle görülmeyen, kokusu ve tadı olmayan, sesini duymadığımız ve dokunarak algılayamadığımız radyasyon, evrenin ve hayatın bir parçasıdır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte radyasyon ve radyasyon ile ilgili uygulamaların kullanım alanları giderek artmaktadır. Radyasyon kullanımının olumlu etkileri olduğu gibi birçok zararlı etkileri de bulunmaktadır. Buradan hareketle, maruz kalınan radyasyon doz miktarının periyodik aralıklarla takip edilmesi ve ölçülmesi son derece önem arz etmektedir. Nükleer santraller, nükleer tıp merkezleri, radyoterapi ve radyoloji merkezleri gibi radyasyon alanlarında çalışan personellerin ve tedavi olan kişilerin, maruz kaldıkları radyasyon doz miktarının ölçülmesi oldukça önemlidir. Ayrıca insan sağlığı açısından, komşu ülkelerden kaynaklanabilecek olası nükleer sızıntılar, nükleer kazalar, nükleer silah denemesi ve kullanılması sonucu çevreye yayılan radyasyon doz miktarının belirlenmesi de gerekmektedir. Benzer şekilde, arkeolojik ve jeolojik yaş tayini gibi alanlarda ve uzay araştırmalarında da radyasyon doz ölçümünün yapılması büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda radyasyona maruz kalan, canlı ya da cansız, tüm çevrenin radyasyon güvenliğini sağlamak amacıyla radyasyon dozunun ölçüm yoluyla izlenmesi ve radyasyonun kullanıldığı alanlarda doz takibinin rutin olarak yapılması gerekmektedir. Bu amaçla, radyasyon alanlarında çalışılan süre içerisinde bir malzemenin veya canlı dokunun doğrudan veya dolaylı olarak maruz kalınan radyasyon dozunun ölçülmesi için katı hal dedektörler olarak adlandırılan dozimetreler kullanılmaktadır. Dozimetrelerin, termolüminesans dozimetreler (TLD), film dozimetreler ve optik uyarmalı lüminesans dozimetreler (OSLD) gibi çeşitleri bulunmaktadır. Termolüminesans (TL) dozimetreleri bu katı hal dozimetreler arasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan TLD ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve halen dozimetrik özellikleri iyi olabilecek, yeni lüminesans

malzemeler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu amaçla bu tez çalışmasında katı hal sentez yöntemi ile üretilen katkısız ve Eu^{+3} katkılı lantan borat (% 0.25, % 0.50, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforlarının TL özellikleri araştırılarak, bu fosforların personel dozimetresi, çevre dozimetresi, klinik dozimetre ve yüksek doz dozimetresi alanlarının birinde dozimetre olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

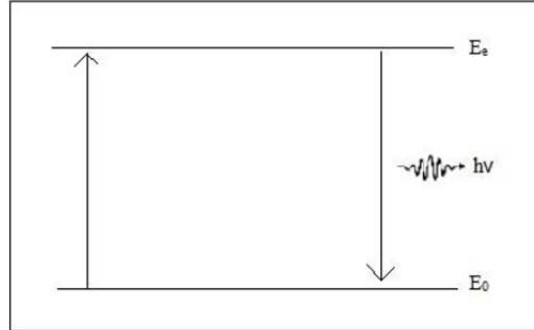
1.1. Lüminesans

Yalıtkan ya da yarı iletken bazı kristal materyaller herhangi bir radyasyon kaynağına (X ışını, ultraviyole ışını ve gama ışını gibi) veya benzeri gibi bir enerji kaynağına maruz kalması ile soğurmuş olduğu enerjiyi bir foton olarak yayımlar. Bu şekilde gerçekleşen foton yayılım olayına genel olarak lüminesans denilmektedir. Lüminesans olayının gerçekleşmesi için dışarıdan bir uyarıcıya gereksinim vardır. Uyarılma kaynağına göre birçok lüminesans çeşidi bulunmaktadır. Örneğin, uyarılma için gerekli olan enerji biyokimyasal enerjiden sağlanıyorsa biyolüminesans, mekanik enerjiden sağlanıyorsa tribolüminesans, elektron demeti ile sağlanıyorsa katodolüminesans olarak adlandırılmaktadır. Uyarılma kaynaklarına göre lüminesans çeşitleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı lüminesans çeşitleri ve uyarma yöntemleri (Furetta ve Weng,1998)

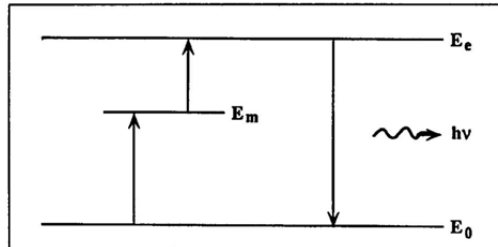
LÜMİNESANS OLAYLARI	UYARMA YÖNTEMİ
Biyolüminesans	Biyokimyasal enerji
Katodolüminesans	Katot ışınları
Kimyasal lüminesans	Kimyasal enerji
Elektrolüminesans	Elektrik alan
Fotolüminesans	UV., görünür ve kızılötesi ışık
Piezolüminesans	Basınç (10 ton m ⁻²)
Tribolüminesans	Sürtünme
Radyolüminesans	İyonlaştırıcı radyasyon
Sonolüminesans	Ses dalgaları
Floresans Fosforesans Termolüminesans	İyonlaştırıcı radyasyon, UV., görünür ışık

Yalıtkan veya yarı iletken kristal malzemelerin radyasyon soğurmasından sonra gerçekleşen ışık yayılımı τ_c karakteristik zamanı kadar zaman almaktadır. Lüminesans olayı sonucu oluşan elektromanyetik ışıma, uyartım ve ışığın açığa çıkması arasındaki karakteristik zamana (τ_c) bağlı olarak floresans ve fosforesans olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandırılabilir (McKeever, 1985). Radyasyonun materyal tarafından soğurulmasından sonra 10^{-8} saniyeden daha kısa sürede ışık yayılımı varsa bu olay floresans olarak adlandırılır. Floresans olayında uyarılma ortadan kalktığı anda ışıma olayı gözlenmez. Temel olarak floresans olayının süresi uyarılmış bir E_e enerji seviyesindeki elektronların temel halde bulunan E_o enerjisi seviyesine geçmesi ile belirlenir (Şekil 1.1).



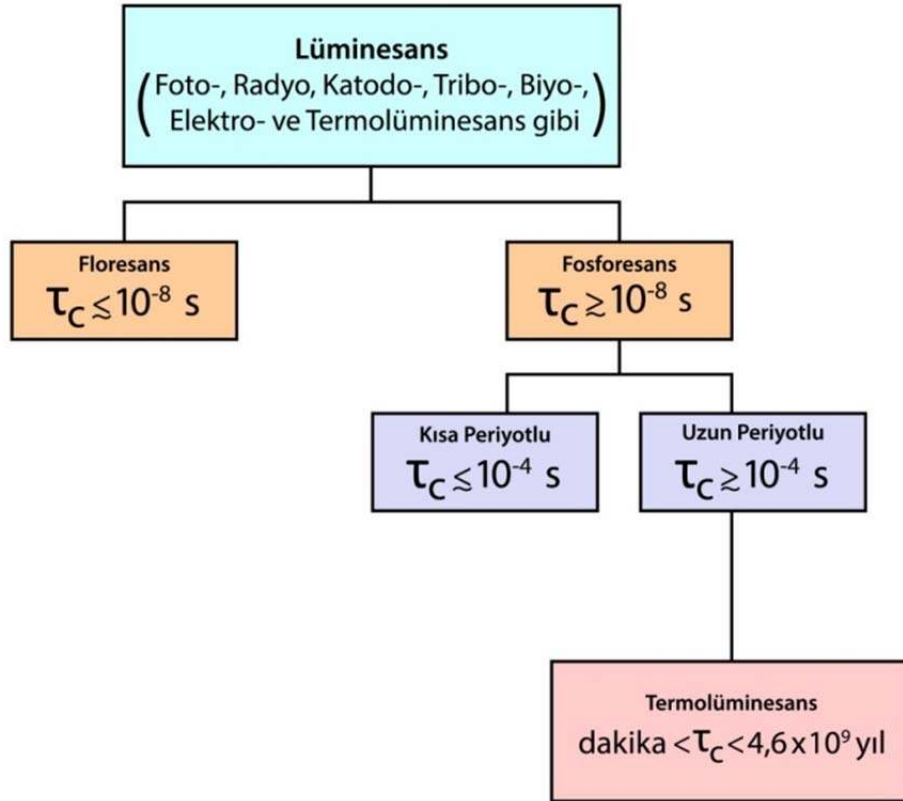
Şekil 1.1. Floresans olayı (Furetta ve Weng , 1998)

Fosforesans olayında ise radyasyonun materyal tarafından soğurulmasından sonra 10^{-8} saniyeden daha uzun sürede ışık yayılımı gözlenir. Uyarılma ortadan kalktığında ışımaya olayı devam eder. Fosforesans olayı, E_0 temel enerji düzeyindeki bir elektronun, ısı ve ışık gibi herhangi bir uyartım kaynağı ile yarı kararlı enerji aralığındaki E_m enerji seviyesine uyarılmasından sonra, E_e enerji seviyesine ulaşp daha sonra temel enerji seviyesi E_0 'a dönerken yaptığı ışımadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Fosforesans olayı (Furetta ve Weng, 1998)

Lüminesans olaylarının karakteristik zamana (τ_c) göre sınıflandırılması Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Dozimetrik malzeme geliştirme araştırmalarında kullanılan TL olayı fosforesans grubuna girmektedir.

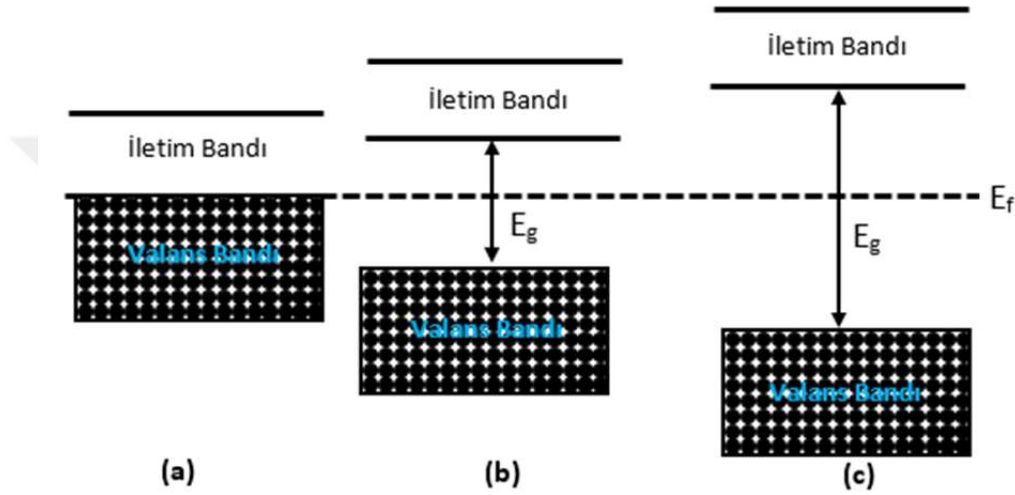


Şekil 1.3. Karakteristik zamana göre lüminesans olayının sınıflandırılması (McKeever, 1985)

1.2. Katılarda Band Modeli

Schrödinger dalga denklemi, elektronların sadece izin verilen enerji aralıklarında bulunabileceğini gösterir. Değerlik bandı ile iletim bandı elektronların bulunabileceği izinli bantlardır. Bu iki bandı birbirinden ayıran bölgeye de yasak enerji aralığı denilmektedir. Katılar bu yasak enerji aralığının büyüklüğüne göre

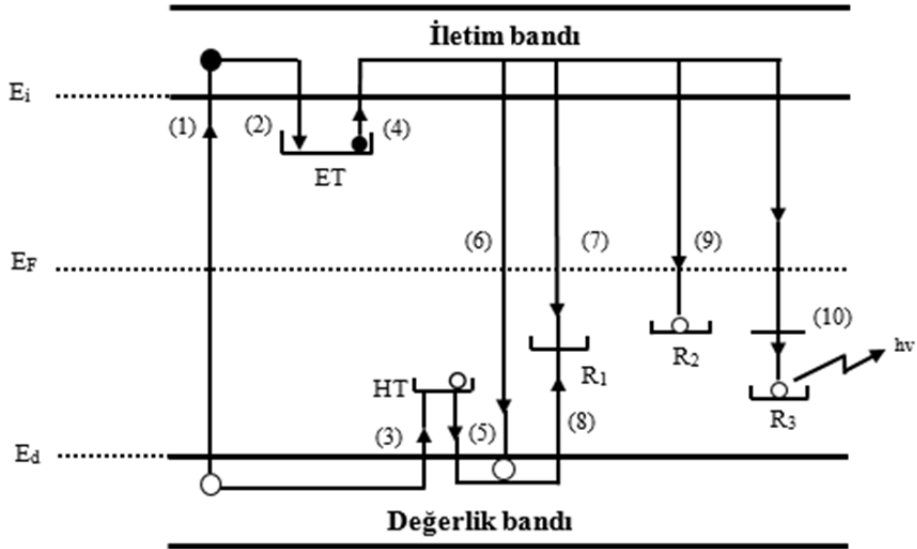
yalıtkan, yarı iletken ve iletken olarak sınıflandırılır. Yasak enerji aralığının büyüklüğü ihmal edilecek kadar küçük ise materyal iletken olarak adlandırılır (Şekil 1.4.a). Yasak enerji aralığının büyüklüğü $\sim 4\text{eV}$ 'den küçük ise materyal yarı iletken (Şekil 1.4.b), büyük ise materyal yalıtkan (Şekil 1.4.c) olarak adlandırılır.



Şekil 1.4. Mutlak sıcaklıkta denge durumunda bulunan iletken (a), yarıiletken (b) ve yalıtkan (c) bir malzemenin enerji seviyeleri, E_f Fermi enerji seviyesini göstermektedir (McKevver, 1985).

Yarı kararlı enerji durumları, band aralığındaki kristal yapı kusuru veya katkılama (yabancı atomların eklenmesi) ile oluşturulur. Kusursuz yani mükemmel bir kristal yalnızca mutlak sıcaklıkta (0 K) bulunabilir. Mutlak sıcaklıkta fermi enerji seviyesinin üstündeki tüm enerji düzeyleri boşken, altındaki tüm enerji düzeyleri tamamen doludur (Şekil 1.4). Mutlak sıcaklıkta kusursuz bir kristalin yasak enerji aralığında elektron bulunmaz. Ancak doğada kusursuz kristal mevcut değildir. Bu da bütün gerçek kristallerin çeşitli nedenlerden dolayı yapısal kusurlar ve safsızlıklar içerdiği anlamına gelmektedir. Böylece kristalin yasak enerji aralığında yarı kararlı yeni ara enerji seviyeleri oluşmaktadır. Bu yarı kararlı enerji seviyeleri elektron ve holler için tuzak görevi görmektedir. Enerji band modeline

göre mutlak sıcaklıkta yalıtkan ya da yarı iletken kristal bir malzeme ısı, ışık ve iyonlaştırıcı radyasyon gibi herhangi bir dış enerji kaynağına maruz kalmadığı sürece elektronların değerlik bandından iletim bandına geçmesi mümkün değildir. Ancak malzeme alfa, beta ve gamma gibi iyonlaştırıcı radyasyon kaynağına maruz kaldığında, değerlik bandında bulunan elektronlar, yeterli enerjiyi soğurmaları sonucunda kristal içinde çeşitli geçişler yapar. Bu geçişler Şekil 1.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Yarı iletken ve yalıtkanlarda yaygın elektronik geçişler:

(1) iyonizasyon; (2) ve (3); sırasıyla elektron ve deşik tuzaklanması; (4) ve (5) elektron ve deşğin serbest bırakılması; (6) doğrudan yeniden birleşme; (7), (8), (9) ve (10) dolaylı yeniden birleşme. (ET: Elektron Tuzağı; HT: Hol Tuzağı; R_1 , R_2 ve R_3 yeniden birleşme merkezleri) (Yazıcı, 1996; Topaksu, 2004).

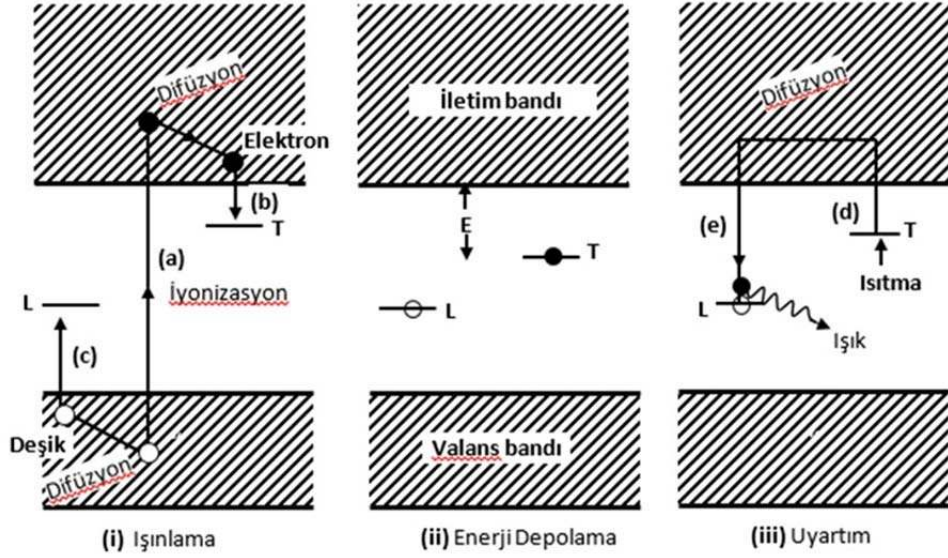
Şekil 1.5'te E_i iletkenlik bandının en düşük enerji seviyesini, E_d değerlik bandının en yüksek enerji seviyesini ve E_f fermi enerji seviyesini göstermektedir. İyonlaştırıcı radyasyon kaynağına maruz bırakılan yalıtkan veya yarı iletken kristal bir dozimetrik malzemenin değerlik bandında bulunan elektronları, yeterli enerjiyi soğurmaları sonucunda iletim bandına geçerler (Şekil 1.5.(1)). İyonlaşma olayının sonucunda, iletim bandına geçen her elektron değerlik bandında bir deşik bırakır. İletim bandında serbest hareket eden elektronlar tekrar değerlik bandına dönme sırasında yasak enerji aralığında yarı kararlı durumda bulunan elektron tuzaklarından birine yakalanabilirler (Şekil 1.5.(2)). Benzer şekilde değerlik bandında serbest hareket eden deşikler de bir deşik tuzağına tuzaklanabilirler (Şekil 1.5.(3)). Yarı kararlı enerji seviyesinde tuzaklanmış bu elektronlar ısı gibi bir uyartım kaynağına maruz kalmalarıyla tuzaklardan kurtulup, iletim bandına geçerek tekrar serbest hale gelirler (Şekil 1.5.(4)). Benzer şekildeki bu geçiş hol tuzakları içinde mümkündür (Şekil 1.5.(5)). Serbest hale geçen bu elektron ve deşikler yasak enerji aralığında bulunan farklı derinlikteki elektron ve deşik tuzaklarına yakalanana kadar kristal örgü içerisinde hareket ederler ya da doğrudan veya dolaylı olarak yeniden birleşme merkezlerindeki (R_1 , R_2 , R_3) daha önce tuzaklanmış deşikler ile yeniden birleşebilirler (Şekil 1.5. (6, 7, 8, 9, 10)). Yeniden birleşme süreçleri ışımalı ya da ışımasız olarak gerçekleşebilir. Bu birleşmeler sonucunda malzemeden foton yayınımlı gerçekleşiyorsa bu birleşme yerlerine, lüminesans merkezleri veya yeniden birleşme merkezleri denir. Işımasız geçişlerde ise enerji, fonomlara ya da kristal örgü titreşimlerine verilerek malzemenin ısınmasına neden olur. Böylece yarı kararlı durumdaki enerji seviyeleri hem tuzak hem de yeniden birleşme merkezleri olarak işlev görürler.

1.2.1. Termolüminesans (TL)

Bir malzemede TL olayının gözlenebilmesi için o malzemenin yalıtkan veya yarı iletken olması gerekmektedir. Yani TL olayı yalıtkan ya da yarı iletken bir malzemenin yasak enerji aralığında çeşitli nedenlerle oluşmuş safsızlıkların (kusurların) bir sonucudur. Dolayısıyla safsızlık içermeyen bir malzemenin TL özelliği göstermesi beklenemez. Buradan hareketle metallerde safsızlıkları bünyesinde muhafaza edebilecek bir sistem olmadığı için bu malzemelerde TL olayı gözlenmez. TL olayı temelde malzemenin iyonlaştırıcı radyasyon kaynağına maruz bırakılması ve ardından doğrusal bir ısıtma hızıyla ısıtılması esasına dayanmaktadır. Ancak iyonlaştırıcı radyasyon kaynağına maruz bırakılan bir malzemenin ısıtılıp tekrar soğutulduktan sonra tekrar ısıtılmasıyla TL olayı gözlenmez. Bundan dolayı malzemeden lüminesans olayının gözlenmesi için iyonlaştırıcı radyasyon kaynağına tekrar maruz bırakılıp ısıtılması gerekir.

Termolüminesans olayını mikro ve makro düzeyde termolüminesans olmak üzere iki farklı şekilde tanımlamak mümkündür. Mikro düzeyde termolüminesans, yalıtkan veya yarı iletken malzemelerin elektronik sisteminin, bir termodinamik denge durumundan, dış enerjinin soğurulması yoluyla, yani iyonlaştırıcı bir radyasyona maruz kalmasıyla, yarı kararlı bir duruma dönüşmesinden oluşur. Bu yarı kararlı durumu daha sonra sistemin termal olarak uyarılması takip eder ve denge durumuna geri döner. Bu dönüş sırasında foton yayını gerçekleşir. Makroskobik düzeyde termolüminesans ise iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldıktan sonra bir kristalden ısı ile uyarılan ışık emisyonudur (McKeever ve Chen , 1997 , Furetta ve Weng, 1998).

Gerçekte çok karmaşık olan termolüminesans olayının fiziksel mekanizmasını tam olarak açıklayabilen bir model yoktur. Ancak, katılardaki enerji-band modeli ile TL olayını basite indirgeyerek açıklamak mümkündür. Şekil 1.6'da görüldüğü üzere TL olayı temelde üç farklı fiziksel süreç içermektedir. Bunlar, malzemenin iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalması (ışınlama), bekleme (enerji depolama) ve dozimetreyi uyararak (uyartım) okuma süreçleridir.

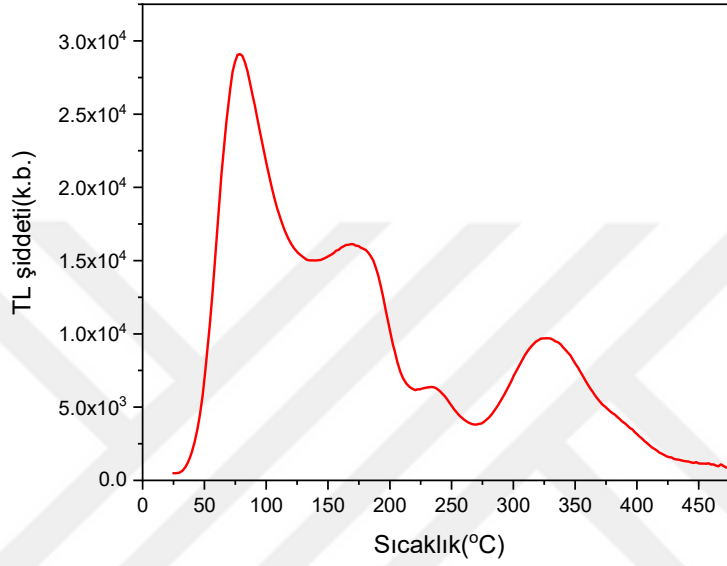


Şekil 1.6. TL olayının fiziksel süreci (Aitken, 1988)

Işınlama süreci temel olarak dozimetrik malzemenin alfa (α) ve beta (β) parçacıkları ile X ve gama (γ) ışınları gibi iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılmasıyla başlayıp elektron ve deşiklerin tuzaklanmasına kadar geçen süreci kapsamaktadır. Bu süreçte iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalan dozimetrik malzemenin valans bandında bulunan elektronları yeterli enerjiyi almaları sonucunda yasak enerji aralığını geçerek iletim bandına geçmektedir. Bu şekilde iyonlaştırıcı radyasyonun bir sonucu olarak iletim bandına geçen her elektron ardında (valans bandında) bir hol (deşik) bırakır (i ışınlama). Böylece, soğrulan radyasyon doz miktarına bağlı olarak kristal yapıda elektron-hol çiftleri oluşur. Bekleme süreci, dozimetrik malzemenin iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalması ile başlayıp okuma sürecine kadar geçen süreyi kapsamaktadır. Bu süreçte, kristal örgüde hareket halinde olan elektron-deşik çiftlerinden elektron, iletim bandına yakın elektron tuzaklarından (T) birine yakalanırken deşik de valans bandına yakın bir bölgede bir deşik tuzağına (L) tuzaklanabilir (ii enerji depolama). Böylece,

elektronlar radyasyondan aldığı enerjiyi bu tuzaklarda depolamış olurlar. Tuzağa yakalanan elektronlar dış bir enerji kaynağına (uygun dalga boylu foton (ışık) ve sıcaklık gibi) doğrudan maruz kalmadığı sürece tuzak derinliğine (E) ve bulunduğu çevre koşullarına bağlı olarak kısa ve uzun bir süre kalabilir. Bu süre birkaç dakikadan bir milyon yıla kadar uzanabilmektedir. Kısa sürede boşalan tuzaklara sıg, uzun sürede boşalanlara da derin tuzaklar denir. Sığ tuzaklardaki elektronlar ortam sıcaklığının etkisi ile kendiliğinden kurtulurken derin tuzaklar ise kendiliğinden boşalmadıkları için dış bir enerji kaynağına (ısı, iyonlaştırıcı radyasyon, uygun dalga boylu ışık gibi) ihtiyaç duymaktadır. Böylelikle, derin tuzaklar maddenin aldığı radyasyon miktarını tam olarak yansıttıkları için dozimetrik amaçlar için kullanılabilir. Uyarım süreci yarı kararlı enerji seviyesindeki tuzaklanmış elektronların ısı ile uyarılmasını, uyarılma sonucu tuzaklardan kurtulan elektronların hareketini, lüminesans ışığının oluşumunu ve malzemeden çıkan ışığın bir foto dedektör tarafından algılanıp ölçülmesini kapsamaktadır. Bu süreçte yarı kararlı enerji seviyesindeki tuzaklanmış elektronlar doğrusal bir ısıtma hızıyla ısıtıldığı zaman tuzaklardan kurtularak iletim bandına geçerler. İletim bandında serbest halde hareket eden elektronlar değerlik bandına geri dönerken yasak enerji aralığında bulunan yeniden birleşme merkezlerinde tuzaklanmış hol ile birleşerek ışıma yayınlar. Bu şekilde kristalde biriken radyasyon miktarı ışık olarak geri verilmiş olur. Kristal içinde depolanan enerji ne kadar fazla ise o kadar çok ışık yayılımı gerçekleşir. Yayınlanan ışığın miktarı malzemenin maruz kaldığı radyasyon doz miktarı ile orantılıdır. Yani, tuzaklanmış elektronların sayısı, soğurulan radyasyon dozu ile orantılıdır. Malzemeden çıkan fotonlar (ışık) bir foto dedektör yardımıyla algılanıp, zaman veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bir veya daha fazla tepeden oluşan bir eğri şeklinde kaydedilir. Kaydedilen bu eğriye TL ışıma eğrisi adı verilir (Şekil 1.7). Bir ışıma eğrisi, her biri bir enerji seviyesi tuzağına karşılık gelen, ışıma tepeleri adı verilen bir veya daha fazla maksimuma sahip olabilir. Her tuzak seviyesi belirli bir sıcaklık değerine sahiptir. Malzeme doğrusal bir ısıtma hızıyla ısıtılırsa, elektronlar sıg tuzaklardan derin

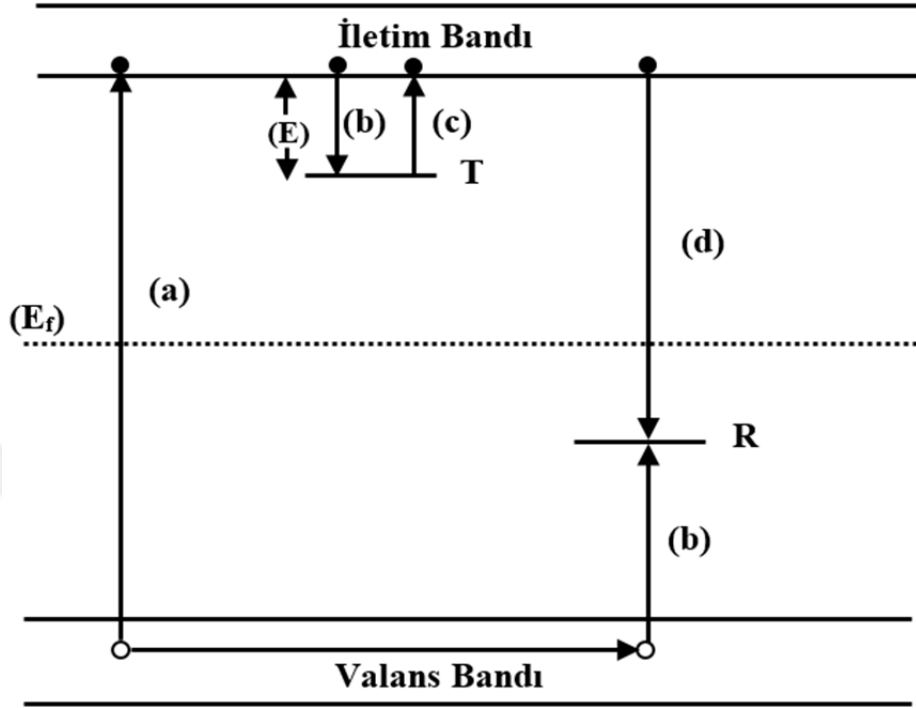
tuzaklara doğru boşalır. Herhangi bir tuzak seviyesi boşalma sıcaklığına yaklaştıkça ışımanın şiddeti artar ve bir noktadan sonra maksimuma ulaşır. Daha sonra bir sonraki tuzak grubunun boşalma sıcaklığına kadar ışıma azalmaya başlar.



Şekil 1.7. Örnek bir TL ışıma eğrisi

1.2.2. Termoluminesans Kinetikleri

TL kinetikleri iyonlaştırıcı radyasyonun bir sonucu olarak yalıtkan veya yarı iletken malzemelerde oluşan elektron ve deşiklerin yarı kararlı enerji seviyelerindeki tuzaklarda tuzaklanmasını ve bu malzemelerin ısıtılması sonucunda tuzaktan kurtulan elektronların bazı varsayımlar doğrultusunda gidebileceği yolların olası durumlarını içermektedir. Bu durumu, "Bir Tuzak ve Bir Yeniden Birleşme Merkezi" (OTOR) olarak adlandırılan enerji band modeli yaklaşımı ile açıklanabilir (Sunta, 2015). Şekil 1.8 OTOR modeline ait enerji seviyeleri ve izinli geçişleri içermektedir.



Şekil 1.8. OTO modeli. (a) elektron-deşik çiftinin oluşumu (b) elektron-deşiklerin tuzaklanması (c) ısı ile elektronun tuzaktan kurtulması (d) yeniden birleşme merkezinde elektron ve deşiklerin birleştirilmesi. Siyah ve beyaz daireler sırasıyla elektron ve deşikleri temsil etmektedir. T , elektron tuzaklığı; R , hem yeniden birleşme merkezini hem de deşik tuzaklığı; E , tuzak derinliği; E_f , Fermi enerji seviyesini ifade etmektedir (McKeever ve ark., 1995).

OTOR modeline göre iyonlaşmanın bir sonucu olarak yarı kararlı enerji seviyesindeki tuzaklanmış elektronların ısıtılması sonucunda tuzaktan kurtulan elektronların izleyebileceği üç olası yol vardır. Birincisi, direk yeniden birleşme merkezlerindeki hollerle birleşip foton yaymasıdır (birinci derece kinetik). İkincisi, ya tekrar tuzaklanabilmeleri ya da foton yaymak için yeniden birleşme merkezlerine geçebilmesidir (ikinci derece kinetik). Üçüncü ise birinci ve ikinci dereceden kinetiklerin yetersiz kaldığı durumları içerir (genel derece kinetik).

1.2.2.1. Birinci Derece Kinetik

Geçmişten günümüze kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde TL olayının teorik olarak açıklamasındaki en önemli gelişmelerin ilk olarak Randall ve Wilkins tarafından yapılan araştırmalar olduğu görülmektedir (Randall ve Wilkins, 1945). Bu araştırmaların temeli OTOR modeline dayanmaktadır. Randall-Wilkins teorisi, yarı kararlı enerji seviyesinde tuzaklanmış elektronların ısı işlem sonucunda tuzaktan kurtulduktan sonra tekrar tuzaklanma olasılığının ihmal edilerek direk olarak yeniden birleşme merkezindeki holler ile birleşip lüminesans vereceğini ileri sürmektedir (Randall ve Wilkins, 1945). Bu durumda, TL şiddeti (I), direk olarak herhangi bir sıcaklıkta tuzaktan kurtulan elektronların sayısı ile orantılıdır:

$$I(t) = -c \left(\frac{dn}{dt} \right) = c p n = n s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (1.1)$$

Elde edilen bu denklemde $c = 1$ olarak alınabilen bir sabittir. TL malzemelerde ısısal uyarmanın doğrusal bir ısıtma hızında olduğu kabul edilmiştir. Yani, herhangi bir t anındaki sıcaklık

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (1.2)$$

eşitliğine uygun olarak artmaktadır. Burada, T_0 malzemenin başlangıç sıcaklığını, β ısıtma hızını ($^{\circ}\text{C/s}$) ve t zamanı (s) temsil etmektedir. Denklem 1.2'nin zamana göre türevi alındığında;

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (1.3)$$

denklemini elde edilir. Sabit bir ısıtma hızı için denklem (1.3) göz önünde bulundurularak denklem (1.1)'in yeniden düzenlenip integrali alındığında,

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \left(\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (1.4)$$

denklemini elde edilmiş olur. Buradan gerekli matematiksel işlemler yapıp n yalnız bırakıldığında;

$$n = n_0 \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right] \quad (1.5)$$

denklemini elde edilir. Burada, n_0 $t = 0$ 'da tuzaklanmış elektron sayısını (m^{-3}), n ise herhangi bir t anında tuzaklanan elektronların konsantrasyonunu ifade etmektedir. n değeri (1.1) denkleminde yerine yazıldığında,

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right] \quad (1.6)$$

şeklinde bir diferansiyel denklem elde edilir. Bu diferansiyel denklem TL olayını açıklamada kullanılan birinci dereceden Randall-Wilkins modeli olarak bilinir.

1.2.2.2. İkinci Derece Kinetik

Garlick ve Gibson yaptıkları çalışmalar doğrultusunda ısıtma işlemiyle yarı kararlı enerji seviyesinde tuzaklanmış elektronların tuzaktan kurtulması ile ya tekrar tuzaklanabileceklerini ya da yeniden birleşme merkezlerindeki hollerle birleşip lüminesans oluşturabileceklerini varsaydılar (Garlick ve Gibson, 1948). Bu iki varsayımdan elektronun tekrar tuzaklara yakalanma olasılığının yeniden birleşme merkezlerinde tuzaklanmış hollerle birleşme olasılığından daha yüksek olduğunu öne sürdüler. Bu durumu tanımlamak amacıyla ikinci derece kinetik ifadesini kullandılar. Böylece TL şiddetini tanımlamak için,

$$I_{TL} = - \frac{dn}{dt} = np \left(\frac{n}{N} \right) = \left(\frac{n^2}{N} \right) s \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \quad (1.7)$$

denkleminin kullanılmasını önermişlerdir. Eşitlik (1.7) düzenlenip (0-t) aralığındaki mutlak sıcaklık için integrali alındığında

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = - \left(\frac{s}{N} \right) \int_0^t \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) dt \quad (1.8)$$

bağıntısı elde edilir. Gerekli matematiksel hesaplamalar yapıp n yalnız bırakıldığında

$$n = n_0 \left[1 + \left(\frac{n^2}{N} \right) n_0 t \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (1.9)$$

eşitliği elde edilmiş olur. n değeri eşitlik (1.7)'te yerine yazılırsa

$$I_{TL} = - \frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^2}{N} \right) s \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) = \frac{n_0^2 \left(\frac{s}{N} \right) \exp \left(- \frac{E}{kT} \right)}{\left[1 + \left(\frac{s}{N} \right) n_0 t \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \right]^2} \quad (1.10)$$

eşitliği elde edilir. Isıtma hızının doğrusal olduğu ($\beta = \frac{dT}{dt}$) gözönünde bulundurulduğunda ve gerekli matematiksel işlemler yapıp n değeri yalnız bırakıldığında

$$n = n_0 \left[1 + \left(\frac{s n_0}{N \beta} \right) \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E}{kT'} \right) dT' \right]^{-1} \quad (1.11)$$

eşitliği elde edilir. n değeri eşitlik (1.7)'te yerine yazıldığında

$$I_{TL} = n_0^2 \left(\frac{s}{N}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{N\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (1.12)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik, ikinci derece kinetiğe sahip TL ışıma eğrisinin sıcaklığa bağlı diferansiyel denklem ifadesini veren Garlick-Gibson modeli olarak bilinir.

1.2.2.3. Genel Mertebeden Kinetikler

TL kinetikleri ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Randall-Wilkins ve Garlick-Gibson teorilerinin yetersiz kaldığı bazı durumlar görülmüştür. Bu durumda May ve Partridge TL ışıma şiddetini ifade eden yeni bir denklem geliştirmişlerdir. Bu denklem,

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = s' n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.13)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır (May ve Partridge, 1964). Burada, s' ön üstel faktörüdür ve değeri $s' = s n_0^{1-b}$ ile ifade edilir. b , genellikle $1 \leq b \leq 2$ aralığında herhangi bir değer alır ve kinetik mertebe olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik (1.13)'teki denklemin çözümünde doğrusal bir ısıtma hızı ($dT = \beta dt$) kullanılarak gerekli düzenlemeler yapıldığında

$$\int_{n_0}^n n^{-b} dn = -\int_{T_0}^T s' \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (1.14)$$

eşitliği elde edilir. Buradan da gerekli matematiksel işlemler yapıp n değeri yalnız bırakıldığında

$$n = n_0 \left[1 + (b-1) \frac{s' n_0^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{1}{1-b}} \quad (1.15)$$

ifadesi elde edilmiş olur. n değeri eşitlik (1.13)'te yerine yazılıp gerekli matematiksel düzenlemeler yapıldığında sıcaklığa bağlı TL şiddeti

$$I_{TL} = s' n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[(b-1) \frac{s' n_0^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (1.16)$$

olarak elde edilir. Bu diferansiyel denklem, genel dereceden kinetik denklemi olarak adlandırılmaktadır.

1.2.3. Termolüminesans Analiz Yöntemleri

1.2.3.1. Doz-Yanıt Yöntemi

Doz-yanıt yönteminde sentezlenen fosforlar önceden belirlenen doz oranlarında radyasyona maruz bırakılır. Daha sonra TL okuması yapılarak ısıma eğrileri kaydedilir. Elde edilen TL ısıma eğrilerinin tepe maksimum şiddetine karşılık gelen maksimum sıcaklık değerleri belirlenir. Bu şekilde her bir doz için döngü tekrarlanarak artan radyasyon doz değerlerinin tepe sıcaklıkları üzerindeki etkisi kaydedilir. TL teorisine göre sabit bir ısıtma hızında birinci derece kinetiğe sahip dozimetrik bir malzemenin tepe maksimum sıcaklığı radyasyon dozundan bağımsızdır. Fakat artan radyasyon doz miktarına karşı tepe maksimum sıcaklıklarının düşük sıcaklıklara doğru kayması TL ısıma tepesinin genel veya ikinci derece kinetiğe sahip olduğunu göstermektedir.

1.2.3.2. Farklı Isıtma Hızları Yöntemi (VHR)

Farklı ısıtma hızları yöntemi dozimetrik bir malzemenin tuzak parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan temel bir yöntemdir. Isıtma hızı, TL ısıma eğrisinin şeklini ve tepe sıcaklık değerlerini doğrudan etkileyen parametrelerden biridir. Buradan hareketle Hoogenstraaten, aktivasyon enerjisi ve

frekans faktörünü hesaplamak için farklı ısıtma hızları ve bu ısıtma hızlarına karşılık gelen ısıma eğrisindeki T_m değerlerinin yüksek sıcaklık bölgesine doğru kayması esasına dayanan bir denklem geliştirmiştir (Hoogenstraaten, 1958). Bu denklem

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m}\right) + \ln\left(\frac{E}{sk}\right) \quad (1.17)$$

eşitliği ile verilmiştir. Burada T_m (K) maksimum sıcaklık tepesi; β (s^{-1}) , doğrusal ısıtma hızı; s frekans faktörünü; E (eV) aktivasyon enerjisi; k Boltzman sabitini göstermektedir. T_m değerleri kullanılarak $\left(\frac{1}{kT_m}\right)$ 'ye karşı $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ 'nin grafiği çizildiğinde düz bir doğru elde edilir. Elde edilen bu doğrunun eğimi aktivasyon enerjisini (E) verir. Daha sonra bu doğrunun y eksenini $\ln\left(\frac{E}{sk}\right)$ 'ya eşitlenir (Hoogenstraaten, 1958). Buradan da frekans faktörü (s) hesaplanabilir.

TL teorisine göre sabit bir doz altındaki dozimetrik bir malzemenin TL ısıma eğrileri, farklı ısıtma hızlarında elde edildiğinde ısıma eğrilerinin tepe sıcaklık değerlerinin yüksek sıcaklık bölgelerine doğru kaydığı ve tepe şiddetlerinin azalarak genişlediği görülmüştür. Bu kaymaların sebebi sıcaklık gecikmesi (temperature lag) ile açıklanabilir (Kitis ve Tuyn, 1998). Sıcaklık gecikmesi, ısıtma işlemi sağlayan ısı çifti ile malzeme arasındaki sıcaklık farkına dayanmaktadır. Kitis ve Tuyn (1999), bu sıcaklık farkından kaynaklanan aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün doğru hesaplanması için

$$T_{m_j} = T_{m_i} - c \ln\left(\frac{\beta_i}{\beta_j}\right) \quad 1.18$$

denklemini geliştirmişlerdir. Burada, T_{m_j} TL ısıma tepesinin düzeltilmiş sıcaklık değeridir, T_{m_i} değeri en düşük ısıtma hızı ile kaydedilen tepe değeridir. c ise, en düşük iki ısıtma hızıyla hesaplanan sıcaklık gecikmesi düzeltme sabitidir ve

$$c = \frac{T_{m_2} - T_{m_1}}{\ln\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)} \quad 1.19$$

denklemini ile hesaplanır. En düşük ısıtma hızı için sıcaklık gecikmesinin etkisinin ihmal edilebilir olduğu varsayılır.

Isıtma hızının artışına bağlı olarak TL ısıma şiddetinin verimi düşebilir (Curie, 1963). Bu etki termal sönümlenme olarak da bilinir. Bu etkinin olup olmadığının anlaşılabilmesi için, ısıtma hızına karşı, TL ısıma tepesi alanı grafiğine bakmak yeterlidir. Bu grafikte sürekli azalan bir trend varsa termal sönümlenme olayından bahsedilebilir. Bu durumda termal sönümlenme parametreleri olan W ve C denklem 1.8' de verilen eşitlik ile hesaplanır (Akselrod ve ark., 1998; Pagonis ve ark., 2006).

$$\frac{A}{I_{QUE}} - 1 = C \exp\left(-\frac{W}{kT_m}\right) \quad 1.20$$

Bu denklemde A ile belirtilen en düşük ısıtma hızına sahip ısıma tepesinin integrali, I_{QUE} , en düşük ısıtma hızı haricindeki diğer ısıtma hızlarındaki ısıma tepelerinin integralleri, T_m tepe noktasının sıcaklığı, k ise Boltzmann sabitidir. Termal sönümlenme parametresi olan C birimsiz, W birimi ise eV'dir. Bu eşitlikte $\ln\left[\left(\frac{A}{I_{QUE}}\right) - 1\right]$ 'ye karşı $1/kT_m$ 'nin grafiği çizilerek bir doğruya bezetildiğinde bu doğrunun eğimi $-W$, y eksenini kestiği nokta ise $\ln(C)$ ' yi verir. Bu şekilde termal sönümlenme parametreleri hesaplanmış olur.

1.2.3.3. Başlangıç Artış Yöntemi

Kinetik mertebeden bağımsız olan bu yöntem ilk olarak Garlic ve Gibson tarafından öne sürülmüştür (Garlic ve Gibson, 1948). Lüminesans özellik gösteren dozimetrik malzemelerin TL okumaları sonucunda elde edilen ışıma eğrilerinin çevresindeki diğer ışıma tepelerinden izole edilmiş tek bir ışıma tepesinin aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bir TL ışıma tepesinin, düşük sıcaklık bölgelerinde tuzaklara yakalanan elektronların miktarının sıcaklığa bağımlılığı o sıcaklık bölgesinde ihmal edilebilir olduğundan, yaklaşık olarak sabit kabul edilir. Bu kritik sıcaklık TL ışıma eğrisinin tepe maksimum değerinin (I_m) % 15’ni aşmayan ve tepe maksimum değerinin % 5’in altına düşmeyen bölgeler arasını kapsamaktadır (McKeever, 1985; Pagonis ve ark., 2006). Bu durumda, bu bölgede sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen TL ışıma eğrisini ifade eden eşitlik

$$I(T) = C \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad 1.21$$

denklemleri ile verilmektedir. Bu denklemde C , tüm değişkenlere bağlı bir sabit, E (eV) aktivasyon enerjisi, k Boltzmann sabiti ve T (K) ise sıcaklıktır. Bu denklemde her iki tarafın logaritması alındığında

$$\ln(I) = \ln(C) - \frac{E}{k} \frac{1}{T} \quad 1.22$$

denklemleri elde edilir. Bu eşitlikte $\ln(I)$ ’nın $-1/kT$ ‘ye karşı grafiği çizilir ve düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $-\frac{E}{k}$ ya eşit olur. Buradan da aktivasyon enerjisi değeri hesaplanmış olur. Yalıtılmış herhangi bir TL ışıma eğrisinin aktivasyon enerjisini hesaplamak için başlangıç artış yöntemini uygulamak mümkündür. Fakat birden fazla ışıma tepelerine sahip TL ışıma eğrileri olması

durumunda farklı yaklaşımlar kullanılmaktadır (Pagonis ve ark., 2006). Bu yaklaşımlardan biri, malzemenin ilk ısıma tepesinin üzerindeki bir sıcaklık seviyesine (T_{durma}) kadar belirli bir ısıtma hızı ile ısıtılmasını ve ardından oda sıcaklığına soğutulmasını içeren ısısal temizleme tekniğidir (Nicholas ve Woods, 1964). Bu teknik ile TL ısıma eğrisinin ilk tepesinin düşük sıcaklık kısmına karşılık gelen sıcaklık değerinin ötesindeki kısma kadar sabit bir ısıtma hızıyla ısıtılarak bu bölgedeki tuzakların boşaltılması sağlanır. Hemen sonrasında malzeme oda sıcaklığına kadar soğutulurak ısıma eğrisinin geri kalanını elde etmek için aynı ısıtma hızında tekrar ısıtılarak maksimum sıcaklık ($T_{maksimum}$) belirlenir. Daha sonra T_{durma} 'nın yeni bir değeri kullanılarak döngüler birkaç kez tekrarlanır. Her döngü için başlangıç artış grafiğinden yararlanılarak aktivasyon enerjisi belirlenir. Bu döngüler sonucunda T_{durma} değerine karşılık $T_{maksimum}$ grafiği çizilir. Ayrıca, T_{durma} değerine karşılık her tepe için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin grafiği çizilir. Böylelikle dozimetrik ısıma eğrisinin kaç ısıma tepesinden oluştuğu ve bu ısıma tepelerine ait enerji seviyeleri belirlenmiş olur. Bir merdiven basamağına benzetilen bu grafikte her basamak (plato bölgesi) bir ısıma tepesinin varlığını göstermektedir. Bu şekilde TL ısıma eğrisinin kaç ısıma tepesinden oluştuğu tespit edilebilir (McKeever, 1985).

1.2.3.4. Bilgisayarla ısıma Eğrisi Ayırıştırma (CGCD) Yöntemi

Tuzak parametrelerinin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan bu yöntem, TL ısıma eğrilerinin bitişik olarak üst üste binecek şekilde birbirine çok yakın ve karmaşık (kompleks) olması durumlarında kullanılmaktadır. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre en önemli avantajlarından biri, ısı bir işlem gerektirmeden tuzak parametrelerinin anında hesaplanmasıdır. Bu yöntem ile karmaşık yapıda olan ısıma eğrilerinin tekli ısıma tepelerine ayrıştırılmasında da kullanılmaktadır (Horowitz ve Yossian, 1995). Yöntem genel olarak birinci derece, ikinci derece ve genel mertebeden kinetik denklemlerinin bir bilgisayar yazılımına entegre edilmesine dayanır. Böylece programa tanımlanan verilere en uygun denklem elde

edilerek ısıma eğrileri analizi yapılabilir. Örneğin, genel mertebeden bir denklemi veya birinci dereceden bir denklemi kullanarak teorik bir eğri analiz edilebilir. Daha sonra bu yöntemle teorik olarak elde edilen eğri ile deneysel olarak elde edilen eğrinin kesin sonuçları ilişkilendirilir. Bu ilişki, deneysel ve teorik olarak elde edilen sonuçların uygunluk derecesi veya değer katsayısı denklem 1.15'te verilen FOM eşitliğine göre değerlendirilir. FOM değeri %0 ile %2,5 arasında ise çok iyi uyum sağladığını, %2,5 ile %3 arasında ise uyumlu olduğunu, %3,5'ten büyük olduğunda ise uyumsuz olduğunu belirtmektedir (Balian ve Eddy, 1977; Misra ve Eddy, 1979; Hsu ve ark., 1986).

$$FOM = 100x \frac{\sum TL_{exp} - TL_{fit}}{\sum TL_{fit}} \quad 1.23$$

Burada, $\sum TL_{exp}$ ile gösterilen deneysel verilerde farklı sıcaklıklarda ölçülen toplam TL şiddeti, $\sum TL_{fit}$ ise en iyi fit değerine karşılık gelen verilerdir.

Bu tez çalışmasında TL ısıma eğrisi ayrıştırma işlemleri ücretsiz ve açık kaynak kodlu bir program olan “tgcd ” isimli R paketi kullanılarak yapılmıştır (Peng ve ark., 2016). Program, bu modellerin güncellenmiş versiyonları da dahil olmak üzere birçok kinetik modele sahiptir. Kinetik mertebe olarak genel mertebeden kinetik seçilmiş ve ayrıştırma için

$$I(T) = I_m \exp\left(\frac{E}{kT_m^2}(T - T_m)\right) \left[\frac{1}{b} + \frac{b-1}{b} \exp\left(\frac{E}{kT_m^2}(T - T_m)\right)\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad 1.24$$

denklemini kullanılmıştır (Gomez-Ros ve Kitis, 2002).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

TL yöntemi ile ilgili ilk araştırmalar elmas, kuvars, feldspat ve doğal mineraller üzerinde gerçekleştirilmiştir. 1663'te Sir Robert Boyle elmas kritalinde TL olayını gözlemlemiştir (Bequerel, 1885). Sonraki yıllarda ise doğal ve sentetik minerallerin TL özellikleri üzerine etkisi Wiedeman ve Schmith tarafından incelenmiştir. Daha sonra alkali halojenür, kalsiyum karbonat ve bazı florit çeşitlerinin lüminesans özellikleri Przibram tarafından analiz edilerek ilk ışıma tepesi 1922-1923 yılları arasında Viyana'da kaydedilmiştir (Akkaya, 2011).

Yapılan literatür taraması sonucunda yeni termolüminesans dozimetrik (TLD) materyallerin sentezlenmesi için birçok yalıtkan ve yarı iletken malzemeler kullanıldığı görülmüştür. Bu materyallerden bazıları uluslararası standart TLD dozimetreler olarak kabul görmektedir. Bunlar Mg ve Ti katkılı LiF TLD-100; Dy katkılı CaF_2 TLD-200 ; Tm katkılı CaF_2 TLD-300 ; Mn katkılı CaF_2 TLD-400 olarak sıralanabilir. Bu standart TLD'ler haricinde yarı iletken ve yalıtkan fosforlar üzerine çalışmalarda bulunmaktadır (Milijanic ve ark., 2002; Fasasi ve ark., 2007; Sanyal ve ark., 2010; Rozalia ve ark., 2016; Begüm ve ark., 2018, Bulcar ve ark., 2022; Oğlakçı ve ark., 2022).

Bor tabanlı fosforların TL özelliklerinin incelenmesi 1967 yılında Schulman ve arkadaşlarının çalışmalarıyla başlamıştır (Schulman ve ark., 1967). Sonraki yıllarda magnezyum ve lityum boratlı fosforların TL özellikleri incelenmiş ve dozimetrik malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun üzerine birçok araştırmacı farklı elementlerle katkılادıkları bor tabanlı fosforları sentezleyerek TL çalışması gerçekleştirmişlerdir.

Furetta ve arkadaşları, magnezyum borat fosforuna Dy ve Na elementlerini katkılایarak bu materyalin TL özelliklerini analiz ettiğinde, soğurulan doza karşı TL cevabının iyi bir lineerlik gösterdiğini gözlemlemiştir (Furetta ve ark., 1999).

Liu ve arkadaşları, $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ fosforuna Dy elementi katkılایarak tuzak parametrelerini hesaplamış ve dozimetre amaçlı kullanılabileceğini öngörmüştür.

Literatür taraması sonucunda farklı yöntemlerle sentezlenmiş olan borat tabanlı malzemeler ile ilgili oldukça TL çalışması bulunmaktadır. Ancak lantan borat fosforlarının dozimetrik özellikleri ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar doğrultusunda ilk olarak 700 °C ile 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda katı hal sentez yöntemi ile LaBO_3 bileşiği sentezi yapılmıştır. Sentezlenen LaBO_3 fosforunun karakterizasyonu incelenmiştir (Eker, 2006). Ardından Alves ve ark. (2014), indirgeyici atmosfer altında sinterlenmiş katkısız LaAlO_3 fosforlarının TL özelliklerini incelemiş ve bu malzemenin çok düşük UV spektral ışınlamalarının tespitinde TL dozimetresi için çok uygun olduğunu öne sürmüşlerdir (Alves ve ark., 2014). Daha sonra nadir toprak elementleri iyonları ile katılanmış lantan borat fosforlarının fotoluminesans özellikleri araştırılmış ve ışıma eğrileri kaydedilmiştir (Esentürk ve ark., 2018). Halefoğlu ve arkadaşları (2020), lantan borat fosforlarının farklı bir formu olan LaB_3O_6 fosforunu yanma yöntemi ile sentezlemiş ve farklı konsantrasyonlarda (kütlece %0.5, %1, %2 ve %3) Eu^{+3} iyonu katkılayarak TL özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada en uygun katkı oranını %1 olarak belirlemişlerdir. Malzemenin, 0,1 ile 20 Gy arasında lineer bir doz yanıt eğrisine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Tuzak parametrelerini belirlemek için doz-yanıt, farklı ısıtma hızları, yeniden kullanılabilirlik, başlangıç artışı, $T_{\text{maksimum}}-T_{\text{durma}}$ ve bilgisayarlı ışıma eğrisi ayrıştırma (CGCD) yöntemini kullanmışlardır.

LaBO_3 fosforlarıyla ilgili yapılan bütün çalışmaların genellikle LaBO_3 : RE (RE: Eu, Dy, Ce, Yb) fosforları şeklinde olduğu ve bu fosforlara ait fotoluminesans özellikleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir (Wei ve ark., 2018). LaBO_3 fosforları ile yapılmış genel TL çalışması sadece Dy katkılı LaBO_3 fosforları için görülmüştür (Nayar ve ark., 2017). Nayar ve arkadaşları, Dy katkılı LaBO_3 fosforlarının tuzak parametrelerini Chen ve GCD yöntemini kullanarak hesaplanmışlardır. Yapılan bu literatür taraması sonucunda Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforuna ait dozimetrik özelliklerin araştırılmasına yönelik hiçbir çalışmanın olmadığı görülmüştür.

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal****3.1.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar**

Bu tez çalışmasında, LaBO_3 fosforunu sentezlemek için lantan kaynağı olarak lantan oksit (La_2O_3), bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) ve evropyum kaynağı için de evropyum oksit (Eu_2O_3) bileşikleri kullanılmıştır. Bu bileşikler ile ilgili ayrıntılar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar

Başlangıç Bileşikleri	Cas No	Firma-Safılık
La_2O_3	1312-81-8	Alfa Aesar (%99,9)
H_3BO_3	10043-35-3	Merck (%99,5)
Eu_2O_3	1308-96-9	Alfa Aesar (%99,9)

3.1.2. Tez Kapsamında Kullanılan Laboratuvar Araçları**3.1.2.1. Analitik Terazî**

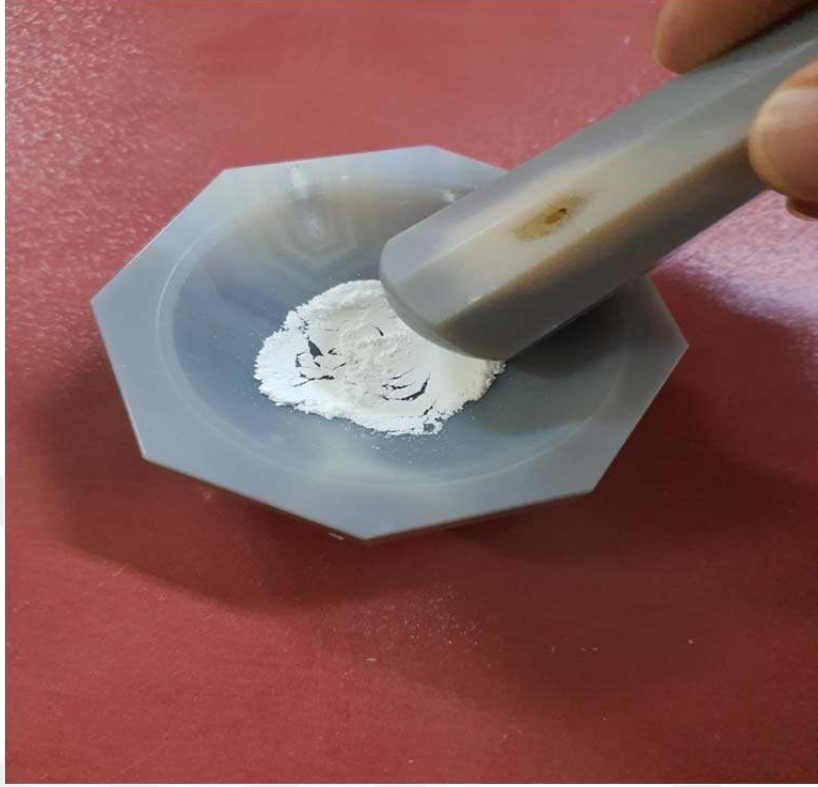
Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasalların tartım işlemleri Precisa XB 220 A marka analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Bu terazi maksimum 220 g kapasiteye sahip olup 0,0001 g hassasiyete sahiptir. Kalibrasyon ayarı otomatik olarak gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.1. Prescisa XB 220 A analitik terazi

3.1.2.2. Agat Havan

Bu çalışmada sentezlenen fosforlar agat havanda iyice öğütülerek toz haline getirilmiştir (Şekil 3.2). Böylece tanecik boyutu açısından homojenlik sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca hem reaksiyon öncesi hem de reaksiyon sonrası sentezlenen fosforlar agat havan da öğütülmüştür. Agat havan doğal agat taşından yapıldığı için çok sert, kırılma ve çizilmeye dayanıklıdır. Bu sayede sentezlenen örneklerde kontaminasyon içermeyen sonuçlar elde edilebilir.



Şekil 3.2. Agat havan

3.1.2.3. Hidrolik Pres

Toz haline getirilen numuneler CARVER marka hidrolik pres cihazında (Şekil 3.3) 2 ton-kuvvet/cm² basınç altında 10 dakika süre ile bekletilerek 10 mm çapında peletler oluşturulmuştur. Cihazın, sentezlenen malzemeye temas eden yüzeyleri paslanmaz çelikten yapılmıştır. Ayrıca hazırlanan her pelet için olası kontaminasyonlara karşı koruma amaçlı malzemeye temas eden yüzeyler metanol ile iyice temizlenmiştir.



Şekil 3.3. Hidrolik pres cihazı

3.1.2.4. Yüksek Sıcaklık Fırını

Katı hal sentez yöntemi ile üretilen katkısız ve Eu^{+3} katkılı lantan borat (% 0.25, % 0.50, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforların yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon, tavlama ve sinterleme gibi ısı işlemlerinin yapılması için Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Termolüminesans (TL)/Optik Uyarmalı Lüminesans (OSL) Dozimetri ve Tarihlendirme Laboratuvarında bulunan Protherm PLF 14/50/450 marka fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın çıkabileceği en yüksek sıcaklık 1350 °C'dir. Ön panelinde bulunan ekrandan sıcaklık ve süre okuması yapılabilmektedir. Fırın programlanabilir özelliklere sahip olmasından dolayı her türlü spesifik ayarlamalara imkan sağlamaktadır.



Şekil 3.4. Proterm marka kül fırını ve kontrol paneli

3.1.2.5. Alümina Kroze

Kimyasallara dayanıklı, alüminyum oksitten yapılmış materyallerdir. Saflık oranlarına göre 1500-1750 °C arası sıcaklığa dayanabilmektedir. Bu tez çalışmasında sentezlenen tüm materyaller için ayrı ayrı alümina krozeler kullanılmıştır. Katkısız LaBO_3 fosforu için 1 adet, farklı oranlardaki Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforları için 7 adet olmak üzere toplamda 8 adet alümina kroze kullanılmıştır. Kullanılan krozeler Şekil 3.5 te gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Alümina krozeler

3.1.2.6. Lexsyg Smart TL/OSL Okuyucusu

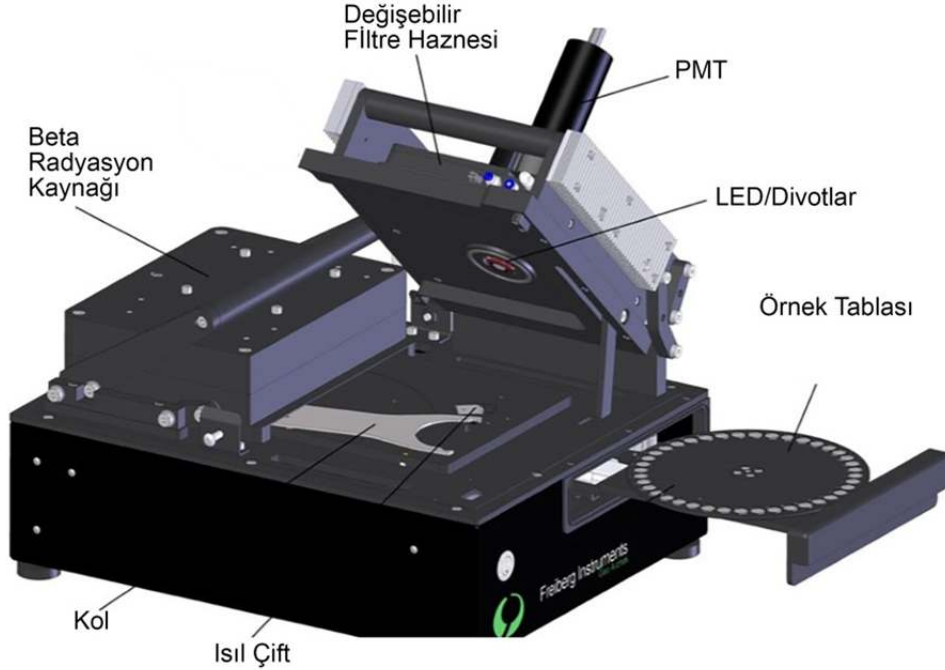
Bu tez çalışmasında sentezlenen fosforların dozimetrik özelliklerinin incelenmesinde Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Termoluminesans (TL)/Optik Uyarmalı Lüminesans (OSL) Dozimetri ve Tarihlendirme Laboratuvarında bulunan "Lexsyg Smart TL/OSL Okuyucu" cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Lexsyg Smart TL / OSL Okuyucu cihazı

Freiberg Instruments tarafından geliştirilen Lexsyg Smart TL/OSL Okuyucusu hem TL hem de optik uyarmalı lüminesans (OSL) ölçümlerine imkan sağlayan, bilgisayar kontrollü bir cihazdır. Lexsyg Smart TL/OSL okuyucu sistemi Lexstudio yazılımı ile kontrol edilir. Cihaz, malzemenin cihaza yerleştirilmesi ve

ıkarılması dışında yazılımla çalışır (Richter ve Kumar, 2014). Sistemin grafiksel kullanıcı arayüzü, kullanıcının yeni bir ölçüm yazmasını veya mevcut ölçüm dizilerini düzenlemesini mümkün kılar. Cihaz, bin, binx, xsyg ve ASCII uzantılı farklı formatlarda çıktılar verebilmektedir. Cihazın ana bileşenleri, örnek tablası (karosel), radyasyon kaynağı, ısıtma sistemi, foto çoğaltıcı tüp (PMT) ve uygun dalga boylu ışık olmak üzere 5 kısımdan oluşmaktadır. Bu kısımlar Şekil 3.7’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Lexsyg Smart TL/OSL Okuyucun temel kısımları (Richter ve ark., 2015)

Cihaz içinde bulunan örnek tabla, tek seferde 40 adet numune alabilen ve 10 mm çaplı, 0.5 mm kalınlıkta, maksimum yüksekliği 2,5 mm olan kenarlıklı disklerin (planşet) yerleştirildiği yuvalardan oluşmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Örnek tablası ve örneklerin yerleştirildiği kenarlıklı disk

Ölçüme hazır hale getirilen numuneler bu kenarlıklı disklerle konularak döner tabladaki yuvalara yerleştirilir. Daha sonra bir asansör yardımıyla yukarı doğru hareket ettirilerek ısıtıcı kısım ile aynı hizaya getirilir. Burada bulunan yardımcı bir kol ile örneğin ısı çift üzerine gelmesi sağlanır. Benzer şekilde radyasyon kaynağının bulunduğu bölüme götürülür.

Lexsyg Smart TL/OSL okuyucuda beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) radyasyon kaynağı kullanılmaktadır. Beta radyasyon kaynağının yarılanma ömrü yaklaşık 30 yıl olup maksimum 2.27 MeV'lik enerjiye sahip β parçacıkları yaymaktadır. Kaynak, numuneye saniyede 0.1 Gy'lik bir doz hızı sağlar. Radyasyon kaynağı özel bir kurşun blok içerisine yerleştirilmiştir.

Lexsyg Smart TL/OSL okuyucuda optiksel uyarımı sağlayan infrared, görünür veya ultraviyole lazer diyot/LED ünitesi kaynakları bulunmaktadır.

Isıtıcı ünitesi, $0.1\text{ }^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ ile $20\text{ }^{\circ}\text{Cs}^{-1}$ arasında değişen doğrusal bir ısıtma hızına sahiptir. Doğrusal bir ısıtma hızında oda sıcaklığından 710°C 'ye kadar ısıtılıp, azot gazının cihazdaki akışı sayesinde hızlı bir şekilde tekrar soğutulabilmektedir. Isıtıcı bölümü metal kaplı seramik olup örneği aynı hassasiyet

ve doğrulukla tekrar tekrar homojen bir şekilde ısıtılmaktadır (Lomax ve ark., 2014).

Isıtma işlemi ile malzemeden çıkan fotonlar, PMT ile elektrik sinyallerine çevrilir. Malzemeden gelen lüminesans yayını farklı dalga boylarına sahip olabilir ve bu dalga boyları farklı fiziksel özelliklere karşılık gelebilir. Bu nedenle lüminesans emisyonunu algılamada filtrelerle sağlanabilecek bir kısıtlama ihtiyacı doğmaktadır (Rendell ve ark., 1993; Townsend, 1994; Krbetschek ve ark., 1997; Huntley ve ark., 1988). Bu sebeple fotoçoğaltıcı tüp (PMT) ile lüminesans tespiti yapılacak numune arasına optiksel filtreler yerleştirilmiştir. Cihazda bulunan filtre kombinasyonları çizelge 3.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Cihazda bulunan filtre kombinasyonları

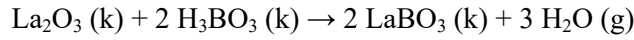
İsim	Filtre
BSL, TL- 365nm	• Hoya-U340-Glass (2.5mm) • Delta-BP 365/50 EX-Interference (5mm) • Hoya-U340-Glass (2.5mm)
BSL, TL- 365nm (0.25)	• Delta-BP 365/50 EX-Interference (5mm) • Schott-NG 4-Glass(1.2mm)
IRSL, TL- 410nm	• Schott-BG 39-Glass (3mm) • AHF-Brightline HC 414/46 interference (3.5mm) • Schott-BG 39-Glass (3mm)
IRSL, TL- 410nm (0.25)	• AHF-Brightline HC 414/46 interference (3.5mm) • Schott-NG 4-Glass(1.2mm)
IRSL, TL- 565nm	• Schott-BG 39-Glass (3mm) • AHF-Brightline HC 575/25 interference (5mm)
IRSL, TL geniş band mavi	• Schott-KG 3-Glass(2mm) • Schott-BG 25-Glass(3mm) • Schott-BG 39-Glass(3mm)

Çizelge 3.2'ye göre her filtrenin bir dalga boyu aralığı vardır. Burada “BSL-TL 365 nm” ve “BSL, TL- 365 nm” filtre kombinasyonları “(0.25)” ile ikincil versiyonlarına sahiptir. Bu da PMT'nin sayacının foton sayısını her bir orijinal foton sayısının $\sim 1/4$ 'üne düşüreceği anlamına gelir. Bu, 1,2 mm yüksekliğe sahip Schott-NG-Glass yardımıyla yapılır.

3.2. Metot

3.1.3. Katı Hal Sentez Yöntemi

Katı-hal sentez yöntemi, katı bir fazın bileşiminde veya atomik düzeninde değişimin olduğu kimyasal işlemlerden oluşmaktadır. Sıvı ve gaz fazı formlarına göre katı-hal reaksiyonlarını gerçekleştirmek daha zordur. Katıların etkileşimleri, yapılarında bulunan kristal kusurlarına bağlıdır. Bu reaksiyonlarda, nokta kusurları oldukça önemli rol oynar. Bu tez çalışmasında LaBO_3 fosforlarının üretimi için katı hal sentez yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde aşağıda belirtilen kimyasal tepkime kullanılmıştır.



Çizelge 3.1'de verilen başlangıç bileşenlerindeki elementlerin ve bileşiklerin atom ağırlığı ve molekül ağırlığı:

$$\text{La}=138,92 \text{ g/mol}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3=325,84 \text{ g/mol}$$

$$\text{B}=10,82 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3=61,85 \text{ g/mol}$$

$$\text{O}=16,00 \text{ g/mol}$$

$$\text{LaBO}_3 =197,74 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}=1,01 \text{ g/mol}$$

şeklindedir.

Sentezleme işlemine 1,0000 gram La_2O_3 bileşiği kullanılarak başlanmıştır. Hedeflenen fosforun elde edilmesi için belirlenen stokiyometrik oranlarda

başlangıç kimyasalları tartılmıştır. Buna göre 1,0000 gram La_2O_3 için 0,3796 gram H_3BO_3 kullanılmış ve açığa 0,1659 gram su çıkmıştır. Fırınlama işleminden sonra bileşiğin başlangıç ağırlığının yaklaşık %12'sinin kaybolması beklenmiştir. 1,0003 gram La_2O_3 toz örneği ile 0,3797 gram H_3BO_3 toz örneği oda sıcaklığında, agat havanda 30 dk boyunca ezilerek karıştırılmıştır. Toz karışım fırınlama işlemi için alümina kroze içine yerleştirilmiştir. Örnek 5 saat süreyle, sırasıyla 700 °C, 800 °C, 900 °C ve 1000 °C sıcaklıkta fırınlanmıştır. Daha sonra fırından çıkartılıp, oda sıcaklığında soğutulmuştur. Soğutma işleminin ardından tekrar agat havanda 15 dk süre ile ezilerek karıştırılmıştır. Böylece katkısız LaBO_3 sentezi tamamlanmıştır. Daha sonra Eu^{+3} iyonu katkılama işlemi için başlangıçtaki toplam kütle üzerinden sırasıyla % 0.25, % 0.5, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 oranlarında Eu_2O_3 bileşiği karıştırılarak aynı işlemler tekrarlanmış ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun sentezleme işlemi tamamlanmıştır. Karıştırılan numuneler deney tüplerine konularak XRD deseninin çekilmesi için Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına gönderilmiş ve XRD deseni elde edilmiştir.

3.1.4. Örneklerin Analiz Yöntemleri

3.1.4.1. X Işını Kırınımı Analizi

Katı hal yöntemi ile sentezlenen LaBO_3 ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforlarının XRD analizi, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan PANalytical marka XRD ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, Cu-K α kaynaklı X-ışını Tüpü, 20-50 kV voltaj aralığı ve 5-60 mA akım aralığı gibi teknik özelliklere sahiptir. Örneklerin kristal örgüsünün tanımlanması, birim hücre yapısının belirlenmesi, örgü parametreleri hesaplanması ve kristallik derecelerinin belirlenmesi için XRD sonuçları kullanılmıştır.

3.1.4.2. Termolüminesans (TL) Analiz Yöntemleri**3.1.4.2.(1). Doz-Yanıt Deneyi**

Doz yanıtı, dozimetrik bir malzemenin maruz kaldığı radyasyon doz miktarının bir ölçüsüdür (Vij, 1998). Bu deney için örnekler 30 mg'lık pelet haline getirilmiş ve ölçüm için Lexsyg Smart TL/OSL okuyucu cihazına yerleştirilmiştir. İlk olarak örneklerin oda sıcaklığından 500°C'ye kadar doğal TL okuması yapılmıştır. Daha sonra TL ölçümü alınacak örneklerle 0.1 Gy ile 100 Gy arasında doz verilerek oda sıcaklığından 500°C'ye kadar TL okuması yapılmıştır. Ölçüm işlemi bittikten sonra sıcaklığı karşı TL ışıma eğrisi çizilmiştir.

3.1.4.2.(2). Tekrarlanabilirlik Deneyi

Dozimetrik amaçlı üretilen malzemelerin aynı şartlar altında sabit radyasyon dozuna karşı tekrarlanan ışınlama ve okuma işlemleri sonrasında elde edilen TL ışıma eğrilerinin aynı şekilde olması beklenen bir durumdur. Bu nedenle dozimetrik uygulamalarda yararlanılan malzemelerin yeniden kullanılabilirliğini doğrulamak çok önemlidir. Bu tez çalışmasında örneğe 5 Gy doz verilerek oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar TL okuması yapılmıştır. Aynı işlem 15 kez tekrarlanmış ve elde edilen verilerin sıcaklığı karşı TL ışıma eğrileri kaydedilmiştir.

3.1.4.2.(3). Farklı Isıtma Hızları Deneyi

TL ışıma eğrilerinin tuzak parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan bu yöntemde, aynı koşullarda örnek üzerine 5 Gy doz verilerek sırasıyla 0,5-10 °C/s ısıtma hızı ile TL okumaları ayrı ayrı yapılmış ve TL ışıma eğrileri elde edilmiştir. Bu ışıma eğrilerinin analizi yapılarak tuzak parametreleri hesaplanmıştır.

3.1.4.2.(4). Başlangıç Artış Yöntemi

5 Gy beta radyasyon dozuna maruz bırakılan katkısız ve % 0.5 Eu⁺³ katkılı LaBO₃ fosforunun TL okuması sonucu elde edilen ışıma eğrisinin, kaç ışıma

tepesinden oluştuğunu bulmak için başlangıç artış yönteminin bir yaklaşımı olan $T_{\text{maksimum}}-T_{\text{durma}}$ tekniği kullanılmıştır. Malzeme ilk ısıma tepesinin düşük sıcaklık kısmına karşılık gelen 80 °C'deki (T_{durma}) sıcaklığa kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulmuştur. Hemen sonrasında ısıma eğrisinin geri kalanını elde etmek için aynı ısıtma hızında tekrar ısıtılarak maksimum sıcaklık (T_{maksimum}) belirlenmiştir. Daha sonra T_{durma} 'nın yeni bir değeri kullanılarak döngüler 65 kez tekrarlanmıştır. Deneylerden elde edilen ısıma eğrilerinin tepe maksimumlarının %5'i ile %15'i arasındaki verilerden yararlanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

3.1.4.2.(5). Bilgisayarlı ısıma Eğrisi Ayırıştırma (CGCD) Yöntemi

Katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforlarının 5 Gy beta radyasyon dozuna maruz bırakılmasında sonra elde edilen ana TL ısıma eğrisinin kaç ısıma tepesinden oluştuğunu belirlemek ve bu ısıma tepelerine ait tuzak parametrelerini hesaplamak için bu yöntem kullanılmıştır. ısıma tepelerinin ayrıştırılması için bir çok program bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında TL ısıma eğrisi ayrıştırma işlemleri ücretsiz ve açık kaynak kodlu bir program olan “tgcd ” isimli R paketi kullanılarak yapılmıştır.

3.1.4.2.(6). Sönüm Deneyi

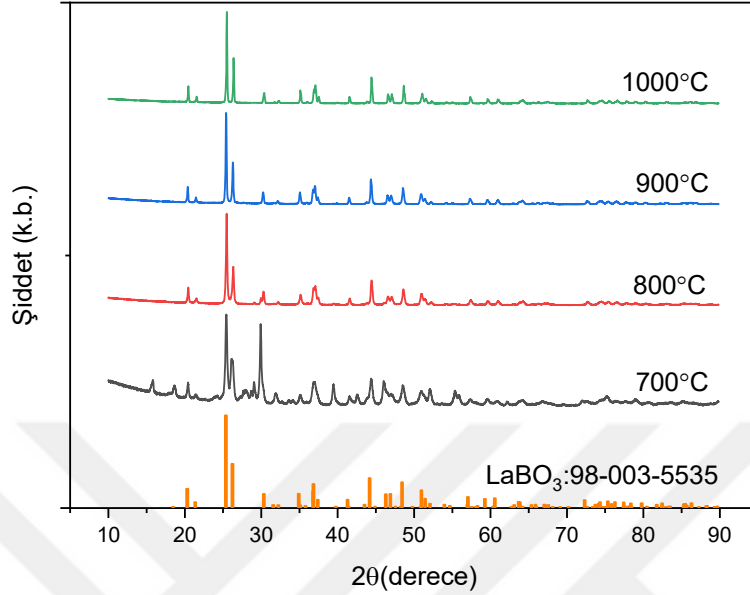
Sentezlenen fosforların 5 Gy radyasyon dozu altında TL ısıma eğrileri kaydedilmiş ve örnekler çevresel koşullardan (sıcaklık, ışık, nem) etkilenmeyecek şekilde önceden belirlenen sürelerde numune saklama kutularında muhafaza edilmiştir. İlk önce 1 dakikalık sönüm oranı incelenmiş, daha sonra 1 saat, 1, 7, 14, 21, 40 gün muhafaza edilerek uzun süreli sönümlendirme oranları incelenmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. XRD (X-ışını kırınımı) Analizleri**

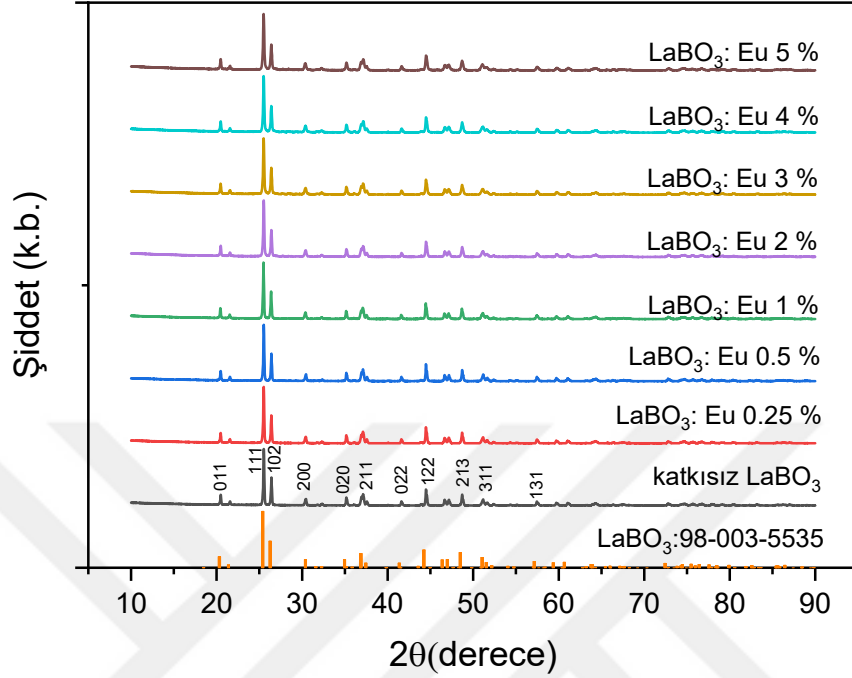
X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal fazın bir parmak izi gibi kendine özgü atomik bir dizilimi vardır. Bu yöntemde kullanılan X ışınları, hedef malzemeye çarptırılarak XRD desenleri oluşturulur. Bu desenler, malzemenin kristal yapısı, birim hücre boyutu ve kristalleşmenin ne derece gerçekleştiği konusunda bilgi verir.

Tez kapsamında katı hal yöntemi ile sentezlenen katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 (% 0.25, % 0.5, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforlarının kristal fazlarının incelenmesinde ve ev sahibi malzemenin örgü parametrelerinin belirlenmesinde XRD analiz yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak 98-003-5535 nolu PDF kartında verilen katkısız LaBO_3 'ün XRD verileri referans olarak alınmıştır. Daha sonra bu veriler katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 (% 0.25, % 0.5, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforları ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.1'de 700, 800, 900 ve 1000 °C sinterleme sıcaklıklarında sentezlenen katkısız LaBO_3 fosforlarının XRD sonuçları ile referans XRD desenlerinin (98-003-5535) karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.1. Referans XRD desenleri ile katkısız LaBO₃ örneğinin 700, 800, 900 ve 1000 °C’deki XRD desenlerinin karşılaştırması

Şekil 4.1’de farklı sinterleme sıcaklıklarındaki katkısız LaBO₃ fosforunun karakteristik X ışını kırınım desenleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi piklerin konum ve şiddetlerinin 1000 °C sıcaklıkta 98-003-5535 nolu PDF kartında verilen referans XRD desenleri ile uyum içerisinde. Buradan hareketle katkısız LaBO₃ kristalinin 1000 °C sıcaklıkta mükemmel bir kristal yapıya dönüştüğü ve bu sıcaklıkta ideal kristal fazda olduğu açıkça görülmektedir. Ana kristal yapının (ev sahibi malzeme) oluşumu gözlemlendikten sonra katkılanan farklı katkı konsantrasyonlarının ana kristal yapıyı değiştirip değiştirmediğini belirlemek için kütlece % 0.25, % 0.5, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 oranlarında Eu⁺³ katkılanmış ve XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.2’de verilen XRD sonuçlarına göre Eu⁺³ katkılanması ile ev sahibi malzemenin ana kristalin yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür.



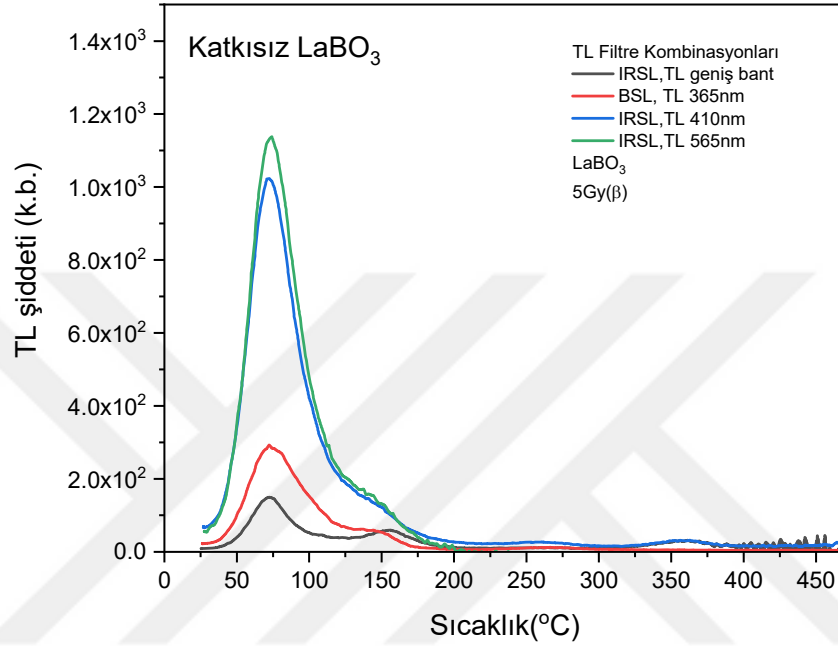
Şekil 4.2. Katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforlarına ait XRD kırınım desenleri

4.1.1. Katkısız ve Eu^{+3} Katkılı LaBO_3 Fosforlarının Filtre Testleri İle İlgili Bulgular

Çalışmanın TL ölçümleri için, ilk olarak katı hal yöntemiyle sentezlenen katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 (% 0.25, % 0.50, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforları için en uygun filtrenin tespit edilmesi için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için katkısız ve katkılı her bir fosfor örneği, 5 Gy beta test dozuna maruz bırakılarak, 2 °C/s ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar TL okuması yapılmıştır. Bu işlem, aşağıda belirtilen 4 filtre kombinasyonlarının her biri için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

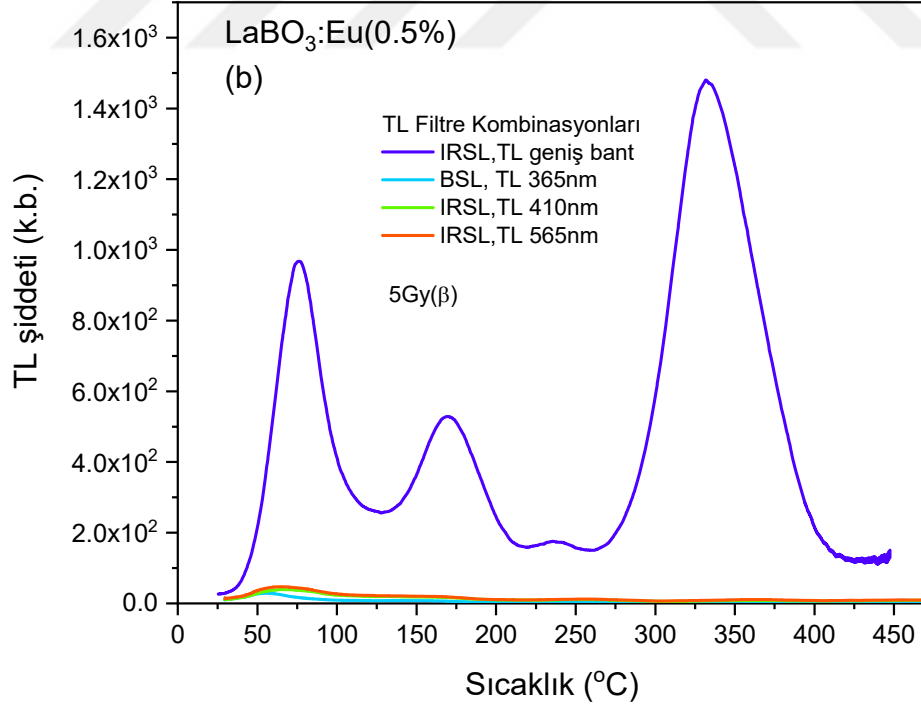
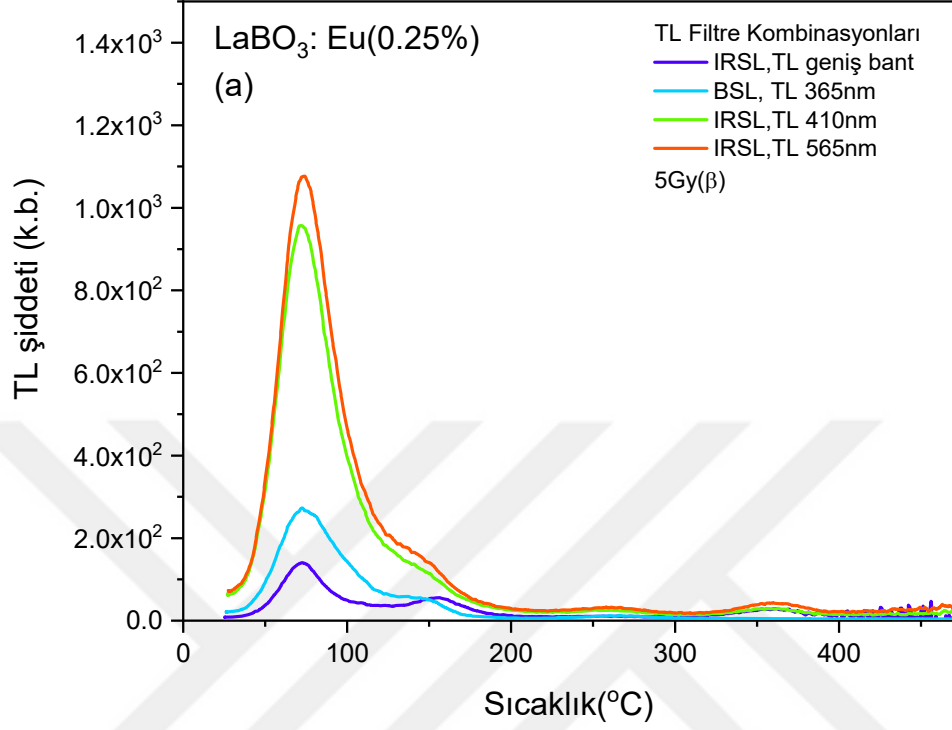
- IRSL, TL geniş band
- BSL, TL 365 nm
- IRSL, TL 410 nm
- IRSL, TL 565 nm

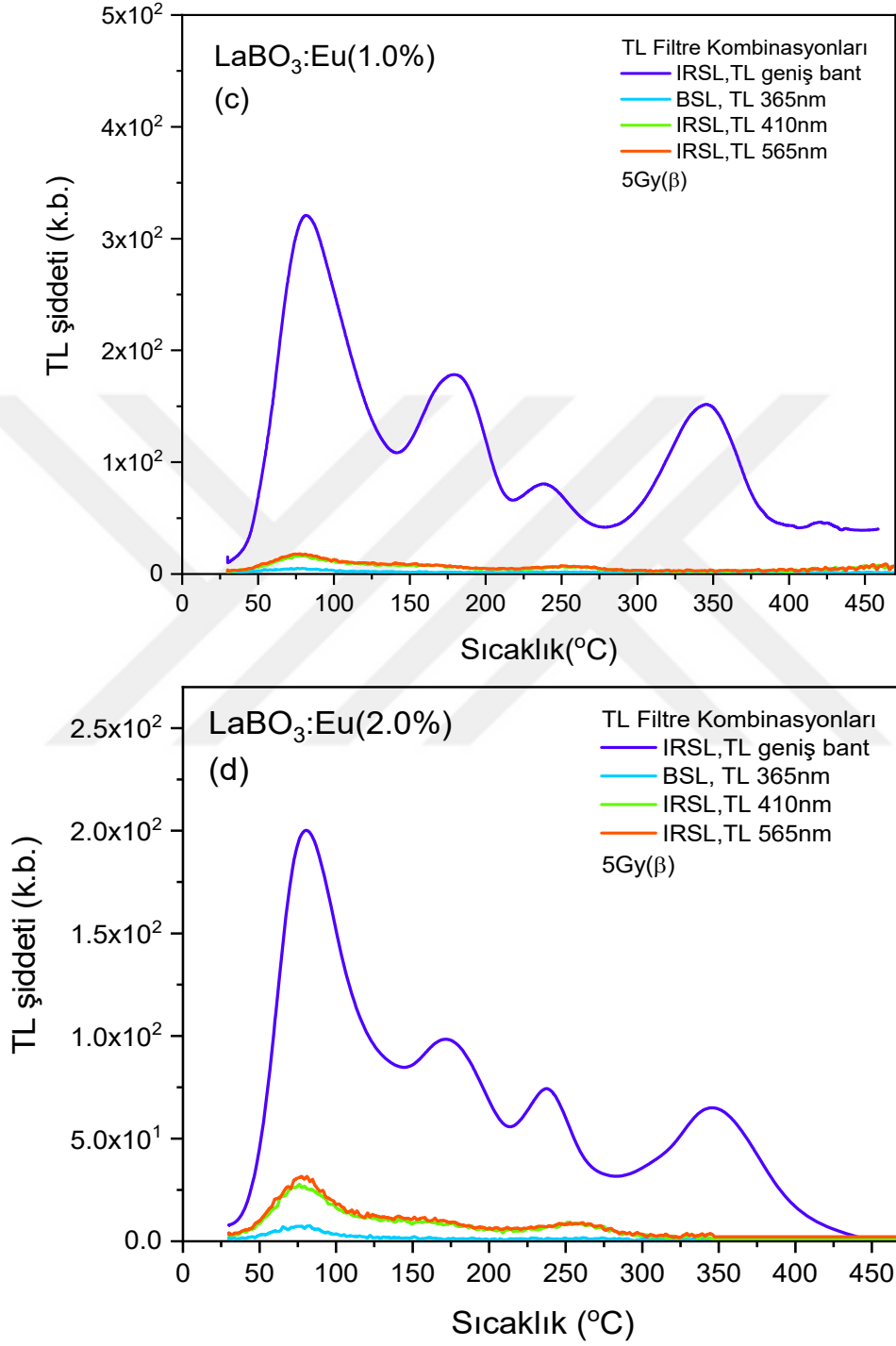
Şekil 4.3'te katkısız LaBO_3 fosforlarına ait bu 4 filtre ile yapılan TL ölçüm sonuçları gösterilmiştir.

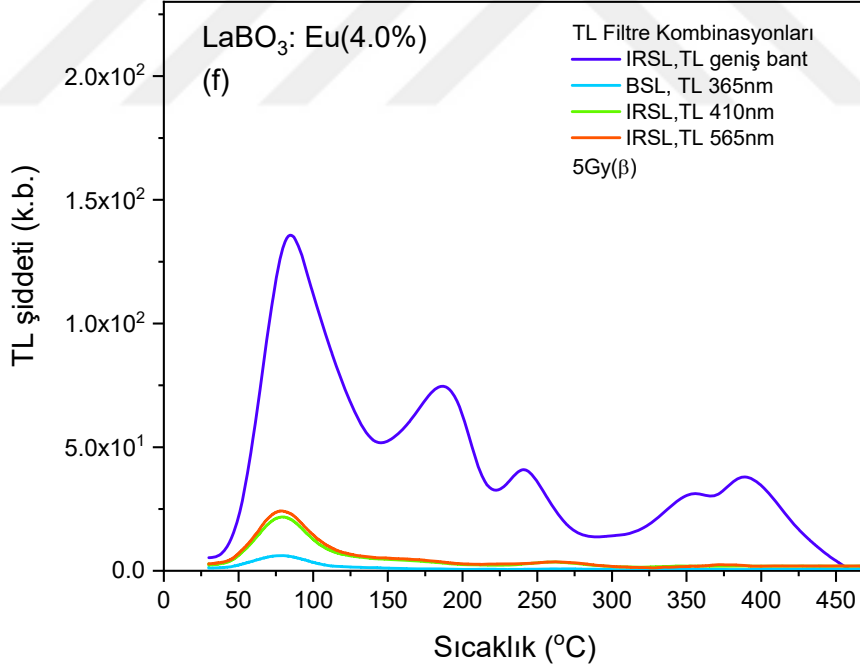
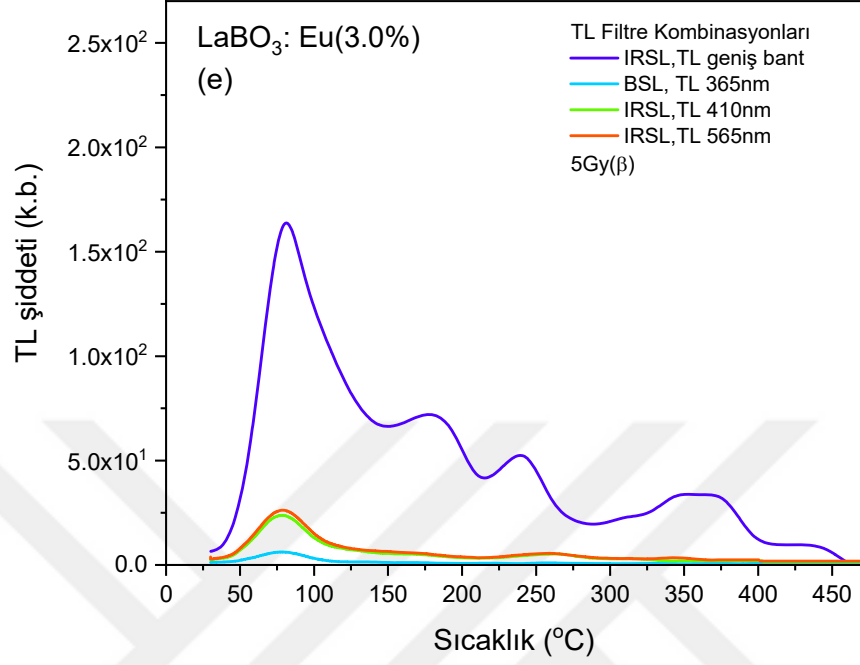


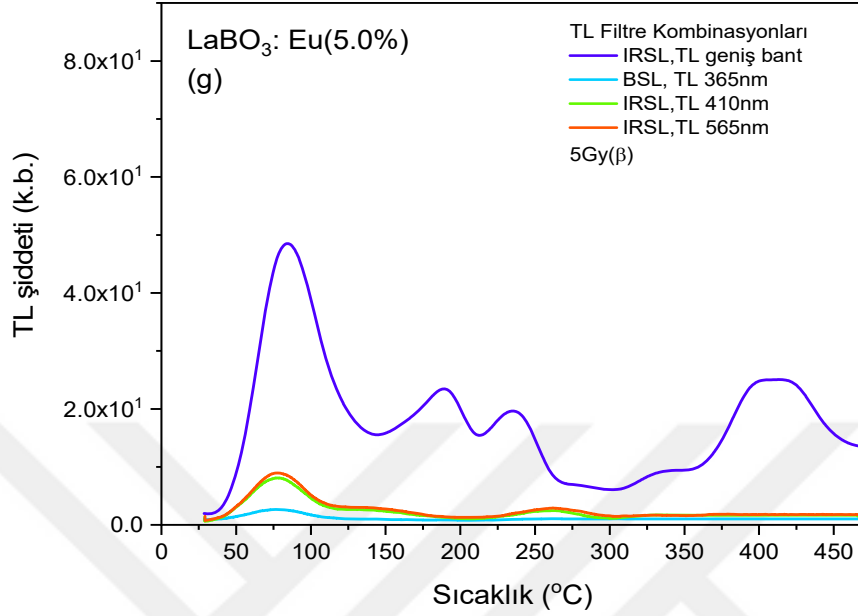
Şekil 4.3. Katkısız LaBO_3 fosforuna ait filtre testi sonuçları

Filtre testi sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri analiz edildiğinde katkısız LaBO_3 fosforunun geniş band filtresinde hem düşük sıcaklıkta hem de yüksek sıcaklıkta düşük sinyalli ışıma tepeleri görülmektedir. Düşük sıcaklık tepelerinin tuzak seviyeleri kendiliğinden sönmölmeye uğrayacağı için genellikle dozimetrik amaçla kullanılmamaktadır. Derin tuzaklardaki ışıma tepeleri ise düşük sinyal şiddetlerine sahip olduğu için dozimetrik amaçla kullanılamayacağı düşünülmektedir. Bundan dolayı yeni tuzaklar oluşturmak, daha kararlı ve daha yüksek lüminsans sinyalleri elde etmek için önceden belirlenen farklı oranlardaki Eu^{+3} iyonu LaBO_3 fosforuna katkılандırılmıştır. Daha sonra 5 Gy beta radyasyon dozuna maruz bırakılan her bir katkı oranının TL okumaları sonucunda elde edilen ışıma eğrileri incelendiğinde IRSL-TL-geniş band filtresinin TL şiddetlerinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.4.a-g).



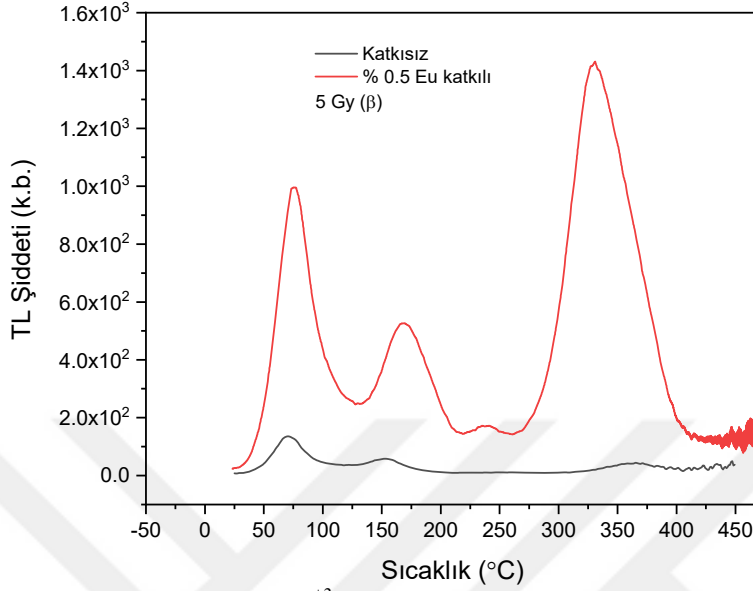






Şekil 4.4. a-g. % 0.25, % 0.5, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 katkılı LaBO₃ fosforlarının filtre testi sonuçları

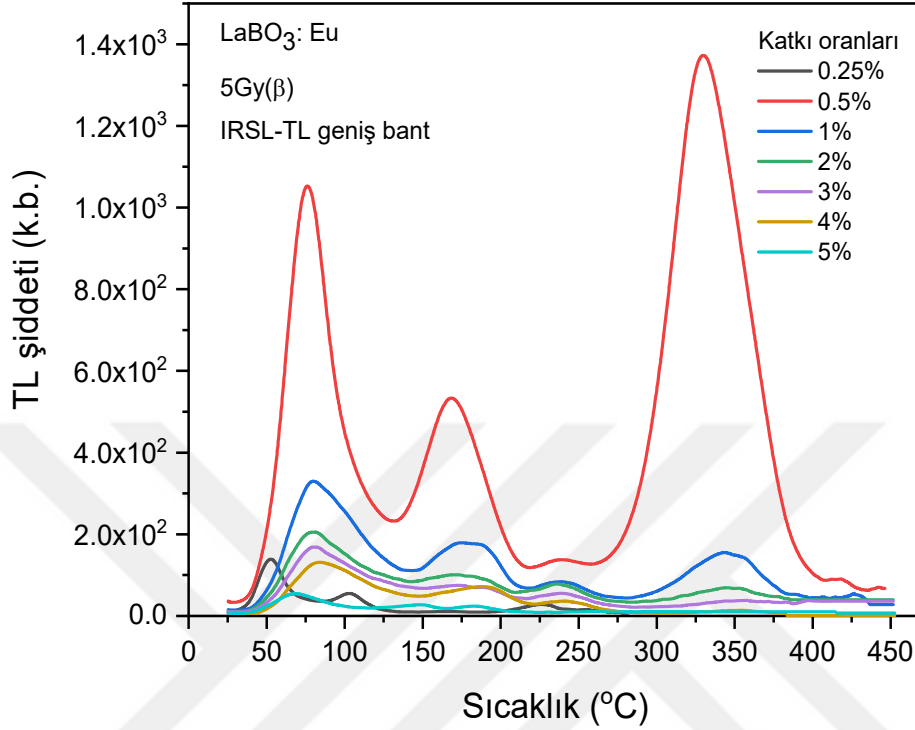
Şekil 4.4.a-g.'de farklı katkı oranlarındaki filtre testlerinden de görüldüğü gibi Eu⁺³ katkılması, 365 nm, 410 nm ve 565 nm'deki filtrelerde TL ışıma şiddetleri ve ışıma eğrilerinin şeklinde gözlenebilir bir değişim göstermemesine rağmen geniş band filtresindeki ölçümlerde gözle görülür bir değişim meydana gelmiştir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi her bir filtrede 77, 168, 230 ve 333 °C'de ışıma tepeleri oluşmuştur. Ancak, % 0.5 Eu⁺³ katkı oranına sahip LaBO₃ fosforunun IRSL-TL geniş bandda alınan TL ışıma eğrisi incelendiğinde, 168 ve 333 °C'de ortaya çıkan ışıma tepelerinin şiddeti oldukça artmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Katkısız ve % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 karşılaştırması

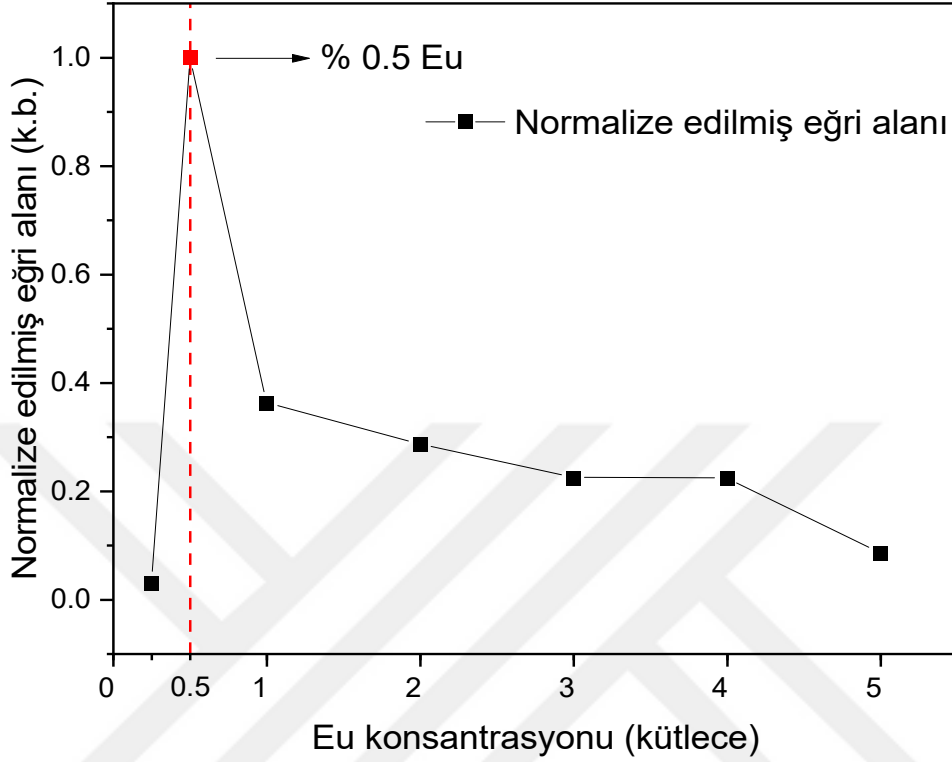
Sonuç olarak, TL hassasiyeti bakımından en uygun filtrenin IRSL-TL geniş band olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.6’da geniş band filtresi kullanılarak 5 Gy beta radyasyon dozuna maruz bırakılan farklı oranlardaki fosforların TL ışıma eğrileri verilmiştir. Bu sonuçlara göre LaBO_3 fosforu için en uygun katkılama oranının kütlece % 0.5 olduğu saptanmıştır.

Bundan dolayı, bu tez çalışması kapsamında yeni bir TL dozimetresi geliştirmek için LaBO_3 fosforuna % 0.5 Eu^{+3} katkılanarak elde edilen fosfora TL yöntemi uygulanarak dozimetrik özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.



Şekil 4.6. Farklı katkı oranlarında geniş band filtresi ile 5 Gy beta dozu altında elde edilen TL ışıma eğrileri

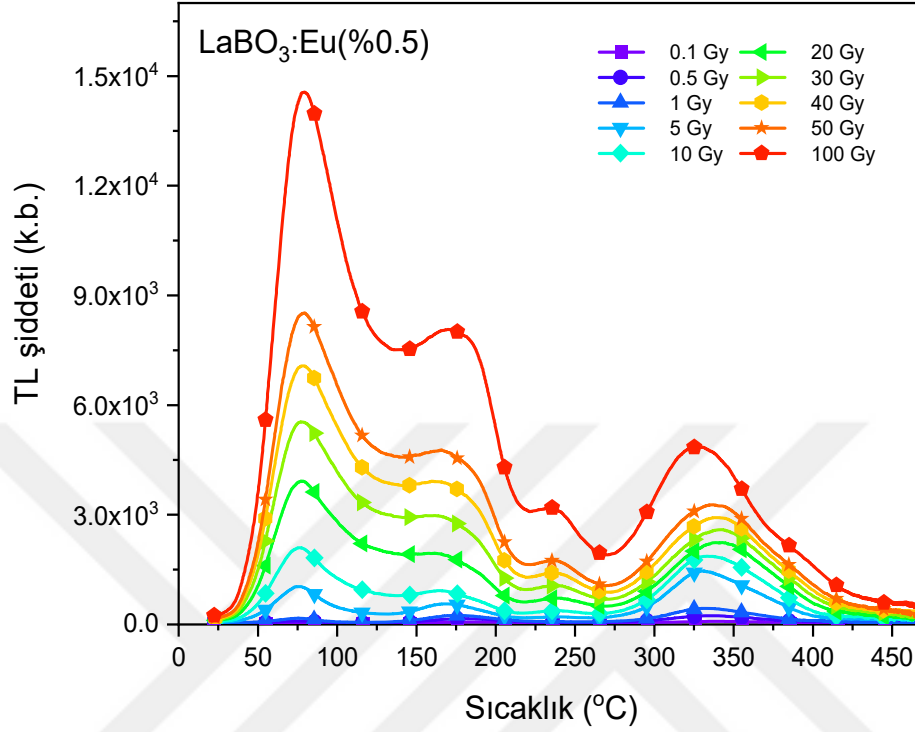
Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, Eu^{+3} iyonu konsantrasyonu belirli bir orana kadar arttıkça lüminesans verimliliğinin arttığı, bu oranda maksimuma ulaştığı ve daha yüksek konsantrasyonlarda azaldığı görülmektedir. Yani, Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforları % 0.5 katkı oranında maksimuma ulaşmış ve daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldıkça verimlilik giderek azalmıştır. Bu olay konsantrasyon sönümlenmesi olarak bilinir. Buradan da en uygun katkılama oranının % 0.5 olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.7. Farklı katkı oranlarına karşı toplam eğri alanları grafiği

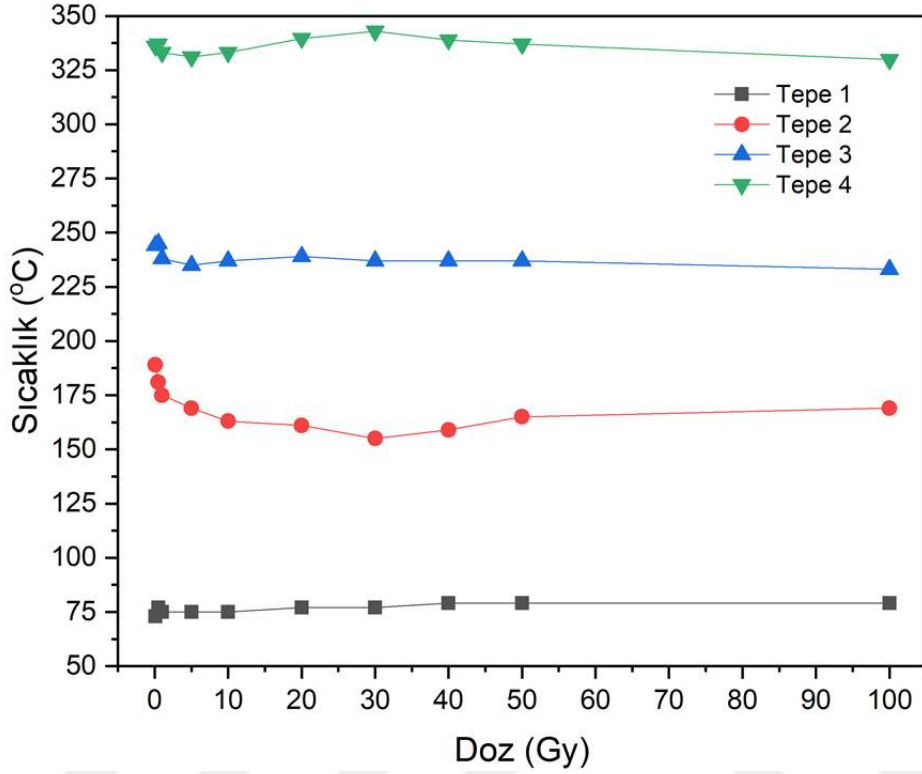
4.1.2. Doz Yanıt Deneyi İle İlgili Bulgular

Bu deneyde, kütlece % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforu için TL okumaları IRSL-TL geniş band filtresi kullanılarak 0.1- 100 Gy aralığında değişen doz miktarları uygulanmıştır. TL ölçümleri 2°C/s ısıtma hızı kullanılarak oda sıcaklığından 500°C 'ye kadar yapılmıştır. Artan radyasyon dozu miktarına bağlı olarak, elde edilen TL ısıtma eğrilerinin hem altından kalan alanların hem de ısıtma tepelerinin şiddetlerinin arttığı görülmüştür ve bu da genellikle beklenen bir durumdur. Şekil 4.8'de gösterildiği gibi 77, 168, 230 ve 333°C 'de belirgin dört ısıtma tepesi tespit edilmiştir.



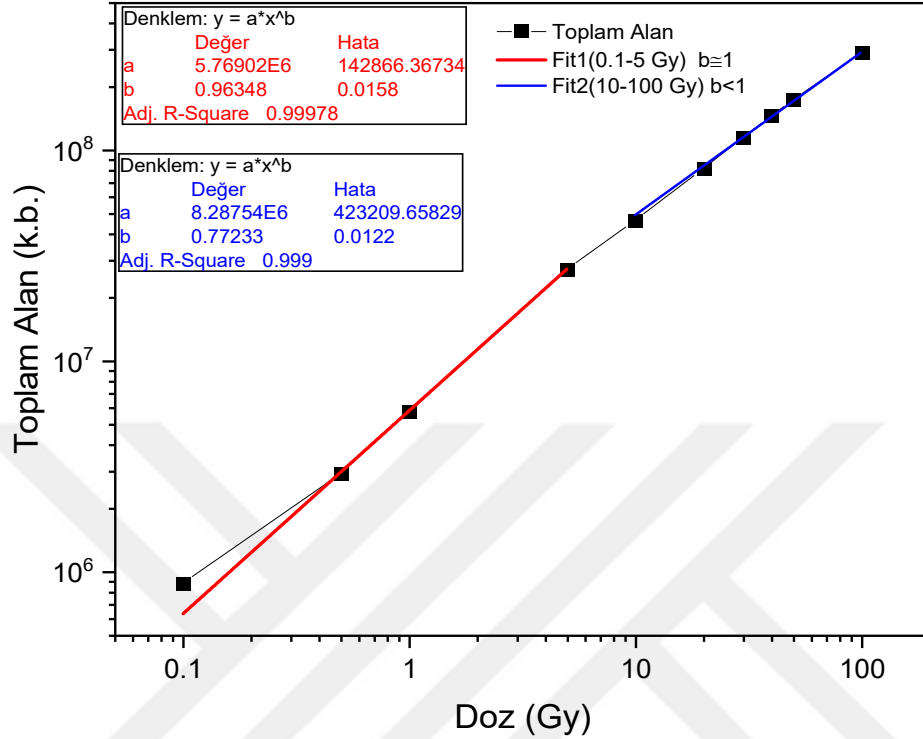
Şekil 4.8. 0.1-100 Gy aralığında farklı dozlarda elde edilen TL ışıma eğrileri

Doz oranları arttıkça % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun TL ışıma eğrilerinin şeklinde önemli bir fark gözlenmemiştir. 0.1 Gy'lik ışıma eğrisinin maksimum tepe noktasına denk gelen sıcaklık değeri 73 $^\circ\text{C}$ iken 100 Gy'lik ışıma eğrisinde 79 $^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Bu değişim deneysel hata sınırları içerisinde olduğu için birinci ışıma tepesinin birinci derece kinetiklere ($b=1$) sahip olduğu söylenebilir. Aynı şekilde diğer ışıma tepeleri incelendiğinde, ikinci ışıma tepesi için 20 $^\circ\text{C}$, üçüncü ışıma tepesi için 11 $^\circ\text{C}$, dördüncü ışıma tepesi için 7 $^\circ\text{C}$ 'lik değişim gözlenmiştir. Bu değişimler deneysel hata sınırları içerisinde değerlendirildiğinden bu ışıma eğrilerinin birinci derece kinetiklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Artan doz oranlarına karşılık tepe sıcaklıklarındaki değişim Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Tepe sıcaklıklarının artan doz oranı ile değişimi

Doz yanıt deneyi, herhangi bir fosforun hassas olduğu lineer doz aralığını saptamak amacıyla oldukça önemlidir. Lineer aralık, fosforun nerede kullanılabileceğini belirlemede önemli bir parametredir. Bu nedenle bir fosforun doğrusal aralığını, dozun bir fonksiyonu olarak belirlemek zorunludur. Bu fonksiyon ($y = ax^b$) a ve b'nin sabit, x'in dozu ve y'nin TL şiddetini temsil ettiği ve şekil 4.10'da gösterilen grafik ile belirlenebilir. Burada b değerinin 1 olması durumunda doz aralığı lineer, 1'den küçük sublineer (lineer altı), 1'den büyük ise supralineer (linnerüstü) anlamına gelir (Chen and McKeever, 1997; Pagonis ve ark., 2006).

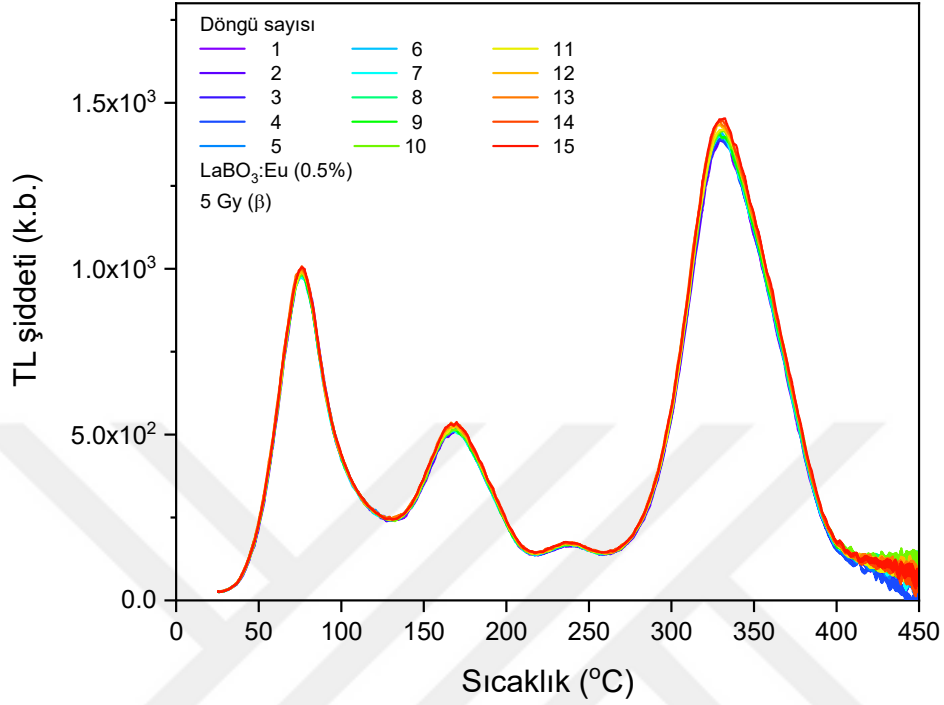


Şekil 4.10. %0.5 katkılı LaBO₃ fosforunun doğrusallık grafiği (Her iki eksen de logaritmik ölçektir).

Şekil 4.10'daki veriler gözönüne alındığında % 0.5 Eu⁺³ katkılı LaBO₃ fosforunun 0.1 ile 5 Gy arasındaki düşük dozlar için doğrusal davranış gösterdiği, 5 Gy'den daha büyük dozlar için ise sublineer (lineer altı) davranış gösterdiği görülmüştür.

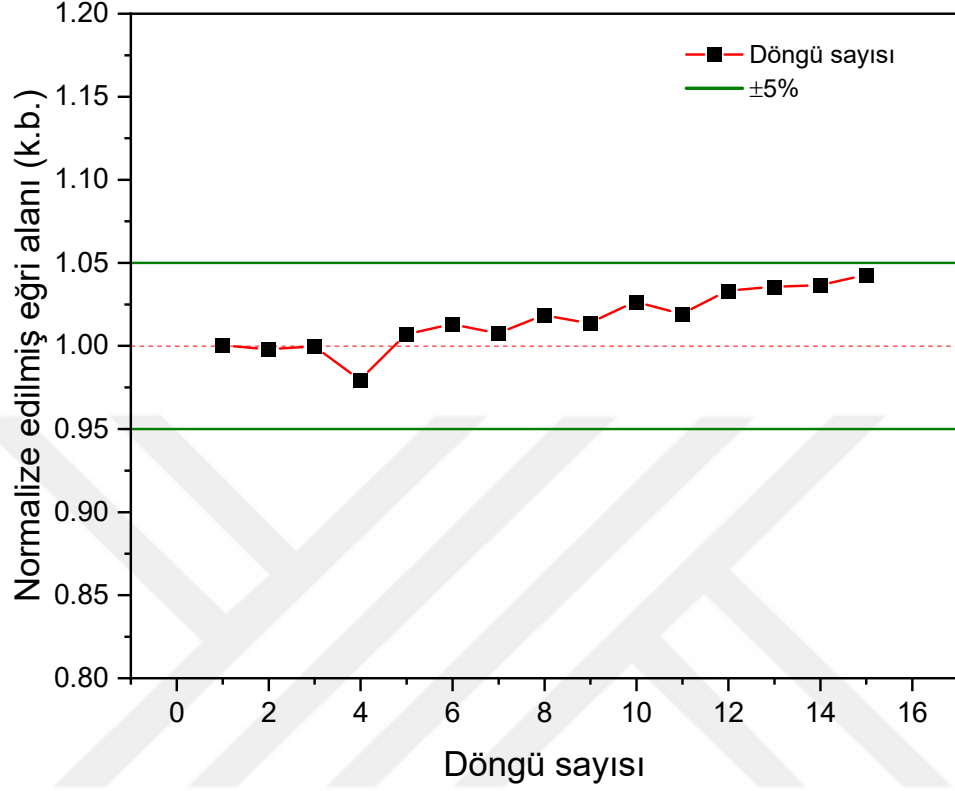
4.1.3. Yeniden Kullanılabilirlik Deneyi İle İlgili Bulgular

Dozimetrik amaçlı üretilen bir malzeme, tekrar tekrar kullanımı sırasında, TL ışıma eğrilerinde dalgalanmalar göstermemelidir. Bu nedenle dozimetrik uygulamalarda bir fosfor malzemesinin yeniden kullanılabilirliğini doğrulamak önemlidir. Bu deneysel adımda, % 0.5 Eu⁺³ katkılı LaBO₃ fosforuna aynı koşullar altında 5 Gy beta radyasyon dozu verilerek TL okumaları sonucunda ışıma eğrisi çizilmiş ve bu döngü 15 kez tekrarlanmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Her döngü için çizilen TL ışıma eğrileri

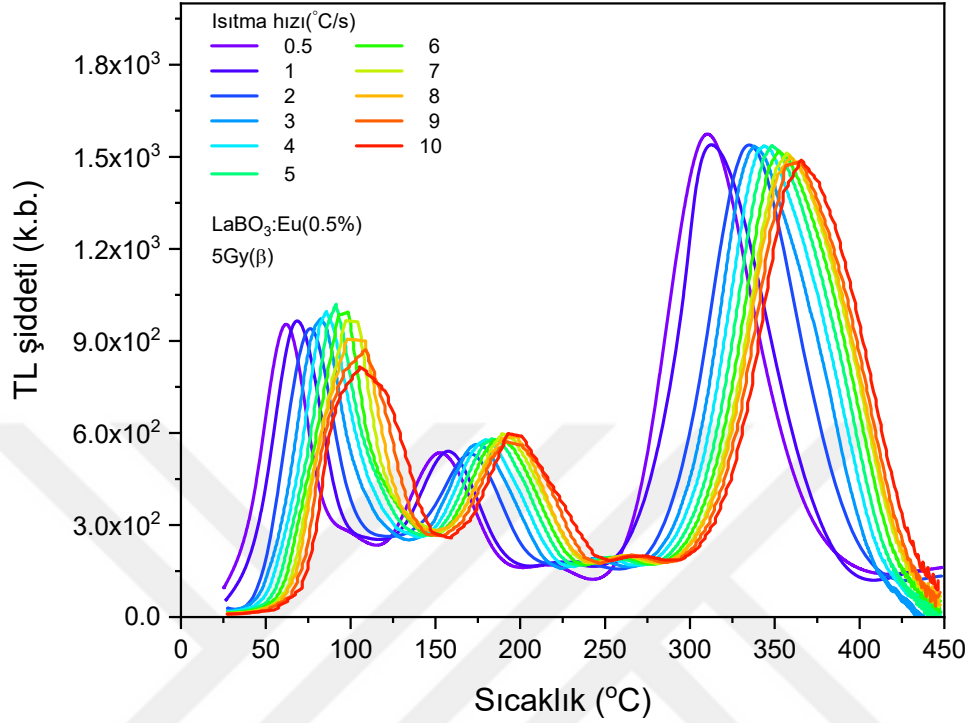
İdeal bir dozimetrik malzemenin yeniden kullanılabilirliği aynı doz ve okuma şartları altında tekrarlanan ölçümler %5'den daha az bir standart sapmaya sahip olmalıdır (Furetta, 2003). Tekrarlanan 15 döngü sonucunda TL ışıma eğrileri altında kalan toplam alanlar her bir döngü için ayrı ayrı hesaplanıp, bu veriler normalize edildiğinde bu standart sapmanın % 4 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Bu standart sapma değerinin kabul edilebilir hata payı sınırları içerisinde olduğu için bu fosforun dozimetrik açıdan ideal bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.12. Döngü sayısına karşılık normaliz edilmiş TL ısıma eğri alanları

4.1.4. Farklı Isıtma Hızları Deneyi İle İlgili Bulgular

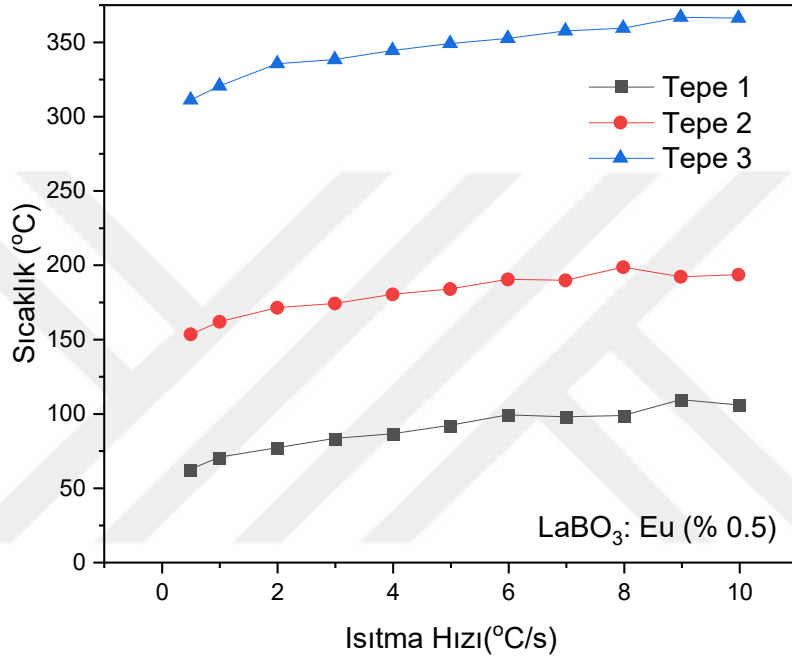
Isıtma hızındaki değişim, elde edilen TL ısıma eğrilerinin şeklini ve tepe şiddetlerini etkileyen önemli parametrelerdendir. Şekil 4.13’de % 0.5 Eu+3 katkılı LaBO3 fosforuna 5 Gy sabit beta radyasyon dozu verilerek 0.5-10 oC/s arasında farklı ısıtma hızları kullanılarak elde edilen TL ısıma eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 4.13. 0.5-10 °C/s ısıtma hızı ile elde edilen TL ışıma eğrileri

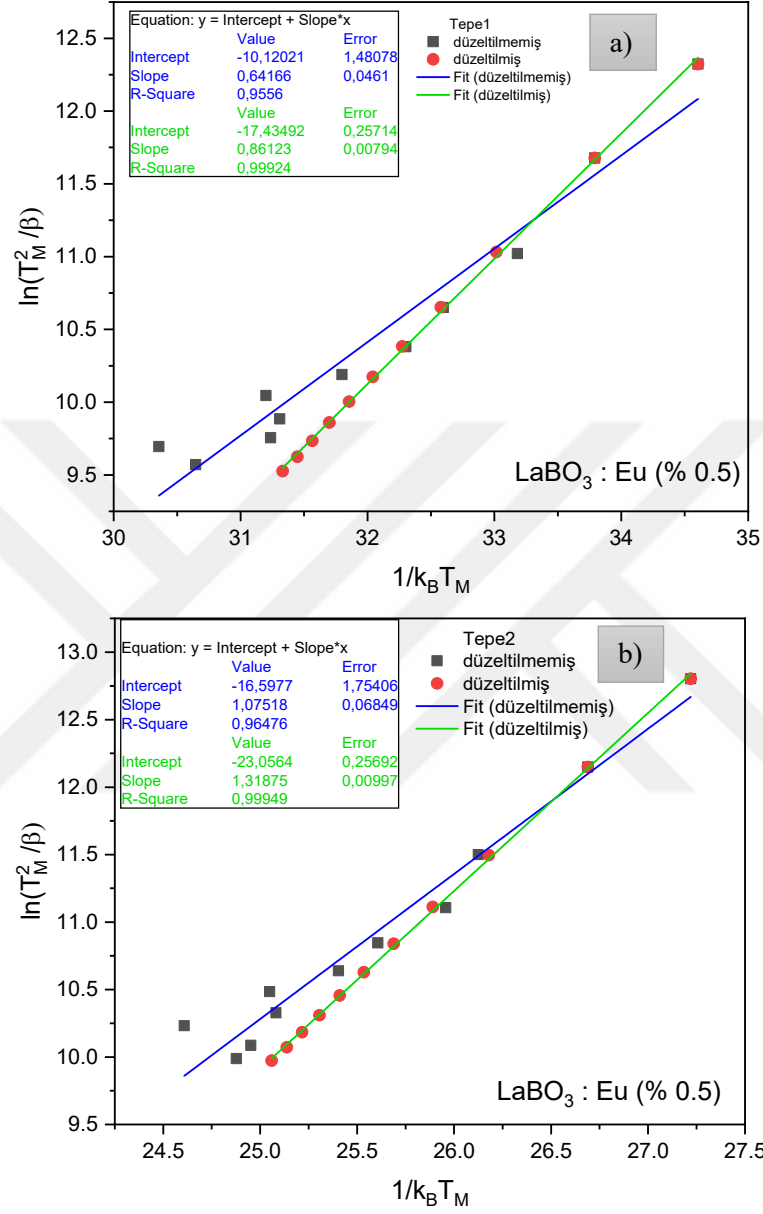
Isıtma hızının artmasıyla birlikte TL ışıma eğrilerinde iki belirgin etki gözlemlenmiştir. Birincisi, ~150 °C'de gözlenen tepe noktasının TL ışıma şiddetinin artan ısıtma hızı ile giderek artmasıdır. Bu artmanın literatürde "Anomalous Heating Rate Effects" (anormal ısıtma hızı etkisi) olarak adlandırılan fiziksel olayın bir sonucu olduğu görülmüştür (Oğlakçı ve ark., 2019). Anormal bir ısıtma hızının olması bu şekilde beklenmedik bir davranışa neden olabilir. Isıtma hızındaki değişime bağlı olarak ortaya çıkan bu davranış lüminesans mekanizmasındaki ışımasız geçişlere kıyasla ışımalı geçişlerin artmasıyla açıklanabilir. Isıtma hızının artmasıyla birlikte TL ışıma eğrilerinde görülen ikinci belirgin etki ise TL ışıma tepelerinin artan ısıtma hızı ile kademeli olarak yüksek sıcaklıklara doğru kaymasıdır (Şekil 4.14). TL ışıma eğrilerindeki, artan ısıtma hızına bağlı olarak yüksek sıcaklıklara doğru kayma gözlenmesi literatürde ısısal

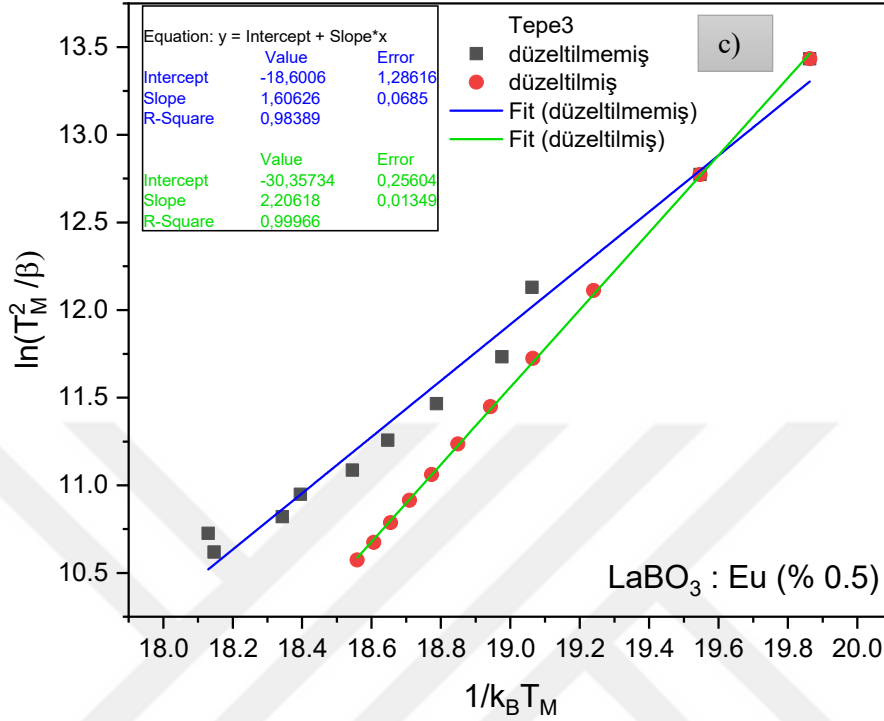
gecikme (temperature lag) olarak bilinmektedir (Kitis ve ark., 1993; Kitis ve Tuyn, 1999). Bu gecikme, ısıtma işlemini sağlayan ısı çifti ile örnek arasındaki sıcaklık farkına dayanmaktadır. Yüksek ısıtma hızlarında bu farkın oluşma olasılığı daha fazladır.



Şekil 4.14. Isıtma hızlarına bağlı olarak tepe sıcaklıklarındaki değişim

% 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforu için farklı ısıtma yöntemi (VHR) kullanılarak, Tepe 1, Tepe 2, Tepe 3 için $(\frac{1}{kT_m})$ 'ye karşı çizilen $(\ln \frac{T_m^2}{\beta})$ grafikleri şekil 4.15'te verilmiştir.





Şekil 4.15. a-c. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen TL ışıma eğrisi Tepe 1, Tepe 2, Tepe 3'ün düzeltmeli ve düzeltmesiz grafikleri

Şekil 4.15'ten de görüldüğü gibi düzeltilmemiş deneysel veriler kullanılmadığı durumlarda hiçbir tepe noktası için düz bir doğru elde edilmemiştir. Ancak sıcaklık gecikmesi düzeltildikten sonra bütün tepeler için düz doğrular elde edilmiştir. Çizelge 4.1'de tepe sıcaklıkları için düzeltme yapılmadan önce ve düzeltme yapıldıktan sonraki sıcaklık değerleri verilmiştir. Çizelge 4.2'de ise sıcaklık düzeltmesi yapılmadan önce ve yapıldıktan sonraki durumlarda Hoogenstraaten metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Tepe noktaları için düzeltilmemiş ve düzeltilmiş sıcaklık değerleri

H.R. (°C/s)	Tepe Sıcaklıkları (°C)					
	Tepe 1		Tepe 2		Tepe 3	
	Düzeltilmemiş	Düzeltilmiş	Düzeltilmemiş	Düzeltilmiş	Düzeltilmemiş	Düzeltilmiş
0.5	62,2	62,2	153,17	153,17	311,08	311,08
1	70,27	70,27	161,64	161,64	320,54	320,54
2	76,58	78,34	171,04	170,11	335,61	330
3	82,85	83,06	173,92	175,06	338,39	335,53
4	86,1	86,41	180,03	178,58	344,53	339,46
5	91,79	89,00	183,65	181,30	349,18	342,50
6	98,8	91,13	190,12	183,53	352,6	344,99
7	97,49	92,92	189,52	185,41	357,69	347,09
8	98,34	94,48	198,41	187,05	359,48	348,92
9	109,12	95,85	191,92	188,48	366,93	350,52
10	105,51	97,22	193,32	189,92	366,34	352,13

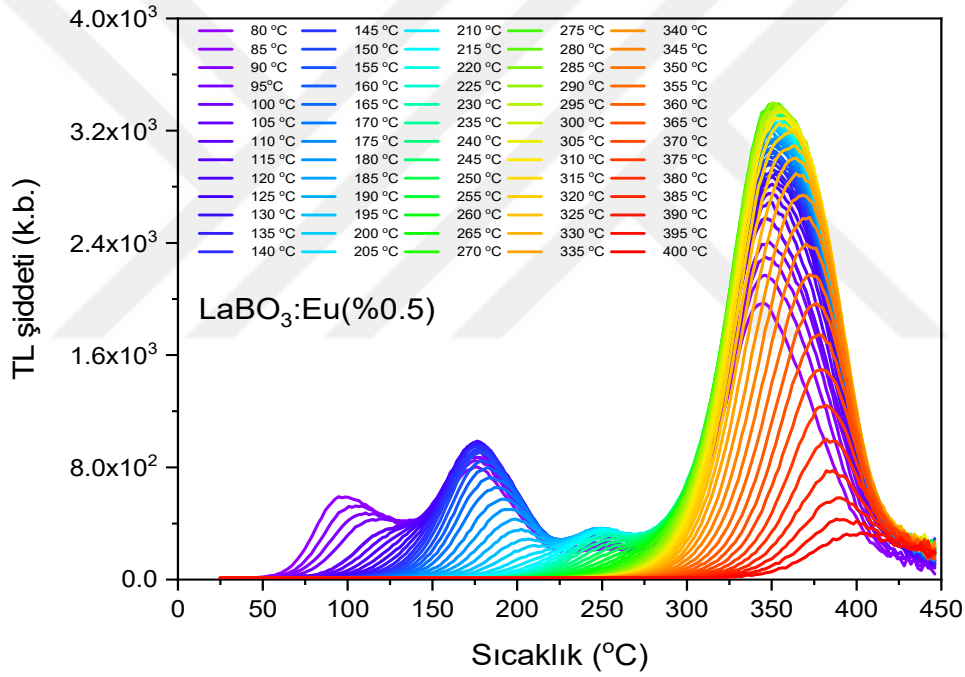
Çizelge 4.2. Tepe noktaları için hesaplanan E ve s değerleri

		Aktivasyon enerjisi- $E(eV)$	Frekans Faktörü- s (s^{-1})
Tepe 1	Düzeltilmesiz	0.64 ± 0.04	1.85×10^8
	Düzeltilmeli	0.86 ± 0.01	3.73×10^{11}
Tepe 2	Düzeltilmesiz	1.07 ± 0.06	2.02×10^{11}
	Düzeltilmeli	1.31 ± 0.01	1.58×10^{14}
Tepe 3	Düzeltilmesiz	1.60 ± 0.06	2.23×10^{12}
	Düzeltilmeli	2.20 ± 0.01	3.91×10^{17}

4.1.5. Başlangıç Artış Yöntemi İle İlgili Bulgular

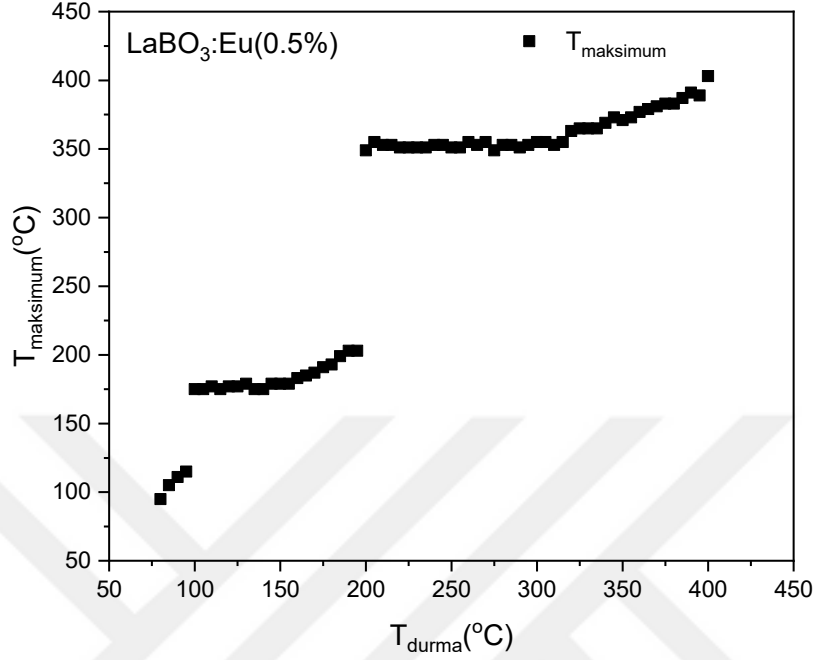
DeneySEL TL ışıma eğrilerinden tuzak parametrelerini hesaplamak için kullanılan önemli yöntemlerden birisi başlangıç artış yönteminin bir kombinasyonu

olan $T_{\text{maksimum}}-T_{\text{durma}}$ tekniğidir. $T_{\text{maksimum}}-T_{\text{durma}}$ tekniği karmaşık TL ışıma eğrisinin kaç alt ışıma tepesinden oluştuğunu belirlemede kullanılmaktadır. Bu analiz yönteminde % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforuna 5 Gy beta radyasyon dozu verildikten sonra ilk tepenin düşük sıcaklık kısmına denk gelen sıcaklığa (T_{durma}) kadar ısıtılmış ve hızlı bir şekilde soğutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra ışıma eğrisinin geri kalanını elde etmek için (T_{maksimum}) aynı ısıtma hızıyla 400 °C'ye okunmuştur. Bu şekilde 5 °C'lik artışlarla T_{durma} 'nın yeni bir değeri kullanılarak 65 kez tekrarlanmıştır (Şekil 4.16).



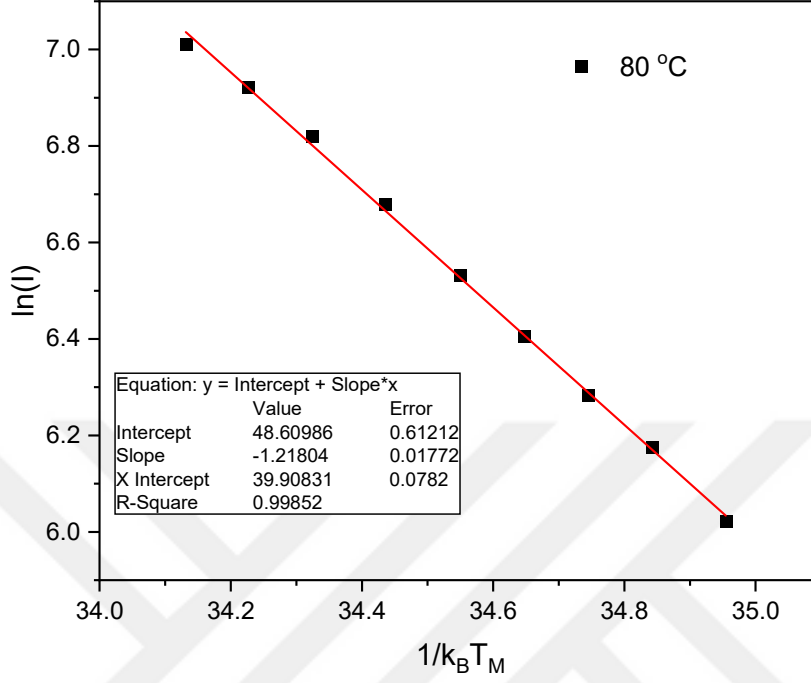
Şekil 4.16. Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforuna ait 5 °C'lik artışlarla 80-400 °C arası ön ısıtma hızı ile elde edilen TL ışıma eğrileri

Tekrarlanan döngüler sonucunda elde T_{durma} sıcaklığına karşılık T_{maksimum} grafiği çizilmiştir (Şekil 4.17).



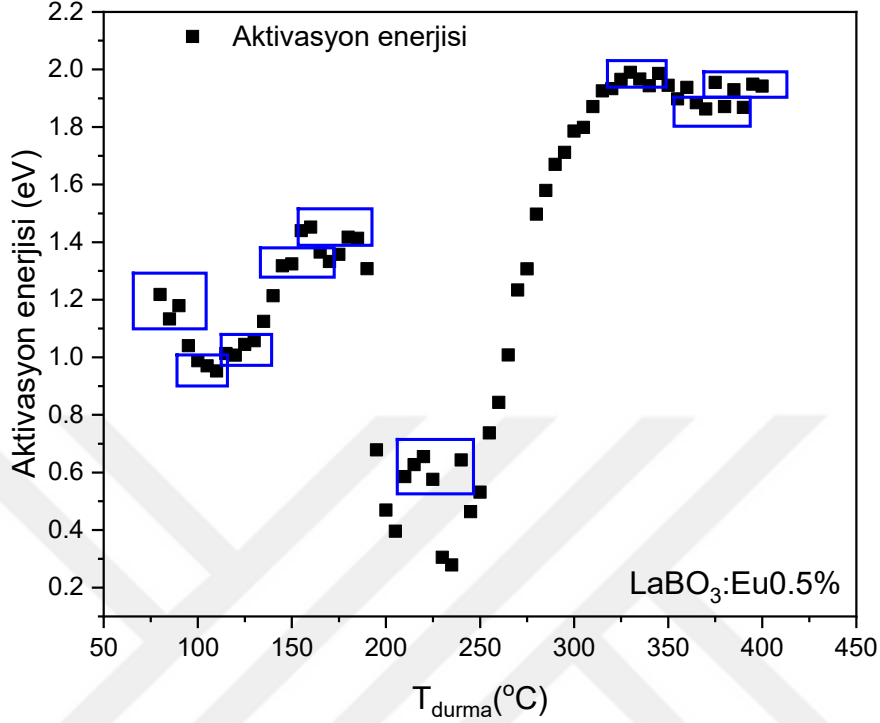
Şekil 4.17. T_{durma} sıcaklıklarına karşı $T_{maksimum}$ sıcaklıkları grafiği

$T_{maksimum}-T_{durma}$ tekniği kullanılarak elde edilen verilere başlangıç artış (IR) metodu uygulanmış ve elde edilen her bir ışıma eğrisinin maksimum tepe şiddetinin % 5'i ile % 15'i arasındaki veriler kullanılarak $\ln(I)$ 'nın, $(\frac{1}{kT})$ 'ye karşı grafiği çizilmiştir. Çizilen bu grafik Arrhenius grafiği olarak bilinmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 80 °C ön ısıtma ile oluşturulan TL ışıma eğrisi için örnek bir Arrhenius grafiği

Şekil 4.18’de verilen doğrusal grafiğin eğimi aktivasyon enerjisini (E), y eksenini kestiği noktanın doğal logaritması ise frekans faktörünü (s) vermektedir. Şekil 4.19’da bütün T_{durma} sıcaklıkları için hesaplanan aktivasyon enerjileri gösterilmektedir.

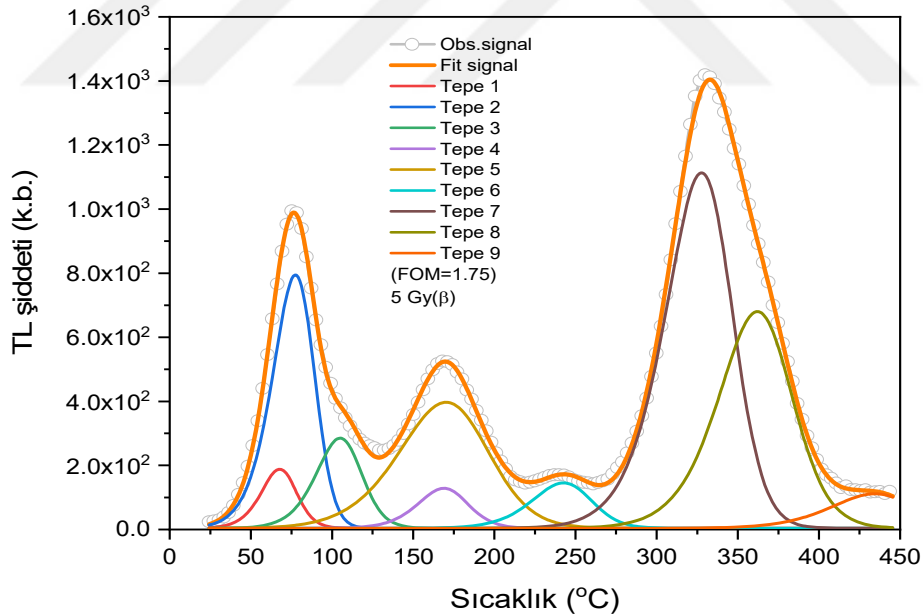


Şekil 4.19. Başlangıç artış yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjileri

Şekil 4.19’da mavi ile gösterilen her bir plato bölgesi tek bir tepe noktasının yaklaşık olarak konumunu gösterir. Bu durumda kompleks TL ışıma eğrisinin alt dokuz ışıma tepesinden oluştuğu görülmektedir. Birinci plato bölgesi 80-90 °C, ikincisi 95-110 °C, üçüncüsü 115-130 °C, dördüncüsü 145-165 °C, beşincisi 170-190 °C, altıncısı 210-245 °C, yedincisi 310-330 °C, sekizincisi 350-370 °C ve dokuncusu 380-400 °C arasındadır. Bu şekilde bu plato bölgelerine karşılık gelen aktivasyon enerjileri sırasıyla 1.21 eV, 0.98 eV, 1.03 eV, 1.32 eV, 1.43 eV, 0.68 eV, 1.98 eV ve 1.83 eV’tur. Hesaplanan aktivasyon enerji değerleri dikkate alındığında malzemenin band aralığında derin ve sık tuzakların olduğu görülmektedir.

4.1.6. Bilgisayarla Işıma Eğrisi Ayırıştırma Yöntemi (CGCD) İle İlgili Bulgular

Bu yöntem, % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun 5 Gy beta radyasyon dozuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrisine uygulanmıştır. TL ışıma eğrisi ayırıştırma işlemleri ücretsiz ve açık kaynak kodlu bir program olan “tgcd” isimli R paketi kullanılarak yapılmıştır (Peng ve ark., 2016). Bu program yardımıyla, TL ışıma eğrilerinin ayrıştırılması, genel mertebe kinetiği (GOK) denklemi kullanılarak yapılmıştır. 0,68 eV ile 1,95 eV arasında değişen aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel eğriler için maksimum hata ± 0.03 ’tür. Teorik verileri deneysel verilerle karşılaştırırken bir ölçüt olarak kullanılabilecek FOM değeri % 1.75 olarak belirlenmiştir. Bu da ayırıştırma işleminin başarılı olduğunu, deneysel ve teorik eğrilerin örtüştüğünü ve TL ışıma eğrisinin Şekil 4.20’de gösterildiği gibi doğru bir şekilde modellendiğini göstermektedir. Bu ışıma tepelerine ait tuzak parametreleri Çizelge 4.3’te gösterilmektedir.



Şekil 4.20. 5 Gy beta radyasyon dozuna maruz bırakılmış Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun CGCD yöntemi ile analizi

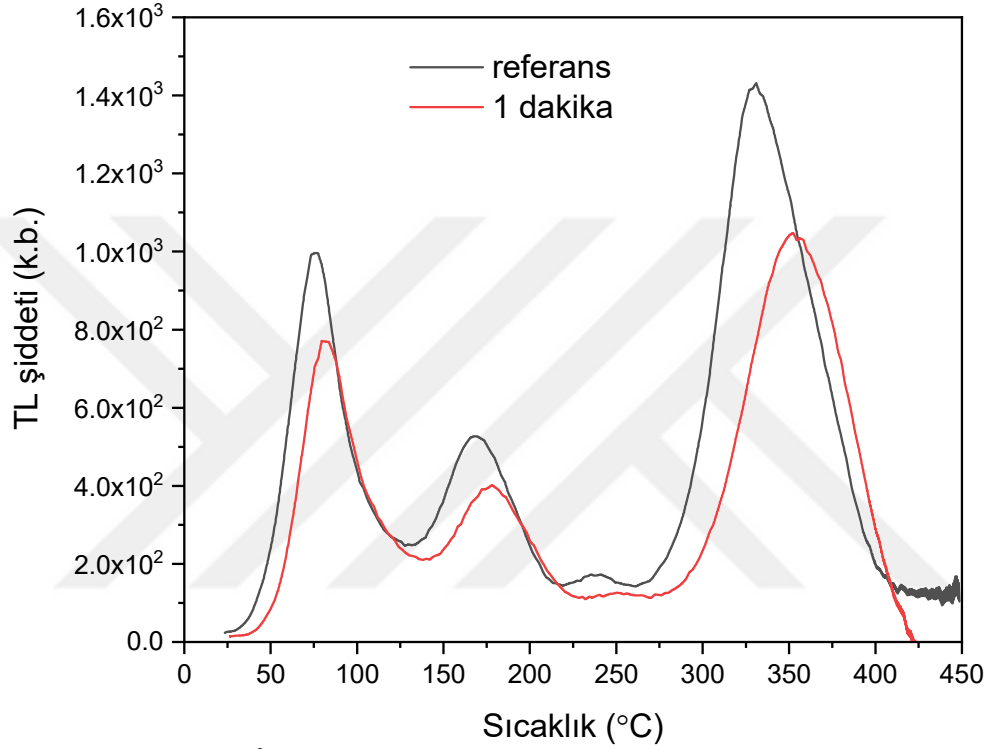
Çizelge 4.3. % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforuna ait tuzak parametreleri

Tepe	E (eV)	s (s^{-1})	b	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
1	1.12	7.6510^{15}	1.50	67.99
2	0.91	1.9810^{12}	1.27	77.69
3	1.04	1.1510^{13}	1.43	105.31
4	1.32	1.6310^{14}	1.50	169.39
5	0.68	4.0510^6	1.33	170.73
6	1.45	1.7510^{13}	1.39	243.20
7	1.72	2.7810^{13}	1.32	328.36
8	1.83	3.2410^{13}	1.45	362.82
9	1.95	6.5510^{12}	1.37	435.30

4.1.7. Sönüm (Fading) İle İlgili Bulgular

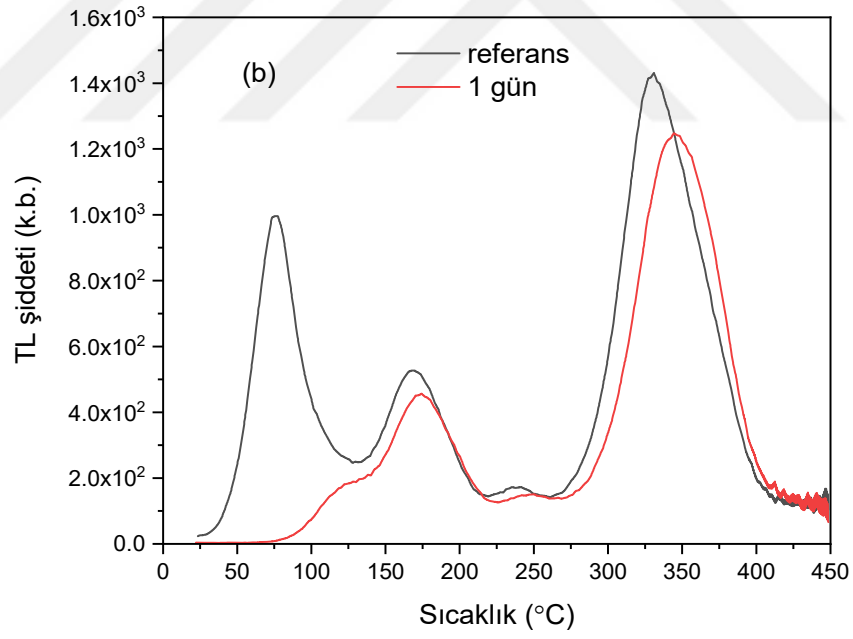
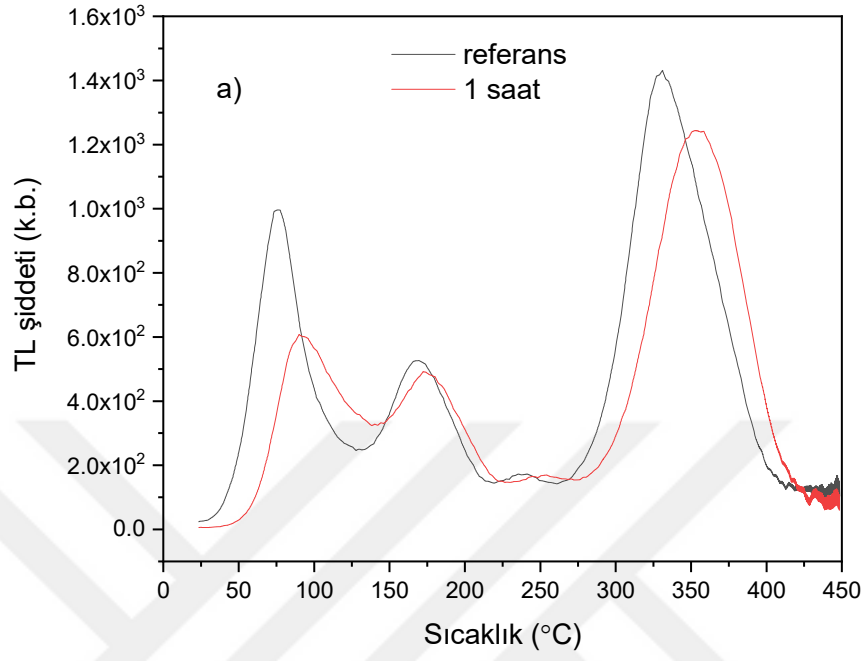
TLD malzemelerin iyonize radyasyona maruz kalmasından sonra karanlık bir ortamda bekletilmesi sonucunda TL şiddetinde çevresel koşullara bağlı olarak azalmalar meydana gelebilir. Bu olay sönüm (fading) olarak bilinir. Hazırlanan numuneler, saklandığı ortamın koşullarına bağlı olarak sıcaklık, ısı ve nem gibi faktörlerden etkilenebilir. İdeal bir dozimetrik malzemedeki sönümleme miktarının minimum düzeyde olması beklenir. Bu deneyde katı hal yöntemi ile sentezlenen % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun sönümleme oranını belirlemek için numuneye 5 Gy beta radyasyon dozu verilmiş, TL okuması yapılmış ve ardından TL ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Daha sonra aynı şartlar altında tekrar aynı radyasyon

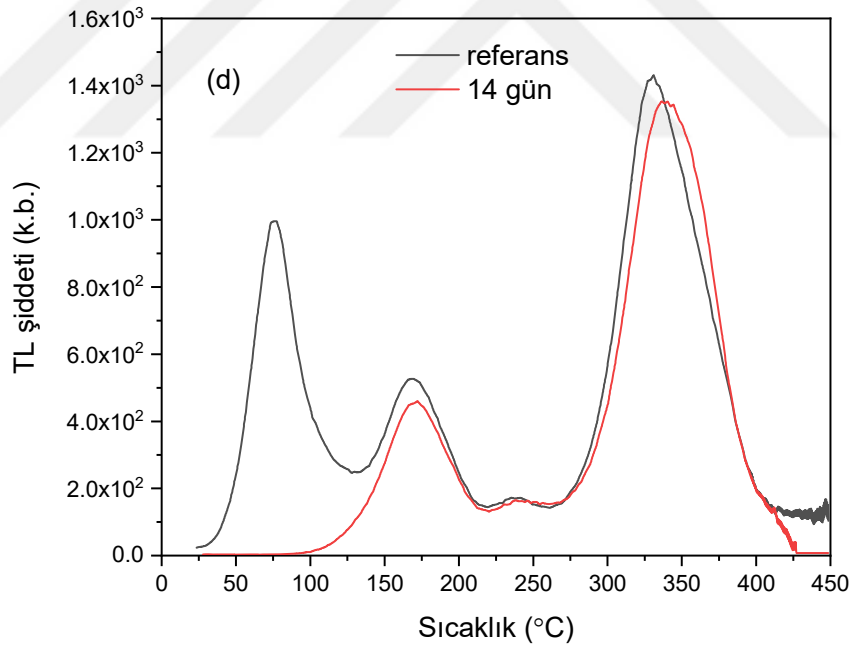
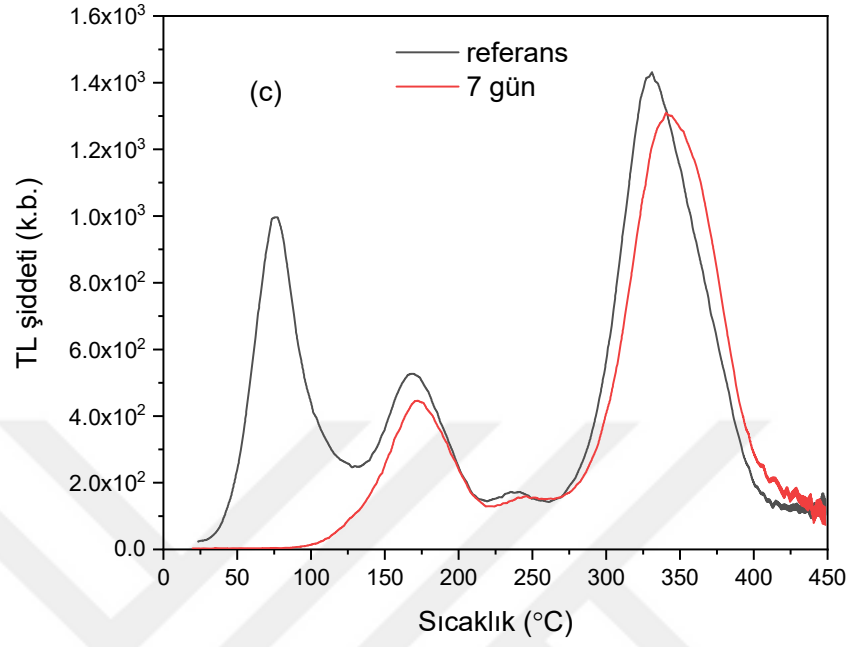
dozuna maruz bırakılarak 1 dakikalık bekleme süresinden sonra TL okuması yapılmış ve ilk yapılan ölçüm referans alınarak TL ısıma eğrileri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.21).

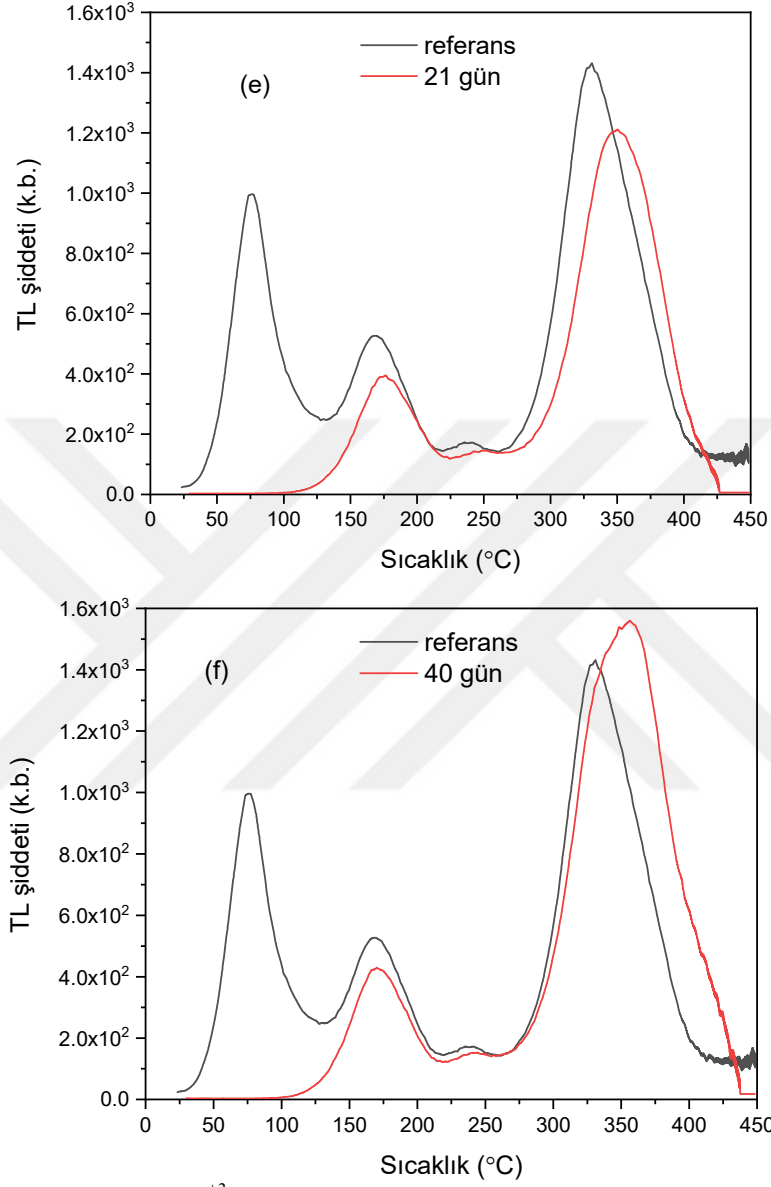


Şekil 4.21 % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforuna ait 1 dk bekleme süresi sonrası elde edilen TL ısıma eğrileri karşılaştırması

Benzer şekilde numune, aynı koşullar altında, aynı radyasyon doz miktarına maruz bırakılarak önceden belirlenen 1 saat, 1, 7, 14, 21 ve 40 gün süre ile oda sıcaklığında, numune saklama kutusunda herhangi bir ışık kaynağından etkilenmeyecek şekilde muhafaza edilmiş ve belirlenen süre sonunda TL ısıma eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 4.22. a-f).

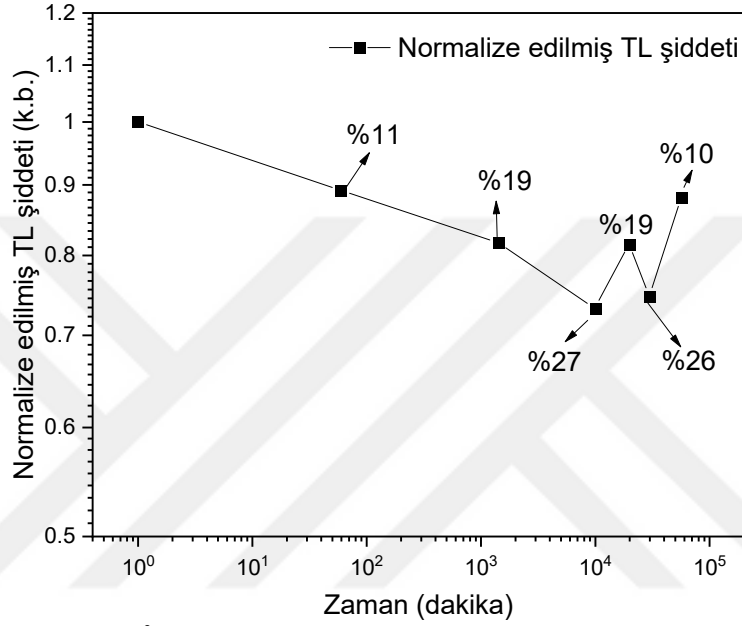






Şekil 4.22 . a-f % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun 1 saat, 1, 7, 14, 21, 40 günlük bekleme süresi sonunda kaydedilen TL ışıma eğrinde meydana gelen değişim

% 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun sönümlleme oranlarının zamana göre değişimini belirlemek amacıyla 1 saat, 1, 7, 14, 21, 40 gün sonunda ilk okumaya göre normalize edilmiş TL sinyalinin değişim grafiği şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.23. % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun ilk okumaya göre normalize edilmiş TL sinyalinin zamana karşı sönümlleme grafiği

Sönümlleme oranları incelendiğinde 7 günlük bekleme süresine kadar TL sinyallerinde azalmalar olduğu görülmektedir. En fazla sinyal kaybının 7 günlük bekleme sonunda yapılan ölçümde olduğu tespit edilmiştir. Bu azalmaların sebebi düşük sıcaklık bölgesindeki tuzaklanmış elektronların boşalması olarak açıklanabilir. 40 günün sonunda dördüncü tepe şiddetinin artması ise kuantum mekaniksel olarak tünelleme olayı ile elektronların sığ tuzaklardan derin tuzaklara kaçışı olarak düşünülmüştür. 40 günün sonunda normalize edilmiş TL ışıma eğrisi incelendiğinde % 10'luk bir sinyal kaybının olması bu malzemenin iyi bir dozimetre adayı olarak düşünülebileceğini göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 (% 0.25, % 0.50, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforlarının sentezi yapılarak termolüminesans özellikleri incelenmiş ve dozimetrik amaçlı kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için ilk olarak katı hal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen fosforların ana kristal fazının oluşması sağlanmıştır. Başlangıç bileşenleri uygun oranlarda tartılarak, agat havan ile 30 dakika boyunca öğütülmüştür. Toz haline getirilen numuneler 1000 °C sıcaklıkta 5 saat süreyle sinterlenmiş ve oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Soğuyan numuneler homojenizasyonu sağlamak amacıyla tekrar agat havanda 15 dakika süreyle öğütülmüştür. Bu işlem sonucunda istenilen fosforların sentezi başarıyla tamamlanmıştır. Öğütülen fosforlar hidrolik pres ile 2 ton-kuvvet/ cm^2 basınç uygulanarak 10 dakika süre ile bekletilmiş ve 30 mg ağırlığında peletler elde edilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Sentezlenen bu fosforların kristal yapısını belirlemek için XRD yöntemi kullanılmıştır. Katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 (% 0.25, % 0.50, % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 kütlece) fosforlarının XRD kırınım desenlerinin şiddeti ve konumu, 98-003-5535 nolu PDF kartında verilen LaBO_3 ile uyum içinde olduğu ve ortorombik hücre yapısında olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu fosforların TL özelliklerini belirlemek ve dozimetrik amaçlı kullanılabilirliğini araştırmak için beta radyasyon kaynaklı Lexsyg Smart TL/OSL okuyucu cihazı kullanılmıştır. Katkısız ve Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforlarının geniş band filtresi ile yapılan TL ölçümlerinde % 0.5 Eu^{+3} katkılmasının lüminesans verimliliğinin %1594 oranında arttırdığı ve yüksek sıcaklık bölgelerinde dozimetrik amaçlı kullanılabilecek ışıma tepeleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun TL özellikleri incelenerek, dozimetrik açıdan kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Doz yanıt yöntemi ile 0,1-100 Gy arasında değişen farklı dozlarda elde edilen TL ışıma eğrisi 77, 168, 230, 333 °C'de olmak üzere dört belirgin maksimumdan oluşmaktadır. Artan doz miktarı ile birlikte bu maksimumların aynı

konumda kalması birinci mertebeden kinetiklere sahip olduğunu göstermektedir. 0,1 Gy ile 5 Gy aralığında artan radyasyon dozu ile iyi bir doğrusal davranış gösterdiği ve bu aralıkta güvenilir bir şekilde kullanılabileceği söylenebilir. 5 Gy ile 100 Gy arasında ise supralineer (alt doğrusal) davranış göstermektedir.

15 döngüye kadar test edilen yeniden kullanılabilirlik deneyine göre ilk döngü ile son döngü arasındaki sapma oranı % 4 olarak tespit edilmiştir. Bu oran hata payı sınırları içinde olduğu için % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforu iyi bir tekrarlanabilirliğe sahiptir.

Farklı ısıtma hızları yöntemi deneylerine göre artan ısıtma hızı ile birlikte TL ısıtma eğrisinde oluşan üç ısıtma tepesinin de yüksek sıcaklıklara kaydığı belirlenmiştir. Bu durumun ısısal gecikme etkisinin bir sonucu olduğu görüşüne varılmıştır. Tepe 1 ve Tepe 3'ün TL şiddetinde ısısal sönümleme olayına bağlı olarak azalma gözlenmiş Tepe 2'nin TL şiddetinde anormal ısıtma hızı etkisi görülmüş ve TL şiddetlerinde beklenmedik bir artma meydana gelmiştir. Farklı ısıtma hızları için tuzak parametreleri, tepe 1 için aktivasyon enerjisi (E) 0.86 ± 0.01 eV ve frekans faktörü (s) $3.73 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, tepe 2 için aktivasyon enerjisi (E) 1.31 ± 0.01 eV ve frekans faktörü (s) $1.58 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, tepe 3 için aktivasyon enerjisi (E) 2.20 ± 0.01 eV ve frekans faktörü (s) $3.91 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

5 Gy beta radyasyonuna maruz bırakılıp 80°C 'den 400°C 'ye kadar 5°C 'lik artışlarla $T_{\text{maksimum}} - T_{\text{durma}}$ verilerine göre IR metodu uygulanarak her bir TL ısıtma eğrisinin tepe maksimum şiddetinin % 5 ile % 15'i aralığındaki veriler ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri, sırasıyla 1.21 eV, 0.98 eV, 1.03 eV, 1.32 eV, 1.43 eV, 0.68 eV, 1.98 eV, 1.83 eV ve 1.92 eV'lik plato bölgelerine karşı gelmektedir.

Deneyisel olarak elde edilen ısıtma eğrisi, CGCD yöntemi kullanılarak "tgcd" isimli R paketi ile çözümlenmiştir. Çözümlenen ısıtma eğrisinin iç içe geçmiş dokuz ısıtma tepesinden oluştuğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte ısıtma tepelerine ait E , b , s , T_m değerleri elde edilmiştir. FOM değeri % 1.75 olarak bulunmuş ve bu da kabul edilebilir bir değer olduğunu göstermektedir. CGCD

yöntemi ile elde edilen enerji seviyeleri ile IR yöntemi ile elde edilen enerji seviyeleri uyum içindedir.

5 Gy radyasyon dozuna maruz bırakılmış fosforların sönüm oranını belirlemek amacıyla yapılan deneylerde düşük sıcaklık tepelerinin kısa bir zaman dilimi içinde sönüme uğradığı görülmüştür. 40 günün sonunda % 10'luk bir sinyal kaybının olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, % 0.5 Eu^{+3} katkılı LaBO_3 fosforunun mükemmel bir tekrarlanabilirlik yapısında olduğu, doz yanıt eğrisinin

dar bir doz aralığında lineer olduğu (0.1-5 Gy) ve solma miktarının düşük olması nedeniyle üzerinde detaylı çalışılması gereken dozimetrik bir malzeme olduğunu göstermektedir. Böyle yüksek lüminesans özellik gösteren fosfora, farklı nadir toprak iyonları katkılanarak TL özellikleri daha da geliştirilebilir. Bu tez kapsamında malzemelerin sentezlenmesinde kullanılan katı hal sentez yönteminin dışında nitrik asit sentez yöntemi, yanma yöntemi ve sol-jel yöntemi kullanılarak malzemenin üretimi yapıp dozimetrik sonuçları karşılaştırılabilir. Farklı iyonlaştırıcı radyasyon kaynakları kullanılarak elde edilen TL ışıma eğrileri analiz edilip en uygun radyasyon kaynağına karşılık gelen lüminesans duyarlılıkları belirlenebilir.

Bu nedenle, farklı sentez yöntemleri kullanılarak üretilen veya farklı iyonların katkılanması ile elde edilecek her türlü materyal, daha yüksek TL hassasiyetine sahip ve daha geniş doz aralığında ölçüm yapabilecek farklı dozimetre alanlarına ışık tutacaktır.



KAYNAKLAR

- Aitken, M.J., 1985. Thermoluminescence Dating. Academic Press, 359.
- Akkaya, R., 2011. Doğal kuvars mineralinin termolüminesans özellikleri ve kinetik derlemenin gidişatı, Doktora tezi, Adıyaman Üniversitesi, p. 113.
- Akselrod, M.S., Agersnap Larsen, N., Whitley, V. And McKeever, S.W.S., 1998. Thermal quenching of F-center luminescence in Al₂O₃:C, Journal of Applied Physics 84, 3364-3373.
- Alves N., Ferraz W.B., Faria L.O., Synthesis and investigation of the luminescent properties of carbon doped lanthanum aluminate (LaAlO₃) for application in radiation dosimetry, Radiat. Meas. 71 (2014) 90–94
- Begum, M., Mizanur Rahman, A.K.M., Mahbuba Begum, Abdul-Rashid, H.A., Yusoff, Z., Bradley, D.A., 2018. Harnessing the thermoluminescence of Ge-doped silica flat-fibres for medical dosimetry, Sensors and Actuators A:Physical, Volume 270, Pages 170-176, ISSN 0924-4247.
- Bulcar, K., 2020. Samaryum Ve Tulyum Katkılı Çinko Borat Fosforlarının Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi Ve Termolüminesans Dozimetresi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana
- Balian, H.G., and Eddy, N.W., 1977. Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks. Nuclear Instruments and Methods, 145: 389-395pp
- Curie, D., 1963. Luminescence in Crystals, Wiley, New York.
- Eker, E., 2006. Lantanborat bileşiğinin katı hal yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu, Hacettepe üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- Esentürk, O., Yılmaz, A., Abacı, Ö. C., & Taneroğlu, O., 2018. İkili Nadir Toprak Element İyonları Katkılanmış Lantan Ve Gadolinyum Ortoborat Bileşiklerinin Lüminesans Özelliklerinin Araştırılması.
- Fasasi, A.Y., Balogun, F.A., Fasasi, M.K., Ogunleye, P.O., Mokobia, C.E., Inyang, E.P., 2007. Sens. Actuators A Phys., 135, 598–604.
- Furetta, C., 1989. Review Models in Thermoluminescence. Kluwer Academic Publiher; ISBN 0022-2461.
- Furetta C., Weng, P.S., 1998. Operational Thermoluminescence Dosimetry. World Scientific.
- Furetta, C., Kuo, C.H. & Weng, P.S. 1999. Fading prediction in thermoluminescent materials using computerised glow curve deconvolution (CGCD), Nuclear Instruments & Methods In Physics Research, 423, 183-189.
- Furetta, C., Kitis, G., Weng, P.S., Chu, T.C. 1999. Nucl. Instr. and Meth. A, 420: 441.
- Furetta, C., 2003. Handbook of Thermoluminescence, World Scientific publishing Co. Pre.Ltd., pp.260-263, pp. 440, pp.435
- Garlick, G.F.J. and Gibson, A.F., 1948. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors Proc. Phys. Soc. 60 574-590.
- Grossweiner, L.I., 1953. A note on the Analysis of First-Order Glow curves. Journal of Applied Physics, 24, 1306-1308.
- Habiboğlu, C., 2008. Akçakent Floritlerinin Termolüminesans Özelliklerine Tuzak Parametrelerinin Çalışılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana.
- Halefoglu, Y. Z., Oglakci, M., Portakal, Z. G., Akca, S., Souadi, G. O., Canimoglu, A. & Can, N., 2020. A study on thermoluminescence behaviour of Eu doped LaB_3O_6 irradiated with beta particles. Radiation Physics and Chemistry, 168, 108571.

- Hoogenstraaten, W., 1958. Electron traps in zinc sulphide phosphors. Philips Research Report 13: 515-693pp.
- Hsu, P. C., and Wang, T. K., 1986. On the annealing procedure of $\text{CaF}_2\text{:Dy}$. Radiation Protection Dosimetry, 16(3): 253-256pp.
- Huntley DJ, Godfrey-Smith DI, Thewalt MLW and Berger GW, 1988. Thermoluminescence spectra of some mineral samples relevant to thermoluminescence dating. Journal of Luminescence 39: 123–136, DOI 10.1016/0022-2313(88)90067-1.
- Jiang, L.H., Zhang, Y.L., Li, C.Y., Hao, J.Q., Su, Q., 2007. Thermoluminescence properties of Ce^{3+} -doped $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3$ phosphor. Mater. Lett., 61: 5107pp.
- Kitis, G., Tuyn, J.W.N. 1999. Correction for temperature lag and thermal gradient effects arising during thermoluminescence readout. Radiation Protection Dosimetry, 84(1-4):371-374pp.
- Kitis, G., Spiropulu, M., Papadopoulos, J., Charalambous, S., 1993. Heating rate effects on the TL glow-peaks of three thermoluminescent phosphors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 73(3): 367-372pp
- Krbetschek MR, Götze J, Dietrich A and Trautmann T, 1997. Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. Radiation Measurements 27(5–6): 695–748, DOI 10.1016/S1350-4487(97)00223-0.
- Liu, L.Y. 2006. Materials Letters, 60: 639.
- Lomax J, Kreutzer S and Fuchs M, 2014. Performance tests using the Lexsyg luminescence reader. Geochronometria 41(4): 327–333, DOI 10.2478/s13386-013-0174-x.
- May, C., Partridge, J., 1964. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. The Journal of Chemical Physics 40: 1401-1409pp.
- McKeever, S. W. S., 1985. Thermoluminescence of Solids, Cambridge: Cambridge Univ. Press., pp.90-92.

- McKeever, S.W.S., 1985. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, England, 450pp.
- McKeever S.W.S. and Chen R., 1997. "Luminescence Models", Rad. Measur. 27 (5/6), 625.
- Miljanic, S., Ranogajec-Komor, M., Knežević, Ž., Vekić, B., 2002. Main Dosimetric Characteristics of Some Tissue-equivalent TL Detectors, Radiation Protection Dosimetry, Volume 100, Issue 1-4, Pag
- Misra, S.K., Eddy, N.W., 1979. IFOM, a formula for universal assessment of goodness-of-fit of gamma ray spectra. Nuclear Instruments and Methods 166(3): 537-540pp.
- Nayar R., Tamboli S., Sahu A.K., Nayar V., Dhoble S.J., 2017. Synthesis and luminescence characterization of $\text{LaBO}_3\text{:Dy}^{3+}$ phosphor for stress sensing application, Journal of Fluorescence, 27 -251-261
- Nicholas, K.H., and Woods, J., 1964. The evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in cadmium sulphide. British Journal of Applied Physics, 15 (7): 83-795pp.
- Oglakci, M., Akça, S., Halefoglu, Y.Z., Dogan, T., Ayvacikli, M., Karabulut, Y., Topaksu, M., Can, N., 2019. Characterization and thermoluminescence behavior of beta irradiated NaBaBO_3 phosphor synthesized by combustion method. Ceramics International, 45: 7011-7017pp.
- Pagonis V., Kitis, G., Furetta, C., 2006. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence, Springer, New York.
- Peng, J., Dong, Z.B., Han, F.Q., 2016. tgc: An R package for analyzing thermoluminescence glow curves. SoftwareX, 5: 112-120.
- Randall, J.T. and Wilkins, M.H.F. 1945. Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions. Proc. R. Soc. London A, 184: 366-389pp.
- Rendell HM, Khanlary MR, Townsend PD, Calderón T and Luff BJ, 1993. Thermoluminescence spectra of minerals. Mineralogical Magazine 57: 217–222

- Richter, D., Richter, A., and Dornich, K., 2015. Lexsyg smart-a luminescence detection system for dosimetry, material research and dating application. *Geochronometria*, 42: 202-209pp.
- Sanyal, B., Natarajan, V, Chawla, S.P., Sharma, A., 2010. TL and EPR studies of CaSO₄:Dy phosphor to investigate its efficiency in measurement of food irradiation dose at sub-ambient temperature, *Radiat. Meas.*, 45.
- Schulman, J.H., Kirk, R.D., West, E.J. 1967. Proceedings of the International Conference on Luminescence Dosimetry, Stanford University, CONF-650637,
- Sunta, C.M., 2015. Unraveling thermoluminescence. Springer Press, London, 188pp.
- Townsend PD, 1994. Analysis of TL emission spectra. *Radiation Measurements* 23(2–3): 341–348, DOI 10.1016/1350-4487(94)90062-0.
- Wei H.W., Shao L.M., Jiao H., Jing X.P., Ultraviolet and near-infrared luminescence of LaBO₃:Ce³⁺, Yb³⁺, *Optical Materials*, 75 (2018) 442-447.
- Vij D.R., 1998. Luminescence of Solids, Springer-Verlag, New York LLC, 446p.



ÖZGEÇMİŞ

Muammer SONSUZ, İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 2004 yılında Erciyes Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Öğretmenliği bölümünden mezun oldu (2004-2008). 2009 yılında Van İli Saray ilçesi Örenburç köyü Cumhuriyet Ortaokuluna Fen Bilimleri öğretmeni olarak atandı. 2010 yılında yedek subay olarak Diyarbakır’da vatani hizmetini tamamladı. 2012 yılında Adana iline tayini çıktı. Burada uzun yıllar çeşitli eğitim kurumlarında Fen Bilimleri, Fizik ve Kimya dersleri verdi. Aynı zamanda TÜBİTAK tarafından düzenlenen 4006 projesi yürütücülüğü ve birçok projede danışman öğretmen olarak görev aldı. 2020 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Milli Eğitim Bakanlığı’na bağlı Kasım Sacide Ener Ortaokulu’nda Fen Bilimleri öğretmeni olarak görev yapmaktadır.