

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
GENEL FİZİK BİLİM DALI**

**NADİR TOPRAK ELEMENTİ KATKILI LİTYUM İTRİYUM
BORAT FOSFORLARININ SENTEZİ VE LÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Md Nasir UDDIN

**Danışman
Doç. Dr. Arzu EGE**



MANİSA-2019

TEZ ONAYI

Md Nasir UDDIN tarafından hazırlanan " Nadir Toprak Elementi Katkılı Lityum İttriyum Borat Fosforlarının Sentezi Ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 17/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Arzu EGE
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Elçin EKDAL KARALI
Ege Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Mehmet AYVACIKLI
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Md Nasir UDDIN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ŞEKİLLER DİZİNİ	IV
TABLO DİZİNİ	VII
TEŞEKKÜR	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Tarihçe	2
1.2. Literatür Özeti	2
2. LÜMİNESANS	6
2.1. Flüoresans ve Fosforesans	7
2.2. Uyarılma Türlerine Göre Lüminesans Çeşitleri	11
2.2.1. Termolüminesans (TL)	11
2.2.2. Optiksel Uyarımlı Lüminesans (OSL)	12
2.2.3. Fotolüminesans (PL)	12
2.2.4. Katodolüminesans (CL)	13
2.2.5. Radyolüminesans (RL)	13
2.2.6. Elektrolüminesans (EL)	13
2.2.7. Kemilüminesans	14
2.2.8. Biyolüminesans	14
2.2.9. Tribolüminesans	14
2.2.10. Piezolüminesans	15
2.2.11. Sonolüminesans	15
2.2.12. Kandolüminesans	15
2.3. Termolüminesansın Tarihçesi	15
2.3.1. Termolüminesans Uyarımı için önemli Koşullar	16
2.3.2. Kusurlar ve Tuzaklar	17
3. DENEYSEL YÖNTEM	20
3.1. Lityum İttriyum Borat Fosforların Sentezi	20
3.2. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi	20
3.3. X-ışını Uyarım Analizi	21
3.4. Termolüminesans Dozimetre (TLD) Okuyucu Sistemi	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	24
4.1. Fosforların XRD Analiz Sonuçları	24
4.2. Sentezlenen Fosforların Fotolüminesans Ölçüm Sonuçları	26
4.2.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	26
4.2.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	28
4.2.3. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	29
4.3. Sentezlenen Fosforların Termolüminesans Sonuçları	31
4.4. Sentezlenen Fosforların UV Işıması ile Görülen Işıma Eğrileri	35
4.4.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	36

4.4.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	38
4.4.3. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu.....	41
4.5. Sentezlenen Fosforların Beta Radyasyonu ile Elde Edilen Işıma Eğrileri	43
4.6. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ Fosforunun Termoluminesans Doz Cevabı	46
4.6.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	46
4.6.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	52
4.6.3. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	57
4.7. Kinetik Parametre Analizi	62
4.7.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	63
4.7.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu	64
4.7.3. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu.....	67
5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	70
6. KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	Kinetik mertebe
E	Aktivasyon Enerjisi
GCD	Işıma Eğrisi Analizi
IR	Kızılötesi
LED	Işık Yayan Diyot
OSL	Optik Uyartımlı Lüminesans
PL	Fotolüminesans
BL	Biyolüminesans
EL	Elektrolüminesans
RL	Radyolüminesans
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüp
S	Frekans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TL	Termolüminesans
TLD	Termolüminesans Dozimetre
TSL	Termal Uyartımlı Lüminesans
UV	Morötesi
XRD	X Işını Kırınımı
A	Foto uyarımlı alıcı (Aktivatör)
D	Foto uyarımlı verici (Donör)
REE	Nadir toprak elementleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Flüoresans emisyonu gösterebilen enerji band diyagramı: (1) rezonans flüoresans, (2) flüoresans Stoke kaymasını, (3) anti Stoke kaymasını ve (4) flüoresans olayı	7
Şekil 2.2. Fosforesans emisyonu enerji band diyagramı. (1) uyarılma geçişi (2) fosforesans olayı ve (3) fosforesans olayıdır.....	8
Şekil 3.1. Panalitik Empyrean Difraktometresinin İç Görünümü.....	21
Şekil 3.2. X-ışını ölçümlerinin yapıldığı sistem	22
Şekil 3.3. Harshaw 3500 termoluminesans dozimetre okuyucu sistem.....	23
Şekil 3.4. UVP marka 3u838 modeli UV radyasyon kaynağı	23
Şekil 4.1. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforlarının X-ışını kırınım desenleri.	24
Şekil 4.2. Vesta programı ile çizilmiş monoklinik yapı grafiği	25
Şekil 4.3. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Dy fosforunun uyarılma spektrumu	26
Şekil 4.4. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Dy fosforuna ait emisyon spektrumu	27
Şekil 4.5. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Tb fosforuna ait uyarılma spektrumu.....	28
Şekil 4.6. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Tb fosforuna ait emisyon spektrumu	29
Şekil 4.7. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Nd fosforun uyarılma spektrumu	30
Şekil 4.8. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Nd fosforun emisyon spektrumu.....	30
Şekil 4.9. Dy, Nd, Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 254 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyon yapılarak elde edilen TL ışıma eğrileri	32
Şekil 4.10. Dy, Nd, Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 302 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyon yapılarak elde edilen TL ışıma eğrileri	32
Şekil 4.11. Dy, Nd, Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 365 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL ışıma eğrileri	33
Şekil 4.12. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 1 dakika beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL parılda eğrileri.....	34
Şekil 4.13. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları 10 dakika X radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL parılda eğrileri.....	35
Şekil 4.14. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 254 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	37
Şekil 4.15. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 302 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	37
Şekil 4.16. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 365 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	38
Şekil 4.17. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 254 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	39
Şekil 4.18. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 302 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	40
Şekil 4.19. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 365 nm dalga boyu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	41
Şekil 4.20. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 254 nm dalga boyu UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	41

Şekil 4.21. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 302 nm dalga boylu UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	42
Şekil 4.22. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri	43
Şekil 4.23. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Dy fosforunun 1 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasıyla elde edilen TL parıldama eğrisi.....	44
Şekil 4.24. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Tb fosforunun 1 dk beta radyasyonuna maruz bırakılmasıyla elde edilen TL parıldama eğrisi.....	45
Şekil 4.25. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Nd fosforunun 1 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL parıldama eğrisi	45
Şekil 4.26. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm UV ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrileri.....	48
Şekil 4.27. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Dy örneğinin sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm dalga boylu UV radyasyona maruz bırakılmasından sonra integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.	49
Şekil 4.28 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Dy örneğine sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika 302 nm UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrileri.....	49
Şekil 4.29. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Dy örneğinin sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika süreyle 302 nm dalga boylu UV ışınımına maruz bırakılmasından sonra integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.....	50
Şekil 4.30. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X-ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi.....	51
Şekil 4.31. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Dy örneğinin sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X-ışını radyasyonuna maruz kaldıktan sonra integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi	51
Şekil 4.32 Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık UV ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrileri.....	54
Şekil 4.33. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Tb örneği sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika 254 nm UV doza maruz bırakıp integrasyon alanı inceleyerek elde eden doz cevap eğrisi	54
Şekil 4.34 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Tb örneğine sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 302 nm dalga boylu UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrileri	55
Şekil 4.35. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Tb örneği sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika 302 nm UV doza maruz bırakıp integrasyon alanı inceleyerek elde eden doz cevap eğrisi.	55
Şekil 4.36. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X-ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi	56
Şekil 4.37. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Tb örneği sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X radyasyonuna maruz bırakıp integrasyon alanı inceleyerek elde eden doz cevap eğrisi	56
Şekil 4.38 Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika UV ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrileri.	59
Şekil 4.39. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Nd fosforunun sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm dalga boylu UV doza maruz bırakılıp integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi	59
Şekil 4.40 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Nd örneğine sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 302 nm dalga boylu UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrileri	60
Şekil 4.41. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Nd fosforunun sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 302 nm dalga boylu UV doza maruz bırakılıp integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.	61
Şekil 4.42. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika	

X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.	61
Şekil 4.43. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Nd}$ örneği sırasıyla 1, 5 ve 10 dakikalık X radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi	62
Şekil 4.44. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.	63
Şekil 4.45. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Tb}$ örneğine 10 dakika X-ışını dozu verilerek elde edilen ışıma eğrisi	65
Şekil 4.46. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Tb}$ örneğine 10 dakika 254 nm UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrisi.....	65
Şekil 4.47. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Tb}$ örneğine 10 dakika 302 nm UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrisi.....	66
Şekil 4.48. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.....	67
Şekil 4.49. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 10 dakika 254 nm UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrisi	68
Şekil 4.50. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Nd}$ örneğine 10 dakika 302 nm UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrisi.....	68

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.....	64
Tablo 4.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.....	66
Tablo 4.3. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.....	69



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişmeme, deneysel çalışmalarımda gerek numune sağlayan gerekse fikirleriyle beni yönlendiren bütün zorlu aşamalarda her yönden yardımcı olan, tecrübeleri ile ışık tutan ve gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam Sayın **Doç. Dr. Arzu EGE**'ye yürekten teşekkür ederim. Bilgi ve tecrübesi ile lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aşamalarında her yönden yardımcı olan, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın **Doç. Dr. Mehmet AYVACIKLI**' ya yürekten teşekkür ederim. Kendilerini tanımaktan büyük onur duyduğum, laboratuvar çalışmalarında ve tez yazma sırasında her türlü desteği veren sevgili hocalarım Sayın **Doç. Dr. Ümit Hüseyin KAYNAR**' a, **Doç. Dr. Sermin ÇAM KAYNAR**' a ve **Arş. Gör. Dr. Sibel UYSALSATILMIŞ**'a yürekten teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim sırasında maddi ve manevi destek veren tüm arkadaşlarım' a yürekten teşekkür ederim. Son olarak da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek her zaman yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Md Nasir UDDIN
Manisa, 2019

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Nadir Toprak Elementi Katkılı Lityum İttriyum Borat Fosforlarının Sentezi Ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Md Nasir UDDIN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Arzu EGE

Nadir toprak iyonu katkılı lityum itriyum borat fosforları geleneksel katıhal sentez yöntemiyle 560 °C de 5 saat, 660 °C 5 saat ve 750 °C de 2 saat bekletilerek sentezlenmiştir. %1 mol disprosyum, neodim ve terbiyum katkılı olarak sentezlenmiş fosforların termolüminesans (TL) ışıma eğrileri Harshaw 3500 TLD okuyucu kullanılarak kaydedilmiştir. Fosforların TL özellikleri X ışını, UV ve beta ışınlamasının ardından araştırılmıştır. Disprosyum katkılı lityum itriyum borat fosforun ışıma eğrisinde beta ışınlamasının ardından 190 ve 260 °C de, X ışınından sonra 105 ve 190°C de, 254 nm UV ışınlamasının ardından 105 ve 220 °C pikler görülmüştür. Neodim katkılı lityum itriyum borat fosforun ise beta ışınlamasının ardından 130 ve 200 °C de, X ışınından sonra 165 ve 235°C de, 254 nm UV ışınlamasının ardından 100, 270 ve 360 °C pikler göstermiştir. Bunun yanı sıra, terbiyum katkılı lityum itriyum borat fosforun TL ışıma eğrilerinde ise beta ışınlamasının ardından 145 ve 220°C de, X ışınlamasının ardından 150 ve 230°C, UV ışınlamasının ardından 110 ve 275 °C de ışıma pikleri görülmüştür. Tb, Nd ve Dy nadir toprak iyonları katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforlara karşılık gelen belirgin elektronik geçişler PL spektrumunda izlenmiştir. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Dy fosforu $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ ($j=15/2, 13/2, 11/2$ ve $9/2$) de baskın geçişler ile fotolüminesans emisyonları göstermiştir. Terbiyum katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun fotolüminesans emisyon spektrumunda Tb^{3+} iyonun tipik $4f \rightarrow 4f$ geçişlerine karşılık gelen yoğun ve baskın $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6, 4$ ve 3) emisyon durumlarına ait emisyonlar gözlemlenmiştir. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:Nd fosforunun emisyon spektrumu Nd^{3+} iyonun $4f^6$ konfigürasyonun $^5\text{D}_0$ seviyesinden $^7\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3$ ve 4) seviyelerine geçişlerine karşılık gelen başlıca kırmızı spektral bölgede bulunan profilleri içermektedir. Yeni sentezlenen lityum itriyum borat fosforları keskin emisyon spektrumlarına sahip olmaları nedeniyle nadir toprak iyonu katkısı için uygun ev sahibi olarak ele alınabilir.

Anahtar Kelimeler: Lityum İttriyum Borat, Termolüminesans, Fotolüminesans, Nadir Toprak Elementleri

2019, 75 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Synthesis and Luminescence Characterization of Rare Earth Ion Doped Lithium Yttrium Borate Phosphors

Md Nasir UDDIN

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Arzu EGE

Abstract

Rare earth ions doped lithium yttrium borate phosphors were synthesized by conventional solid-state synthesis method at 560 °C for 5 h, at 660 °C for 5 h 750 °C for 2h. Thermoluminescence (TL) glow curves of the synthesized phosphors doped with 1 mole % dysprosium (Dy), terbium (Tb) and neodymium (Nd) ions was carried out using Harshaw 3500 TLD reader. TL properties of the phosphors were examined after exposure X ray, UV, beta irradiation. The dysprosium doped lithium yttrium borate phosphor display glow curves having peaks at around 190 and 260 °C after beta irradiation, 105 and 190°C after X -ray irradiation and 105 and 220 °C after 254 nm UV irradiation. The neodymium doped lithium yttrium borate phosphor shows glow curves having peaks at around 130 and 200 °C after beta irradiation, 165 and 235°C after X -ray irradiation and 100, 270 and 360 °C after 254 nm UV irradiation. Moreover, TL glow curves terbium doped lithium yttrium borate phosphor exhibits TL glow peaks at about 145 and 220°C after beta irradiation, 150 and 230°C after X -ray irradiation and 110 and 275 °C after 254 nm UV irradiation. The prominent electronic transitions corresponding to $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ phosphors doped Tb, Nd and Dy rare earth ions were monitored in the PL spectrum. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Dy}$ phosphor displayed photoluminescence emissions with dominating transitions at $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ ($j=15/2, 13/2, 11/2$ and $9/2$). The photoluminescence emission spectrum of terbium doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: phosphors showed that the series of intense and prevailing emission-state belonging to $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6, 4$ and 3), corresponding to the typical $4f \rightarrow 4f$ transitions of Tb^{3+} . The emission spectrum of $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Nd}$ phosphor involves of profiles mainly located in the red spectral area corresponding to transition from the excited the $^5\text{D}_0$ state to $^7\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3$ and 4) levels of $4f^6$ configuration of Nd^{3+} . The synthesized new lithium yttrium borate phosphors could be taken over an appropriate host for rare-earth ion doped because of having sharp emission characteristics.

Keywords: Lithium yttrium borate, Thermoluminescence, Photoluminescence, Rare earth Elements

2019, 75

1.GİRİŞ

Bu tez projesinde farklı nadir toprak iyonu katkılı lityum itriyum borat fosfor malzemelerinin sentezleme işlemi yapılmıştır. Fosfor malzemelerini sentezlemek için sentezleme aşamasında gerekli olan fiziksel ve kimyasal koşulları sağlamak amacıyla literatürdeki çalışmalar incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda sentezleme işlemi için en uygun olan sentezin katı hal sentez yöntemi olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle ilk olarak daha önce literatürde incelenmiş olan disprosyum (Dy) katkılı lityum itriyum borat ($\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$) fosforları katı hal yöntemi ile sentezlendikten sonra terbiyum (Tb) ve neodim (Nd) nadir toprak iyonu katkılı lityum itriyum borat ($\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Tb}$, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Nd}$) fosfor malzemelerinin sentezlenmesi yapılmıştır. Sentezlenen bu fosfor malzemelerinin optik karakterizasyonları üzerine çalışmalar sunulmuştur.

İlk olarak giriş bölümünde lüminesansın tarihçesi hakkındaki bilgiler yazılmış ve hemen ardından da daha önce çalışılmış olan lityum borat fosforları hakkında literatür özeti yapılmıştır.

İkinci bölümde lüminesans, flüoresans ve fosforesans, lüminesans çeşitleri, termolüminesansın tarihçesi, koşulları, kinetik parametreleri, kusurlar ve tuzaklar ile ilgili ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

Üçüncü bölümde ise bu çalışmada kullanılan lityum itriyum borat fosforlarının sentezleme yöntemi, X-ışını kırınımı (XRD) analizi, termolüminesans dozimetre okuyucu sistemi ile ilgili bilgiler verilmektedir.

Dördüncü bölümde disprosyum (Dy), terbiyum (Tb) ve neodim (Nd) katkılı lityum itriyum borat ($\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$) fosforlarının X-ışını kırınımı analizi, fotolüminesans ve termolüminesans ölçüm sonuçlarından elde edilen veriler incelenmiştir. Ayrıca, sentezlenen bu fosforların ultraviyole ışıması, beta radyasyonu, X-ışını radyasyonu ile görülen ışıma ve doz cevap eğrileri elde edilerek karşılaştırılmıştır.

Tezin son bölümünde ise tez kapsamında yapılan tüm araştırmalar ile ilgili sonuçlar incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda değerlendirme ve öneriler sunulmuştur.

1.1. Tarihçe

Tarihte ilk defa termolüminesans (TL) olayı, 1663 yılında Londra’da elmas ve feldspat gibi doğal minerallerin ısındıktan sonra karanlık odada parıldadığını ve görünür ışık gösterdiğini gözlemleyen Robert Boyle tarafından bulunmuştur. 18. yüzyılda ise topaz, ametist ve kalsit gibi minerallerdeki termolüminesans özellikleri ortaya çıkmıştır. Daha sonraki yıllarda termolüminesans ve fosforesans arasındaki ilişki kanıtlanmıştır.

Lüminesans kinetik parametreleri için birinci teorik modeli (1. derece kinetik), 1945'te Randall ve Wilkins tarafından önerilmiştir. Birkaç sene sonra 1948 yılında, Garlick ve Gibson ikinci derece kinetik modeli öne sürmüşlerdir. Daha sonraki yıllarda Chen, Halperin, Kitis, Brainer, McKeever gibi birçok bilim adamı lüminesans olayı hakkında teorik ve deneysel olarak birçok çalışma yapmışlardır [1].

1.2. Literatür Özeti

A. Renuka Devi ve C.K. Jayasankar 1995 yılında $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{MCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (M = Mg, Ca, Sr ve Ba) reaksiyonu ile sentezlenen lityum borat camları ile yaptıkları çalışmada Nd^{+3} iyonlarının optik özelliklerinin, lityum borat (LBO) camlardaki bileşiklere bağlılığı incelenmiştir. Bu borat camlarda belirlenen Nd^{+3} ($4f^3$)'ün enerji seviyesi değerleri, literatürdeki farklı sistemler için uygun olan 20 serbest iyon parametresi içeren bir Hamiltonian parametre modeli ile analiz edilmiştir. Judd-Ofelt şiddet parametreleri, Nd^{+3} iyonlarının floresan seviyelerini bulup çeşitli radyasyon parametrelerini tahmin etmek için kullanılmıştır. Spektroskopik özelliklerin camın yapısına bağlılığı benzer sonuçlarla karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre lityum borat camları oksit, florüri kalkojenit ve sülfat camlarından belirgin şekilde farklıdır [2].

Jean Sablayrolles ve arkadaşları 2005 yılında iterbiyum katkılı lityum itriyum ortoborat bileşiğinin lüminesans ve kalıcı özelliklerini araştırmışlar ve Yb^{+3} katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ tek kristalini elde etmek için Czochralski metodunu kullanmışlardır. Bu

elde edilen malzemenin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarını kaydetmişlerdir. Daha sonra elde ettikleri tüm parametreler ile kristalin kısa darbeli lazer uygulamaları için iyi bir ev sahibi malzeme olduğunu ortaya çıkarmışlardır [3].

2007 yılında Brenier ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada iterbiyum (Yb) katkılı lityum itriyum ortoborat ($\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$) kristalini ve bu kristalinin spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Bu fosfor malzemesini oluşturmak için Czochralski metodu kullanılmıştır. Daha sonra, oda sıcaklığında absorpsiyon ve emisyon spektrumları elde edilmiştir. Uzun bozunma süresi, yaklaşık olarak 1042 nm civarında geniş bant emisyonunun olmasının bu malzemeyi lazer uygulamaları için umut verici hale getirdiğini öne sürmüşlerdir [4].

A. Peter ve arkadaşları 2012 yılında lityum-itriyum ortoborat ($\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$) fazının sentezi ve kristalizasyonu ile ilgili çalışma yapmışlardır. Yaptıkları bu çalışma ile lityum-itriyum ortoborata tekli kristallerini hem Bridgman hem de Czochralski yöntemleri ile elde etmişlerdir. Eriyik katılaştırma prosesinin karmaşık yapısının, kristalizasyon işlemi verimini ve oluşturulan kristallerin bileşimini etkilediğini belirtmişlerdir. Yüksek süper soğutmanın, erime ayrışmasını ve termodinamik olarak $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ kararsız fazların oluşumunu desteklediği görülmüştür. [5].

Feng Zhang ve arkadaşları 2012 yılında vakum ultraviyole ve görünür ışık (VUV-VIS) aralığında Tb^{+3} katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun lüminesans özelliklerini araştırmışlardır. Lityum itriyum ortoborata elektronik yapısı, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak teorik olarak incelenmiş olup vakum ultraviyole (VUV) ve ultraviyole (UV) ışığı ile uyarılabilen bir dizi $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{+3}$ fosforun fotolüminesans özellikleri rapor edilmiştir. Bununla birlikte lityum itriyum ortoborata dolaylı bir bant aralığı malzemesi olduğu, değerlik bandının tepe noktasının O 2p orbitali tarafından baskın olduğu ve iletkenlik bandının tabanının Y 4d orbitaline katkıda bulunduğu sonucuna varılmıştır. Uyarı spektrumu için, soğurma bandı ile ilişkili ev sahibi, Tb^{+3} ün f-f ve f-d geçişleri ve $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{+3}$ deki $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{+3}$ ün yük transferi geçişi belirlenmiştir. Hem 377 nm hem de 147 nm ışık uyarımı altında, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{+3}$ fosforları, Tb^{+3} ün $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ geçişine bağlı olarak yeşil renk gösterdiği görülmüştür [6].

Hong-Gang Liu ve Wen-Chen Zheng'in 2015 yılında yaptıkları $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ kristalinden izole edilmiş üç değerlikli iterbiyum iyonları çiftleri için optik spektrumların ve elektron paramanyetik rezonans (EPR) parametrelerinin teorik olarak incelenmesi adlı çalışma ile $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (LYB) kristalinden izole edilmiş bir Yb^{+3} iyonu için optik spektrumları ve EPR parametrelerini süperpozisyon modeline dayanarak incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar ile daha önceden yapılan deneysel sonuçların bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Kristallerdeki Yb^{+3} iyonları arasındaki enerji geçişinin karmaşık olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu durumun daha önceki çalışmalarda fark edilmediğini belirtmişlerdir. Bu nedenle üç değerlikli iterbiyum iyonları çiftleri için deneysel olarak EPR spektrumları ile doğrulanması gerektiği öne sürmüşlerdir [7].

Ullah Fawad ve arkadaşları 2016 yılında beyaz ışık veren $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}^{+3}$ fosforunun fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada, lityum itriyum borat (LYBO) fosforu çeşitli konsantrasyonlardaki üç değerlikli disprosyum iyonları ile katkılanmıştır. Bu fosforları üretmek için ham maddeler sinterlenmiştir. Sentezlenen fosforların faz oluşumunu, tanecik büyüklüğünü ve genel morfolojisini belirlemek için X-ışını kırınımı analizi ve taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Optimize edilmiş LYBO fosforunun, yani en yüksek X-ışını ve ultraviyole (UV) kaynaklı fotolüminesans yoğunluklarını sergileyen fosforunun %4 mol Dy^{+3} konsantrasyonuna sahip olduğu bulunmuştur. LYBO fosforunun fotolüminesans analizi, yakın-UV ışığı (300-400 nm) ile uyarılabileceğini göstermiştir. Fotolüminesans bantları, görünür spektrumun mavi (480 nm) ve sarı (577 nm) bölgelerinde bulunmuştur. Optimize edilmiş $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}^{+3}$ 'ün X ışını kaynaklı ışıldamasının ışık veriminin, ticari olarak temin edilebilen X ışını görüntüleme materyalinden ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{+3}$) % 66 daha fazla olduğu bulunmuştur. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}^{3+}$ fosforunun kromatiklik koordinatları, $x = 0.34$ ve $y = 0.32$ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}^{3+}$ fosforunun X-ışını görüntüleme materyali olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [8].

2016 yılında Ullah Fawad ve arkadaşları terbiyum ve disprosyum katkılı lityum lutesyum itriyum borat ($\text{Li}_6\text{LuY}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) fosforlarının emisyon analizini incelemişlerdir. Bu çalışmada, Tb^{+3} ve Dy^{+3} katkılı ($\text{Li}_6\text{LuY}(\text{BO}_3)_3$) fosforların sentezi ve lüminesans özellikleri araştırılmıştır. Bu fosforların sentezi için iyi bilinen katı hal

reaksiyon yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen bu fosforların emisyon şiddetlerinin, %1 mol Tb^{+3} ve %3 mol Dy^{+3} ile katkılandırıldıklarında en yüksek değerlere ulaştığını belirtmişlerdir. Daha yüksek konsantrasyonlarda konsantrasyon sönümlemeyen olayı düşüşler gözlenmektedir. Sentezlenen fosforların kristal yapısı ve morfolojisi, X-ışını kırınımı analizi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile doğrulanmıştır. Sentezlenen fosforlar için X-ışını ve UV-VIS kaynaklı ışıltama, bozunma süresi ve CIE renkliliği incelenmiştir. X ışını kaynaklı ışık veriminin $Li_6LuY(BO_3)_3:Tb^{+3}$ için %82 ve $Li_6LuY(BO_3)_3$ için %59 olduğu hesaplanmıştır. $Li_6LuY(BO_3)_3:Tb^{+3}$ fosforunun, $5Dj \rightarrow 7Fj$ geçişlerine karşılık gelen beş ana emisyon bandı olduğu görülmüştür [9].

Anxiang Guan ve arkadaşları 2016 yılında seryum ve terbiyum katkılı lityum itriyum ortoborat ($Li_6Y(BO_3)_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$) fosforlarını katı hal sentezi yöntemi ile sentezleyip fotoluminesans spektrumlarını ve bozunma ömrü eğrilerini incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışma ile LYB: Ce^{3+}, Tb^{3+} fosforların ultraviyole ışık yayan diyotlarda maviden yeşile doğru ışık yayınlayan fosfor olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [10].

2. LÜMINESANS

Bir malzeme herhangi bir şekilde radyasyona maruz kaldığında, gelen enerjinin bir kısmı soğurulur ve kendi dalga boyundan daha büyük dalga boylu bir ışık olarak geri yayımlanır, bu olay lüminesans (ışırma) olarak adlandırılmaktadır. Yayınlanan ışığın dalga boyu gelen ışığın dalga boyundan daha uzundur (Stoke Kanunu). Bununla birlikte yayınlanan ışığın dalga boyu gelen radyasyona değil, ırırma yapan maddenin özelliklerine bağlıdır.

Doğada bulunan üç binden fazla mineralin yaklaşık %75'inde lüminesans olayı geręekleşmektedir. Bazı malzemeler UV ışığında veya X ışığına maruz kaldığı zaman ırırma göstermektedir. Birçok kristal veya cam malzeme lüminesans merkezi bulundurur. Bunların etrafında bulunan 4f elektron geğişı dış kabuk tarafından korunmaktadır.

ırırma gösterebilen bazı moleküller kompleks yapı şeklinde de olabilir. Bu moleküllerin enerji düzeylerini anlamak için uygun olan bir örneklerden biri $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ deki uranil iyonudur. Lüminesans olayı geręekleştirebilen uranyum iyon grubu su molekülleri ile bir birleşik oluşturduğunda hidrasyondan dolayı farklı özelliklere sahip olur. UV uyarımı altında yeşil-sarı alanda $0=U=0$ titreşiminin 3 temel modu 3 bant üretir.

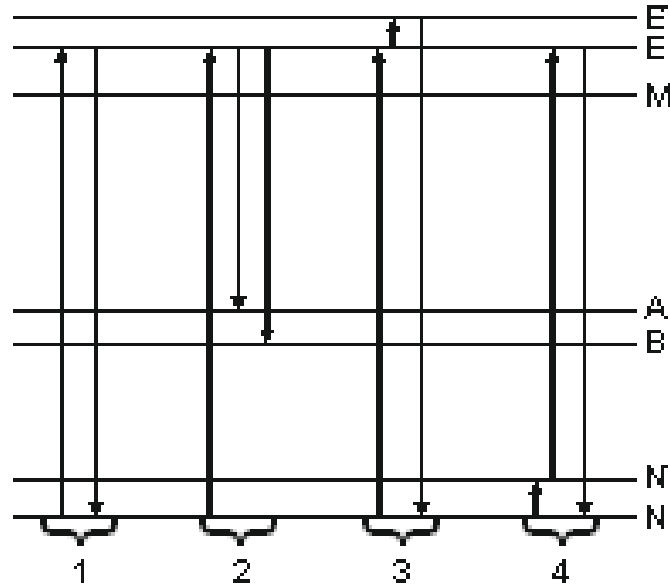
Bazı durumlarda lüminesans merkezlerinde iyonik boşluklar oluşmaktadır. Bu duruma en iyi örneklerden biri alkali halojenürlerin içindeki negatif iyon boşluğunun herhangi bir elektron ile tuzaklanmasıdır. Bu merkez F merkezi olarak adlandırılır. F merkezinin elektron ve hidrojen atomunun yörüngelerinden farklı enerji seviyelerine sahiptir. Örgü iyonunun elektronları birbirleriyle az sıkı bağlanmaktadır ve enerji seviyeleri esas örgüdeki bant aralığında yer almaktadır. Bu durum görünür bölgedeki soğurma bantlarını veren lüminesans olayına karşılık gelir. Lüminesans özellik gösteren organik maddelerin molekülleri oldukça karmaşık yapıya sahip olmakla birlikte, lüminesans özellik gösteren inorganik maddelerin molekülleri örgü kusurları sebebiyle daha da karmaşık yapıya sahiptir.

Doğal veya yapay birçok madde lüminesans özellik gösterebilmektedir. Farklı uyarım türlerine göre geręekleşen ırırma işlemleri de lüminesans olarak adlandırılır. Örneğin, ateşböcekleri, birçok bakteri, mantarlar ile tek hücreli hayvanlar ve kabuklu hayvanlar kendiliğinden ırıldayan canlılar olarak bilinmektedir ve bu olaya biyolüminesans adı verilir. Aurora olarak adlandırılan kutup ışıklarının oluşumu

lümİnesans olayı ile ilgilidir. Güneş fırtınalarının uzaya yaymış olduğu yüklü parçacıkların dünyanın manyetik alanı ile etkileşmesi sonucu atmosferdeki azot ve oksijenin yüksek enerjili kozmik tanecikler ile uyarılması sonucunda oluşan göz alıcı ışıklardır.

2.1. Flüoresans ve Fosforesans

Lümİnesans yayımlanma ömürlerine göre (τ_c) flüoresans ve fosforesans olarak İkiye ayrılır. Işımanın gerçekleşmesi uyarılmanın ardından 10^{-8} s den daha kısa sürede meydana geliyorsa flüoresans, daha uzun sürede meydana geliyorsa fosforesanstır. Herhangi bir atom veya molekül uyarıldığında üst enerji seviyelerine geçebilir ve daha sonra temel haldeki enerji seviyesine geri dönüş yapabilirler. Bu geçiş sırasında yayılan ışık flüoresans olarak adlandırılır. Fakat temel haldeki enerji seviyesi (N) ve uyarılmış enerji seviyesi (E) arasında farklı enerji seviyeleri bulunabilir. Frekansta herhangi bir değışiklik olmadan absorblanan enerjini yeniden ışık olarak yayımlanmasına rezonans flüoresansı adı verilir. Bu durum Şekil 2.1’de gösterilmektedir.

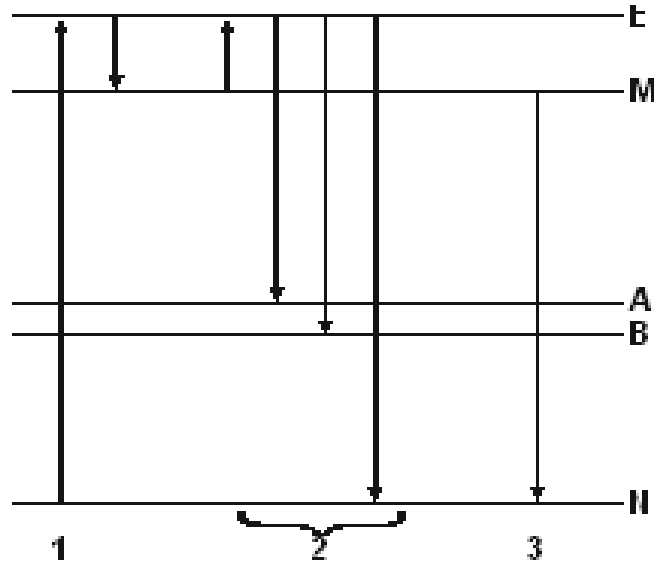


Şekil 2.1. Flüoresans emisyonu gösterebilen enerji band diyagramı: (1) rezonans flüoresans, (2) flüoresans Stoke kayması, (3) ve (4) anti Stoke kayması flüoresans olayı.

Temel halden uyarılmış hallere olan geçişler absorbsiyon ya da soğurma olayını, aşağıya olan geçişler ise emisyon olayını göstermektedir. Uyarılmış enerji

seviyesi (E) ile farklı enerji seviyeleri (A,B...) arasında, yayımlanan fotonun enerjisi uyarılmış fotonun enerjisinden daha az bir enerjiye sahiptir. Bu enerji farkı olayı “Stoke kayması” olarak adlandırılmaktadır. Yayımlanan fotonun emisyon enerjisinin, uyarım fotonunun enerjisinden daha düşük olması en yaygın durum olmakla birlikte bazı istisnalar da vardır. N ve E seviyeleri üzerindeki N^1 ve E^1 enerji seviyelerinin bulunması flüoresans ışığı enerjisinin uyarım kaynağının enerjisinden daha büyük olmasını sağlar. Temel hal seviyesindeki N termik enerjiyle N^1 ye kadar yükselmeden önce yayımlanan flüoresans (E^1 ’den N^1 ’ye geçiş) uyarım kaynağının (N^1 ’den E^1 ’ye geçiş) enerjisinden daha yüksek enerjiye sahiptir. Bu durumda uyarma enerjisinin soğurulmasının arkasından E^1 seviyesine kadar çıkardığında, ele geçen emisyonu (E^1 ’den N ye geçiş) uyarım kaynağının enerjisinden (E^1 ’den N^1 ye geçiş) daha büyük enerjiye sahiptir [11].

Şekil 2.2’de enerji seviyeleri ile ilgili farklı geçişler gösterilmektedir. Uyarılma işleminden sonra elektronlar yarı kararlı enerji seviyesine geçip lüminesans sinyali veriyorsa bu olaya fosforesans denir.



Şekil 2.2. Fosforesans emisyonu enerji band diyagramı. (1) uyarılma geçişi (2) fosforesans olayı ve (3) fosforesans olayıdır.

Sistemin uyarılmasının ardından taban düzeyindeki elektronun yarı kararlı düzeye gelerek lüminesans emisyonu vermesi fosforesans olarak adlandırılır. Yarı kararlı enerji seviyesi olan M düzeyinde bulunan elektronların daha düşük enerji seviyelerine geçiş yasaktır. Temel hal enerji seviyesinden M enerji seviyesine

absorpsiyon geçişi de yasaktır. Fakat farklı bir şekilde geçişi yapılabilir, bu geçişi dolaylı geçişi olarak adlandırılmaktadır. şekil 2.2’de gösterildiği gibi malzeme uyarma sonrasında E enerji seviyesine gelen elektron M enerji seviyesine ulaşabilmektedir.

şekil 2.2’de N ile gösterilen temel enerji seviyesi, A ve B ile gösterilen farklı enerji seviyeleri, M ise yarı kararlı enerji seviyesidir. şekildeki 1 numaralı geçişi uyarılma geçişi iken 2 numaralı geçişi sıcaklığa duyarlı olan fosforesans olayıdır. Burada, E ve M arasındaki bölgede gerçekleşen yukarıya ve aşağıya olan geçişler termal enerjiyi ya da titreşim enerjisini, 3 ise uzun süreli fosforesans olayını göstermektedir.

E enerji seviyesi M enerji seviyesi arasındaki enerji aralığı küçük ise ve etrafındaki sistem termal olarak dengedeysse E enerji seviyesine geri dönmek amacıyla termal enerji kullanılabilmektedir. Bu geçişi daha önce açıklanan flüoresans olayı ile aynı şekilde ortaya çıkabilir. Bu nedenle fosforesans olayındaki spektrum, flüoresans emisyonu geçişini de kapsamaktadır. M enerji seviyesinden E enerji seviyesine termal olarak uyarılma işlemi M enerji seviyesindeki popölasyon sayısını hızlı bir şekilde azaltmaya başlamaktadır. Eğer bozunma sırasında sıcaklıkta çok küçük bir değişiklik olursa yayılma şiddeti de değişebilir. Bu nedenle flüoresans olayının tersine fosforesans olayı sıcaklığa duyarlıdır. Fosforesans emisyonun ömür süresi 10^{-8} saniyeden daha fazla veya sonsuza kadar olabilir fakat flüoresans emisyonunun ömür süresi 10^{-8} saniyeden az olarak gerekleşmektedir. Isıtmaya bağlı olarak ömür sürelerine bakarak fosforesans ve flüoresans olayı ayırt edilebilir.

Fosforesans olayı genellikle molekül ve atom sistemleri için uygundur. Katı ve sıvı malzemeler uzun süre emisyon gösterirse lüminesans olayı gözlenebilir. Bu örneklerde uyarılma enerjisi ortamdaki boşlukta ayrılmış olan soğurulma bölgesinden emisyon bölgesine geçişi yapabilir. Bu enerji geçişi iki kısma ayrılabilir: bunlardan birincisi elektron-boşluk geçişi ve ikincisi ise eksitonik geçiştir. Burada boşluk olarak adlandırılan, elektron geçişi olurken arkada bıraktığı boşluk alanıdır. Eksiton ise bağımsız olarak hareket eden elektron ve boşluk ile oluşan çifttir. Bunlar örgü içerisinde hareket halindedir. Eksitonların geçişi daha düşük sıcaklıkta olduğundan halojenlerin UV soğurma spektrumu soğurma çizgilerini ortaya çıkarmaktadır. Hareket halinde olan eksiton örgü içerisinde herhangi bir kusurla temas eder etmez

uyarılmış hale geçerken enerjisi kendinden sonra gelen eksitona geçer. Eğer kusur yapısı ışınlı geçişi kolaylaştırırsa ışık emisyonu görülebilir. Bunların içerisinde en fazla bilinen örneklerden birisi Talyum (Tl)'un ile katkılanılan alkali halojen NaI'dir.

Absorbsiyon bölgesinden başka bir enerji aktarımı türü emisyon bölgesinin iyonizasyonunu içermektedir. Atom ya da molekül kümelerinden elektron koparılması işlemi iyonizasyon olarak adlandırılmaktadır. İyonizasyon sırasında geride bir tane boşluk kalmaktadır. Örnek olarak NaCl kristalinden bir Cl^- elektronu ayrılması ile NaCl örgüsünden elektron koparılması olayı gerçekleşir ve bu durum iyonizasyon olarak adlandırılır. Değerlik bandındaki Cl^- bir tane boşluk ya da hol olarak tanımlanır. Eksiton geçişinden farklı olarak, elektronlar ve boşluklar birbirlerine bağlıdır. Bu durumda elektron ya da boşluk birbirlerinden ayrı hareket etmeden önce iyonizasyon bölgesinden ayrılmak zorundadırlar. Herhangi bir atom ya da iyondan gelen serbest bir elektronun ya da serbest bir boşluğun örgü içerisinde olduğu anlamına gelmektedir. Katıların band boşluklarından daha fazla enerjili bir radyasyon fotonu iyonizasyona sebep olabilir. İyonlaşma sırasında bazı elektronlar ve boşluklar serbest kalırlar ve materyalin örgüsündeki bazı kusurlarca yakalanırlar. Örneğin, herhangi bir elektron bir değerlikli bir örgü içinde bulunan veya negatif iyon boşluğunda yakalanan iki değerlikli katyonik katılar tarafından yakalanır. Boşlukların veya elektronların yakalandığı alana tuzak denilmektedir. Bu tuzakların iletkenlik bandıa olan uzaklığına aktivasyon enerjisi veya tuzak derinliği adı verilir. Tuzaklardan bazıları oda sıcaklığında son derece kararludur ve bu tuzaklardaki yükler yüzlerce yıl orada kalabilirler. Tuzaklanmış olan elektronlar aktivasyon enerjisi ya da uyarılma enerjisi ile karşılaşır serbest hale gelebilirler. Bu ışık veya ısı enerjisinin tuzak yükü enerjisine eşit veya daha büyük olması anlamına gelir. Bu serbest kalan yüklerin uygun bir yerde yeniden birleşmesi (rekombinasyonu) ışıltama (parlaklık) emisyonuna sebep olur. Tuzaklardaki uyarılmış herhangi bir elektronun serbest kalması amacıyla yayılan radyasyon ya da ışıma işlemi termoluminesans (TL) olarak adlandırılmaktadır. Uyarıcı olarak ısı yerine ışık fotonları kullanılırsa bu işlem optik olarak uyarılmış lüminesans (OSL) olarak adlandırılmaktadır

2.2. Uyarılma Türlerine Göre Lüminesans Çeşitleri

Uyarılma türlerine bağlı olarak lüminesans işleminin farklı çeşitleri bulunmaktadır, bunlardan birkaç tanesi aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

2.2.1. Termolüminesans (TL)

Termolüminesans kelimesi ilk olarak 'termo' ısı ve ikinci olarak da 'lüminesans' yani ışık anlamına gelen iki kelime ile ifade edilmektedir. Bu kelimeler birleştiğinde ısı yolu ile ışık yayılımı anlamına gelmektedir.

TL uyarımı için temel faktör, malzemenin iyonize radyasyona maruz kalmasıdır. Bazı maddeler UV ışığına maruz kaldıklarında da TL gösterebilirler. İyonlaştırıcı radyasyona maruz kalan örneklerde depolanan veya biriken enerji ısının etkisi ile, serbest kalır. Bu depolanmış enerjinin serbest bırakılması olayına lüminesans denilmektedir. Bu nedenle bazı araştırmacılar genişletilmiş emisyon için bir açıklama olarak radyasyonla uyarılan lüminesans anlamına gelen "radyotermolüminesans" tanımını kullanılırken diğerleri de termal olarak uyarılmış lüminesans tanımı kullanmaktadır. Bu konuda çalışan araştırmacılar en yaygın olarak termolüminesans terimini kullanmaktadır.

Termolüminesans (TL), yarıiletken ya da yalıtkan malzemelerin iyonize radyasyon ile ışınlamalar süresince soğurduğu enerjiyi ısıtıldığı zaman ışık olarak yayınlanması olarak tanımlanır. TL işleminde sıcaklığın fonksiyonu olarak numuneden çıkan ışık şiddetinin grafiği "TL parıldama (ışılma) eğrisi" olarak adlandırılır. Her bir malzemeye ait ışıma eğrilerinin yapısı malzemeye özgü ve farklıdır. TL ışıma eğrilerinin ölçümü ve analizi, malzemelerinin TL mekanizmasını tanımlamak için kullanılan parametrelerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Bu parametrelere örnek olarak E aktivasyon enerjisi veya tuzak derinliği, s frekans faktörü, b kinetik derecesi ve tuzak merkezindeki konsantrasyon sayılabilir.

Termolüminesans (TL) olayı tarihte ilk defa 1663 yılında Robert Boyle tarafından elmas ve feldspat gibi doğal mineraller üzerinde gözlemlenmiştir. Topaz, ametist ve kalsit gibi minerallerdeki TL özellikleri 18. yüzyılda belirlenmiştir. 18. yüzyılın sonlarında ise TL ve fosforesans arasındaki ilişki kanıtlanmıştır.

Lüminesans işlemi için birinci teorik model (1. derece kinetik), 1945'te Randall ve Wilkins tarafından tanımlanmıştır. 1948 yılında, Garlick ve Gibson ikinci dereceden kinetiği tanımlamışlardır. Daha sonraki yıllarda Chen, Halperin, Kitis Brainer, McKeever gibi birçok bilim adamları teorik ve deneysel olarak birçok çalışma yapmışlardır.

Termolüminesans dozimetrelerinin çevresel ve tıbbi doz ölçümlerinin yaygın olarak kullanımı ile bu konudaki çalışmalar daha yoğun hale gelmiştir. Yeni dozimetrik malzemelerin üretimi ile bu malzemelerin karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Bu dozimetrik malzemelerin karakterizasyonu, elektronların tuzaktan kaçma olasılığına bağlı frekans faktörü (s), tuzakların enerji seviyesi (E) ve kinetik mertbe (b) gibi parametrelerinin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. TL olayı bir fosforesanstır. Son yıllarda radyasyon doz ölçümü ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca jeolojik ve arkeolojik tarihlendirme işlemlerinde termolüminesans tekniği kullanılarak bilgi edinilebilir.

2.2.2. Optiksel Uyarımlı Lüminesans (OSL)

TL ve OSL kavramları ikiz kardeşler gibi birbirine benzemektedirler. Bu iki teknik arasındaki en önemli fark uyarıcı kaynaklardır. Herhangi bir tuzaktan elektronun serbest bırakılması için uyartım kaynağı olarak ısı kullanıldığında yayınlanan ışımaya TL olarak adlandırılır, eğer ısıtma işlemi yerine foton kullanırsa ortaya çıkan ışımaya OSL olarak adlandırılır.

2.2.3. Fotolüminesans (PL)

Yüksek enerjili ışık fotonları ile malzemenin yasak band aralığı enerjisinden daha büyük enerji ile uyarılmasının ardından gözlenen ışık emisyonuna fotolüminesans denir. Burada yayımlanan ışığın enerjisi yasak band aralığının enerjisine eşittir. Fotolüminesans olayına en uygun örnek evde veya genel aydınlatmada kullanılan flüoresan lambalardır. Civa buharı deşarj lambasından elde edilen 253,7 nm UV radyasyonu, cam tüpün iç kısmındaki fosfor içerisindeki safsızlıklardan (genelde antimon gibi) birisi tarafından soğurulur.

2.2.4. Katodolüminesans (CL)

Katot tarafından üretilen elektron bombardımanı ile uyartım sonucu oluşan lüminesansdır. Katot ışın tüplerinin ve televizyonların emisyonları böyle bir ışımaya türüdür. Bu tip katot ışın tüplerinin içerisinde kalsiyum sülfür ve çinko gibi fosforlar uygulanmaktadır.

2.2.5. Radyolüminesans (RL)

Hızlandırıcılardan, kozmik ışınlardan, radyoaktif maddelerden gelen yüksek enerjili parçacıkların etkisi ile meydana gelen lüminesans çeşididir. X ışınlarından oluşan lüminesans X ışınları flüoresansı XRF olarak ve değişik şekilde X ışınları ile üretilen optiksel lüminesans XEOL olarak adlandırılır. Bu ikisi de X ışınları ile uyarılmaktadır ama birinci emisyon ışık fotonları biçiminde olup diğeri X ışın fotonu şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu iki teknik de elemental safsızlık eser analizi için oldukça kullanışlıdır. Katodolüminesans olayı ve radyolüminesans olayındaki ışık emisyonlarının mekanizması aynıdır, her iki durumda da elektronlar ilk olarak katot ışınları tarafından veya nükleer parçacıkların ilk etkileşiminden sonra üretilmekte olan ikincil elektronlar tarafından kaynaklanır ve bunlar bulk ya da hacimsel malzemelerdeki lüminesansın uyarılmasına sebep olur. Nükleer parçacıklar ve X ışınları altında güçlü ışıltıya gösterebilen inorganik mineral türleri UV ışığı altında parlaklık göstermezler.

2.2.6. Elektrolüminesans (EL)

Maddeye elektrik alanının uygulanması ile meydana gelen lüminesans çeşididir. Elektrolüminesans mekanizması oldukça karmaşıktır. Radyolüminesansın ve katodolüminesansın aksine, elektrik alanının elektronları uyarması ile valans bandındaki elektronlar serbest kalmaktadır. Elektrik alanı uygulandığında, kristallerin sınırları ya da başka kristal kusurları arasında dikey bir gerilim gradyanı oluşur. Gerekli olan ivmeyi elde ederek bu bölgeye ulaşan elektronlar, atomları iyonize etmek için yeterli enerjiye sahiptir. En yaygın uygulamalardan biri ince fosfor tabakaları üzerine uygulanmasıdır. Elektrolüminesansın başka bir şekli enjeksiyon lüminesansıdır. Burada elektronlar, dışarıdaki kaynak tarafından yarı iletken bir p-n eklemine enjekte edilir. Elektronların birleşme noktası boyunca p bölgesine akacağı bir DC voltajı uygulandığında bu bölgede elektron-boşluk yeniden birleşmesi ile lüminesans üretilmektedir. Işık yayan diyotlar (LED) ve görüntüleme makineleri gibi

birçok bilimsel cihaz bu prensibe dayanmaktadır. LED'ler, civa buhar bazlı flüoresan lambaların yerine genel amaçlı ışık kaynakları olarak kullanılmaktadır.

2.2.7. Kemilüminesans

Kimyasal reaksiyonlar ile de lüminesans üretilebilmektedir. Beyaz fosforun atmosferik oksidasyonu en iyi bilinen örnektir. Gündelik hayatta en sık yanma reaksiyonları sonucunda gözlenir. Kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan enerji reaksiyondaki her bir molekülde hatta ara ürünlerde enerji seviyelerinin değişimine neden olur. Bu molekül ve ara ürünlerin yapısına bağlı olarak belirli dalgalı boylarında foton yayımlanır. Bütün kimyasal reaksiyonlarda kemilüminesans genel bir olay değildir, bu yüzden ekzotermik reaksiyonlarda enerji, birden fazla elektron volt (eV) enerjiye gerekli olan elektronik uyarılıma sebep olması için yetersizdir. Lyolüminesans, moleküllerden bazıları X ışınları ile maruz bırakılmadan önce çözünmesine sebep olan bir tür kimyasal ışıltıdır. Bunun için en iyi örnek, suda hızla çözülürken X-ışınlarına maruz kaldığında ışık yayan NaCl kristalidir. NaCl örgüsü içinde tutulan elektronlar çözünme esnasında serbest bırakıldığında X-ışınından dolayı lüminesans yaydıkları düşünülmektedir.

2.2.8. Biyolüminesans

Canlı organizma hücrelerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sırasında açığa çıkan kimyasal enerjinin ışık enerjisine dönüştürülmesidir. Mantarlar, bakterilerden bazıları, kandil böcekleri, ateşböcekleri, bazı deniz canlıları, deniz ve karada yaşayan parıltı veren canlılar en iyi örneklerdir. Kimyasal reaksiyonlar enzimatik oksidasyonlardır. Örnek olarak, ateş böceğinde luciferaz enziminin oksidasyonu lüminesansa neden olur.

2.2.9. Tribolüminesans

Mekanik deformasyonlar, sürtünme, çizilme, vurma veya öğütme gibi nedenlerle oluşan lüminesans türüdür.. Bilim adamlarından bazıları mekanik parlaklık olarak da adlandırılmaktadır. Bütün piezoelektrik kristalleri sürtünme radyasyonu yayımlar. Tribolüminesanstaki ışık spektrumu birçok malzemenin fotolüminesansına benzerdir. Bu uyarıma çatlak ve çatlakların elektriklenmesi sebebinden kaynaklanır. Çevredeki gazdaki deşarj, sıkıştırılmış kristalin içindeki ışığa destekte bulunur.

2.2.10. Piezolüminesans

Basınç kullanılarak oluşan lüminesans türüdür.

2.2.11. Sonolüminesans

Ses dalgaları kullanılarak oluşan lüminesans türüdür.

2.2.12. Kandolüminesans

Gaz alevi kullanılarak oluşan lüminesans türüdür.

2.3. Termolüminesansın Tarihçesi

Termolüminesans olayı Robert Boyle tarafından 1663 yılında ilk kez Londra’da gözlemlendi. Boyle, karanlık odada ısınan elmasın parıldadığını ve görünür ışık verdiğini gördü. Ardından Elshotz tarafından 1677’de ve birkaç sene sonra Oldenburg tarafından florit kristalinde bu olay kaydedildi. Zaman içerisinde çeşitli benzer çalışmalar yürütülmüştür. Kuvars mineralindeki termolüminesans deneyleri ilk kez 1738’de Du Fay tarafından gerçekleştirilmiştir. İlk olarak "radyotermolüminesans" deneyi, Pearsall tarafından 1830 yılında ultraviyole ışın flaşlarında florit kristallerinin yakalanmasıyla gerçekleştirildi. Yine aynı kişi tarafından, kristalin uygun bir ısıtma işlemi ile yeniden ışıldadığı gözlemlendi.

Radyoaktivitenin keşfinden sonra 1885 yılında H. Becquerel, radyum yapısı altında fluroit kristalinde termolüminesans ve tavlama olayını incelemiştir. Daha sonra 1895 yılında Wiedeman tarafından doğal radyoaktivitenin minerallerin termolüminesans özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu süreç daha sonra TL olayının jeolojik araştırmalarda kullanılmasına izin vermiştir. TL florinin doğal florit içerisindeki jeolojik incelemeleri ilk önce Gisser ve Steinmetz tarafından yapılmıştır. Steinmetz ve Gisser, TL spektrumu yardımıyla florit minerallerini sınıflandırmaya çalışmışlardır. Aynı tarihte diğer araştırmacılar tarafından kaya tuzlarında gözlemlenen TL olayının çeşitli yayınları yapılmıştır. Örneğin; 1927 yılında ‘Frish’ tarafından katot ışınlarına maruz kalan NaCl kristalinde ışımaya gözlemlenmiştir [12]. Daha sonra, çeşitli TL fosfor kuvars Goldshmidt tarafından ve kalsiyum kristalindeki TL olayı Headen tarafından görülmeye ve gözlenmeye başlamıştır. Fotoçoğaltıcı dedektörlerin bulunuşuna kadar, termolüminesans sadece mineralleri tanımlamak için

kullanılmıştır. Daha sonra, Daniels tarafından maruz kalınan nükleer radyasyon miktarını ölçmek için kullanıldı.

1953' te Farrington Daniels ve arkadaşları ilk olarak, termolüminesans ile yaş tayini olasılığını incelemiştir. Hemen hemen 7 sene sonra 1960 yılında sonuçlar umut vericiydi ve Kennedy ve Knopf termolüminesans yöntemi ile yaş belirleme yöntemini uygulamaya devam etti.

TL tarihlendirme metodunu kullanarak 1966 yılında 'Fleming' tarafından kuvars kaba tanecik yöntemi (90 μm ve üzeri) ve 1967 yılında 'Zimmerman' tarafından ince tanecik yöntemi (4-11 μm) geliştirildi. 1968'de Fleming tarafından seramik örnekler kuvars katkılı tanecikler eklenerek termolüminesans araştırmalarına ışık tutmuştur.

1968 yılında Aitken ve arkadaşları ile birlikte ilk kez jeolojik temelli malzemelere termolüminesans yöntemini uygulamıştır. 1970 yılında Aitken ve arkadaşları termolüminesans ile tarihlendirme tekniğinin teknik problemlerinin çözümünü bularak çanak çömleklerin tarihlendirilmesini gerçekleştirdiler.

Yirminci yüzyılın ilk otuz yılında, özel olarak radyasyon altında bulunan minerallerin renklendirilmesiyle ilgili çok çeşitli yayınlar yapılmıştır, bunların büyük bir kısmı iyonlaştırıcı radyasyon altında uyarılma olayıyla ilgilidir. 1950 yıllardan sonra, kuvarsın elektrik ve optiksel özellikleri araştırılmaya başlandı ve birçok araştırmacı günümüzde kuvars minerallerinin termolüminesans özelliklerini araştırmaktadır [13].

2.3.1. Termolüminesans Uyarımı için önemli Koşullar

Bir maddenin termolüminesans gösterebilmesi için gerekli şart, uygun kusur merkezlerinin var olmasıdır. Bu kusurların gerçek doğasını öğrenmek çok kolay olmamakla birlikte dozimetri, jeolojik ve arkeolojik tarihleme gibi TL tekniklerinin uygulanması için gereklidir.

Termolüminesans işlemi iki adımda açıklanabilir: (1) İyonlaştırıcı radyasyona maruz kalma ile uyarım, (2) Isıtma ile TL emisyonu. TL uyarımı için, ilgili materyalin

yapısına bazı kusurların dahil edilmesi gerekmektedir. Bu tamamen saf ve mükemmel bir malzemenin TL'yi göstermeyeceği anlamına gelir. Bu kusurlar, radyasyona maruz kaldığı zaman elektronları ve boşlukları ya da holleri yakalama kapasitesine sahip olabilmelidir. Buna ek olarak, sıkışan elektron ve boşluklar TL'yi oluşturacak uygun sıcaklıkta tutulmalıdır. Bu kusur bölgelerine TL merkezleri denir. 'Merkez' terimi bu yapıları belirtmek için kullanılır, çünkü izole edilmiş oluşumlardır ve bunlar kristal malzemedeki düzenli bir kristal malzeme parçası değildirler. İyonlaştırıcı radyasyon ile ışınlamanın sebebi, radyasyonun içeride serbest elektronlar ve boşluklar oluşturmak için numunenin atomları ile etkileşime girme amacıdır.

Işınlama esnasında elektron ve boşlukların hemen hemen çoğunluğu rekombinasyona girer ve bu süreçte bir radyolüminesans görülür. Serbest elektronlar ve boşluklar örgü içinde dağılmış ve hata merkezine yakalanmışlardır. Yakalanmış yük taşıyıcıların (elektron ve boşluklar) ısı ıyırım sırasında radyan emisyonlar yayması için, numune materyali bu tür kusur tiplerini içermelidir. Tuzaktaki şarj taşıyıcıları ısınma sonucu özgür kalırlar ve bu süreç devam ederken ışık emisyonlarına yol açan elektronik geçişler ortaya çıkar. Bunun gibi yeniden birleşme ya da rekombinasyon merkezlerine lüminesans merkezleri denir.

2.3.2. Kusurlar ve Tuzaklar

Bugünkü teknolojiye kusurlar yaygın olarak kullanılır. Safsızlıkların fosforların renklerini kontrol edebilmek için kullıldığı televizyon ekranları, kusur teknolojilerinin uygulanmasına en iyi örneklerden birisidir.

Doğadaki kristallerin hiçbirisi mükemmel durumda değildir ve yapılarında birtakım kusurlara sahiptirler. Bu kusurlar, kristalin ana düzenini değiştirmemekle birlikte, elektrik, elastikiyet ve optik gibi malzemenin fiziksel özelliklerini etkiler. Kristaldeki kusurlar üç temel farklı başlıkla incelenebilir:

- Noktasal kusurlar
- Çizgisel kusurlar
- Düzlemsel kusurlar

Termolüminesans kristal yapısındaki noktasal kusurlardan kaynaklanır. Aşağıda, bu kusurlar hakkında kısaca bazı bilgiler verilmiştir [14].

Noktasal kusurlar; Frenkel kusurları, Schottky kusurları ve safsızlık kusurları olmak üzere üç esas başlık ile incelenebilir.

Frenkel kusuru, tek bir iyon örgüden ayrılarak arkasında bir boşluk yaratması ve yakın çevresinde başka bir ara noktaya yerleşmesiyle meydana gelir. Frenkel kusurlarının ortaya çıkmasına neden olan termal titreşimlerdir. Bu yüzden teorik olarak, 0 K'deki kristalde bir kusur olmayacaktır. Bu durum ilk olarak 1926 yılında Sovyet fizikçi Yakov Frenkel tarafından keşfedildi. Bu hatanın oluşma enerjisi, boşluk oluşum enerjisi ile intersiyel hata oluşum enerjisinin toplamına eşittir. Bu kusurda aynı sayıda boşluk ve intersiyel hata vardır. Bu sebepten dolayı, kristal ve hacim kütlesi değişmez.

Schottky kusurunun isimi Walter H. Schottky'den gelir. Bu kusur, zıt iyonların örgü alanlarını bırakıp gerisinde boşluk bırakmasıyla meydana gelir. Her bir boşluk alan ayrı Schottky kusurudur. Bu kusurlar kristalin yoğunluğunda bir azalmaya neden olur.

Yabancı atomlar kristal örgüsündeki boşluklara veya ara noktalara yerleşmesiyle safsızlık kusurları ortaya çıkar. Bu kusurlardan dolayı kristalin enerjisi yükselir. Bu kusurlar, bilgisayar ve diğer elektronik aletlerde kullanılmakta olan yarı iletken devrelerin ve yarı iletkenlerin elektriksel davranışında çok önemli rol oynamaktadır. Dışarıdan gelen yabancı atom kristal örgü noktalarından birinde yer alıyorsa buna yabancı atom hatası denir.

Termolüminesans dozimetrik sistemin kurulumunda ve kullanımında yüksek doz seviyeleri önemlidir. Genellikle radyasyon hasarı olarak adlandırılan azaltılmış hassasiyet, doyma etkisi, vb., özellikler TL materyallerde istenmeyen etkilere neden olabilir. Bu nedenle, ışınlama sırasında kusurlardaki değişiklikler önem taşımaktadır.

Fotonlar, nötronlar, elektronlar, yüklü parçacıklar ya da yüksüz parçacıklar uygulanarak yapılan radyasyon bombardımanı, örgüdeki kristal atomlarının normal konumlarının değişmesine, boşluk ve intersiyel kusurlara neden olabilir. Üretilen

kusurların sayısı radyasyonun akısı ve ışınlama zamanı ile orantılıdır. Işınlamadan önce ana kristal boşluk, 2 boşluk, ara atom, iyon, intersiyel veya yerine giren safsızlıklar gibi çok çeşitli kusurlara sahiptir. Bunlar elektron ve holler için tuzak gibi davranabilirler. Işınlama sırasında, iyonizasyonla oluşan elektron ve iyonlar, kusurlar tarafından yakalanabilir veya elektronlar, tuzaklanmış holler ile yeniden birleşebilir veya tam tersi olabilir.



3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Lityum İttriyum Borat Fosforların Sentezi

Çalışma da ev sahibi malzeme olarak lityum itriyum borat ($\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$) yapısı ve katkı iyonu olarak da nadir toprak elementlerinden disprosyum (Dy), terbiyum (Tb) ve neodim (Nd) iyonları kullanılması hedeflenmiştir. Nadir toprak iyonu katkılı lityum itriyum borat fosfor malzemeleri yaygın olarak kullanılan geleneksel katıhal reaksiyonu metoduyla sentezlenmiştir. Sentez aşamasında uygun stokiometrik oranlarda ev sahibi malzeme için LiCO_3 , H_3BO_3 , Y_2O_3 ve katkı olarak da disprosyum iyonu için Dy_2O_3 , karıştırılmış ve platin kroze içinde inert ortamda kademeli olarak 560 °C 5 saat, 660 °C 5 saat ve 750 °C 2 saat fırında tutulmuştur.

X ışını kırınım (XRD) ölçümleri Philips X'Pert Pro X-ray Diffractometer sistemi ile bakırın $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) çizgisi kullanılarak ölçülmüştür. Termoluminesans (TL) ölçümlerinde, örnek 30 kV ve 15 mA'e ayarlanmış Machlett OEG-50A X-ışını tüpü ve UV kaynak olarak da 311 nm dalga boylu lamba (Philips 100W/01 SLV) kullanılarak ışınlanmıştır. Örneklerin TSL sinyalinin etkilenmemesi için, tüm bu işlemlerin karanlık ortamda yapılmasına ve örneklerin ışık görmemesine dikkat edilmiştir. Her örnek için ışınlamadan önce temizleme ölçümü alınarak örneklerdeki olası parıldama sinyali silinmiştir. Daha sonra ışınlanan örneklerin, Harshaw 3500 model TLD Okuyucu sistem ile 2 C. s^{-1} lineer ısıtma hızında 50 °C ile 500 °C arasında TSL ölçümleri alınmıştır. Her TSL ölçümünün ardından aynı koşullarda örneğin art ortam sinyali kaydedilmiştir. Bu sayede hem örnek üzerinde varsa kalıntı TSL sinyali silinmiş hem de ölçümde siyah cisim (blackbody) radyasyonundan kaynaklanan kısım elde edilmiş olur. Her bir ölçüm için örneğin parıldama eğrisinden bu art ortam sinyali çıkartılarak, net TSL parıldama eğrisi elde edilmiştir.

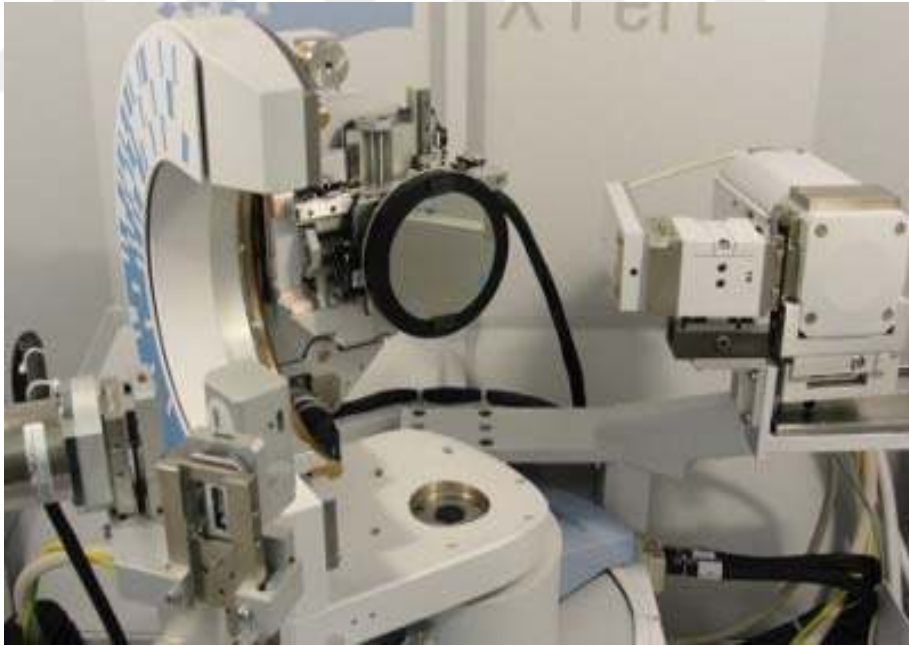
3.2. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

X-ışını kırınımı (XRD), kristal bir malzemenin atomik ve moleküler yapısını belirlemek için kullanılan bir tekniktir; X-ışını kırınımı olayında kristal üzerine uygulanan X-ışınlarının kristalin yapısından dolayı birçok spesifik yöne dağılması söz konusudur. Toz XRD, kırınım açılarını ve yoğunluklarını ölçer. Ortaya çıkan kırınım deseninin kırınım verilerini referans veri tabanı ile karşılaştırarak fazların

tanımlanması için yaygın olarak kullanılır. Tek kristalli X ışını kırınım deneyinden aşağıdaki adımlarla, yapı belirleme işlemi özetlenebilir.

- Şiddet değerlerinin doğru belirlenmesi analizin temelidir. Difraktometrenin geometrisi ve cihaza bağlı faktörleri de dikkate alınmalıdır.
- İndeks hücresi ve hkl cinsinden kırılma indeksi nokta grubu ve kristal uzay grubu belirlenmelidir.
- Olası kristal yapı, fiziksel veya kimyasal tahmin veya faz problemini çözmek için teknikler uygulanarak kristal için olası bir model yapılmalıdır.
- Şiddetin karşılaştırılması veya sentezlenen örneklerin deneysel XRD modellerinin beklenen model deseni ile karşılaştırılması gereklidir.

Bu çalışmadaki fosforların yapısal karakterizasyonunu belirlemek için X-ışını kırınım analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel ve Bilimsel Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (DEFAM) bulunan Panalitik Empyrean XRD sistemiyle yapıldı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Panalitik Empyrean Difraktometresinin İç Görünümü.

3.3. X-ışını Uyartım Analizi

Genellikle, ultraviyole veya gözle görülür emisyon uygulamaları söz konusu olduğunda, x-ışını uyartım analizi, x-ışınlarını soğuran ve verimli bir şekilde soğurulan

enerjiyi ışığa dönüştüren malzemelerin ışıldaması olarak tanımlanabilir. Oluşan lüminesans, ultraviyole veya görünür ışık tarafından oluşturulan lüminesansla kıyaslandığında bazı avantajlara sahiptir. Yüksek enerjili x-ışınlarının etkisi nedeniyle, aktivatör kendisinin ve ev sahibi örgünün tüm seviyelerine uyar. Bütün materyalde serbest enerji seviyelerinin varlığı genellikle parlaklığı arttırmada bir avantaj sağlar.

Cihaz yaklaşık 0.5 Gy.s^{-1} (30 kV ve 15 mA) bir doz oranı sağlamak üzere bir W hedefine sahip bir Machlett OEG-50A X-ışını tüpü ile uyarıldı. Numuneden yayılan ışık bir giriş boşluğuna iletildi ve sıvı azot soğutmalı bir şarj cihazıyla (CCD) birleştirildiğinde, bir Jobin Yvon spektrometresi tarafından dedekte edildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. X-ışını ölçümlerinin yapıldığı sistem.

3.4. Termolüminesans Dozimetre (TLD) Okuyucu Sistemi

TLD okuyucu sistemleri, akımın belirli bir sıcaklıktan istenen sıcaklığa kadar seçilen bir ısıtma hızı ile doğrusal olarak ısıtılan elektronik parçalardan oluşur ve bu işlemde üretilen ışık fotoelektrik tüp tarafından kaydedilir ve görüntülenir. Deneysel sistemde, örneğin yerleştirildiği sistem sadece bir örnek alabilir ve k tipi termal çift ısıtma fazını sağlıklı bir şekilde kontrol etmek için kullanılır. Sistem örnekleri, seçilen herhangi bir ısıtma hızında (oda sıcaklığından 600°C 'ye) kadar gerçekleştirilebilir. Bu işlemin bir sonucu olarak, numuneden yayılan ışık, EMI-9235QA model fotoselli tüp (PMT) ile tespit edildikten sonra bilgisayar tarafından (WinREMS) algılanır ve

kaydedilir. WinREMS, kişisel bir bilgisayarda çalışan ve Okuyucuya seri port üzerinden bağlanan, SGCD Radyasyon Ölçüm Ürünleri'nin (RMP) tescilli işletim sistemidir.

Bu çalışmada Harshaw Model 3500 Manual TLD Okuyucuyu sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Harshaw 3500 termoluminesans dozimetre okuyucu sistem.

Çalışmada UV radyasyonu ile ışınlamaların yapılması aşamasında kullanılan UVP marka 3UV38 ışık kaynağı kullanılmıştır (Şekil 3.4). Bu ışık kaynağı 254, 302 ve 365 nm olmak üzere üç farklı dalga boyunda ışık sağlamaktadır.

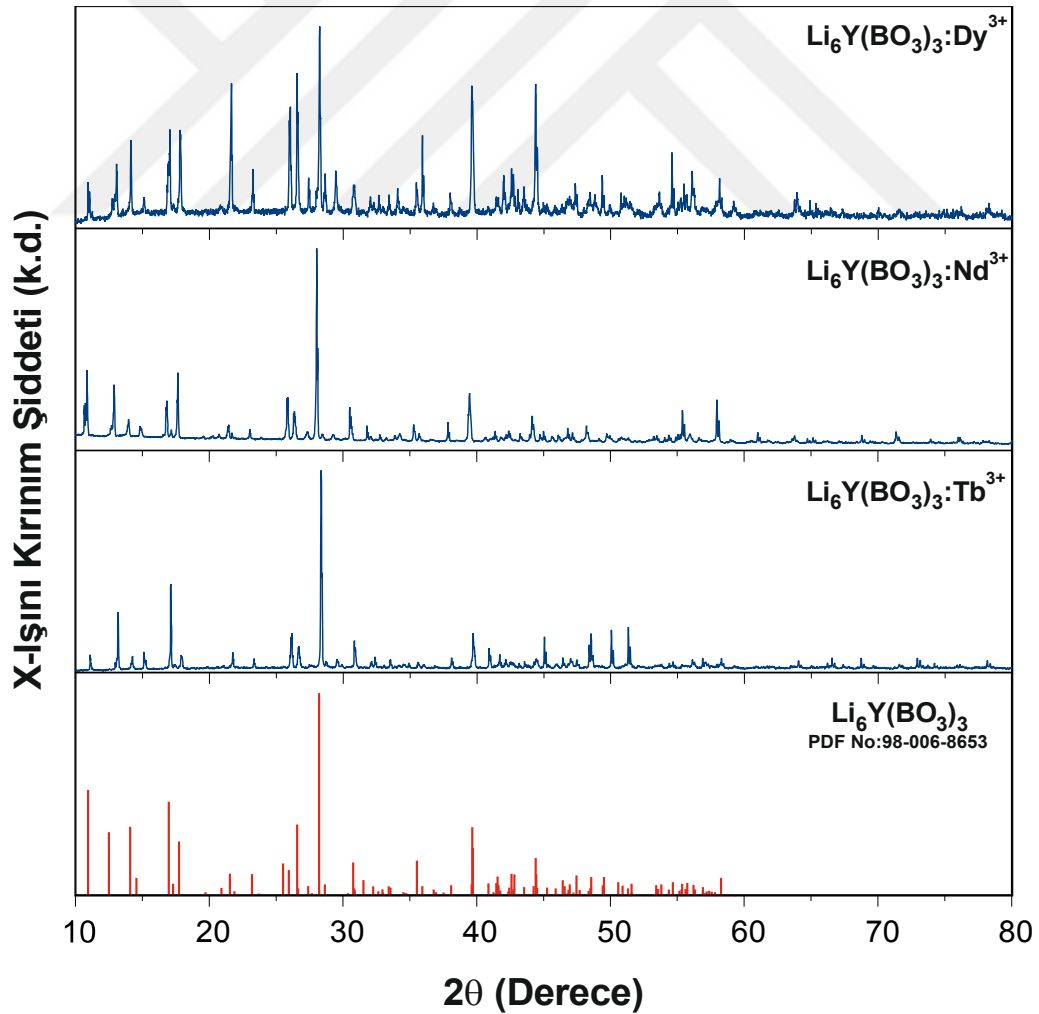


Şekil 3.4. UVP marka 3u838 modeli UV radyasyon kaynağı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

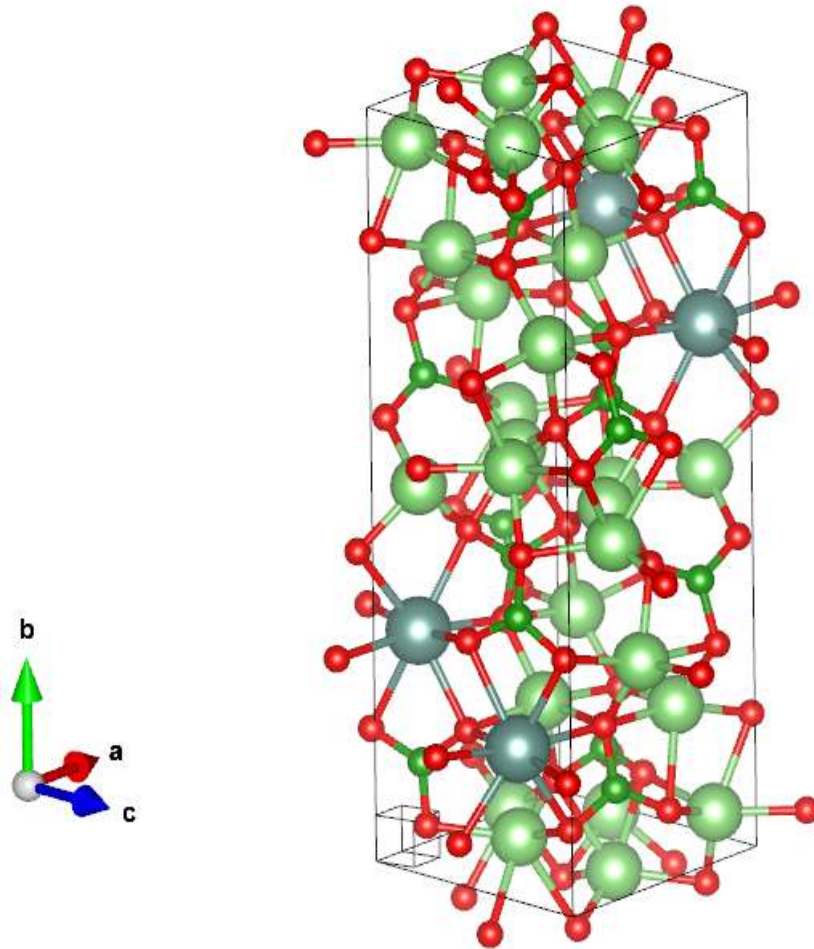
4.1. Fosforların XRD Analiz Sonuçları

Disprosyum (Dy), neodim (Nd) ve terbiyum (Tb) nadir toprak iyonu katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun kristal yapısının incelenmesi amacıyla, hazırlanan fosfor örneklerinin XRD analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) yapılmıştır (Şekil 4.1). XRD analiz sonuçları incelendiğinde sentezlenen tüm örneklerin XRD desenlerinin ve kristal yapılarının benzer olduğu görülmektedir. Nadir toprak iyonlarının benzer iyonik yarıçapa, koordinasyon yapısına ve fiziksel-kimyasal özelliklere sahip olduğu iyi bilinmektedir. Bu bilgi ışığında, %1 katkı yapılan nadir toprak iyonlarının ev sahibi $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ kristal yapısında bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.1. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforlarının X-ışını kırınım desenleri.

İtriyum nadir toprak iyonlarıyla değiştirildiğinde, kristal yapı dramatik bir şekilde değişmez. Sentezlenen fosforlar için XRD deseni, literatürde $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ kristal yapısına ait bildirilen 98-006-8653 referans koduna sahip XRD desen ile uyum içindedir. Bu sonuçlardan XRD piklerinin $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fazına uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmış yani sentez aşamasının başarılı olduğu görülmüştür. Literatürde bulunan benzer kristal yapılar ile karşılaştırıldığında, sentezlenen örneklerin kristal yapıların ait hücre parametreleri $a \approx 8,440 \text{ \AA}$, $b \approx 8,821 \text{ \AA}$, $c \approx 5,157 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93,4$ olduğu ve monoklinik yapıda olduğunu bulunmuştur. Sonuç olarak, geleneksel katıhal sentez metodunda, örneklerin maruz kaldıkları yüksek sıcaklık yardımıyla hedeflenen $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ kristal yapıya ulaşıldığı ve sentezinin başarılı olduğu görülmektedir. Monoklinik yapıdaki $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ ait birim hücre modeli Vesta programı ile çizilmiş ve Şekil 4.2’de sunulmuştur.

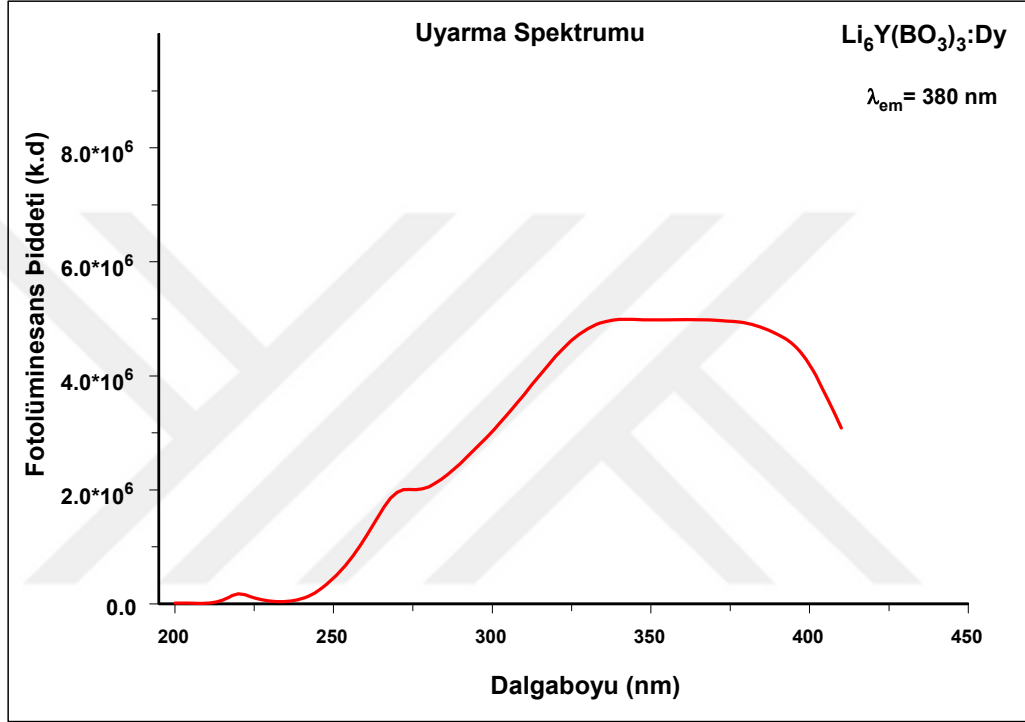


Şekil 4.2. Vesta programı ile çizilmiş monoklinik yapı grafiği.

4.2. Sentezlenen Fosforların Fotolüminesans Ölçüm Sonuçları

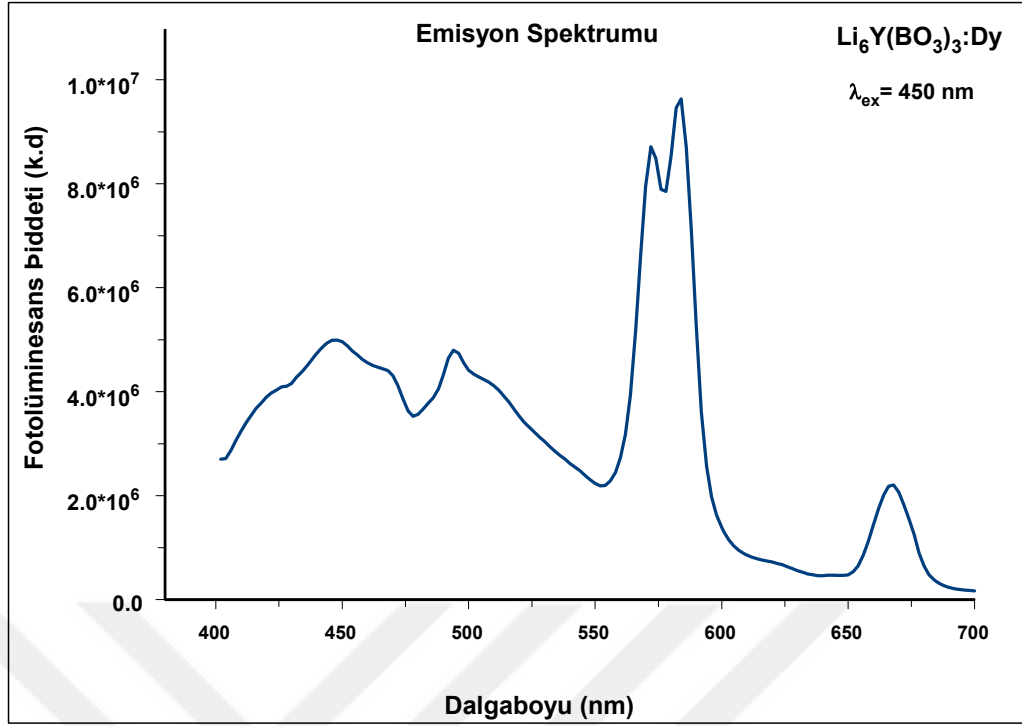
4.2.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Dy fosforuna ait fotolüminesans özelliklerini incelemek için bu yapının 380 nm emisyon dalga boyunda uyarma ve 450 nm uyarma dalga boyunda da emisyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.3-4.4).



Şekil 4.3. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}$ fosforunun uyarılma spektrumu.

Uyarılma spektrumları 200-410 nm aralığında ve emisyon spektrumları 402-734 nm aralığında kaydedildi. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}$ fosfor için uyarma ve emisyon spektrumları sırasıyla 380 nm ve 450 nm'de kaydedildi. 380 nm uyarma altında, 342 nm ve 364 nm'de merkezli iki bant gösterir, bunlar sırasıyla ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ ve ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ elektronik seviye geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.3).

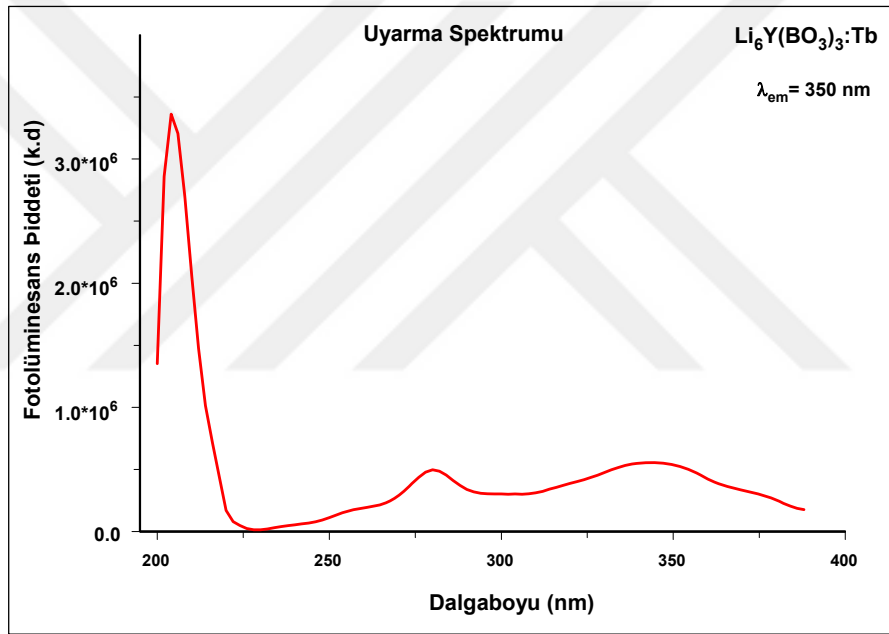


Şekil 4.4. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}$ fosforuna ait emisyon spektrumu.

$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}$ fosforun emisyon spektrumu, 450 nm uyartım dalgaboyu altında 448 nm, 494 nm, 572 nm, 584 nm ve 668 nm'de merkeze sahip beş bant göstermekte ve bu zirveler disprosyum nadir toprak iyonuna ait sırasıyla ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ve ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.4). 448 nm, 494 nm, 572 nm, 584 nm ve 668 nm'deki emisyon zirveleri; sırasıyla, görünür spektrumun mavi, cam göbeği, sarı, turuncu ve kırmızı bölgelerine karşılık gelir. ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (mavi) geçiş, orta derecede şiddete sahip izin verilen bir manyetik dipol geçişidir. ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (sarı) geçişi kristal alana aşırı duyarlıdır; bu ev sahibi ortamdan şiddetle etkilendiği anlamına gelir. Sarı emisyon zirvesi, emisyonların geri kalanından çok daha şiddetlidir [15]. Elektrikl dipol geçişinin izinli olduğu ve Dy iyonunun ters çevirme merkezi olmayan düşük bir simetri alanına sahip olması durumunda şiddeti artırılabilir. Ev sahibi malzemenin monoklinik yapısı düşük simetriye sahip olması, bu emisyon zirvesinin şiddetini arttırmıştır.

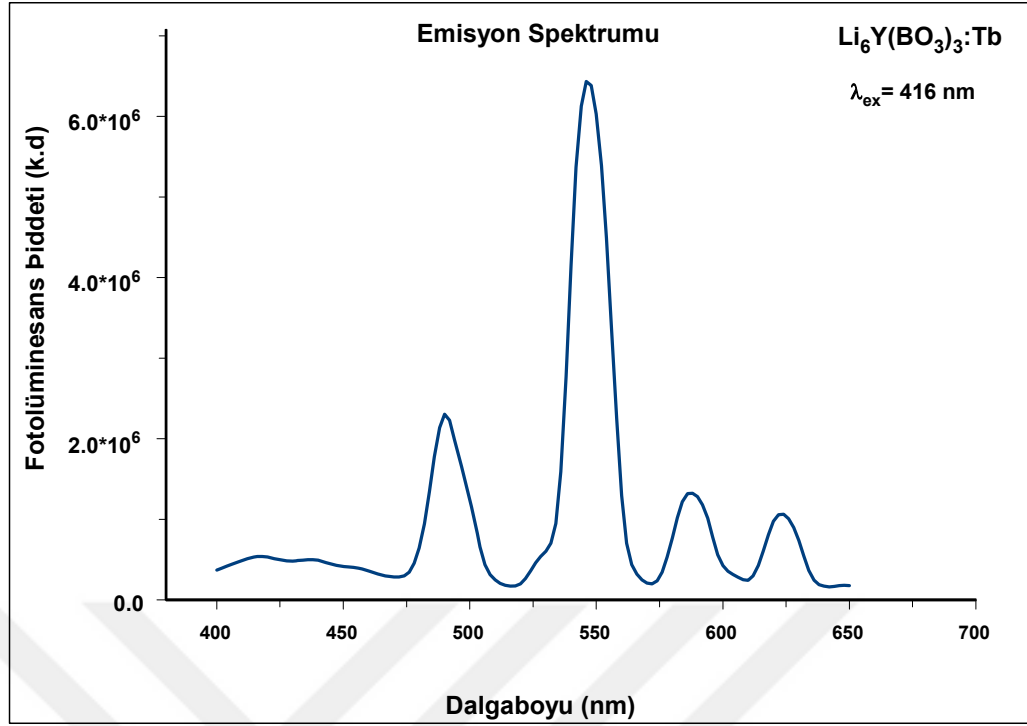
4.2.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

Hazırlanan fotoluminesans özelliklerini incelemek için $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ fosfor, uyarma ve emisyon spektrumları Şekil 4.5 ve 4.6 da verilmiştir. Uyarma spektrumları 200-388 nm aralığında ve emisyon spektrumları ise 400-650 nm aralığında kaydedildi. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ fosfor için uyarma ve emisyon spektrumları sırasıyla 350 nm ve 416 nm ışık kullanılarak kaydedildi. Uyarma bantları, 204 nm'de bir Dy^{3+} yük transfer bandından (CTB) oluşur. 350 nm uyarma altında 204 nm, 280 nm ve 342 nm'de merkezli üç bant gösterir. 280 nm'de merkezli bant $^7\text{F}_6$ temel durumundan $4\text{f}^75\text{d}^1$ uyarılmış seviyeye geçişi ile ilişkilidir. 342 nm'de merkezli emisyon bandı $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$ elektronik seviye geçişinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ fosforuna ait uyarılma spektrumu.

$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ fosforun emisyon spektrumu, 416 nm uyarım altında 490 nm, 546 nm, 588 nm ve 624 nm'de merkezli dört bant gösterir, bunlar sırasıyla $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ve $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.6) [16]. Tb iyonları, izinli geçişlerinden yüksek şiddete emisyon katkısı gelirken, ev sahibi malzemeden yasaklı f-d geçişlerine zayıf emisyon zirveleri gösterir. 490 nm, 546 nm, 588 nm ve 624 nm'deki emisyon zirveleri, sırasıyla, görünür spektrumun mavi, yeşil, sarı ve kırmızı bölgelerine karşılık gelir. Bunlardan en şiddetli olanı yeşil renkteki 546 nm'deki $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ geçişidir.

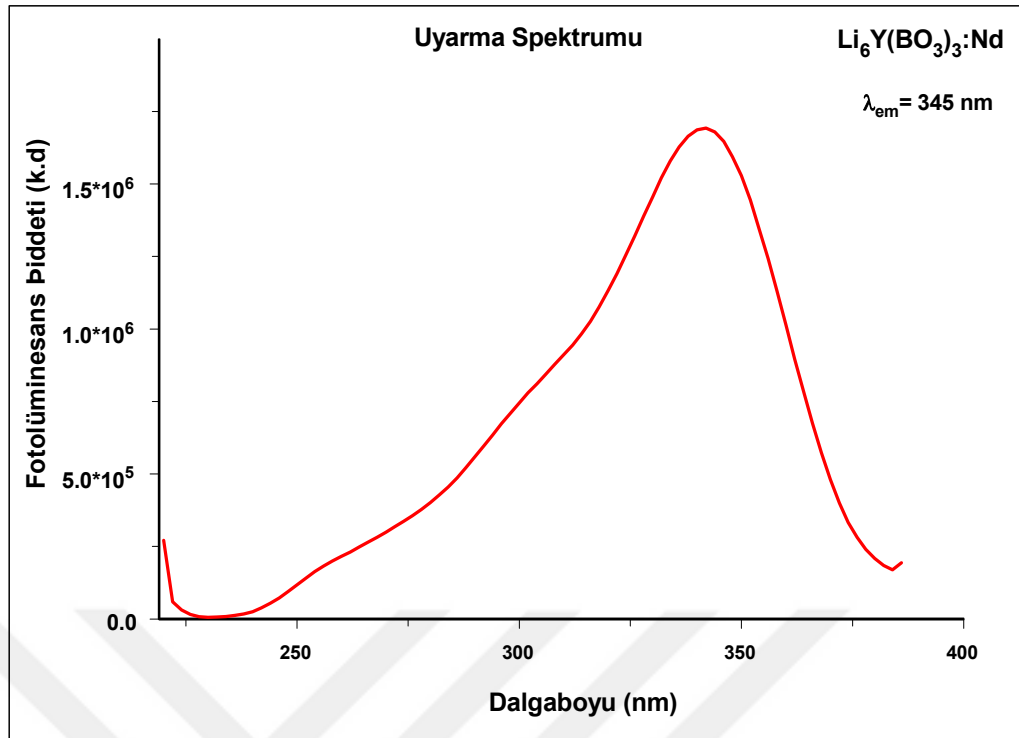


Şekil 4.6. Li₆Y(BO₃)₃:Tb fosforuna ait emisyon spektrumu.

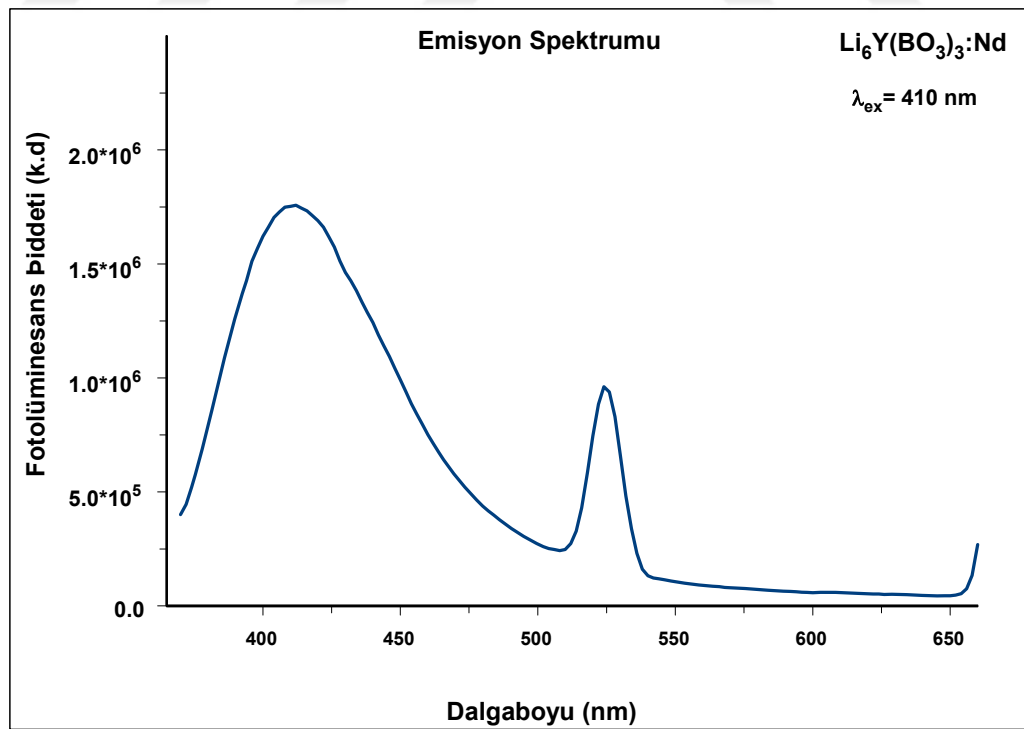
4.2.3. Nd katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforu

Hazırlanan örneklerin fotoluminesans özelliklerini incelemek için Li₆Y(BO₃)₃:Nd fosforun uyarma ve emisyon spektrumları kaydedildi ve Şekil 4.7 - 4.8'de gösterildi. Uyarma spektrumları 220-386 nm aralığında, emisyon spektrumları ise 370-660 nm aralığında kaydedildi. Li₆Y(BO₃)₃:Nd fosfor için uyarma ve emisyon spektrumları için sırasıyla 345 nm ve 410 nm'de ışık kullanıldı. Li₆Y(BO₃)₃:Tb fosforun uyarma spektrumu, 345 nm uyarım altında 342 nm'de merkezli tek bant gösterir, bu soğurma zirvesi, Nd iyonun $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2} + ^4D_{5/2}$ elektronik seviye geçişten kaynaklanmaktadır (Şekil 4.7).

Li₆Y(BO₃)₃:Tb fosforun emisyon spektrumu, 410 nm emisyon altında 412 nm ve 524 nm'de merkezli iki bant gösterir, bunlar sırasıyla Nd iyonuna ait $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ve $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 412 nm ve 524 nm'deki emisyon zirveleri, sırasıyla, görünür spektrumun mor ve yeşil bölgelerine karşılık gelirler (Şekil 4.8).



Şekil 4.7. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ fosforun uyarılma spektrumu.

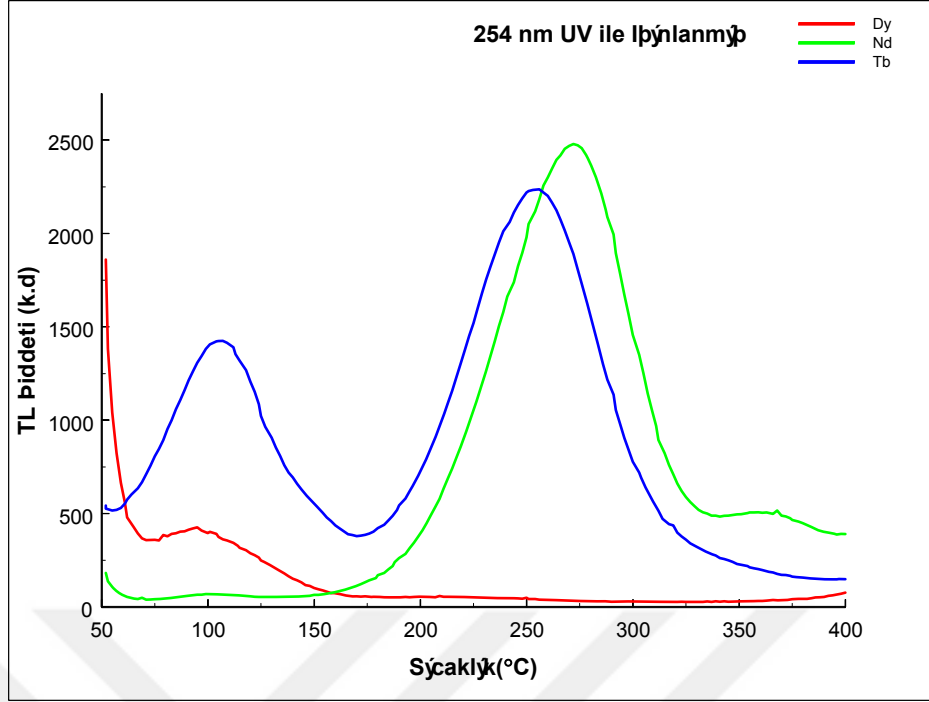


Şekil 4.8 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ fosforun emisyon spektrumu.

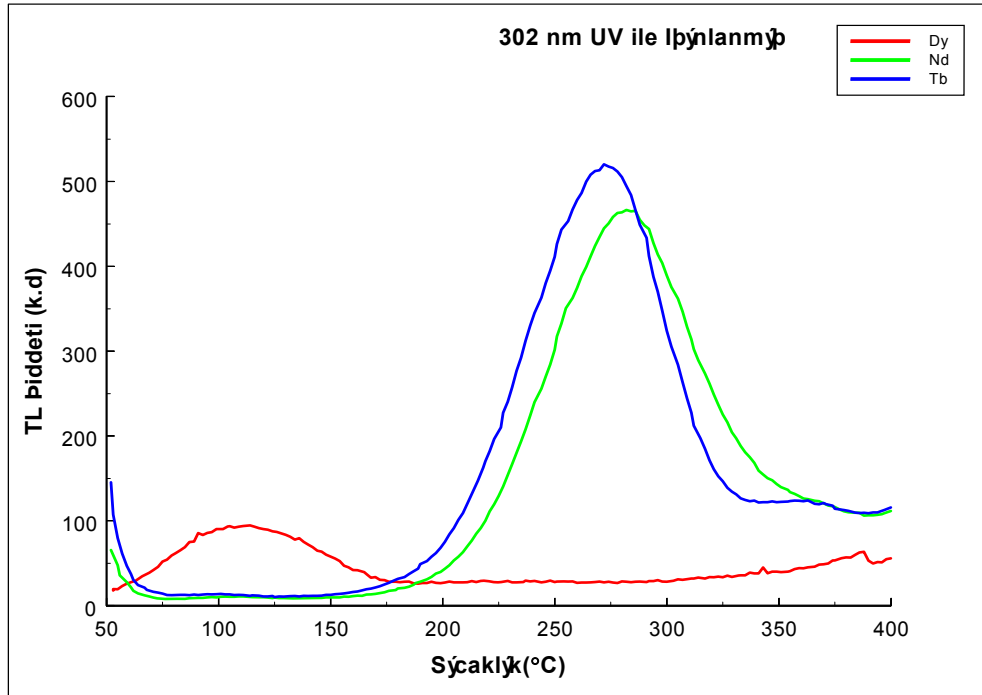
4.3. Sentezlenen Fosforların Termoluminesans Sonuçları

Termoluminesans ölçümlerinde, malzemeye verilen doza karşılık-malzemenin verdiği lüminesans cevabı incelenirken ölçülen malzemenin kütlesini de dikkate almak gerekir. Toz örnekler için, birden fazla sayıda malzemenin ya da aynı malzemenin birden çok ölçüldüğü durumlarda kütle normalizasyonu önemlidir. Özellikle tarihlendirme, personel doz ölçümü ya da çalışmamızdaki gibi katkı iyonlarının değişiminin doz cevabına etkisinin incelendiği özgün malzemelerin termoluminesans araştırmalarında kütle normalizasyon işlemi gereklidir. TL ölçümleri için hazırlanan malzemelerin ağırlıklarının eşit olmaması gibi nedenlerle aynı doz verildiği halde farklı lüminesans ölçüm değerlerini gözlemlemek mümkündür. Örneklerin kütle farkından kaynaklanabilecek TL ölçümlerinde oluşabilecek farkları ortadan kaldırmak için kütle normalizasyon işlemi uygulanmalıdır [17]. Bu konuyla ilgili olarak tez çalışmasında aynı ev sahibi malzemeye farklı katkı iyonlarının ilave edilmesiyle elde edilen üç farklı fosfor malzemesi için kütle normalizasyonu yapılarak kütleden kaynaklanabilecek ışıma sinyalinin sayısal değerindeki değişimleri ortadan kaldırılması hedeflenmiştir. Kütle normalizasyon işlemi sonucunda her bir malzeme için ayrı normalizasyon katsayısı bulunur. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 254 nm, 302 nm ve 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna 10 dakika maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyon yapılmış ve TL ölçümleri kaydedilmiştir (Şekil 4.9-4.11).

254 nm ve 302 nm dalga boyundaki UV radyasyonuna maruz bırakılan Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların TL ışıma sinyalleri şiddetli görünürken, Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun daha düşük şiddette ışıma eğrisi verdiğini söylemek mümkündür (Şekil 4.9 ve 4.10).

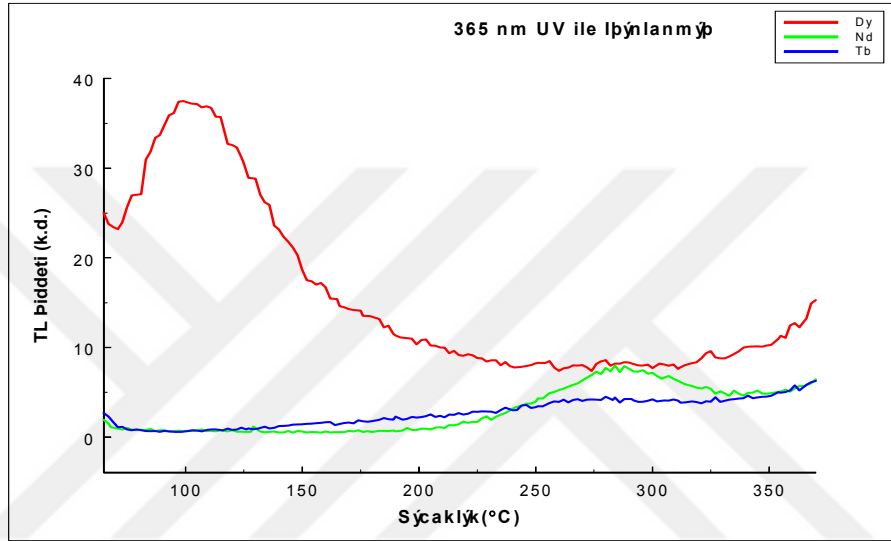


Şekil 4.9. Dy, Nd, Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 254 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyon yapılarak elde edilen TL ışıma eğrileri.

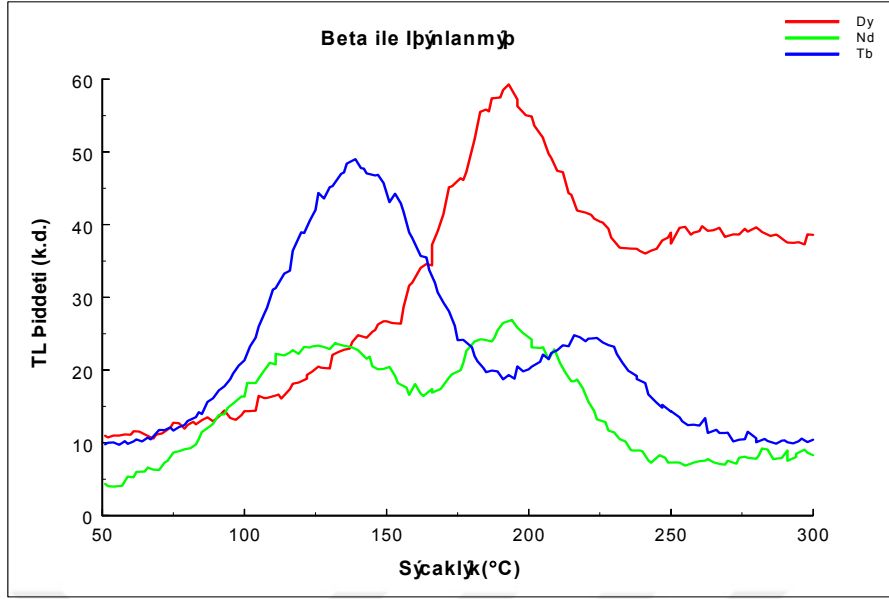


Şekil 4.10. Dy, Nd, Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 302 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL ışıma eğrileri.

365 nm dalga boylu UV radyasyonunda Tb ve Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları oldukça düşük şiddette TL ışıma eğrisi verirken, Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun TL şiddeti daha yüksektir (Şekil 4.11).

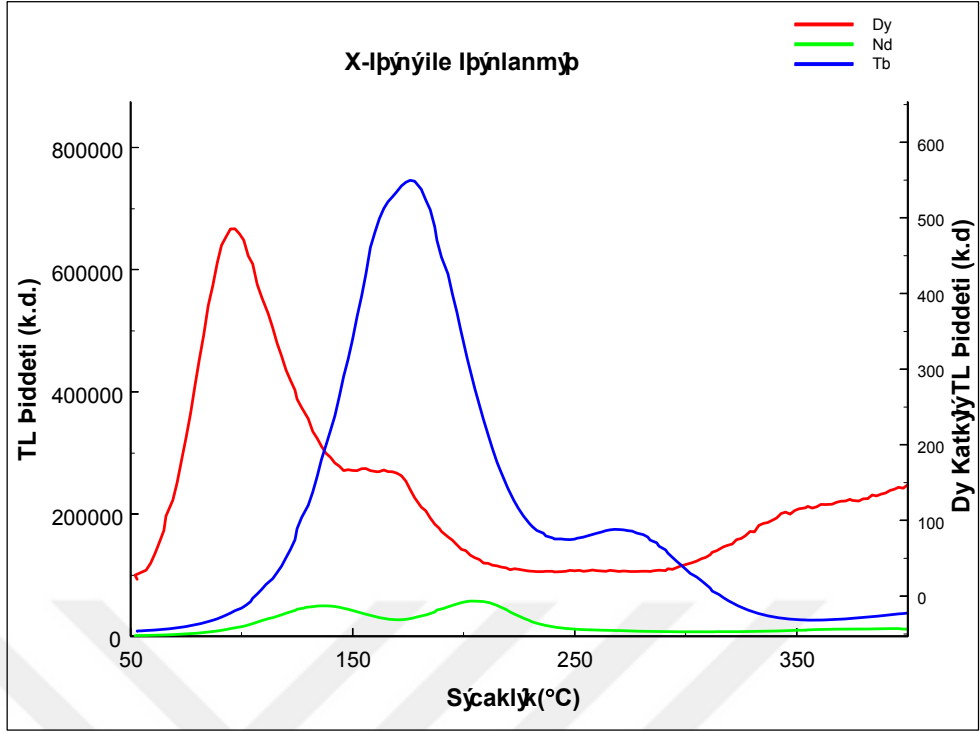


Şekil 4.11. Dy, Nd, Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.12. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 1 dakika beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL parıldama eğrileri.

Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların Beta radyasyonuna 1 dakika maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak TL ölçümleri kaydedilmiştir. Dy ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları, 1 dakika süreyle Beta radyasyonunda maruz bırakıldıktan sonra alınan TL ölçümleri daha yüksek şiddette elde edilirken, Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu az duyarlıdır. (Şekil 4.12).



Şekil 4.13. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları 10 dakika X-ışını radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL parıldama eğrileri.

Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları 10 dakika X-ışını radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL parıldama eğrileri kaydedilmiştir. X-ışını radyasyona 10 dakika maruz bıraktıktan sonra parıldama eğrileri incelendiğinde Tb katkılı daha yüksek şiddette eğri gözükürken Dy ve Nd katkılı fosforların düşük şiddette ışıma eğrileri görülmektedir (Şekil 4.13).

4.4. Sentezlenen Fosforların UV Işıması ile Görülen Işıma Eğrileri

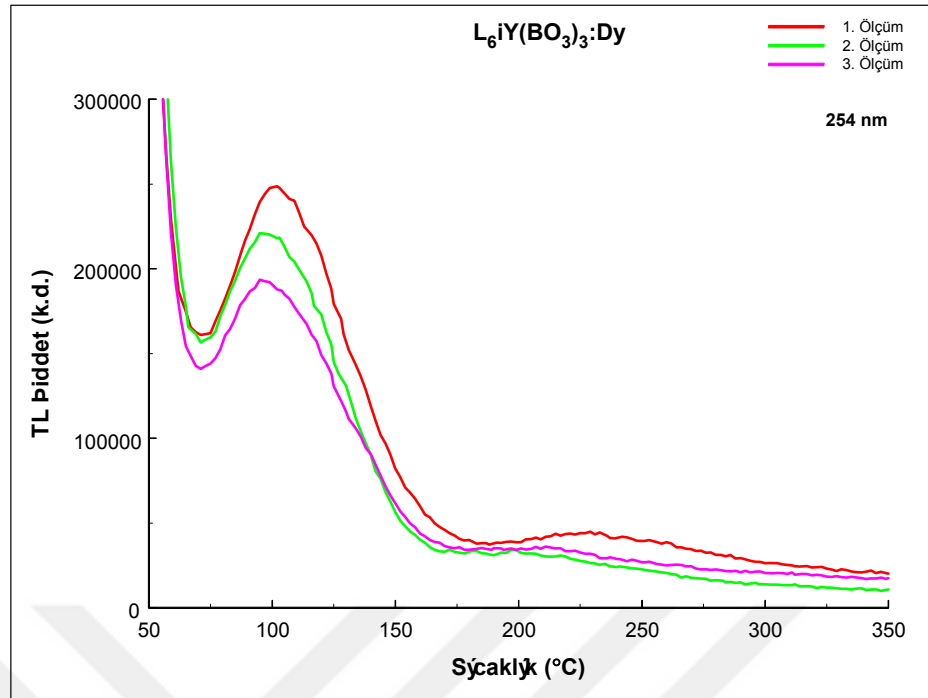
Araştırmada kullanılan malzemelerin TL ölçümleri için, 50-450°C arasında 2°C/s bir ısıtma hızı ile Harshaw 3500 TLD cihaz kullanılarak TL ışıma eğrileri pikleri kaydedilmiştir. Tüm ölçümler esnasında termal boşluğu ve atmosfer gazları ile etkileşimi önlemek azaltmak için sistemden çok yüksek saflıktaki azot gazı geçirildi. Sentezlenen bütün malzemeler 10 dakika UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra TL

ölçümleri kaydedildi. Bu çalışmada laboratuvarımızda bulunan 254, 302 ve 365 nm dalga boyundaki ışık yayan UV lamba kullanılmıştır. Sentezlenmiş olan ev sahibi, disprosyum (Dy), terbiyum (Tb) ve neodim (Nd) katkılı lityum itriyum borat $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforlarının 254, 302 ve 365 nm dalga boyunda UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra ölçülen TL ışıma eğrileri Şekil 5.11-5.22’de verilmiştir.

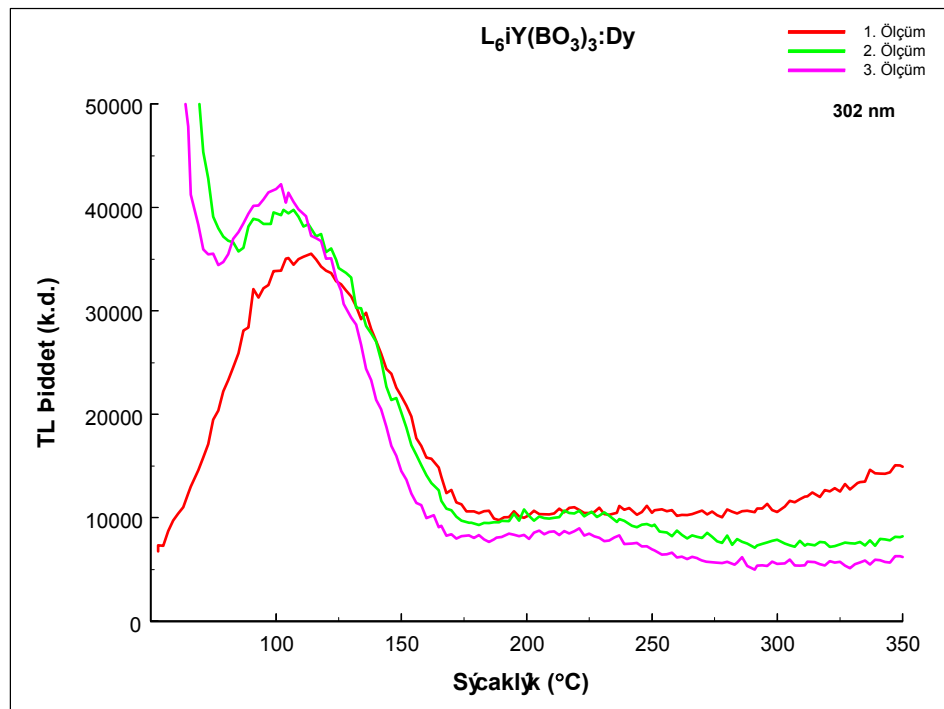
4.4.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 254 nm UV radyasyonuna maruz bırakılıp ışıma eğrilerinin elde edilmesi ve bu işlemin 3 kez tekrarlanması sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.14 verilmektedir. Bu grafiğe göre elde edilen ışıma piklerinin yaklaşık olarak aynı sıcaklıkta olduğu görülmektedir. Aynı katkılı örnek 3 defa 302 nm dalga boylu UV radyasyona maruz bırakılmasından sonra piklerin aynı sıcaklık değerlerinde elde edildiği Şekil 4.15’de gösterilmektedir.

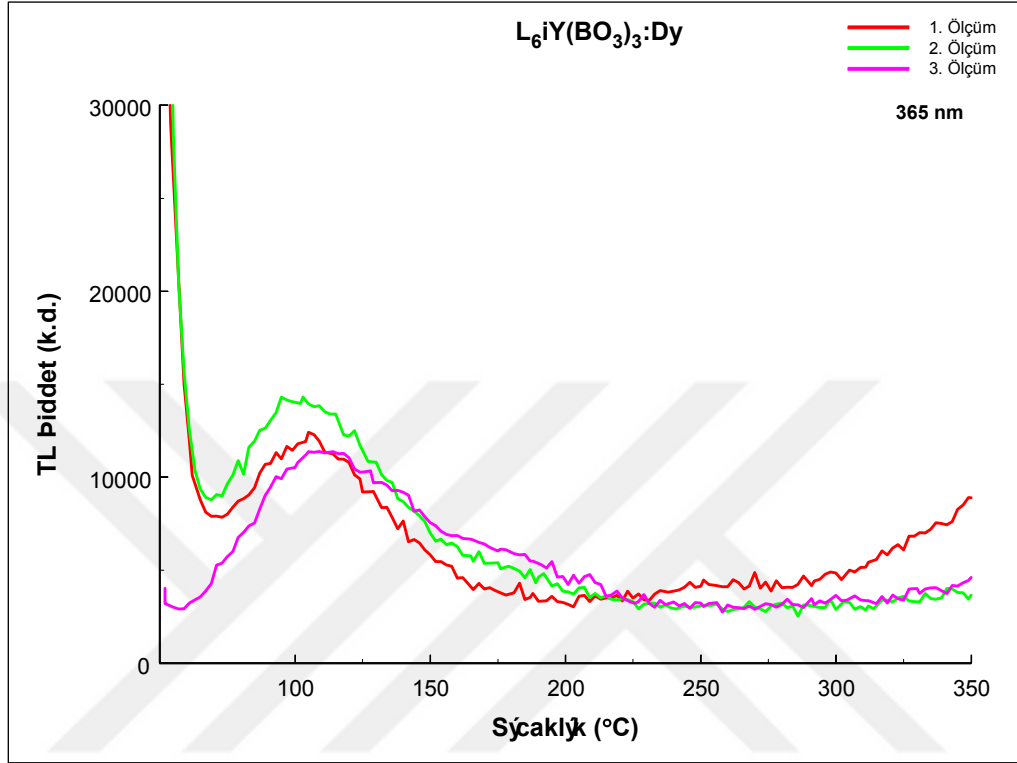
Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 3 tekrarlı 365 nm dalga boylu UV ışınlamasının ardından elde edilen pikler Şekil 4.16’da verilmiştir. Her bir tekrar için elde edilen piklerin yaklaşık olarak aynı sıcaklık değerinde olduğu görülmektedir. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 254, 302 ve 365nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde eden piklerin sıcaklık derecesinde az bir değişme olmasının sebebi olarak ortamın tam karanlık olmamasından kaynaklanan optik sönümlenme ve ortam gürültüsü sayılabilir. Pikler incelendiğinde 254, 302 ve 365 nm dalga boylu UV ışıma için piklerin duyarlı olduğunu fakat 254 nm dalga boylu UV ışınına daha fazla duyarlı olduğunu söylenebilir.



Şekil 4.14. Dy katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforunun 254 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.



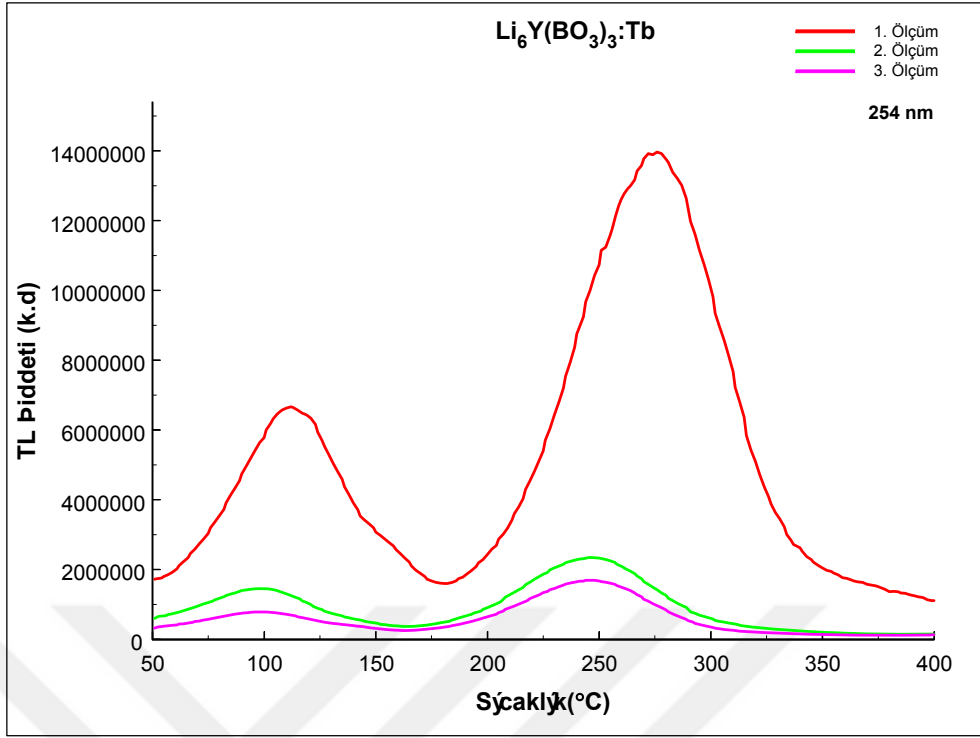
Şekil 4.15. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 302 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.16. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.

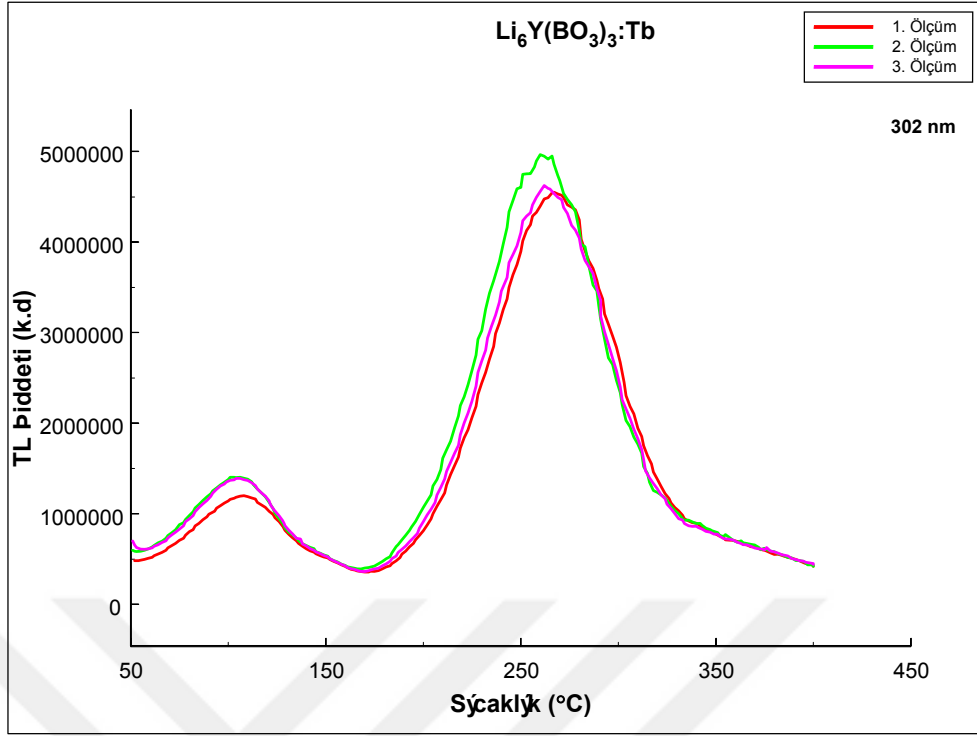
4.4.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun arka arkaya üç defa 254 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma pikleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Tb katkılı fosfor için ışıma piklerinin çift pik olduğu ve birinci pikin 3 tekrar için yaklaşık 100 $^{\circ}\text{C}$ ’de oluştuğu ikinci pikinde 1. tekrar için 274 $^{\circ}\text{C}$ ’de diğer iki tekrar için 247 $^{\circ}\text{C}$ oluştuğu görülmektedir.



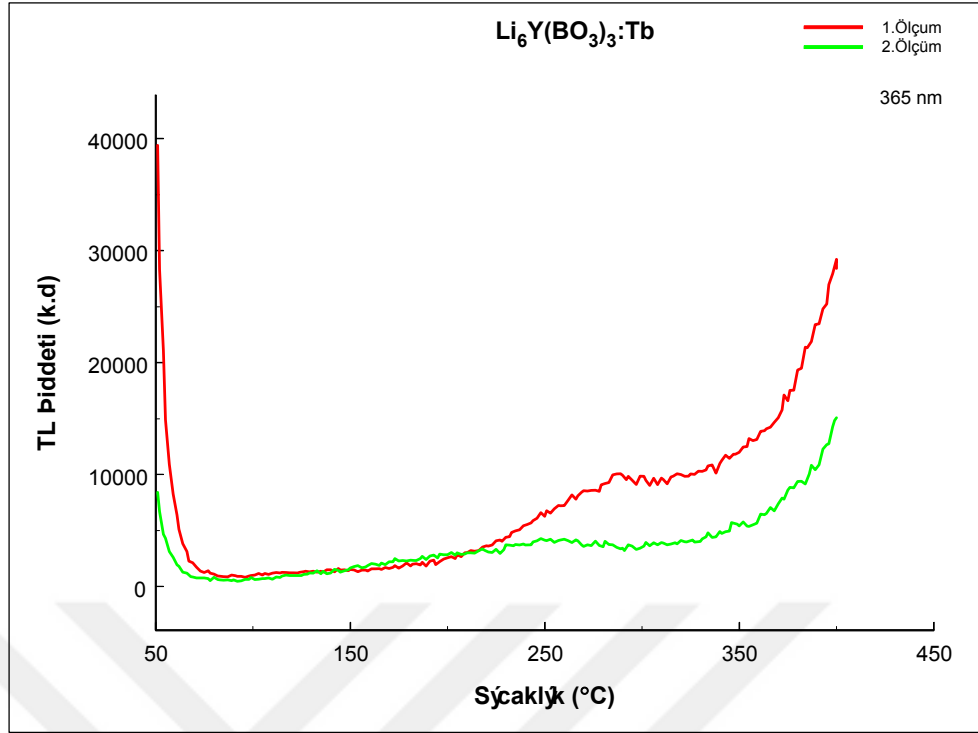
Şekil 4.17. Tb katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforunun 254 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.

Aynı katkılı örneğin 3 defa 302 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakılmasından sonra elde edilen spektrum Şekil 4.18’de verilmiştir. Görüldüğü gibi Tb katkılı fosfor için çift pikli ışıldama eğrisi elde edilmiş olup 1. pik 105°’de ve ikinci pikinde 263°’de oluşmuştur.



Şekil 4.18. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 302 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.

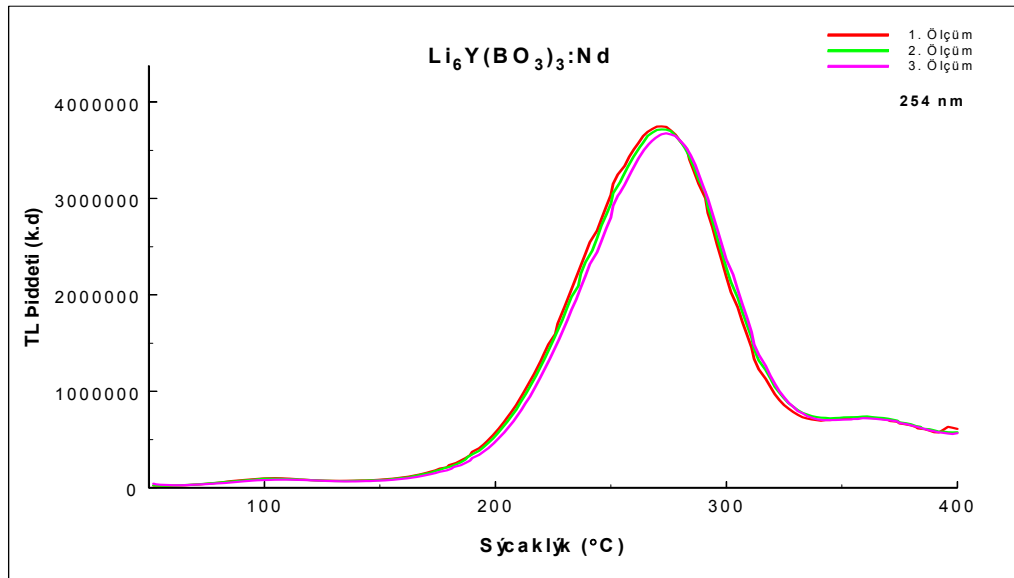
Tb katkılı fosforun 3 tekrarlı 365 nm dalga boylu UV ışınlamasına maruz bırakıldıktan sonra hiç pik vermediği Şekil 4.19’da verilmektedir. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 254, 302 ve 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde eden piklerin sıcaklık derecesindeki az bir değişimin sebebi ortamın tam karanlık olmaması ve gürültülü olması sayılabilir. Pikler incelendiğinde hem 254 nm hem de 302 nm dalga boylu UV ışıma için Tb katkılı fosforun duyarlı olduğunu söylemek mümkündür. Ancak 365 nm dalga boylu UV ışıma için bu fosfor hiçbir pik vermediğinden dolayı bu uyartım dalgaboyuna duyarlı olmadığı söyleyenebilir.



Şekil 4.19. Tb katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforunun 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.

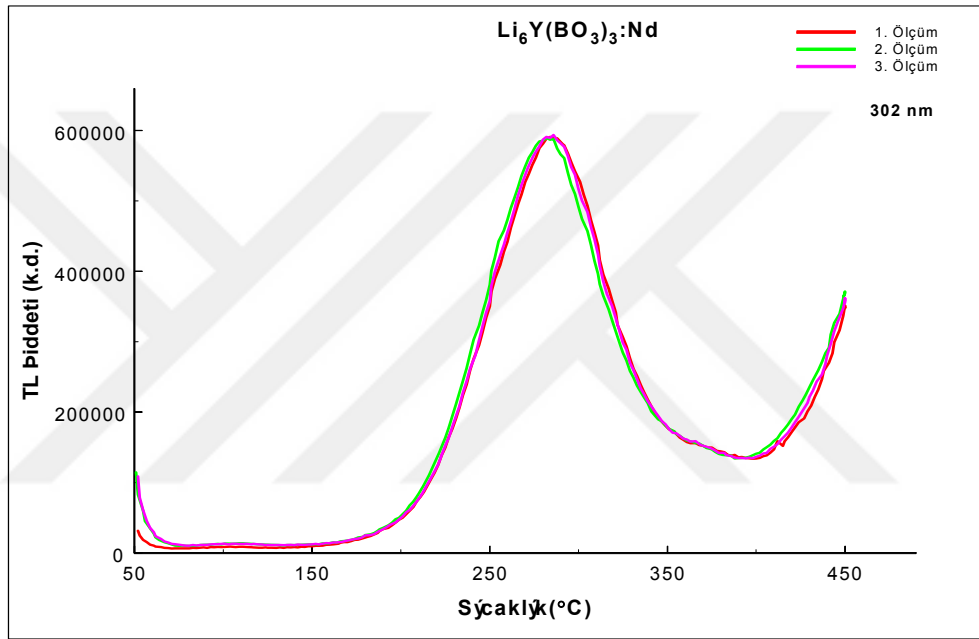
4.4.3. Nd katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforu

Nd katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforun 3 tekrarlı 254 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma pikleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Her bir tekrar için elde edilen ışıma piki aynı sıcaklıkta (272□) oluşmuştur.

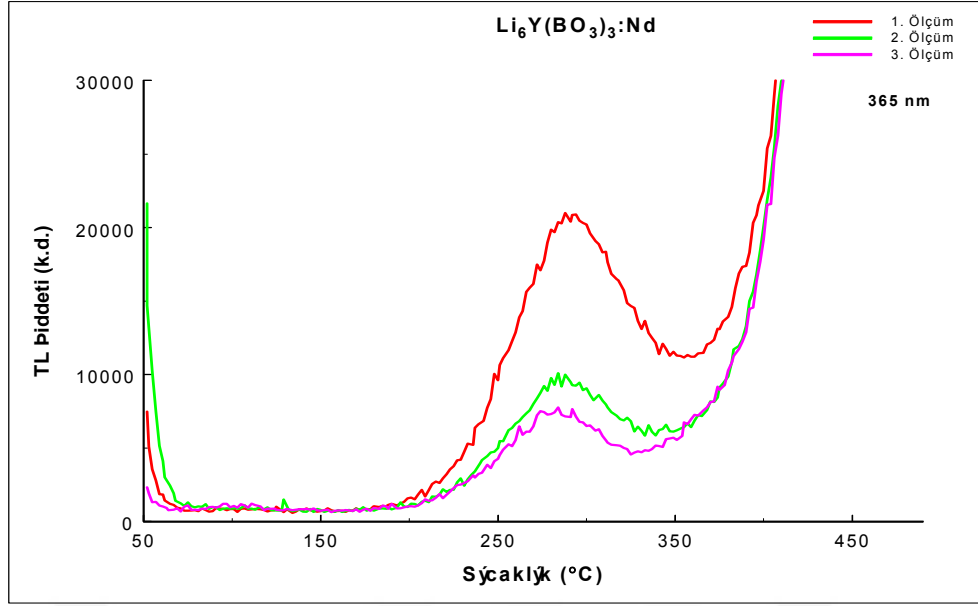


Şekil 4.20 Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 254 nm dalga boylu UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.

Nd katkılı fosfor örneği sıra ile 3 kez 302 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ışıma piki 285 nm'de oluşmuştur (Şekil 4.21). Nd katkılı fosforun 365 nm dalga boylu UV ışınlamasına maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ışıma piki Şekil 4.22'de verilmiştir. Bu işlem 3 kez tekrarlanmış olup her bir tekrar için ışıma piki 288 nm'de oluşmuştur.



Şekil 4.21 Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 302 nm dalga boylu UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.22 Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrileri.

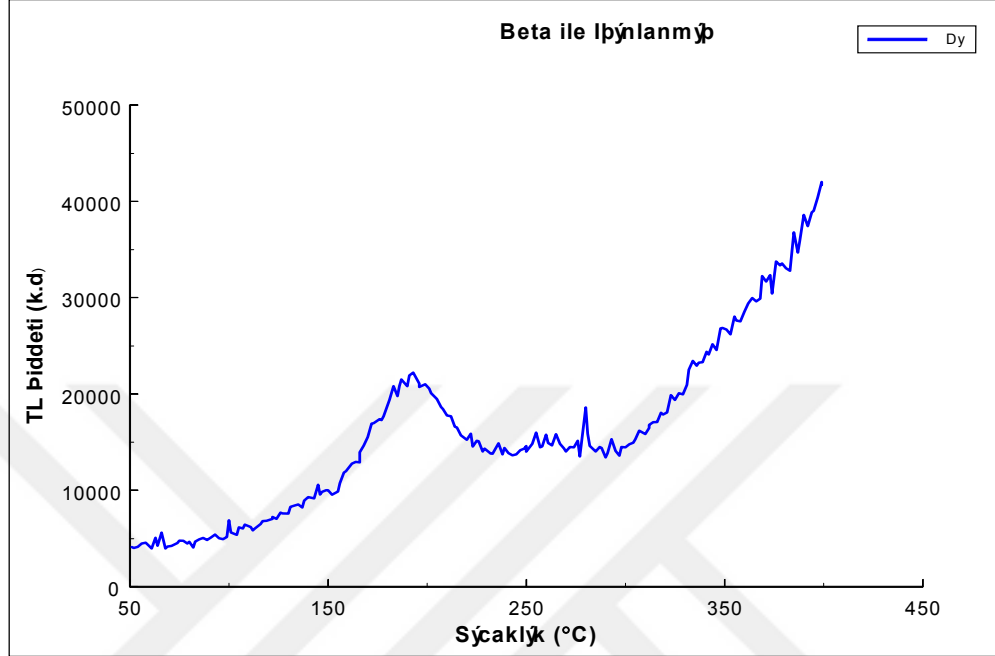
Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 254, 302 ve 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde eden piklerin sıcaklık derecesindeki az bir değişimin sebebi ortamın tam karanlık olmaması ve gürültülü olması sayılabilir. Bu pikler incelendiğinde 254, 302 ve 365 nm dalga boylu UV ışıması için Nd katkılı fosforun çok duyarlı olduğunu söyleyebiliriz.

Çalışmanın bu aşamasında Dy, Tb ve Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforlar araştırılıp karşılaştırıldığında en güzel sonucun Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu için elde edildiğini söyleyebiliriz.

4.5 Sentezlenen Fosforların Beta Radyasyonu ile Elde Edilen Işıma Eğrileri

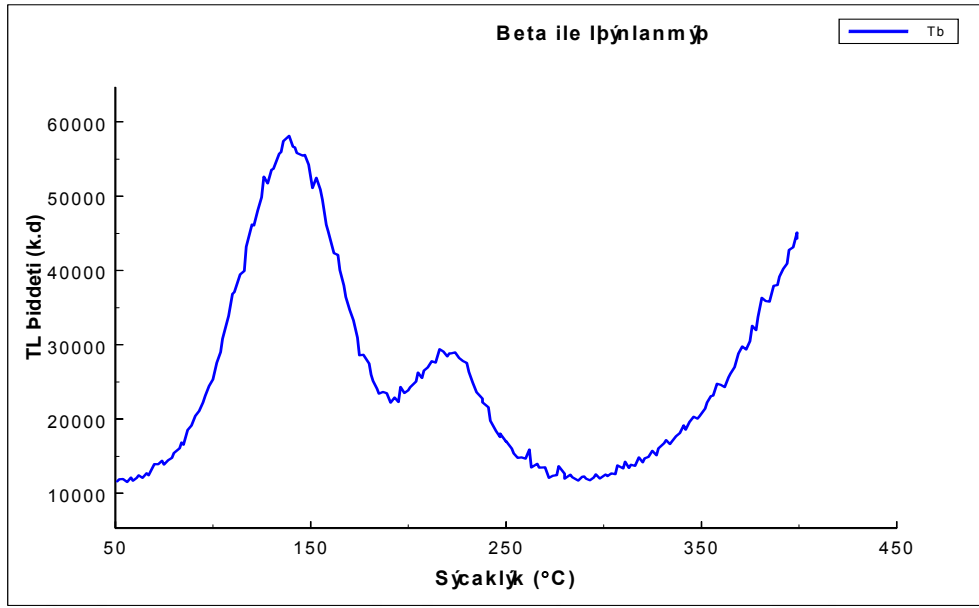
Malzemelerin beta radyasyona karşı duyarlı olup olmadığının araştırılması amacıyla Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Lüminesans Laboratuvarı'nda ^{90}Sr - ^{90}Y Beta cihazı ile ışınlama işleminden sonra ışıma eğrileri ölçülmüştür.

Dy katkılı lityum itriyum borat $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun beta radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma eğrisi Şekil 4. 23’de verilmiş olup 192°C ’de geniş bir eğri görülmektedir.

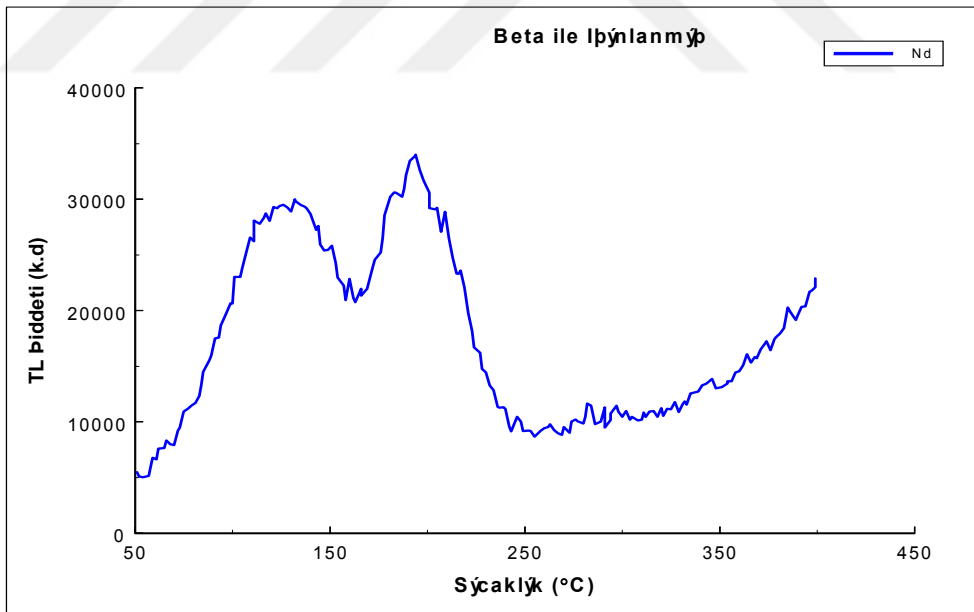


Şekil 4.23. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}$ fosforunun 1 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasıyla elde edilen TL parıldama eğrisi.

Aynı şekilde Tb katkılı fosforu için Şekil 4.24’te 138°C ’de bir pik ve 217°C ’de geniş bir pik gözlemlenmiştir. Tekrar aynı şekilde Nd katkılı fosfor için Şekil 4.25’te 132°C ’de geniş bir pik ve 194°C ’de bir pik daha gözlemlenmiştir. Dy, Tb ve Nd katkılı lityum itriyum borat $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları incelendiğinde üçünün de beta ışınlamasına duyarlı olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.24. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ fosforunun 1 dk beta radyasyonuna maruz bırakılmasıyla elde edilen TL parıldama eğrisi.



Şekil 4.25. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ fosforunun 1 dakika beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL parıldama eğrisi.

4.6. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ Fosforunun Termoluminesans Doz Cevabı

Dozimetrik çalışmalarda göz önünde bulundurulması gereken önemli konulardan biri, dozimetrik malzemenin doz cevap özelliklerini belirlemektir. Doz cevabı, verilen doz oranındaki artış ile TL yoğunluğunda gözlenen artıştır. Genel olarak, dozdaki artışın, aynı hızla TL yoğunluğunu arttırması beklenir. [19] Bu durumda, malzemenin lineer bir doz cevap eğrisine sahip olduğu söylenebilir. Ama kullanılan dozimetrik malzemelerin çoğu, yalnızca belirli doz aralıklarında doğrusal bir doz yanıt eğrisine sahiptir. Dozimetrik maddelere verilen doz arttığında, doz yanıt eğrisinin genellikle lineer (genellikle dar bir alanda gözlenen) ve sonra lineer üstü (supralinear) ve lineer altı (sublinear) bölgelere sahip olduğu görülmektedir. Doz yanıt eğrisinin doğru belirlenmesi, dozimetrik malzemenin kullanım alanının belirlenmesinde çok önemlidir [20].

4.6.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosfor malzemesinin 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm dalga boylu UV radyasyon dozuna cevap olarak verdiği radyasyon eğrileri Şekil 4.26'de verilmektedir. Radyasyon ölçümleri $2^\circ/\text{s}$ ısıtma hızında yapıldı. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}$ fosfor örneğinin, doz cevap eğrisinde 1 dakikalık 254 nm dalga boylu UV radyasyon dozunda pik yokken diğer artan süreler ile orantılı olarak artan doz ile birlikte hemen hemen 93°C 'deki yüksek sıcaklık piklerinin kaydığı gözlemlenmektedir. Bu kayma, artan doz yöntemine göre pikin kesinlikle birinci derece bir kinetiği olmadığını ve genel dereceye veya ikinci derece kinetiğe uyduğunu gösterir.

Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosfor örneği için elde edilen ısıtma eğrileri incelendiğinde fosforun 1 dakikalık doza karşı verdiği doz cevap eğrisinde lineer üstü (supra-lineer) bir davranış gösterdiği için düşük dozlar için çok hassas olmadığı görülmüştür. Daha uzun süreli ışınlama sonucunda çok iyi bir lineer davranış gözlemlenmiştir. Dy katkılı fosforların doz yanıt eğrisi 75°C ile 170°C arasında integrasyon alanında incelenmiştir. Her ne kadar analizi çok iyi bir lineerliğe sahip olmasa da iyi tanımlanmış bir denklemde ifade edilebildiğinde dozimetre olarak kullanılabileceği düşünülmektedir ve pikin yerinin değişmesi bu pikin birinci derece bir pik olmadığını göstermektedir.

Işınlama doz oranının arttırılması ile birlikte Termoluminesans şiddetinde bir artış gözlenmiştir. Ancak sadece 40 dakikalık dozun şiddetinde biraz düşüş göstermektedir. Bunun sebebi ise deneysel bir hatadan olabilir. Örneğin lineer bir doz cevap eğrisine sahip olmak gerekirken dozun artması ile birlikte doz yanıt eğrisini önce lineer, sonra lineer üstü (supralineer) ve daha sonra lineer altı (sublineer) görmektedir. Bu lineer olmamasına rağmen iyi bir denklem ile ifade edilerek dozimetrik olarak kullanılabileceği düşünülmektedir ve anlamlı bir doz yanıt eğrisi elde etmemizi sağlar.

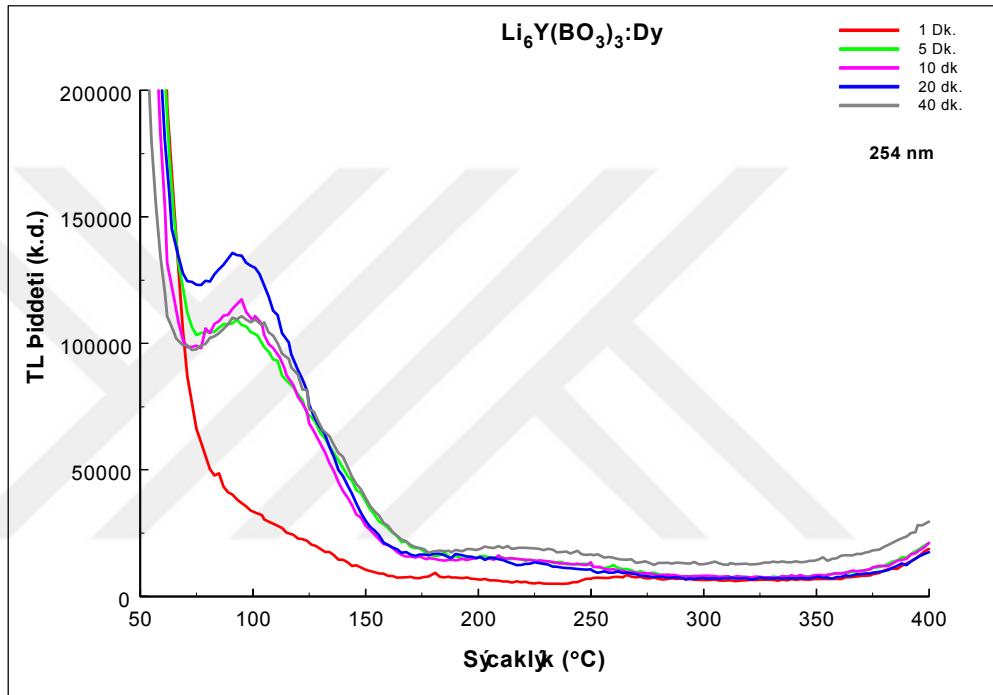
Doz cevap eğrisinde 1 dakikalık 302 nm UV dozda pik yokken diğer artan sureler 5 ve 10 dakikalık dozda sıra ile 99% ve 100%’de tek pik gösterirken 20 ve 40 dakikalık dozda sıra ile 240%, 362% ve 243%, 371% yüksek sıcaklıkta çift pik göstermektedir. 5 ve 10 dakikalık doz cevap pikleri lineer altı sonra 20 ve 40 dakikalık doz cevap ilk pikleri lineer altı ve ikinci pikleri lineer görünmektedir. Doz artırdığında piklerin şiddeti sıra ile artmaktadır, bu nedenle yüksek dozda Dy katkılı örneği daha duyarlı olduğunu söylemek mümkündür (Şekil 4.28). Sonuç olarak, dozimetrik anlamda $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Dy}$ örneği iyi bir malzeme olduğunu düşünülmektedir.

Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5 ve 10 dakika X-ışını radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma pikleri Şekil 4.30’de verilmektedir. 1, 5 ve 10 dakikalık X-ışını radyasyonu maruz bırakılması ile sırasıyla 103%, 98% ve 94%’de ışıma pikleri elde edilmiştir. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun X-ışını dozunun arttırılması ile birlikte elde edilen piklerin derecesi de düşmektedir. 1 ve 10 dakikalık dozda elde edilen pikler lineer üstü görünürken 5 dakikalık dozda elde edilen pik lineer altı görünmektedir. Bu cevaplar lineer olmamasına rağmen iyi bir denklem ile ifade edilerek dozimetrik olarak kullanılabileceği düşünülmektedir ve anlamlı bir doz yanıt eğrisi elde etmemizi sağlar. Genel olarak doz arttırıldığında şiddetin artması gerekirken 1 dakikalık dozda şiddetin daha yüksek olduğu görünmektedir, bunun sebebi ise aynı malzeme ile uzun süre çeşitli denemeler yapılmasından kaynaklanmış olabilir.

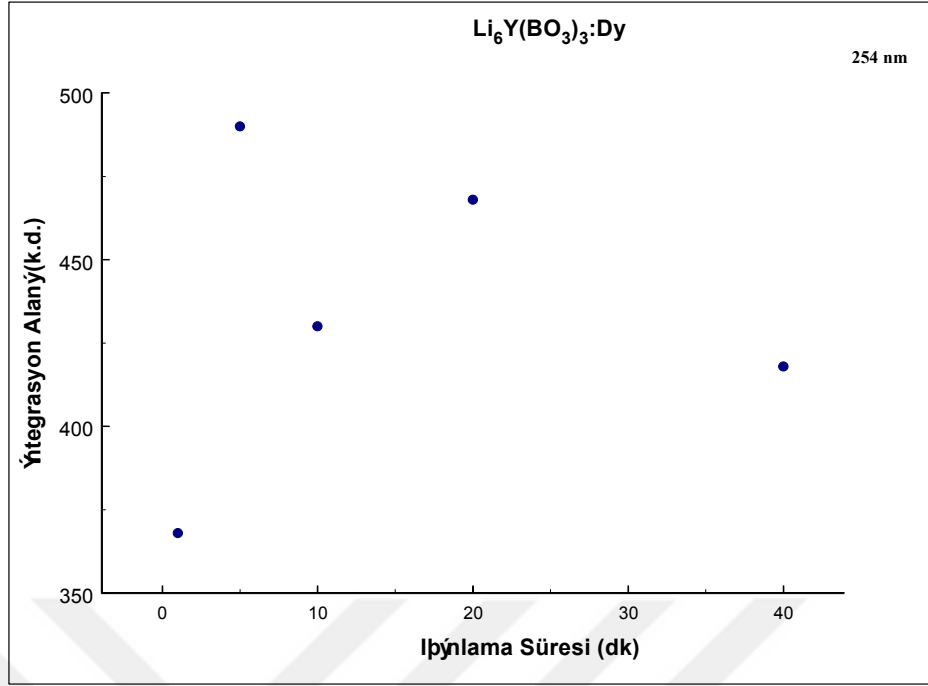
Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm ve 302 nm dalga boylu UV radyasyonu ile ışılandıktan sonra 50% ile 400% arasındaki integrasyon alanındaki yüksek sıcaklık piklerinin doz cevap analizleri sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.29’de verilmiştir. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun sırasıyla 1, 5 ve 10

dakika X-ışını radyasyonuna maruz bırakarak 50°C ile 400°C arasındaki integrasyon alanındaki yüksek sıcaklık piklerin doz cevabı Şekil 4.31’de verilmiştir.

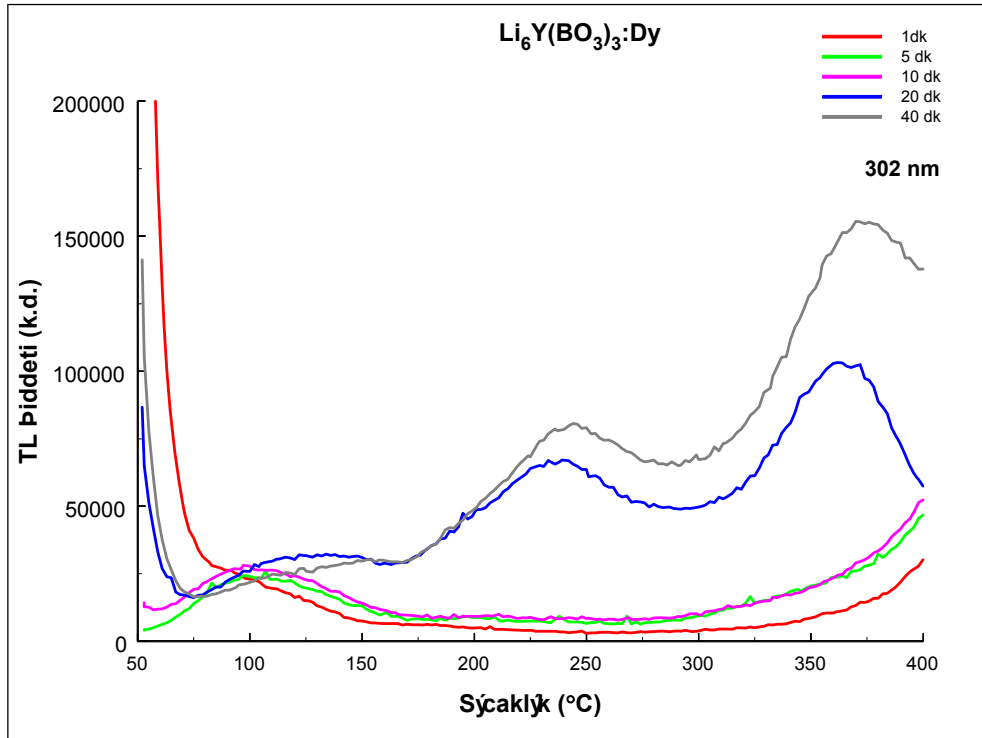
İntegrasyon alanı ile oluşan pikler incelendiğinde lineer olmamasını rağmen iyi tanımlanmış bir denklemde ifade edilebildiği için dozimetre anlamında kullanılabileceği düşünülmektedir. Elde ettiğimiz grafikler dozimetrik anlamda iyi bir malzeme olabileceğini göstermektedir.



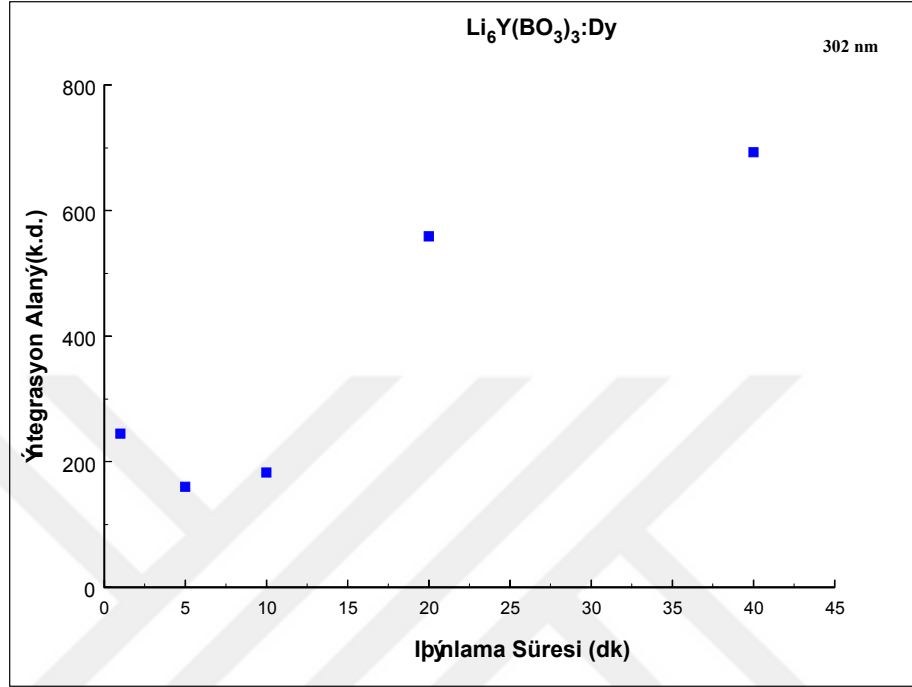
Şekil 4.26. Dy katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforun 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm UV ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.



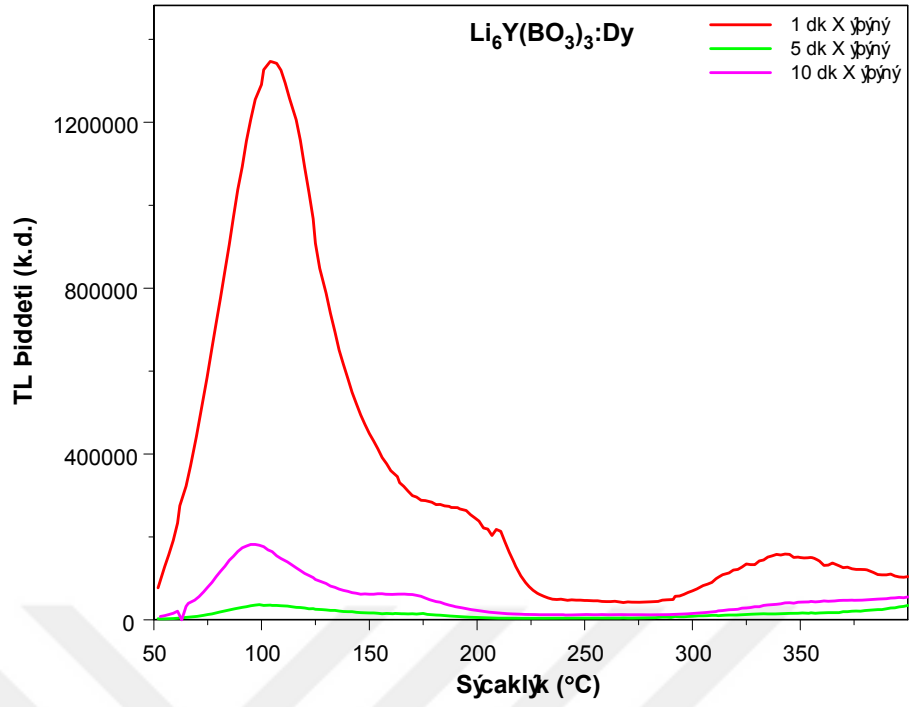
Şekil 4.27. Li₆Y(BO₃)₃:Dy örneğinin sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm dalga boyllu UV radyasyona maruz bırakılmasından sonra integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.



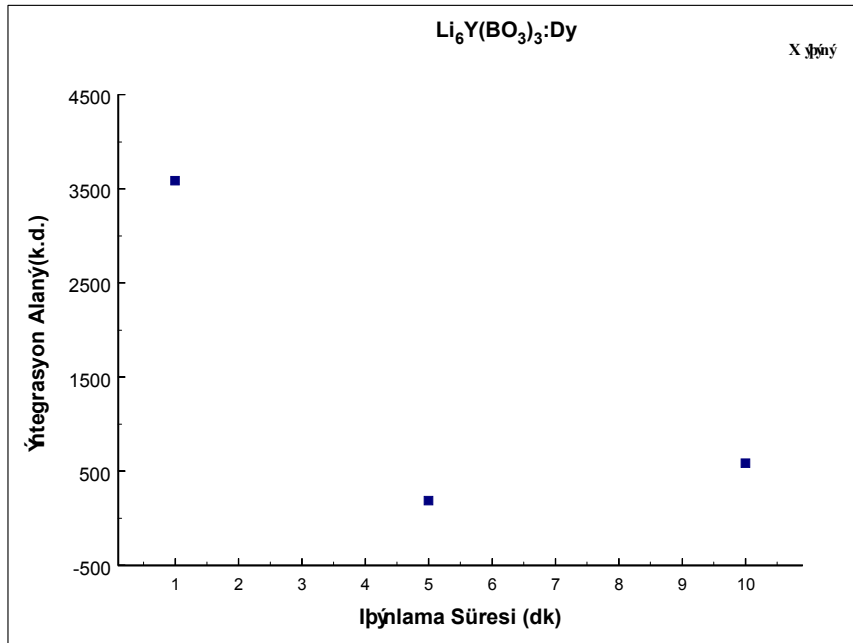
Şekil 4.28 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}$ örneğine sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika 302 nm UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrileri.



Şekil 4.29. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}$ örneğinin sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika süreyle 302 nm dalga boylu UV ışınımına maruz bırakılmasından sonra integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.



Şekil 4.30. Dy katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforun sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.31. Li₆Y(BO₃)₃:Dy örneğinin sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X-ışını radyasyonuna maruz kaldıktan sonra integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.

4.6.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

Tb katkılı fosforun 254 nm dalga boylu UV ışınına maruz kalmasından sonra verdiği doz cevap ışıma eğrileri sırasıyla Şekil 4.32 'de verilmektedir. Eğriler incelendiğinde 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık sürelerdeki ışınlama sonucunda Tb katkılı fosforun çok iyi bir lineer davranış gösterdiği görülmektedir. Tb katkılı fosforun doz yanıtı 60° ile 170° ve 170° ile 360° arasındaki integrasyon alanında incelenmiştir. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ fosfor örneğinin doz cevap eğrisinde artan süreler ile orantılı olarak artan doz ile birlikte 104° ve 253° 'deki yüksek sıcaklık piklerinin kaydığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.32). Bu kayma, pikin artan doz yöntemine göre kesinlikle birinci derece bir kinetiği olmadığını ve genel dereceye veya ikinci derece kinetiğe uyduğunu gösterir. Verilen 1 dakika ve 5 dakikalık doz oranının artırılması ile birlikte Termoluminesans şiddetinde sırasıyla artış gözlenmiştir ve tekrar sırasıyla 10 dakika, 20 dakika, 40 dakikalık dozlarda TL şiddetinde düşüş görülmüştür. Tb katkılı fosfor örneğinin lineer bir doz cevap eğrisine sahip olduğunu söylemek mümkündür.

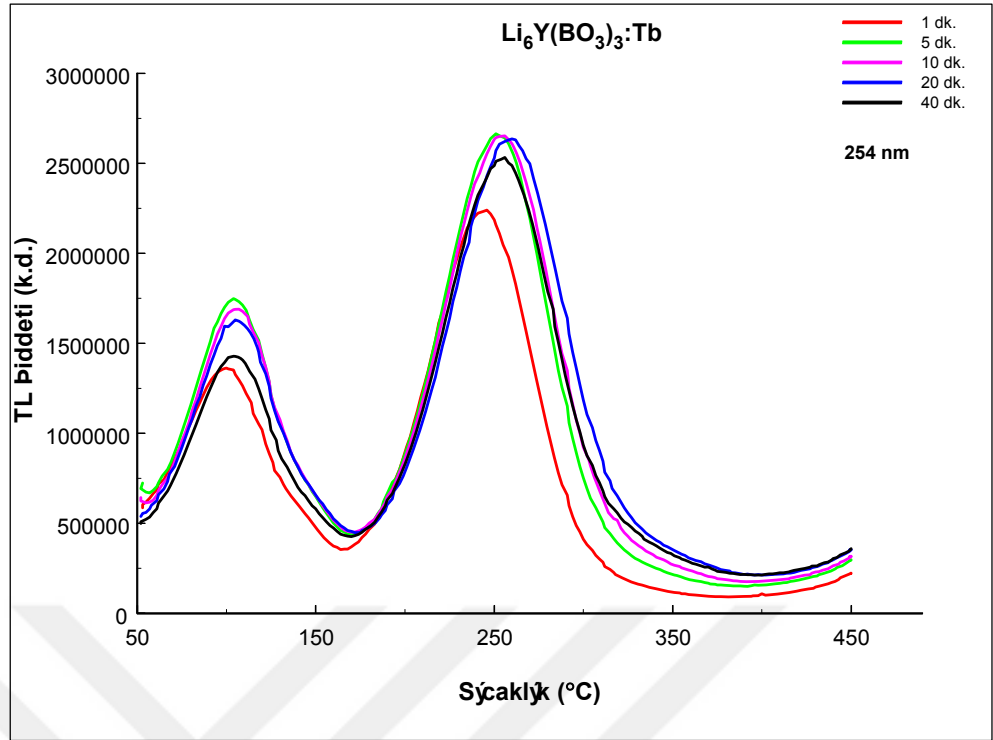
$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ örneğine sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 302 nm dalga boylu UV doz için ışıma eğrileri Şekil 4. 34'de verilmiştir. 1 dakikalık ışınlama için 221° 'de bir pik lineer üstü görünmektedir. 5, 10, 20 dakikalık dozlar için sırasıyla 122° , 120° ve 120° 'de gözlemlenen birinci pik lineer altı ve 300° , 308° ve 301° 'de görülen ise ikinci pik lineer bir cevap vermiştir. 40 dakikalık doz için 350° 'de ki pik lineerdir. 1, 5, 10 ve 20 dakikalık doz artırması ile birlikte sırasıyla TL şiddeti artmaktadır. Bu nedenle fosfor örneğinin doza duyarlı olduğu söylenebilir ve 40 dakikalık dozda TL şiddeti düşmektedir. Sonuç olarak, dozimetrik anlamda $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ fosfor örneği dozimetre olarak kullanılması için iyi bir malzeme olduğunu düşünülmektedir.

Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5 ve 10 dakikalık X-ışını radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma pikleri Şekil 4.36'de verilmektedir. 1, 5 ve 10 dakikalık X-ışını radyasyonu maruziyeti için TL pikleri sırasıyla yaklaşık 168° , 165° ve 177° 'de elde edilmiştir. Daha yüksek derecede pikler göstermesi demek malzemenin X-ışınlarına daha duyarlı olduğunu gösterir. 1, 5 ve 10 dakikalık dozda bütün piklerin lineer altı olduğu ve bunların lineer olmamasına rağmen Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun gibi iyi bir denklem ile ifade edilerek dozimetrik olarak

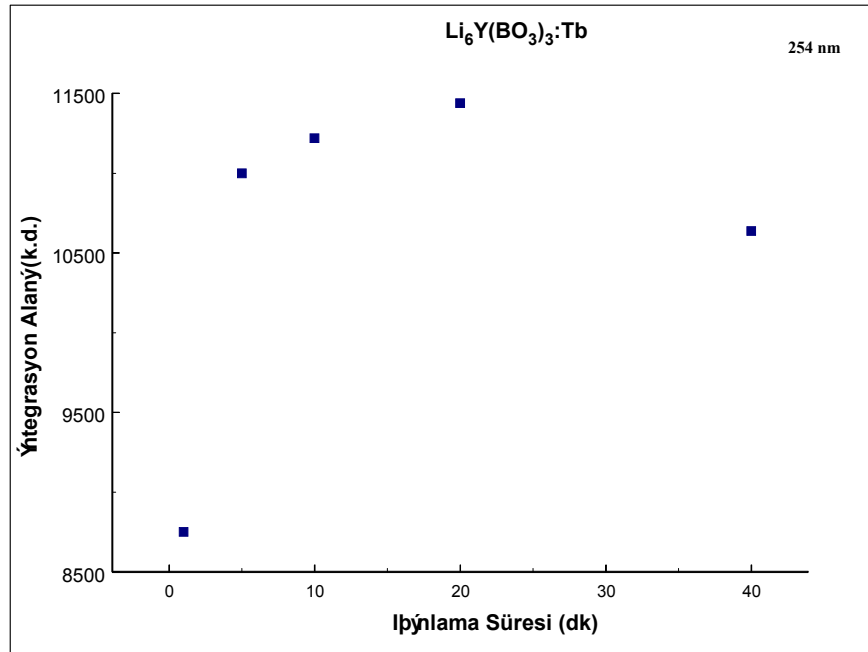
kullanılabileceği düşünülmektedir ve anlamlı bir doz yanıt eğrisi elde etmemizi sağlar. Pikler incelendiğinde doz artırıldığında sırasıyla çok iyi şekilde şiddetinde arttığı ve bunun da beklediğimiz bir sonuç olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ örneği dozimetrik olarak iyi bir malzeme olduğunu söylenebilir

Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika 254 nm ve 302 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra 50° ile 400° arasındaki yüksek sıcaklık piklerinin integrasyon ile elde edilen doz cevap analizleri Şekil 4.33 ve Şekil 4.35’de verilmiştir. Malzemenin 1, 5, 10 ve 20 dakikalık 254 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakılınca sırasıyla integrasyon alanında artış göstermektedir. Ancak 40 dakikalık dozda integrasyon alanında biraz düşme gözlenmiştir. Fosfor malzemenin 302 nm dalga boylu UV radyasyon dozu verilince 1, 5 ve 10 dakikalık sürede sıra ile artış gösterirken 20 ve 40 dakikalık sürede düşüş göstermektedir.

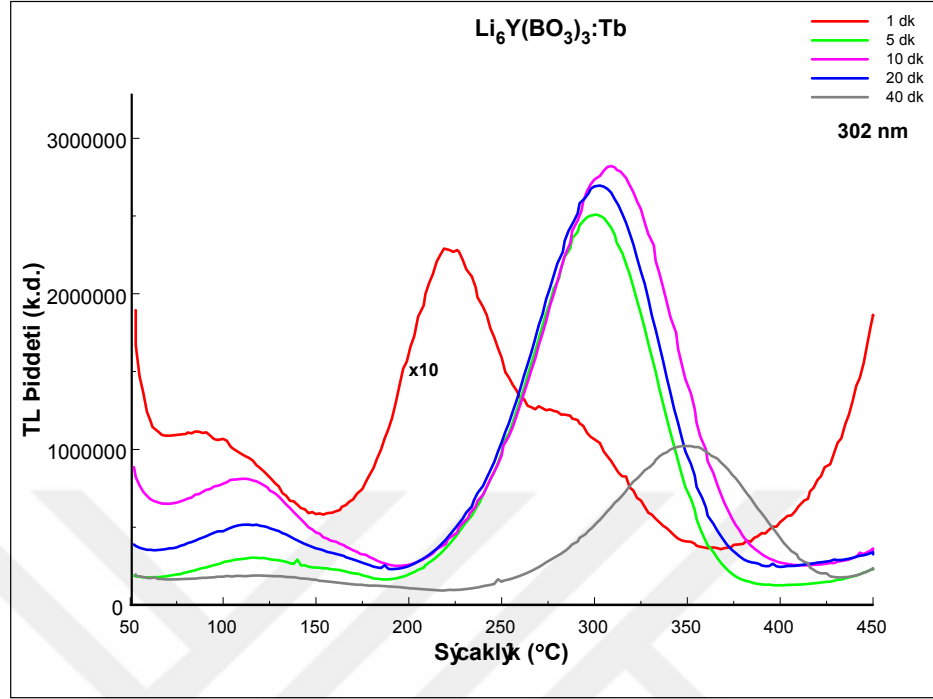
Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosfor sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X-ışını radyasyonuna maruz bırakılarak 50° ile 400° arasında integrasyon alanındaki yüksek sıcaklık piklerin doz cevap analizi Şekil 4. 37’de verilmektedir. X-ışını radyasyonu ışınlama süresi artarken integrasyon alanında da artış gözlenmektedir. Bu nedenle dozimetre anlamında iyi bir malzeme olduğunu söylemek mümkündür.



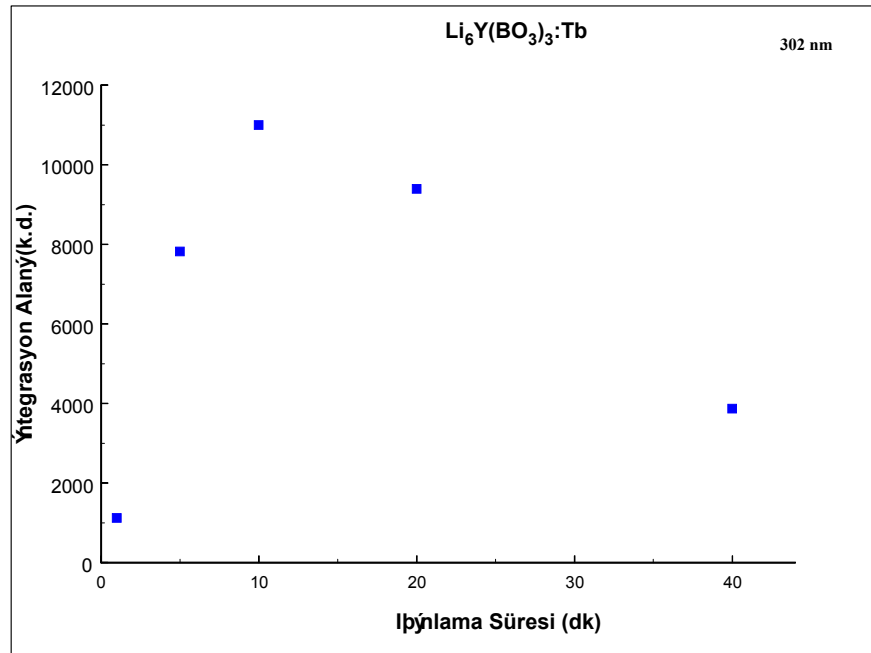
Şekil 4.32 Tb katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforun 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık UV ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.



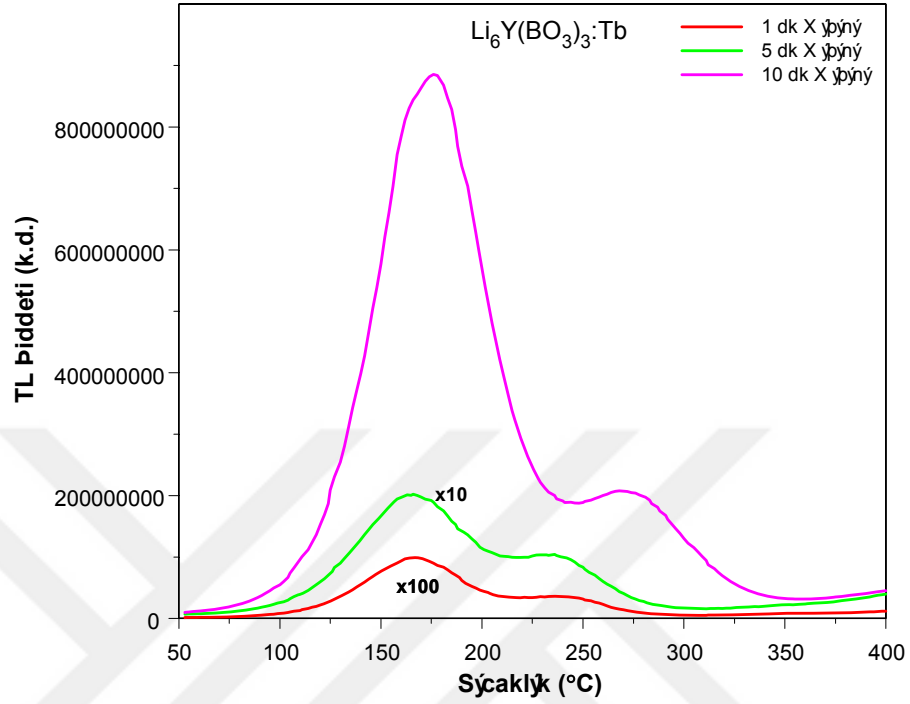
Şekil 4.33. Li₆Y(BO₃)₃:Tb örneği sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika 254 nm UV doza maruz bırakıp integrasyon alan inceleyerek elde eden doz cevap eğrisi.



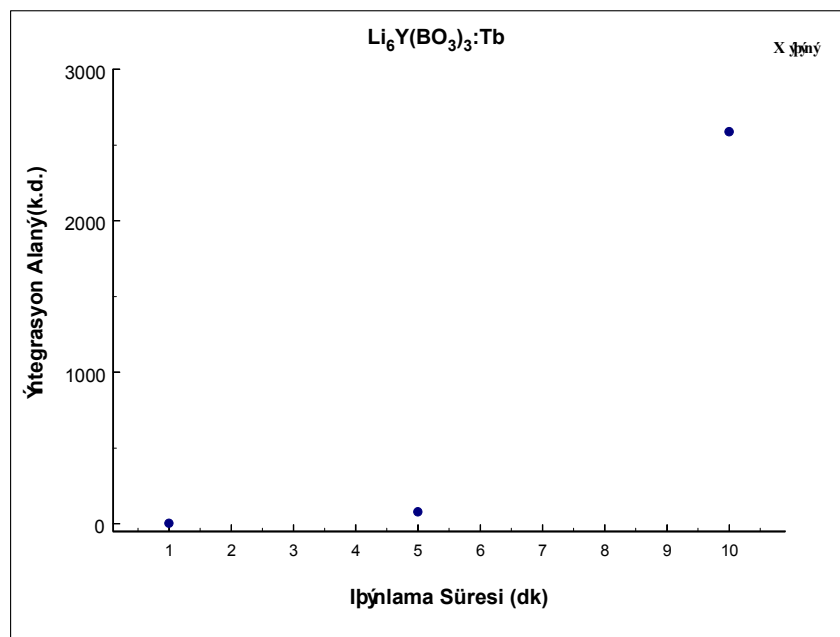
Şekil 4.34 Li₆Y(BO₃)₃:Tb örneğine sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 302 nm dalga boylu UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrileri.



Şekil 4.35. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ örneği sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika 302 nm UV doza maruz bırakıp integrasyon alan inceleyerek elde eden doz cevap eğrisi.



Şekil 4.36. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.37. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ örneği sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X radyasyona maruz bırakıp integrasyon alan inceleyerek elde eden doz cevap eğrisi.

4.6.3. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

Nd katkılı fosforun 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık sürelerdeki 254 nm dalga boylu UV ışınına maruz bırakıldıktan sonra verdiği doz cevap eğrileri Şekil 4. 38’de verilmiştir. Şekil 4.39’de, doz cevap eğrileri 150□ ile 350□ arasında integrasyon alınıp incelenmiş ve bu fosforun çok iyi bir lineer davranış gösterdiği görülmüştür. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ fosfor örneğinin doz cevap eğrisinde artan süreler ile orantılı olarak artan doz ile birlikte hemen hemen 275□’deki yüksek sıcaklık piklerinin kaydığı gözlemlenmektedir. Bu kayma, pikin artan doz yöntemine göre kesinlikle birinci derece bir kinetiği olmadığını ve genel dereceye veya ikinci derece kinetiğe uyduğunu gösterir. Verilen 1 dakika ve 5 dakikalık doz oranının arttırılması ile birlikte Termoluminesans şiddetinde sırasıyla gözlenen artıştır ve tekrar sırayla 10 dakika, 20 dakika ve 40 dakikalık doz için TL şiddeti düşüş göstermektedir. Örneğin lineer bir doz cevap eğrisine yakın bir doz cevap eğrisine sahip olduğunu söylemek mümkündür.

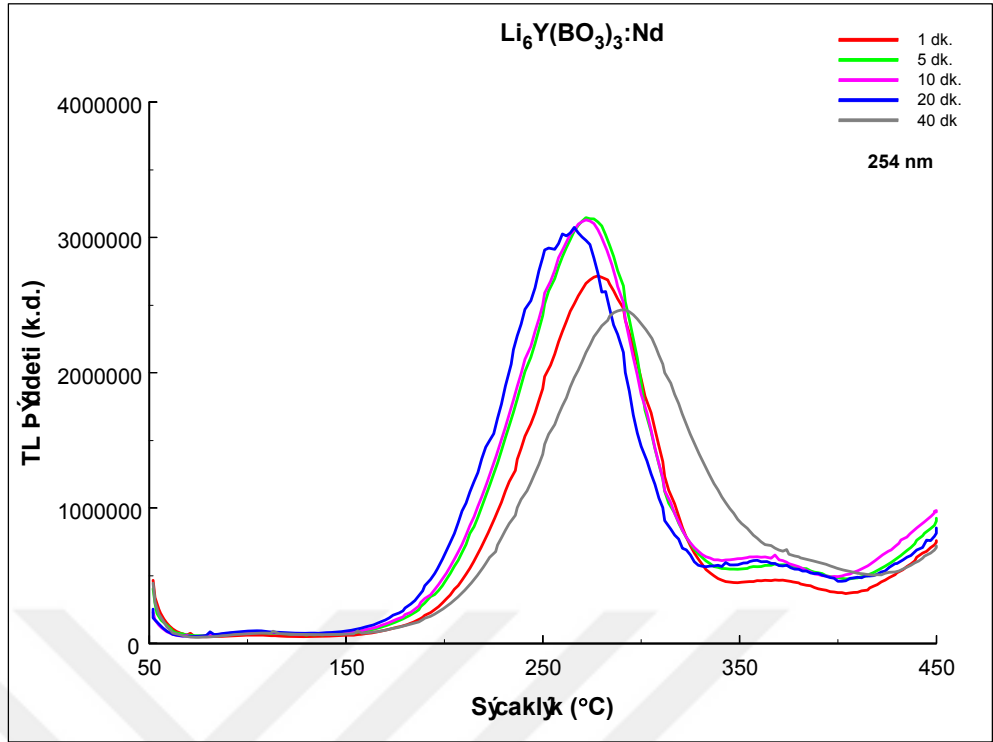
Hem Tb hem de Nd katkılı fosforlara ait olan doz cevap eğrilerinin analiz edilmesiyle bu eğrilerin çok iyi lineer bir davranış gösterdiği ve hepsinin uygun bir denklem ile ifade edilebilmesinden dolayı dozimetre olarak kullanılabileceği sonucuna varılabilir. Pikin yerinin değişmesi bu pikin birinci derece bir pik olmadığını gösterebilmektedir.

$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ fosfor örneğinin sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 302 nm dalga boylu UV radyasyon dozu verilerek elde edilen ışıma eğrileri Şekil 4.40’da verilmiştir. 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık dozda sırasıyla tek pik 251□, 239□, 243□, 235□ ve 251□’de görünmektedir. 1, 5 ve 10 dakikalık dozlar için pikler lineer üst sonra 20 ve 40 dakikalık dozlar için pikler lineer alt görünmektedir. Verilen 1, 5 ve 10 dakikalık doz oranının arttırılması ile birlikte Termoluminesans şiddetinde sırasıyla artış gözlenmiştir ve tekrar sırasıyla 20 ve 40 dakikalık dozlar için TL şiddetinde düşüş görülmektedir. Sonuç olarak, dozimetrik anlamda $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ fosfor örneğinin dozimetre olarak kullanılabilecek iyi bir malzeme olduğu düşünülmektedir.

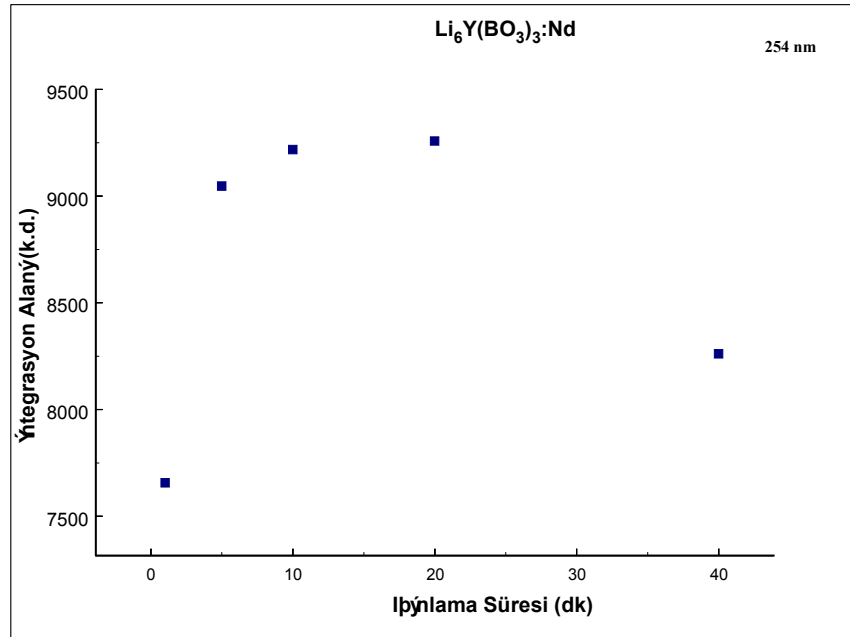
Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5 ve 10 dakika X-radyasyona maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma pikleri Şekil 4.42’de verilmektedir. 1, 5 ve 10 dakika X-radyasyona maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma pikleri sırasıyla çift pik olarak yaklaşık 151° , 138° , 137° ’de ve 231, 204, 203’de göstermektedir Burada da Dy katkılı fosfor gibi doz arttıkça piklerin sıcaklık derecesi de düşmektedir. 1, 5 ve 10 dakikalık dozda elde edilen bütün pikler hemen hemen lineerlik göstermektedir. Bunlar lineer olduğundan dolayı Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun herhangi bir denklem ile ifade edilerek dozimetrik olarak kullanılabileceği rahatlıkla söylenebilir ve anlamlı bir doz yanıt eğrisi elde etmemizi sağlar. Pikler incelendiğinde Tb katkılı fosfor gibi Nd katkılı fosfor da ışınlama dozu arttıkça sırasıyla çok iyi şekilde TL şiddeti de artmaktadır, bu bizim beklediğimiz bir sonuçtur. Sonuç olarak, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ örneği dozimetrik olarak en iyi bir malzeme olduğunu söylenebilir.

Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5, 10 ve 20 dakikalık 254 nm dalga boylu UV radyasyon dozuna maruz bırakılınca sırasıyla integrasyon alanı artış gösterirken 40 dakikalık dozda integrasyon alanı düşüş göstermektedir. Örneği, 302 nm dalgaboylu UV radyasyon dozu verilince 1 ve 5 dakikalık sürelerde artış görülürken 10, 20 ve 40 dakikalık sürelerde düşüş görülmektedir. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm dalga boylu UV radyasyon dozu verilerek 50° ile 400° arasında ve 302 nm dalga boylu UV radyasyon dozu verilerek 70° ile 350° arasında integrasyon alanındaki yüksek sıcaklık piklerinin doz cevap analizleri Şekil 4.39 ve Şekil 4.41’de verilmektedir.

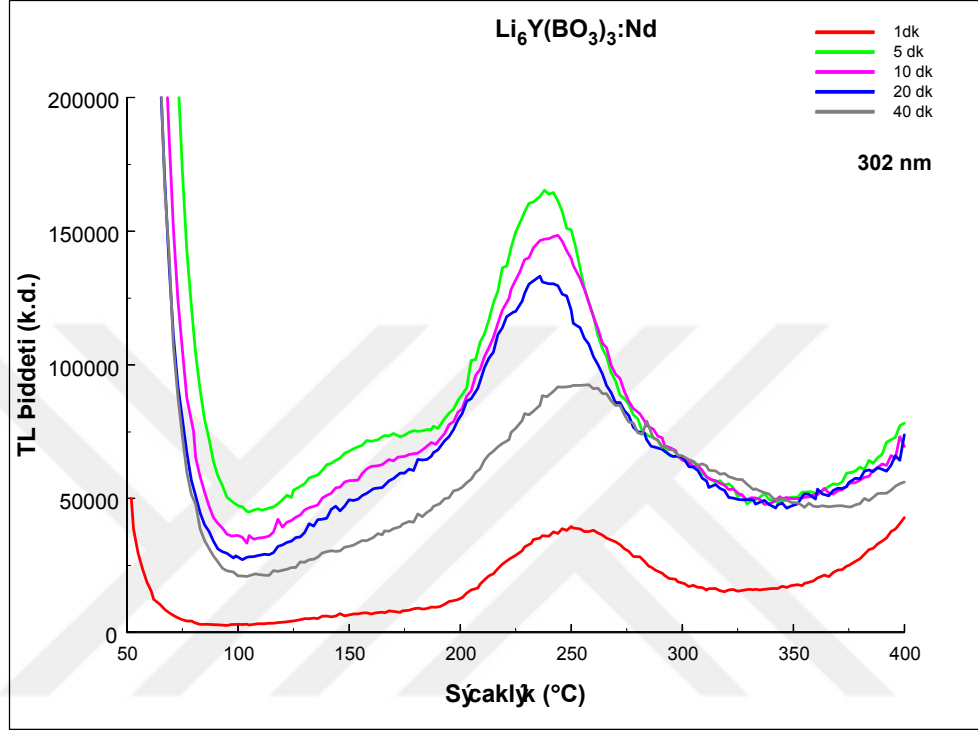
Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun sırasıyla 1, 5 ve 10 dakikalık X-ışını radyasyonuna maruz bırakılarak 50° ile 400° arasındaki integrasyon alandaki yüksek sıcaklık piklerinin doz cevapları Şekil 4.43’de verilmektedir. X radyasyon süresi artarken integrasyon alanı da lineer olarak artmaktadır. Bu nedenle dozimetre anlamında çok iyi bir malzeme olduğunu söylemek mümkündür.



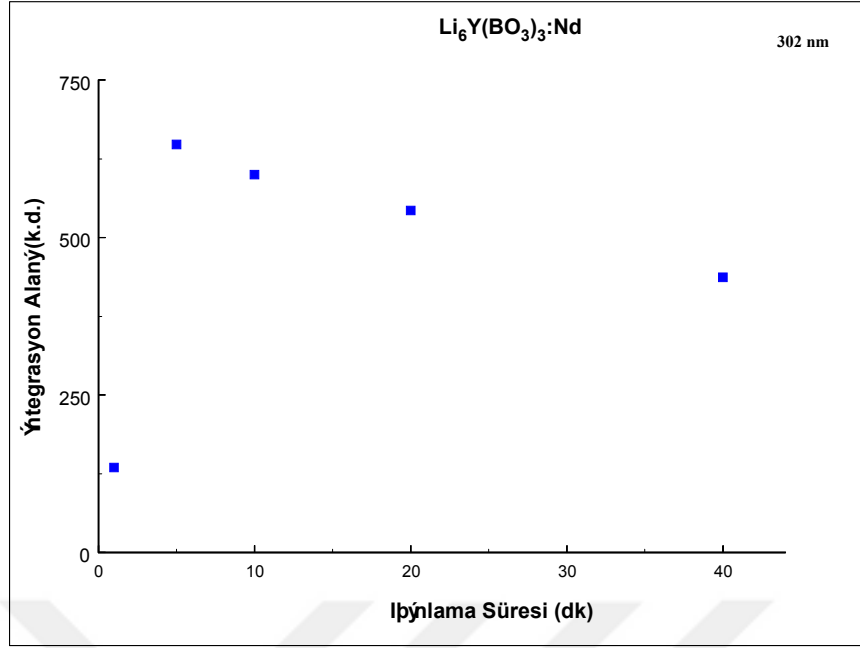
Ȑekil 4.38 Nd katkılı Li₆Y(BO₃)₃ fosforun 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika UV ışınlamasının ardında elde edilen TL ışımȐ eȐrileri.



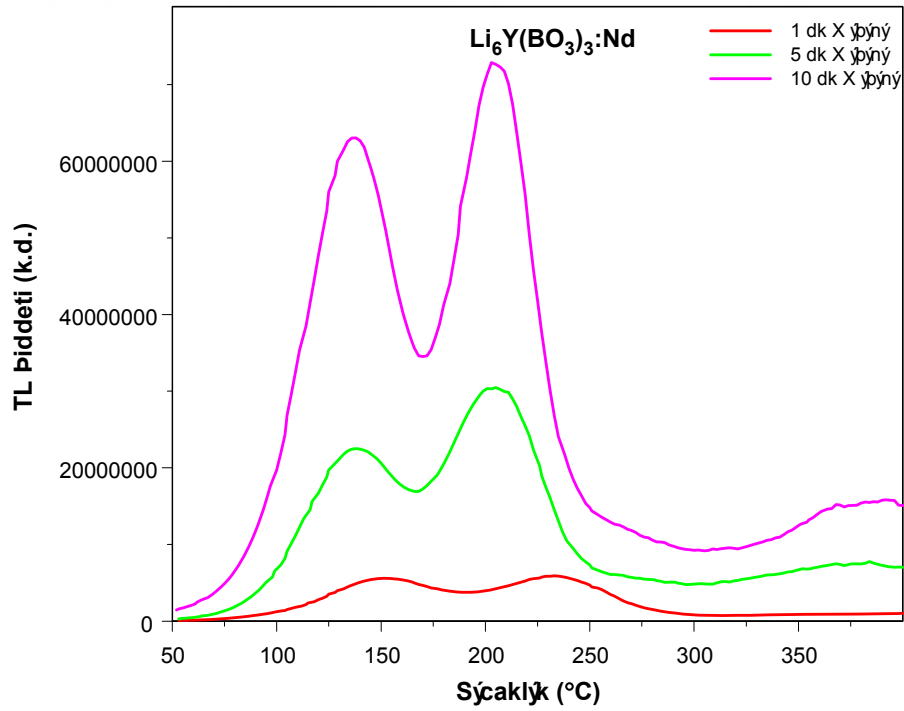
Şekil 4.39. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ fosforunun sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 254 nm dalga boylu UV doza maruz bırakılıp integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.



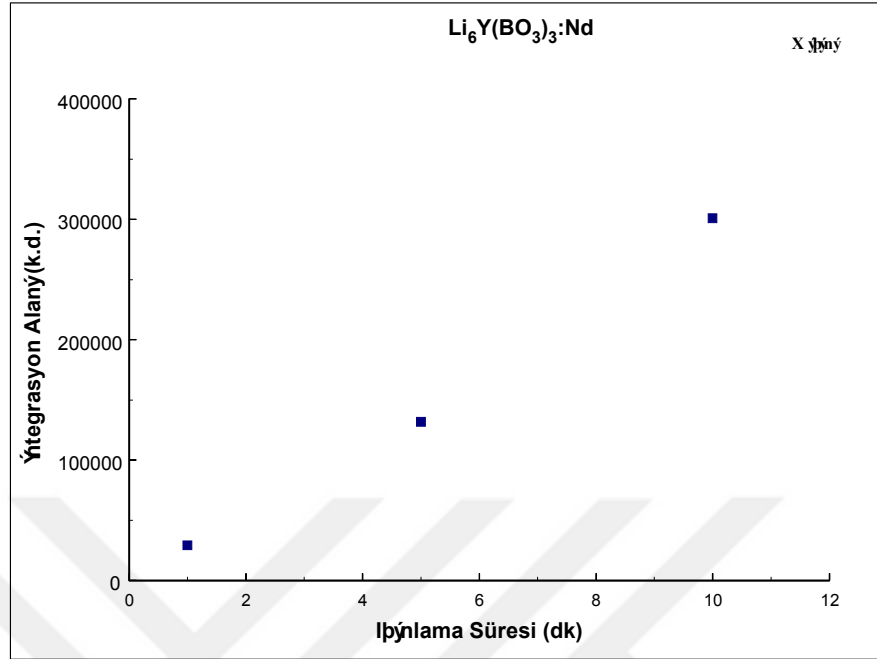
Şekil 4.40 $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ örneğine sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 302 nm dalga boylu UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrileri.



Şekil 4.41. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ fosforunun sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık 302 nm dalga boyulu UV doza maruz bırakılıp integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.



Şekil 4.42. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.43. Li₆Y(BO₃)₃:Nd örneği sırasıyla 1, 5 ve 10 dakikalık X-ışını radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra integrasyon alanı incelenerek elde edilen doz cevap eğrisi.

4.7. Kinetik Parametre Analizi

Kinetik parametrelerin analizinde en yaygın olarak kullanılan analiz yöntemi, Chen tarafından geliştirilen pik şekli (Peak Shape) yöntemidir [21]. Chen pik şekli yöntemi, bir TL radyasyon eğrisinin kinetik parametrelerini pikin şekli veya geometrik özellikleri açısından belirlemek için kullanılır. Chen, eğrinin maksimum şiddet ve bu maksimum sıcaklığın yarı yüksek sıcaklıklarına sahip olduğu sıcaklığı dikkate alarak E ve s 'nin değerlendirilmesi için genel bir açıklama yapmaktadır. İkinci derece kinetikler için, TL ısıma eğrileri neredeyse simetrikken, birinci derece eğriler asimetriktir.

- T_M , maksimum noktadaki pik sıcaklığı
- T_1 ve T_2 sırasına göre T_M 'nin yarı şiddetinde her iki yanındaki sıcaklıklardır
- $\tau = T_M - T_1$ pikin düşük sıcaklık tarafının yarı genişliği.
- $\delta = T_2 - T_M$ ısıma pikinin artan sıcaklık kısmındaki yarı genişlik
- $\omega = T_2 - T_1$ ısıma pikinin toplam yarı genişliği

➤ $\mu = \delta / \omega$ geometrik şekil ya da simetri faktörü olarak bilinir

Pikin kinetiği hesaplanan μ parametresine göre belirlenir. Eğer $\mu = 0.42$ ise, birinci derece TL ışıma pik olduğu, $\mu = 0.52$ ise, ikinci derece TL ışıma pik olduğu ifade edilir. Kinetik parametreler belirlenirken kullanılan c_α ve b_α ' nin değerleri $\alpha = \tau$, δ ya da ω için şu şekildedir.

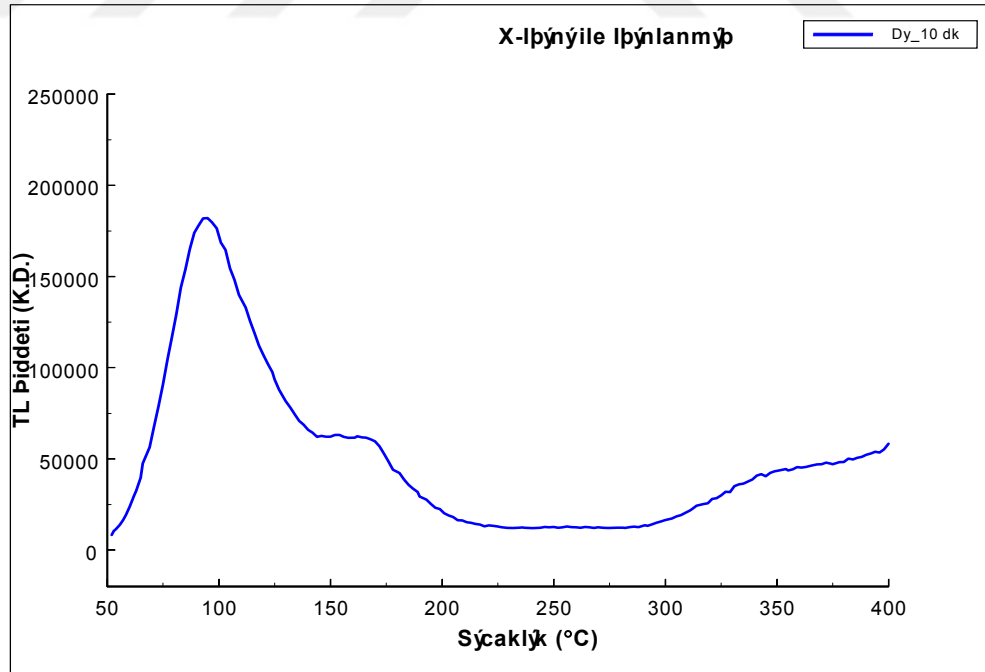
➤ $c_\tau = 1,510 + 3,0(\mu - 0,42)$ $b_\tau = 1,5804,2(\mu - 0,42)$

➤ $c_\delta = 0,9760 + 7,3(\mu - 0,42)$ $b_\delta = 0$

➤ $c_\omega = 2,52 + 10,2(\mu - 0,42)$ $b_\omega = 1$

4.7.1 Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

TL radyasyon eğrileri için aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri, Şekil 4.44'da verilen Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosfor materyali için maksimum pik sıcaklığı (T_m), yarı yükseklikte düşük sıcaklık değeri (T_1) ve yarı yükseklikte yüksek sıcaklık değeri (T_2) kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.44. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.

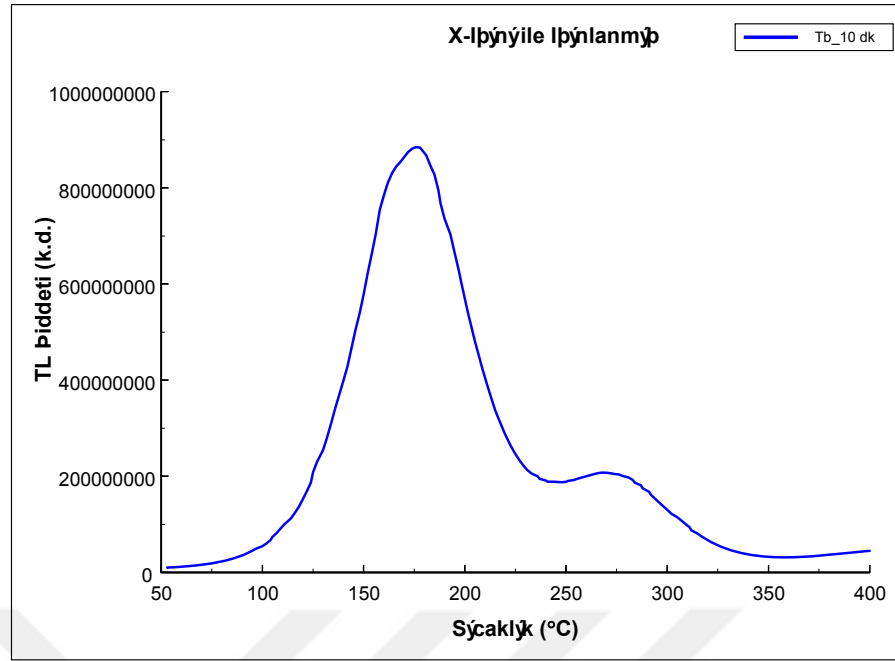
Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Pike ait geometrik şekil faktörü $\mu = \delta/\omega$ yaklaşık 0,52 çıkmıştır. Bu da pikin 2. Dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi Chen pik şekli yöntemi ile incelediğinde ikinci dereceden kinetiğe uyduğu söylemek mümkündür.

Tablo 4.1. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

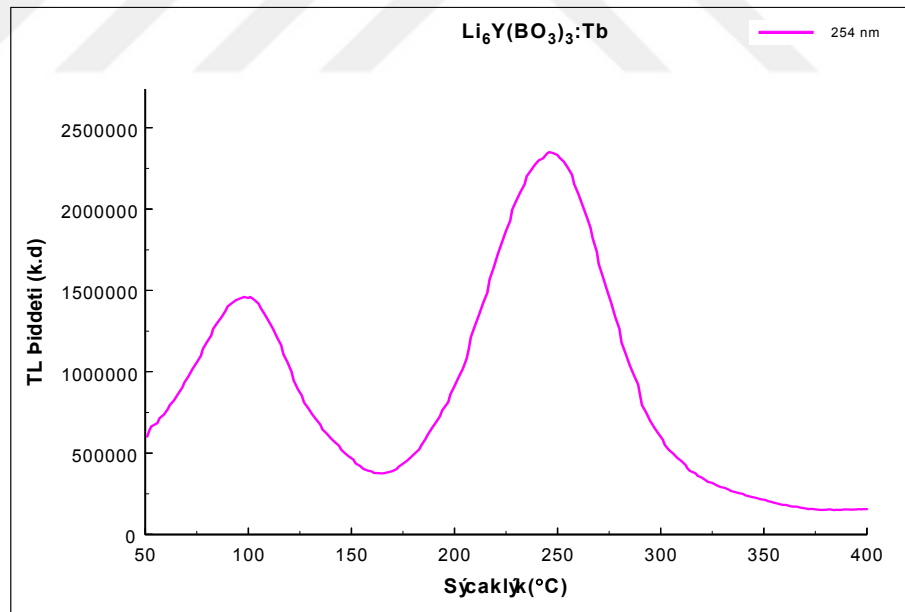
Radyasyon Türü	Maksimum Sıcaklık T_M (°C)	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Frekans Faktörü s (s ⁻¹)
X-ışını radyasyonu	$T_M = 94$	$E_\delta = 0,88$	$s_\delta = 1,90 \times 10^{11}$
		$E_\tau = 1,05$	$s_\tau = 2,57 \times 10^{13}$
		$E_\omega = 0,95$	$s_\omega = 7,75 \times 10^{11}$

4.7.2. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

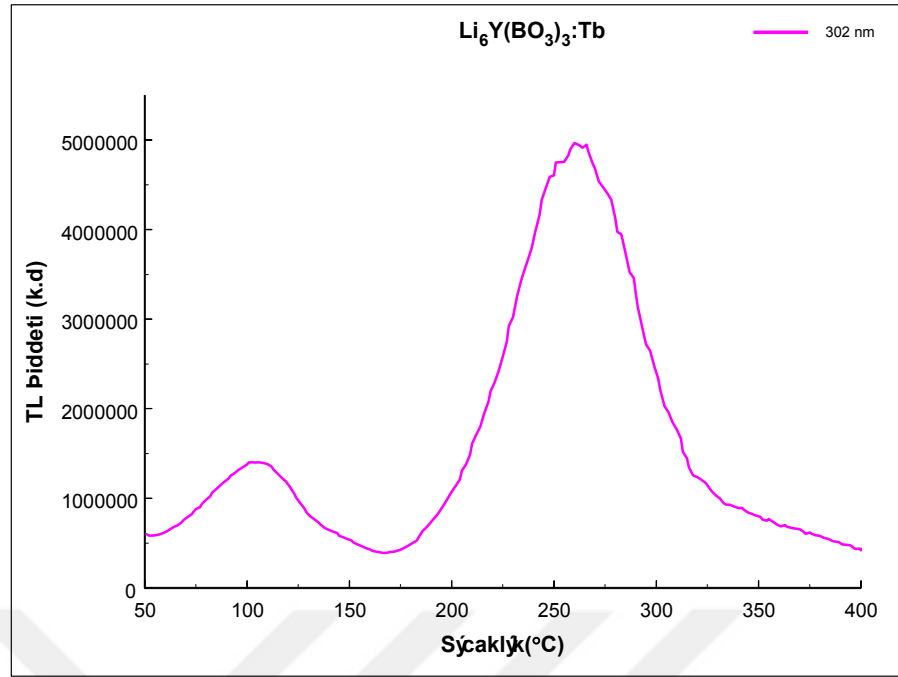
TL radyasyon eğrileri için aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri, Şekil 4.45 Şekil 4.46 ve Şekil 4.47’de verilen Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosfor materyali için maksimum pik sıcaklığı (T_m), yarı yükseklikte düşük sıcaklık değeri (T_1) ve yarı yükseklikte yüksek sıcaklık değeri (T_2) kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.45. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ örneğine 10 dakika X-ışını dozu verilerek elde edilen ışıma eğrisi.



Şekil 4.46. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ örneğine 10 dakika 254 nm UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrisi.



Şekil 4.47. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}$ örneğine 10 dakika 302 nm UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrisi.

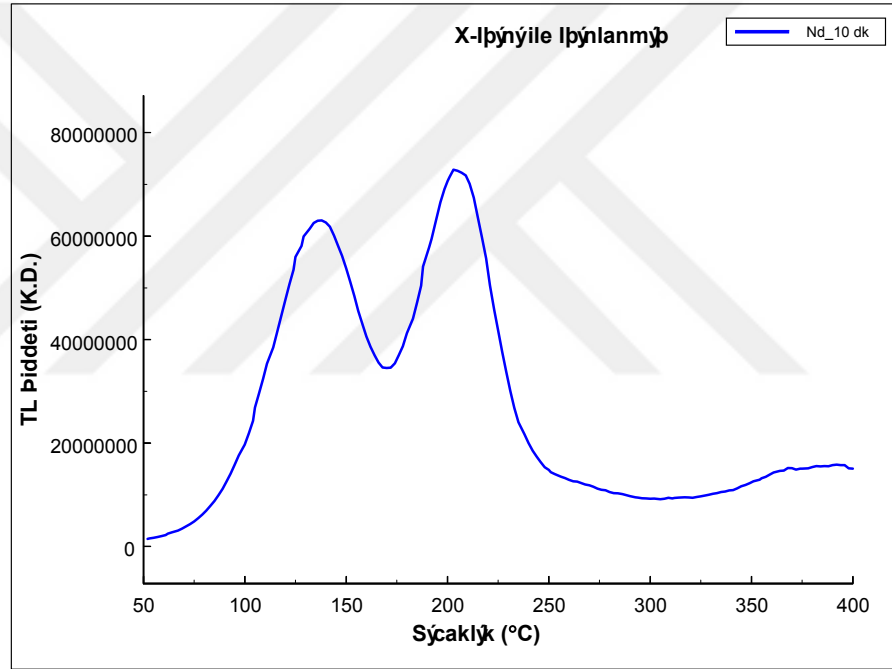
Tablo 4.2 Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

Radyasyon Türü	Pik	Maksimum Sıcaklık T_M (°C)	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Frekans Faktörü (s^{-1})
X-ışını radyasyonu	Tek pik	$T_M = 176$	$E_\delta = 0,78$	$s_\delta = 5,35 \times 10^7$
			$E_\tau = 0,72$	$s_\tau = 4,45 \times 10^6$
			$E_\omega = 0,75$	$s_\omega = 1,10 \times 10^7$
UV radyasyonu (254 nm)	1. pik	$T_M = 99$	$E_\delta = 0,42$	$s_\delta = 3,64 \times 10^4$
			$E_\tau = 0,35$	$s_\tau = 1,65 \times 10^3$
			$E_\omega = 0,38$	$s_\omega = 4,77 \times 10^3$
	2. pik	$T_M = 247$	$E_\delta = 0,90$	$s_\delta = 5,08 \times 10^7$
			$E_\tau = 0,84$	$s_\tau = 4,22 \times 10^6$
			$E_\omega = 0,87$	$s_\omega = 2,18 \times 10^6$
UV radyasyonu (302 nm)	1. pik	$T_M = 104$	$E_\delta = 0,46$	$s_\delta = 1,05 \times 10^5$
			$E_\tau = 0,39$	$s_\tau = 5,08 \times 10^3$
			$E_\omega = 0,42$	$s_\omega = 1,46 \times 10^4$
	2. pik	$T_M = 260$	$E_\delta = 1,07$	$s_\delta = 1,20 \times 10^9$
			$E_\tau = 1,04$	$s_\tau = 2,53 \times 10^8$
			$E_\omega = 1,06$	$s_\omega = 4,08 \times 10^8$

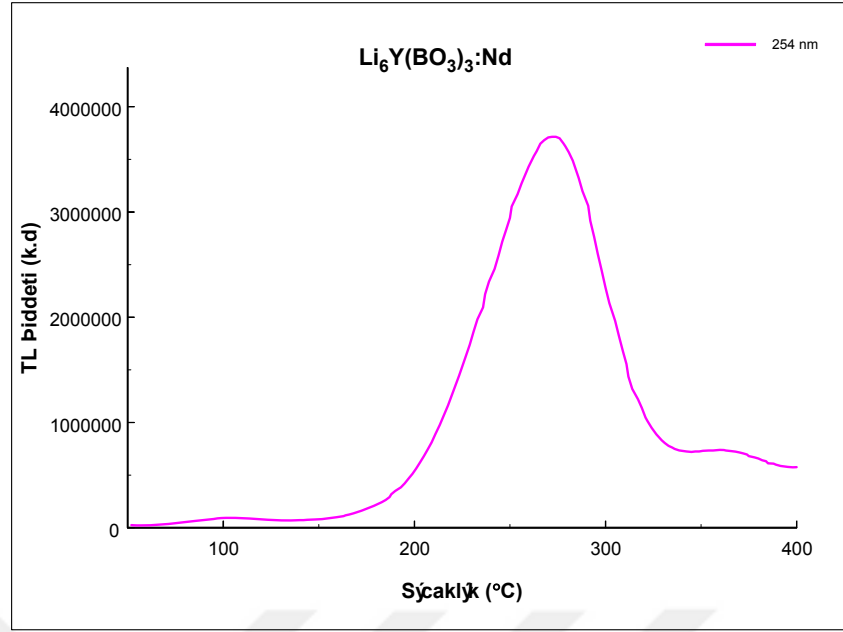
Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Pike ait geometrik şekil faktörü hem X-ışını radyasyonu hem de UV radyasyonu için $\mu = \delta/\omega$ yaklaşık 0,42 çıkmıştır. Bu da pikin 1. Dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir.

4.7.3. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu

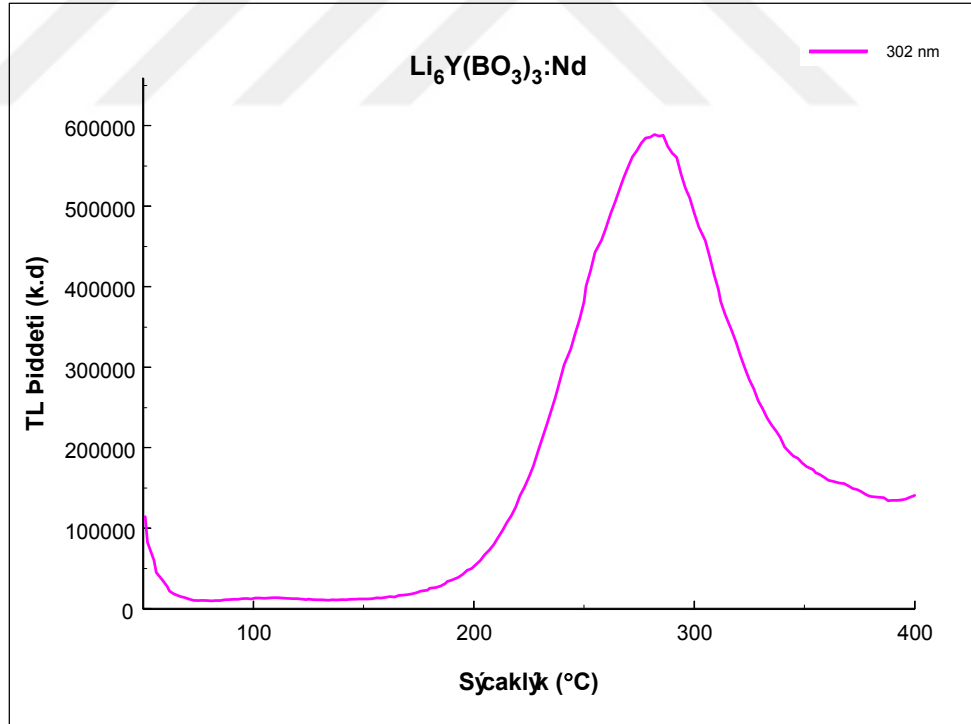
TL radyasyon eğrileri için aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri, Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de verilen Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu için maksimum pik sıcaklığı (T_m), yarı yükseklikte düşük sıcaklık değeri (T_1) ve yarı yükseklikte yüksek sıcaklık değeri (T_2) kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.48. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.49. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun 10 dakika 254 nm UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.50. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ örneğine 10 dakika 302 nm UV dozu verilerek elde edilen ışıma eğrisi.

Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Pike ait geometrik şekil faktörü hem X-ışını radyasyonu hem de UV radyasyonu için $\mu = \delta/\omega$ yaklaşık 0,42 çıkmıştır. Bu da pikin 1. Dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir.

Tablo 4.3. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

Radyasyon Türü	Maksimum Sıcaklık $T_M(^{\circ}\text{C})$	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Frekans Faktörü $s\text{ (s}^{-1}\text{)}$
X-ışını radyasyonu	$T_M = 204$	$E_{\delta} = 1,04$	$s_{\delta} = 1,22 \times 10^{10}$
		$E_{\tau} = 1,00$	$s_{\tau} = 1,80 \times 10^9$
		$E_{\omega} = 1,03$	$s_{\omega} = 3,61 \times 10^9$
UV radyasyonu (254 nm)	$T_M = 273$	$E_{\delta} = 0,90$	$s_{\delta} = 1,49 \times 10^7$
		$E_{\tau} = 0,83$	$s_{\tau} = 1,23 \times 10^6$
		$E_{\omega} = 0,86$	$s_{\omega} = 3,0 \times 10^6$
UV radyasyonu (302 nm)	$T_M = 283$	$E_{\delta} = 0,96$	$s_{\delta} = 3,59 \times 10^7$
		$E_{\tau} = 0,88$	$s_{\tau} = 3,15 \times 10^6$
		$E_{\omega} = 0,92$	$s_{\omega} = 7,69 \times 10^6$

5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında, katıhal reaksiyonu metodu ile disprosyum (Dy) katkılı lityum itriyum borat $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$, terbiyum (Tb) katkılı lityum itriyum borat $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ ve neodim (Nd) katkılı lityum itriyum borat $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları sentezlendi ve fosforların termolüminesans özellikleri üzerine araştırma yapıldı.

Dy, Nd ve Tb nadir toprak iyonu katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun fiziksel yapısının incelenmesi amacıyla hazırlanan üç grup örneğin XRD analizleri yapılmıştır. Sentezlenen tüm numuneler benzer XRD desenlerine sahip olup benzer kristal yapı gösterirler. Nadir toprak iyonlarının benzer iyonik yarıçapa, koordinasyon yapısına ve fiziksel-kimyasal özelliklere sahip olduğu iyi bilinmektedir. Literatürde benzer kristallerle karşılaştırılarak yapının monoklinik yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, örneklerin maruz kaldıkları yüksek sıcaklık değeri ile başarılı bir sentez gerçekleştiği ve hedeflenen kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Örneklerin monoklinik yapıdaki $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ yapısına ait olduğu görülmüştür.

Hazırlanan fotolüminesans özelliklerini incelemek için Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun uyarma ve emisyon spektrumları elde edilmiştir. Dy katkılı örnek için uyarma spektrumları 200-410 nm aralığında gözlemlendi ve emisyon spektrumları 402-734 nm aralığında kaydedildi. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Dy}$ fosfor için uyarma ve emisyon spektrumları sırasıyla 450 nm ve 380 nm'de kaydedildi. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Dy}$ fosforun emisyon spektrumu, 380 nm uyarım altında 448 nm, 494 nm, 572 nm, 584 nm ve 668 nm'de merkezli beş bant gösterir ve 450 nm emisyon altında 342 nm ve 364 nm'de merkezli iki bant gösterir. 448 nm, 494 nm, 572 nm, 584 nm ve 668 nm'deki emisyon zirveleri, sırasıyla, görünür spektrumun mavi, cam göbeği, sarı, turuncu ve kırmızı bölgelerine karşılık gelir. Sarı emisyon zirvesi, emisyonların geri kalanından çok daha yoğundur. Elektrikli dipol geçişine izinlidir ve Dy iyonunun ters çevirme merkezi olmayan düşük bir simetri alanına sahip olması durumunda yoğunluğu artırılabilir. Tb katkılı örnek için uyarma spektrumları 200-388 nm aralığında gözlemlendi ve emisyon spektrumları 400-650 nm aralığında kaydedildi. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Tb}$ fosfor için uyarma ve emisyon spektrumları sırasıyla 416 nm ve 350 nm'de kaydedildi. Uyarma bantları, 204 nm'de transfer bandından (CTB) oluşmuştur. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Tb}$ fosforun emisyon spektrumu, 350 nm uyarım altında 490 nm, 546 nm, 588 nm ve 624 nm'de merkezli

dört bant gösterir ve 416 nm emisyon altında 204 nm, 280 nm ve 342 nm’de merkezli üç bant gösterir. Tb iyonları kuvvetli dönüş izin verilen ve ana malzemede zayıf spin yasak f-d geçişleri gösterir. 490 nm, 546 nm, 588 nm ve 624 nm'deki emisyon zirveleri, sırasıyla, görünür spektrumun mavi, yeşil, sarı ve kırmızı bölgelerine karşılık gelir. Bunlardan en yoğun olanı yeşil emisyondur. Nd katkılı örnek için uyarma spektrumları 220-386 nm aralığında gözlemlendi ve emisyon spektrumları 370-660 nm aralığında kaydedildi. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Nd}$ fosfor için uyarma ve emisyon spektrumları sırasıyla 410 nm ve 345 nm'de kaydedildi. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Nd}$ fosforun emisyon spektrumu, 345 nm uyarım altında 412 nm ve 524 nm'de merkezli iki bant gösterir ve 410 nm emisyon altında 342 nm’de merkezli tek bant gösterir. 412 nm ve 524 nm'deki emisyon zirveleri, sırasıyla, görünür spektrumun mor ve yeşil bölgelerine karşılık gelirler.

Termoluminesansta birden fazla malzemenin kullanıldığı durumlarda normalizasyon işlemi gereklidir. Her bir malzeme için ayrı normalizasyon katsayısı elde edildi. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 254 nm, 302 nm ve 365 nm UV radyasyonuna 10 dakika maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak TL ölçümleri kaydedilmiştir. 254 nm ve 302 nm’lik UV radyasyonunda Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları çok kararlı görünürken Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu az kararlı olduğunu söylemek mümkündür. 365 nm’lik UV radyasyonda Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu kararsız görünürken Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu çok az kararlı ve Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu biraz daha iyi kararlı olduğunu söylenebilir. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların Beta radyasyonuna 1 dakika maruz kaldıktan sonra kütle normalizasyonu yapılarak TL ölçümleri kaydedilmiştir. 1 dakikalık Beta radyasyonunda Dy ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları daha iyi kararlı görünürken Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu az kararlı görünür çünkü Dy ve Tb katkılı fosforları yüksek şiddette eğri göstermektedir ve Nd katkılı fosforu düşük şiddette eğri göstermektedir. Dy, Nd ve Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları 10 dakika X-ışını radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından kütle normalizasyonu yapılarak elde edilen TL parılda egrileri kaydedilmiştir. X radyasyona 10 dakika maruz bıraktıktan sonra parılda egrileri incelediğinde Tb katkılı daha yüksek şiddette parılda eğrisi verirken, Dy ve Nd katkılı fosforları düşük şiddette parılda egrileri vermiştir.

Sentezlenmiş olan bütün malzemeler 10 dakika 254 nm, 302 nm ve 365 nm dalga boyunda UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra TL ölçümleri kaydedilmiştir. Dy

katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun arka arkaya dört defa 254 nm UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma piklerin incelendiğinde hem 254 nm hem 302 nm ve hem de 365 nm UV ışıma için duyarlı olduğunu söylenebilir ancak 254 nm UV ışıma dozuna karşı daha duyarlı olduğunu söylenebilir. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun arka arkaya üç defa 254 nm UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma piklerin incelendiğinde hem 254 nm hem de 302 nm UV ışıma için tam duyarlı olduğunu söylemek mümkündür ama 365 nm UV ışıma için duyarlı olmadığını söyleyebiliriz çünkü pik göstermemiştir. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun arka arkaya üç defa UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma piklerin incelendiğinde 254 nm, 302 nm ve 365 nm UV ışıma için piklerin gösterdiği sıcaklıkta çok duyarlı olduğunu söyleyebiliriz. Bu çalışmada Dy, Tb ve Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların üzerinde araştırıp incelediğinde literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildi ve sentezlenen malzemeler içinde lüminesans özellikleri olarak en başarılı çalışma Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu için elde edilmiştir.

Dy, Tb ve Nd katkılı lityum itriyum borat $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların beta radyosuna karşı duyarlı olup olmadığının araştırılması için termolüminesans ölçümleri alınmıştır. Dy, Tb ve Nd katkılı fosfor örnekleri beta radyosuna maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma eğrileri incelendiğinde üç örneğinde beta ışınlamasına duyarlı olduğunu söylemek mümkündür.

Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika UV radyasyona maruz kaldıktan sonra radyasyon ölçümleri $2^\circ/\text{s}$ ısıtma hızında kaydedilip elde eden ışıma eğrileri incelendiğinde 1 dakikalık doza karşı çok hassas değildir çünkü doz cevap eğride bir supralineerlik gözlemlenmiştir. Ama daha uzun sürelerde ışınlama sonucunda çok iyi bir lineer davranış gözlemlenmemiştir. Yüksek sıcaklık eğrinin doz yanıtı 75° ile 170° arasında integrasyon alanında incelenmiştir. Her ne kadar analiz edildiğinde çok iyi bir lineer olmasa da iyi tanımlanmış bir denklemde ifade edilebildiği için dozimetre anlamında kullanılabileceği düşünülmektedir ve Pikin yerinin değişmesi bu pikin birinci derece bir pik olmadığını gösterebilmektedir. Tb katkılı ve Nd katkılı ışıma eğrileri aynı şekilde incelendiğinde 1, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık sürelerde ışınlama sonucunda çok iyi lineer davranış gözlemlenmiştir. Tb katkılı eğrilerin doz yanıtı 60° ile 170° ve 170° ile 360° arasında integrasyon alanında incelenmiştir. Nd katkılı eğrilerin doz yanıtı 150° ile 350° arasında

integrasyon alanında incelenmiştir. Hem Tb hem Nd katkılı eğrileri analiz edildiğinde lineer bir denklem ile çok iyi ifade edilebildiği için dozimetre anlamında kullanılabileceği açıkça söylenebilir ve pikin yerinin değişmesi bu pikin birinci derece bir pik olmadığını gösterebilmektedir.

Dy, Tb ve Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforları sırasıyla 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika 254 nm ve 302 nm UV radyasyona ve sırasıyla 1, 5 ve 10 dakika X radyasyona maruz bırakarak 50° ile 400° arasında integrasyon alandaki yüksek sıcaklık piklerinin doz cevabı incelenmiştir. Dy katkılı fosforu integrasyon alan ile oluşan pikleri incelendiğinde lineer olmamasını rağmen iyi tanımlanmış bir denklemde ifade edilebildiği için dozimetre anlamında kullanılabileceği düşünülmektedir. Elde ettiğimiz grafik, dozimetrik anlamda iyi bir malzeme olabileceğini gösteriyor. Tb katkılı fosforu 1, 5, 10 ve 20 dakikalık 254 nm UV doza maruz bırakınca sırasıyla integrasyon alanı da artış göstermektedir ama 40 dakikalık dozda integrasyon sonucu diğer dozlara kıyasla düşük çıkmıştır. Örneği 302 nm UV dozu verince 1, 5 ve 10 dakikalık sürede sıra ile artış gösterirken 20 ve 40 dakikalık sürede sıra ile düşüş göstermektedir. Tb katkılı örneği, X-ışını radyasyon dozu artarken integrasyon alan da artmaktadır bu nedenle dozimetre anlamında iyi bir malzeme olduğunu söylemek mümkündür. Nd katkılı Örneği 1, 5, 10 ve 20 dakikalık 254 nm UV doza maruz bırakınca sırasıyla integrasyon alanı artış gösterirken 40 dakikalık dozda integrasyon düşüş göstermektedir ve Örneği 302 nm UV dozu verince 1 ve 5 dakikalık sürede sıra ile artış gösterirken 10, 20 ve 40 dakikalık sürede sıra ile düşüş göstermektedir. Nd katkılı fosforu, X radyasyon süresi artarken integrasyon alanı da lineer olarak artmaktadır bu nedenle dozimetre anlamında çok iyi bir malzeme olduğunu söylemek mümkündür.

Dy, Tb ve Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların 1, 5 ve 10 dakika X-ışını radyasyona maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma pikleri incelenmiştir. Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5 ve 10 dakika X-ışını radyasyona maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma pikleri incelendiğinde sırasıyla 103°, 98° ve 94°'de pikleri göstermektedir Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun X-ışını dozu artırması ile birlikte elde edilen piklerin şiddeti de düşmektedir. 1 ve 10 dakikalık dozda elde edilen pikleri lineer üstü gözükürken 5 dakikalık dozda elde edilen pik lineer altı görünmektedir. Tb katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5 ve 10 dakika X-ışını radyasyona

maruz kaldıktan sonra elde edilen ışıma piklerin incelendiğinde sırasıyla yaklaşık 168°, 165°, 177° pikleri göstermektedir. Daha yüksek şiddette pikleri göstermesi ile malzemenin sentezlenen diğer fosforlara kıyasla daha duyarlı olduğunu söylemek mümkündür. 1, 5 ve 10 dakikalık dozda bütün pik şiddetleri lineer altı görünmektedir. Tb katkılı fosforun pikleri incelendiğinde dozu artırdığında sırasıyla çok iyi şekilde pik şiddeti de artmaktadır, bu bizim beklediğimiz bir sonuçtur. Sonuç olarak, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3\text{:Tb}$ örneği dozimetrik olarak iyi bir malzeme olduğunu söylenebilir. Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 1, 5 ve 10 dakika X-radyasyona maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma pikleri incelendiğinde sırasıyla çift pik yaklaşık 151°, 138°, 137°'de ve 231, 204, 203'de göstermektedir. Burada da Dy katkılı fosfor gibi, dozun artışı ile birlikte gösterdiği piklerin sıcaklık derecesi de düşmektedir. 1, 5 ve 10 dakikalık dozda gösterdiği bütün pikleri hemen hemen lineer göstermektedir. Pik cevapları lineer olduğundan dolayı Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforu herhangi bir denklem ile ifade edilerek dozimetrik olarak kullanılabileceği rahatla söylenebilir ve anlamlı bir doz yanıt eğrisi elde etmemizi sağlar. Pikleri incelendiğinde Tb katkılı fosforu gibi Nd katkılı fosforu da dozu artırdığında sırasıyla çok iyi şekilde şiddeti de artmaktadır, bu bizim beklediğimiz bir sonuçtur.

Bir TL radyasyon eğrisinin kinetik parametrelerini pikin şekli veya geometrik özellikleri açısından belirlemek için Chen pik şekli yöntemi kullanılarak Dy, Tb ve Nd katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforlarını incelenmiştir. Dy katkılı örneğin pike ait geometrik şekil faktörü $\mu = \delta/\omega$ yaklaşık 0,52 çıkmıştır ve sonuç olarak, Dy katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforun 10 dakika X-ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi Chen pik şekli yöntemi ile incelediğinde ikinci dereceden kinetiğe uyduğu söylemek mümkündür. Nd katkılı fosforun pike ait geometrik şekil faktörü hem X-ışını radyasyonu hem de UV radyasyonu için $\mu = \delta/\omega$ yaklaşık 0,42 çıkmıştır. Bu da pikin 1. Dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir. Nd katkılı örneğin pike ait geometrik şekil faktörü hem X-ışını radyasyonu hem de UV radyasyonu için $\mu = \delta/\omega$ yaklaşık 0,42 çıkmıştır. Bu da pikin 1. Dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Mc Keever, S.W.S. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, London, England, 1985, 376 s.
- [2] Renuka Devi A., Jayasankar C.K. Optical properties of Nd^{3+} ions in lithium borate glasses. Materials Chemistry and Physics. 1995, 42, 106-119.
- [3] Sablayrolles J., Jubera V., Chaminade J.-P., Manek-Hoßniger I., Murugan S., Cardinal T., Olazcuaga R., Garcia A., Salin F. Crystal growth, luminescent and lasing properties of the ytterbium doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ compound. Optical Materials. 2005, 27, 1681-1685.
- [4] Brenier A., Yoshikawa A., Lebbou K., Jouini A., Aloui-Lebbou O., Boulon G., Fukuda T. Growth and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ single crystal. Journal of Luminescence. 2007, 126 (2), 547-550.
- [5] Peter A., Polga K., Toth M. Synthesis and crystallization of lithium-yttrium orthoborate $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ phase. Journal of Crystal Growth. 2012, 346, 69-74.
- [6] Zhang F., Wang Y., Tao Y., Investigation of the luminescence properties of Tb^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ phosphors in VUV–VIS range. Journal of Luminescence. 2013, 136, 51-56.
- [7] Liu H.G., Zheng W.C. Theoretical investigations of the optical spectra and EPR parameters for the isolated and pairs of trivalent ytterbium ions in $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystal. Optical Materials. 2015, 49, 337-342.
- [8] Fawad U., Kim H.J., Khan S., Khan M., Ali L. Photoluminescent properties of white-light-emitting $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphor. Solid State Sciences. 2016, 62, 1-5.
- [9] Fawad U., Kim H. J., Khan M. Emission analysis of $\text{Li}_6\text{LuY}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors. Radiation Measurements. 2016, 90, 319-324.
- [10] Guan A., Zhou L., Wang G., Gao F., Wang Q., Chen X., Li Y. Photoluminescence characterization and energy transfer of color-tunable $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors. Physica B. 2016, 494, 75-81.
- [11] Yukihiro E.G., Mc Keever S.W.S. Optically Stimulated Luminescence Fundamentals and Applications, Wiley, New York, USA, 2011.
- [12] Sunta C.M. Unraveling Thermoluminescence. Springer Science+Business Media LLC, New York, USA, 2015, 188 s.
- [13] Cameron, J.R., Suntharalingam, N., Kenny, G.N. Direct Determination of Radionuclides in the Body Optimisation of Measurements Parameters and Results Analysis. World Journal of Nuclear Science and Technology. 2001, 1(3), 87-110. Thermoluminescence Dosimetry. University of Wisconsin Press, Madison. 1968.
- [14] Fowler, WB. Physics of Color Centers. Ed: Wyman Beall Fowler, Academic Press, New York, USA, 1968, 53-179 s
- [15] U.Fawad, H.J.Kim, Matiullah Khana, Emission analysis of $\text{Li}_6\text{LuY}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors, Radiation Measurements, 90, 2016, 319-324.
- [16] Anxiang Guan, Liya Zhou_ Photoluminescence characterization and energy transfer of color-tunable $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors Physica B: Condensed Matter, Volume 494, 1 August 2016, Pages 75-81
- [17] Özpek, Gül Bayramiye, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Lüminesans tarihlendirmede eşdeğer dozu etkileyen parametreler, 2011
- [18] Raziye Akkaya, Doğal Kuvars Mineralinin Termoluminesans Özellikleri ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [19] McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses, Nuclear Technology Publishing; Ashford, Kent, England. 1995, 28, 12, 210 s.

[20] Chen, R. J. Glow Curves with General Order Kinetics. Journal of The Electrochemical Society. 1969, 116(9), 1254-1257.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Md Nasir UDDIN

Doğum Yeri ve Yılı : Tangail/1988

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce, Türkçe

E-posta : nasirphysics99@yahoo.com

Eğitim Durumu

Lise : Shamsar Fakir College (Bangladesh)

Lisans : Izmir Institute of Technology (Turkey), Fizik Bölümü,

Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi (Turkey), Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı,

Mesleki Deneyim

Yayınları

1. A. Ege, Md N. Uddin, L. Turkler, (2018). Thermally Stimulated Luminescence Properties of Rare Earth Doped Lithium Yttrium Borate Phosphors, 11th International Conference on Luminescence and ESR Dosimetry Gaziantep, Turkey, 5-7 September, page 8.

2. Md N. Uddin, S. Uysal Satılmış, A. Ege, (2018). Investigation of Thermoluminescence Properties of YGAG:Ce Phosphors Irradiated with Beta Radiation, 11th International Conference on Luminescence and ESR Dosimetry Gaziantep, Turkey, 5-7 September, page 37.