

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

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

**Nadir Toprak Elementi Katkılı Stronsiyum (İtriyum, Gadolinyum)
Borat Fosforların Sentezi ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi**

Merve ÖZKARADEMİR

**Danışman
Doç. Dr. Arzu EGE**



MANİSA-2018

TEZ ONAYI

Merve ÖZKARADEMİR tarafından hazırlanan "**Nadir Toprak Elementli Katkılı Stronsiyum (İtriyum, Gadolinyum) Borat Fosforlarının Sentezi ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması 12/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak savunulmuş ve oyçokluğu / oybirliği ile başarılı olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Arzu EGE Manisa Celal Bayar Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Mehmet AYYACIKLI Manisa Celal Bayar Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Elçin EKDAL KARALI Ege 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.

Merve ÖZKARADEMİR



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	III
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLO DİZİNİ	X
TEŞEKKÜR.....	XI
ÖZET.....	XII
ABSTRACT	XIII
1.GİRİŞ	1
1.1.Literatür Özeti	3
2.GENEL BİLGİLER	10
2.1.Lüminesans.....	10
2.1.1. Flüoresans-Fosforesans	11
2.2. Uyarılma Türlerine Göre Lüminesans.....	15
2.2.1. Termolüminesans	15
2.2.2. Optiksel Uyarımlı Lüminesans	15
2.2.3. Fotolüminesans	16
2.2.4. Katodolüminesans	16
2.2.5. Radyolüminesans	16
2.2.6. Elektrolüminesans	17
2.2.7. Kemilüminesans	18
2.2.8. Biyolüminesans	18
2.2.9. Tribolüminesans	19
2.3. Termolüminesansa Giriş	19
2.3.1. Termolüminesansın Tarihçesi	19
2.3.2. Termolüminesans Uyarımı İçin Gerekli Koşullar	21
2.3.3. Termolüminesans Kusur Merkezleri	22
2.3.3.1. Tuzak Elektronlarının Kusurları	23
2.3.3.2. Tuzak Boşluklarındaki Kusurlar	25
2.3.3.3. Işınlama ile Kusur Üretimi	26
2.3.4. Tuzak Doldurmanın Doz Bağımlılığı	28
2.4. Termolüminesans Işıma Eğrisi Teorileri	29
2.4.1. Termal Uyarım İşlemi	30

	Sayfa
2.4.1.1. Tuzaklardaki Elektronların Enerji Dağılımı	30
2.4.1.2. Frekans Faktörü	32
2.4.2. Termolüminesans Modelleri.....	33
2.4.2.1. Randall ve Wilkins Modeli	35
2.4.2.2. Garlick ve Gibson Modeli	38
2.4.3. Kinetik Parametre	40
2.4.3.1. Genel Derece Kinetikleri	42
2.4.3.2. Karışık Derece Kinetikleri	44
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	48
3.1. Fosfor Malzemenin Sentezi	48
3.2. X Işını Kırınımı (XRD) Analizi	50
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri	52
3.4. Radyolüminesans Ölçümleri	53
3.5. Termolüminesans Ölçümleri	54
3.6. Termolüminesans Işıma Eğrisi Analiz Yöntemleri	57
3.6.1. Artan Doz Metodu	57
3.6.2. Pik Şekli Hızları Metodu	57
3.6.3. Çeşitli Isıtma Hızları Metodu	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	63
4.1. Fosforların Kristal ve Mikro Yapı Özelliklerinin Analiz Sonuçları	63
4.2. Sentezlenen Fosforların Radyolüminesans Ölçüm Sonuçları	71
4.3. Sentezlenen Fosforların Termolüminesans Ölçüm Sonuçları	78
4.3.1 Sentezlenen Fosforların UV Radyasyon Kaynağına Maruz Bırakılmasının Ardından Elde Edilen Işıma Eğrileri	78
4.3.2. Sentezlenen Fosforların Beta Radyasyon Kaynağına Maruz Bırakılmasının Ardından Elde Edilen Işıma Eğrileri	86
4.3.3. Dozimetrik Karakterizasyon	90
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	98
6. KAYNAKLAR	100
EKLER	104
EK A. Dieke Diyagramı	104
EK B. RL Sistemi İç Yapısı	105
ÖZGEÇMİŞ	106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	Kinetik mertebe
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
E	Aktivasyon Enerjisi
GCD	Işıma Eğrisi Analizi
IR	Kızılötesi
LED	Işık Yayan Diyot
OSL	Optik Uyarımlı Lüminesans
OSL	Optik Uyarımlı Lümineans
PL	Fotolüminesans
PMT	Foto çoğaltıcı Tüp
s	Frekans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TDDT	Termal Olarak Ayrılmış Derin Tuzaklar
TL	Termolüminesans
TLD	Termolüminesans Dozimetre
TSL	Termal Uyarımlı Lüminesans
UV	Morötesi
XEOL	X ışını ile üretilen optiksel lüminesans
XRD	X Işını Kırınımı
XRF	X ışını flüoresansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Flüoresans emisyonlarını gösteren bir enerji bandı diyagramı	12
Şekil 2.2 Fosforesans emisyonlarını gösteren bir enerji bandı diyagramı	13
Şekil 2.3 Bir elektron tipi için kusur merkezi	25
Şekil 2.4 Hol tuzağı tipindeki merkezler	26
Şekil 2.5 Işınlama ve ısıtma sırasında elektron taşıma yolunu gösteren tek tuzak tek rekombinasyon merkezli (OTOR) TL modeli	34
Şekil 2.6 Garlick- Gibson modeli için enerji seviyesi diyagramı	34
Şekil 2.7 Işıma eğrilerinin β' ye bağlı olarak değişimi	38
Şekil 2.8 Farklı n_0 / N değerleri için ikinci dereceden kinetik parlaklık eğrileri	41
Şekil 2.9 Flüoresans emisyonlarını gösteren bir enerji bandı diyagramı	43
Şekil 3.1 Ölçümlerin alındığı Panalytical Empyrean marka X-ışını kırınımı (XRD) sistemi	51
Şekil 3.2 Ölçümlerin alındığı JEOL JSM 5600 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) resmi	52
Şekil 3.3 Radyölüminesans ölçümlerinin alındığı sistem	53
Şekil 3.4 Harshaw 3500 TLD okuyucu sistemi	54
Şekil 3.5 TLD okuyucu sisteminin şematik gösterimi	55
Şekil 3.6 Çalışmada UV kaynağı olarak kullanılan UVP marka 3UV38 model ışık kaynağı	55
Şekil 3.7 Çalışmada kullanılan UV kaynağının yaydığı emisyon spektrumları	56
Şekil 3.8 Bir ışıma pikinin geometrik şekil nicelikleri τ , δ , ω	58
Şekil 3.9 Kinetik derece b ve geometrik faktör $\mu = \delta / \omega$ ve $\gamma = \delta / \tau$ arasındaki ilişki	58
Şekil 3.10 T_M 'nin ısıtma hızıyla değişimi	59
Şekil 4.1 Stronsiyum gadolinyum borat ($Sr_3Gd_2(BO_3)_4$) fosforuna ve referans desene ait X ışını kırınımı analizi..	63
Şekil 4.2 Vesta programı ile çizilmiş ortorombik yapı grafiği	64
Şekil 4.3 katkılı stronsiyum gadolinyum borat malzemesinin 500, 100, 10 ve 5 μm ölçekli SEM görüntüleri	65
Şekil 4.4 Lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat malzemesinin 500, 100, 50, 10 ve 5 μm ölçekli SEM görüntüleri	66

Şekil 4.5 Sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat malzemesinin 500, 50, 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri	67
Şekil 4.6 Bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat malzemesinin 500, 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri	68
Şekil 4.7 ve lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat malzemesinin 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri	68
Şekil 4.8 ve sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat malzemesinin 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri	69
Şekil 4.9 ve bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat malzemesinin 500, 50, 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri	70
Şekil 4.10 Ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu	71
Şekil 4.11 katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu	72
Şekil 4.12 Lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu	73
Şekil 4.13 Sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu	74
Şekil 4.14 Bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu	74
Şekil 4.15 ve lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu	75
Şekil 4.16 ve bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu	76
Şekil 4.17 ve sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu	77
Şekil 4.18 Ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	78
Şekil 4.19 Ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	79
Şekil 4.20 Ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat fosforunun 365 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	79
Şekil 4.21 Dy, Li ve Dy ile Li çift katkılılandırılmış $Sr_3Gd_2(BO_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	80
Şekil 4.22 Dy, Li ve Dy ve Li çift katkılı $Sr_3Gd_2(BO_3)_4$ fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	81

Şekil 4.23 Dy, Cu ve Dy ve Cu çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	81
Şekil 4.24 Dy, Cu ve Dy ve Cu çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	82
Şekil 4.25 Dy, Na ve Dy ve Na çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	83
Şekil 4.26 Dy, Na ve Dy ve Na çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	83
Şekil 4.27 Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	84
Şekil 4.28 Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	85
Şekil 4.29 Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 365 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri	85
Şekil 4.30 Katkısız stronsiyum gadolinyum borat fosforunun beta kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	86
Şekil 4.31 Dy katkılı stronsiyum gadolinyum borat beta kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	87
Şekil 4.32 Li katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun beta kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	87
Şekil 4.33 Cu katkılı stronsiyum gadolinyum borat beta kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	88
Şekil 4.34 Na katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun beta kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	88
Şekil 4.35 Dy, Li katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun beta kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	89
Şekil 4.36 Dy, Cu katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun beta kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	89
Şekil 4.37 Dy, Na katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun beta kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi	90
Şekil 4.38 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun 1, 2, 5, 10, 20 ve dakika ışıma süreleri boyunca 254 nm UV' ye maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma eğrileri. 91	
Şekil 4.39 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun büyütme eğrisi	91
Şekil 4.40 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun 1 dk süresince 254 nm UV'ye maruz bırakılmasının ardında elde edilen kararlılık ölçümleri.	92

Şekil 4.41 Dy katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) fosforunun UV ışınlamasının ardında farklı bekleme süreleri sonucunda elde edilen TL ışıma eğrileri	93
Şekil 4.42 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun ön-ısıtma işlemi uygulanmadan elde edilen TL ışıma eğrileri ile ön ısıtma işlemi yapılarak elde edilmiş olan ışıma eğrisinin karşılaştırması.	93
Şekil 4.43 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun ön-ısıtma işlemi uygulanmış TL ışıma eğrileri	94
Şekil 4.44 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun pik şekli analizi metodunda kullanılan ve 2°C/s 'lik ısıtma hızında kaydedilen TL ışıma eğrisi.....	94
Şekil 4.45 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun çeşitli ısıtma hızları ile elde edilen ışıma eğrileri	96
Şekil 4.46 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun her bir ısıtma hızında elde edilen ışıma piklerinin ($1/T_m$) değerlerine karşılık $\ln(T_m^2/\beta)$ grafiği	96
Şekil Ek A.1 Nadir toprak elementlerinin dieke diyagramı	104
Şekil Ek B.1 Radyolüminesans ölçümlerinin alındığı sistemin şematik gösterimi	105

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Alkali halojenürler içerisindeki kusur merkezleri	24
Tablo 3.1 Ev sahibi $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ ve $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforlarının sentezlerinde kullanılan ham malzemeler ve miktarları.....	49
Tablo 4.1 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Dy fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri	95



TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren ve lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aşamalarında maddi manevi her yönden yardımcı olan, tecrübeleri ile beni aydınlatan ve desteğini hiç eksik etmeyen, kendisini tanımaktan büyük onur duyduğum sevgili danışman hocam Sayın Doç. Dr. Arzu EGE' ye yürekten teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim sırasında bilgi ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Mehmet AYVACIKLI' ya, çalışmalarım sırasında manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli Eren ÖZKAN' a, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Merve ÖZKARADEMİR
Manisa, 2018



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Nadir Toprak Elementi Katkılı Stronsiyum (İtriyum, Gadolinyum) Borat Fosforların Sentezi ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Merve ÖZKARADEMİR

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Arzu EGE

Tez çalışmasında katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$), disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$), disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum itriyum borat ($\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$), lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Li}$), bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Cu}$), sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Na}$) ve disprosyum (Dy) ve lityum (Li) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Li}$), disprosyum (Dy) ve sodyum (Na) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Na}$) ve disprosyum (Dy) ve bakır (Cu) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Cu}$) fosforları geleneksel katılmal metodu ile sentezlenmiştir. Tüm fosfor malzemelerin sentezlerinin başarıya ulaşım ulaşmadıklarının belirlenmesi için X-ışını kırınım analizleri yapılmıştır. Sentezlenen fosfor örneklerin radyolüminesans spektrumları incelenmiştir. Nadir toprak iyonu ile katkılı fosfor örneklerin lüminesans spektrumlarında, özellikle katkılanırılan nadir toprak iyonunun belirgin elektronik geçişleri gözlemlenmiştir. Radyolüminesans sonuçları $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ ($j=9/2, 11/2, 13/2$ ve $15/2$) baskın geçişlerine karşılık gelen emisyonlarını göstermiştir. Keskin emisyon özellikleri bu fosfor malzemelerin nadir toprak iyonu katkılı fosfor örnekler için iyi bir ev sahibi malzeme olduğunu göstermektedir. Çalışmada sentezlenen fosforların morötesi (UV) ve beta ışınlamasının ardından termolüminesans (TL) özellikleri incelenmiştir. Fosfor malzemelerinin radyasyon doz ölçümü alanında potansiyellerini belirleyebilmek için malzemelerin termolüminesans (TL) ışıma eğrileri alınmıştır. UV ışınlamasının ardından elde edilen TL sonuçları, disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) fosfor malzemesinin gelecek vaat eden bir TL dozimetre olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu fosforun TL kinetik parametreleri ve doz cevabı, kararlılık ve sönümle karakteristikleri araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Stronsiyum İtriyum Borat, Stronsiyum Gadolinyum Borat Termolüminesans, Radyolüminesans.

2018, 99 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Synthesis and Investigation of Luminescence Characterization of Rare Earth Doped Strontium (Yttrium and Gadolinium) Borate Phosphors

Merve ÖZKARADEMİR

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Arzu EGE

Undoped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$), dysprosium (Dy) doped strontium yttrium borate ($\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$), dysprosium, (Dy) doped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$), lithium doped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Li}$), copper doped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Cu}$) and sodium doped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Na}$) as a co-doped dysprosium (Dy) and lithium (Li) doped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Li}$), dysprosium (Dy) and sodium (Na) doped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Na}$) and dysprosium (Dy) and copper (Cu) doped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Cu}$) phosphors were synthesized by conventional solid state method. The X-ray diffraction analysis of all phosphors materials were done in order to determine the success of synthesizes. Radioluminescence spectra of all synthesized phosphorous materials were investigated. Prominent electronic transitions corresponding to doped rare earth ions were observed in the luminescence spectrum of the synthesized phosphors doped with rare earth ion. The radioluminescence (RL) measurements shows that the series of the emissions with dominating transitions at $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ ($j=9/2, 11/2, 13/2$ and $15/2$). The sharp emission properties show that these phosphors are suitable host for rare-earth ion doped phosphor material. In this study, the thermoluminescence (TL) properties of synthesized phosphors were investigated after ultraviolet (UV) and beta irradiation. Thermoluminescence (TL) glow curves of the materials were measured in order to assess their potential in the field of radiation dosimetry. TL kinetic parameters, dose response, stability and fading characteristics of dysprosium (Dy) doped strontium gadolinium borate ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) phosphor were examined since TL results of the phosphor revealed that is a promising TL dosimeter.

Keywords: Strontium Yttrium Borate, Strontium Gadolinium Borate, Thermoluminescence, Radioluminescence.

2018, 99 pages

1.GİRİŞ

Nadir toprak elementleri elektronik yapılarından dolayı en önemli ve umut verici aktivatörler olarak düşünülmektedir. Malzemelerin lüminesans özelliklerinin nadir toprak iyonu katkılarının değerlik bandındaki 4f enerji seviyelerinin yerine ve aynı zamanda ev sahibi malzemenin iletim bandının lokasyonuna bağlılığı bunun en önemli sebebidir.

Modern optoelektronik cihazlar, UV veya UV-mavi radyasyonu görünür ışığa dönüştürmek için fosfor malzemeler (luminoforlar) gerektirir [1,2]. Oksitler, silikatlar, alüminatlar (garnet), fosfatlar ve boratlar gibi nadir toprak elementlere (lantanitlere) dayanan farklı inorganik fosfor türleri vardır [1]. Son grup nadir toprak ortoborat fosforlar yakın zamanda incelenmiş ve oldukça umut verici sonuçlar ortaya koyulmuştur. Borat kristalleri doğrusal olmayan optik, piezo ve sintilasyon teknikleri ve fosforlar için potansiyel bileşikler olarak çok dikkat çekmektedir [1,2]. Borat tabanlı fosforların, genellikle plazma ekran panelleri için iyi lüminesant malzemeler olduğu tespit edilmiştir [1]. Bu bileşikler, yüksek kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahiptirler ve lantanit iyonları ile etkili bir şekilde katkılanabilirler [1]. Borat bazlı luminoforlar, lüminesans tüpler ve plazma ekran panelleri gibi farklı cihazların yanı sıra ışık yayan diyotlarda (LED) da uygulanabilirler [3]. Bununla birlikte, günümüzde, ışık yayan diyotlarda uygulanmaya yönelik UV' ye yakın görülebilen fosforların geliştirilmesi önem taşımaktadır [2]. İncelenen bu fosforlar arasında boratlar, düşük sentetik sıcaklıkları, kararlılıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle iyi birer adaydırlar [4].

Tez çalışmasının temel amacı nadir toprak iyonları katkılı borat malzemelerin katıhal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmesi ve bu sentezlenen malzemelerin morfolojik ve lüminesans karakterizasyonlarının yapılmasıyla yeni dozimetrik malzemelerin geliştirilmesidir. Çalışmada yukarıda bahsedilen birçok avantaja ve geniş bant aralığına sahip olması nedeniyle farklı iyon katkılı stronsiyum gadolinyum borat ve stronsiyum itriyum borat fosforları geleneksel yüksek sıcaklık katıhal sentez yöntemiyle sentezlenmiş ve sentezlenen fosforlarının yapısal ve lüminesans karakterizasyonu araştırılmıştır. Özellikle disprosyum nadir toprak iyonları ile katkılanmış stronsiyum gadolinyum borat fosforunun lüminesans özellikleri ve UV'

ye olan duyarlılığı nedeniyle termolüminesans dozimetre olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır.

Giriş bölümünde ilk olarak lüminesans tarihçesi ile ilgili bilgilerin ardından tez çalışmasında sentezlenen ve ayrıntılı olarak lüminesans özellikleri incelenen stronsiyum itriyum borat ve stronsiyum gadolinyum borat fosforlarıyla ilgili literatür özeti sunulmuştur.

Tezin ikinci bölümünde lüminesansın tanımı, uyarılma türlerine göre lüminesans çeşitleri, termolüminesansın tanımı ve termolüminesans ışıma eğrisi teorilerinin ayrıntılı açıklaması ve matematiksel modellemeleriyle ilgili bilgiler aktarılmıştır.

Tezin üçüncü bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan geleneksel yüksek sıcaklık katıhal sentez yöntemiyle ilgili açıklamalar, çalışma kullanılan taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını kırınımı (XRD), radyolüminesans (RL), termolüminesans (TL) sistemleri ile ilgili açıklamalar ve deneysel aşamada izlenen prosedür hakkında bilgiler verilmiştir.

Tezin dördüncü bölümünde sentezlenen ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$), disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Dy), disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum itriyum borat ($\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Dy) lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Li), bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Cu), sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Na), disprosyum (Dy) ve lityum (Li) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Dy, Li), disprosyum (Dy) ve sodyum (Na) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Dy, Na) ve disprosyum (Dy) ve bakır (Cu) çift katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Dy, Cu) fosforlarının morfolojik karakterizasyonu ile ilgili olarak X ışını kırınımı (XRD) desenleri, taramalı elektron mikroskopisinden (SEM) elde edilen SEM görüntülerinin ardından, radyolüminesans spektrumları ve termolüminesans ölçümlerinden elde edilen bulgular sunulmuştur.

Sonuç bölümünde sentezlenen tüm fosforlardan elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla kıyaslanmıştır.

1.1 Literatür özeti

Tez çalışmasında katkılı stronsiyum itriyum borat ve stronsiyum gadolinyum borat fosforlarının sentezlenmesi, yapısal ve lüminesans karakterizasyonuna yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu nedenle literatürde daha önce geliştirilen ve incelenen stronsiyum itriyum borat ve stronsiyum gadolinyum borat fosforları araştırılmıştır.

Ebothé ve arkadaşları 2006 yılında iterbiyum katkılı stronsiyum itriyum borat $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Yb nanokristallerinde optik olarak indüklenen doğrusal elektro-optik etkilerin polimer matrislerine dahil edilmesi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [5]. Polimetil metakrilat matrislerine dahil edilen Yb-katkılı $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ nanokristalitleri (ağırlıkça %4,5), 1,34 ve 0,67 μM 'de, tutarlı pikosaniye lazer atımlarıyla optik olarak işleminden geçirilmiştir. Bu bileşik, büyük bir etkin elektro-optik katsayısı sergilemiştir (1040 nm dalga boyunda 6,2 pm / V'ye kadar). Nanokristalit boyutunun azalması ve Yb içeriğinin artması etkin elektro-optik katsayısının önemli ölçüde artmasına yol açmıştır. Yaklaşık 5 nm' ye eşit nanokristalit boyutları için katsayı 2,2 pm/V' den (%8' lik Yb) 6,2 pm/V' ye (%20 oranında Yb) yükselmiştir. Bu malzeme, optik olarak çalıştırılan modülatörlerin uygulanmasında umut verici olmuştur.

Pan ve arkadaşları 2006 yılında $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}^{3+}$ kristalinin kristal büyütme ve spektral özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [6]. Boyutları $25\text{ø} \times 30 \text{ mm}^3$ olan bir $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}^{3+}$ kristali, Czochralski yöntemiyle büyütülmüştür. Kristalin polarize soğurma ve emisyon spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüştür. Soğurma kesitleri σ 'ya sırasıyla π -polarizasyonu için 807 nm'de $3,43 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ve σ kutuplandırması için $1,78 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 'dir. Emisyon kesit alanı, π -polarizasyonu için 1063 nm'de $2,0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ve sırasıyla σ kutuplandırması için $1,12 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ 'dir. Flüoresans ömrü τ_f , oda sıcaklığında 70 μs olarak ölçülmüştür.

Brenier ve arkadaşları 2007 yılında Yb^{3+} katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ tekli kristalinin büyütme ve spektroskopik özellikleri ile ilgili bir çalışma yapmışlardır [7]. Umut verici yüksek kaliteli yeni lazer materyali olarak Czochralski yöntemiyle büyütülmüş %20 Yb^{3+} katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ tek kristalinin spektroskopik özellikleri sunulmaktadır. Kristal $\langle 010 \rangle$ doğrultusunda büyütülmüş ve kristalliği X-ışını salınım eğrisi analizi kullanılarak ölçülmüştür. Düşük sıcaklık iletim spektrumu, kafes içinde iki eşit olmayan Yb^{3+} merkezinin iki sıfır çizgisi olarak yorumlanan, 972,5 ve 978 nm' de iki

kısa dalga boyunda ve keskin çizgilerle geniş bantlar sergilemiştir. Bu iki yoğun çizgiyle ilişkili olarak flüoresan ömrü farklıdır ve 0,867 ve 1,33 ms olarak belirlenmiştir. İki Yb^{3+} eşdeğer olmayan iyonunun $^4\text{F}_{5/2}$ ve $^4\text{F}_{7/2}$ katmanlarının Stark alt seviye enerjilerinin belirlenme girişimi verilmiştir. Polarize soğurma ve emisyon spektrumu da oda sıcaklığında kaydedilmiştir ve lazer uygulaması için en uygun emisyon çizgisinin n_g polarizasyonunda yaklaşık 1042 nm olabileceğı belirtilmiştir.

Yavetskiy ve arkadaşları 2007 yılında termolüminesans dozimetrisi için $\text{Li}_6\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ kristallerinin büyümesi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [8]. $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{-Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ ikili sistemindeki çözünürlük belirlenmiştir. Hava ortamında Czochralski yöntemi kullanılarak, 15 mm çapında ve 20 mm uzunluğa kadar saf ve evropiyum ile aktive edilmiş $\text{Li}_6\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x(\text{BO}_3)_3$ tek kristalleri büyütülmüştür. $\text{Li}_6\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ katı çözeltilerin başlıca termolüminesans özellikleri araştırılmıştır.

Zhang ve arkadaşları 2007 yılında Yb^{3+} katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ kristalinin büyüme ve optik özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [9]. Boyutları $\varnothing 10 \times 22$ mm²'ye kadar olan şeffaf bir $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}^{3+}$ kristali, Czochralski yöntemiyle büyütülmüş ve spektral özellikleri araştırılmıştır. Soğurma kesiti (σ_a) 977 nm'de $1,65 \times 10^{-20}$ cm²'dir. Emisyon kesiti (σ_e), 1014 nm dalga boyunda $0,94 \times 10^{-20}$ cm²' dir. Flüoresan ömrü, oda sıcaklığında 1,18 ms' dir.

Lakshmanan ve arkadaşları 2010 yılında $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e dayanan nUV LED' ler için kırmızı fosforlarla ilgili çalışmalar yapmışlardır [10]. $(\text{Y, Gd}) \text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}$ bazlı fosforlar hava ortamında katıhal sinterlemesinin ardından tutuşma tekniğı ile hazırlanmıştır. $(\text{Y}_{0.54}\text{Gd}_{0.46})_x (\text{BO}_3)_y: \text{Eu}^{3+}$ fosforu 394 nm' de 4f-4f uyarımının ardından, 593 nm' de kırmızı emisyon sergilemiştir. Fotolüminesans (PL) verimliliğı kritik olarak BO_3 ile (Y, Gd) molar oranına bağlıdır. Optimal lüminesans $1.38 y/x$ mol oranında elde edilmiştir. Bu y/x oranında Eu konsantrasyonunda % 0.5' den % 8.4 mol artışla lüminesans etkinliğinde 12 kat artış görülmüştür. % 8,4 mol Eu konsantrasyonunda $(\text{Y}_{0.54}\text{Gd}_{0.46})_x (\text{BO}_3)_y: \text{Eu}^{3+}$ 'nın PL duyarlılığı, ticari $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}$ fosforunkinden % 40 daha yüksektir. Yüksek lüminesans etkinliğı göz önüne alındığında, bu fosforun, plazma ekran panellerinde bilinen uygulaması haricinde, nUV LED için kırmızı fosfor uygulamalarında potansiyel bir aday olabileceğı düşünülmektedir.

Rui ve arkadaşları 2011 yılında $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) fosforlarının hazırlanması ve parlaklık özelliklerini beyaz LED için araştırmışlardır [4]. Dizprozyum aktive edilen $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) fosforları, yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Fosforların faz homojenliği X-ışını kırınımı analizi (XRD) ile karakterize edilmiştir ve lüminesans özellikleri araştırılmıştır. 575 nm emisyonundaki uyarma spektrumu, 300-500 nm civarında güçlü spektrum bantları göstermiştir. 365 nm uyartımlı fosforların emisyon spektrumu, 484 nm, 575 nm ve 680 nm' de merkezlenmiş üç bant gösterir; sırasıyla Dy^{3+} ün $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ ve $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Dy^{3+} konsantrasyonunun fosforların emisyon yoğunluğu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 365 nm' de uyarılan ve için 575 nm' de izlenen $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ için flüoresan bozunma eğrileri ölçülmüştür. Aktive edilmiş iyonların rezonans flüoresan transferini yakalayan bir tuzak ve aktive edilmiş iyon λ_{em} çiftleri arasındaki değişim etkileşimlerinden dolayı Dy^{3+} konsantrasyonunun artmasıyla bozunma süreleri yavaş yavaş azalmıştır. Aktive edilmiş iyonlar arasındaki etkileşimin türünü belirlemek için, $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) konsantrasyon bağımlılık eğrileri ($\log(I/x)$ karşı $\log x$) çizilmiştir. Dy^{3+} ün $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (575 nm) geçiş konsantrasyonu söndürme mekanizması d-d etkileşimidir. Tüm sonuçlar, bu fosforun beyaz renkli parlak lüminesans malzeme olarak umut verici olduğunu göstermektedir.

Shyichuk ve arkadaşları 2011 yılında sol-gel Pechini yöntemi ile elde edilen nano-boyutlu Eu^{3+} katkılı stronsiyum itriyum borat fosforunun ($\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$) fotolüminesans özellikleri için araştırmalar yapmışlardır [3]. Sentezlenen bileşiğin kristal yapısı X-ışını kırınımı analizi yöntemi ile analiz edilmiştir. Sentez için en uygun koşullar bulunmuştur. Fosfor numunelerinin foto-fiziksel özellikleri, uyarma ve lüminesans spektrumlarının toplanmasının yanı sıra lüminesans ömrünün ölçülmesiyle araştırılmıştır. Judd-Ofelt analizi, Eu^{3+} iyonlarının kristal ağındaki Y^{3+} bölgelerini işgal ettiğini göstermiştir. Çalışılan bileşik %54-55 kuantum verimi ile kırmızı bir emisyon göstermiştir ve potansiyel olarak plazma ekran panelleri ve lüminesans tüpler için fosfor olarak kullanılabilir.

Koroleva ve arkadaşları 2012 yılında mikro çekme yöntemi ile Ce katkılı $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$) tek kristal liflerin büyütülmesi ve lüminesans özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [11]. Ce^{3+} katkılı $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LBO) ve $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (LYBO)

borat kristal lif kompozisyonları, yeni nötron detektörlerinin geliştirilmesinde potansiyel uygulama için mikro çekme (I-PD) yöntemi ile büyütülmüştür. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün üçlü denge diyagramı çizilmiş ve homojen LGBO ve LYBO karışımı tozlarının hazırlanması ve tek kristal lifleri için büyüme koşulları tartışılmıştır. Emisyon, uyarma ve X-ışını lüminesans spektrumları araştırılmıştır. Ce^{3+} ile katkılanmış LGBO ve LYBO tekli kristal liflerinin α ve γ sintilasyonları altında ölçülen enerji spektrumlarından ve kinetik bozunma eğrilerinden mutlak ışık verimi elde edilmiştir.

Peter ve arkadaşları 2012 yılında lityum-itriyum ortoborat $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun sentezi ve kristalleştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [12]. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ ' ün tek kristalleri Bridgman ve Czochralski yöntemleriyle büyütülmüştür. Eriyen katılaşmaların karmaşık doğasının, kristalleştirme işleminin verimliliğini ve büyütülmüş kristallerin kompozisyonunu etkilediği bulunmuştur. Yüksek süper soğutma eriyik ayrışmasına ve termodinamik açıdan kararsız faz $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$ oluşumunu vermektedir. Hava ile hızlı soğutulmuş seramik numunelere X-ışını kırınımı analizleri uygulandığında, stokiyometrik olmayan $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforunun oda sıcaklığında kararlı bölgesinin B_2O_3 açısından zengin Y_2O_3 yetersiz bileşimlere doğru uzandığı gösterilmiştir.

Annalakshmi ve arkadaşları 2013 yılında Gd ve Li katkılı MgB_4O_7 sentezi ve termolüminesans karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [13]. Nadir toprak elementleri ile katkılanmış magnezyum tetraborat (MTB) katıhal sentez tekniği ile sentezlenmiştir. Bu fosforda incelenen farklı nadir toprak katkı maddeleri arasında, gadolinyum katkılı fosforlar, 250°C ' de tek bir yoğun dozimetrik pike neden olmuştur. Bu nadir toprak katkılı MgB_4O_7 örneğinin 200°C üzerinde bir parlaklık pikine sahip olduğu ilk fosfordur. Toz iyonlar iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakıldıktan sonra bu fosfor ile fotolüminesans (PL) ve termolüminesans (TL) çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Na, Li ve Ag içeren tek değerlikli katkıların MgB_4O_7 : Gd fosforunun TL pik sıcaklığında bir kayma olmaksızın TL duyarlılığını arttırdığı bulunmuştur. TL emisyon spektrumu, ev sahibi örgünün karakteristik emisyonunu göstermiştir; nadir toprak veya tek değerlikli ek katkıların emisyonunda bir artışa neden olduğunu belirlemişlerdir. Bu malzemenin radyasyon dozimetrisi uygulamalarındaki olası kullanımı için TL duyarlılığı, doz cevap eğrisi ve ışınlama sonrası depolama

kararlılığı gibi özellikleri incelenmiştir. Aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve kinetik derecesi gibi TL parametreleri, Gd katkılı MgB_4O_7 fosforu için belirlenmiştir. Birkaç döngü ışınlama ve tavlama işleminden sonra fosforun tekrar kullanılabilir olduğu bulunmuştur. Işınlama sonrası depolama kararlılığı çalışmaları, TLD-100'ün beş kat daha fazla bir gama duyarlılığına sahip doku eşdeğeri fosforun tıbbi dozimetre uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir.

Shyichuk ve arkadaşları 2013 yılında yeşil ışık yayan $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ nano ölçekli borat fosforlar ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [14]. 25-40 nm parçacık boyutundaki $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ (RE = Y, La veya Gd) genel formülüne sahip üç Tb^{3+} nadir toprak elementi katkılı karışık stronsiyum borat fosforları, sitrik asit ve etilen glikol kullanılarak sol-gel Pechini yöntemi ile elde edilmiştir. Hazırlanan materyallerin yapıları analiz edilmiştir ve X-ışını kırınımı analizi ve transmisyon elektron mikroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Işınım ve uyarılma spektrumu ve fosforların lüminesans ömrü gibi fotolüminesans özellikleri ölçülmüştür. UV aralığında farklı dalga boylarını kullanan fosforların uyarılması mümkündür. Fosforlar için ölçülen ömürlerinin 2,2 ile 2,7 ms arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Tb^{3+} katkılı fosforların tamamı, UV uyarımı altında parlak bir yeşil ışık emisyonuyla mükemmel parlaklık özelliklerine sahiptir. CIE1931 renk diyagramında yayılan ışığın renk koordinatları Ulusal Televizyon Standartları Komitesi (NTSC) yeşil standardına yakındır.

Zhang ve arkadaşları 2013 yılında VUV-VIS aralığında Tb^{3+} katkılı $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ fosforların lüminesans özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [15]. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 'ün elektronik yapısı, yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak teorik olarak incelenmiş ve vakum ultraviyole (VUV) ve UV ışığı ile uyarılan bir dizi $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ fosforunun fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Hesaplanan sonuç, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 'ün dolaylı bant boşluğu maddesi olduğunu, değerlik bandının üstünün O 2p orbitalinin hâkim olduğunu ve iletkenlik bandının alt kısmının esas olarak Y 4d orbitaline katkıda bulunduğunu göstermektedir. Uyarıcı spektrum için, Tb^{3+} 'in f-f ve f-d geçişleri ve $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ içinde $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 'ün ana yük transferi ile ilgili soğurma bandı tayin edilmiştir. Bunların arasında ev sahibine ait soğurma bandının spektrum analizinden yaklaşık 183 nm olduğu belirlenmiş ve elektronik yapı hesaplamaları ile karşılaştırma yapılmıştır.

Doull ile arkadaşları 2014 yılında sıcaklık algılaması için geliştirilen lityum borat, magnezyum borat ve kalsiyum sülfatın termoluminesans özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [16]. Yapılan bu çalışmanın amacı, laboratuvarında sentezlenen ve parlak TL emisyonu içeren üç fosfor malzemenin karakterize edilmesidir. Oda sıcaklığında TL sinyalinin düşük ışık etkili solması (ağartma) ile sıcaklık duyarlılığı için uygun özelliklere sahip olduğu tespit edilen bu malzemeler, bakır ve gümüş katkılı lityum borat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: Cu, Ag (LBO), disprosyum ve lityum katkılı magnezyum borat MgB_4O_7 : Dy, Li (MBO) ile seryum ve terbiyum katkılı kalsiyum sülfat CaSO_4 : Ce, Tb fosforlarıdır. Örneklerin sentezi, toz X-ışını kırınımı analizleri, TL emisyon spektrumlarını, doz yanıtları ve iyonlaştırıcı radyasyona duyarlılıkları LiF:Mg,Ti ticari TL dozimetrisiyle kıyaslanarak sunmuşlardır. Solma ve ağartma gibi uygulamalar için önemli özellikler sunulmuş ve tartışılmıştır. Bu çalışmada sunulan LBO ve MBO, spektrumun ayrı bölgelerinde TL emisyonlarına sahiptir; yani sıcaklık ölçümleri için eşzamanlı olarak kullanılabilir, TL sinyalleri uygun optik filtreler kullanılarak laboratuvarında ayrılır. Bu çalışmada sunulan veriler, bu malzemelerin sıcaklık hassasiyet deneylerinde kullanılması için gerekli temel bilgiyi sağlamaktadır.

Ingle ve arkadaşları tarafından 2014 yılında plazma ekran panelleri (PDP) için metal itriyum borat $\text{M}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Eu^{3+} (M= Ba, Sr) fosfor malzemeleri tutuşma sentezi ile sentezlenmiş ve lüminesans özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [18]. Polikristalin toz örnekler Eu^{3+} ile aktive edilmiştir; Plazma ekran panelleri (PDP' ler) için kırmızı emisyonun geliştirilmiş renk saflığı olan karışık metal itriyum borat fosforları $\text{M}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (M = Ba, Sr), çözelti tutuşma tekniği ile hazırlanmıştır. Sentez yakıt (üre) ve oksitleyici (amonyum nitrat) arasındaki ekzotermik reaksiyona dayanır. Reaksiyonda oluşan ısı, katkı maddelerinin otomatik yanması için kullanılır. İstenen ürün ve kristal yapının oluşumu toz XRD tekniği ile teyit edilmiştir; parçacık morfolojisi Alan-emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir. 254 ve 147 nm' lik uyartım altında örnekler, Eu^{3+} 'in elektriksel dipol $^5\text{D}_0 / ^7\text{F}_2$ geçişine karşılık gelen 613 nm civarında yoğun ve saf kırmızı emisyon göstermiştir. Sentezlenen fosforların CIE kromatiklik koordinatları, kırmızı renk için Ulusal Televizyon Standart Komitesinin (NTSC) değerlerine (x = 0,67, y = 0,32) yakın olarak plazma ekran panelleri (PDP' ler) uygulamalarında kullanılmaya uygun bulunmuştur.

Yukihara ve arkadaşları 2014 yılında sistematik lantanit katkısı ile araştırılan MgB_4O_7 ' deki ısıtılarak uyarılmış ve yeniden birleşme işlemleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [18]. Yapılan çalışmada, bu malzemedeki termal olarak uyarılan ve yeniden birleşme işlemlerini aydınlatmak için, lantanit katkılı MgB_4O_7 ' nin termoluminesansının (TL) sistematik bir çalışması yürütülmüştür. Katkısız veya lantanit (Ln) katkılı MgB_4O_7 örnekleri, çözelti tutuşma sentezi kullanılarak sentezlenmiştir. Lantanitin luminesansını arttırmak için yardımcı katkı maddeleri olarak Li, Na ve K araştırılmıştır. Numunelerin kristal yapısı X-ışını kırınımı kullanılarak belirlenmiş ve TL spektrumları ölçülmüştür. Veriler, Ce^{3+} in ve muhtemelen Mn^{2+} in sırasıyla yaklaşık 250 °C ve 300 °C' de TL pikleri ile tipik olarak ilişkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca burada Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ve Tm^{3+} , yaklaşık 190 °C ve 340 °C' de TL pikleri ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. (Sıcaklıklar yaklaşıktır ve veriler 5 °C / s' lik bir ısıtma hızlarında kaydedilmiştir). Ortaya çıkan desen, farklı tuzaklama mekanizmalarını önermektedir. Elektron tuzakları 250 °C ve 300 °C ile ve boşluk tuzakları, yaklaşık 190° C ve 340 °C TL pikleri ile ilişkilidir. TL sürecinde Pr, Nd, Eu, Ho, Er ve Yb' nin rolleri belirlenmemektedir. Bu çalışma, lantanit katkılı numunelerin sistematik bir şekilde incelenmesinin, bir malzemedeki ısıtılarak uyarılmış ve yeniden birleşme süreçlerinin daha iyi anlaşılmasına yol açabileceğini ve yeni luminesans materyallerin geliştirilmesine yönelik yön gösteren bir yaklaşımı geliştirmede son derecede değerli olduğunu ortaya koymuştur.

Reuther ve arkadaşları 2015 yılında Gd-neso-borat tek kristallerinin sentezi ve optik karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [19]. Farklı kristalografik yönlerde $Ca_4GdO(BO_3)_3$ ve $Sr_3Gd_2(BO_3)_4$ tek kristalleri, Czochralski metodu kullanılarak sentezlenmiştir. En iyi sonuç, $\langle 010 \rangle$ yönelimindeki tohumlar ve 1 mmh^{-1} büyüme hızları için elde edilmiştir. Morfolojisi büyüdükçe kristaller simetriyi yansıtır ve Ca_4GdO_3 -kristaller için tipik bir rhombohedral ve $Sr_3Gd_2[BO_3]_4$ -kristalleri için hemen hemen dairesel kesit oluşur. UV-VIS ve IR ölçümleri, geniş bir aralıkta ışığın iletimini göstermiştir. 350-1100 ve 1600-2500 nm arasında soğurma gözlenmemiştir. 350 nm' nin altında, kristaller Gd' nin elektron geçişleri ile oluşan farklı soğurma piklerini gösterir. IR bölgesindeki çoğu titreşim modu $[BO_3]_3$ grubuna ve $Gd/Ca - O$ veya $Gd/Sr - O$ polihidrana ait olduğu belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Lüminesans

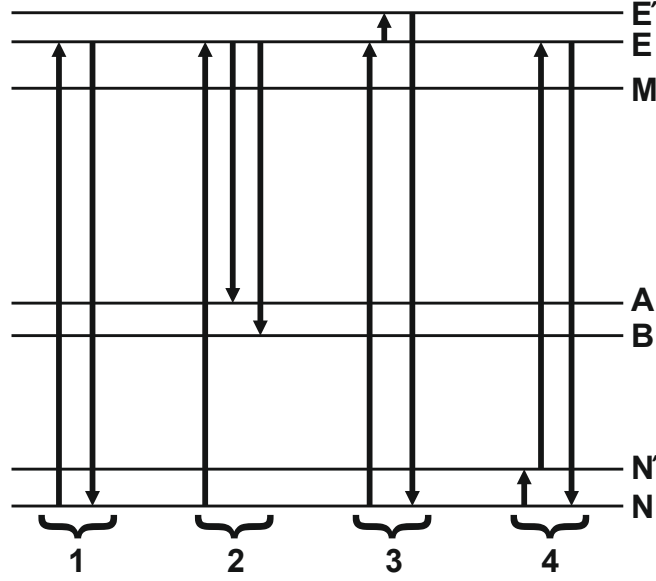
Lüminesans olayı, akkorluğun aksine ışık emisyonu adına daha soğuk ve verimli bir mekanizmadır. Lüminesans olayında birim girdi başına ışık çıkışı, akkor maddeye göre çok daha fazladır. Işıma, atomik veya moleküler enerji seviyelerinin uyarılması ile gerçekleşir. Uyarım sonucu atom ya da molekül daha yüksek bir enerji seviyesine çıkar. Atomun temel enerji seviyesine inişi sırasında gözlemlenen ışık emisyonu lüminesans olarak adlandırılır. Uyarım genellikle UV ışık ile gerçekleşir ancak bunun dışında uyarım kaynakları da vardır. Güneş ışığı gün boyu maddenin üzerine düşse bile lüminesans sağlayan yalnızca birkaç uyartıcı ışık türü vardır. Bu yanı sıra maddelerin çoğu izole atomlardan yapılmış değildir ve soğurulan ışık enerjisi, titreşim hızı ve genliğin artması sonucu ısı olarak hissedilir. Sistemin titreşim enerjisi sıcaklığı yükseltir ve ışık emisyonu için mevcut enerjiyi azaltır. Gaz formunda ışıldayan ancak sıvı halde ışıma göstermeyen bir element olan civa bu duruma çarpıcı bir örnektir. Ancak bu, ışıldamanın katı ve sıvı formda gerçekleşmediği anlamına gelmez. Aslında üç binin üzerinde mineralin yaklaşık %75'i lüminesans göstermektedir. Bazı malzemeler UV ışık altında ya da X ışını bombardımanına maruz kaldığında ışıma gösterirler. Birçok kristal ve cam malzeme etkili lüminesans merkezleri bulundurur. Bunların içindeki 4f elektronlarının geçişleri dış kabuk tarafından korunmaktadır. Çinko sülfür içindeki bakır iyonları çinko iyonlarının çok küçük bir kısmının yerine geçerek bilindik yeşil bir lüminesans üretirler. Bu durum düşük emisyon sıcaklıklarında bile geniş yapıldar bantlardaki örgü titreşimleri ile elektronik geçişlerin birleşmesini kapsar. Bazen lüminesans gösteren moleküler kompleksler olabilir. Moleküler enerji seviyelerinin koruyuculuğuna çarpıcı bir örnek $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_n\text{H}_2\text{O}$ içerisindeki uranil iyonudur. Lüminesans sağlayan UO_2^{2+} grubu su moleküllerinden oluşan bir kalkan ile çevrili hidrasyondan farklı davranır. $0 = U = 0$ titreşiminin üç ana modu UV uyarımı altındaki sarı-yeşil bölgede üç keskin bant üretir. Zaman zaman lüminesans merkezlerinden meydana gelen iyonik boşluklar oluşmaktadır. Alkali halojenürler içerisindeki negatif iyon boşluğunun bir elektron tarafından tuzaklanması bunun en güzel örneklerindendir. Buna F merkezi denir. F merkezindeki elektron hidrojen atomunun yörüngelerinden farklı enerji seviyelerine sahiptir. Örgü iyonlarının elektronları birbirine daha az sıkı bağlıdır ve enerji seviyeleri ana örgü içindeki bant boşluklarında yer alır. Bu bize görünür bölgedeki soğurma

bantlarını verir ve bunlar da lüminesansa karşılık gelir. İnorganik katılarda lüminesans safsızlık atomları ya da diğer örgü kusurları nedeniyle oluşurken organik katıların lüminesansında moleküler kompleksler bulunmaktadır.

Doğal ya da insan yapımı birçok maddede lüminesans özelliği gözlenebilir. Uyarıcı faktörler sonucu meydana gelen kesintisiz ışımaya lüminesans olarak adlandırılır. Doğada lüminesans emisyonu ile ilgili birçok ilginç olay gerçekleşmektedir. Ateşböcekleri, bazı bakteriler ve mantarlar ile çeşitli deniz canlıları kendiliğinden parıldayan canlılar olarak bilinir. Aurora adı verilen kutup ışıkları olayı lüminesans ile ilgili başka bir olağanüstü olaydır. Işıktaki bu renkli ışımaların güneş patlamaları sırasında atmosferik oksijen ve azotun yüksek enerjili kozmik parçacıklar tarafından uyarılması sonucu ortaya çıkmaktadır.

2.1.1 Flüoresans ve Fosforesans

Lüminesans olgusu flüoresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılabilir. Bu ışık emisyonları enerji bandı diyagramları kullanılarak basit bir şekilde anlaşılabilir. Bir atom ya da molekül uyarıldıktan sonra ışık absorpsiyonu sonucu daha üst enerji seviyelerine geçer ve farklı şekillerde temel seviyesine geri dönüş yapabilir. Uyarılmış bir atomu temel hale döndüren en basit olay ışık fotonunun soğurduğu aynı enerji ile emisyon göstermesidir. Buna rezonans flüoresansı denir. Ancak temel seviye N ile uyarılmış seviye E arasında başka enerji seviyeleri olabilir. Şekil 2.1' de böyle bir sistemi çevreleyen atomların N ve E seviyeleri üzerine de kolayca yükselerek seviyeler arasında termal enerji transferi yapabileceğini göstermektedir. Bu seviyeler ile ilgili farklı geçişler Şekil 2.2' de gösterilmiştir. E seviyesi ile diğer seviyeler (A, B,..) arasındaki geçişlerde fotonun enerjisi, uyarılmış fotonun enerjisinden daha küçük olduğunda flüoresansa neden olmaktadır. Bu enerji farkı Stokes kayması olarak adlandırılır.

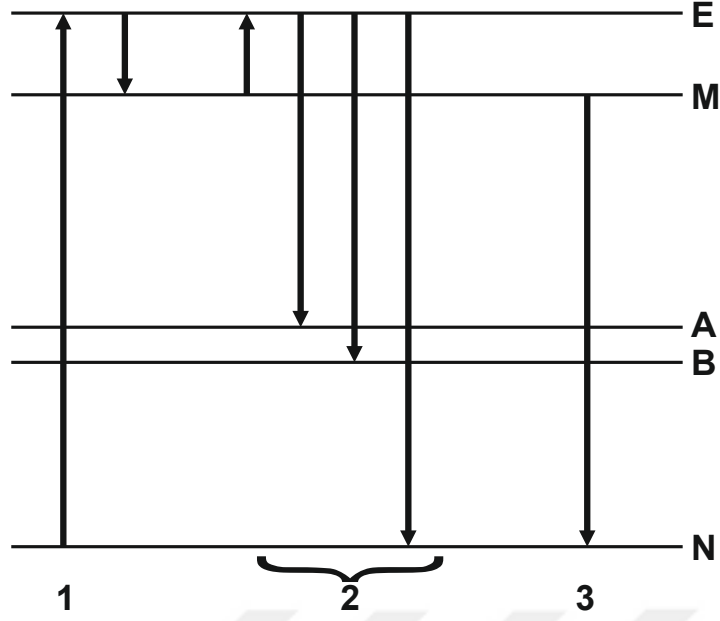


Şekil 2.1 Flüoresans emisyonlarını gösteren bir enerji bandı diyagramı.

Yukarıya doğru olan geçişler absorpsiyonu (soğurmaya), aşağı doğru olan geçişler ise emisyonu göstermektedir. 1- rezonans flüoresans, 2- Stokes kayması ile flüoresans, 3 ve 4 anti-Stokes kayması ile flüoresansı göstermektedir.

Foton enerjisinin flüoresans emisyonunun uyarılma enerjisinden daha düşük olması en yaygın durumdur. Ancak istisnalar vardır. N ve E üzerindeki N' ve E' enerji seviyelerinin varlığı genellikle yüksek flüoresans ışığı enerjisinin uyarıcı ışıktan daha büyük olmasını sağlar. Temel seviye N uyarılmış ışık fotonunun termal enerjisi tarafından N' ye yükseltilmesinden önce yayılan flüoresans ($E \rightarrow N$ geçişi) uyarılmış ışık ($N' \rightarrow E$ geçişi) enerjisinden daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Bu ısıl dalgalanma, sistemi benzer şekilde uyarma enerjisini soğurmasının ardından E' seviyesine çıkardığı zaman, elde edilen emisyon ($E' \rightarrow N$) uyarıcı ışıktan ($E \rightarrow N'$) daha yüksek bir enerjiye sahip olur.

Fosforesans, sistemin uyarılmasının ardından elektronun yarı kararlı seviyeye gelerek lüminesans emisyonu vermesi olarak tanımlanabilir. Yarı kararlı enerji seviyesi M de bulunan elektronların kendinden daha düşük seviyelere geçmesi yasaktır. Eğer yarı kararlı seviyeye getirilen bir elektron tamamen kararlı olsaydı bu seviyede çok uzun süre kalırdı. Temel seviyeden M' ye absorpsiyon geçişi de yasaktır. Ancak dolaylı olarak geçiş yapabilir. Örneğin uyarma sonucunda E' ye gelen bir elektron $E \rightarrow M$ geçişi ile M' ye ulaşabilir (Şekil 2.2 [20]).



Şekil 2.2. Fosforesans emisyonlarının gösteren bir enerji bandı diyagramı. M yarı kararlı enerji seviyesi, 1 uyarılma geçişi, 2 sıcaklığa duyarlı fosforesans. E ile M arasındaki yukarı ve aşağı geçişler termal enerji (titreşim enerjisi) değiş tokuşunu ve 3 uzun süreli fosforesansı temsil etmektedir.

Eğer M seviyesi E'den küçük bir enerji boşluğu ile ayrılırsa ve çevresi sarılan sistem termal dengedeysen E'ye dönmek için termal enerjiyi kullanabilir. Buradaki geçiş daha önce tanımlanan flüoresan durumu gibi meydana gelebilir. Dolayısıyla fosforesans spektrumu mevcut flüoresans emisyon geçişlerini içermektedir. M' den E' ye termal uyartım M halindeki popülasyonun azalmasını hızlandırır. Sıcaklıktaki ufak bir değişim bile bozunma anında emisyon şiddetini etkiler. Yani flüoresansın aksine fosforesans sıcaklık değişimlerine karşı hassastır. Flüoresans emisyonlarının bozunma süresi genelde 10^{-8} saniyeden daha kısa sürer, ancak fosforesansın bozunma süresi daha uzundur. Flüoresans ve fosforesansı ayırt etmek için sıcaklığa bağlı bozunma sürelerine bakılabilir.

Yukarıda açıklanan fosforesans genellikle atomik ve moleküler sistemler için geçerlidir. Katılarda, sıvılarda ve diğer mekanizmalarda uzun süreli bozunmalar lüminesansa sebep olmaktadır. Bu örneklerde uyarılma enerjisi, ortamdaki boşlukta ayrılmış olan soğurma bölgesinden emisyon bölgesine geçer. Uyarılma enerjisinin bu transferi ikiye ayrılabilir: eksitonik transfer ve elektron ve hollerin geçişi. Hol bir elektronun ardında bıraktığı boşluk anlamına gelmektedir. Eksiton, serbest parçacık gibi hareket edebilen bir elektron-boşluk çiftidir. Bu örgü içerisinde hareket halindeki

bir yerleşim gibi düşünülebilir. Düşük sıcaklıklardaki eksiton geçişleri nedeniyle alkali halojenürlerin UV absorpsiyon spektrumu tipik soğurma çizgilerini verir. Hareket halindeki bir eksiton örgü içindeki bir kusur ile temas ettiği zaman uyarılmış duruma geçerken enerjisini kendinden sonra gelene devreder. Eğer kusur ışınlı geçişi kolaylaştırırsa ışık emisyonu görürüz. Bunlar içinde en çok bilineni Talyum (Tl) safsızlık atomu ile katkılandırılmış alkali halojenür olan NaI' dür

Soğurma bölgesinden enerji transferinin bir diğer tipi emisyon bölgesinin iyonizasyonunu içerir. “İyonizasyon” terimi bir elektronu normal konumundan koparmak anlamına gelir. Geride “hol ya da deşik” adı verilen bir boşluk bırakır. Örneğin, NaCl kristalindeki bir iyonizasyon olayı Cl^- iyonunun NaCl örgüsünden elektron koparması anlamına gelir. Cl^0 valans bandında geride bırakılan bir boşluk olarak tanımlanabilir. Eksiton transferinin aksine elektron ve hol birbirine bağlıdır, bu durumda ikisi de iyonizasyon bölgesinden ayrıldıktan sonra birbirinden bağımsız olarak hareket eder. Serbest bir boşluğun serbest bir elektrona benzediğinden bahsetmemiz, bir atomdan ya da diğer bir iyondan gelen elektron boşluğunun örgü içinde olduğu anlamına gelmektedir. Malzemeye göre, elektronun karışık doğrultuda atlamasıdır. Katının bant boşluğundan daha büyük foton enerjili herhangi bir radyasyon bir iyonizasyona neden olabilir. Bazı elektronlar ve boşluklar iyonizasyon sırasında serbest kalırlar ve örnek malzemenin örgüsü içindeki bazı kusurlara yakalanırlar. Örneğin bir elektron tek değerlikli bir örgü noktasına yerleşen iki değerlikli katyonik safsızlık tarafından yakalanabilir veya negatif iyon boşluğunda yakalanabilir. Elektron ve hollerin yakalandığı bu yapılar “tuzak” olarak adlandırılır. Yük taşıyıcıların bağlanma enerjisi “tuzak derinliği” ya da “aktivasyon enerjisi” olarak adlandırılır. Ortam sıcaklığında saniyelerden dakikalara uzanan tuzakların kararlılığı fosforesans geç ışımasına (afterglow) neden olur. Bazı tuzaklar oda sıcaklığında fazlasıyla kararlıdır ve bu tuzaklardaki yükler yüzlerce hatta binlerce yıl orada kalabilirler. Tuzaklanmış elektronlar uyarıcı enerji (aktivasyon enerjisi) sağlandığında serbest kalabilir, bu ısı ya da ışık fotonu enerjisinin tuzaktaki yükün enerjisine eşit ya da ondan büyük olması gerektiği anlamına gelmektedir. Bu serbest yüklerin uygun bir yerdeki rekombinasyonu (yeniden birleşmesi) parlaklık emisyonuna neden olur. Uyarılmış bir elektronu tuzaktan serbest kalması için ısıttığımızda yayılan ışıma termal uyarımlı ışıma (TSL) veya termolüminesans (TL) olarak adlandırılır. Isı yerine ışık fotonu kullandığımızda optik uyarımlı lüminesans (OSL) adını alır.

2.2. Uyarılma Türlerine Göre Lüminesans

Uyartım kaynaklarına göre lüminesans çeşitleri farklı isimler alırlar bunlardan bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.2.1. Termolüminesans

Termolüminesans (TL) terimi iki kelimeden oluşur, ‘‘termo’’ ısı ve ‘‘lüminesans’’ ise ışık emisyonu anlamına gelir. Bu kelimeler ısı etkisiyle gerçekleşen ışık emisyonu anlamına gelir. Bu durumda ısı sadece ikincil bir role sahiptir ancak bu tamamen doğru değildir. Işıma için ısıtmanın başlıca etken olması durumunda elde edilen emisyon akkorluk olarak tanımlanır ve buna en iyi örnekler, sıcak filaman lambasından ya da yanan bir kömürden gelen ışıktır. Akkor madde, yalnızca ısıtma sıcaklığı 500 °C’ nin üzerine çıktığı zaman hafif bir kırmızı ışık görülmeye başladığında, görünür dalga boylarında ışık emisyonu verir ve sıcaklık arttıkça nesne daha da parlak bir hal alır.

TL uyarılması için birincil faktör malzemenin X ışını ya da radyoaktif elementlerden gelen iyonize radyasyona maruz bırakılmasıdır. Bazı malzemeler UV ışığa maruz kaldığında da TL gösterebilir. İyonize radyasyona maruz kalan numune ısıtmanın etkisiyle depolanan enerjinin salınımı gözlenir. Bu depolanan enerjinin serbest bırakılması olayına lüminesans denir. Bu nedenle bazı araştırmacılar tarafından bu emisyon için genişletilmiş bir ifade olarak radyasyon tarafından uyarılan lüminesans anlamına gelen ‘‘radyotermolüminesans’’ tanımı kullanılırken bazıları da ‘‘termal uyartımlı lüminesans’’ tanımını kullanmaktadır. Bu alanda çalışanlar tarafından en yaygın kullanımı termolüminesans terimidir.

2.2.2. Optiksel Uyartımlı Lüminesans

OSL ve TSL kavramları birbirine ikiz kardeş gibi benzer. Bu iki teknikte en önemli farklılık uyarıcı kaynaklardır. Uyarılmış bir elektronu tuzaktan serbest kalması için ısıttığımızda yayılan parlaklık TL ya da TSL olarak adlandırılırken, ısı yerine ışık fotonu kullanıldığında meydana gelen ışıma yani lüminesans, OSL olarak adlandırılır. TSL bir fosforesans türüdür. Son on yılda OSL olgusu radyasyon doz ölçümü ile arkeolojik ve jeolojik tarihlendirmede TSL’ den daha popüler hale gelmeye

başlamasına rağmen hala termolüminesans tekniği kullanarak malzeme incelemeleri ile ilgili çalışmalar hızla devam etmektedir.

2.2.3. Fotolüminesans

Maddenin ışık fotonları tarafından uyarılması sonucu gözlenen ışık emisyonu fotolüminesans olarak adlandırılır. Evlerde ve genel aydınlatmada kullanılan flüoresanlar bunun temel örneğidir. Civa buharı deşarj lambasından elde edilen 253,7 nm UV radyasyonu, cam tüpün iç kısmını kaplayan fosfor içindeki aktivatör safsızlıklarından (genellikle antimon) biri tarafından soğurulur.

Bu enerji transferinin bir kısmı ikinci bir safsızlık atomunun (genellikle mangan) rezonansı ile aktarılır. En yakın konsantrasyon bu aktivatördeki safsızlıklar tarafından ayarlanarak ışığın renklerindeki istenilen değişikliği yaratabilir. İyonize radyasyona maruz kalan bazı maddeler bu radyasyonu soğurur ve ışık emisyonu gösterirler. Böyle maddeler fosfor madde olarak adlandırılır. Yol ve trafik işaretleri, afişler, çamaşır beyazlatıcıları gibi tüketiciler tarafından kullanılan birçok organik ve inorganik fosfor madde bulunmaktadır. Buna ek olarak fosfor maddeler endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda da kullanılmaktadır. Yüksek teknoloji konularından biri olan ve radyasyonun uyarılmış emisyonunun ışık ile artırılması şeklinde tanımlanan “lazer” fotolüminesansın koherent emisyonun bir çeşididir.

2.2.4 Katodolüminesans

Elektriksel katotlar tarafından üretilen elektron bombardımanı ile uyartım yapılarak üretilen emisyon katodolüminesans olarak adlandırılır. Katot ışını tüpleri ve televizyonların ilk versiyonlarının emisyonu bu tür bir ışımadır. Katot ışını tüplerinde çinko ve kalsiyum sülfid fosforları kullanılmaktadır. TV ekranları için fosfor üretimi renk çeşitliliğini ve tarama titreşimi için uygun kararlılığı gerektiren çok özel bir tekniktir.

2.2.5 Radyolüminesans

X ışınları veya nükleer radyasyon tarafından sağlanan alfa (α), beta (β) ve gama (γ) ışınları gibi uyarma enerjisi ile ortaya çıkan lüminesans türü radyolüminesans olarak adlandırılır. X ışınları tarafından üretilen lüminesans X ışını flüoresansından (XRF) farklı olarak X ışını ile üretilen optiksel lüminesans (XEOL) olarak adlandırılır.

Her ikisi de X ışınları tarafından uyarılmaktadır ancak ilk emisyon ışık fotonu şeklinde olup, diğeri X ışını fotonu şeklindedir. Her iki teknikte de elemental safsızlık iz analizi için oldukça kullanışlıdır. Radyolüminesans ve katodolüminesanstaki ışık emisyon mekanizması aynıdır, çünkü her iki durumda da elektronlar, öncelikle katot ışınlarından veya olaydaki X-ışını fotonunun veya nükleer parçacığın ilk etkileşiminden sonra üretilen ikincil elektronlardan kaynaklanır ve bunlar hacimsel (bulk) numunedeki lüminesans türlerinin uyarılmasına neden olur. X ışınları ve nükleer parçacıklar altında güçlü lüminesans gösteren inorganik mineral çeşitleri UV ışık altında lüminesans göstermezler. Saatlerin ışıklı kadrantları ve birçok materyal ZnS fosforu eklenmiş trityumdaki beta parçacıklarının uyarımı nedeniyle karanlıkta parlamaktadır. Radyoaktif olmaları nedeniyle artık saatlerde bu fosforlar kullanılmamaktadır.

Sintilasyon ise radyolüminesansa benzer bir olgudur. X ışını, gama ışını fotonu ve bir nükleer parçacık tarafından üretilen bireysel (individual) ışık pulslarını tespit etmek için kullanılan bir teknik olması ve bu ışık pulslarının bir kıvılcım kadar kısa ömürlü olması nedeniyle bu yöntem sintilasyon adını alır. Gama ışını spektrometresinde kullanılan talyum katkılı sodyum iyodür (NaI(Tl)) iyi bilinen bir ışıldama detektörüdür. Sintilasyon şiddeti (ışık pulsu), tamamen soğurulduğunda gama ışını foton enerjisi ile doğru orantılıdır. Puls şiddeti ölçümü, gama ışınının enerjisini belirlememizi sağlar. Antrasen ve özel tip plastikler beta parçacığı ölçümleri için kullanılır. ZnS fosforu alfa parçacığı sayımı için kullanılır. Karbon-14 ve trityum gibi düşük enerjili beta sayımı için sıvı sintilatörler kullanılmaktadır.

2.2.6 Elektrolüminesans

Elektrik alan uygulamaları birçok fosforun lüminesansında kullanılabilir. Elektrolüminesans mekanizması oldukça karmaşıktır. Katodolüminesans ve radyolüminesansın aksine elektrik alan, elektronları uyararak valans bandından serbest bırakır. Elektrik alan uygulandığında dik gerilim gradyanı kristal sınırları veya diğer kristal kusurları arasında oluşturulur. Gerekli ivmeyi kazanarak bu bölgelere ulaşan elektronlar atomu iyonize edebilmek için yeterli enerjiye sahiptir. Yaygın bir uygulama olarak fosforların ince tabakaları boyunca uygulanır. Elektrolüminesansın diğer bir türü enjeksiyon (püskürtme) lüminesansıdır. Bu elektronlar dış kaynak tarafından p-n bağlantılı bir yarı iletken enjekte edilir. Birleşim boyunca elektronların

p bölgesine akacağı şekilde bir DC voltajı uyguladığında, lüminesans o bölgedeki elektron-hol yeniden birleşmesi ile üretilir. Işık yayan diyotlar (LED) ve birçok bilimsel alet içindeki görüntüleme cihazları gibi örnekler bu ilkeye dayanmaktadır. LED' lerin civa buharı tabanlı flüoresan lambalar yerine genel amaçlı ışık kaynağı olarak geliştirildiği bilinmektedir.

2.2.7 Kemilüminesans

Bazı kimyasal reaksiyonlar lüminesans üretirler. Beyaz fosforların havadaki oksitlenmesi bunun en iyi bilinen örneğidir. Yüksek enerjili elektronik durumlarla oluşturulmuş bazı moleküller, enerjiyi ışık olarak yayarlar, bu arada hacimsel malzeme ortam sıcaklığında kalır. Kemilüminesans, tüm kimyasal reaksiyonlarda ortak bir eşik değildir, çünkü ekzotermik reaksiyonlarda bile enerji miktarı, birkaç elektron volt (eV) enerjiye ihtiyaç duyan elektronik uyarılmaya neden olmak için yeterli değildir. İkinci olarak tüm kimyasal moleküller lüminesans üretme yeteneğine sahiptir. Lyolüminesans, bazı moleküllerin X ışınları ile bombardıman edilmeden önce çözünmesine neden olan bir kemilüminesans türüdür. Buna en iyi bilinen örnek suda hızlıca çözündüğü sırada X ışınına maruz bırakılması durumunda ışık yayımlayan NaCl kristalinde görülür. NaCl örgüsüne sıkışan elektronların, çözünme sırasında serbest bırakıldığında, X-ışını bombardımanı nedeniyle lüminesansı uyardığı düşünülmektedir.

2.2.8 Biyolüminesans

Canlı organizmaların hücreleri içindeki biyokimyasal reaksiyonlar, biyomoleküllerde elektronik olarak uyarılmış bölgeler üretebilirler. Ateşböcekleri, kandil böcekleri, bazı bakteriler, mantarlar ve birçok deniz canlısı (planktonlar gibi) karada ve denizde yaşayan parıldayan canlılara çarpıcı birer örnektir. Kimyasal reaksiyonlar enzimik oksitlenmelerdir. Örneğin, ateş böceğinin ışımaya, lusiferin enziminin oksitlenmesi sebep olmaktadır. Aynı şekilde, deniz kabuklularının ve ışıldayan bakterilerin kimyasal yapısının birbirinden farklı olduğu söylenece de ışımlarının nedeni lusiferin enzimidir.

2.2.9 Tribolüminesans

İnorganik ve organik maddelerin mekanik sürtünmeye maruz bırakılması sonucu ışık yayması tribolüminesans olarak adlandırılır. Bu bazı bilim insanları tarafından mekanik ışıltama olarak adlandırılmaktadır. Tüm piezoelektrik kristaller sürtünme ışınlamı göstermektedir. Tribolüminesansın ışık spektrumu birçok maddenin fotolüminesansı ile benzerdir. Bu uyarım, yarılmalar ve çatlakların elektriklenmesinden kaynaklanmaktadır. Çevredeki gazdaki boşalma, sıkıştırılan kristaldeki ışığa katkıda bulunur.

2.3. Termolüminesansa Giriş

Bir malzemenin termolüminesans (TL) uyarımı için temel koşul, uygun kusur merkezlerinin varlığıdır. Bu bölümde inorganik katılardaki nokta kusuru olarak bilinen türler incelenmektedir. Bu tip kusurlar ve yeniden birleşme merkezleri basit kusur merkezlerine örnek olarak gösterilebilir. Ancak farklı TL fosforlarının kusur merkezlerinin gerçek yapısını öğrenmek hiç kolay değildir, ayrıca dozimetri, arkeolojik ve jeolojik tarihlendirme gibi termolüminesans tekniğinin uygulamaları için gereklidir. Ev sahibi malzemenin nadir toprak elementleri ile katkılanması sonucu kusur merkezleri oluşturulabilir ve yüksek sıcaklıkta ısıtma ve sönmleme gibi ısıt işlem uygulanabilir. X ışınları ve nükleer radyasyon TL'ye neden olan başlıca kaynaklardandır.

2.3.1 Termolüminesansın Tarihçesi

Termolüminesans olayı Sir Robert Boyle tarafından 28 Ekim 1663'de Londra'da keşfedildi. Robert Boyle karanlık bir odada lüminesans malzemeyi vücuduna dokundurduğunda vücut sıcaklığı sayesinde malzemenin parıldadığını gözlemledi. Mum, ısıtılmış metal ve sürtünme gibi kaynaklardan gelen ısıyı kullanarak gözlemi tekrarladı. Bu olay hakkında uzunca bir süre açıklama yapılamadı. Bu gözlem ilk olarak Du Fay tarafından, geciktirilmiş bir emisyon olan fosforesans olayı ile açıklandı. Henri Becquerel on dokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru bazı fosforlu örneklerde bu olayın gerçekleştiğini tespit etti. Bazı minerallerin radyoaktif maddelerden gelen radyasyonu uzun bir süre boyunca koruma yetenekleri olduğunu kabul etti. Wiedemann ve Schmidt katot ışınlarını ve UV ışığını ilk kez tespit etmek

için bu olayı kullandılar. Çok sayıda mineral ve inorganik bileşiği katot ışınları ile ışınladılar ve bunun sonucunda manganez katkılı CaF_2 ve mineral floritte uzun süreli yoğun emisyon gözlemlediler. Bu iki madde bugün bile iyonize radyasyon dozimetrisinde kullanılmaktadır [21]. Bu alanda Marie Curie'nin radyasyona maruz kalan florit mineralinin TL tetiklenmesi sonucundaki geçişler ile ilgili çalışması büyük ilgi uyandırdı. X ışınlarının keşfi TL çalışmalarını daha da ileriye götürmüştür. 1925-1928 sıralarında Wick ve çalışma arkadaşları X ışınlarının birçok madde üzerindeki TL etkisini test etmişlerdir. TL tetiklemesinin maddeler içinde bir dizi değişime ya da şiddetlenmeye sebep olabileceğini gözlemlemişlerdir. Işıma eğrisi şeklindeki TL ölçümleri ilk kez 1925-1930 sıralarında Przibram' ın laboratuvarında ölçülmüştür. Çalışma arkadaşı Urbach alkali halojenürlerin termolüminesansını açıklamış ve bunlarla ilgili teorik çalışmalar yapmışlardır. Termolüminesansın teorik temeli ilk kez Randall ve Wilkins tarafından açıklanmıştır. Bu teorinin bir başka versiyonu Garlick ve Gibson tarafından verilmiştir. Genel derece kinetik yaklaşımı ise Kelly ve Braunlich tarafından geliştirilmiştir [21].

Bu alandaki araştırmalar günümüzde radyasyondan korunma dozimetrisi ile antik kalıntı, seramik, tuğla ve jeolojik sedimentlerin tarihlendirilmesinde oldukça ilerleme kaydetmiştir. Termolüminesans temelde bilimin uygulamalı bir dalı olarak gelişmiştir.

İkinci dünya savaşı döneminde iyonize radyasyon kaynaklarında görülen ani artış nedeniyle nükleer enerji ile ilgili uygulamalar askeri ve sivil alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu durum ölçümler için basit, güvenilir ve ucuz cihaz gerekliliği doğurmuştur. Bununla birlikte film dozimetreler kullanılmaya başlanmış ancak birçok ölçümde yetersiz kalmıştır. Bu nedenle 1940'ların sonlarına doğru radyasyon izlemeyi sivil faaliyetlerin yanı sıra askeri faaliyetlerde de kullanmak için daha iyi ve sağlam bir alternatif aranmaya başlanmıştır. Bunun ardından ilk kez bir radyo-fotolüminesans (RPL) cam dozimetri geliştirilmiştir. Bu cihazdan bir milyondan fazla üretildiği ve ABD deniz kuvvetlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Bunu TL fosfor dozimetrisi izlemiş ve 1950'lerin başlarında günümüzde kullanılan TLD fosfor dozimetrisi keşfedilmiştir. Bunlar Daniels ve arkadaşları tarafından geliştirilen LiF ' yi içermektedir [21]. LiF tabanlı TL dozimetre Wisconsin Üniversitesinde Cameron [22] liderliğindeki bir grup tarafından yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Geliştirilen bir diğer

fosfor ise Ginther ve Kirk tarafından yapılan CaF_2 : Mn olmuştur. TL fosfor çeşitleri artık ticari anlamda çok geniş ölçekte üretilmekte ve bunun yanı sıra radyasyondan korunma ve tıbbi radyasyon dozimetrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [21]. Farklı alanlarda yapılan aktivitelerde termolüminesansın potansiyel uygulamaları erken bir aşamada Daniels ve arkadaşları [23] tarafından öngörülmüştür. Lüminesans tekniği radyasyon dozimetrisi dışında arkeolojik ve jeolojik tarihlleme için vazgeçilmez bir teknik halini almıştır.

2.3.2. Termolüminesans Uyartımı İçin Gerekli Koşullar

Termolüminesans (TL) süreci iki adımla açıklanabilir: (1) iyonize radyasyona maruz bırakılarak TL uyartımı, (2) ısıtma yoluyla elde edilen TL emisyonu. TL uyartımı için ilgili malzemenin yapısı içerisinde bazı kusur türlerini içermesi gerekmektedir. Bu tamamen saf ve kusursuz bir malzemenin TL göstermeyeceği anlamına gelmektedir. Bu kusurlar, iyonize radyasyona maruz kalma sırasında elektronları ve holleri yakalama yeteneğine sahip olmalıdır. Ayrıca yakalanan elektron ve hollerin TL elde edilecek uygun sıcaklığa gelene kadar muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu kusur bölgeleri TL merkezleri olarak adlandırılır. Bu yapıları belirtmek için “merkez” terimi kullanılır çünkü burada izole oluşumlar mevcuttur ve bunlar birim hücrelerin sürekli tekrarı sonucu oluşan kristal malzemedeki düzenli örgünün bir parçası değildirler. İyonize radyasyon ile ışınlamanın amacı radyasyonun numunenin atomlarıyla etkileşerek içinde serbest elektronlar ve holler oluşturmasını sağlamaktır.

Elektron ve hollerin çoğunluğu ışınlama sırasında neredeyse anında yeniden birleşmeye girer ve bu süreçte bir radyolüminesans görülebilir. Buradaki serbest elektronlar ve boşluklar örgü içinde dağılmış haldedirler ve bunlar sonuçta kusur merkezlerine (tuzak) yakalanırlar. Işınlama iyonizasyona sebep olmasının yanı sıra kusur da üretebilir. Tuzaklanan yük taşıyıcılarının (elektron ve boşluklar) termal uyartım sırasında ışıma emisyonu üretmesi için örnek malzemenin bu tür kusur türleri içermesi gereklidir. Tuzaklanan yük taşıyıcıları ısıtma sonucu serbest kalır ve bu işlem altındayken ışık emisyonuna yol açan elektronik geçişler meydana gelir. Bu tür yeniden birleşme (rekombinasyon) merkezlerine lüminesans merkezi denir. Aşağıda iyi bilinen kusur türlerinden bazıları açıklanmaktadır. Çeşitli TL malzemelerdeki

kusur türlerinin tam yapılarını bilmek mümkün olmayabilir, bunlar malzemeye bağlı olduğundan sadece örnek olarak verilmiştir.

2.3.3. Termoluminesans Kusur Merkezleri

Kusur merkezleri iki kategoriye ayrılabilir: (1) malzemenin doğası gereği bulunanlar ve (2) yabancı maddeler ile katkılanmış örnekler gibi dış etkenler sonucu oluşanlar. Malzemenin doğası gereği mevcut kusur merkezleri termodinamik etki nedeniyle görünür hale gelebilir. Ayrıca temizleme işlemi sırasında yabancı maddelerin varlığı nedeniyle görünür olması zorlaşabilir. Termodinamik sebeplerden dolayı herhangi bir sıcaklıktaki kusurların denge konsantrasyonu istatistiksel mekanikten hesaplanabilir. Bu kusurların bir ortam sıcaklığında yoğunlaşması, numunenin daha yüksek bir sıcaklığa getirip aniden soğutulması ile olur. Bu şekilde artan sayıdaki kusurlar dondurulabilir. Bu yöntem TL örneklerinin hazırlanmasında oldukça yaygındır. Bir iyon ya da atom düzenli bir örgü içinde kendi konumundan komşu bir atomun geçiş noktasına kayarsa oluşan kusura Frenkel kusuru adı verilir. Böylece bir intersiyel-boşluk çifti oluşur. Anyonlarınkinden daha küçük iyonik yarıçapa bağlı katyonların, alkali halojenürlerde Frenkel kusurları oluşturması daha olasıdır. Katyon ve anyon boşluk çiftlerine Schottky kusurları denir. Schottky kusurlarının en çok iyonik kristallerde olduğu gözlemlenmiştir. T (K) sıcaklığında termodinamik dengedeki Frenkel (n_i) ve Schottky (n_v) kusurlarının Schulman ve Compton tarafından verilen konsantrasyonları aşağıdaki şekilde verilmiştir [21]:

$$n_i = (ANN_i)^{1/2} \exp(W_i/2kT) \quad (2.1)$$

$$n_v = BN \exp(-W_s/2kT) \quad (2.2)$$

n_i : intersiyel pozisyonlardaki iyonların sayısı.

n_v : boş örgü bölgelerinin sayısı.

N : ideal bir kristaldeki örgü noktalarının sayısı.

N_i : intersiyel pozisyonların toplam sayısı.

W_i : bir Frenkel kusuru oluşturmak için gerekli olan enerji.

W_s : bir Schottky kusuru oluşturmak için gerekli olan enerji. (A ve B sabit)

Alkali halojenürdeki W_i ve W_s nin tahmini değerleri:

NaCl içindeki Na iyonu için $W_i = 2.9$ eV, ve

NaCl, KCl ve KBr için $W_s = 1.9-2$ eV

Bu durum alkali halojenürlerde daha fazla Schottky kusurunun olacağını göstermektedir çünkü enerji gereksinimi Frenkel kusurlarına göre daha azdır. F merkezi nokta kusurlarında en sık görülen ve elektron yakalayan negatif bir iyon boşluğudur. Örgü boşlukları ayrıca, örgü içinde bulunan yüksek değerlikli safsızlık atomlarından kaynaklı olabilir. Tek değerlikli bir örgüdeki çift değerlikli bir katyon safsızlığı yük tarafsızlığını (nötrlüğünü) muhafaza etmek için örgüdeki bir katyon boşluğunun oluşumuna neden olur. Örneğin bir O^{2-} iyonu alkali halojenür içindeki bir halojenür iyonu yerine geçerse benzer şekilde aniyonik boşluklar oluşabilir. Safsızlık (I) ve boşluklar (V) düşük sıcaklıkta I-V çifti şeklinde birleşme eğilimindedirler. Bu çiftler birleşerek dimer, trimer ya da daha büyük kümeleri oluşturur. Aşağıda elektron tuzakları ve hol tuzakları olarak isimlendirilen iki kusur kategorisi verilmiştir.

2.3.3.1 Tuzak Elektronlarının Kusurları

Genellikle negatif iyon boşlukları oluşur. Negatif bir iyon boşluğu net pozitif bir yüke sahiptir. Alkali halojenürlerde, örneğin negatif iyon boşluğunun çevresi 6 katyon tarafından çevrilir, boş alan pozitif yüklü alanda bulunur. Elektron boşlukta hareketsiz değildir. ESR çalışmaları, tuzak elektronun S tipi yörüngede hareket ettiğini göstermiştir. Aslında F merkezi elektronun güçlü bir kuvvetle Coulomb merkezine bağlandığı bir hidrojen atomuna benzetilmiştir. Hidrojen atomu gibi sınırlı sayıda bağlı durumlar vardır. Orbitaller varsa yakınlarındaki F merkezleri ile çakışabilir. Bu süreç F merkezi kümelerinin oluşumuna neden olur. Bunlar M, R, N... merkezleri [24] şeklinde isimlendirilir. Negatif iyon boşluklarından kaynaklanan çeşitli elektron tuzak merkezleri Tablo 2.1' de listelenmiş ve Şekil 2.3' de gösterilmiştir. Burada listelenenlere ek olarak, elektron tuzaklarının çeşitleri katyonik yerdeğişimli safsızlıklar tarafından üretilir. Örneğin, Pb^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ...v.b. gibi iki değerlikli safsızlıklar alkali halojenürler içinde güçlü elektron tuzakları gibi davranırlar. Benzer şekilde alkalin toprak bileşiklerindeki üç değerlikli nadir toprak elementleri (RE^{+3}), ana elektron tuzaklarını [25-27] oluşturabilirler. Bunlar negatif iyon boşluklarında F merkezi oluşturmak için yarışabilir ve TL emisyonunda önemli bir rol oynayabilirler. Katyonik örgü içerisindeki yer değişimli safsızlığın ekstra pozitif yükü, ışınlama

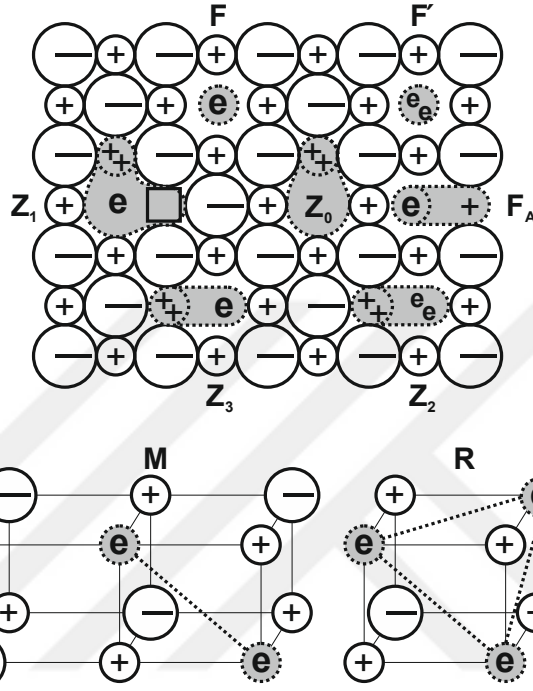
sırasında bunlardaki elektron yakalama ile nötralize edilir. Bu, safsızlığın değerlik durumunu ev sahibi örgü iyonlarınıninkine benzer hale getirmek için azaltır.

Tablo 2.1 Alkali halojenürler içerisindeki kusur merkezleri [24].

Kusurların İsimleri	Açıklaması
(a) Elektronların kusur merkezleri	
F	Negatif iyon boşluğunda bir elektron. Farbzentren olarak isimlendirilmiştir. (Almancada farbe renk ve zentren ise merkez anlamına gelmektedir.
F'	Negatif iyon boşluğuyla ilişkili iki elektron.
F _A	Aynı gruptaki yer değişimli bir safsızlık iyonu ile bitişik olan ancak daha küçük atom numaralı bir F merkezi. Örneğin KCl ve KCl içindeki K yerine Li ⁺ ya da Na ⁺ .
F ⁺	Negatif iyon boşluğu.
M	Eksendeki iki komşu F merkezi
R	Bir düzlemde eşkenar üçgen oluşturan üç komşu F merkezi.
Z	Bu merkezler bir bakıma F _A merkezlerine benzemektedirler, ancak yakındaki safsızlık daha yüksek değerliklidir. Z ₁ , Z ₂ , Z ₃ ... gibi Z merkezleri dizisi vardır. Z ₁ , yüksek değerlikli katyon safsızlığı ve yakınında bir katyon boşluğu olan bir F merkezidir. Z ₂ merkezi, yüksek değerli bir yer değişimli katyon safsızlığı ile birlikte bir F' merkezidir. Z ₃ iyonize bir Z ₂ merkezidir. Z', yer değişimli iki değerlikli bir safsızlık yakınındaki negatif bir iyon boşluğudur.
(b) Hol tuzak merkezleri	
V _K	İki bitişik anyon tarafından paylaşılan bir hol (elektron boşluğu). Bu alkali halojenürlerdeki F ₂ ⁻ ve Cl ₂ ⁻ gibi moleküler iyondur. Bu merkezler genellikle sadece düşük sıcaklıklarda gözlenir. Bunlar alkali halojenürlerde yaklaşık 80 K'nin altında kararlıdır. V _K 'deki alt indis K, bu merkezin keşfedildiği Kanzig'i simgelemektedir.
V _{KA}	F _A 'ya benzer. V _K merkezinin en yakın komşu örgü alanından biri, NaF içinde Na ⁺ yerine Li ⁺ gibi daha az atomik sayıdaki bir alkali yabancı maddeyle doluyorsa, V _{KA} merkezi olarak adlandırılır.
H	V _K 'ya benzer. Ancak hol iki yakın halid iyonu ile etkileşime sahiptir. Hol böylece düz bir çizgide dört halojen iyonu arasında paylaşılır. Bu X ₄ ³⁻ ile simgelenir. Bu merkez LiF 'de 130 K'ye kadar kararlıdır.
H _A	F _A ve V _{KA} 'ya benzer. Ev sahibi katyonla aynı grupta, ancak daha az atom numarasına sahip yerdeğişimli katyonlu bir yabancı maddeye bitişik olan bir H merkezi.
V _F	F merkezinin bir antimorfudur, bir katyon boşluğuna bitişik bir V _K merkezidir. Absorpsiyonu V _K bandını örter fakat V _K 'ya göre daha kararlıdır.

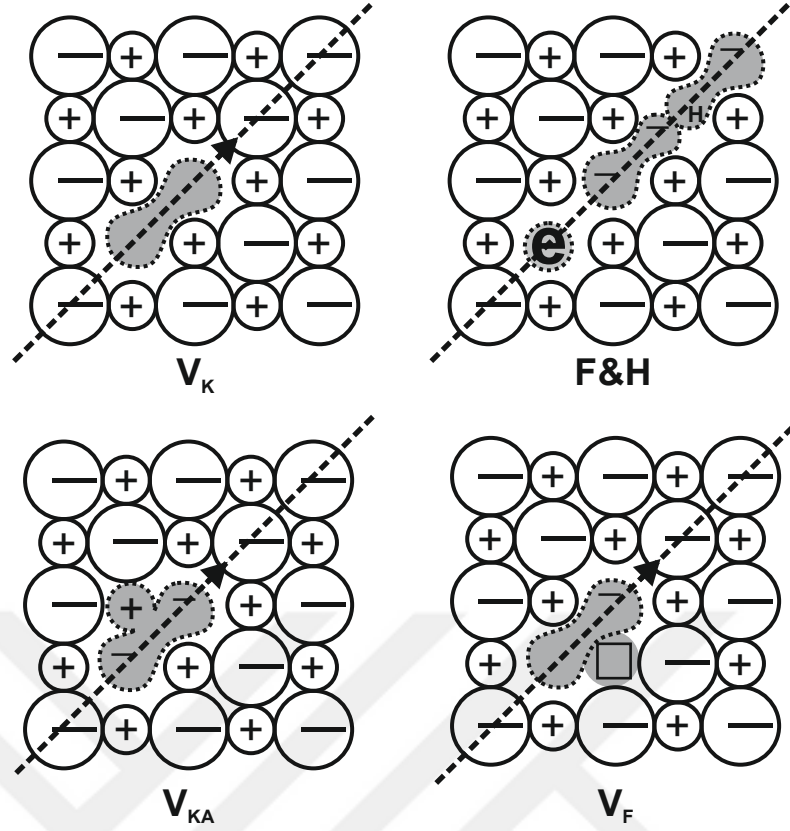
2.3.3.2. Tuzak Boşluklarındaki Kusurlar

Elektron tuzaklarını oluşturan anyonik boşluklar gibi, katyonik boşluklar da hollerin yakalanması için potansiyel alanlardır. Bir katyonik boşluğun bulunduğu yerdeki bir boşluk, bir F merkezinin antimorfu olarak düşünülebilir.



Şekil 2.3 (a) bir elektron tuzağı tipi için kusur merkezi, Elektronların tuzağa düştüğü boşluklar çizgili parçalarla gösterilir. F, F', F_A ve dört çeşit Z merkezi. (b) F merkezlerinin toplamaları M ve R merkezleri olarak adlandırılır.

Bununla birlikte, F merkezi S-tipi bir yörüngeye sahipken, böyle bir merkezdeki boşluk alkali halojenürlerde P-tipi haldedir. Fiziksel anlamda hol, katyonik boşluğa bitişik olan anyondan bir elektronun yokluğu olarak anlaşılabilir. Alkali halojenürlerde, elektronun yokluğu halid iyonunun kapalı P-kabuğundadır. Aslında boşluk, katyon boşluğuna bitişik iki komşu halid iyonuyla paylaşılır (Şekil 2.4' deki V_F merkezi). CaF₂ örgüsündeki sırasıyla katyonik ve anyonik bölgelerdeki Na⁺ ve O²⁻ yerleşimlerinin boşluk (hol) tuzakları olarak işlev gördüğü anlaşılmaktadır. Benzer şekilde, intersitiyel F⁻ iyonları da CaF₂' de boşluk tuzakları sunmaktadır [25-27]. Alkali halojenürlerdeki bazı tipik elektron ve hol tipi merkezler Tablo 2.1' de listelenmiştir. Bazı değişik merkezi çeşitleri Şekil 2.4' de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Hol tuzağı tipindeki merkezler. Hollerin sıkıştığı boşluklar Şekil 2.1'deki gibi taranmış parçalar olarak gösterilir.

2.3.3.3. Işınlama ile Kusur Üretimi

İyonlaştırıcı radyasyon etkisiyle iki şekilde kusur merkezleri üretebilir: (1) örgü iyonlarının iyonlaşması sonucu geçiş noktalarındaki yer değiştirme, (2) Alfa, enerjik iyonlar ve hızlı nötronlar gibi ağır parçacıkların elastik çarpışmaları.

Birincisi, özellikle düşük sıcaklıklarda alkali halojenürlerdeki boşluk ve intersitiyel kusurlara neden olmak için baskın bir yol gibi görünür. İyonlaşma ile oluşan kusur oluşumu genellikle halojen örgü içinde gerçekleşir. Çünkü çoğunlukla iyonizasyon sırasında dışarı atılan değerlik elektronlarıdır. Öyle ki, değerlik elektronları enerji olarak en az sıklıkla bağlıdır. Bir elektron bir halojenür iyonundan çıkarıldığında, anyonik bir pozisyonda bir halojen atomu oluşur. Halojen atomu boyut olarak halojen iyonundan daha küçüktür ve elektrostatik olarak örgüye bağlanmaz (nötr olduğundan), örgünün gevşemesi halojen atomun çevresinde gerçekleşir. Bu, en yakın komşu iyonlarını harekete geçirir. Bu hareketin sonucu olarak, bağlı olmayan nötr halojen atomu örgü yerinden uzaklaşarak yayılmaya ve geçiş noktasını işgal

etmeye adaydır. Bu intersitiyel halojen atomu, bir elektron eksikliğini üç diğer halojenür iyonlarıyla paylaşarak H merkezi olarak adlandırılır. Anyon örgü konumunda geride bırakılan boşluk, bir elektron tutarak bir F merkezi oluşturur (Şekil 2.3). F ve H merkez çifti oluşturulması için rafine edilmiş bir mekanizma şu anda en çok kabul gören şu şekildedir [24]: Halojenür iyonunun iyonlaşmasından sonra geride bırakılan halojen atomu, bir halojenür molekülü (X_2) oluşturan komşu halojenür iyonuyla bağlantılı hale gelir. İki halojen arasında bir elektronun paylaşıldığı bu tek yüklü halojenür molekülüne V_K tipi hol merkezi ya da ‘‘kendinden tuzaklanmış hol’’ denir (Şekil 2.4). Bunlar sadece düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bu moleküldeki iki halojenür iyonu, normal negatif yüklü halojenür iyonlarından daha küçük boşluk bıraktığı için normal örgü konumlarından çıkarılır. Daha yüksek sıcaklıklarda, bir H merkezi oluşumu ile birlikte anyonik konumda bir boşluk bırakan bir yer değiştirme dizisi başlatılır. H merkezi, 'yığın' olarak da adlandırılır. Üç örgü konumunda dağıtılan dört halojen içeren bir yığın olan X_4^3 , bir V_K merkezinde iki halojen arasında bir hol paylaşıldığı gibi, dört halojen arasında holün paylaşıldığı bir hol merkezidir. Bu modelin son düzeltmeleri, F ve H merkezlerine nihai gevşemeden önce V_K merkezinin kayda değer şekilde göç etmesini (uyarılmış hal, yani eksitonik difüzyon yoluyla) önermektedir [21,48]. F ve H çiftlerinin safsızlıkların yakınında stabilize olma ihtimali kuvvetlidir [28]. Gerçek malzemelerde, bu temel merkezlerin değişik maddelerinde birtakım değişiklikler olabilir. Örneğin, F, V_K veya H merkezleri, yerdeğişimli katyonik safsızlıklarla bitişik olduğunda genel olarak gelişmiş kararlılıkla değiştirilir. İntersitiyel halojenür iyonlarına hapsolmuş olan KCl, KBr, KI, vs. içerisindeki Li veya Na gibi tek değerlikli alkali yabancı maddeler, H_A merkezleri olarak adlandırılan merkezler şeklinde ortaya çıkarmaktadır. Benzer şekilde, iki değerlikli yerdeğişimli safsızlık bölgelerinin yakınında stabilize edilmiş F merkezlerine Z merkezleri denir [29]. Bu değiştirilmiş formlar, bireysel malzemelerin TL sürecine dahil olabilir.

Elektron veya hol tipi olup olmamasına bakılmaksızın farklı merkez türleri, tuzaklar veya rekombinasyon merkezleri gibi davranabilir. Yük taşıyıcısının ısıtılma sırasında serbest bırakıldığı merkezlere tuzak denir ve termal olarak serbest kalan yüklerin birleştirildiği hücrelere rekombinasyon merkezleri denir. Rekombinasyon merkezleri tuzaklardan daha kararlıdır. Genellikle lüminesans emisyonunun rekombinasyon merkezinden olduğu varsayılır. Bununla birlikte, bu her zaman olmayabilir. Çoğu zaman, rekombinasyon sırasında salınan enerji komşu bir

yabancı madde iyonuna aktarılır ve bu da sonuç olarak ışık emisyonu şeklinde yayılır. Işık yayan malzeme bazen yayılan ışığın dalga boyu spektrumundan tanımlanabilir. Bu tür maddelere örnek olarak nadir toprak katkılı kalsiyum temelli TL fosforları verilebilir [26, 30, 31]. Tuzakların veya rekombinasyon merkezlerinin tanımlanması, rutin dozimetrik uygulamalarda bile kullanılan birçok TL fosforunda başarılı olamamıştır. Optik absorpsiyon ve EPR incelemeleri [21, 32] ile TL ışıma eğrilerinin kaydı ve dalga boyu spektrumları ile birlikte yapılan korelatif çalışmalar, TL malzemelerin tuzaklarının ve rekombinasyon merkezlerinin belirlenmesinde yararlı olabilir.

2.3.4. Tuzak Doldurmanın Doz Bağımlılığı

TL uyarma süreci esasen tuzakları doldurmaktan ibarettir. Belirli bir numunenin bilinen bir doza gösterdiği TL karşılığı, verilen dozla doldurulan tuzakların sayısına bağlıdır. Doldurulmuş tuzakların sayısını tahmin etmenin basit bir yolu, dolum oranının D dozu ile doğrudan doğruya orantılı olduğunu ve tuzaklardaki boşluklarla doğru orantılı olduğunu varsaymaktır [21]. Eğer toplam yakalanma bölgeleri sayısı, N ' den herhangi bir zamandan önce dolarsa artan dolum dn ' si artan küçük bir doz (dD) tarafından verilebilir.

$$dn = \alpha(N - n).dD \quad (2.3)$$

Burada α , birim doz başına doldurulan boş tuzakların fonksiyonudur. $D = 0$ iken $n = 0$ koşullarını kullanarak (2.5)' in çözümü aşağıdaki ifade ile verilebilir:

$$n = N [1 - \exp(-\alpha D)] \quad (2.4)$$

Bu denklem, tuzakların tamamının doldurulacağı dozun sadece α' ya bağlı olduğunu gösterir. α' nın değeri, TL şiddetinin doz karşısındaki büyüme eğrisinden belirlenebilir; bununla birlikte verilen büyüme eğrisinin yukarıdaki denklemle uyuşması şarttır. Tuzak dolumunu izlemenin bir başka yolu TL ışıma tepesinden sorumlu tuzaklardan gelen optik yoğunluğu (optik soğurması) veya ESR sinyallerinin ölçülmesidir. Bu, verilen TL ışıma piki ile numunenin bir optik soğurması bandı veya ESR sinyali arasında bir korelasyon kurmayı gerektirir. Bu korelasyonlar, LiF: Mg, Ti (TLD-100) fosforunun parlak ışıltıları için kurulmuş gibi gözükmemektedir. Bu fosforun

yaklaşık 200 ve 400 °C’ de görünen parlaklık piklerinin sırasıyla 310 ve 225 nm’ de optik soğurma bantları ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [21, 33]. Ancak, bu korelasyonlu optik soğurma bantları veya ESR sinyalleri, her numunenin parlaklık tepeleri için mevcut olmayabilir.

Tuzak doldurma işlemini tanımlamak için yukarıdaki analitik yaklaşıma bir alternatif, değerlik bandı, iletim bandı ve elektron tuzakları ile ışınlama ile iyonlaşmayı takiben hol merkezleri arasındaki yüklerin akışını temsil eden bir hız denklemleri seti kullanmaktır. Chen ve arkadaşları [34] bu yaklaşımı kullanmışlardır. Dozu ifade eden ışınlama sonunda doldurulmuş elektron tuzakları sayısını bulmak için hız denklemleri sayısal olarak çözülmelidir. Sayısal hesaplamaların sonuçları, denklemlerde kullanılan girdi parametrelerinin değerlerine bağlıdır. Burada önemli bir sonuç, ışınlama ile üretilen dolu tuzak yoğunluğunun iyonizasyonla oluşturulan elektron boşluğuna bağlı olduğu deneysel örneklerdeki etkisidir, yani verilen doz için TL çıktısının aynı zamanda doz hızına da bağlı olabileceğidir. Araştırmacılar ayrıca, bu bağımlılık örneğinin toplam doz anlamına gelen toplam elektron ve hol üretimi ile değiştiğini göstermişlerdir. TL’ nin doz hızına bağımlılığı, dozimetrik uygulamalarda önemli sonuçlar doğurabilir. Bununla birlikte, araştırmacılar tarafından verilen deneysel verilerin bir özeti, doz ölçümünde kullanılan fosforların çoğunun bu etkiyi göstermediğini ortaya koymaktadır.

2.4. Termoluminesans Işıma Eğrisi Teorileri

Randall-Wilkins, Garlick-Gibson, genel derece ve karışık derece kinetiği modellerinin ışıma eğrilerinin karakteristik özellikleri bu bölümde özetlenmiştir. Modeli önerenler tarafından, genel derece kinetik modelinde ön üstel faktör s' ve kinetik derece parametresi b bağımsız sabitler olmadığı varsayılırken, s' değerinin b değerine ve tuzakların toplam konsantrasyonu N' ye bağlı olduğu varsayılır. Bu kısımda ayrıca fiziksel modeller de ele alınmıştır. Bunlar, bir tuzak topluluğundan ve aynı derecede çok sayıda rekombinasyon merkezinden (yeniden birleşme merkezi) oluşan genelleştirilmiş şemanın basitleştirilmiş versiyonu olan çoklu tuzak sistemleri içerir. Bunlar, gerçek malzemeler için makul bir şekilde uygulanabilir. Çeşitli parametrik koşullar altında birinci dereceden kinetik ışıma piklerinin nasıl üretildiği simüle ederek gösterilmiştir. Bu simülasyonların sonuçları, TL malzemesinin gerçek

malzemelerin pik noktalarının kinetik derecenin neden sürekli birinci derece olarak görüldüğü sorusunu cevaplamak için kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda dengeli olabilen, termal olarak ayrılmış derin tuzakların, birinci derece kinetiklerine yol açan yüksek yeniden birleşme merkezi konsantrasyonuna (ışınımlı veya ışıınımsız) katkıda bulunabileceği düşünülmektedir. Erime noktasına gelene kadar kristal bir malzemede kusurların var olması mantıklıdır. Derin tuzağın tespit edildiği bazı malzeme örnekleri verilmiştir. Birinci derece kinetiğinin üretildiği diğer bir yol, termal olarak uyarılmış yük taşıyıcılarının lokal yeniden birleşmesidir.

2.4.1 Termal Uyarım İşlemi

Bir tuzaktaki elektron, yer çekimi alanının (potansiyel kuyusu) altında bir kuyuya düşen topa benzemektedir. Yapısına bağlı olarak tuzak derinliği bir tuzak tipinden diğerine değişir. Tuzak derinliği esasen, yük taşıyıcısının (elektron veya deşik) kristalin örgüdeki kusur yapısına bağlanma enerjisidir. Farklı türdeki tuzakların boşaltılması nedeniyle ışıma pikleri farklı sıcaklıklarda görülür. Çeşitli fosforların ışıma eğrisi yapısı oldukça karmaşıktır, bazıları iç içe geçmiş ve bazıları ayrılmış birkaç ışıma pikine sahip olabilir. İzole edilmiş tek bir ışıma pikinin olduğu durumlar göz önünde bulundurulduğunda, bu sadece tek tip tuzaklarla ilgilenildiğini ifade eder.

2.4.1.1. Tuzaklardaki Elektronların Enerji Dağılımı

Başlangıç olarak kapalı hacimdeki bir gazın serbest parçacıklarını veya moleküllerini göz önüne alalım. Bu parçacıklar mutlak sıfırın üzerindeki herhangi bir sıcaklıkta sabit bir hareket halindedir. Parçacıkların birçoğu belirli bir sıcaklıkta benzer ortalama enerjiye sahip olmakla birlikte, istatistiksel değişiklikler bazılarının enerjisinin ortalamayı önemli ölçüde aşmasına ve çok düşük bir orana sahip olmasına neden olur. Mekanik yasalarının serbest parçacık hareketine uygulanması, enerjinin istatistiksel varyasyonunun Maxwell-Boltzmann dağılımını izlediğini gösterir. Bununla birlikte, bu dağılım, belirli bir bağlama enerjisi ile bir kusur merkezine bağlanan elektronlar veya hollerle uğraşırken geçerli değildir; bu parçacıkların toplu ortamdaki enerji dağılımı aşağıdaki şekilde ele alınabilir. Belli bir türün tuzaklarına bağlı bir elektron popülasyonunun durumunu ele alalım. Genellikle bunu doldurulmuş tuzakların popülasyonu olarak tanımlıyoruz. Düşük sıcaklıklarda, bu elektronlar tuzağın taban durumundadır. Taban durumu, iletim bandının altındaki E (eV)

seviyesinde bulunur. Verilen bir T sıcaklığında tuzağın taban durumunun üzerinde artan n/n_0 fonksiyonu daha sonra Boltzmann fonksiyonu:

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.5)$$

ile kullanılır; burada n_0 bu popülasyondaki toplam elektron sayısını, n ise verilen bir T sıcaklığında tuzağın taban durumunun üstündeki ΔE enerjisine eşit olan sayıyı verir. Denklem (2.5)' den, herhangi verilen bir sıcaklıkta ΔE ' nin farklı değerleri için n/n_0 değerini bulabiliriz. Bununla birlikte ΔE ' nin tuzak derinliği E' ye eşit olduğu toplam dolu tuzak popülasyonu n/n_0 oranının bilinmesi önemlidir çünkü tuzaklardan kurtularak TL meydana getiren bu popülasyondur. Örneğin, tuzak derinliği 1 eV ise, yukarıda belirtilen sıcaklıkta tuzaktan kaçabilen elektron yoğunluğunun oranı yaklaşık 10^{-13} ' dür. Daha düşük sıcaklıklarda bu fonksiyon daha düşük olacaktır. Sorulması gereken soru şudur: Küçük kesirler, tuzak bariyerini geçmek için yeterli enerjiye ulaştığında, tuzak nasıl boşalır? Cevap, ön-üstel faktörlerde yatmaktadır. Bu faktöre "frekanstan kaçma girişimi" ya da sadece frekans faktörü denir ve değeri ortamın atom/iyonlarının titreşim frekansından biraz daha düşük olabilir. Tuzağın potansiyel kuyusu modelinin analogisini ele alırsak, tuzaktan kaçabilmek için gerekli enerjiye ulaşmış olan sıkışmış parçacıkların potansiyel kuyusunun tepesinde kuyu duvarlarında 10^{14} s^{-1} 'lik (parçacıkların titreşim frekansı) yüksek bir hıza sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bazıları geri dönünce, kaçma başarısının net frekansı hala yaklaşık 10^{13} s^{-1} olarak alınabilir. Gerekli enerjili nüfus fonksiyonu yaklaşık 10^{-13} olduğunda, saniyedeki tuzaklardan kaçma net olasılığı diğer bir deyişle toplam kaçış olasılığı $p = \exp(-E/kT)$ olur, bu da neredeyse 1'e eşittir. Tuzakları boşaltmaya yardımcı olan faktör, serbest elektronlardan kaçtıktan sonra termal dengenin yeniden sağlandığı hızlıdır. İlgili zaman, parçacıkların termoluminesansın kaydedildiği sıcaklıkta titreşim frekansının tersiyle aynı mertebede olur. Termal denge yeniden kurulduğunda, benzer popülasyon fonksiyonundan oluşan bir sonraki parti kaçmaya hazırdır. Bu süreç tuzaklar tamamen boşalana kadar devam eder. Bu noktada, "frekans faktörü" terimi üzerinde daha ayrıntılı bir şekilde yer verilmesi uygun olabilir.

2.4.1.2. Frekans Faktörü

Yukarıda tartışıldığı gibi, ısıt uyarı altında E derinlikli bir tuzakta bir elektronun tuzaklanamaması iki basamak içerir: İlk önce elektron, termal uyarımla tuzağın taban durumunun üstünde bir E enerji seviyesine yükselir. Yakalanan elektron popülasyonunun, tuzak taban durumunun üstündeki E tuzak derinliğine neredeyse eşit enerji elde edebildiği fraksiyonu Boltzmann fonksiyonu tarafından verilir, $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$. Yukarıda belirtildiği gibi bu elektronlar tuzaklardan henüz tamamen özgür değildir. Bunlar yine tuzağa düşebilir veya sürekli termal uyarım varlığında serbest duruma geçebilir (iletim bandı). Frekans faktörü bu geçiş oranıdır. Herhangi bir geçiş oranı temelde iki faktöre, yani geçişin gerçekleşeceği devredeki boşluklara ve geçiş için kesit bölümüne bağlıdır. Mevcut örnekte, elektron termal hızı v de oyuna girer. Bube [35] 'e göre, bu şu şekilde açıklanabilir: İletim bandındaki boşluklar, $N_c \text{ cm}^{-3}$ olarak belirtilen iletim bandının durumlarının efektif yoğunluğuna eşittir. Tuzağın uyarılan haldeki elektron ile cm^3 başına N_c durumları arasındaki göreceli hareketi göz önünde bulundurun. Termal hareket varlığında elektron bu durumlarla $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ başına $N_c v$ kez karşılaşır. Elektronun iletim bandına transit geçiş kesiti $\sigma \text{ cm}^2$ ise, bu geçiş oranı $N_c \sigma v (\text{s}^{-1})$ olur. Bu, daha önce belirtildiği gibi frekansı kaçış olasılığı olarak da adlandırılan frekans faktörü s değerini verir. Daha basit olarak ifade edildiği üzere, s değerinin yaklaşık olarak bağlı bir elektronun kristal titreşimlerden enerjiyi absorbe edebileceği saniyede kaç kez eşit olabileceği ve serbest duruma atılma ihtimaliyle çarpılacağı ifade edilmiştir [35]. Böylece daha önce belirtildiği gibi, s değerinin kristal titreşimlerin frekansından (Debye frekansı) biraz daha düşük olabileceği düşünülmektedir. Burada detaylı denge prensibine göre σ kesitinin elektronun iletim bandından tuzağa düşmesi ile aynı değeri vardır [35]. N_c , v ve σ parametreleri belirli bir derecede sıcaklık bağımlılığına sahiptir ve bu da sıcaklığa bağlıdır. N_c ve v :

$$N_c = 2\left[\left(\frac{kTm^*}{2\pi h^3}\right)\right]^{\frac{3}{2}} \quad (2.6)$$

$$v = \left(\frac{3kT}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Burada m^* etkili elektron kütesidir ve h Planck sabiti 2π 'ye bölünür. R 'nin sıcaklık bağımlılığı Lewandowski ve McKeever tarafından $T^{-3/2}$ olarak alınmıştır [36].

Bu ifadeleri kullanarak $s = N_c v \sigma$ 'nin $T^{1/2}$ 'ye göre sıcaklığa bağlı bir faktörü olduğu bulunmuştur. Oldukça büyük değere sahip frekans faktörü s (örneğin 10^{13} s^{-1}) ısıtma eğrisi kaydı sırasında sıcaklık değişiminden (örneğin 300 ila 600 K arasında) önemli ölçüde etkilemez. Bu nedenle s 'nin sıcaklığa bağımlılığı ihmal edilebilir.

2.4.2. Termoluminesans Modelleri

Bir tür tuzaktan ve bir tür yeniden birleşme merkezinden (OTOR) oluşan basit bir enerji düzeyi şeması Şekil 2.5' de gösterilmiştir. Tuzaklarda elektron tipi ve hol tipi rekombinasyon merkezleri (yeniden birleşme merkezi) olduğu varsayılmıştır. Tuzaklar ve yeniden birleşme merkezi, ısıtılma sırasında ilgili yük taşıyıcı tipleri tarafından doldurulur. Isıtma sırasında elektronlar tuzaklardan dışarı atılır ve iletim bandında serbestçe hareket eder. Rastgele hareket sırasında elektron, yeniden birleşme merkezi denilen karşı yüklü bir kusur merkezine gelirse, onunla birleşebilir ve luminesans yayabilir. Alternatif olarak boş bir tuzağa düşebilir (bakınız Şekil 2.6). Buna yeniden tuzaklanma (retrapping) denir. Elektronların tuzaklardan yeniden birleşme merkezlerine aktarılması, parlaklığı yaymak için bu üç bileşen oranına göre tarif edilebilir.

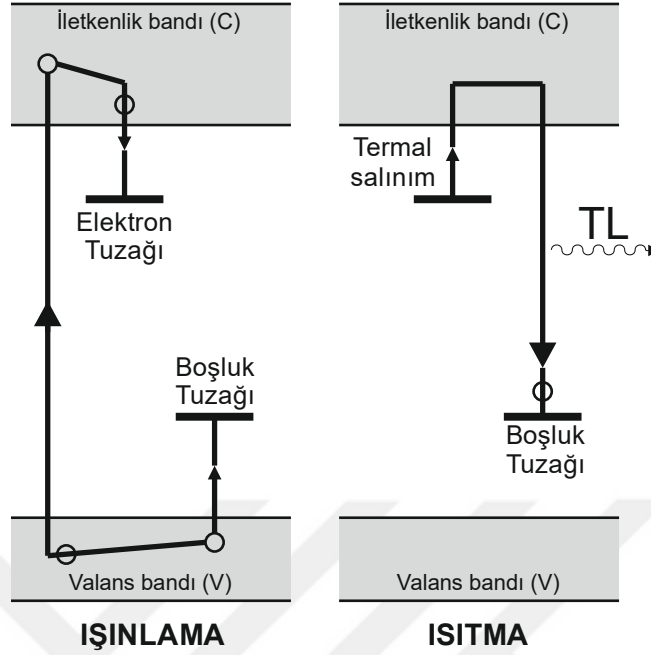
$$\text{Eksitasyon Oranı:} \quad R_{ex} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

$$\text{Yeniden tuzaklanma oranı:} \quad R_{ret} = n_c A_n (N - n) \quad (2.9)$$

$$\text{Yeniden birleşme oranı:} \quad R_{rec} = n_c A_h h \quad (2.10)$$

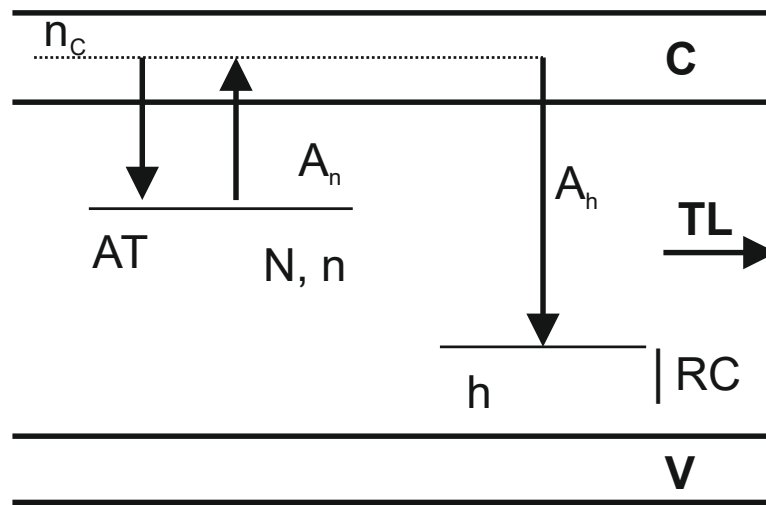
Burada N ve n termal olarak aktif tuzakların toplam ve doldurulmuş konsantrasyonu, n_c serbest haldeki yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, h mevcut yeniden birleşme merkezi konsantrasyonudur, E tuzağın aktivasyon enerjisidir, tuzak derinliği olarak da adlandırılır, T örnek sıcaklığı, k Boltzmann sabitidir ve A_n ve A_h , sırasıyla yeniden tuzaklanma ve yeniden birleşme katsayılarıdır. Bu katsayıların değerleri sırasıyla tuzakların ve yeniden birleşme merkezinin elektron yakalama kesitlerine σ_n ve σ_h 'ye bağlıdır: (Burada $A_n = \sigma_n v$ ve $A_h = \sigma_h v$ iletim bandındaki serbest elektron hızıdır). h değeri herhangi bir TL modelini formüle etmek için

kullanılan fiziksel şemaya bağlıdır. OTOR şemasına dayanan modeller için h, n 'ye eşittir.



Şekil 2.5 Işınlama ve ısıtma sırasında elektron taşıma yolunu gösteren tek tuzak tek rekombinasyon merkezli (OTOR) TL modeli.

Isıtma fazında salınan elektronun, Randall ve Wilkins' in birinci derece kinetik modelinde öngörüldüğü gibi, lüminesans yaymak için bir hol ile birleştiği gösterilmiştir. Bu modelde, salınan elektronun boş bir tuzaga geri dönme ihtimali ihmal edilebilir.



Şekil 2.6 Garlick-Gibson modeli için enerji seviyesi diyagramı.

Bu model ayrıca OTOR modelini temel alır. Bu modelde, ısıtma sırasında serbest bırakılan elektron, salınım için iki seçenek sunmaktadır: yani ya lüminesans yaymak üzere birleşebilir ya da boş bir tuzak tarafından tekrar tuzaklanabilir. Yeniden tuzaklanma ve yeniden birleşme için olasılık sabitleri eşit kabul edilir. ($A_h = A_n = A$).

Esasen, h değeri, numunedeki dolu tuzaklar toplamıdır; bu, belirli sıcaklıkta T , doldurulmuş aktif tuzaklar n ve termal olarak etkilenmeyen daha derin seviyeli tuzaklar anlamına gelir. Tüm dolu tuzakların toplamının ve h değeri ve eşitliği örneğin yük nötrlüğünü sağlar. Bütün uyarılmış yük taşıyıcılarının anında serbest hallerinden yeniden birleşme merkezine veya alternatif olarak boş tuzaklara geçtiği ve serbest halde (yük taşıyıcıları elektron olduğunda iletim bandında) geride bırakılmadığı varsayılacaktır. Buna yarı denge durumu denir. R_{ex} ve R_{ret} ifadelerinin çeşitli TL modelleri için aynı olacağını görebiliriz. Tek başına R_{rec} ifadesi kullanılan modele göre değişir. R_{ret} ve R_{rec} gevşeme olasılıkları göz önüne alındığında, ısıtma sırasında lüminesans üreten uyarılmış taşıyıcıların fraksiyonu F ile verilir:

$$F = \frac{R_{rec}}{R_{rec} + R_{ret}} \quad (2.11)$$

(2.8) -(2.10)' daki parametrelerin değerlerine bağlı olarak, F değeri değişir. Ek salınım yolları varsa, örneğin daha derin tuzaklarda radyasyona bağlı olmayan tekrar tuzaklanma, bunlar denklem (2.11)' de paydaya eklenecektir.

2.4.2.1. Randall ve Wilkins Modeli

Randall ve Wilkins [37] TL emisyonu için teorik bir model önermişlerdir. Geri tuzaklanmanın ihmal edilebilir ($R_{ret} = 0$) olabileceğini ve bu nedenle denklem (2.11)' e göre $F=1$ olduğunu varsaydılar. Bu, TL emisyon şiddetinin I , R_{ex} ile doğru orantılı olduğu anlamına gelir.

$$I = c R_{ex} = -c \frac{dn}{dt} = cns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.12)$$

Burada $T = T_0 + \beta t$ ve c , lüminesans yayımını elektron salım hızına ve ölçüm cihazının ışığı toplamaya yönelik verimliliğine ilişkin optik etkinlik faktörünü temsil eden bir sabittir. Işıma eğrisinin şekli ve bozunma modeli benzer özelliklere sahip olmadığı için $c = 1$ alabiliriz. Bu sadece şiddeti etkiler.

Denklem (2.12)' yi yeniden düzenlersek aşağıdaki ifadeyi elde ederiz.

$$\frac{dn}{dt} = -s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dt \quad (2.13)$$

Numunenin doğrusal bir ısıtma oranında ısıtılmış olduğunu varsayalım, böylece;

$dT / dt = \beta \text{ Ks}^{-1}$ olur. Bu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dt \quad (2.14)$$

Bu denklemi entegre ederek ısıtma sırasındaki herhangi bir sıcaklıkta n'nin değerini elde ederiz:

$$n = (n_0 \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (2.15)$$

Burada n_0 tuzaklanan yüklerin başlangıç sayısıdır ve T_0 ısıtma işleminin başlangıcındaki sıcaklıktır. Denklem (2.12)' de n için bu ifadeyi değiştirirsek, TL şiddetine ilişkin ifade, T sıcaklığının bir fonksiyonu olarak elde edilir:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (2.16)$$

Bu ısıtma eğrisi ifadesidir. Bu ifade, doldurulmuş tuzak popülasyonu n içindeki değişimi, termal uyarma olasılığı p ve TL şiddeti I' yı, sıcaklık eğrisinin okunması için ısıtma döngüsünden geçen sıcaklık T' nin bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Işıma eğrisinin başlangıç kısmı katlanarak yükselir. Bu bölümde, n 'deki değişim algılanamaz. Diğer yandan $s \exp(-E / kT)$ ile verilen ısıtma uyarma olasılığı katlanarak yükselir. Bu bölümde n 'nin değeri n_0 ' da sabit kabul edilebilir. Bu özellik, başlangıç yükselme yöntemini kullanarak tuzak derinliği E değerini belirlemek için yararlıdır. Tuzaklanan yük sayısı (n) belirgin bir şekilde azaltıldığında, TL şiddeti eğrisi üstel modda yükselmekten vazgeçer. Düşmeden önce maksimumu geçer ve tüm tuzaklar boşaltıldığında nihayetinde sıfıra düşer. Işıma eğrisindeki herhangi bir T

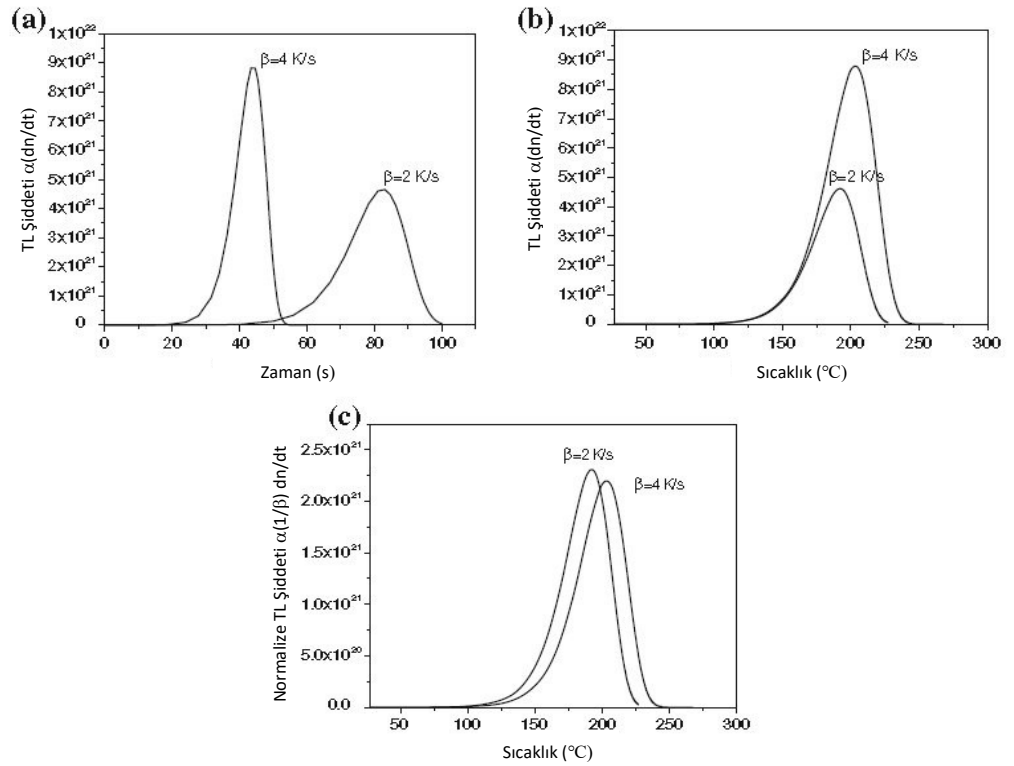
sıcaklığındaki I şiddeti, o sıcaklıktaki n ve p değerlerinin çarpımına eşittir. Şiddetin n ile doğru orantılı olduğu bu TL modeli birinci derece kinetiği kategorisine girer. Bu modelin ısıma eğrilerinin özellikleri:

- (1) Işıma eğrisi asimetriktir ve nispeten yavaş yükselir ve biraz keskin bir şekilde düşer.
- (2) Işıma piki, E arttıkça daha yüksek T' ye kayar. Yüksek E değeri, tuzaklanan yükün daha güçlü bir şekilde bağlanması anlamına gelir. Dolayısıyla, onu serbest bırakmak için daha yüksek bir sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır.
- (3) Maksimum şiddetin sıcaklığı T_m , gibi E ile hemen hemen lineer olarak artar.
- (4) Verilen E ve b değerleri için, ısıma piki, s arttıkça daha düşük T' ye kayar. Böylece, E ve s , T_m üzerinde ters etkilere sahiptir. Anlaşılması kolaydır, çünkü yüksek s tuzaklanan elektronun uyarılmış durumundan daha hızlı kaçması anlamına gelir. Daha yüksek s pik yüksekliğini artırır, pik genişliği ω' yi ise azaltır.
- (5) Verilen E ve s değerlerinde, tepe noktası sıcaklığı T_m , ısıtma hızı b arttıkça artar. Şekil 2.7' de üç farklı yolla çizilen, iki farklı ısıtma hızı için ısıma eğrileri gösterilmektedir. (a) I şiddetine karşın T zamanı. β arttıkça, parlaklık zirvesi alanı korunarak daha dar ve daha uzun hale gelir. (b) I şiddetine karşın T sıcaklığı. Ve (c) sıcaklık T' ye karşın normalize şiddet (I/β). I 'in değeri T' ye karşı çizildiğinde, yüksek β ile kaydedilen pikin, alanın yanı sıra yüksekliği de artar. Bununla birlikte, yükseklik β ile normalleştirildiğinde, alan (c) 'de görüldüğü gibi korunur.
- (6) Tuzakların ilk doldurulan konsantrasyonu n_0 değiştiğinde, parlaklık tepe karakteristikleri, yani tepe noktası sıcaklığı T_m ve tepe şekli değişmeden kalır. Bu, zirve karakteristiklerinin, numuneye verilen radyasyon dozundan bağımsız olduğu anlamına gelir. Bununla birlikte verilen E , s ve β için şiddet (zirve alanı ve yüksekliği), n_0 ile doğru orantılı olarak artar. Bu, şiddetin bir numuneye verilen doz ile doğru orantılı olduğu anlamına gelir; bu, tuzak dolumunun dozla doğrudan orantılı olduğu varsayılarak yapılır.

Bu özellikler birinci derece kinetiği için benzersizdir ve TL' nin radyasyon dozimetresinde uygulanmasında ve ısıma eğrilerinin kinetik analizinde birinci derecede önemlidir.

2.4.2.2. Garlick ve Gibson Modeli

Garlick ve Gibson [38] aynı OTOR modelini kullanarak TL şiddeti için Randall ve Wilkins [37] modelini değiştirdiler. Elektron bir kez tuzaktan iletim bandına atıldığında, ya lüminesans üretmek için bir yeniden birleşme merkezi ile birleşebilir ya da herhangi bir boş tuzak tarafından yeniden tuzaklanabilir (Şekil 2.6). Bu, yeniden tuzaklanmanın dikkate alınmadığı Randall ve Wilkins modelinin tersidir. Yeniden birleşme ve yeniden tuzaklanma için olasılık katsayılarının sırasıyla A_h ve A_n olduğunu varsayarsak, herhangi bir yük için yeniden birleşme ve yeniden tuzaklama olasılıkları sırasıyla $A_h n$ ve $A_n(N - n)$ olacaktır, burada N tuzakların toplam sayısı ve n herhangi bir zamanda mevcut yeniden birleşme merkezi sayısıdır. OTOR modelinde n yüklü tuzaklara eşittir, böylece yük dengesi muhafaza edilir.



Şekil 2.7 Işıma eğrilerinin β ' ye bağlı olarak değişimi. Isıtma hızı $\beta = 2$ ve $\beta = 4$ K⁻¹ ile kaydedilen ışıma eğrileri üç farklı şekilde çizilmiştir: zamana karşı a şiddeti, zamana karşı b şiddeti ve sıcaklığa karşı normalize c şiddeti (I / β). Giriş parametreleri $E=1,1$ eV, $s=10^{11}$ s⁻¹, ve $n_0=10^{23}$ m⁻³.

Bu nedenle her iki geçişin birleşme olasılığı $A_h n + A_n (N - n)$ ' dir. Bu birleşik geçiş olasılıklarının herhangi bir uyarılmış yük taşıyıcısı ile yeniden birleşme olasılığı:

$$F = \frac{A_h n}{A_h n + A_n (N - n)} \quad (2.17)$$

Garlick ve Gibson, uyarılmış yük taşıyıcısının, Yeniden birleşme ya da yeniden tuzaklanma için özel bir tercihinin olmadığını varsaymaktadır; bu $A_h = A_n$ olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla $F = n/N$ denklemini elde ederiz. Bunun aksine, Randall ve Wilkins modelindeki F değeri 1'e eşittir. Şimdi (2.12) ile verilen parlaklık $I(T)$ 'nin n/N ' ye eşit bir faktörle değiştirileceğini görüyoruz. Böylece, Garlick ve Gibson modelinde:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n}{N}\right) ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \left(\frac{n^2}{N}\right) s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.18)$$

Bu TL modelinde I şiddeti n^2 ile orantılı olduğundan ikinci dereceden (SO) kinetik olarak adlandırılır. Her zamanki gibi $dt = dT/b$ varsayılarak, (2.18)' in integrali, herhangi bir sıcaklık T ' de n değerini verir. Bu n değerini kaçış olasılığı $p (= s \exp(-E/kT))$ ile çarpmak, ışıma eğrisi denklemini verir:

$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^2 \quad (2.19)$$

Burada $A_h \neq A_n$ olduğundan ikinci derece kinetiğinin OTOR modelinden elde edildiğini belirtmek faydalı olacaktır. Bunun için $n \ll N$ (düşük doz numunesi) olması gerekli şarttır, böylece $A_n n$, $A_h n$ 'den çok daha büyük olur. Böylece $F = A_h n/A_n N$ olduğundan (2.18)' deki n/N yerini $A_h n/A_n N$, (2.19)' daki s/N yerini $A_h/A_n N$ alır. Unutulmamalıdır ki $A_h \neq A_n$ durumunda, ikinci derece kinetik sadece düşük doz örneklerinde ($n \ll N$) ihmal edilmiştir, oysa Garlick ve Gibson ikinci derece kinetik modeli tüm dozlar için geçerlidir. Şekil 2.8, n_0/N ' nin farklı değerleri için (2.19)' dan yararlanılarak hesaplanan ışıma eğrilerini göstermektedir. Bu ışıma eğrilerinin karakteristikleri şu şekilde tanımlanabilir:

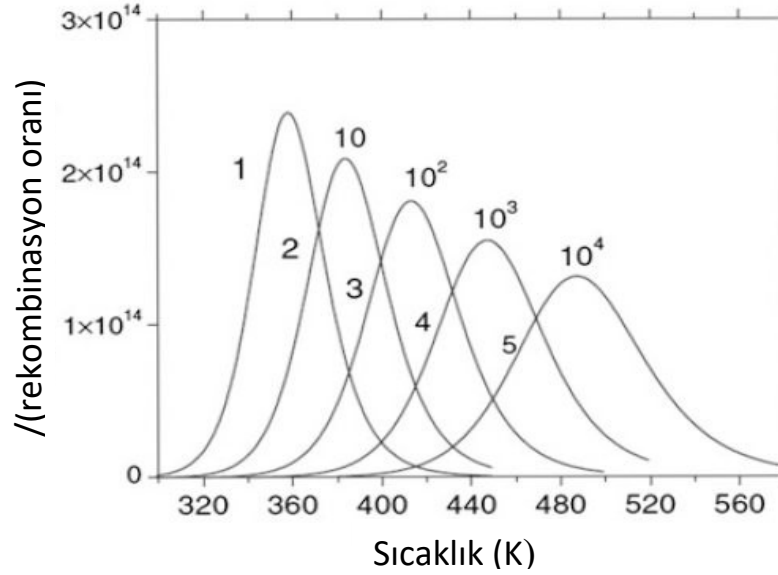
- (1) Düşüşün yükselişten daha hızlı olduğu birinci derece kinetikleri durumunun aksine ışıma eğrisinin düşmesi, yükselmesinden biraz yavaştır. Farklı E ve s değerleri için şekil faktörünün ortalama değeri Chen [39] metodundaki birinci derece kinetiklerinin 0,42 değerine karşılık olarak 0,52 olarak bulunmuştur.
- (2) Belirli birtakım parametreler E , s , β ve n_0 / N için, maksimum şiddetin (T_m) sıcaklığı, birinci dereceye kıyasla daha yüksek taraftadır, $N_0 = N$ olduğunda (doymunluğa doldurulmuş tuzaklar), bu durumda T_m , birinci derece ve ikinci derece kinetiği için neredeyse aynıdır.
- (3) Işıma piklerinin dorukları daha yüksek sıcaklığa geçer ve n_0 / N değeri düştükçe şekli giderek daha geniş olur, diğer bir deyişle doz daha küçük, T_m daha yüksek ve pikler daha geniş olur. Bu birinci derece kinetiğinin aksine T_m ve şekil durumu n_0 / N den bağımsızdır.

Diğer özellikler, yani T_m 'nin E , s ve β 'de beklendiği gibi bağımlılığı, birinci derece kinetik durumuna benzerdir.

Bu noktada TL emisyon sürecini tanımlamak için farklı modelleri tartışırken sıklıkla kullanacağımız kinetik parametre terimlerini ayrıntılı bir şekilde ifade etmek faydalı olacaktır.

2.4.3. Kinetik Parametre

TL'deki kinetik parametre terimi kimyasal kinetikten alıntılanmaktadır. Bir kimyasal tepkimenin hızı, tepkimeye giren kimyasalların yalnızca birinin konsantrasyonundaki değişimle tanımlandığında, buna mono moleküler kinetik veya birinci derece kinetiği denir. Her iki reaktan konsantrasyonundaki değişimle tanımlandığında, buna iki-moleküler kinetik veya ikinci derece kinetiği denir.



Şekil 2.8 Farklı n_0 / N değerleri için ikinci dereceden kinetik parlaklık eğrileri (Garlick ve Gibson modeli).

Parametre değerleri $E = 1 \text{ eV}$, $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\beta = 1 \text{ Ks}^{-1}$. Işıma eğrileri 1-5 sırasıyla $n_0 / N = 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ için verilmiştir. Eğrilerin 2, 3, 4 ve 5'deki şiddet değerleri sırasıyla 10, 10^2 , 10^3 ve 10^4 faktörleri ile çarpılır.

TL'deki birinci derece kinetiği, ısıtma sırasında herhangi bir sıcaklıkta I şiddetinin, sadece o sıcaklıktaki aktif tuzakların konsantrasyonuna bağlı olduğunu ifade eder. Eğer I değerleri yeniden birleşme merkezi konsantrasyonuna da bağlıysa, birinci derece olmayan kinetik bir durum haline gelir. OTOR modelinde belirli durumlarda $A_h = A_n$ olduğu zaman ve yeniden birleşme merkezi konsantrasyonu, doldurulmuş aktif tuzakların konsantrasyonuna eşit olduğunda ($h = n$), (böylece aşırı yüklenme nötrlüğü muhafaza edilir), ikinci derece kinetiği durumunda olur. Çünkü $A_h = A_n$ durumunda, tuzaklardan ve yeniden birleşme merkezinden salınan yükler arasındaki reaksiyon oranı n^2 'ye eşit olur, yani kinetik derece 2'ye eşittir (Bkz. Bölüm 4.2.2.2). Bununla birlikte $A_h \neq A_n$ olduğunda kinetik derece (KD) = 2 elde edilemeyecektir. 1 ile 2 arasında bir kinetik derece elde etmek tercih edilir. Bu nedenle, kimyasal reaksiyonları birinci derece veya ikinci derece kinetikleri açısından TL olarak tanımlayan kimyasal kinetiklerin aksine, birinci derece veya ikinci dereceye (KD = 1 ve KD = 2) ek olarak, kinetik derecenin tüm değerleri 1 ve 2 de mümkündür. Birinci derece veya ikinci derece kinetiğine uymayan bu tür durumlar genel derece kinetik (GD) olarak sınıflandırılır.

2.4.3.1. Genel Derece Kinetikleri

May ve Partridge [40], TL şiddeti I ifadesini şu şekilde önerdi:

$$I = -\frac{d_n}{d_t} = s'n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.20)$$

Burada s' ve b sırasıyla ön üstel terim ve kinetik derece olarak adlandırılan deneysel sabitlerdir. Diğer nicelikler daha önce tanımlanan şekildedir. Bu ifadeyi savunanların amacı, yalnızca $b=1$ ve $b=2$ olduğunda birinci derece ve ikinci derece kinetik ifadelerini değil, TL emisyonu için genel bir ifade sağlamaktır. Bu modelde, b 'nin 1 ile 2 arasında ya da bu aralığın dışındaki integrali olmayan değerleri de içeren diğer tüm olası değerlerini de içerir. Bu nedenle genel derece kinetik modeli denir. Bu ifade Garlick Gibson modelinde görüldüğü gibi OTOR modeli kullanarak önerilmesine rağmen, şu an genel pratikte kinetik analizi yapmak için özellikle herhangi deneysel ısıma pikine uygulamak içindir. Dolayısıyla, ısıma pikleri için geçerli olabilecek makul fiziki şemaları kapsadığı farz edilmektedir. Bu ifade, T 'nin bir fonksiyonu olarak çözüldüğünde TL parlaklık zirvesi için denklemi verir:

$$I = s'n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[\frac{(b-1)s'n_0^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (2.21)$$

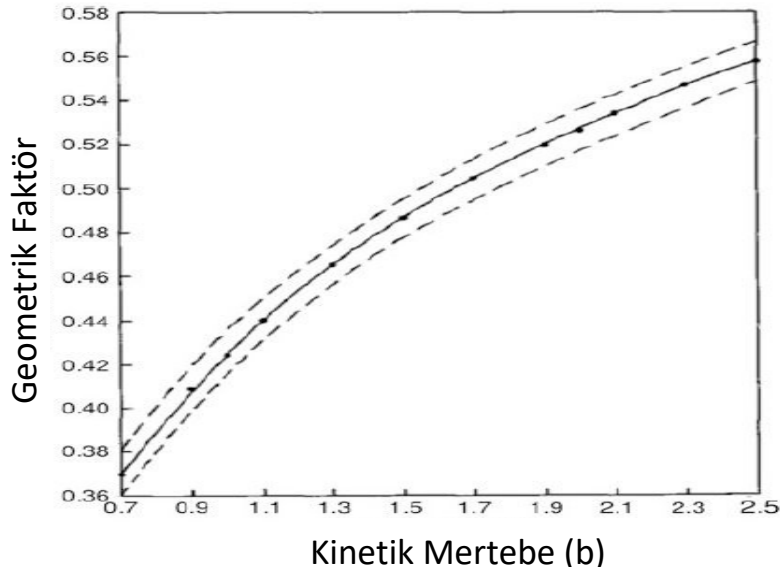
Chen [39] bu denklemde $s'n_0^{b-1}$ ile basitleştirmeyi varsayarak yapmıştır $s'n_0^{b-1}$ işlevi, frekans faktörü s' de olduğu gibi s^{-1} boyutuna sahip olduğundan, Chen, birinci derece durumunda frekans faktörünününe benzeyen rolünü üstlenmiştir. Ancak, karışıklığı önlemek için bunu daha sonra s'' olarak belirlemiştir. Yukarıdaki sadeleştirme sonucunda (2.21) denklemi:

$$I = s''n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[\frac{(b-1)s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (2.22)$$

Isıma eğrisindeki azami TL şiddetinin (T_m) şartı, (2.22) türevini (dI/dT) ' yi sıfıra eşitleyerek bulunur. Bunun sonucunda aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\left[(b-1) \frac{s''}{\beta} \right] \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT + 1 = \left(\frac{s'' b k T_m^2}{\beta E} \right) \exp\left(-\frac{E}{k T_m}\right) \quad (2.23)$$

Chen tarafından verilen denklemde E, s'', b ve β değerleri için ışıma pik noktasının maksimumunda T_m sıcaklığını sayısal olarak hesaplanmıştır. E ve s'' nin birinci derece veya ikinci derece kinetiklerinde benzerlik gösteren T_m üzerindeki etkisinin yanı sıra, bu çalışmanın önemli bir sonucu, δ/ω ile verilen tepe geometrik faktörü μ' nin (burada ω , yarım tepedeki maksimum tam genişliktir ve δ ışıma pikinin sol yan yarı genişliğidir), b değerindeki artışla birlikte monoton bir şekilde artar ve E ve s'' den bağımsız olarak $\% \pm 7$ içinde bulunur. E ve s' nin çeşitli değerleri için μ ve b arasındaki ilişki Şekil 2.9'de verilmiştir. δ/ω' nin ortalama değeri çeşitli TL malzemelerin deneysel olarak ölçülen ışıma eğrilerinin pik tepelerinin kinetik derecesini bulmak için TL araştırmacıları tarafından rutin olarak kullanılmıştır. Chen'in [39] simülasyonlarının bir diğer sonucu, T_m ' nin b' den neredeyse bağımsız olduğunu göstermektedir. Chen bunu ayrıca analitik olarak basitleştirerek Şekil 2.9'daki grafikte göstermiştir.



Şekil 2.9 Uygulanan kinetik dereceye karşılık ışıma eğrisinin geometri faktörü [35].

b' deki değişiklikler T_m ' de önemli bir değişiklik oluşturmaz. Bununla birlikte bu sonuç anormaldir çünkü genel derce kinetiklerinin basit fiziksel anlayışında bile T_m b' nin artışıyla artmalıdır. Bunun nedeni, b' nin artan bir değeri, T_m değerini yükseltmek için bağlanan daha fazla yeniden tuzaklama derecesi anlamına gelir. Bu

anomali $s'n_0^{b-1} - s''$ bir sabit olarak var sayılarak ortaya çıkmıştır. Bu, s'' ve b ' nin karşılıklı bağımlılığı hakkında tartıştığımız aşağıdaki bölümlerde daha fazla anlaşılacaktır. Seçilen E ve s'' kombinasyonları farklı b değerleri için T_m ve μ değerlerine örnekler aşağıda Chen [39]' de listelenmiştir.

Bu noktada denklem (2.20)' deki deneysel parametre s'' nin anlamını tartışmak önemlidir. Birimlerinin aşağıda tartışıldığı gibi garip olması, s'' nin May ve Patrige [40] tarafından varsayılan bağımsız bir sabit olmayabileceğini gösterir.

2.4.3.2. Karışık Derece Kinetikleri

Karışık derece kinetiği ilk bakışta Visocekas [41] tarafından öngörüldüğünde ne birinci ne de ikinci derece kinetiğine uymayan TL ışıma pikleri ile uğraşmak için deneysel genel derece kinetik ifadesine daha iyi bir alternatif sunmak üzere önerilmiştir. Chen ve ark. [42] Visocekas modelini daha da ayrıntılarıyla incelemiş ve karışık derece modelinin genel derece kinetiğe göre daha etkili olduğu görüşünü benimsemişlerdir. Çünkü karışık derece fiziksel modelden türetilirken, genel derece sadece deneyseldir. Karışık derece kinetiğin şeması, OTOR modelinin basit bir modifikasyonudur. Bu şema yeniden birleşme merkezi sayısını arttıran sabit bir c 'yi getirir. Böylece, yeniden birleşme merkezinin sayısı $n + C$ ye eşit olur. OTOR şemasında, $I = \left[\frac{A_h n}{A_n(N-n)n + A_h n} \right] n_s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ denkleminde, köşeli parantez içerisindeki fonksiyonla verilen f ifadesi, karışık derece modeli için aşağıdaki gibi düzenlenir:

$$F = \frac{A_h(n + C)}{A_n(N - n) + A_h(n + C)} \quad (2.24)$$

Ve TL şiddeti ifadesi I şu şekilde olur:

$$I = \frac{A_h(n + C)}{A_n(N - n) + A_h(n + C)} n_s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.25)$$

Garlik ve Gibson modelinde olduğu gibi, $A_n - A_h$, (3.34) şu şekilde azalır:

$$I = \frac{s(n + C)}{(N + C)} n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.25a)$$

Alternatif olarak tuzak doluluk oranının düşük olduğu ($n \ll N$) varsayıldığında ve buna ilaveten yeniden tuzaklama oranı ısıtma fazı sırasında rekombinasyon hızı ($A_n(N - n) \gg A_h(n + C)$) üzerinde göze çarparsa, ortaya çıkan ifade TL şiddeti için olur:

$$I = \frac{sA_h}{A_nN} (n + C)n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.25b)$$

Eğer denklem (4.21a)'daki $s/(N + C)$ ve (3.34b)'deki denklem sA_h/A_nN terimleri birimi cm^3s^{-1} olan tek bir s' sabiti ile yer değiştirilirse, Denklem (2.25a) ve (4.21b) tamamen aynı olur yani,

$$I = s'(n + C)n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.25c)$$

Denklem (2.25c) ifadesinin biri n ve diğeri n^2 içeren iki terime bölünmüş olabileceği görülür; bunun sonuçta ortaya çıkan ifadenin birinci derece veya ikinci derece kinetiklerinin bir karışımı olduğu anlamına gelir. Bu nedenle karışık derece kinetikleri olarak adlandırılır. Karışık derece kinetikleri ifadesini türetmek için kullanılan fiziksel şema üzerinde (1) $A_n - A_h$ ve (2) $n \ll N$ olmak üzere iki kısıtlama getirildiğine dikkat edilmelidir: Denklem (4.21c) çözümü, $dT/dt - \beta$ doğrusal ısıtma hızı kullanıldığında [43], karışık derece ısıtma eğrisi için denklemi sağlar [43]:

$$I = \frac{s'C^2 \exp\left[\frac{s'C}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[\exp\left\{\frac{s'C}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right\} - \alpha\right]^2} \quad (2.26)$$

Burada α , karışık derece kinetiklerindeki kinetik derece parametresidir ve $\alpha - n_0 / (n_0 + C)$ olarak tanımlanır. Visocekas [41] ve Chen ve ark. [42] C' nin pozitif veya negatif olabileceğini belirtmektedir. Sunta ve ark. [43] bu görüşe itiraz etmiş ve C 'nin negatif herhangi bir değerinin birtakım tutarsızlıklara neden olduğunu söylemişlerdir. Örneğin $|C| > n_0$ olduğunda negatif bir C negatif bir α ve negatif bir TL şiddeti meydana getirebilir. Ayrıca, C' nin negatif değerinin bir sonucu olarak yeniden birleşme merkezinin sayısı h aktif tuzaklardakinden daha az olur. Bu, numunenin yük tarafsızlığını ihlal eder. Ayrıca, $h < n$ koşulu, örnek ısıtma pikinin [44] aniden sona ermesine yol açar; bu gerçek örneklerde görülmemiş bir durumdur.

Shenker ve Chen [45], bu koşullar altında E değerinin negatif çıkabileceğini de göstermektedir. Dolayısıyla, tüm hesaplarda negatif C , fiziksel değil gibi görünmektedir. Karışık derece modelinin savunucuları, C 'yi keyfi bir sabit olarak kullanmış olsalar da Sunta ve ark. [43], $C - M'$ yi kullanarak, pozitif değeri için fiziksel bir anlam vermişlerdir. Burada M , termal olarak ayrılmış derin tuzakların (TDDT) sayısıdır. TDDT'lerin tamamen doldurulduğu ve böylece ısıtma sırasında aktif tuzaklardan kurtulmuş taşıyıcıları yakalayamayacağı varsayılabilir. TDDT'lerin varlığı nedeniyle numunenin yük tarafsızlığını korumak için M numaralamalı ek yeniden birleşme merkezleri mevcut olacaktır. Böylelikle yeniden birleşme merkezinin popülasyonu $(n + M)$ 'ye eşit olur ve C , karışık derece modelinde M ile değiştirilebilir, fiziksel bir anlam olan Visocekas'ın modelinde keyfi sabit C verir.

Karışık derece kinetiği modelinin tipik ışıma eğrilerinde şeklin, n_0/c düştükçe daha yüksek sıcaklıklara kaydıkları görülebilir. Bu davranış, ikinci derece ve genel derece kinetikleri modeline benzer. Bununla birlikte, ikinci derece ve genel derecenin ışıma tepeleri, başlangıçtaki tuzak doluluk oranının azalmasıyla süresiz olarak kaymaya devam ederken, karışık derece durumunda, pik tepe noktaları $n_0/c \leq 10^1$ 'de sabit bir konuma erişir. Bu koşullar altında, ışıma pikleri birinci derece kinetiğine ulaşır. Diğer taraftan, $n_0/c \geq 10$ ışıma pikleri ikinci derece kinetiğine ulaşır. Bu davranış (4.21c) ifadesinden kolaylıkla anlaşılabilir ve bu modelin sadece $0.1 \leq n_0/C \leq 10$ dar bir aralığı altında elde edilebileceği karışık derece kinetik modelindeki kısıtlamayı göstermektedir. Karışık derece modelinin en büyük dezavantajı, yukarıda tanımlandığı gibi $\alpha - n_0/(n_0 + C)$ olduğu için α 'nin kinetik derece parametrelerinin n_0 'a bağımlı olmasıdır. Belirli bir örneklemin belirli bir ışıma türüne benzersiz bir α değeri atanamayacağı anlamına gelir. Bu, karışık derece kinetiği ışıma eğrisinin genel derece kinetik modeline uyarlandığında daha iyi bir alternatif sunmadığı anlamına gelir, çünkü her iki modelde de kinetik derece parametreleri numune dozuna bağlıdır. Yossian ve Horowitz [46], modelin genel dereceye tercih edildiğini öne sürdü, bunun sebebi karışık derece fiziksel bir model üzerine kurulu iken, genel derece modeli sadece deneyseldir. Bununla birlikte, yukarıda tartışıldığı gibi, karışık derece kinetiğinin kendi dezavantajları vardır. Genel derece ve karışık derece kinetiklerinin eksikliklerine rağmen, Sunta ve ark. [43] karışık derece kinetikleri lehine önemli bir nokta olan, bir ışıma pik emisyonu sırasında kinetik derece parametresi α 'nın tüm T 'de sabit kalmış olabileceğini belirtmektedir, çünkü

n_0 ve C herhangi bir doz verilen herhangi bir numune için sabittir. Öte yandan, b değeri 1 ve 2 arasında olduğunda genel derece modelinin kinetik derece parametresi b , ışıma eğrisi boyunca T ile değişir. Bununla birlikte hem α hem de b , tuzak doluluk durumuyla (dozla) değişir; bu nedenle, bu modeller farklı bir dozdaki gerçek numunenin ışıma eğrilerine uygulandığında, belirli bir ışıma pikine herhangi bir sabit değer b veya α atanamaz.



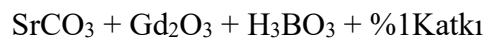
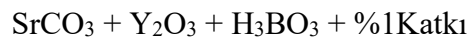
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Tez çalışmasında geleneksel katıhal sentezi ile yeni geliştirilmiş katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) tek katkılı olarak, disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum itriyum borat ($\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy}$), disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy}$), lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Li}$), bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Cu}$), sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Na}$) ve çift katkılı olarak ise disprosyum (Dy) ve lityum (Li) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy, Li}$), disprosyum (Dy) ve sodyum (Na) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy,Na}$) ile disprosyum (Dy) ve bakır (Cu) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy,Cu}$) fosforları sentezlenmiş ve söz konusu tüm malzemelerin yapısal ve spektroskopik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aşağıda bu malzemelerin sentezleri ve karakterizasyonları aşamasındaki prosedürler verilmiştir.

3.1. Fosfor Malzemelerin Sentezi

Fosfor malzemelerin sentez aşamasında kullanılan ham malzemeler atmosfer gazlarından ve nemden etkilenmemeleri için desikatöre yerleştirilmiştir. Agat havan, platin kroze ve karıştırma ile tartım için kullanılacak tüm ekipmanlar kuvöze yerleştirilir ve kuvöz kapatılır. Kuvöz içindeki hava ve nemin uzaklaştırılması için azot gazı en az 20 dakika açık olarak tutulmalıdır. Kullanılan ev sahibi malzemelerin bazıları nem çekme özelliği gösterebileceğinden ve/veya havadaki nem ile şiddetli reaksiyona girme ihtimali olduğundan tartım ve karıştırma işlemlerinin kuvöz içinde olması büyük önem taşımaktadır. Ham malzemeler azot atmosferi altında mikrospatül ile alınarak analitik terazide tartılır ve ardından agat havana aktarılır. Deneyde kullanılan malzemelerin tümü yüksek saflıkta (malzemelerin fazlarının da saf olması önem taşımaktadır) olup ham malzemeler belirlenen stokiyometriye uygun miktarda tartılarak, agat havanda karıştırılarak hazırlanmıştır.

Deneyde kullanılan malzemelerin tümü yüksek saflıkta olup ham materyaller;



stokiyometrisine uygun miktarda tartılarak agat havana aktarılmış ve örnekler hazırlanmıştır. Tablo 3.1’ de çalışmada sentezlenen fosforların hazırlanmasında kullanılan ham materyaller ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler verilmektedir.

Agat havanda uzun süre öğütülen ham materyaller krozeye aktarılmıştır. Örneklerin uzun süre agat havanda öğütülmesi katıhal reaksiyonunun başarı ile gerçekleşmesi için önem taşımaktadır. Öğütme ham materyallerin homojen karışmasını sağlamakla birlikte reaksiyona giren maddelerin difüzyon mesafelerini kısaltır ve küçülen kristal büyüklüğü nedeniyle temas yüzeyi artar.

Tablo 3.1 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ ve $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforlarının ev sahibi için kullanılan ham malzemeleri ve miktarları.

Kimyasal	Faz	Molekül ağırlığı g/mol	% Saflık
Y_2O_3	kübik	225,81	99,99
Gd_2O_3	kübik	362,5	99,995
Sr_2CO_3	ortorombik	147,63	99,995
H_3BO_3	trigonal- düzlemsel	61,83	99,5

Krozeeye aktarılan karışım yüksek sıcaklık tüp fırınına yerleştirilir. Tüp, 120 cm uzunluğunda yeniden kristallendirilmiş alüminadan üretilmiştir. Sıcaklığın etkin olarak uygulandığı bölge tüpün ortasındaki 30 cm’ lik bölümüdür ve fırın çalışırken tüp üzerinde büyük bir termal stres oluşur. Burada platin ya da başka bir metalin alümina tüpe temas etmemesi önemlidir. Termal gradiyenten dolayı kroze materyali tüpün kırılmasına neden olabilir.

Tüp Fırın içerisine örneğin ve ısı kalkanının yerleştirilmesinin ardından tüp sonundaki flanşlar sıkıca kapatılır. Flanşların silikon contalarının tam olarak tüp hizasında olduğu ve arada boşluk kalmadığı kontrol edilmelidir. Aksi takdirde tüp içinde oluşturulmak istenen atmosfer, dışarıya sızabilir ya da tüp içine hava girebilir. Fırın çalıştırılmaya başlamadan 30 dakika önce gaz karıştırma sistemi aracılığı ile tüp içerisine N_2 ya da Ar gazı 110 cc/dk akış hızında verilmeye başlanmalıdır. Reaksiyonun inert bir ortamda olması ve atmosfer gazlarıyla oluşacak etkileşimlerin

önlenmesi için bu gazlardan yararlanılır. Fırının çalıştırıldığında gaz karıştırma sistemi aracılığı ile H_2 gazı da açılarak 10-20 cc/dk akış hızında fırın tüpüne aktarılır. Nadir toprak elementlerinin oksitlerinin oksijenleriyle bağlanarak su molekülü oluştururken, H_2 gazı, fırın içinde reaksiyona giren diğer kimyasallara elektron vererek onların indirgenmesine neden olur. Bu nedenle %85 N_2 ve %15 H_2 gaz karışımı indirgeyici (reducing) atmosfer olarak adlandırılmaktadır.

Sentezlenecek malzemeler için yüksek sıcaklık fırınının ısıtma hızı $5\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ seçilmiştir. Sentezleme işleminde seramik elde edebilmek için soğutma hızı da oldukça önem taşımaktadır. Örneklerin hızlı soğutulması camsı yapıda kalmalarına neden olmaktadır. Bu nedenle mutlaka düşük soğutma hızları ile çalışılması gerekmektedir. Çalışmada sentezlenen bütün materyaller için aynı işlemler uygulanmış ve ısıtma hızı, maksimum sıcaklık ve soğutma hızlarında herhangi bir değişim yapılmamıştır. Sentezleme işleminde çıkılacak sıcaklık literatürden yararlanılarak belirlenmiştir [4]. Fırın üzerinde okunan sıcaklık değeri ile tüp içi sıcaklık değeri arasında yaklaşık $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' lik bir fark olduğundan $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ maksimum sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir.

Fırın içi sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesiyle örnek çıkartılır ve eppendorf tüplerine aktarılır. Karakterizasyon için elde edilen malzemenin bir kısmı tekrar agat havanda öğütülerek kristal yapının oluşup oluşmadığının analizi için X-ışını kırınımı analizine (XRD) gönderilmiştir.

3.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Kristal malzemelerin yapıları genellikle X-ışını kırınımıyla belirlenir. X ışını difraksiyon desenini çözümlmek, kristali oluşturan yapıyı tayin etmek için gereklidir. Ancak görünür bölgedeki ışığın dalga boyu bu analiz için yeterli değildir. Burada dalga boyu, atom düzlemleri arası uzaklığa yakın X-ışınlarından yararlanması gereklidir. Elde edilen difraksiyon desenini çözümlmek, oluşturan yapıyı tayin için gereklidir. Bu işlem matematiksel olarak yapılmalıdır. Teknik, prensipte basittir. Malzemenin toz haline getirilmiş mg mertebesindeki miktarı X-ışını demetine tutulur. Kristal içindeki her atom düzlemi bize dar kırınmış demet verir. Her demetin pozisyonu kayıt edilerek her beneğin şiddeti bu kayıt boyunca elde edilir. Sonuçta

meydana gelen veri seti, pozisyon, şiddet ve *hkl* indeksini içermektedir. Aşağıdaki adımlarla tek kristal X-ışını kırınımı deneyinden yapı tayini işlemi özetlenebilir:

- Şiddet değerlerinin hassasiyetle belirlenmesi analizin temelini oluşturmaktadır. Aynı zamanda difraktometrenin geometri ve enstrümantal faktörleri dikkate alınmalıdır.
- Birim hücreyi ve *hkl* terimleri cinsinden kırınan yansımaların indeksini belirleyen nokta grubu ve kristalin uzay grubu belirlenmelidir.
- Kristal için mümkün bir model belirlemek fiziksel ya da kimyasal öngörü yada faz problemini çözmeye yönelik teknikler uygulanarak mümkün kristal yapıyı inşa edilmelidir.
- Şiddetleri karşılaştırmak ya da genellikle beklenen modelin deseni ile sentezlenen örneklerin deneysel XRD desenlerini karşılaştırılmalıdır.

Fosforların yapısal karakterizasyonunda X-ışını kırınımı analizleri (XRD) için Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel ve Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) da bulunan Panalytical Empyrean XRD sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1 Ölçümlerin alındığı Panalytical Empyrean marka X-İşını Kırınımı (XRD) sisteminin resmi.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir görüntü oluşturulması için ışık yerine elektronların kullanıldığı bir mikroskoptur. SEM' deki bir elektron ışını, bir numune yüzeyi boyunca taranmaktadır. Elektronlar, numunenin yüzey topografyası, bileşimi ve diğer özellikleri hakkında bilgi içeren sinyalleri üreten numuneyi oluşturan atomlar ile etkileşir. Taramalı elektron mikroskobunun geleneksel mikroskoplara göre birçok avantajı vardır. SEM, numunenin daha fazla bir sürede odakta olmasını sağlayan büyük bir alan derinliğe sahiptir. Ayrıca, birbirlerine çok yakın örnekler çok daha yüksek seviyelerde büyütülebildiklerinden dolayı SEM çok daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. SEM ile topografya, morfoloji, bileşim ve kristallografik bilgi incelenebilir. Topografya, bir nesnenin yüzey özellikleri veya "nasıl görüldüğü," birkaç nanometre ile sınırlı doku özellikleri tespit edilebilir. Morfoloji, numunenin yüzeyi üzerinde veya yatay olarak nesneyi oluşturan parçacıkların düzenlemesi, şekli ve boyutu taşıma veya kimyasal aşındırmaya maruz bırakılarak; birkaç nanometre ile sınırlı özellikler tespit edilebilir.



Şekil 3.2 Ölçümlerin alındığı JEOL JSM 5600 marka taramalı elektron mikroskobunun (SEM) resmi.

Çalışmada parçacık morfolojisi ile ilgili olarak taramalı elektron mikroskopisi ölçümleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan JEOL JSM 5600 marka ile alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri kullanılarak değerlendirilmiştir (Şekil 3.2.).

3.4. Radyolüminesans Ölçümleri

Radyolüminesans (RL) X-ışını uyartımlı lüminesans olarak da bilinir. Genellikle mor ötesi veya görünür emisyon uygulamalarında, X-ışınlarını soğuran ve parıldama olarak verimli bir şekilde soğurulan enerjiyi dönüştüren malzemelerden ışıldama olarak tanımlanabilir.

Oluşturulan radyolüminesansın, ultraviyole veya görünür ışık tarafından uyarılmış lüminesans ile karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. Çünkü yüksek enerjili X-ışınlarının etkisiyle, aktivatörün kendisinin ve ev sahibi örgünün tüm seviyelerini uyarılması ihtimali vardır. Herhangi bir malzemede genellikle boş enerji seviyelerinin bulunması parıldamayı artırmada bir avantajdır sağlar.



Şekil 3.3 Çalışmada kullanılan radyolüminesans ölçümlerinin alındığı sistemin resmi.

RL yaklaşık olarak 0.5 Gy.s^{-1} (25 kV ve 15 mA) doz oranını sağlamak için ayarlanmış bir W hedefe sahip olan bir Machlett OEG-50A X-ışını tüpü ile uyarılmıştır. Örnekten yayılan ışık bir giriş açıklığını iletmiştir ve sıvı azot soğutmalı şarja bağlı cihaza (CCD) birleştiğinde bir Jobin Yvon spektrometresi ile dedekte edilir (Şekil 3.3.).

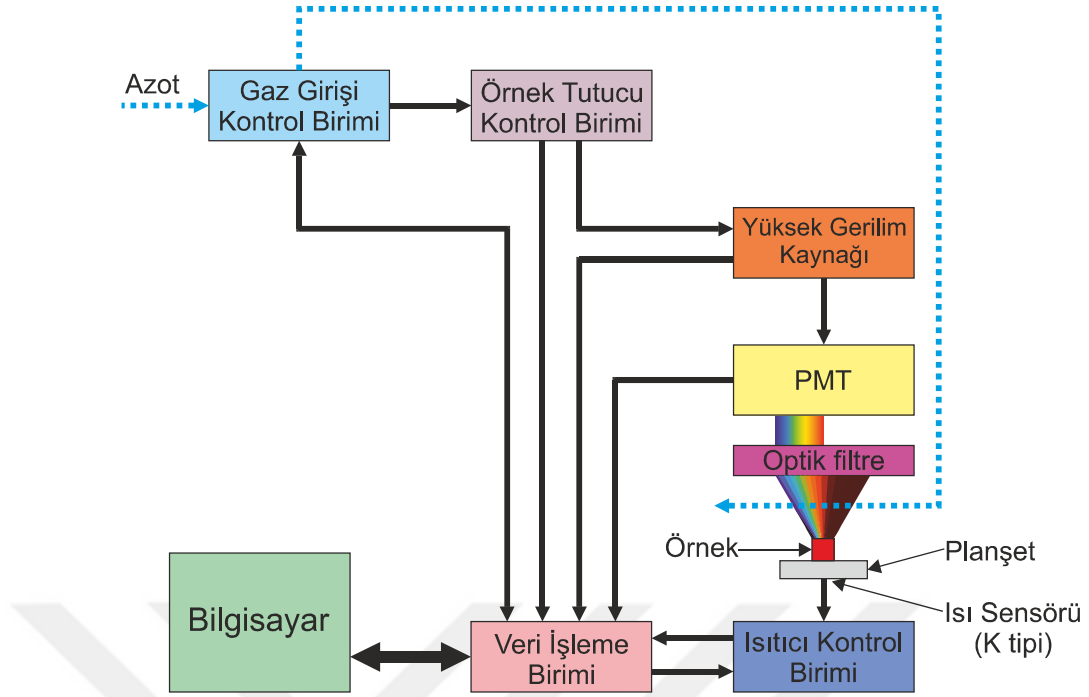
3.5. Termolüminesans Ölçümleri

Fosfor malzemelerin termolüminesans ölçümleri Harshaw 3500 TLD okuyucusu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Bilgisayar bağlantılı el ile işletilen bir okuyucu sistemine dayanan Harshaw 3500 TLD ve seri iletişimli port ile bağlantılı WinREMS (Windows Radiation Evaluation Measurement System) programının çalıştığı sistem olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır.



Şekil 3.4 Harshaw 3500 TLD okuyucu sistemi.

Genel olarak TLD okuyucu sistemleri mevcut örneğin belirli bir sıcaklıktan istenilen bir sıcaklığa kadar, seçilen bir ısıtma hızı ile lineer olarak ısıtıldığı ve bu süreçte çıkan ışımının fotoçoğaltıcı tüp tarafından kaydedilerek görüntülendiği elektronik kısımlardan meydana gelmektedir (Şekil 3.5).



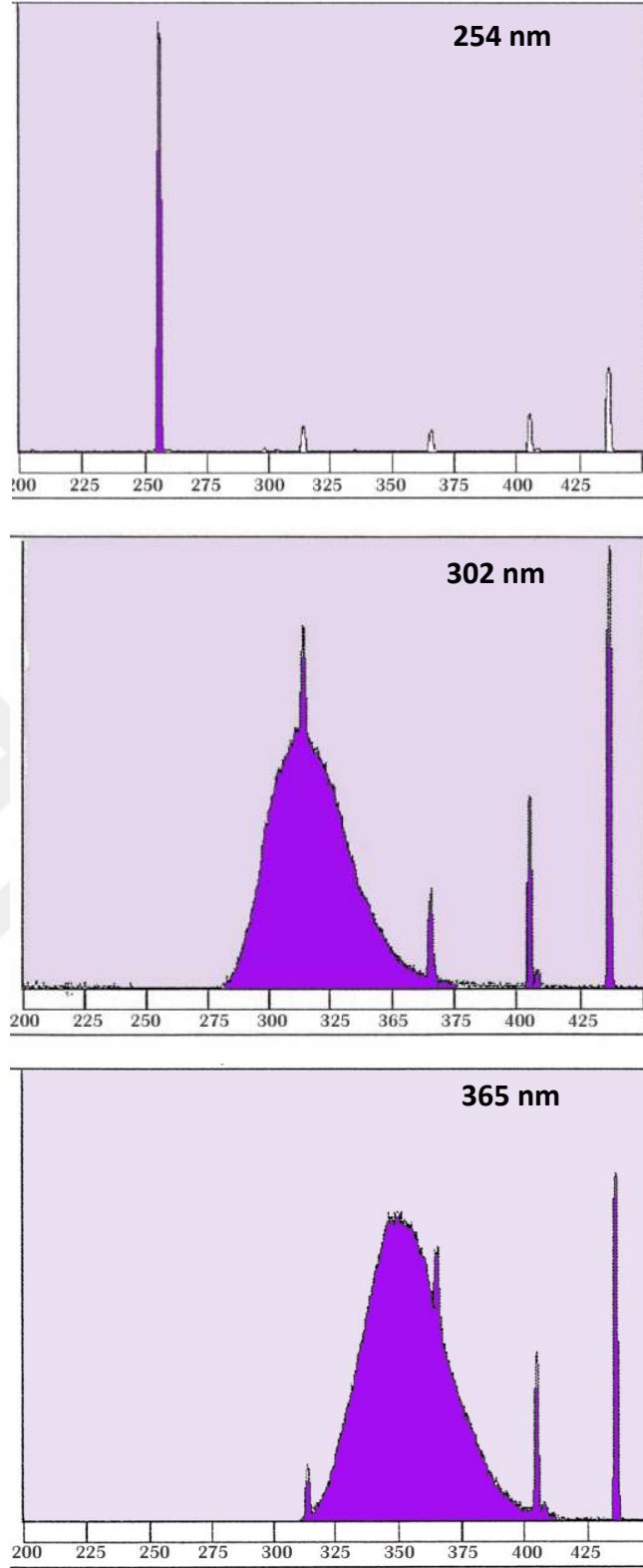
Şekil 3.5 TLD okuyucu sisteminin şematik gösterimi.

Deney yapılan sistemde örneğin konulduğu düzenek yalnızca bir adet örnek alabilecek kapasitededir ve ısıtma safhasının sağlıklı bir şekilde kontrol edilebilmesi için K tipi ısıl çift kullanılmaktadır. Sistemde örnekler oda sıcaklığından 600 °C' ye kadar, seçilen herhangi bir ısıtma hızında gerçekleştirilebilmektedir. Bu işlem sonucunda örnekten çıkan ışık EMI-9235QA model bir fotoçoğaltıcı tüp (PMT) ile tespit edildikten sonra bilgisayar aracılığıyla (WinREMS) görüntülenir ve kaydedilir (Şekil 3.5).

Örneklerin UV ışınlaması için UVP marka 3UV38 ışık kaynağı kullanılmıştır. Kullanılan UV ışık kaynağının spektrumu ve resmi Şekil 3.6' da görülmektedir. Kullanılan lambanın spektrumu incelendiğinde üç ayrı dalga boyunda ışık veren emisyonlara sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.6 Çalışmada UV kaynağı olarak kullanılan UVP marka 3UV38 model ışık kaynağının resmi.



Şekil 3.7 Çalışmada kullanılan UV kaynağının yaydığı emisyonların spektrumları.

3.6. Termolüminesans Işıma Eğrisi Analiz Yöntemleri

Dozimetrik amaçlarla termolüminesans yapan bir malzemenin bu alandaki uygulanabilirliğini ölçmek için TL mekanizmasını tanımlayan kinetik parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Kinetik derece (b), tuzak enerjisi (E) ve frekans faktörü (s) içeren kinetik parametrelerin hesaplanması adına birçok yöntem geliştirilmiştir. Çalışma kapsamında Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosfor malzemesinin UV (254 nm) radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra $2\text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$ ısıtma hızı kullanılarak 50-400 $^\circ\text{C}$ arasında termolüminesans (TL) ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Elde edilen ölçümlerden TL ışıma eğrisinin yaklaşık 100 ve 330 $^\circ\text{C}$ ' de belirgin olmak üzere en az iki pikten oluştuğu gözlenmiştir. $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy}$ için ışıma eğrisindeki yüksek sıcaklık pikine ait kinetik parametreler ön ısıtma yapılmasının ardından artan doz metodu, çeşitli ısıtma hızları ve Chen tarafından geliştirilen pik şekli yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir.

3.6.1. Artan Doz Metodu

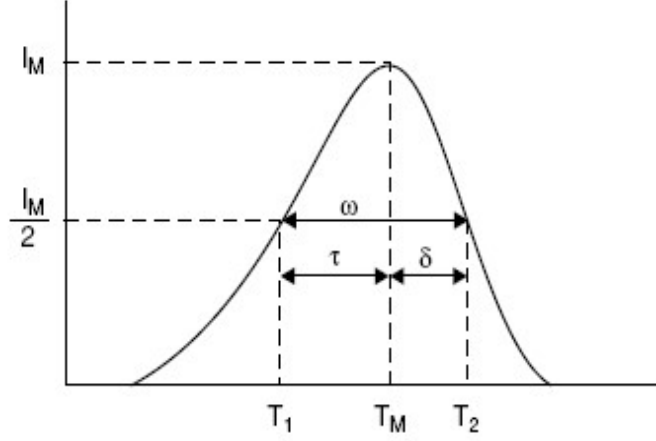
Bu metotta malzeme artan doz oranlarında ışınlamalarının ardından TL ışıma eğrileri kaydedilmektedir. Elde edilen ışıma eğrileri incelendiğinde ışıma piklerinin yeri artan doza bağlı olarak değişmiyorsa bu durumda pikin birinci derece kinetiğe uyduğu söylenir [47]. Artan doza bağlı olarak ışıma pikinde kayma gözlenmesi durumunda ise ışıma piklerinin ikinci derece veya genel derece kinetiğe uyduğu düşünülür.

3.6.2. Pik Şekli Metodu

E, s, b kinetik parametrelerini belirlemek için bir TL ışıma eğrisi analizinin popüler bir metodu da pikin şekil ya da geometrik özelliklerinin dikkate alınmasıdır. Bu ışıma eğrisinin şekline bağlı olan analiz metotlarından en yaygın olanı Chen tarafından geliştirilen Pik Şekli (Peak Shape) metodudur. Chen, pikin maksimum şiddete sahip olduğu sıcaklık ve bu maksimum sıcaklığın yarı yüksekliğindeki sıcaklıkları dikkate alarak E' nin ve s' nin değerlendirmesi için genel bir ifadeler çıkartmıştır [39]. T_M maksimumdaki pik sıcaklığı;

- T_1 ve T_2 sırasıyla T_M ' nin yarı şiddetindeki her iki yanındaki sıcaklıklar,

- $\tau = T_M - T_1$ pikin düşük sıcaklık kısmındaki yarı genişlik
- $\delta = T_2 - T_M$ ısıma pikinin artan sıcaklık kısmındaki yarı genişlik
- $\omega = T_2 - T_1$ ısıma pikinin toplam yarı genişlik
- $\mu = \delta / \omega$ geometrik şekil ya da simetri faktörü olarak isimlendirilir (Şekil 3.8).



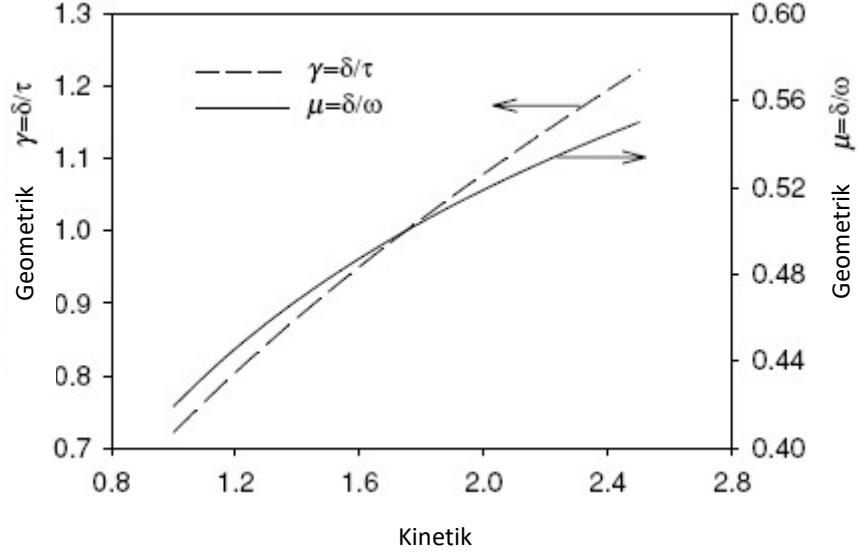
Şekil 3.8 Bir ısıma pikinin geometrik şekil nicelikleri τ , δ , ω .

Chen' in metodunda bir yineleme işlemi yoktur ve pik şeklinden belirlenen simetri faktörünün kullanımıyla kinetik derecenin bilinmesini gerektirmez. Bu ifade en genel olarak aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir [39].

$$E = c_{\alpha} \left(\frac{kT_M^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha} (2kT_M) \quad (3.1)$$

c_{α} ve b_{α} ' nin değerleri $\alpha = \tau$, δ ya da ω için aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\begin{aligned} c_{\tau} &= 1,510 + 3,0(\mu - 0,42) & b_{\tau} &= 1,5804,2(\mu - 0,42) \\ c_{\delta} &= 0,9760 + 7,3(\mu - 0,42) & b_{\delta} &= 0 \\ c_{\omega} &= 2,52 + 10,2(\mu - 0,42) & b_{\omega} &= 1 \end{aligned} \quad (3.2)$$

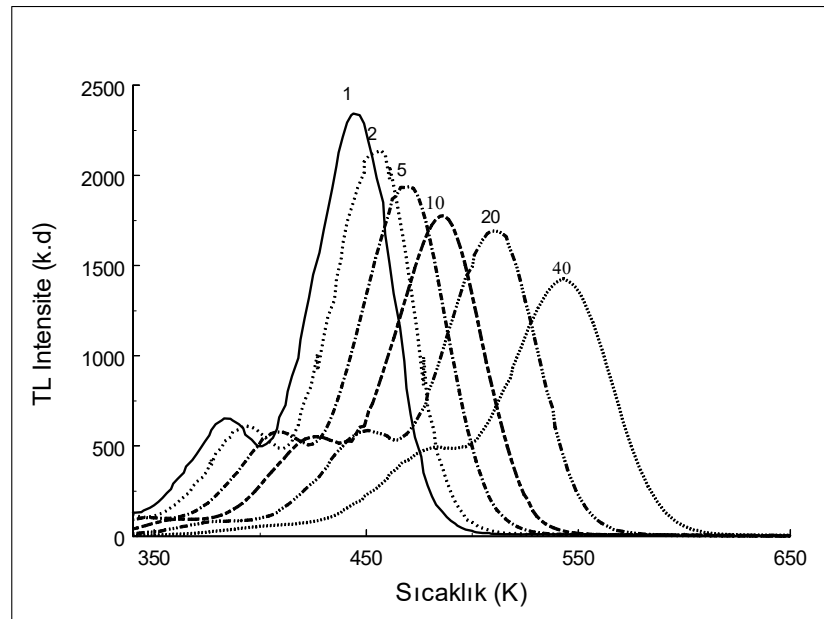


Şekil 3.9 Kinetik derece b ve geometrik faktör $\mu = \delta / \omega$ ve $\gamma = \delta / \tau$ arasındaki ilişki.

Birinci derece TL ısıtma piklerinin durumu için $\mu=0,42$ ve ikinci derece pikler için ise $\mu=0,52$ ile ifade edilir. Ara değerlerdeki μ değerleri için ise Şekil 3.9'daki eğri kullanılabilir [48].

3.6.3. Çeşitli Isıtma Hızları Metodu

Doğrusal ısıtma hızı β değişirse, pikin maksimum TL şiddetinin sıcaklığı da (T_M) değişir. Daha hızlı ısıtma T_M 'nin daha yüksek bir değere kaymasına neden olur. Bu etki Ege ve arkadaşları [49] tarafından $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7: \text{Cu,Ag,P}$ dozimetresinde yapılan deney sonuçlarında da görülmektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 T_M 'nin ısıtma hızıyla değişimi [49].

Bohum, Porfianovitch ve Booth birinci derece bir pik için iki farklı ısıtma hızına bağlı olarak E'nin hesaplandığı bir metot önermişlerdir. (3.3) denkleminin maksimum koşulları düşünülmüş ve iki farklı ısıtma hızı kullanarak bir çözüm elde etmişlerdir [50].

$$E = k \frac{T_{M1} T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln \left[\frac{\beta_1 \left(\frac{T_{M2}}{T_{M1}} \right)^2}{\beta_2} \right] \quad (3.3)$$

Bu metot ile T_M 1°C doğruluk ile ölçülebilirse, E %5 doğruluk ile elde edilir. Bundan biraz farklı bir metot, Hoogenstraaten tarafından birinci derece kinetik denkleminde yola çıkarak aşağıdaki lineer bağıntıyı elde etmek için birkaç ısıtma hızının kullanılmasıyla tanımlanmıştır [50].

$$\ln \left(\frac{T_M^2}{\beta} \right) = \frac{E}{kT_M} \ln \left(\frac{E}{sk} \right) \quad (3.4)$$

Bu metotta $1/kT$ ' ye karşı $\ln(T_M^2/\beta)$ ' nin grafiği çizilir ve elde edilen doğrunun eğimden E ve eksenini kestiği noktadan $\ln(E/sk)$ elde edilir.

Chen ve Winner, $I(T)$ ' nin genel derece ifadesinde görülen integral için bir yaklaşım kullanarak aşağıdaki denklemini elde etmişlerdir [51].

$$\ln \left[I_M^{b-1} \left(\frac{T_M^2}{\beta} \right)^b \right] = \frac{E}{kT_M} + c \quad (3.5)$$

Bu denklem ile b'nin farklı değerleri için sol taraftaki değeri değerlendirmek mümkün olur ve farklı b değerleri için $1/kT_M$ ' nin fonksiyonu olan bir seri grafik elde edilir.

Grafiğin en iyi doğrusal olduğu b değeri belirlenir ve hesaplamalar ona göre yapılır. Bu metot genel ısıtma hızları için geçerlidir yani ısıtma hızı β ' nin sabit olmasını gerektirmez. İkinci derece kinetiklerinin durumu için yukarıdaki denklem aşağıdaki şekli alır.

$$\ln \left[I_M \left(\frac{T_M^2}{\beta} \right)^2 \right] = \frac{E}{kT_M} + c \quad (3.6)$$

$b=1$ için T_M sıcaklığında tuzaklanan elektronların başlangıç konsantrasyonu n_0 'dan bağımsız olduğu için, bu metot sadece b 'nin 1'den farklı olduğunda yararlıdır.

Chen ve Winner maksimum yayımlama ve integral yaklaşımı koşullarını kullanmışlar ve aşağıdaki ifadeyi elde etmişlerdir [51].

$$\left(\frac{\beta}{T_M} \right) \cong \exp \left(- \frac{E}{kT_M} \right) \left(\frac{ks}{E} \right) [1 + (b-1)\Delta_M] \quad (3.7)$$

Burada $\Delta_M = 2kT_M/E$ ' dir. $[1 + (b-1)\Delta_M]$ değeri bire yakındır ve bir sabit olarak düşünülebilir, böylece $1/kT_M$ ' ye karşı $\ln(\beta/T_M^2)$ ' nin grafiği eğim $-E$ olan bir düz doğru oluşturur.

Gartia ve arkadaşları tarafından iki ısıtma hızının kullanıldığı farklı bir metot da önerilmiştir [52]. Bu sadece birinci derece için geçerli olan Booth metoduna benzer fakat bu metodun en önemli farklılığı, birinci derece olmayan piklere de uygulanabilmesi ve β ile T_M ' nin değişiminden çok daha hızlı bir değişime sahip olan β ile I_M ' nin değişimine dayanmasıdır.

Genel derece ifadesi kullanıldığında,

$$E = k \frac{T_{M1}T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln \frac{I_{m1}}{I_{m2}} \quad (3.8)$$

elde edilir.

Denklem kullanıldığında aktivasyon enerjisindeki (E) maksimum sistematik hata tüm kinetik dereceler ($1.1 \leq b \leq 2.5$) için %1 den az olur.

Chen ve Winner, sıcaklığa bağımlı bir ön üstel faktör s (s, T^a ile orantılıdır) örneğinde, $1/kT_M$ 'ye karşı $\ln(T_M^2/\beta)$ ' nin grafiğinin gerçek aktivasyon enerjisi E yerine $E + akT_M$ eğimini veren düz bir çizgi meydana getirdiğini göstermişlerdir [51].

Çeşitli ısıtma hızı analizi metotları kullanılırken TL cihazındaki ısıtma elemanı ile örnek arasında iyi bir termal kontakın olması gerekmektedir. Termal kontakten kaynaklanan sorunların ortadan kaldırılabilmesi için bazı düzeltmelerin yapılması gerekebilir.

Kinetik parametre analizlerinde malzeme ve ısıtıcı yüzey arasında bulunan ısı boşluk (temperature lag) ve sıcaklık gradyeni (temperature gradient) önemli bir rol oynamaktadır. Yaptığımız bütün ölçümler için ısı boşluk düzeltmeleri Kitis ve Tuyn tarafından önerilen metotlar ile belirlenmiştir [53, 54]. Önerilen metot denklemleri (3.9) ve 3.10) denklemleri ile verilmektedir:

$$T_m^j = T_m^i - c \ln \left(\frac{\beta_i}{\beta_j} \right) \quad (3.9)$$

Bu denklemlerde T_m^j ve T_m^i sırasıyla β_j ve β_i ısıtma hızlarında ölçülen ısıma eğrisinde incelenen pikin maksimum sıcaklık değerine karşılık gelmektedir.

Denklemdaki c katsayısı ısı boşluğun ihmal edilebildiği en düşük iki sıcaklıkta ölçülen değerlerden elde edilir. Denklem 3.10' daki T_g ısı boşluğu içeren durumdaki pik maksimumunu, T_m ise gerçek pik maksimumunu göstermektedir.

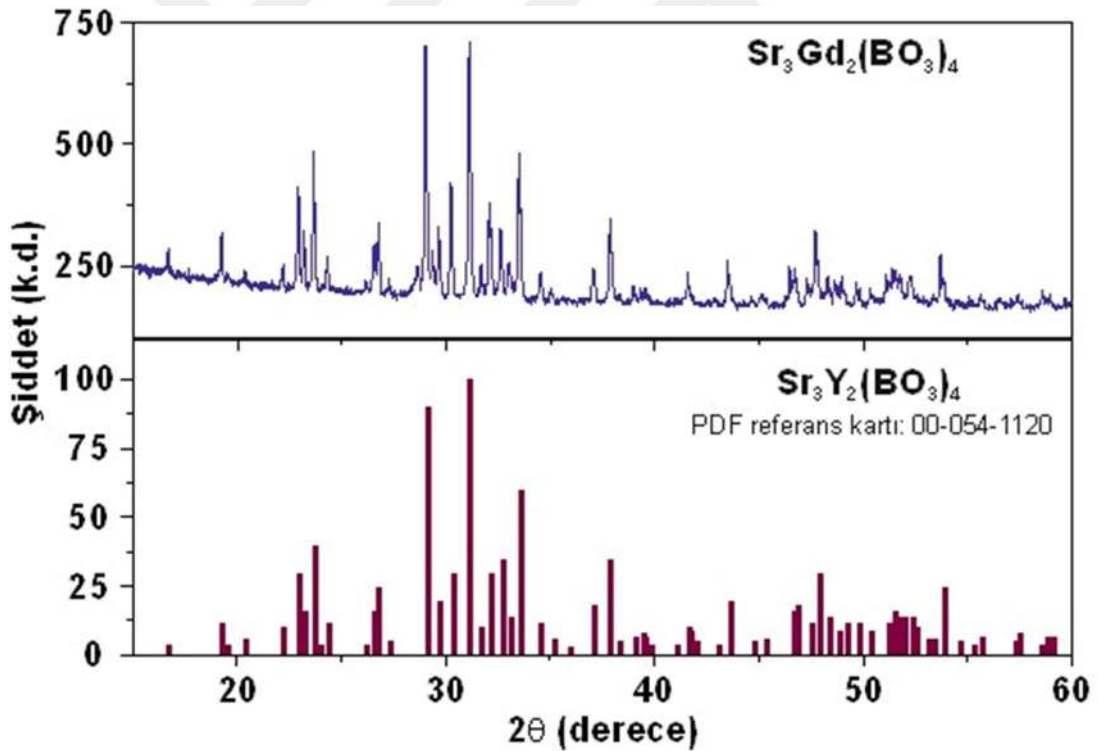
$$\Delta T = T_g - T_m \quad (3.10)$$

Bölüm 4.3.3'de bu denklemlerden yararlanarak her bir ısıtma hızındaki ısıma piklerinin maksimum sıcaklık değerlerine karşılık $(1/T_m)$, $\ln(T^2m/\beta)$ grafiği çizilmiştir. Sistemdeki ısıtma hızı lineer olduğundan grafiğin düz bir çizgi vermesi beklenmektedir. Grafikte ısı boşluk düzeltmesi yapılmadan ve ısı boşluk düzeltmesi yapılmış maksimum pik sıcaklık değerleri gösterilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Fosforların Kristal ve Mikro Yapı Özelliklerinin Analiz Sonuçları

İlk olarak ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) fosforu sentezlenmiştir. Daha sonra tek katkılı olarak, disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum itriyum borat ($\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Dy) disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Dy), lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$:Li), bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$:Cu), sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$:Na) fosforları ve çift katkılı olarak da disprosyum (Dy) ve lityum (Li) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$:Dy,Li), disprosyum (Dy) ve sodyum (Na) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$:Dy,Na) ve disprosyum (Dy) ve bakır (Cu) katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$:Dy,Cu) fosforları sentezlenmiştir.

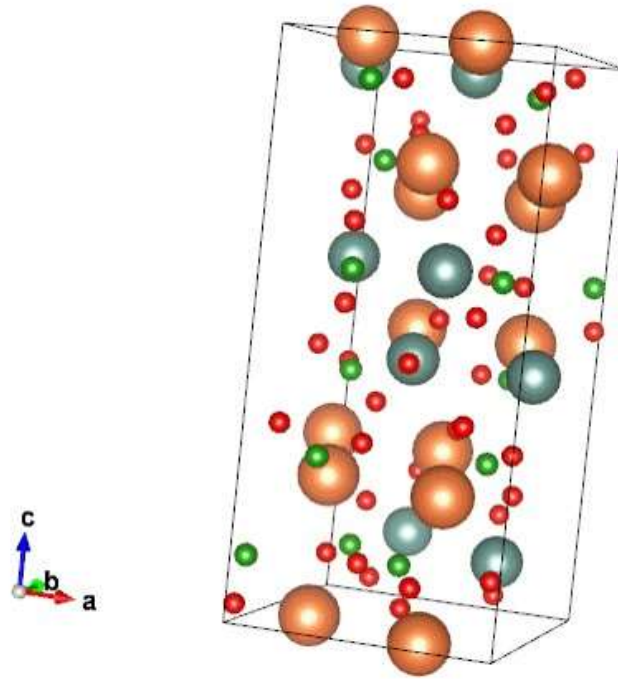


Şekil 4.1 Stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) fosforuna ve referans desene ait X ışını kırınımı analizi.

Kristal fazı ve fosfor kristallliği doğrudan lüminesans özelliklerini etkileyen kritik faktörlerdendir. Bu nedenle fosfor örneklerin sentezlerinin başarılı olup

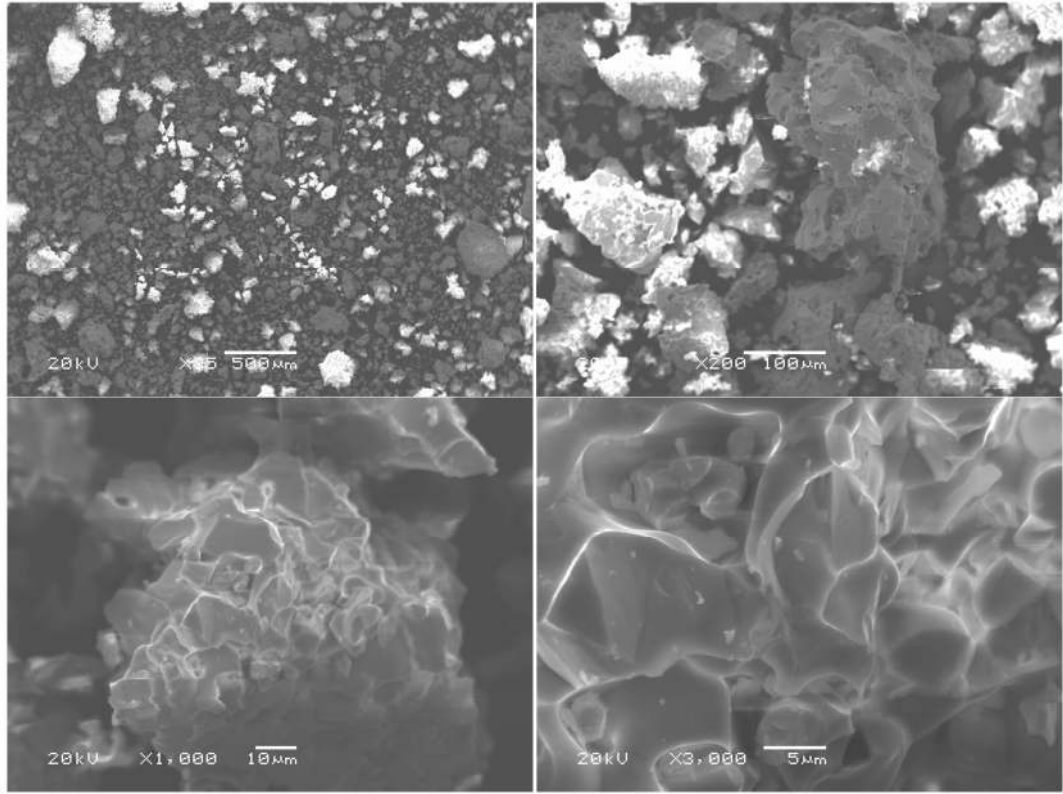
olmadığının ve kristal yapının oluşup oluşmadığının incelenmesi için Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Araştırma Merkezinde (DEFAM) bulunan X ışını kırınım sistemiyle XRD analizleri yaptırılmıştır.

Şekil 4.1’ de sentezlenen ev sahibi stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) fosforuna ait ölçülen XRD desenlerinin ve Rui ve arkadaşlarının 2011 yılındaki çalışmalarında verilen 00-054-1120 referans deseniyle uyum içinde olduğu görülmüştür [4]. Ayrıca XRD analizi incelendiğinde nadir toprak elementi katkısının kırınım deseninde farklılık yaratmadığı görülmüştür. XRD analiz sonucunda sentezlenen fosfor malzemelerin ortorombik yapıda ve Pna21 uzay grubunda olduğu, kristal hücre parametrelerinin $a = 8,69 \text{ Å}$, $b = 15,97 \text{ Å}$, ve $c = 7,39 \text{ Å}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ olduğu belirlenmiştir. Ortorombik yapı grafiği şekil 4.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Vesta programı ile çizilmiş ortorombik yapı grafiği.

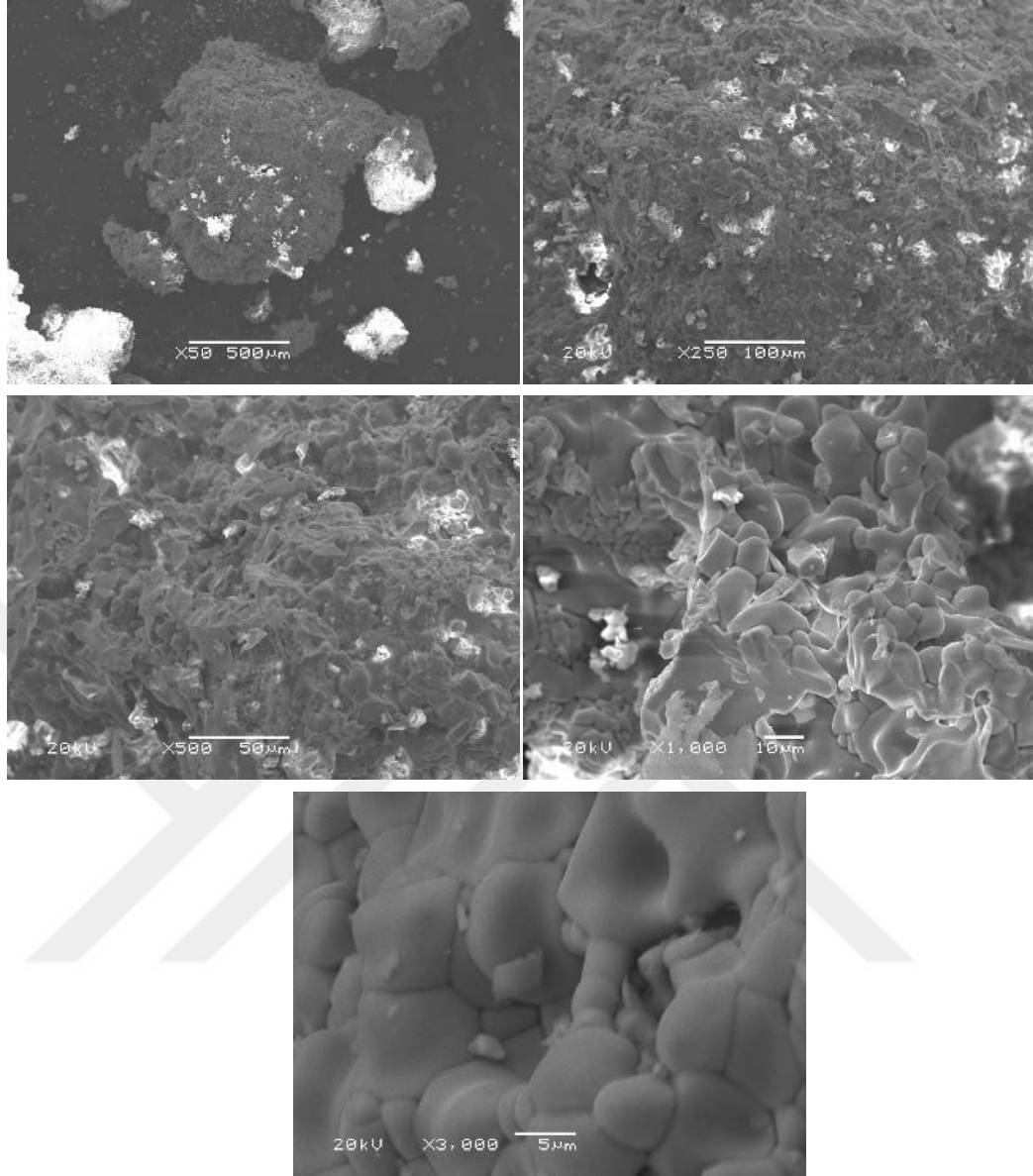
Bu sistemde a, b ve c eksenleri farklı boylarda, bunlar arasındaki açılar da 90° ye eşittir $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olmalıdır.



Şekil 4.3 Disprosyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) malzemesinin 500, 100, 10 ve 5 μm ölçekli SEM görüntüleri.

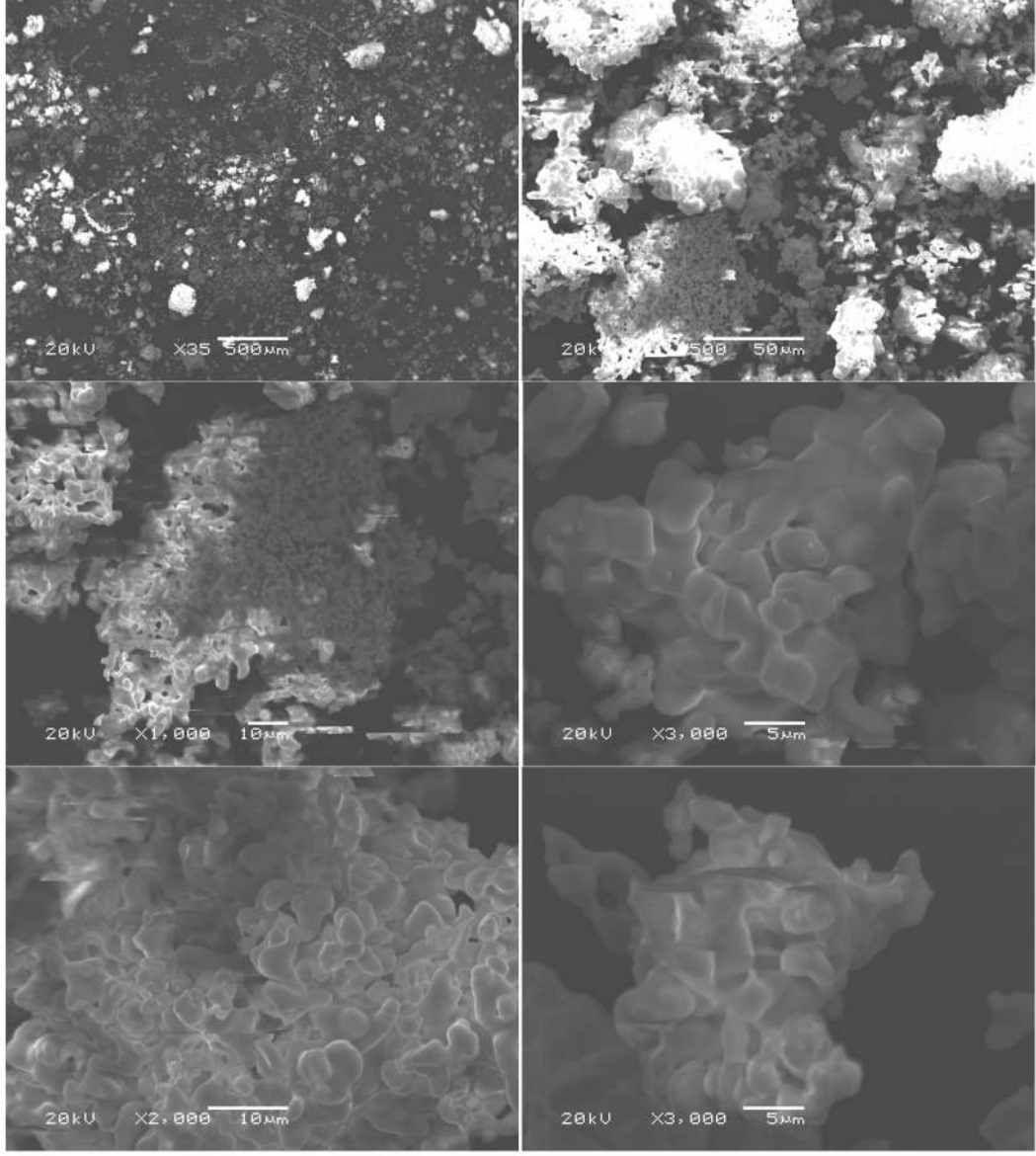
Mikro yapı analiz için örneklerin Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan taramalı elektron mikroskobu ile SEM görüntüleri alınmıştır. Örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.3- 4.10 verilmiştir.

Lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat örneğin 500, 100, 50, 10 ve 5 μm ölçekli SEM görüntüleri Şekil 4.4’de sunulmuştur.



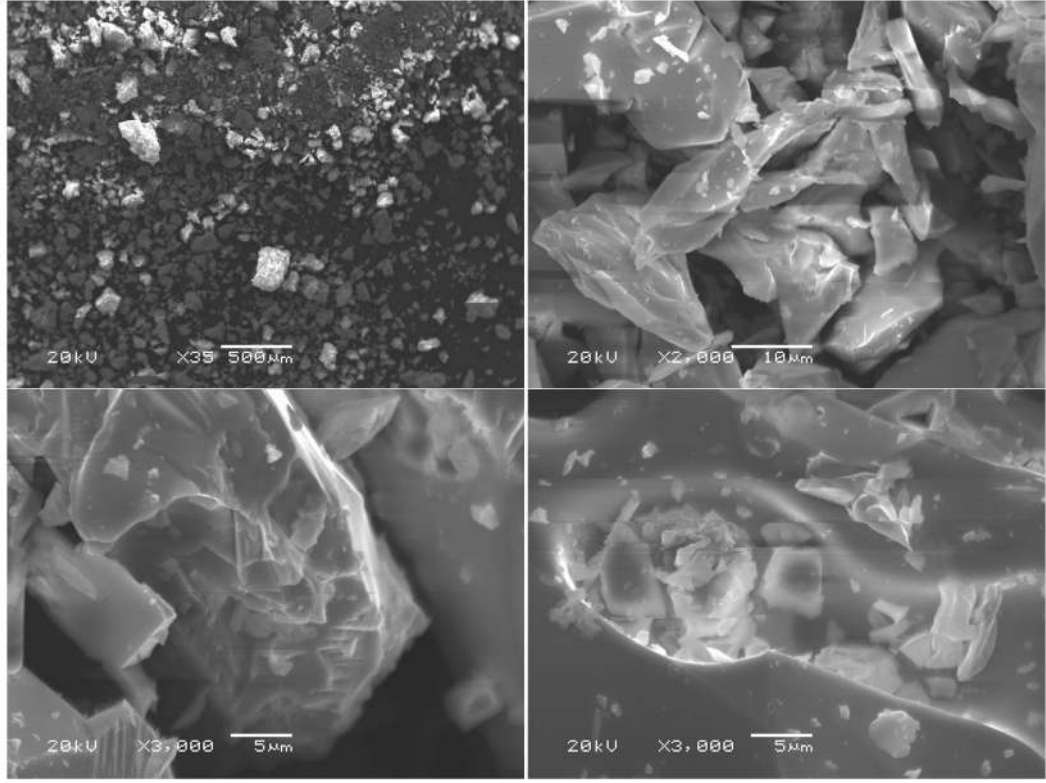
Şekil 4.4 Lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Li}$) malzemesinin 500, 100, 50, 10 ve 5 μm ölçekli SEM görüntüleri.

Sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat örneğinin 500, 50, 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri Şekil 4.5’de sunulmuştur.

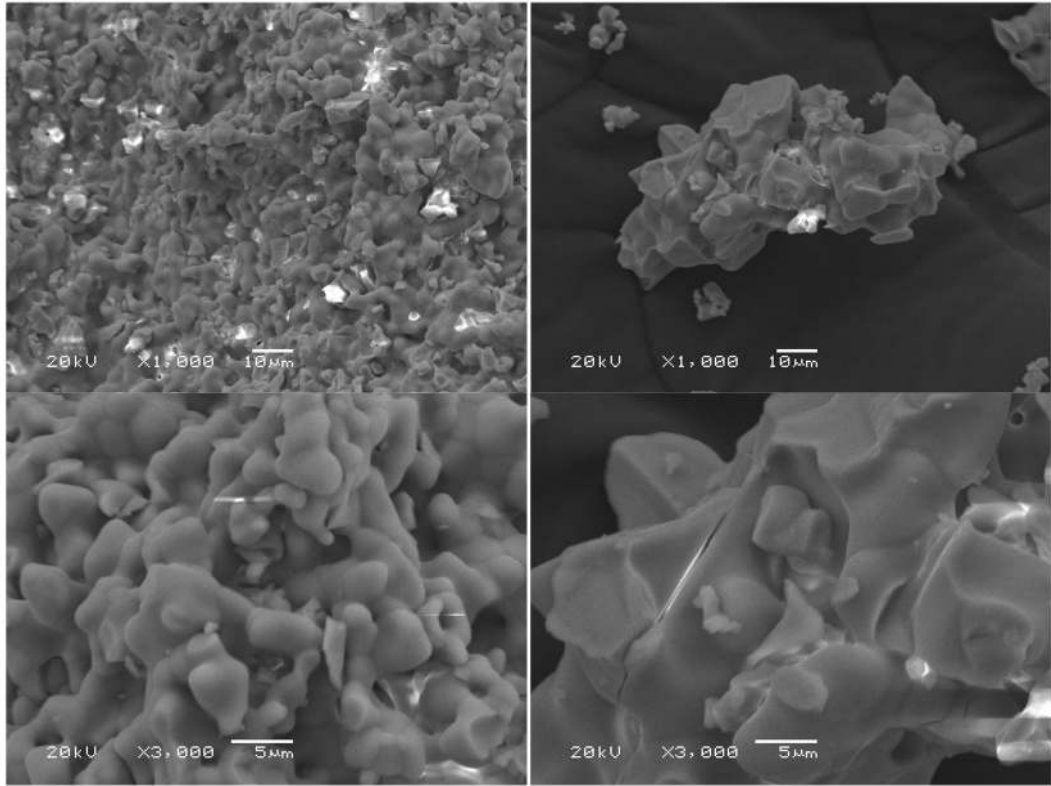


Şekil 4.5 Sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Na}$) malzemesinin 500, 50, 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri.

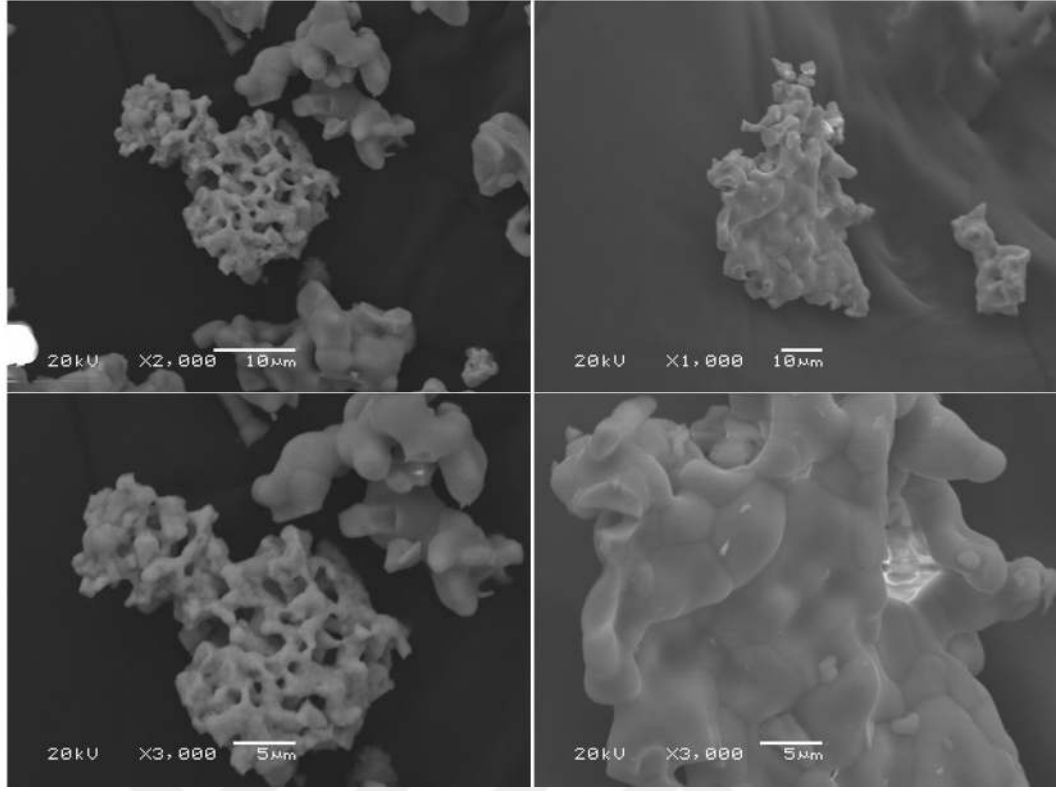
Bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat örneğinin 500, 10 ve 5 µm ölçekli, disprosyum ve lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat örneğinin 10 ve 5 µm ölçekli ve disprosyum ve sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat örneğinin 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri Şekil 4.6- 4.9’da sunulmuştur.



Şekil 4.6 Bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Cu}$) malzemesinin 500, 10 ve 5 μm ölçekli SEM görüntüleri.

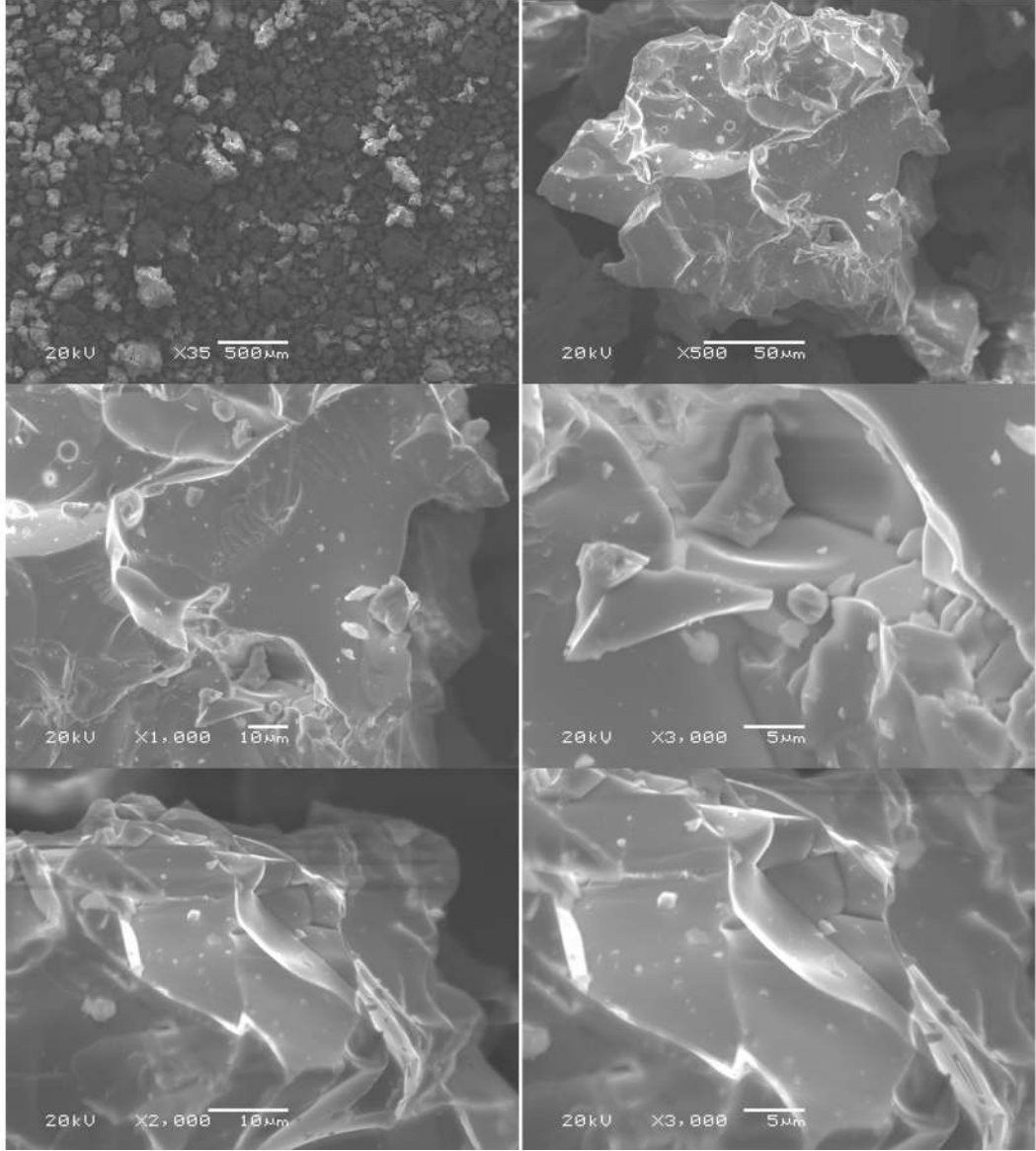


Şekil 4.7 Disprosyum ve lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy, Li}$) malzemesinin 10 ve 5 μm ölçekli SEM görüntüleri.



Şekil 4.8 Disprosyum ve sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy, Na}$) malzemesinin 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri.

Disprosyum ve bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat örneğın 500, 50, 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri Şekil 4.9' da sunulmuştur.



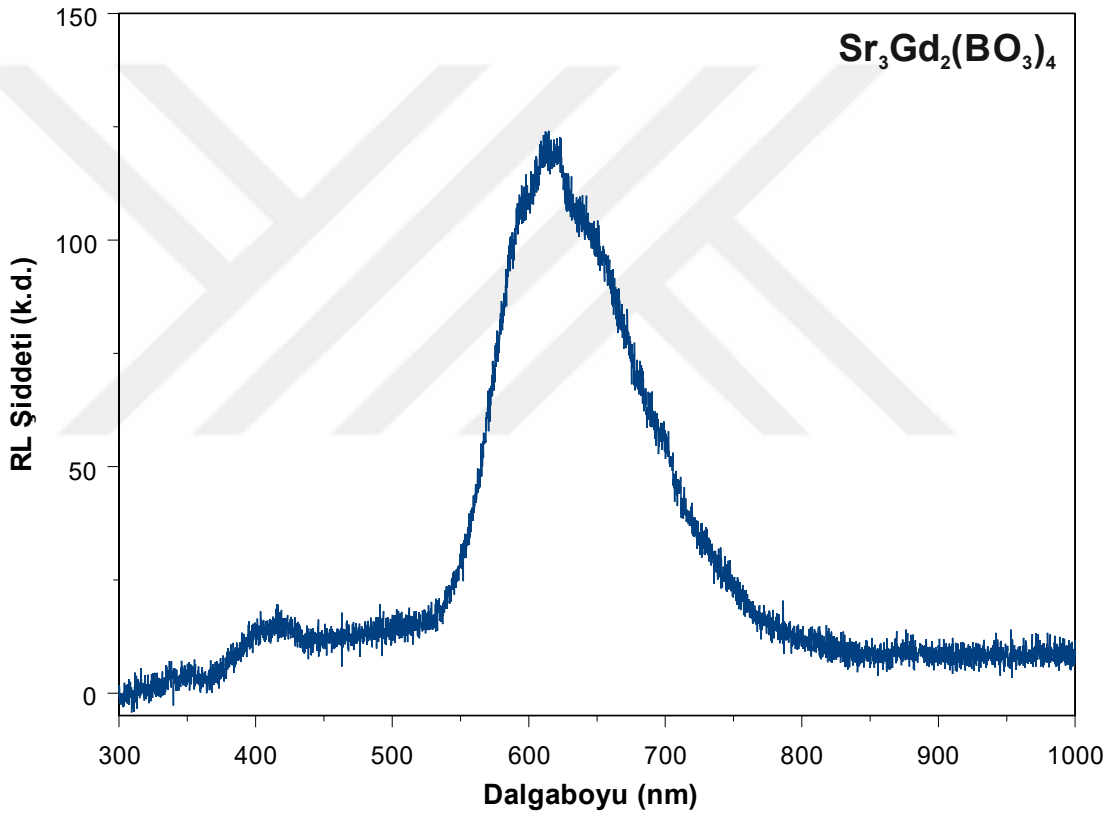
Şekil 4.9 Disprosyum ve bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Cu}$) malzemesinin 500, 50, 10 ve 5 µm ölçekli SEM görüntüleri.

SEM araştırması ile ortaya çıkarıldığı gibi fosfor parçacıklarının morfolojisi ve boyutu katkılandırılan iyondan etkilenmemektedir. Elde edilen kristal yapılar katıhal sentez yönteminde beklendiği üzere mikro boyutlarda olduğu görülmüştür.

4.2 Sentezlenen Fosforların Radyolüminesans Ölçüm Sonuçları

Fosforunun spektroskopik karakterizasyonuna yönelik yapılan bir diğer inceleme radyolüminesans (RL) ölçümleridir. Bu amaçla sentezlenen tüm fosforların oda sıcaklığında 200- 1000 nm aralığında RL spektrumları alınmıştır (Şekil 4.10-4.14).

İlk olarak ev sahibi (host) katkısız $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun RL spektrumu incelenmiştir. Ölçülen spektrumda ev sahibi malzemenin kendisinden kaynaklanan 360-440 nm aralığında düşük şiddette ve dar, 550-800 nm aralığında daha yüksek şiddette ve geniş emisyon bantları görülmüştür.

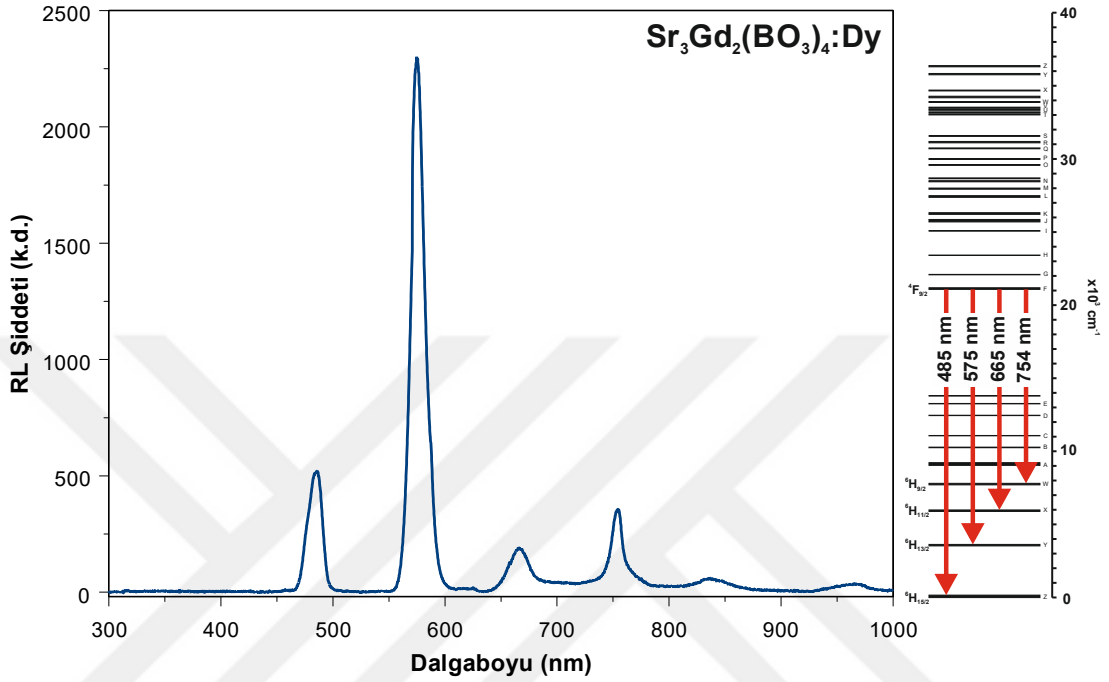


Şekil 4.10 Ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu.

Sonraki ölçümlerde tek katkılı stronsiyum gadolinyum borat örneklerinin radyolüminesans ölçümleri yapılmış ve katkının radyolüminesans spektrumuna etkisi gözlemlenmeye çalışılmıştır.

Dy katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) fosforunun RL spektrumunda ise Dy nadir toprak iyonunun elektronik geçişlerine ait keskin geçişler

gözlemlenmiştir. $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun X-ışını uyartımı altındaki RL emisyon spektrumu Şekil 4.11 de görülmektedir. Emisyon spektrumunda sırasıyla $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ geçişlerine karşılık gelen 485nm (mavi), 574nm (sarı), 665 nm ve 754 nm civarındaki dört adet baskın emisyonu vardır.

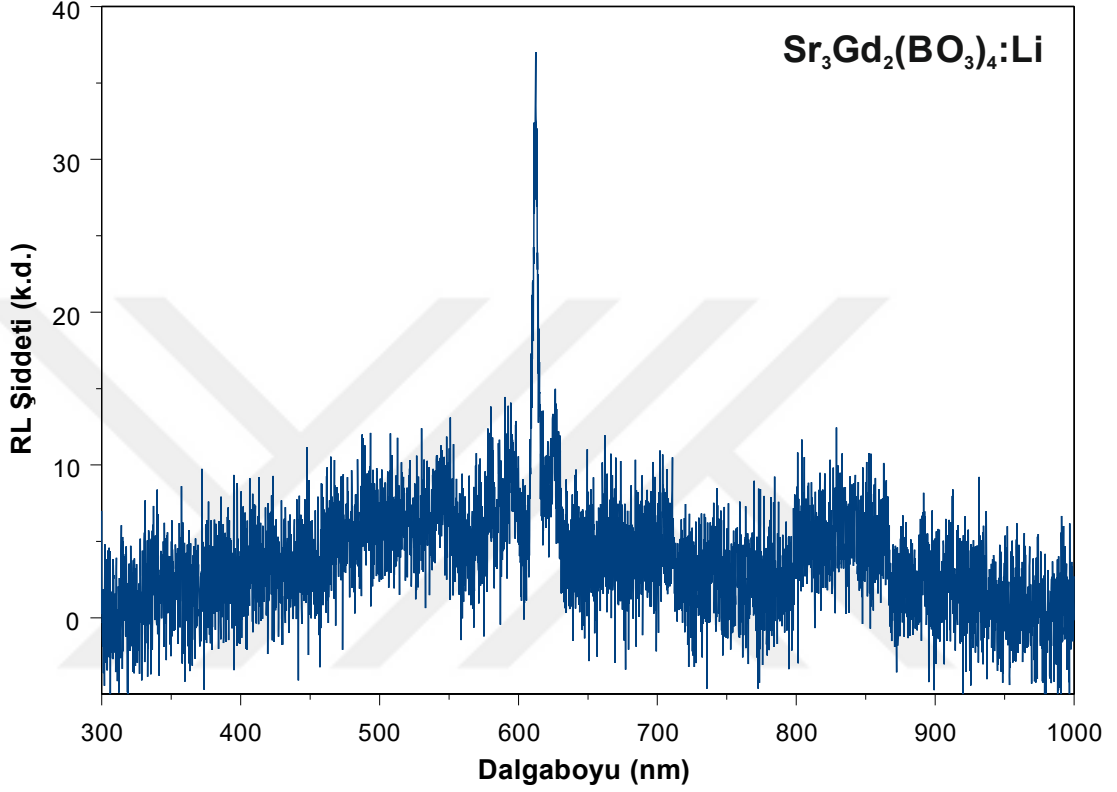


Şekil 4.11 Disprosyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) fosforunun oda sıcaklığındaki radyölüminesans spektrumu.

$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ geçişleri sadece tersinir olamayan merkez simetrisine sahip bölgelere yerleşen Dy^{3+} iyonları için izinli olan mecburi elektrik dipol geçişlerine aittir. İkinci geçiş bir mecburi elektrik dipol geçişidir [55]. Aynı zamanda en yoğun 574 nm emisyonu tersinir merkez olmaksızın bu ev sahibi örgüde uzanan Dy^{3+} iyonlarını göstermektedir. Dy^{+3} iyonları için sarı/mavi emisyon şiddetlerinin oranı 1,7 nin üzerindeyse, bu durumda sistemde bir tersinir merkez bulunmaz [56]. Çalışmamızdaki örnekte sarı/mavi oranı yaklaşık 4,5 mertebesinde olması nedeniyle, ev sahibi örgü içinde Dy iyonlarının tersinir (inversion) merkezlerde bulunmadığı düşünülmektedir. Bu durum, ev sahibi yapı ile Dy katkı iyonun arasında verimli bir enerji transferi olduğu düşünülmektedir.

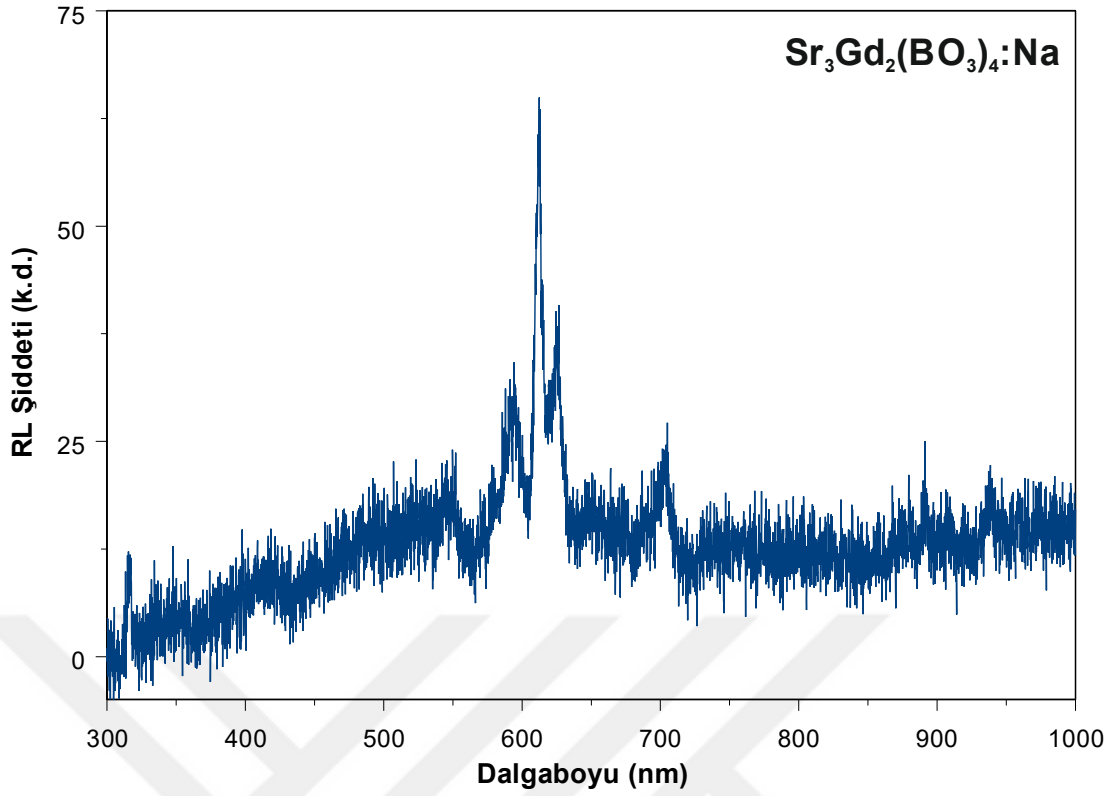
Sadece lityum, sadece sodyum ve sadece bakır katkılı örneklerin radyölüminesans spektrumlarında ışınım şiddetinin katkısız örnek ile

karşılaştırıldığında oldukça azaldığı görülmüştür. Şekil 4.12’ de Li katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun ve Şekil 4.13’ de Na katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforlarının RL spektrumları görülmektedir. Burada yaklaşık 600 nm civarında görülen keskin piklerin ev sahibi yapıdaki gadolinyum (Gd) nadir toprak elementine ait olduğu düşünülmektedir.

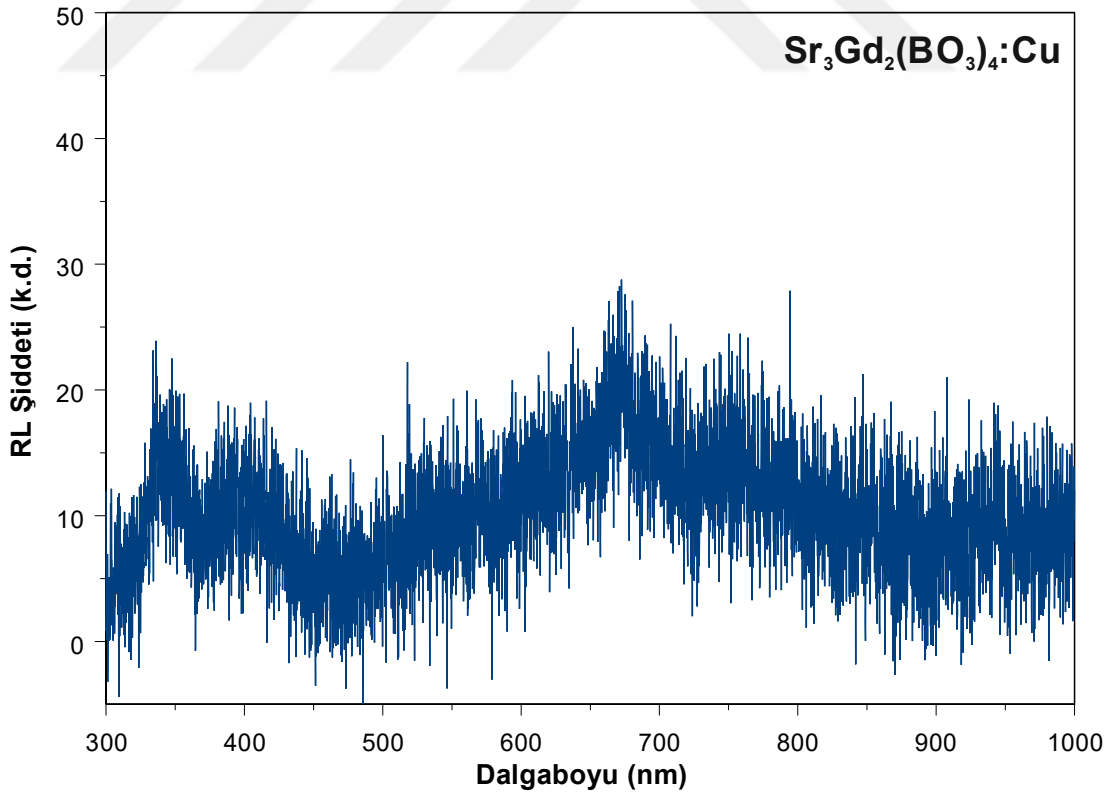


Şekil 4.12 Lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Li}$) fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu.

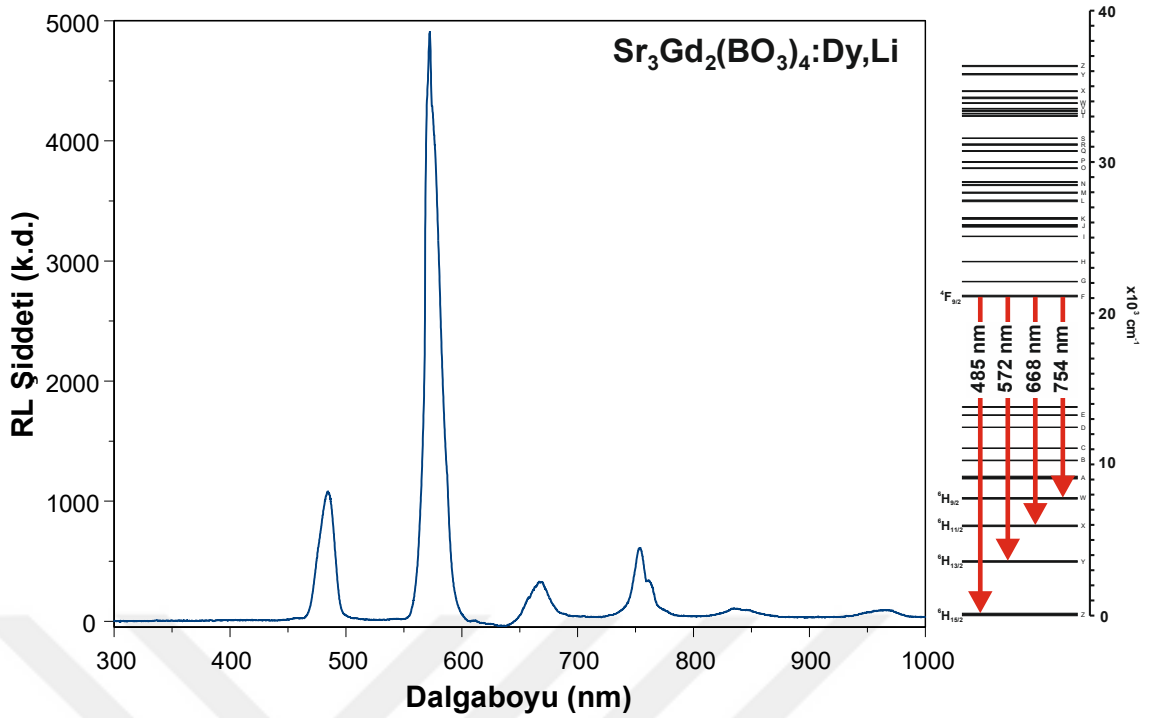
Şekil 4.14’ de Cu katkılı stronsiyum gadolinyum boratın RL spektrumun incelendiğinde, bakırın lüminesansı azaltıcı bir etkiye sahip olduğu ve lüminesans öldürücü bir merkez gibi davrandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.13 Sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Na}$) fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu



Şekil 4.14 Bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Cu}$) fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu.



Şekil 4.15 Disprosyum ve lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Li}$) fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu.

Tek katkılı fosfor örneklerinin RL spektrumlarının ölçülmesinden sonra çift katkılı örneklerin radyolüminesans spektrumları ölçülmüştür. Sentezlenen disprosyum (Dy) ve Li katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy, Li}$), disprosyum ve bakır katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Cu}$), disprosyum ve sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy, Na}$) fosforlarının radyolüminesans spektrumları Şekil 4.15 - Şekil 4.17’de görülmektedir.

Dy ve Li katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy, Li}$) fosforunun RL spektrumunda ise Dy nadir toprak iyonunun elektronik geçişlerine ait keskin geçişler gözlemlenmiştir. $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Li}$ fosforunun X-ışını uyartımı altındaki RL emisyon spektrumu Şekil 4.15’ de görülmektedir. Emisyon spektrumunda sırasıyla $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ geçişlerine karşılık gelen 485nm (mavi), 572nm (sarı), 668 nm, 754 nm ve 761 nm civarındaki emisyonlar görülmüştür.

485 nm’ de görülen $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ geçişleri sadece tersinir olamayan merkez simetrisine sahip bölgelere yerleşen Dy^{3+} iyonları için izinli olan zorunlu elektrik dipol geçişlerine aittir. İkinci geçiş bir mecburi elektrik dipol geçişidir [57]. Aynı zamanda

Sr₃Gd₂(BO₃)₄:Dy,Cu

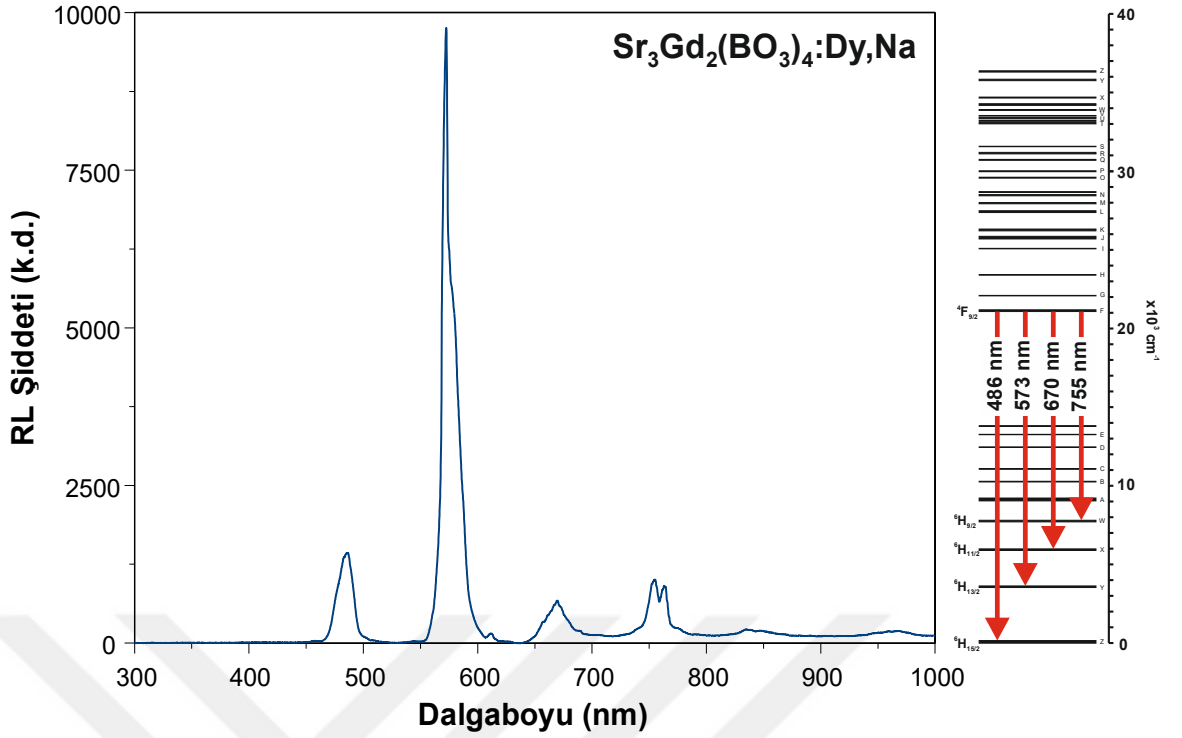
RL Şiddeti (k.d.)

Dalgaboyu (nm)

485 nm, 575 nm, 666 nm, 755 nm

⁴F_{3/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴F_{11/2}, ⁴F_{13/2}, ⁴F_{15/2}, ⁴F_{17/2}, ⁴F_{19/2}, ⁴F_{21/2}, ⁴F_{23/2}, ⁴F_{25/2}, ⁴F_{27/2}, ⁴F_{29/2}, ⁴F_{31/2}, ⁴F_{33/2}, ⁴F_{35/2}, ⁴F_{37/2}, ⁴F_{39/2}, ⁴F_{41/2}, ⁴F_{43/2}, ⁴F_{45/2}, ⁴F_{47/2}, ⁴F_{49/2}, ⁴F_{51/2}, ⁴F_{53/2}, ⁴F_{55/2}, ⁴F_{57/2}, ⁴F_{59/2}, ⁴F_{61/2}, ⁴F_{63/2}, ⁴F_{65/2}, ⁴F_{67/2}, ⁴F_{69/2}, ⁴F_{71/2}, ⁴F_{73/2}, ⁴F_{75/2}, ⁴F_{77/2}, ⁴F_{79/2}, ⁴F_{81/2}, ⁴F_{83/2}, ⁴F_{85/2}, ⁴F_{87/2}, ⁴F_{89/2}, ⁴F_{91/2}, ⁴F_{93/2}, ⁴F_{95/2}, ⁴F_{97/2}, ⁴F_{99/2}, ⁴F_{101/2}, ⁴F_{103/2}, ⁴F_{105/2}, ⁴F_{107/2}, ⁴F_{109/2}, ⁴F_{111/2}, ⁴F_{113/2}, ⁴F_{115/2}, ⁴F_{117/2}, ⁴F_{119/2}, ⁴F_{121/2}, ⁴F_{123/2}, ⁴F_{125/2}, ⁴F_{127/2}, ⁴F_{129/2}, ⁴F_{131/2}, ⁴F_{133/2}, ⁴F_{135/2}, ⁴F_{137/2}, ⁴F_{139/2}, ⁴F_{141/2}, ⁴F_{143/2}, ⁴F_{145/2}, ⁴F_{147/2}, ⁴F_{149/2}, ⁴F_{151/2}, ⁴F_{153/2}, ⁴F_{155/2}, ⁴F_{157/2}, ⁴F_{159/2}, ⁴F_{161/2}, ⁴F_{163/2}, ⁴F_{165/2}, ⁴F_{167/2}, ⁴F_{169/2}, ⁴F_{171/2}, ⁴F_{173/2}, ⁴F_{175/2}, ⁴F_{177/2}, ⁴F_{179/2}, ⁴F_{181/2}, ⁴F_{183/2}, ⁴F_{185/2}, ⁴F_{187/2}, ⁴F_{189/2}, ⁴F_{191/2}, ⁴F_{193/2}, ⁴F_{195/2}, ⁴F_{197/2}, ⁴F_{199/2}, ⁴F_{201/2}, ⁴F_{203/2}, ⁴F_{205/2}, ⁴F_{207/2}, ⁴F_{209/2}, ⁴F_{211/2}, ⁴F_{213/2}, ⁴F_{215/2}, ⁴F_{217/2}, ⁴F_{219/2}, ⁴F_{221/2}, ⁴F_{223/2}, ⁴F_{225/2}, ⁴F_{227/2}, ⁴F_{229/2}, ⁴F_{231/2}, ⁴F_{233/2}, ⁴F_{235/2}, ⁴F_{237/2}, ⁴F_{239/2}, ⁴F_{241/2}, ⁴F_{243/2}, ⁴F_{245/2}, ⁴F_{247/2}, ⁴F_{249/2}, ⁴F_{251/2}, ⁴F_{253/2}, ⁴F_{255/2}, ⁴F_{257/2}, ⁴F_{259/2}, ⁴F_{261/2}, ⁴F_{263/2}, ⁴F_{265/2}, ⁴F_{267/2}, ⁴F_{269/2}, ⁴F_{271/2}, ⁴F_{273/2}, ⁴F_{275/2}, ⁴F_{277/2}, ⁴F_{279/2}, ⁴F_{281/2}, ⁴F_{283/2}, ⁴F_{285/2}, ⁴F_{287/2}, ⁴F_{289/2}, ⁴F_{291/2}, ⁴F_{293/2}, ⁴F_{295/2}, ⁴F_{297/2}, ⁴F_{299/2}, ⁴F_{301/2}, ⁴F_{303/2}, ⁴F_{305/2}, ⁴F_{307/2}, ⁴F_{309/2}, ⁴F_{311/2}, ⁴F_{313/2}, ⁴F_{315/2}, ⁴F_{317/2}, ⁴F_{319/2}, ⁴F_{321/2}, ⁴F_{323/2}, ⁴F_{325/2}, ⁴F_{327/2}, ⁴F_{329/2}, ⁴F_{331/2}, ⁴F_{333/2}, ⁴F_{335/2}, ⁴F_{337/2}, ⁴F_{339/2}, ⁴F_{341/2}, ⁴F_{343/2}, ⁴F_{345/2}, ⁴F_{347/2}, ⁴F_{349/2}, ⁴F_{351/2}, ⁴F_{353/2}, ⁴F_{355/2}, ⁴F_{357/2}, ⁴F_{359/2}, ⁴F_{361/2}, ⁴F_{363/2}, ⁴F_{365/2}, ⁴F_{367/2}, ⁴F_{369/2}, ⁴F_{371/2}, ⁴F_{373/2}, ⁴F_{375/2}, ⁴F_{377/2}, ⁴F_{379/2}, ⁴F_{381/2}, ⁴F_{383/2}, ⁴F_{385/2}, ⁴F_{387/2}, ⁴F_{389/2}, ⁴F_{391/2}, ⁴F_{393/2}, ⁴F_{395/2}, ⁴F_{397/2}, ⁴F_{399/2}, ⁴F_{401/2}, ⁴F_{403/2}, ⁴F_{405/2}, ⁴F_{407/2}, ⁴F_{409/2}, ⁴F_{411/2}, ⁴F_{413/2}, ⁴F_{415/2}, ⁴F_{417/2}, ⁴F_{419/2}, ⁴F_{421/2}, ⁴F_{423/2}, ⁴F_{425/2}, ⁴F_{427/2}, ⁴F_{429/2}, ⁴F_{431/2}, ⁴F_{433/2}, ⁴F_{435/2}, ⁴F

Dy ve Cu katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Cu}$) fosforunun RL spektrumunda ise yine nadir toprak iyonu olan Dy nadir toprak iyonunun elektronik geçişlerine ait keskin geçişler gözlemlenmiştir. $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Cu}$ fosforunun X-ışını uyartımı altındaki RL emisyon spektrumu Şekil 4.16’da görülmektedir. Emisyon spektrumunda sırasıyla ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ geçişlerine karşılık gelen 485nm (mavi), 575nm (sarı), 666 nm ve 755 nm civarındaki dört adet baskın emisyonu vardır. Bakır katkılı olan fosforun RL emisyonun şiddeti görece olarak daha düşüktür. Sadece bakır katkılı olan stronsiyum gadolinyum borat fosforunun RL spektrumunda da katkısız ev sahibi malzemeye göre emisyon şiddetindeki azalma nedeniyle, bakırın burada lüminesansı azaltıcı bir etkisi (killing center) olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17 Disprosyum ve sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Dy,Na}$) fosforunun oda sıcaklığındaki radyolüminesans spektrumu.

Dy ve Na katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Dy,Na}$) fosforunun RL spektrumunda ise yine nadir toprak iyonu olan Dy nadir toprak iyonunun elektronik geçişlerine ait keskin geçişler gözlemlenmiştir. $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Dy,Na}$ fosforunun X-ışını uyartımı altındaki RL emisyon spektrumu Şekil 4.17’de görülmektedir. Emisyon spektrumunda sırasıyla $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ geçişlerine karşılık gelen 486nm (mavi), 573nm (sarı), 670 nm ve 755 ve 765 nm civarındaki emisyonlar gözlemlenmiştir.

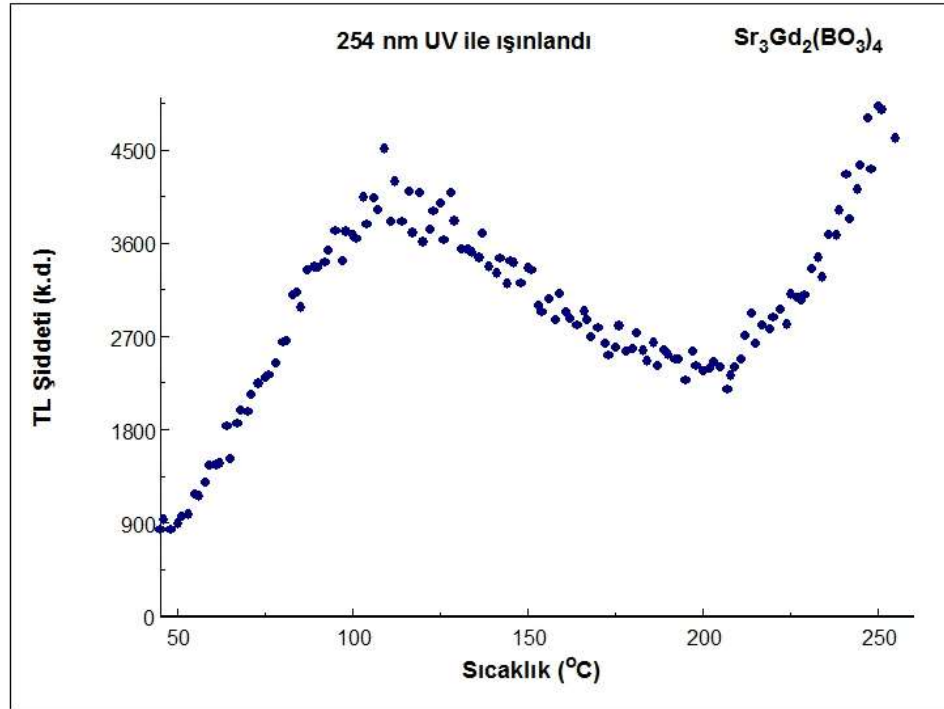
Tez çalışmasında sentezlenen disprosyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforu ile ilgili literatür incelemesi yapıldığında daha önce Rui ve arkadaşları [4] tarafından aynı malzemenin sentezlendiği ve fotolüminesans ölçümlerinin alındığı görülmüştür. Bu malzeme ile ilgili olarak bizim gerçekleştirdiğimiz termolüminesans ve radyolüminesans ölçümleri ise ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmamızda sentezlenen diğer tek katkılı ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Dy}$), ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Li}$), ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Cu}$), ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Na}$) ve çift katkılı (($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Dy, Li}$), ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Dy,Na}$) ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{Dy,Cu}$)) örnekler ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Rui ve arkadaşlarının [4] yapmış olduğu $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$

örneğin fotolüminesans çalışmalarında 575 nm' lik uyartım ile elde edilen emisyonlar incelendiğinde, 484 nm ve 575 nm' lerdeki emisyon geçişlerinin aynı örneği kullanarak yaptığımız çalışmanın radyolüminesans sonuçları ile benzerlik gösterdiği görülmüştür.

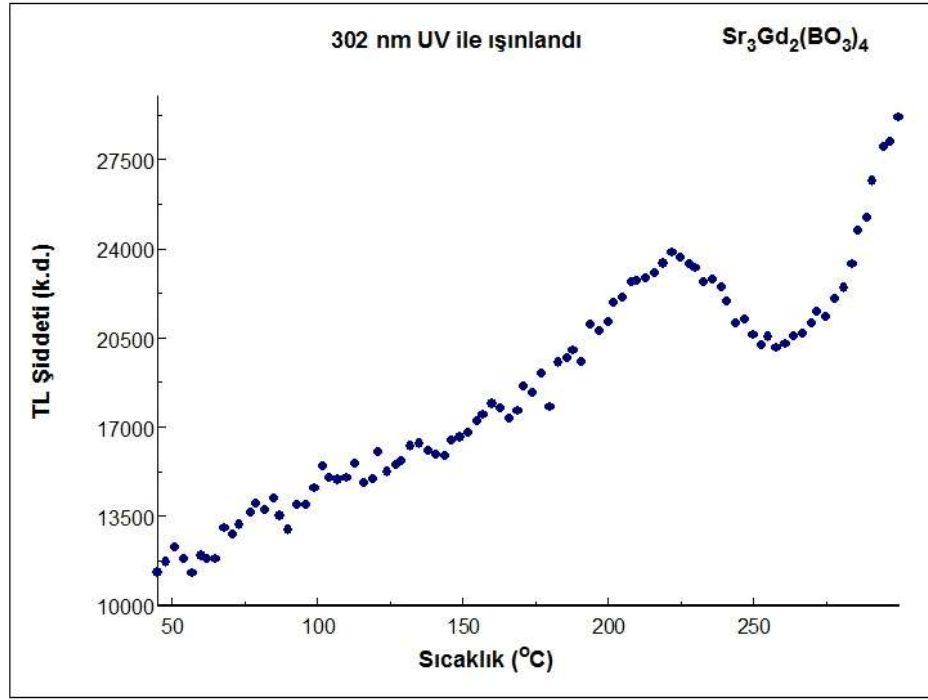
4.3. Sentezlenen Fosforların Termolüminesans (TL) Ölçüm Sonuçları

4.3.1. Sentezlenen Fosforların UV Radyasyon Kaynağına Maruz Bırakılmasının Ardından Elde Edilen Işıma Eğrileri

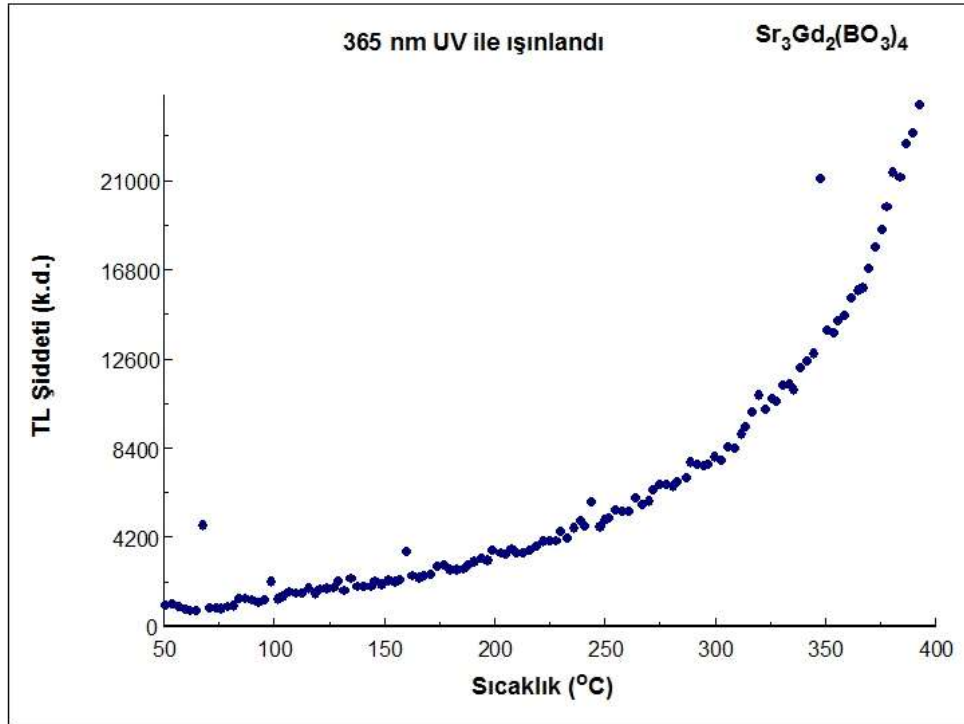
Malzemelerin termolüminesans ölçümlerinde Harhsaw 3500 TLD okuyucu ile 50-450°C aralığında 2°C/s ısıtma hızı kullanılarak ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Sistemin içinden tüm ölçümler süresince termal boşluk ve termal gradiyenti azalmak için yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiştir. Sentezlenen tüm malzemeler radyasyona maruz bırakılmalarının ardından termolüminesans (TL) ölçümleri alınmıştır. Bu amaçla laboratuvarımızda bulunan 254, 302 ve 365 nm dalga boylarında ışık yayınlatabilen UV kaynağı kullanılmıştır. Sentezlenen ev sahibi, tek ve çift katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforlarının 254, 302 ve 365 nm UV ışık kaynağına bırakılmalarının ardından ölçülen TL ışıma eğrileri Şekil 4.18-4.26' da verilmiştir.



Şekil 4.18 Ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat (Sr₃Gd₂(BO₃)₄) fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlamasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.19 Ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.

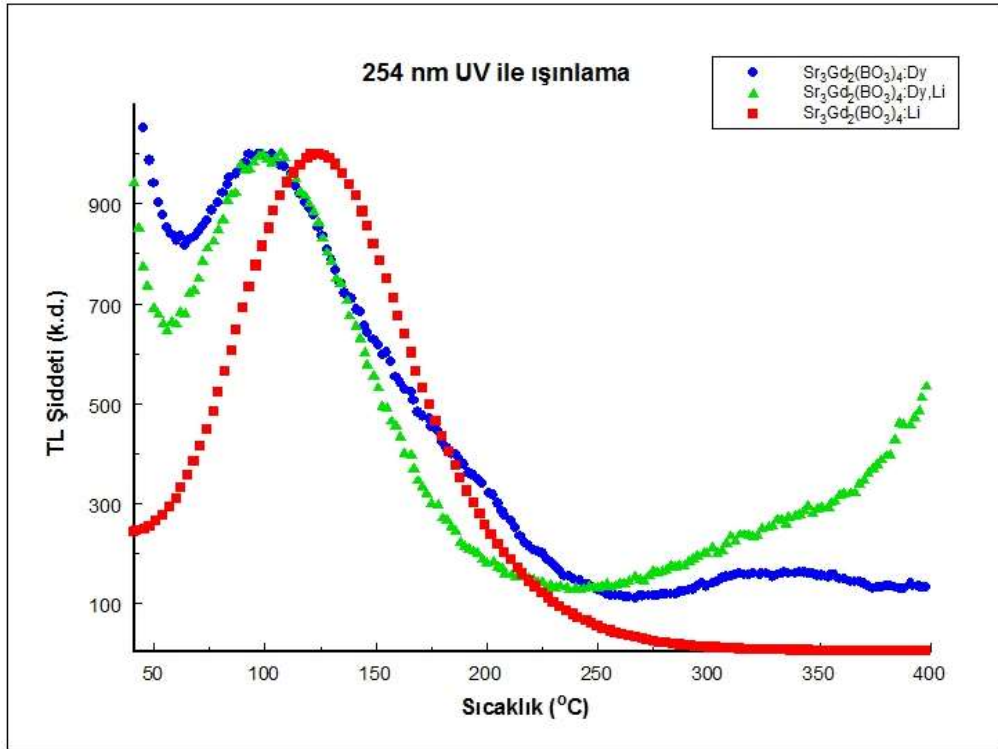


Şekil 4.20 Ev sahibi katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) fosforunun 365 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.

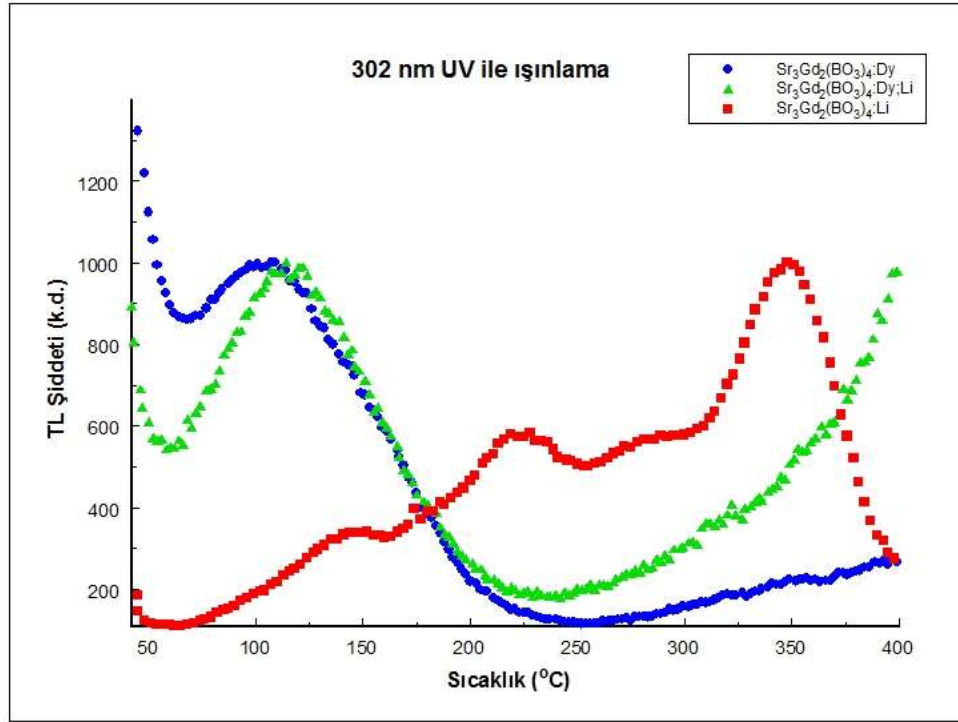
Katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) fosforunun 254 nm UV ile ışınlamasının ardından kaydedilen ışıma eğrisinde (Şekil 4.18) yaklaşık olarak

110 °C’ de düşük sinyalde bir pik gözlemlenmiştir. Daha sonra 302 nm UV ışınlamasının ardında alınan ışıma eğrisinde ise (Şekil 4.19) 220 °C’ de daha da zayıf bir pik gözlemlenmiştir. Ayrıca, 365 nm UV ışınlamasının ardında alınan TL ışıma eğrisinde ise pik gözlemlenmemiştir (Şekil 4.20).

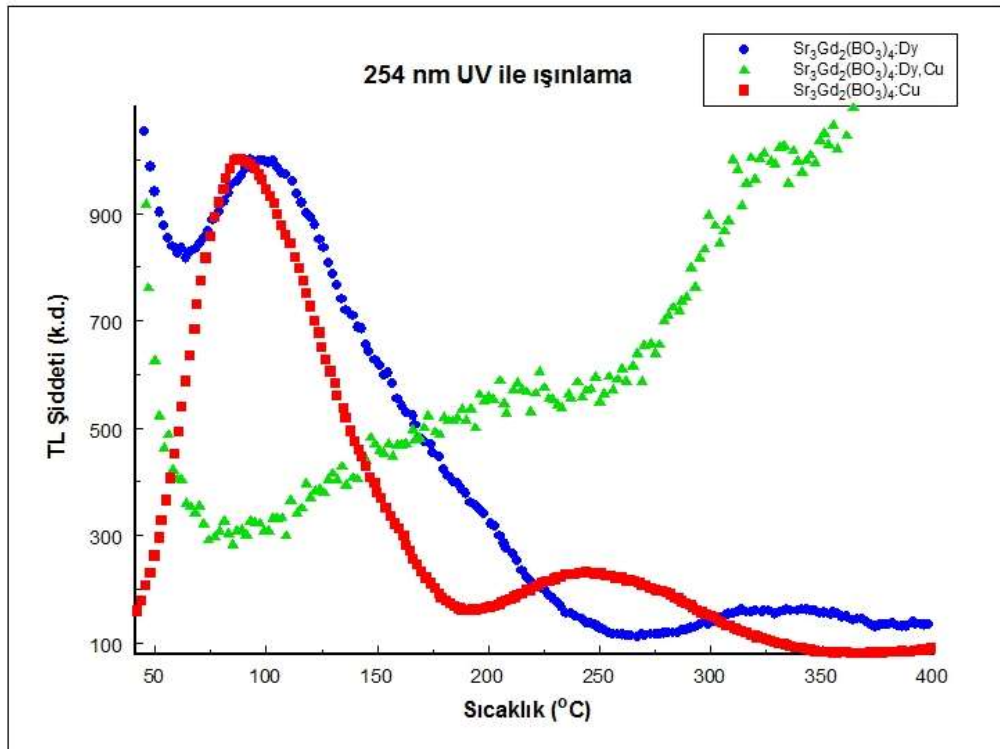
Dy katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforu 254 nm UV ışınlamasının ardından 100 ve 330 °C iki pike sahipken, Li katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforu aynı ışınlamanın ardından 120 °C’ de geniş tek bir emisyon vermiştir. Aynı fosforun Dy ve Li çift katkılı sentezlenen örneği ise 254 nm UV ışınlamasının ardından yine 100°C’ de bir pik ve 300 °C’ nin üzerinde geniş bir omuz göstermiştir (Şekil 4.21).



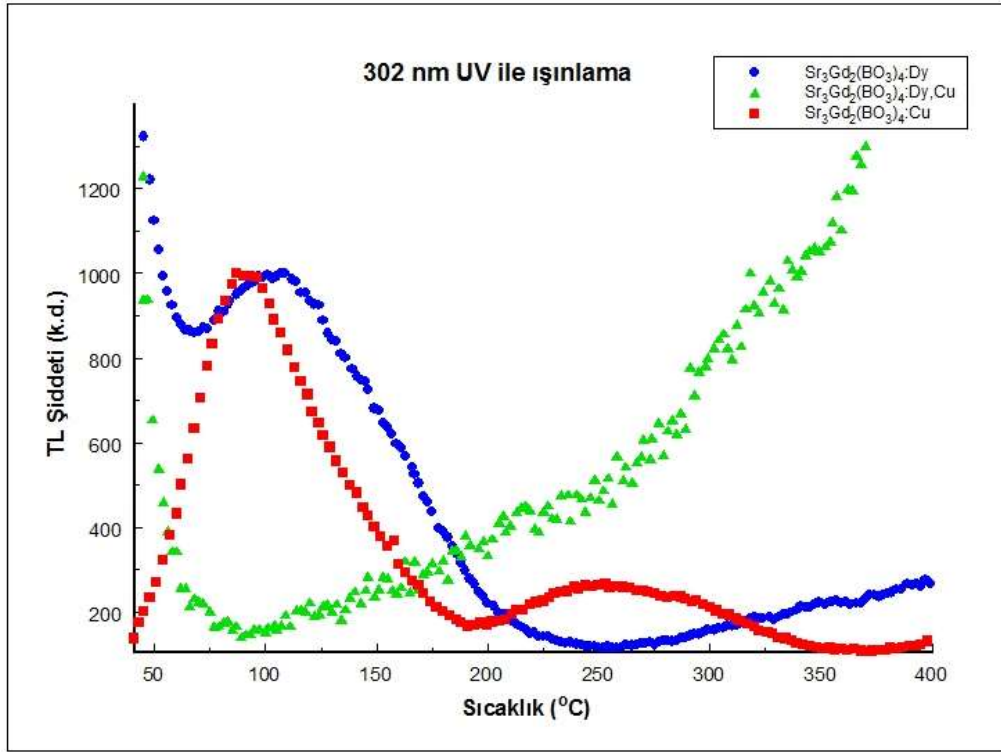
Şekil 4.21 Dy, Li ve Dy ile Li çift katkılılandırılmış $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.22 Dy, Li ve Dy ve Li çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.23 Tek katkılı Dy, Cu ve Dy ve Cu çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.

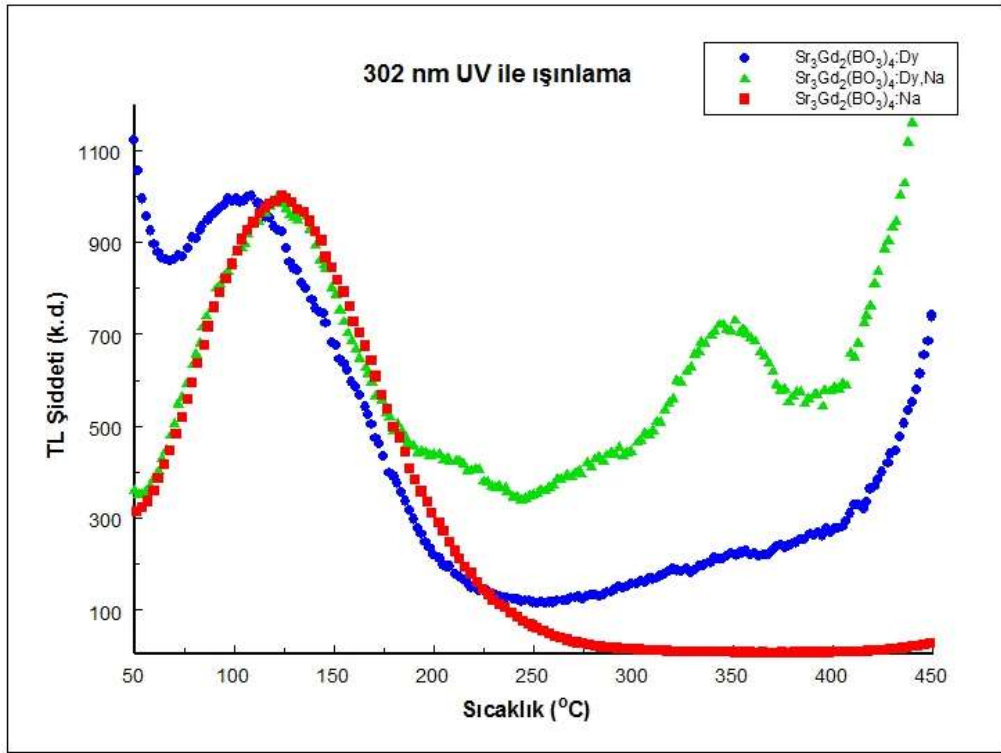


Şekil 4.24 Dy, Cu ve Dy ve Cu çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.

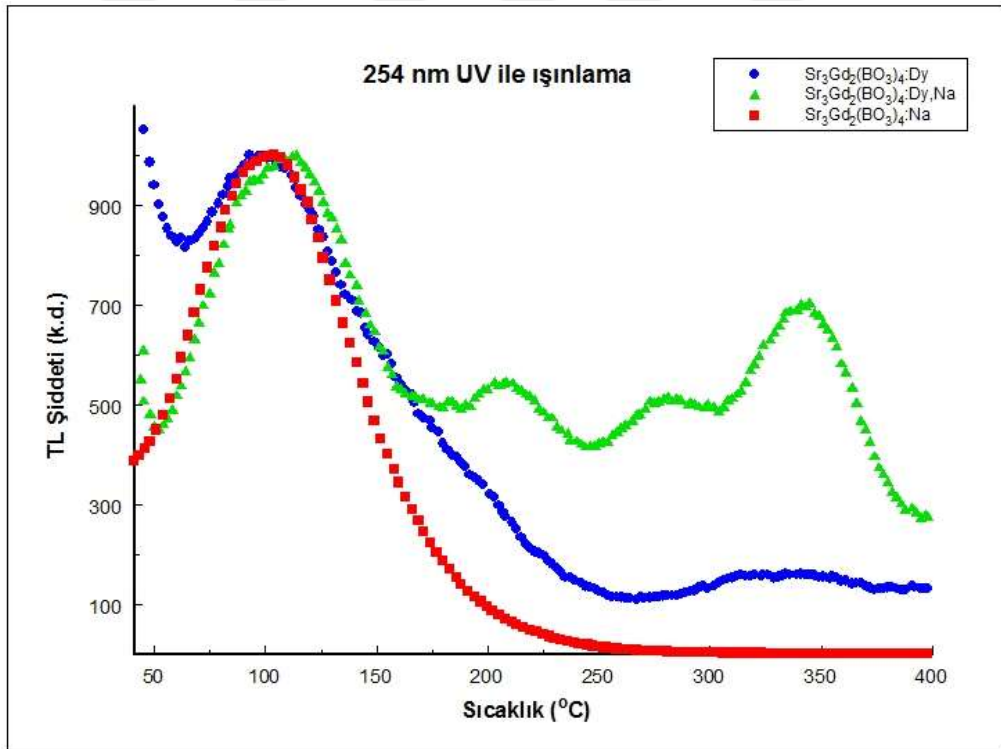
Dy, Li ve Dy ile Li çift katkılılandırılmış $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforlarının 302 nm UV ışınlamaların ardından elde edilen ışıma eğrileri incelendiğinde, sadece Dy katkılı örneğin 105 °C ve 350 °C iki emisyon piki gözlenirken, sadece Li katkılı malzemenin ışıma eğrisi ise iç içe geçmiş 150, 225, 275 ve 350 °C dört pikten oluşmuştur. Hem Dy hem de Li katkılı fosforun ise ışıma eğrisi 116°C pik geniş bir pik yapısı oluşturmuştur (Şekil 4.22).

$\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Cu}$ fosforunun 254 nm UV ışınlamasının ardında yaklaşık 90 ve 250 °C de iki pike sahip olduğu, 302 nm UV ışınlamasının ardından ise bu iki pikin birbirinden iyice ayrılarak 90 ve 255° C de konumlandığı belirlenmiştir (Şekil 4.23-4.24).

Hem bakır hem de dizprozyum katkılı örnekte ise belirgin bir pik yapısı gözlenememiş ayrıca ışıma sinyalinin de şiddetinin düşük olduğu belirlenmiştir(Şekil 4.24).



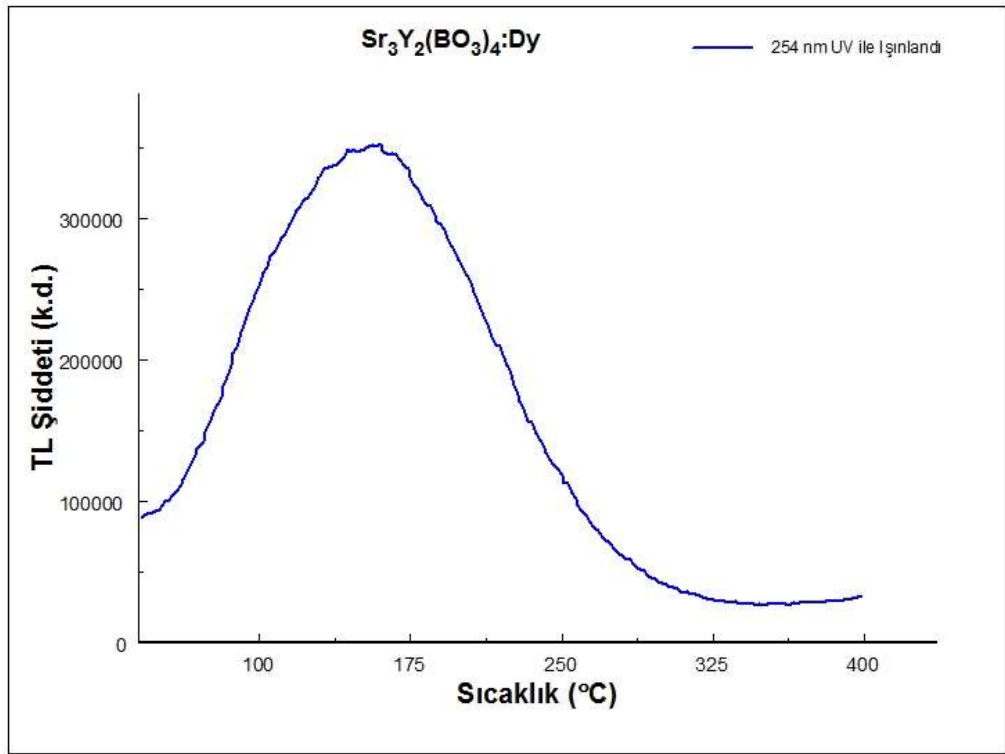
Şekil 4.25 Dy, Na ve Dy ve Na çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.



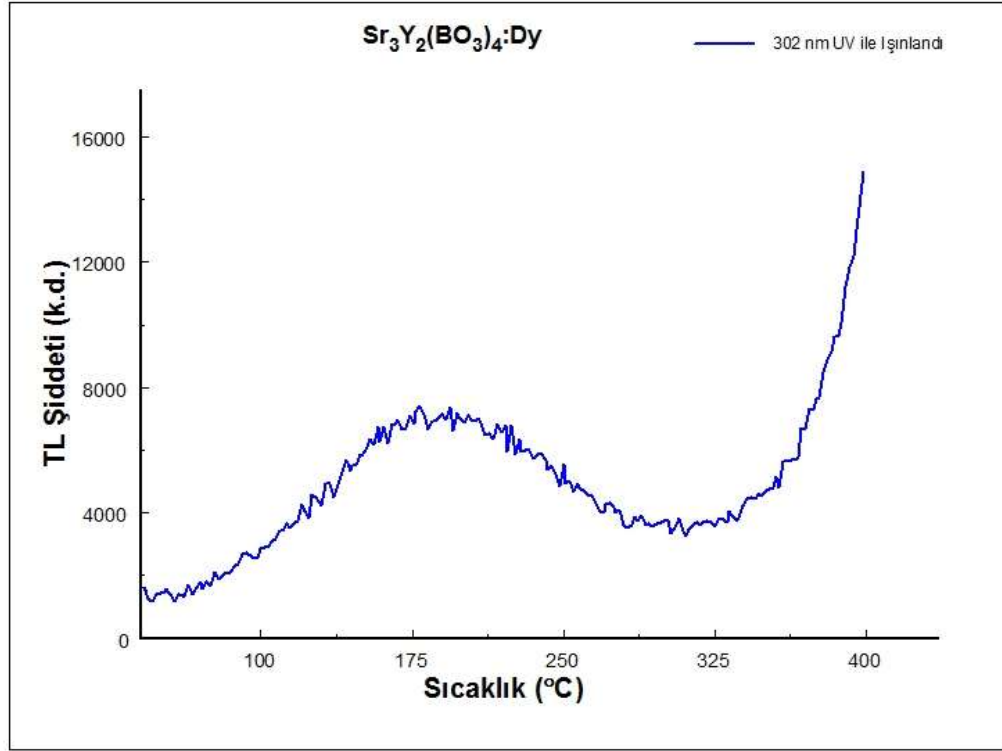
Şekil 4.26 Dy, Na ve Dy ve Na çift katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.

Sodyum katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun 254 nm UV uyartımının ardından elde edilen TL ışıma eğrisinde yaklaşık 100 °C’ de pik bulunurken 302 nm UV ışınlamasıyla elde edilen ışıma sinyalinde pikin 125 °C’ ye kaydığı görülmüştür (Şekil 4.25). Dy ve Na çift katkılı örneğin ışıma sinyali incelendiğinde ise 254 nm UV uyartımının ardından diğer fosforların ışıma eğrilerinden farklı olarak 110, 205, 280 ve 345 °C de, 302 nm UV ışınlamasının ardından da 125 ve 350 °C’ de baskın iç içe geçmiş piklere sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.26).

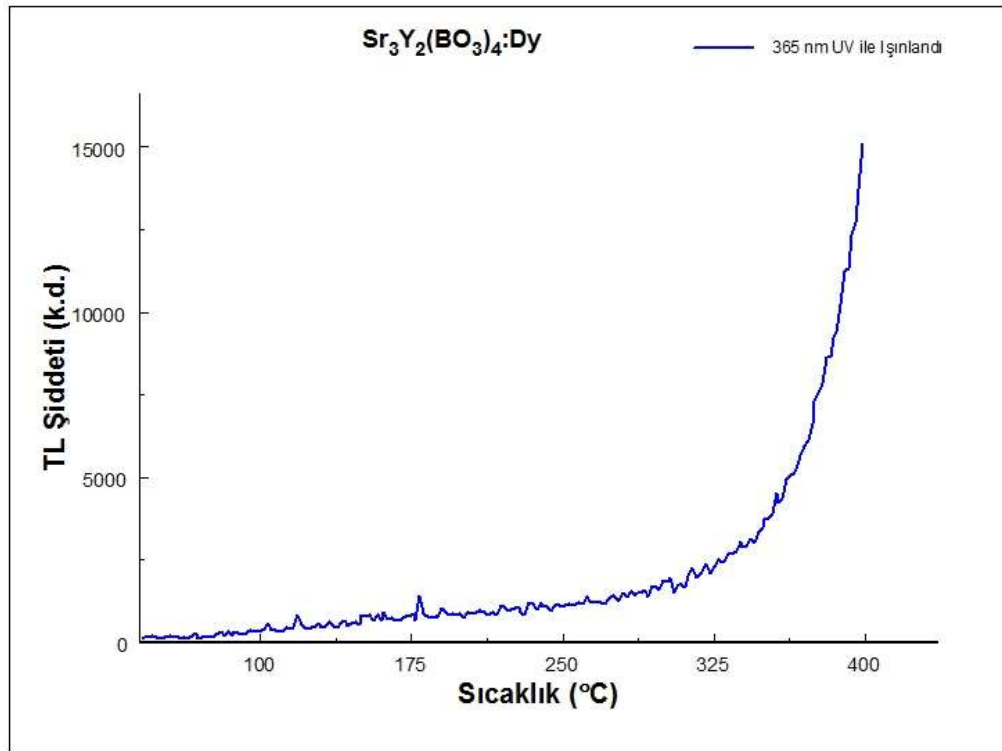
Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ile uyartımının ardından elde edilen TL ışıma eğrisinde yaklaşık 150 °C’ de pik verdiği gözlemlenirken (Şekil 4.27), 302 nm UV ışınlamasının ardından elde edilen pik yaklaşık 195 °C’ de gözlemlenmiştir (Şekil 4.28). Aynı fosforun 365 nm UV uyartımı ile pik vermediği gözlemlenmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.27 Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.28 Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.

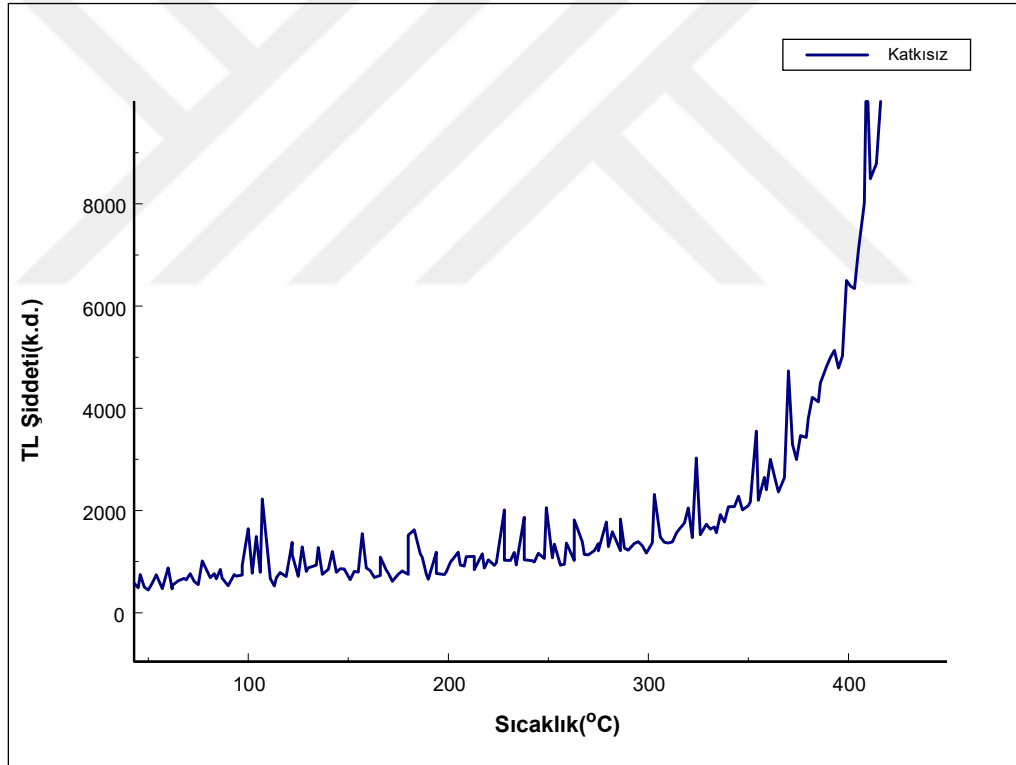


Şekil 4.29 Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunun 365 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardında elde edilen TL ışıma eğrileri.

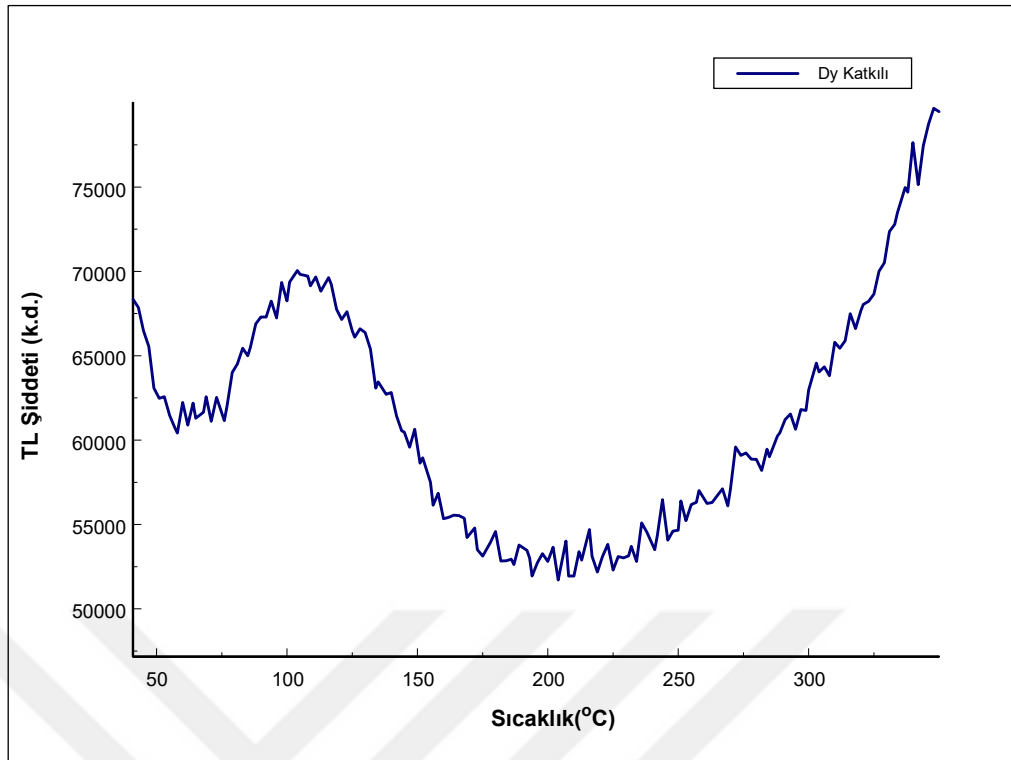
4.3.2. Sentezlenen Fosforların Beta Radyasyon Kaynağına Maruz Bırakılmasının Ardından Elde Edilen Işıma Eğrileri

Ayrıca malzemelerin beta radyasyonlarına duyarlı olup olmadığını incelenmesine yönelik olarak Ege üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Lüminesans Laboratuvarında bulunan ^{90}Sr - ^{90}Y beta kaynağı ile 1 dakika ışınlamalarının ardından ışıma eğrileri ölçülmüştür (Şekil 4.30-4.37).

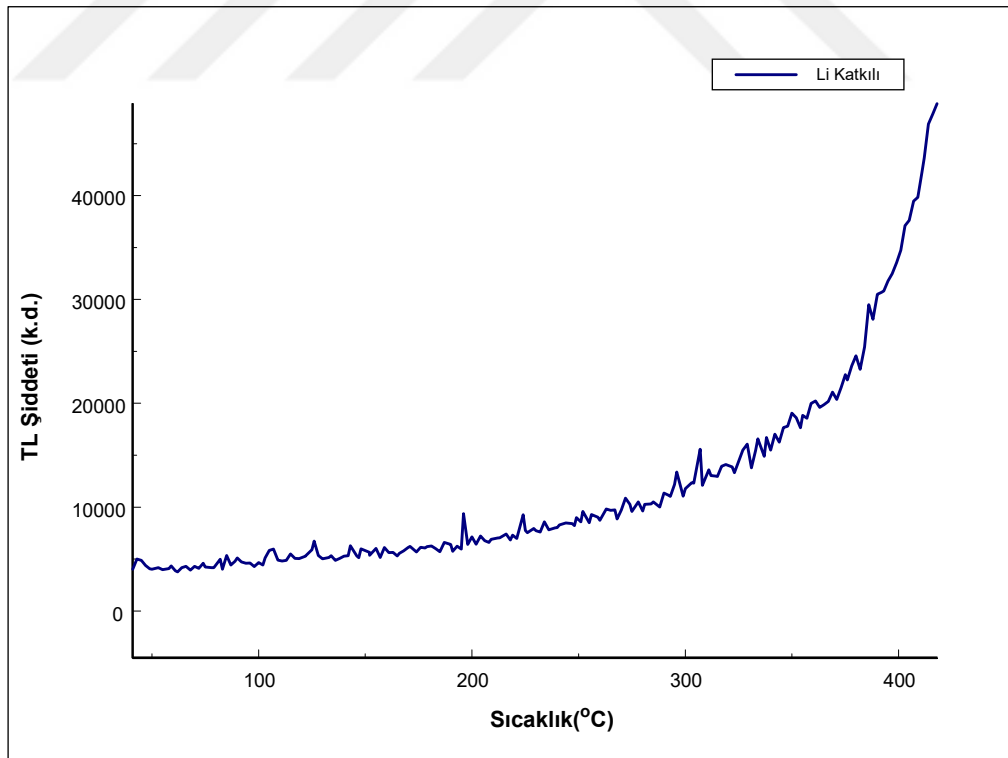
Katkısız ve lityum katkılı stronsiyum gadolinyum borat fosforunun 1 dakika beta radyasyonun maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma eğrisinde bir sinyal gözlenmemiştir (Şekil 4.30 ve 4.32). Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforunda ise 105°C ' de, Cu katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforun 125°C ' de, Na katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ fosforun 250°C ' de olmak üzere çok zayıf TL şiddetlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir.



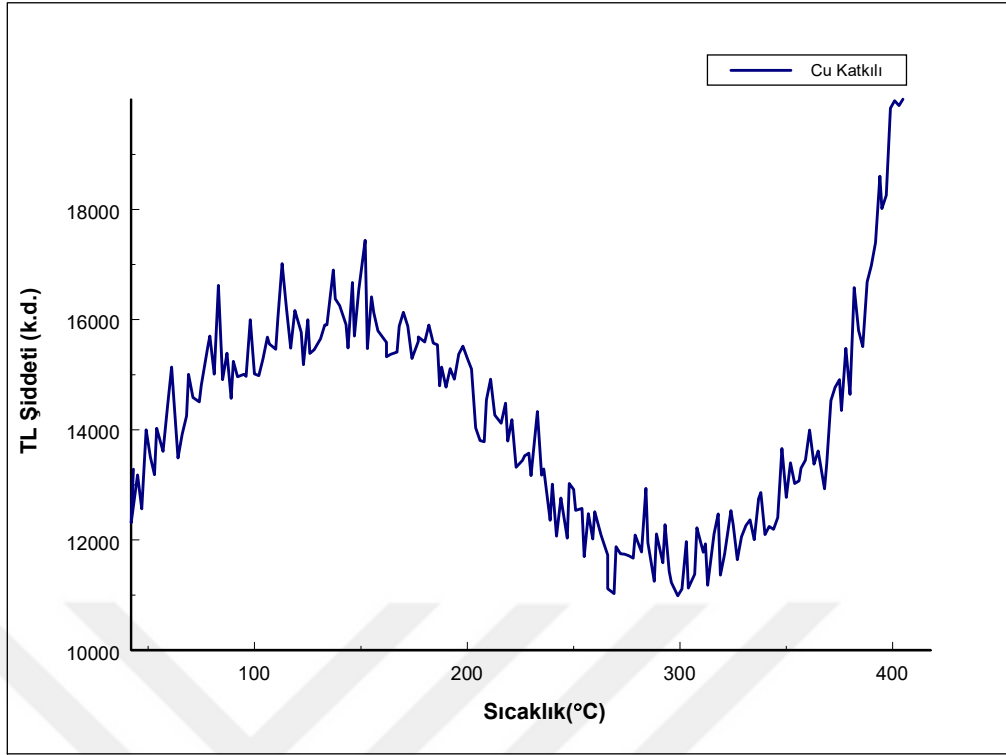
Şekil 4.30 Katkısız stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$) fosforunun beta kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



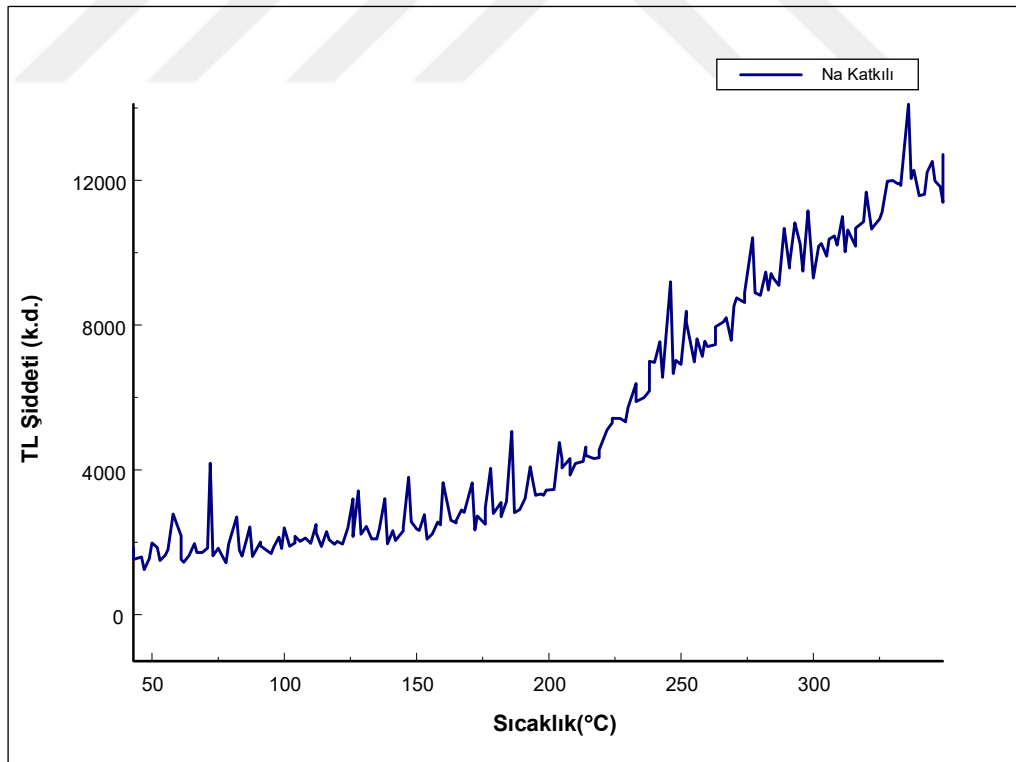
Şekil 4.31 Dy katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) beta kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



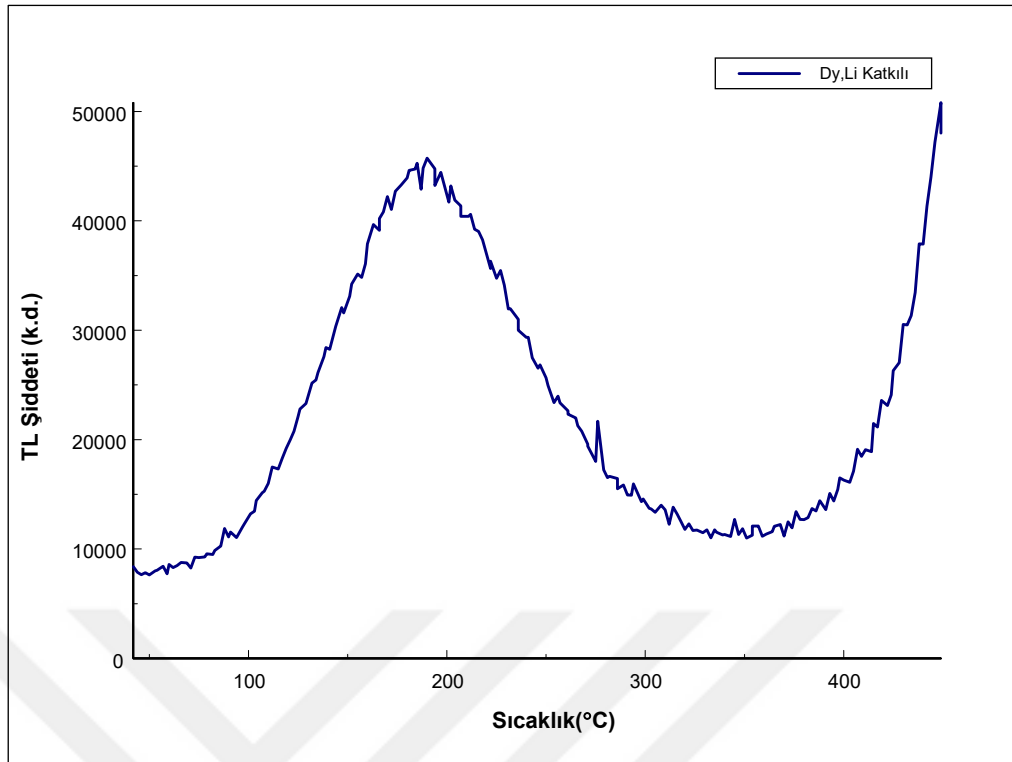
Şekil 4.32 Li katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Li}$) fosforunun beta kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



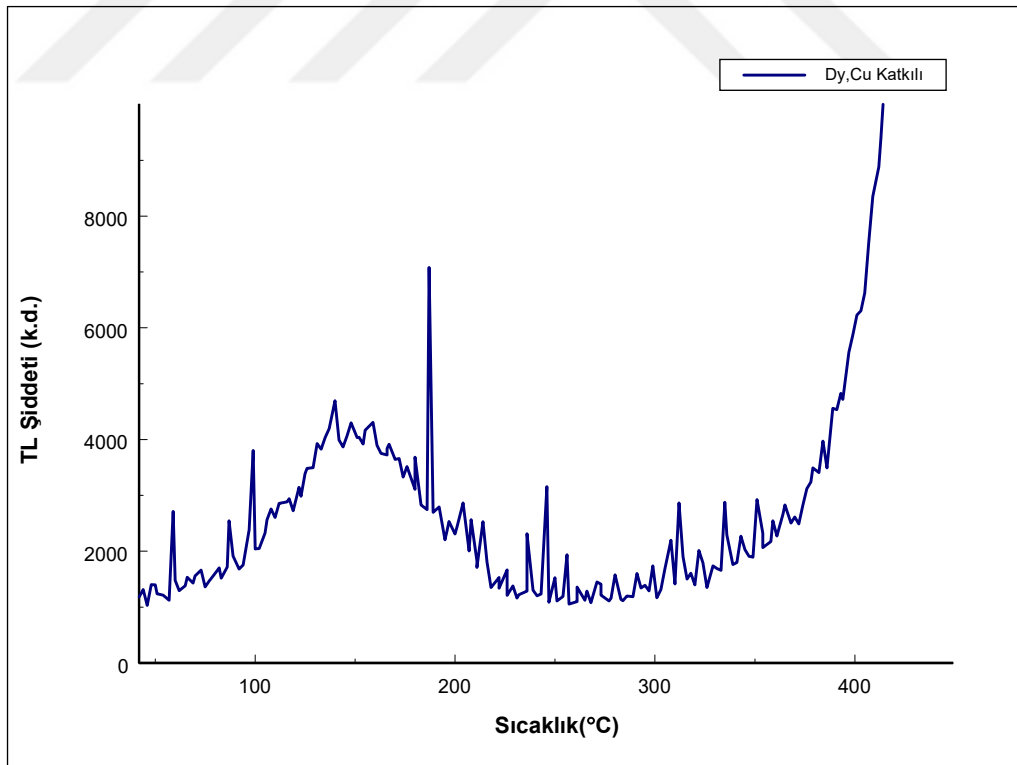
Şekil 4.33 Cu katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Cu}$) beta kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



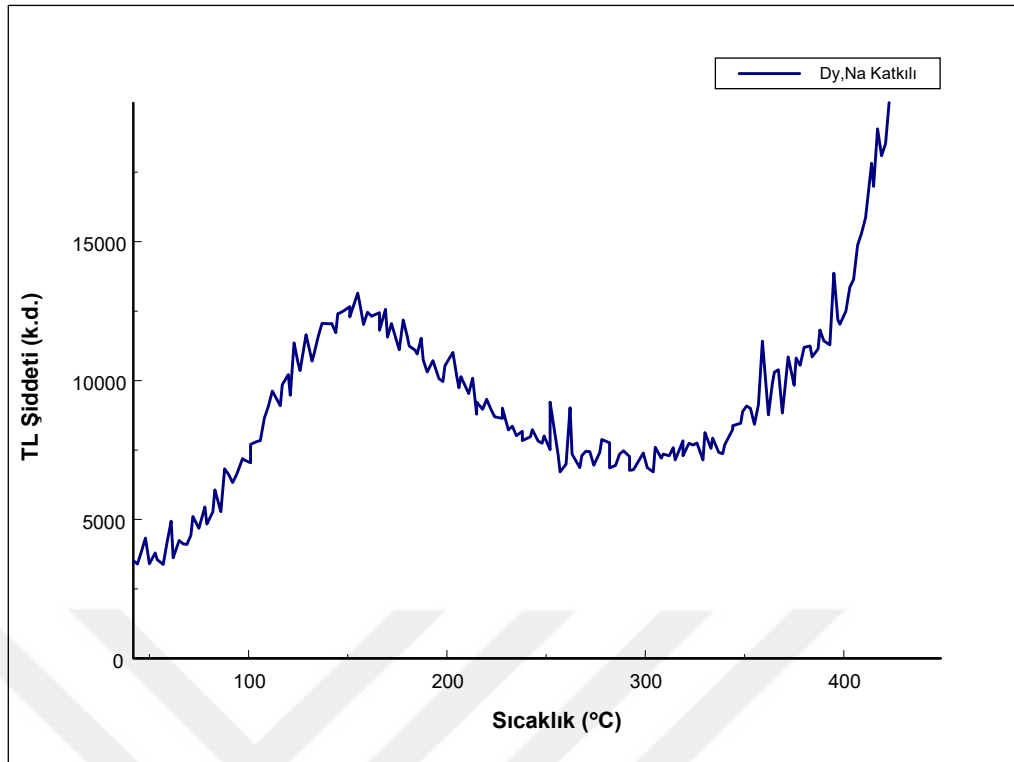
Şekil 4.34 Na katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Na}$) fosforunun beta kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.35 Dy, Li katkıli stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy,Li}$) fosforunun beta kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.36 Dy, Cu katkıli stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy,Cu}$) fosforunun beta kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.



Şekil 4.37 Dy, Na katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy,Na}$) fosforunun beta kaynağı ile ışınlamasının ardında elde edilen TL ışıma eğrisi.

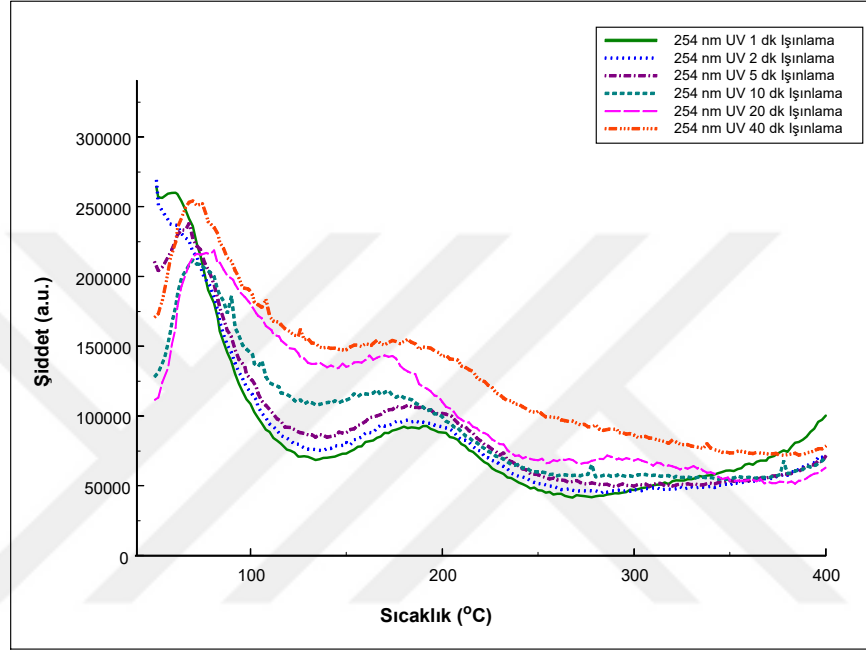
Dy ve Li çift katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy,Li}$) fosforunun beta kaynağı maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisinde sadece Dy katkılı örneğe göre ışıma pikinin 200°C ' ye (Şekil 4.34), Dy ve Na katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4\text{:Dy,Na}$) örneğinin ışıma pikinin ise yaklaşık 150°C ' ye kaydığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.37).

4.3.3. Dozimetrik Karakterizasyon

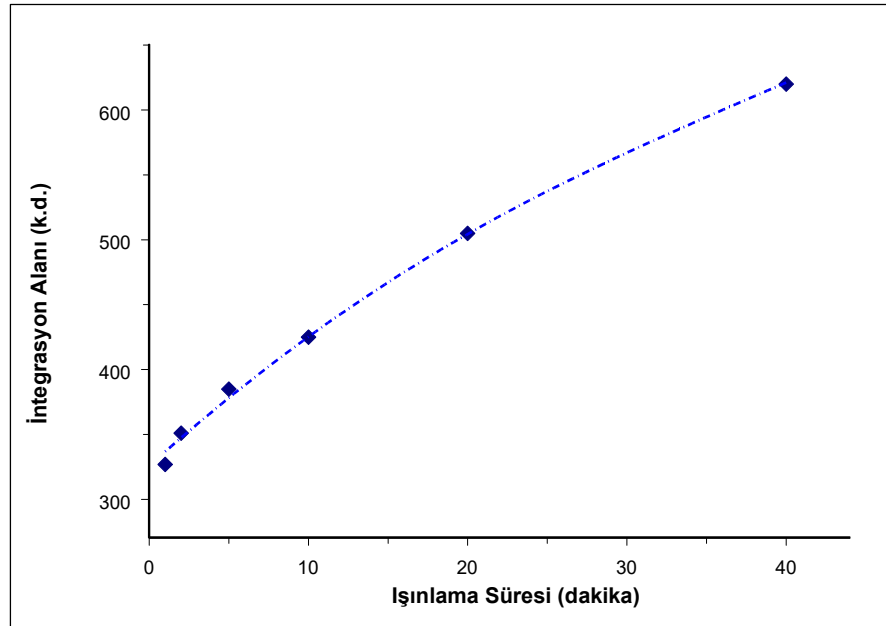
Sentezlenen tüm tek katkılı ve çift katkılı örneklerin termoluminesans ışıma eğrilerinin incelenmesi sonucunda dozimetre olarak kullanıma en umut verici fosfor malzeme olarak Dy katkılı stronsiyum gadolinyum borat örneği belirlenmiştir. Bu örneğin UV dozimetre olarak kullanılabilmesi için ilk olarak doz cevap ve büyütme eğrileri çizilmiş ardından kararlılık ölçümleri yapılmıştır.

Doz cevap eğrisinde artan süreyle doğru orantılı olarak artan doz ile birlikte yaklaşık 80°C ' deki yüksek sıcaklık pikinin kaydığı görülmüştür (Şekil 4.38). Bu kayma artan doz metoduna göre pikin kesinlikle 1. Derece bir pik olmadığını, genel derece ya da 2. derece kinetiğe uyduğunu göstermektedir.

Büyütme eğrisinde 1, 2, 5, 10, 20 ve 40 dakikalık dozlara verilen, 125 °C ile 270 °C arasındaki integrasyon alanında yüksek sıcaklık pikinin doz cevabı incelenmiştir (Şekil 4.39). Bu doz cevabı incelendiğinde bir lineerlik olmamasına rağmen burada iyi tanımlanabilecek bir denklemle ifade edilebilmesi nedeniyle dozimetrik anlamda kullanılabileceği düşünülmekte ve anlamlı bir doz cevap eğrisi elde etmemizi sağlamaktadır. Elde ettiğimiz grafik bize örneğin dozimetrik anlamda iyi bir malzeme olabileceğini düşündürmektedir.

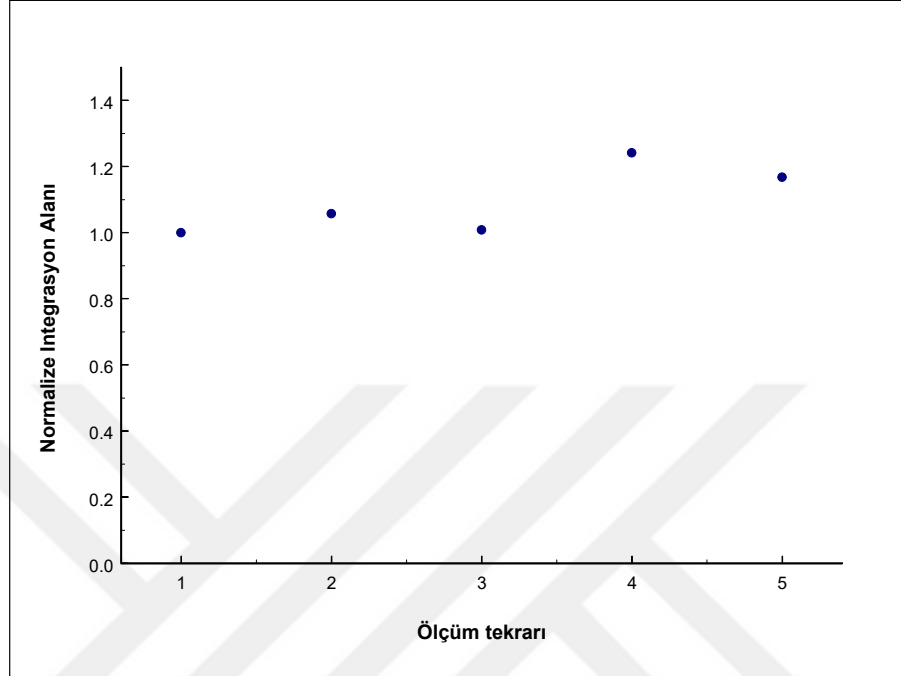


Şekil 4.38 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun 1, 2, 5, 10, 20 ve dakika ışıma süreleri boyunca 254 nm UV' ye maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma eğrileri.



Şekil 4.39 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun büyütme eğrisi.

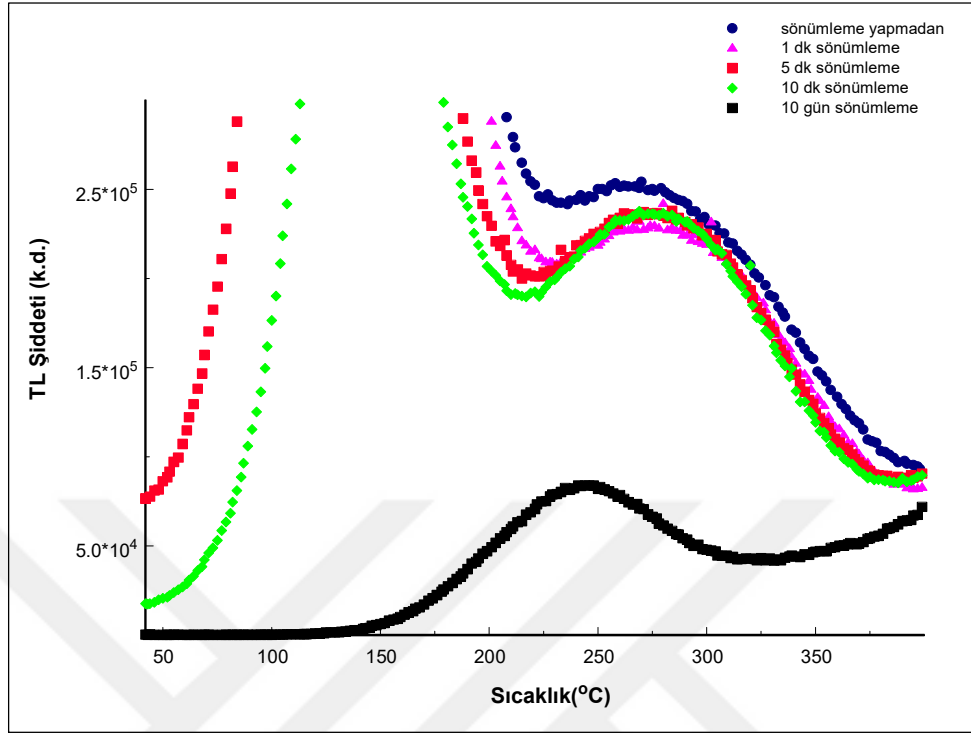
Kararlılık ölçümleri malzemenin 50-370 °C aralığındaki integrasyon alanı hesaplanarak yapılmıştır. Şekil 4.40’ da örneğin 1 dakika boyuca 254 nm UV’ ye maruz bırakıldığı 5 ayrı ölçüm sonucunda elde edilen ışıma eğrileri verilmiştir. Bu ölçümler sonucunda malzemenin kararlı olduğu görülmüştür.



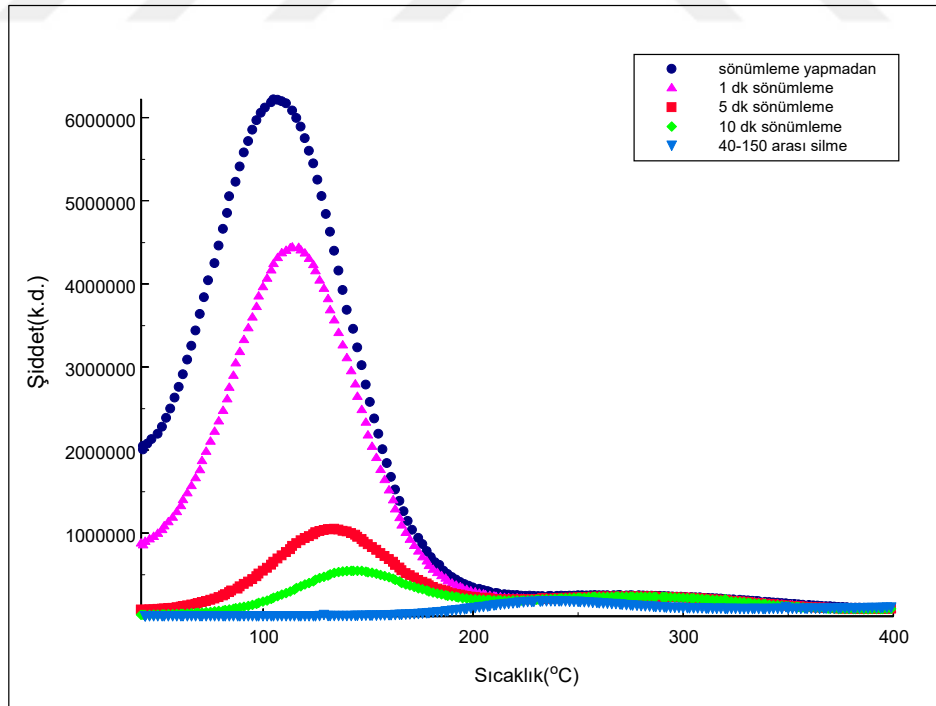
Şekil 4.40 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun 1 dk süresince 254 nm UV’ ye maruz bırakılmasının ardında elde edilen kararlılık ölçümleri.

Kararlılık ölçümlerinden sonra malzemelerin sönmüleme özelliklerini incelenmiştir. Örnekleri ışınlamanın hemen ardından karanlık ortamda belirli bir süre bekletilmelerinden sonra ışıma eğrileri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen ışıma eğrisi sonuçları Şekil 4.41’ de verilmiştir. Örneğin yaklaşık 10 günlük beklemenin ardında düşük sıcaklık pikinin tamamen sönmüldüğü yüksek sıcaklık pikinin ise hala belirgin olarak bulunduğu görülmüştür. Bu nedenle dozimetrik çalışmalarda 200 °C’ nin üzerindeki ışıma piklerinin kullanılmasının daha uygun olacağı saptanmıştır. Ardından bu örneğin termoluminesans kinetik karakterizasyon çalışmalarına başlanmıştır. Dozimetrik çalışmalarda kullanılabilecek olan yüksek sıcaklık pikinin kullanılması için uygun ön ısıtma sıcaklığı tespit edilmeye çalışılmış ve uygun ön-ısıtma sıcaklığı 150°C olarak belirlenmiştir. Örneğin ön-ısıtma işlemi uygulanmadan elde edilen TL ışıma eğrileri ile ön ısıtma işlemi yapılarak elde edilmiş olan ışıma eğrisinin

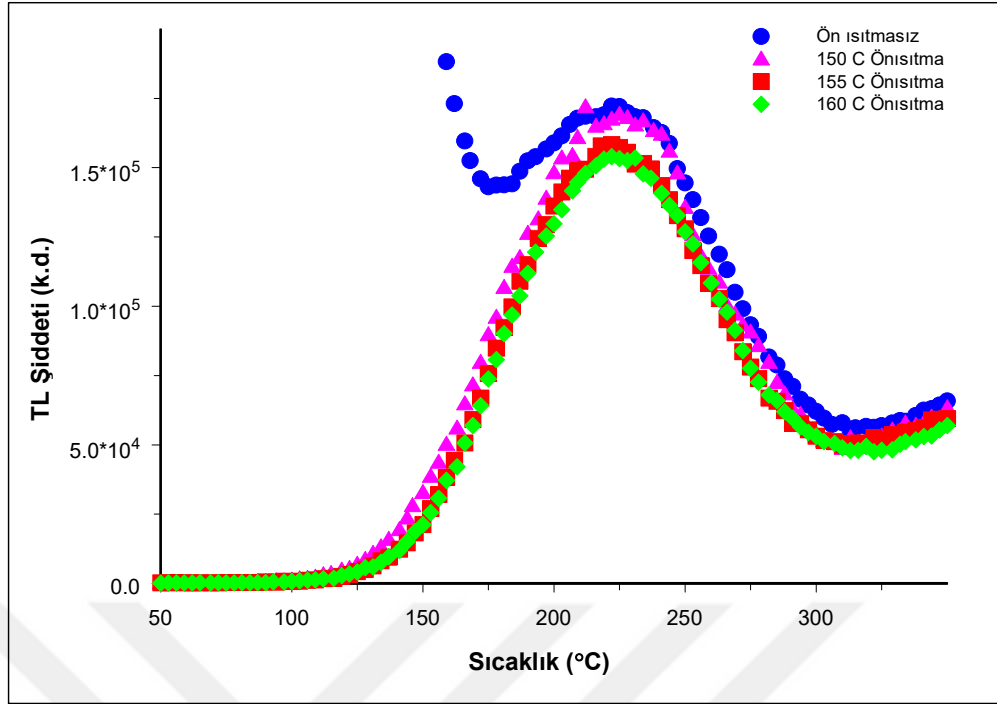
karşılaştırmaları şekil 4.42’ de verilmiştir. Aynı zamanda $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun ön-ısıtma işlemi uygulanmış TL ışıma eğrileri şekil 4.43’de verilmiştir



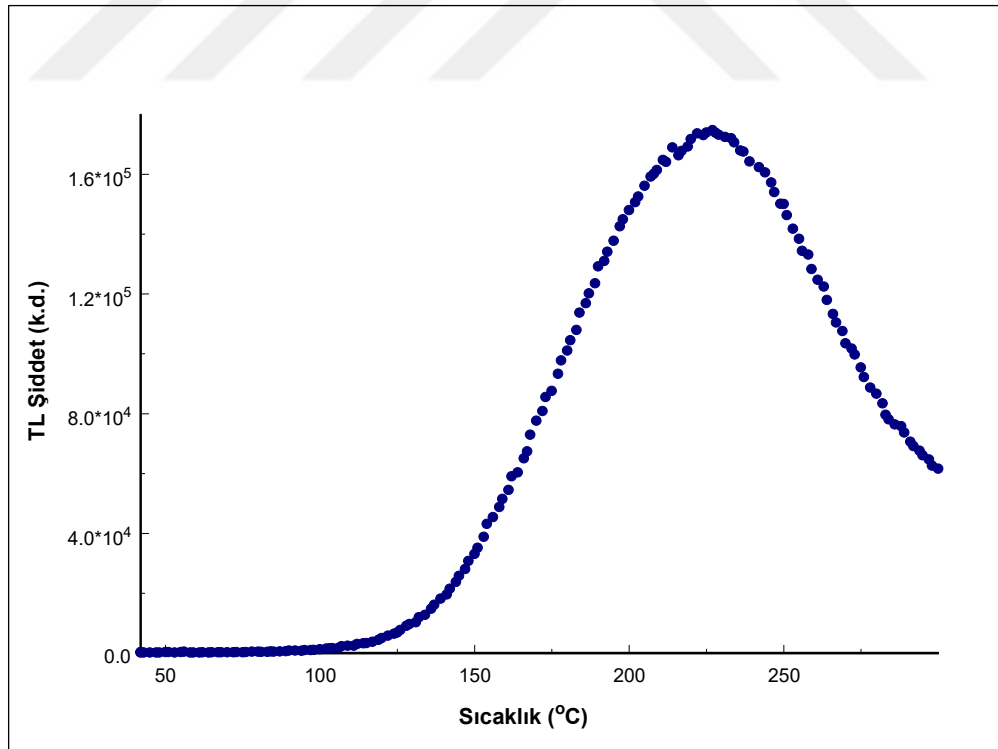
Şekil 4.41 Dy katkılı stronsiyum gadolinyum borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) fosforunun UV ışınlanmasının ardında farklı bekleme süreleri sonucunda elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.42 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun ön-ısıtma işlemi uygulanmadan elde edilen TL ışıma eğrileri ile ön ısıtma işlemi yapılarak elde edilmiş olan ışıma eğrisinin karşılaştırması.



Şekil 4.43 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun ön-ısıtma işlemi uygulanmış TL ısıtma eğrileri.



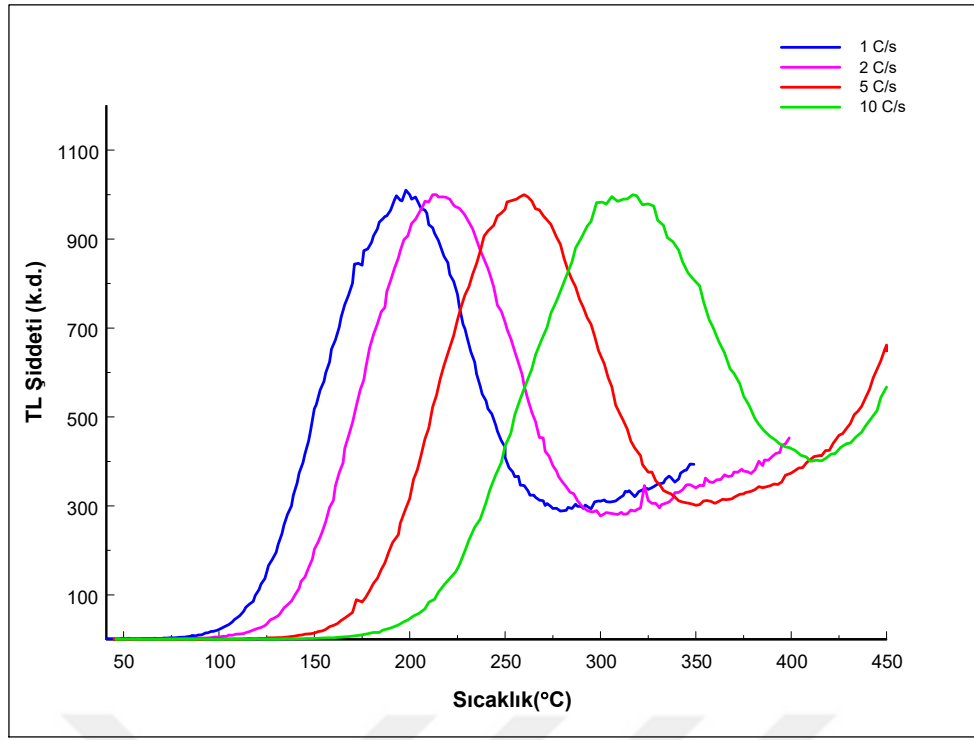
Şekil 4.44 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun Pik şekli analizi metodunda kullanılan ve 2°C/s 'lik ısıtma hızında kaydedilen TL ısıtma eğrisi.

Bundan sonraki tüm kinetik karakterizasyon işlemlerinde belirlenen 150 °C' lik ön-ısıtma yapılarak ışıma eğrileri ölçülmüştür. Örneğin termolüminesans kinetik parametreleri ilk olarak Chen pik şekli metodu ile hesaplanmıştır. Bu amaçla 2°C/s' lik ısıtma hızı ve 150°C' lik ön-ısıtma uygulanarak elde edilen Sr₃Gd₂(BO₃)₄:Dy fosforunun ışıma pikinin tepe noktası (T_m), yarı yükseklik tam genişlikteki düşük sıcaklık değeri (T₁) ve yarı yükseklik tam genişlikteki yüksek sıcaklık değeri (T₂) belirlenmiştir (Şekil 4.42). Belirlenen bu değerler Bölüm 3.6.2' de verilen ifadeler kullanılarak ışıma pikine ait aktivasyon enerjisi (E), frekans faktörü hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 4.1' de sunulmuştur. Pike ait geometrik şekil faktörü $\mu = \delta/\omega$ yaklaşık 0,52 çıkmıştır. Bu da pikin 2. Dereceden kinetiğe uyduğunu göstermektedir.

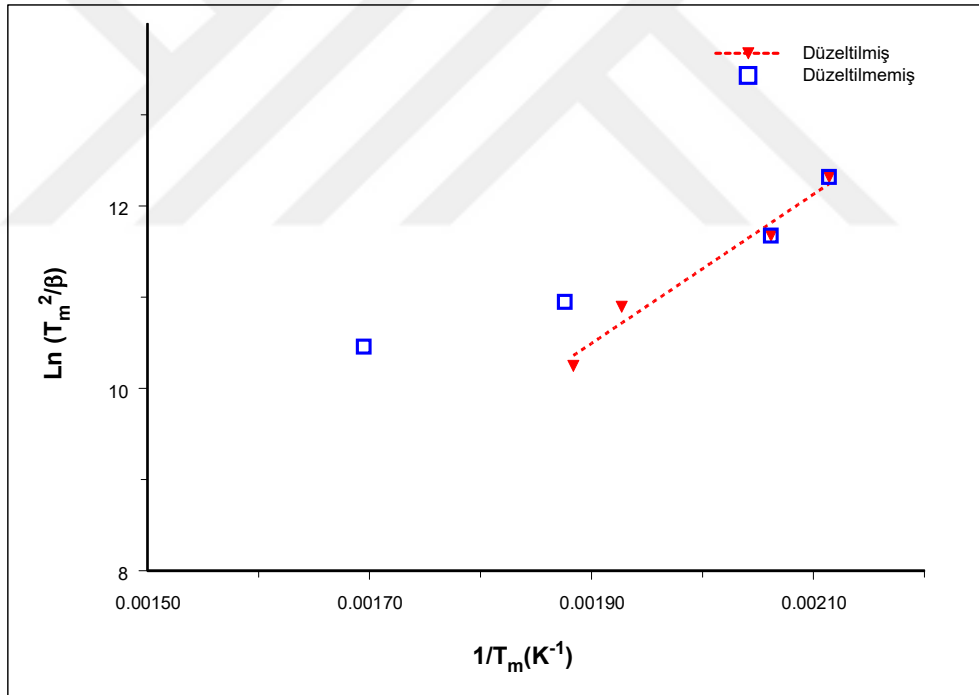
Tablo 4.1 Sr₃Gd₂(BO₃)₄:Dy fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

Pik	Aktivasyon Enerjisi (E)	(eV)	Frekans Faktörü (s)	(s ⁻¹)
Şekli	E _δ	0,67	s _δ	4,41x10 ⁵
Metodu	E _τ	0,61	s _τ	8,15x10 ⁴
	E _ω	0,64	s _ω	2,05x10 ⁵

Elde ettiğimiz sonuçların doğruluğunu değerlendirebilmek için TL kinetik parametreleri çeşitli ısıtma hızları metodu kullanılarak da hesaplandı. Şekil 4.45' de UV radyasyonuna maruz bırakılan Sr₃Gd₂(BO₃)₄:Dy fosforunun 1, 2, 5 ve 10, °C/s ısıtma hızları ile elde edilen ışıma eğrileri görülmektedir. Tüm ölçümlerde örnekler aynı miktar doza maruz bırakılmışlardır. Bu grafikte ısıtma hızının etkisi şekilde açıkça görülmektedir. Buradaki farklı ısıtma hızlarında piklerin ulaştıkları maksimum sıcaklık değerlerini ve Bölüm 3.6.3.' deki bağıntıları kullanarak ısı boşluk düzeltilmesi yapılmış ve ışıma pikine ait kinetik parametreler Şekil 4.46' daki grafikten yararlanarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.45 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun çeşitli ısıtma hızları ile elde edilen ışıma eğrileri.



Şekil 4.46 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun her bir ısıtma hızında elde edilen ışıma piklerinin $(1/T_m)$ değerlerine karşılık $\ln(T_m^2/\beta)$ grafiği.

Grafikte ısı boşluk düzeltmesi yapılmış değerler ($\blacktriangledown$) ve düzeltme yapılmamış değerler ise ($\square$) sembolü ile gösterilmiştir. Bu grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi 0,70 eV ve kesim noktasından ise frekans faktörü $1,27 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Pik şekli metodu ve çeşitli ısıtma hızları metodu ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında sonuçların uyum içinde olduğu görölmüştür. Bu çalışmada kullanılan $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$ fosforunun termolüminesansına yönelik literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasının amacı stronsiyum (gadolinium, itriyum) borat tabanlı fosforların sentezlenmesi ve sentezlenen yeni malzemelerin yapısal ve lüminesans karakterizasyonunun ardından dozimetre olarak kullanılabilirliklerinin araştırılmasıydı. Bu amaçla katıhal sentez reaksiyonu yöntemiyle katkısız stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$), tek katkılı olarak, disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$), lityum katkılı stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Li}$), bakır katkılı stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Cu}$), sodyum katkılı stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Na}$) ve çift katkılı olarak da disprosyum (Dy) ve lityum (Li) katkılı stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Li}$), disprosyum (Dy) ve sodyum (Na) katkılı stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Na}$) ve disprosyum (Dy) ve bakır (Cu) katkılı stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy,Cu}$) fosforları sentezlenmiş ve bu fosforların radyolüminesans ve termolüminesans özellikleri incelenmiştir.

Özellikle disprosyum (Dy) katkılı stronsiyum gadolinium borat ($\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}$) fosforuna ait termolüminesans ışıma eğrisinin dozimetre olarak kullanılmaya uygun olması nedeniyle bu malzemenin aktivasyon enerjisi (E) ve frekans faktörü (s) gibi termolüminesans kinetikleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar özetlendiğinde:

XRD analizleri sonucunda faz saflığı tespit edilmiş ve literatürdeki benzer kristaller ile karşılaştırdığımızda ev sahibi malzememizin ortorombik yapıya sahip stronsiyum gadolinium borat fosforu olduğu görülmüştür.

Katıhal sentez yöntemi sonucunda elde edilmesi beklenen mikro boyutlu yapılara ulaşılmış ve yapılan katkıların parçacık boyutunda bir etki yaratmadığı gözlemlenmiştir.

Sentezlenen fosfor malzemeler arasından dozimetrik araştırmalarda kullanılmak üzere en uygun malzemenin disprosyum katkılı stronsiyum gadolinium borat fosforu olduğu görülmüştür. Bu nedenle, disprosyum katkılı stronsiyum gadolinium borat fosforunun ışıma pikleri Chen pik şekli metodu ve çeşitli ısıtma hızları metotları ile incelenerek aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve kinetik merteye

gibi termolüminesans kinetik parametreleri araştırılmış ve ikinci derece kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen özellikle çift katkılı fosfor örneklerin literatürde daha önceden bulunmaması, çalışmada sentezlenen tüm örneklerin radyolüminesans ölçümlerinin ilk defa bu çalışmada yapılmış ve güçlü lüminesans özelliklere sahip olmaları nedeniyle elde edilen sonuçların bilimsel platformda sunulmasına olanak sağlamaktadır.

Bu çalışmada sentezlenmiş olan stronsiyum gadolinyum borat ev sahibi malzemesinin literatürde çok fazla çalışılmamış bir malzeme olmasından dolayı bu malzemenin farklı nadir toprak elementleri ile katkılanarak katkıların lüminesans ömrüne etkisinin araştırılması ilgi çekici olabilir. Yine bu özgün örneklerin farklı radyasyon kaynaklarına olan lüminesans duyarlılıkları ve fotolüminesans özelliklerinin incelenmesi ilerleyen süreçte yapılması planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Kim, C. H., Kwon, I. E., Park, C. H., Hwang, Y. J., Bae, H. S., Yu, B. Y., Pyun, C. H., Hong, G. Y. Phosphors for plasma display panels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, 311(1), 33-39.
- [2] Ye, S., Xiao, F., Pan, Y. X., Ma, Y. Y., Zhang, Q. Y. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering: Reports*, 2010, 71(1), 1-34.
- [3] Shyichuk, A.A., Lis, S. Photoluminescence properties of nanosized strontium-yttrium borate phosphor $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ obtained by the sol-gel Pechini method. *Journal of Rare Earths*. 2011, 29(12), 1161-1165.
- [4] Rui, Z., Xiang, W. Preparation and luminescent characteristics of $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$ (RE = Y, La, Gd) phosphors for white LED. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509, 1197–1200.
- [5] Ebothe, J., Kityk, I.V., Kisielewski, J., Lukasiewicz, T., Diduszko, R. Optically induced linear electro-optic effects in ytterbium-doped strontium yttrium borate $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}$ nanocrystallites incorporated into polymer matrices. *Applied Physics Letters*. 2006, 89, 131106, 1-3.
- [6] Pan, J., Wu, S., Wang, G. Crystal growth and spectral properties of $\text{Nd}^{+3}:\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystal. *Optical Materials*. 2006, 28, 391-394.
- [7] 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.
- [8] Yavetskiy, R., Tolmachev, A., Dubovik, M., Korshikova, T., Parkhomenko, S. Growth of $\text{Li}_6\text{Gd}_{(1-x)}\text{Y}_x(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ crystals for thermoluminescent dosimetry. *Optical Materials*. 2007, 30, 119–121.
- [9] Zhang, Y., Lin, Z., Zhang, L., Wang, G. Growth and optical properties of Yb^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Optical Materials*. 2007, 29, 543–546.
- [10] Lakshmanan, A., Bhaskar, R.S., Thomas, P.C., Kumar, R.S., Kumar, V.S., Jose, M.T. A red phosphor for nUV LED based on $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$. *Materials Letters*. 2010, 64, 1809-1812.
- [11] Koroleva, T.S., Kidibaev, M.M., Nehari, A., Pedrini, C., Lebbou, K., Belsky, A.N., Tcherepanov, A.N., Ishchenko, A.V., Ivanov, V.Yu., Sedunova, I.N., Teslenko, O.S., Viktorov, L.V., Shulgin B.V., Zheng, L.H., Xu J., Kononets, V., Sidletskiy, O., Ce-doped $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ (Ln = Y, Gd) Single crystals fibers grown by micro-pulling down method and luminescence properties. *Optical Materials*, 2013, 35, 868-874.
- [12] Peter, A., Polgar, 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.
- [13] Annalakshmi, O., Jose, M.T., Madhusoodanan, U., Venkatraman, B., Amarendra, G. Synthesis and thermoluminescence characterization of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Gd,Li}$. *Radiation Measurements*. 2013, 59, 15-22.
- [14] Shyichuk, A., Lis, S. Green-emitting nanoscaled borate phosphors $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$. *Materials Chemistry and Physics*. 2013, 140, 447-452.
- [15] 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.
- [16] Doull, B.A., Oliveira, L.C., Wang, D.Y., Milliken, E.D., Yukihiro, E.G. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. *Journal of Luminescence*. 2014, 146, 408–417.

- [17] Ingle, J.T., Sonekar, R.P., Omanwar, S.K., Wang, Y., Zhao, L. Combustion synthesis and luminescent properties of metal yttrium borates $M_3Y_2(BO_3)_4$: Eu^{3+} (M = Ba, Sr) for PDPs applications. *Solid State Sciences*. 2014, 33, 19-24.
- [18] Yukihiro, E.G., Milliken, E.D., Doull, B.A. Thermally stimulated and recombination processes in MgB_4O_7 investigated by systematic lanthanide doping. *Journal of Luminescence*. 2014, 154, 251–259.
- [19] Reuther, C., Möckel, R., Götz, J., Hengst, M., Heide, G. Synthesis and optical characterization of Gd-neso-borate single crystals. *Chemie Der Erde-Geochemistry*. 2015, 75(3), 317-322.
- [20] Yukihiro E.G., McKeever S.W.S. *Optically Stimulated Luminescence Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, USA, 2011.
- [21] Sunta C.M. *Unraveling Thermoluminescence*. Springer Science+Business Media LLC, New York, USA, 2015, 188 s.
- [22] 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.
- [23] Daniels, F., Boyd, C.A., Saunders, D.F. *Thermoluminescence Dosimetry*. University of Wisconsin Press, Madison. 1968
- [24] Fowler, W.B. *Physics of Color Centers*. Ed: Wyman Beall Fowler, Academic Press, New York, USA, 1968, 53-179 s.
- [25] Merz, J.L., Pershan, P.S. Charge Conversion of Irradiated Rare-Earth Ions in CaF_2 . II. Thermoluminescent Spectra. *Physical Review*. 1967, 162, 217-235.
- [26] Sunta, C.M. A Review of Thermoluminescence of Calcium Fluoride, Calcium Sulphate and Calcium Carbonate. *Radiation Protection Dosimetry*. 1984, 8(1-2), 25-44.
- [27] Sunta, C.M. Thermoluminescence of calcium-based phosphors. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1985, 10(1-2), 47-53.
- [28] Towsend, P.D. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. Ed.: W.A. Barletta, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 1982.
- [29] Lopez A.F., Lopez, F.L., Jaque, D. *Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials Vol. 9*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, USA, 1982, 227 s.
- [30] Sunta, C.M. Thermoluminescence spectrum of gamma-irradiated natural calcium fluoride. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1970, 3(9), 1978-1983.
- [31] Nambi, K.S.V., Bapat, V.N., Ganguly, A.K. Thermoluminescence of $CaSO_4$ doped with rare earths. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1974, 7(23), 4403-4415.
- [32] Watanabe, S., Gundu Rao, T.K., Page P.S., Bhatt B.C, TL, OSL and ESR studies on beryllium oxide. *Journal of Luminescence*. 2010, 130(11), 2146-2152.
- [33] Caldas, L.V.E., Mayhugh, M.R., Stoebe, T.G. Optical absorption and thermoluminescence in LiF TLD-100. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1983, 54(6), 3431-3437.
- [34] Chen, R., McKeever, S.W.S., Durrani, S.A. Solution of the kinetic equations governing trap filling. Consequences concerning dose dependence and dose-rate effects. *Physical Review B*. 1981, 24(9), 4931-4944.
- [35] Bube, R.H. *Photoconductivity of Solids*. John Wiley & sons, New York, USA, 1960, 50 s.

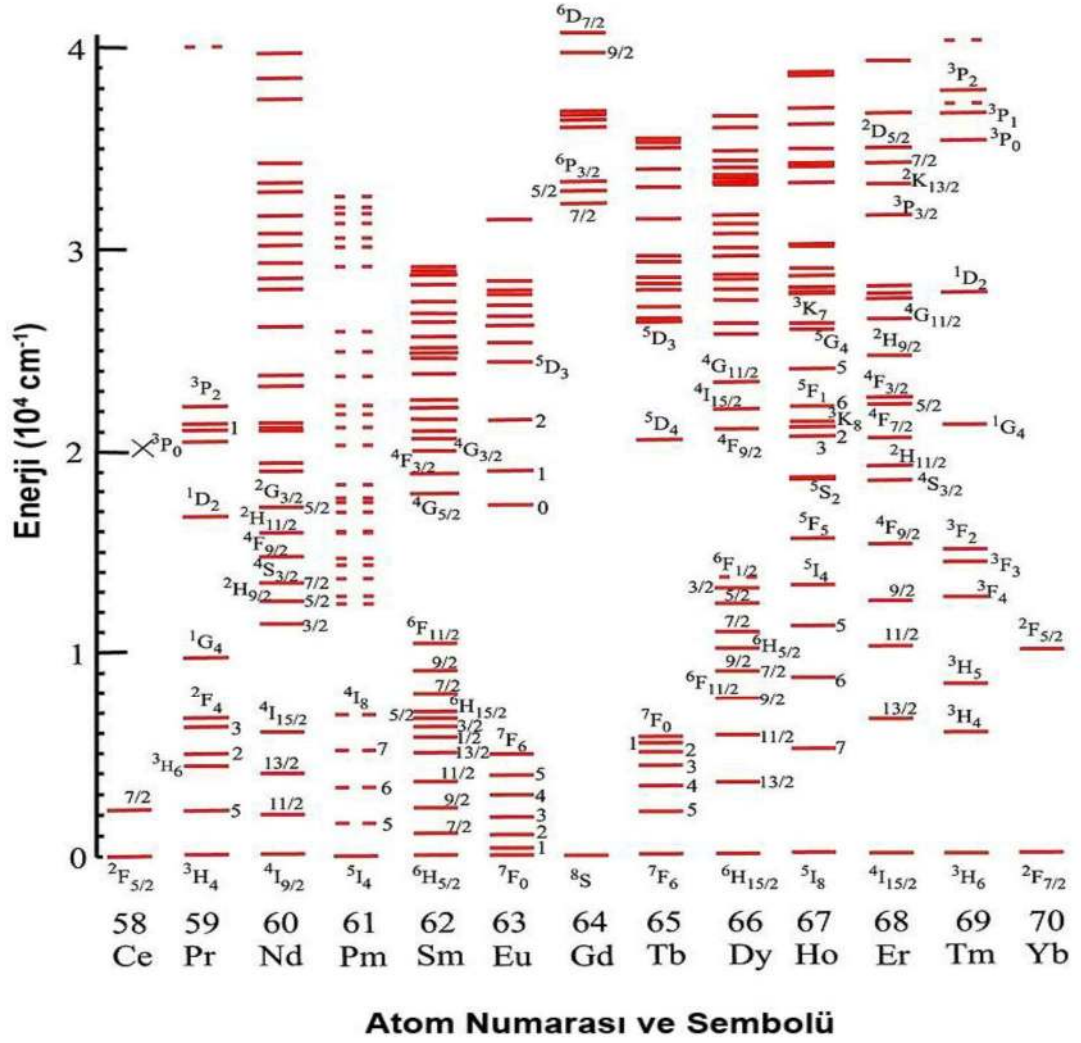
- [36] Lewandowski, A.C., McKeever S.W.S. Generalized description of thermally stimulated processes without the quasiequilibrium approximation. *Physical Review B*. 1991, 43(10), 8163-8178.
- [37] Randall, J.T., Wilkins M.H.F. Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1945, 184(999), 365-389.
- [38] Garlick, G.F.J., Gibson, A.F. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors *Proceedings of the Physical Society*. 1948, 60, 574-590.
- [39] Chen, R. J. Glow Curves with General Order Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*. 1969, 116(9), 1254-1257.
- [40] May, C.E., Partridge, J.A. Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides. *The Journal of Chemical Physics*. 1964, 40(5), 1401-1409.
- [41] Visocekas, R. La Luminescence de la calcite apres irradiation cathodique. TL et luminescence par effettunel. Universite Piere et Marie Curie, Paris, 1978 (Ph. D. Thesis).
- [42] Chen R., Kristianpoller, N., Davidson, Z., Visocekas, R. Mixed first and second order kinetics in thermally stimulated processes. *Journal of Luminescence*. 1981, 23(3-4), 293-303.
- [43] Sunta, C.M., Kulkarni, R.N., Piters, T.M., Ayta, W.E.F., Watanabe, S. General-order kinetics of thermoluminescence and its physical meaning. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1997, 30(8), 1234-1242.
- [44] Dussel, G.A., Bube, R.H. Theory of Thermally Stimulated Conductivity in a Previously Photoexcited Crystal. *Physical Review*. 1967, 155, 764-779.
- [45] Shenkar, D., Chen, R. Numerical solution of the glow curve differential equations. *Journal of Computational Physics*. 1972, 10(2), 272-283.
- [46] Yossian, D., Horowitz, Y.S. Mixed-order and general-order kinetics applied to synthetic glow peaks and to peak 5 in LiF:Mg, Ti (TLD-100). *Radiation Measurements*. 1979, 27(3), 465-471.
- [47] McKeever, S.W.S. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, London, 1985, 392 s.
- [48] Chen, R., McKeever, S.W.S. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific Publishing, Singapore., 1997, 576s.
- [49] Ege, (Türkler), A., Ekdal, E., Karali, T., Can, N. Determination of Thermoluminescence Kinetic Parameters Of Li₂B₄O₇: Cu, Ag, Radiation Measurements, 2007, 42, 1280- 1284.
- [50] Pagonis, V., Kitis, G., Furetta, C. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence, Springer Science+Business Media LLC, New York, USA, 2006, 210 s.
- [51] Chen, R., Winner, S.A.A. Effects of Various Heating Rates on Glow Curves. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41, 5227-5232.
- [52] Gartia, R.K., Ingotombi, S., Singh, T.S.G., Mazmudar, P.S. On the determination of the activation energy of a thermoluminescence peak by the two-heating-rates method, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1991, 24(1), 65.
- [53] Kitis, G., Tuyn, J. W. N. A simple method to correct for the temperature lag in TL glow-curve measurements, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1998, 31, 2065–73.
- [54] Kitis, G., Tuyn, J. W. N. Correction for temperature lag and thermal gradient effects arising during thermoluminescence readout, *Radiation Protection Dosimetry* 1999, 84 371–4.

- [55] Yu, M., Lin, J., Wang, Z., Fu, J., Wang, S., Zhang, H.J., Han, Y.C. Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline $\text{YVO}_4: \text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) Phosphor Films via Sol-Gel Soft Lithography. *Chemistry of Materials*. 2002, 14(5), 2224-2231.
- [56] Ropp, R.C. *Luminescence and the Solid State Studies in Inorganic Chemistry* Vol. 12, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 1991, 730 s.
- [57] Lyman, T. Notes on the Luminescence of Glass and Fluorit, *Physical Review*, 1932, 40, 578-582.
- [58] Harmanşah, C. Optik Uyarımlı Lüminesans Sisteminin Kurulması ve UV Radyasyonun Ölçümünde Kullanılması, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Ana Bilim Dalı, İzmir, 2006, (Doktora tezi).



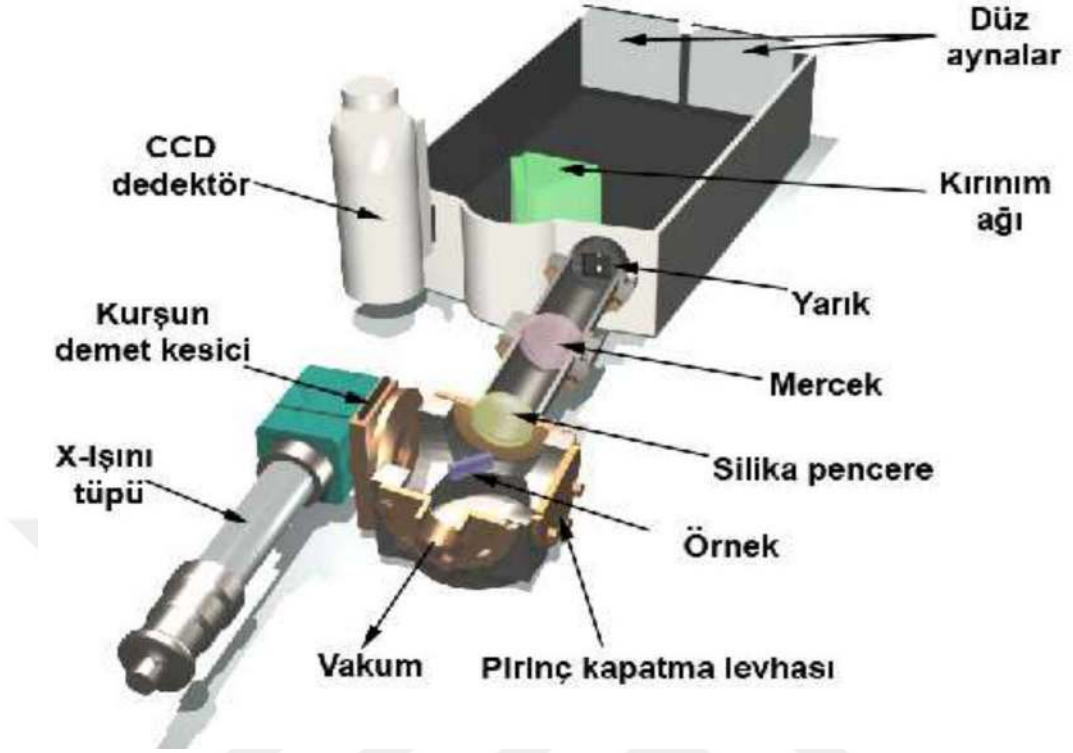
EKLER

EK A. Dieke Diyagramı



Şekil Ek A.1 Nadir toprak elementlerinin dieke diyagramı

EK B. RL Sistemi İç Yapısı



Şekil B.1 Radyolüminesans ölçümlerinin alındığı sistemin şematik gösterimi

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve ÖZKARADEMİR

Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1990

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : merve_ozkarademir@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Bornova Mustafa Kemal Lisesi, 2004

Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2008

Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Fizik Anabilim Dalı, 2014

Mesleki Deneyim

Education House Özel Ders Bürosu 2014-2017

Test Tüm Elektronik A.Ş. 2017- halen

Yayınları

- 1- M. Özkarademir, A. Ege, M. Ayvacıklı, Preparation And Luminescent Characteristics of Dy Doped $\text{Sr}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Gd}$) Phosphors, Lumidoz 9: The 9th International Conference On Luminescence And ESR Dosimetry, 55 pp., Antalya, Turkey, 2-4 September, 2015 (Poster Presentation).
- 2- M. Özkarademir, A. Ege, Dy katkılı $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ Fosforlarının Hazırlanması Ve Lüminesans Karakterlerinin İncelenmesi, Adım Fizik Günleri V. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 21 – 23 Nisan 2016, Eskişehir / Türkiye (Sözlü Sunum).
- 3- A. Ege, M. Ayvacıklı, M. Özkarademir, Preparation And Luminescent Characteristics Of Pr Doped $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ Phosphors, 10th International Conference On Luminescence and ESR Dosimetry, Book of Abstracts p. 13, 05-07 September, Adana (Oral Presentation).

- 4- M. Özkarademir, A.Ege, M.Ayvaciıkı, Investigation of Thermoluminescence Characteristics of $\text{Sr}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4 : \text{M}$ (M=Dy, Li, Na, Cu) Phosphors, 10th International Conference On Luminescence and ESR Dosimetry, Book of Abstracts p.41, 05-07 September, Adana (Poster Presentation).
- 5- Arzu EGE, Mehmet Ayvacıkı, Merve Özkarademir, Stronsiyum Gadolinyum Borat Fosforlarına Dy, Li, Na, Cu İyonlarının Katkılandırılmasının Radyölüminesans Spektrumlarına Etkisinin İncelenmesi, XI. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, p.121 12-14 Ekim 2016, Kuşadası (Sözlü Sunum).

