

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Potasyum Sülfat (K_2SO_4) Tabanlı Fosforların Yapısal ve
Termoluminesans Özelliklerinin Araştırılması**

Bilal IŞIK

Fizik Anabilim Dalı

Kasım, 2025

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

Potasyum Sülfat (K_2SO_4) Tabanlı Fosforların Yapısal ve
Termolüminesans Özelliklerinin Araştırılması

Bilal IŞIK

Fizik Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 18/11/2025 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL (Danışman)
: Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL
: Doç. Dr. Volkan ALTUNAL

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2023-16091

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
TABLOLAR DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Termolüminesans.....	1
1.1.1. Lüminesans	1
1.1.2. Termolüminesansla İlgili İlk Çalışmalar.....	2
1.2. Termolüminesans (TL) Kavramı	3
1.2.1. Kristal Kusurları ve Radyasyonun Katılardaki Etkileri	7
1.2.2. Termolüminesans Kinetikleri.....	9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
3. MATERYAL VE METOD	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. Potasyum Sülfat (K_2SO_4)	21
3.1.2. Termolüminesans Ölçüm Sistemi	22
3.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)	26
3.1.4. X-Işınları Toz Difraktometresi (XRD).....	27
3.1.5. Nabertherm Fırın.....	28
3.1.6. Agat Havan.....	29
3.1.7. Hassas Terazî	30
3.1.8. Su Arıtma Cihazı.....	30
3.1.9. Desikatör	31
3.2. Metod	32
3.2.1. Katıhal Sentez Yöntemi	32
3.2.2. $K_2SO_4:Dy,Na$ Malzemenin Deneysel Aşamaları.....	33
3.2.3. Termolüminesans (TL) Ölçümleri	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Yapısal Analiz Sonuçları	37
4.1.1. X-Işını Toz Kırınım (XRD) Analizleri ile ilgili Bulgular	37
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	39
4.2. Termolüminesans Ölçümler	42
4.2.1. Termolüminesans Işıma Eğrileri	42

4.2.2. Tavlama Parametrelerinin Belirlenmesi.....	46
4.2.3. Ön Isıtma Deneyi	50
4.3. Dozimetrik Ölçümler	51
4.3.1. Tekrar Kullanılabilirlik	51
4.3.2. Doz yanıtları ölçümleri	52
4.3.3. Solma (fading) ölçümleri	54
4.4. Kinetik Parametreler	56
4.4.1. Bilgisayarlı Işıma Eğrisi Dekonvolüsyonu	56
4.4.2. Farklı Isıtma Hızları Deneyi.....	57
4.4.3. T_m - T_{stop} Analizi.....	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	65

Potasyum Sülfat (K_2SO_4) Tabanlı Fosforların Yapısal ve Termolüminesans Özelliklerinin Araştırılması

Bilal IŞIK

Danışman: Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL

Fizik Anabilim Dalı

ÖZ

İyonlaştırıcı radyasyonun tespiti ve doz ölçümü, fizik ve yaşam bilimlerinde uzun süredir önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle medikal uygulamalarda hassas doz ölçümleri çok önemlidir. Bu nedenle, termolüminesans dozimetreleri (TLD), geleneksel yaklaşımların yetersiz kaldığı alanlarda etkili bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

Katkılanmış potasyum sülfat (K_2SO_4), dozimetri uygulamalarında, iyonlaştırıcı radyasyona karşı yüksek duyarlılığı ve üstün termolüminesans (TL) özellikleriyle dikkat çekmektedir. Bu tez çalışmasında, Dy ve Na ile katkılanmış K_2SO_4 malzemesi katı hal sentezi yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakıldıktan sonra TL özelliklerini incelemiştir.

Sentezlenen katkılı ve katkısız K_2SO_4 malzemelerinin yapısal ve morfolojik özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. Sonuçlar, homojen parçacık boyutu dağılımı ile orthorhombic saf K_2SO_4 yapısının katı hal sentez yöntemi ile başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermiştir. Bu çalışmada katkısız ve katkılı K_2SO_4 numunelerinin TL ışıma eğrileri ve modellemeleri, termal stabiliteleri, soğrulan doza bağlı tepe davranışları, solma özellikleri ve tekrar kullanılabilirliği ve tuzak parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. TL ölçümleri ^{90}Y - ^{90}Sr beta kaynağına sahip DA-20 model Risø TL/OSL okuyucu cihazı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ışıma eğrileri üzerinden en uygun doz yanıt eğrileri ve bunlara karşılık gelen dozimetrik tepe noktalarının TL mekanizmaları incelenmiştir.

Sonuçlar, uygun katkı oranları ve sentez koşulları sağlandığında, katkılanmış K_2SO_4 malzemesinin ticari TLD'lere alternatif bir dozimetrik malzeme olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: K_2SO_4 , Katı-hal Sentez, Termolüminesans, Radyasyon Dozimetrisi, Kinetik Parametreler

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MSc THESIS

**Potassium Sulphate (K_2SO_4) Based Phosphorus Structural and
Thermoluminescence Properties Research**

Bilal IŞIK

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL

ABSTRACT

The detection and dose measurement of ionizing radiation have long held an important place in the physical and life sciences. Precise dose measurements are crucial, especially in medical applications. Therefore, thermoluminescence dosimeters (TLDs) stand out as an effective alternative in areas where traditional approaches are inadequate.

Doped potassium sulfate (K_2SO_4) stands out in dosimetry applications for its high sensitivity to ionizing radiation and superior thermoluminescence (TL) properties. In this thesis, K_2SO_4 doped with Dy and Na was prepared using a solid-state synthesis method and its TL properties were examined after exposure to ionizing radiation. The structural and morphological properties of the synthesized doped and undoped K_2SO_4 materials were investigated in detail using X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses. The results demonstrated that an orthorhombic pure K_2SO_4 structure with a homogeneous particle size distribution was successfully obtained by the solid-state synthesis method. In this study, the TL radiation curves and modelling, thermal stability, absorbed dose-dependent peak behaviour, fading properties, reusability, and trap parameters of undoped and doped K_2SO_4 samples were investigated in detail. TL measurements were performed using a DA-20 model Risø TL/OSL reader equipped with a ^{90}Y - ^{90}Sr beta source. The TL mechanisms of the optimal dose response curves and the corresponding dosimetric peaks were investigated based on the obtained radiation curves.

The results indicate that doped K_2SO_4 can be used as an alternative dosimetric material to commercial TLDs when appropriate doping ratios and synthesis conditions are met.

Keywords: K_2SO_4 , Solid-State Synthesis, Thermoluminescence, Radiation Dosimetry, Kinetic Parameters

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve bana “Potasyum Sülfat (K_2SO_4) tabanlı fosforların yapısal ve termal özelliklerinin araştırılması” konulu yüksek lisans tezini veren, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli hocalarım, Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL ve Doç. Dr. Volkan ALTUNAL’a sonsuz teşekkürlerimi sunar, tez çalışmam çerçevesinde gerçekleştirdiğim ölçüm ve analizlerde bilgi ve birikimlerini paylaşarak her aşamada katkılarını sunan Dr. Veysi GÜÇKAN’a ve Doç. Dr. Adnan ÖZDEMİR’e ve laboratuvar arkadaşlarım Doktora öğrencisi Ahmad MESTO’ya şükranlarımı sunarım.

Her konuda bugüne gelmemde büyük bir payı olan canım abim Ömer IŞIK ve annem Mahbube IŞIK’a, tezimin yazılmasında bana destek olan eniştem Sinan DİKEN’e ve diğer aile fertlerine, ve özellikle canım eşim Aslıhan IŞIK’a maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Temel tuzak ve merkez bant modeli.	4
Şekil 1.2. Tuzaklanmış elektronların boşalması.....	5
Şekil 1.3. Bir seramik parçasının ışıma eğrileri. a eğrisi, doğal ışıma eğrisini; b eğrisi, Doğal+laboratuvar dozu almış örneğin ışıma eğrisini; c eğrisi, c) Karacisim ışımasını temsil etmektedir.	6
Şekil 1.4. Enerji Band Modeli, a) Işınlama sonucu uyarılan elektronların yarı kararlı enerji seviyelerinde bulunan tuzaklarda tuzaklanmaları, b) Isısal yolla uyarılan elektronların yeniden birleşme merkezindeki değişiklikler ile birleşerek TL fotonu yayınlanması.	7
Şekil 1.5. Alkali halidelerde bazı yapısal kusurların, tuzaklanmış elektronların ve tuzaklanmış holların (deşikler) şematik gösterimi.	9
Şekil 1.6. Eşitlik 1.3'ün çözümü. TM , tuzaklanmış elektronların başlangıçtaki yoğunluğu olan n_0 'dan bağımsızdır (Furetta ve ark., 1998).....	11
Şekil 1.7. I. birinci derece kinetiğe sahip, II, ikinci dereceden kinetiğe sahipörnekte elde edilen tepelerin şekli. İki eğri arasındaki büyük fark, eğrinin alçalan kısmında görülmektedir ⁷ (Furetta ve ark., 1998).....	13
Şekil 3.1. Risø TL/OSL-DA-20 Model TL/OSL okuyucu sistemi. (Akkaya,2011)	23
Şekil 3.2. Radyasyon kaynağı $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (beta kaynağı).....	24
Şekil 3.3. Risø TL/ OSL ölçüm cihazı ve fotokatlandırıcı tüp.....	25
Şekil 3.4. IR ve mavi ışık kaynağının dalgaboyu-ışık şiddeti grafiği (Akkaya, 2011)	25
Şekil 3.5. Risø TL-OSL DA-20 cihazı ve Kontrol Ünitesi	26
Şekil 3.6. SEM-EDS Ölçüm Sistemi.....	27
Şekil 3.7. PANalytical EMPYREAN XRD X-Işını Kırınım Cihazı	28
Şekil 3.8. Nabertham Marka Fırını	29
Şekil 3.9. Örnekleri öğütürken Kullanılan agat havan	30
Şekil 3.10. Sartorius marka bir hassas terazi.....	30
Şekil 3.11. Human Power I marka su arıtma cihazı	31
Şekil 3.12. Desikatör	31
Şekil 3.13. K_2SO_4 ün katı-hal sentez sürecine ait bazı fotoğraflar.	33
Şekil 4.1. Katkısız K_2SO_4 numunesine ait XRD kırınım desenleri ve referans kart pikleri ile eşleştirilmesi.....	37
Şekil 4.2. $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Dy}_{0.1\%}$ numunesine ait XRD kırınım desenleri ve referans kart pikleri ile eşleştirilmesi.....	38
Şekil 4.3. $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Dy}_{0.1\%},\text{Na}_{10\%}$ numunesine ait XRD kırınım desenleri ve referans kart pikleri ile eşleştirilmesi.	38

Şekil 4.4. Katkısız, Dy-katkılı ve Dy-Na-katkılı K_2SO_4 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD kırınım desenleri ve Referans kart 98-007-9777'ye ait kırınım pikleri.	39
Şekil 4.5. Katkısız K_2SO_4 fosforlarına ait 5000x büyütmede SEM görüntüsü	40
Şekil 4.6. Dy katkılı K_2SO_4 fosforlarına ait 5000x büyütmede SEM görüntüsü	40
Şekil 4.7. Dy ve Na katkılı K_2SO_4 fosforlarına ait 5000x büyütmede SEM görüntüsü	41
Şekil 4.8. Katkısız K_2SO_4 fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ışıma eğrileri ..	42
Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlarda Dy-katkılı K_2SO_4 fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ışıma eğrileri.	43
Şekil 4.10. Farklı konsantrasyonlarda Dy-katkılı K_2SO_4 fosforların toplam TL sinyallerinin değişimi.	44
Şekil 4.11. Farklı konsantrasyonlarda Na-katkılı $K_2SO_4:Dy_{0.1\%}$ fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ışıma eğrileri.	45
Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda Li-katkılı $K_2SO_4:Dy_{0.1\%}$ fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ışıma eğrileri.	45
Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda Na ve Li-katkılı $K_2SO_4:Dy_{0.1\%}$ fosforlarının toplam TL sinyallerinin değişimi.	46
Şekil 4.14. 400 °C de 30 dk tavllanmış $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarına TL ışıma eğrisi	47
Şekil 4.15. 450 °C de 30 dk tavllanmış $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarına TL ışıma eğrisi	47
Şekil 4.16. 500 °C de 30 dk tavllanmış $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarına TL ışıma eğrisi	48
Şekil 4.17. 550 °C de 30 dk tavllanmış $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarına TL ışıma eğrisi	48
Şekil 4.18. $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen TL ışıma eğrilerinin karşılaştırılması.....	49
Şekil 4.19. $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen toplam TL sinyallerinin değişimi	49
Şekil 4.20. $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının farklı ön ısıtma sıcaklıklarında elde edilen toplam TL sinyallerinin değişimi	50
Şekil 4.21. Aynı koşullar altında farklı deneysel döngülerde elde edilen TL ışıma eğrileri.....	51
Şekil 4.22. Normalize edilmiş pik maksimumunun döngü sayısına göre değişimi.	52
Şekil 4.23. a) 20 cGy ile 10 Gy, b) 10 Gy ile 200 Gy arasında değişen dozlarla ısınlanan $K_2SO_4:Dy,Na$ örneklerinden elde edilen TL ışıma eğrileri.	53
Şekil 4.24. 0.2 Gy'den 200 Gy'e kadar olan geniş bir doz aralığı için toplam Termoluminesans (TL) sinyalinin absorbe doza karşı grafiğinin ve logaritmik verilere uygulanan lineer regresyon uyumu	54
Şekil 4.25. $K_2SO_4:Dy,Na$ malzemesinin a) 1 güne kadar TL sinyallerinin kısa süreli solma davranışı, b) 60 güne kadar TL sinyallerinin solma (fading) davranışı.	55
Şekil 4.26. $K_2SO_4:Dy,Na$ malzemesinin TL ışıma eğrisi ve CGCD yöntemi ile belirlenen bileşenleri.	57

Şekil 4.27. Farklı ısıtma hızlarında ölçülen TL ışıma eğrileri	58
Şekil 4.28. $K_2SO_4:Dy,Na$ malzemesinin TL eğrisinden farklı ısıtma hızları yöntemi kullanılarak tuzak parametre hesaplaması.	59
Şekil 4.29. $K_2SO_4:Dy,Na$ malzemesinin T_m-T_{stop} yöntemi ile belirlenen aktivasyon enerjileri.	60



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1 Potasyum sülfatın kristal ve fiziksel özellikleri.....	21
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

α	: alfa
β	: beta
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
Ec	:İletim bantı
Ev	: Valans bandı
eV	: Elektron Volt
Eg	: Yasak Enerji Bandı
γ	: gama
Gy	: Gray (Radyasyon soğurma birimi)=J/kg
g	: Gram
k	: Boltzman sabiti
kg	: Kilo gram
I(TL)	: Termolüminesans Sinyalinin Şiddeti
nm	: nanometre
ns	:nanosaniye
⁹⁰ Sr	: Stronsiyum-90
SCS:	:Çözelti Yanma Sentez Yöntemi
P	: Fosfor
TL	: Termolüminesans
XRD	: X-Işını Kırınımı
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
K ₂ SO ₄	:Potasyum Sülfat
IM	:Maksimum ışıma şiddeti/sinyali
s"	:Genel mertebeden kinetik için ön-üssel faktö
N	:Toplam tuzak yoğunluğu

1. GİRİŞ

1.1. Termolüminesans

1.1.1. Lüminesans

Lüminesans, bir maddenin sıcaklıktan bağımsız olarak ışık yayması şeklinde tanımlanır. Bu nedenle genellikle "soğuk ışıma" olarak adlandırılır^{7;15} ve kara cisim ışımasından ayırt edilir. Lüminesans, maddenin dış bir kaynaktan enerji almasını takiben bu enerjinin bir kısmını elektromanyetik ışınım olarak yayınlamasıyla ortaya çıkar. Günlük yaşamda; floresan lambalar, ateşböceklerinin yaydığı ışık, televizyon ekranları, kutup ışıkları ve bazı minerallerin verdiği yayınımlar bu kavramın örneklerindendir.

Lüminesans olayında, bir atomun dış enerji seviyesinde bulunan elektronlar, harici bir etkiyle (örneğin iyonlaştırıcı radyasyon, morötesi ışık vb.) uyarılarak daha yüksek enerji seviyelerine geçer. Bu uyarılmış hâl kararsız olduğu için elektronlar, kısa bir süre sonra eski enerji seviyelerine dönerken aldıkları enerjiyi foton salınımı yoluyla dışarıya verirler. Bu salınımın frekansı, atomun yapısına ve elektronun enerji seviyeleri arasındaki geçişine bağlı olarak değişir. Farklı atomlar, farklı enerji seviyelerine sahip oldukları için yaydıkları lüminesansın dalga boyu da farklılık göstermektedir.

Lüminesans, lüminesans olayının meydana gelmesi için gerekli enerjiyi sağlayan dış kaynağa göre çeşitli alt sınıflara ayrılır:

- Elektrolüminesans, bir maddeden geçen elektrik akımının bir sonucudur,
- Katodolüminesans, ışıldayan bir malzemenin elektronlar tarafından vurulmasının bir sonucudur,
- Fotolüminesans, fotonların emilmesinin bir sonucudur. Tekli-tekli elektronik gevşemenin sonucu olarak floresans, fotolüminesans (tipik ömür: nanosaniye),
- Fosforesans, üçlü-tekli elektronik gevşemenin bir sonucu olarak fotolüminesans (tipik ömür: milisaniyeden saate kadar),
- Radyolüminesans, Yüksek enerjili parçacıklar (örneğin alfa, beta ya da gama ışınları) ile maddenin uyarılması sonucudur,
- Kimyasal bir reaksiyonun sonucu olan kemilüminesans,
- Biyolüminesans, canlı bir organizmanın biyokimyasal reaksiyonu sonucu ortaya çıkan emisyonudur,
- Elektrokemilüminesans, bir elektrokimyasal reaksiyonun sonucu,
- Kristalleşme sırasında üretilen kristallolüminesans,
- Termolüminesans, bir madde iyonlaştırıcı radyasyonla uyarıldıktan sonra ısıtıldığında emilen enerjinin yeniden yayılmasıdır,

- Optik olarak uyarılan lüminesans, bir madde iyonlaştırıcı radyasyonla uyarıldıktan sonra ışıkla uyarıldığında emilen enerjinin yeniden yayılmasıdır,
- Kriyolüminesans, bir nesne soğutulduğunda ışığın yayılmasıdır (bunun bir örneği wulfenittir),
- Mekanolüminesans, katı bir cisim üzerindeki mekanik etkinin bir sonucudur,
- Tribolüminesans, bir malzeme çizildiğinde, ezildiğinde veya ovulduğunda içindeki bağların kırılması sonucu oluşur,
- Fraktolüminesans, belirli kristallerdeki bağlar kırılmalarla kırıldığında üretilir,
- Piezolüminesans, belirli katılar üzerindeki basınç etkisiyle üretilir,
- Sonolüminesans, sesle uyarıldığında bir sıvıdaki kabarcıkların patlamasının bir sonucudur,

Bu çeşitlilik, lüminesansın birçok alanda kullanılmasını sağlar. Özellikle bu tez kapsamında ele alınan termolüminesans mekanizması, potasyum sülfat (K_2SO_4) gibi fosforların, radyasyon algılama ve dozimetri uygulamaları için değerlendirilmesine olanak tanımaktadır.

1.1.2. Termolüminesansla İlgili İlk Çalışmalar

Termolüminesans (TL) olgusuna dair ilk gözlemler, 17. yüzyıla kadar uzanır. Bu alandaki en eski bilimsel kayıt, 1664 yılında Robert Boyle tarafından gerçekleştirilmiştir. Boyle, elmasın avuç içinde ısıtıldığında karanlık ortamda ışık yaydığını gözlemlemiştir²⁶. Takiben 1676'da Elsholtz, florspar (fluorit) mineralinde benzer bir ışık yayılımı tespit etmiştir (Seeley, 1975)²². O dönemlerde bu tür gözlemler, doğrudan ısıнын ışığa dönüşmesi şeklinde yorumlanmaktaydı. Aynı yıl, Oldenburg “Smaragdinus fosforu” olarak bilinen bir mineralin de yalnızca ısıyla ışık yaydığına dair bir açıklama sunmuştur (Oldenburg, 1676)¹⁷.

18. yüzyılda Du Fay, başlangıçta TL olayının materyallerin içinde bulunan sülfürün yanmasından kaynaklandığını savunmuş; ancak 1738'de yaptığı deneylerle bu olgunun gecikmiş fosforesansla ilişkili olduğunu ve ısıнын sadece tetikleyici bir faktör olduğunu ortaya koymuştur (Du Fay, 1726; 1738)^{6; 7}. Du Fay'ın doğal kuvars üzerine yaptığı çalışmalar, TL'nin ışıkla yeniden aktive edilebildiğini ve ısıнын yalnızca uyarıcı bir rol üstlendiğini ortaya koymuştur.

19. yüzyılda bu konudaki gözlemler devam etmiş; örneğin Calloud isimli bir Fransız kimyager, 1821 yılında sülfat kinini ısıttığında mavi renkte bir ışık yayılımı gözlemlemiştir⁴ (Deribere, 1936). 1864'te Alexander Herschel, Middlesborough meteoruna ait parçacıkların ısıtıldığında beyaz-sarı arası bir ışıma yaptığını bildirmiştir¹⁰ (Herschel, 1864). Aynı şekilde, Becquerel 1867 yılında florspar mineralinin ısıtıldığında ışık yaydığını raporlamıştır²¹ (Rutherford, 1913).

Radyoaktivitenin keşfinin ardından, Becquerel 1885'te radyum etkisi altındaki fluorit kristallerinde TL'yi gözlemlemiştir^{21, 26}. “Termolüminesans” terimini literatüre ilk kazandıran bilim insanları ise Wiedemann ve Schmidt'tir²⁶ (1895). Bu araştırmacılar, TL'yi laboratuvar ortamında

bir elektron demetiyle uyatarak üretmiş ve bu yöntemi “yapay lüminesans” olarak tanımlamışlardır. Doğal fosfor örneklerinde TL olayını laboratuvar ortamında inceleyen ilk bilim insanları ise Trowbridge ve Burbank’tır (1898).

Marie Curie’nin 1904 yılında yayımladığı doktora çalışmasıyla TL’ye olan bilimsel ilgi önemli ölçüde artmıştır. Curie, bazı minerallerin radyasyona veya ısıya maruz bırakıldığında geçici bir ışık yaydığını, bu özelliğin zamanla kaybolmasına rağmen tekrar uyarıldığında geri kazanıldığını ortaya koymuştur. TL üzerine ilk kapsamlı deneysel araştırma ise Morse tarafından 1905 yılında fluorit üzerinde gerçekleştirilmiştir^{13, 1} (Lyman, 1932; Aitken, 1985).

1920’li yıllarda yapılan çalışmalar, TL’nin daha sistematik olarak incelenmesini sağlamıştır. Lind ve Bardwell, 1923’te radyum ile bazı değerli taş ve saydam mineraller üzerinde TL gözlemleri gerçekleştirilmiştir¹² (Lind & Bardwell, 1923). 1924’te ise Wick, doğal fluoritte TL etkisini raporlamıştır. Daha sonra Wick ve ekibi, doğal ve sentetik fosforlarda X-ışını ve elektron demeti ile TL araştırmalarını sürdürmüşlerdir.

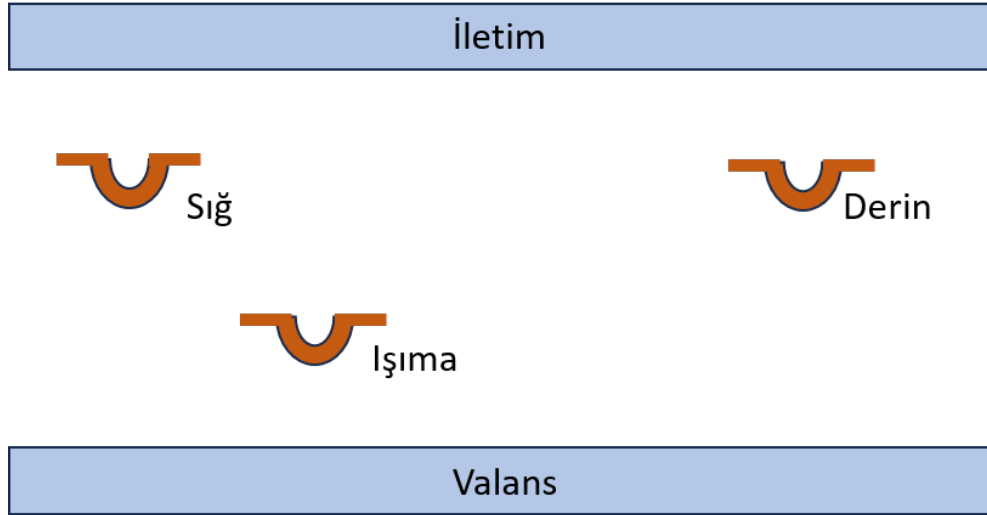
1927’de Frisch, katot ışınlarına maruz kalan sodyum klorür (NaCl) kristalinde TL etkisi gözlemlenmiştir²⁶ (Weinberg & Merrill, 1970). 1930’lu yıllarda Steinmetz ve Gisser, doğal florit mineralleri üzerinde TL spektrumlarını analiz ederek bu mineralleri sınıflandırma çalışmalarına öncülük etmişlerdir²⁴ (Steinmetz & Gisser, 1936).

1.2. Termolüminesans (TL) Kavramı

Bazı yalıtkan ve yarı iletken malzemeler, belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldıklarında gözlemlenebilir bir ışık yayılımı gerçekleştirir. Bu fiziksel olguya “termolüminesans” (TL), yani ısı uyarmayla ortaya çıkan ışıma adı verilir.

Bu tür malzemeler, doğal ortamlarında ya da laboratuvar koşullarında iyonlaştırıcı radyasyon kaynaklarına (örneğin; uranyum, toryum, potasyum gibi radyoaktif elementlerden yayılan alfa ve beta parçacıkları ile gama ışınları) maruz kaldıklarında bu enerjiyi doğrudan bünyelerine soğururlar. Soğurulan enerjinin bir kısmı, malzemenin kristal yapısı içerisindeki kusurlu bölgelerde – diğer bir ifadeyle "tuzak" olarak adlandırılan enerji seviyelerinde – depolanır.

Bu süreç sırasında, radyasyonun etkisiyle uyarılan elektronlar, atom içindeki düşük enerji seviyelerinden daha yüksek enerji düzeylerine geçiş yapar. Bir kısmı kısa süre içerisinde eski konumlarına dönerek enerji kaybını anlık bir ışıma ile tamamlar. Ancak bazı elektronlar, kristal örgüde bulunan bu kusurlu enerji seviyelerine yerleşerek uzun süreli olarak hapsolür. Bu elektronlara "tuzaklanmış elektronlar" denir. Bu durumda malzeme görünürde kararlı olsa da içerisinde bir enerji potansiyeli barındırmaktadır. Malzeme daha sonra ısıtıldığında, bu tuzaklar termal enerji sayesinde serbest kalır ve tuzaklanmış elektronlar eski enerji seviyelerine dönerken bir foton yayar. Ortaya çıkan bu foton yayılımı termolüminesans ışıması olarak kaydedilir⁷.



Şekil 1.1. Temel tuzak ve merkez bant modeli.

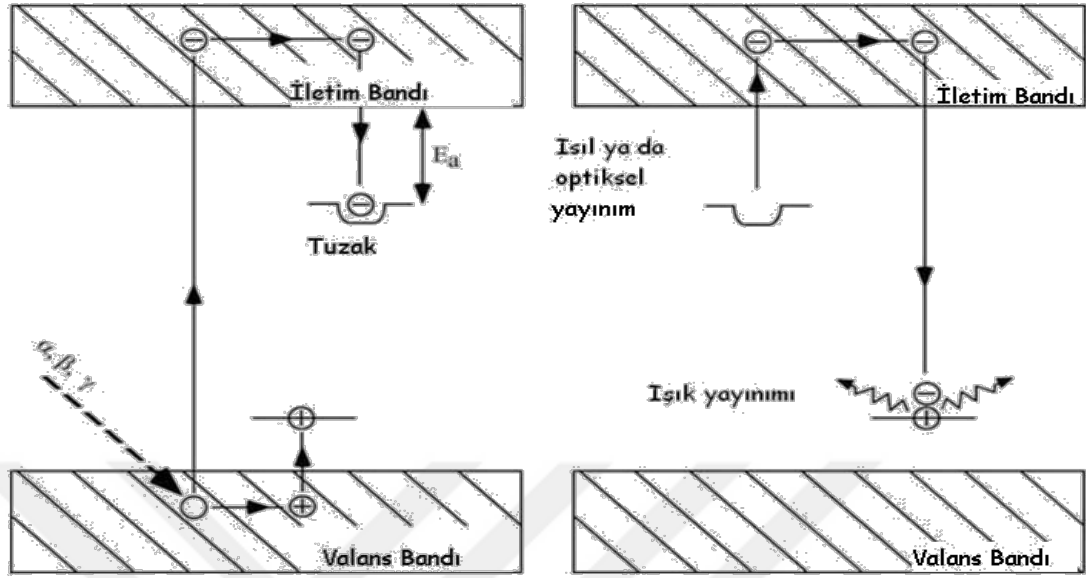
Elektronların tuzaklarda kalma süreleri, hem çevresel faktörlere hem de tuzakların enerji seviyelerine bağlıdır. Bazı tuzaklar yalnızca birkaç dakika elektronları tutabilirken, bazıları milyonlarca yıl boyunca elektronları hapseder. Bu bağlamda, kısa ömürlü olanlar "sığ tuzaklar", uzun ömürlü olanlar ise "derin tuzaklar" olarak adlandırılır (Bkz. Şekil 1.1.1). Termolüminesans uygulamaları açısından esas olarak derin tuzaklar önemlidir; çünkü bu tuzaklar zamanla kendiliğinden boşalmadıkları için maddeye gelen radyasyon dozunun doğru bir şekilde korunmasını sağlarlar.

Tuzaklanan elektronları serbest bırakmanın en yaygın yollarından biri, malzemenin kontrollü bir şekilde ısıtılmasıdır. Isıtma işlemi sırasında elektronlar enerji kazanarak tuzaklardan serbest kalır ve düşük enerji seviyelerine geçerken foton yayarlar. Bu süreçte yayılan ışık (TL ışıması), malzemenin geçmişte absorbe ettiği iyonlaştırıcı radyasyon miktarıyla doğrudan orantılıdır. Dolayısıyla, daha yüksek enerji absorpsiyonu, daha yoğun bir TL sinyali anlamına gelir. Aksi durumda, yani malzeme daha önce ısıtılmışsa ya da enerji depolanamamışsa, gözlemlenebilir bir termolüminesans oluşmaz.

Kristalin yapısında farklı derinliklere sahip birçok tuzak mevcuttur. Bu tuzaklar genellikle enerji seviyelerine göre sınıflandırılır ve her bir grubun serbest bırakılma sıcaklığı farklıdır. Eğer örnek sabit bir hızla ısıtılırsa, elektronlar tuzaklardan sırasıyla—önce sığlardan sonra derin olanlara doğru—serbest kalır. Bu olay, TL sinyalinde sıcaklığa bağlı olarak çeşitli ışık şiddeti zirveleri (peak'ler) şeklinde kendini gösterir. Her bir tepe, belirli bir tuzak grubunun boşalmasına karşılık gelir.

Kristal yapısında bulunan kusurlar, bu tuzakların oluşumunda kilit rol oynar. Negatif iyon boşluğu gibi kusurlar, tipik bir elektron tuzağı görevi görebilir. Tuzakta bulunan elektronlar, kristal örgüsündeki ısı titreşimleri sayesinde enerji kazanarak serbest hale gelebilir. Sıcaklık arttıkça bu titreşimlerin şiddeti de artar ve elektronların tuzaktan kurtulma olasılığı yükselir. Serbest kalan bazı

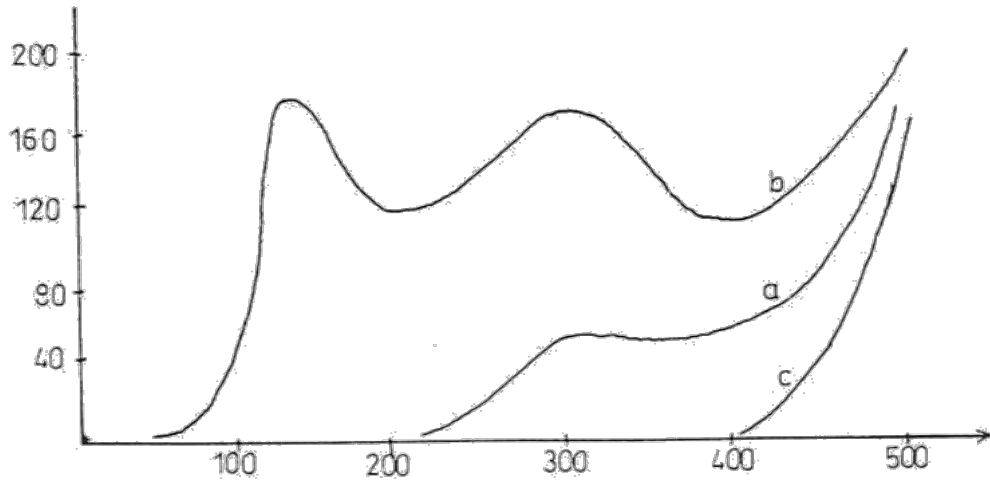
elektronlar, boşluklarla (deliklerle) rekombine olarak foton yayar ve böylece termolüminesans ışıması gözlemlenir (Şekil 1.1.2).



Şekil 1.2. Tuzaklanmış elektronların boşalması.

Tuzak gruplarının boşalma sıcaklıklarına ulaşılmasıyla birlikte yayılan ışıma miktarında belirgin bir artış gözlenir. Bu artış, maksimum bir noktaya ulaştıktan sonra azalmaya başlar ve bir sonraki tuzak grubunun boşalma sıcaklığına kadar devam eder. Ardından, yeni bir tuzak grubunun boşalmaya başlamasıyla ışıma tekrar artış gösterir. Sıcaklığa karşılık ışıma şiddetindeki bu değişim, karakteristik bir eğriyle ifade edilir ve bu eğriye "ışıma eğrisi" (glow curve) adı verilir^{14,7}.

Şekil 1.1.3'te, bir seramik örneğinin hem doğal hem de yapay olarak radyasyona maruz bırakılmış hâline ait ışıma eğrileri sunulmuştur. Eğri üzerindeki zirve noktaları, farklı enerji seviyelerinde yer alan tuzak gruplarının boşalma sıcaklıklarını temsil eder. Eğer bu tuzak grupları farklı derinliklerde konumlanmışsa, her biri için ayrı ve belirgin ışıma dorukları gözlenebilir. Ancak tuzak gruplarının enerji seviyeleri birbirine yakınsa, ilgili doruklar da benzer sıcaklıklarda oluşur ve bu durum, ışıma eğrilerinin üst üste binmesine neden olur. Böyle durumlarda eğri, birden fazla doruğun girişiminden meydana gelen geniş ve tek bir formda görünür. Bu tür birleşik yapıdaki eğrilerden, kaç farklı doruğun katkı sağladığını yalnızca gözleme dayalı olarak belirlemek güç olabilir. Nitekim Şekil 1.1.3'te sunulan eğriler de bu türden, birden fazla ışıma doruğunun üst üste binmesiyle oluşmuş örneklerdir²⁵ (Türetken, 1984).



Şekil 1.3. Bir seramik parçasının ışıma eğrileri. a eğrisi, doğal ışıma eğrisini; b eğrisi, Doğal+laboratuvar dozu almış örneğin ışıma eğrisini; c eğrisi, c) Karacisim ışımasını temsil etmektedir.

İdeal ve kusursuz bir kristalin TL özelliği göstermesi beklenmez, çünkü TL sinyali kristal yapısındaki bozukluklara bağlıdır. Bu bozukluklar, kristalin içindeki elektron tuzakları ve luminesans merkezleri olarak tanımlanabilir. Örneğin, kristal örgüsünde yerinden sapmış iyonlar ya da normal konumlarından farklı pozisyonlarda bulunan atomlar bu bozuklukların kaynaklarıdır. TL mekanizmasının temelinde bu yapısal kusurlar arasındaki elektron hareketleri yer almaktadır ve bu hareketler, dozimetri uygulamalarında kritik öneme sahiptir.

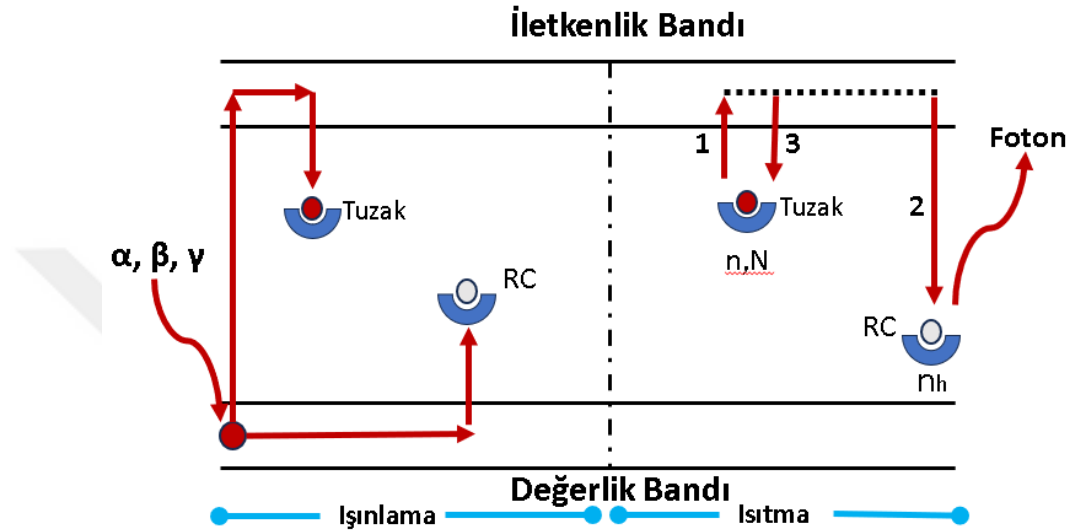
Şekil 1.1.4'te, termoluminesans (TL) olayı ve modeli verilmiştir. İyonlaştırıcı radyasyon TL fosforu ile temas ettiğinde, fosfor enerji emer ve bu enerji kristal içindeki tuzaklarda depolanır. Fosforun kontrollü ısıtılması sırasında, depolanan enerji termal uyarım yoluyla serbest bırakılır ve bu süreç ışık yayılımı (ışıma) ile sonuçlanır. Işık şiddeti, fosforun sıcaklığına veya zamana bağlı olarak çizilen bir ışıma eğrisi şeklinde gözlemlenir. Bu eğrinin altında kalan alan ya da ışıma tepesinin büyüklüğü, maruz kalınan radyasyon dozunu belirlemede kullanılır.

Ancak TL fosforlarının kullanımı, gama ışını detektörlerine kıyasla bazı zorluklar içerir. Fosforların çoğu, özellikle 100 keV'den düşük enerjili fotonlara karşı enerji bağımlılığı gösterir; bu durum, düşük enerjili fotonların etkisinin abartılmasına neden olur. Enerji bağımlılığı, fosforun uygun muhafaza materyalleri ile paketlenmesiyle azaltılabilir; fakat bu paketlenme işlemi, fosforun kristal yapısı küresel simetriye sahip değilse yön bağımlılığı sorunlarını doğurabilir. Ayrıca, fosforun ışık ve nem gibi çevresel etkilerden korunması gerekir. Bu amaçla fosfor, cam kapsüller içine yerleştirilir; fakat camda bulunan potasyum elementi kendi radyasyon kaynağı olarak sinyal üzerine etki yapabilir.

Zamanla, bazı TL fosforlarında depolanan sinyalde azalma görülür; bu olgu "fading" olarak adlandırılır. Fading oranı genellikle sıcaklık arttıkça yükselir ve bu süreç karmaşık

mekanizmalar içermektedir. Literatürde fading ile ilgili çalışmalar çeşitli ve bazen birbirleriyle çelişen sonuçlar ortaya koymuştur.

Bu nedenlerle, özellikle düşük doz ölçümlerinde TL fosforlarının kullanımı bazı güçlükler içerir. Uygulamalarda çevresel faktörler, örneğin sıcaklık ve radyasyona maruz kalma süresi, ölçüm sonuçlarını etkileyebilir. Ancak TL dozimetri sistemleri, 1 mrad'a kadar düşük dozları tespit edebilmekte ve geniş bir enerji aralığında ölçümler yapabilmektedir²⁸. (Yüksel, 2008)



Şekil 1.4. Enerji Band Modeli, a) Işınlama sonucu uyarılan elektronların yarı kararlı enerji seviyelerinde bulunan tuzaklarda tuzaklanmaları, b) Isısal yolla uyarılan elektronların yeniden birleşme merkezindeki boşluklar ile birleşerek TL fotonu yayınlanması.

1.2.1. Kristal Kusurları ve Radyasyonun Katılardaki Etkileri

Katı malzemelerde radyasyonun neden olduğu optik değişiklikler, özellikle dozimetri amacıyla kullanılan malzemelerin luminesans ve ışık soğurma özelliklerinde önemli değişikliklere yol açar. Dozimetri için tercih edilen katılar, genellikle geniş optik geçirgenliğe sahip yalıtkan kristaller olup, alkali halideleri bu özellikleri ve basit kristal yapıları nedeniyle yaygın örneklerdir.

Bu alkali halideler, birbirine geçmiş iki kübik iyon örgüsünden oluşur; biri alkali iyonları, diğeri ise halide iyonlarını içerir. Şekil 1.1.5'te bu yapının iki boyutlu temsili gösterilmektedir. İdeal bir kristal (Şekil 1.1.5a), düzenli bir şekilde sıralanmış alkali ve halide iyonlarından meydana gelir. Ancak yapılan detaylı incelemeler, gerçek kristallerde bu ideal düzenin nadiren bulunduğunu; bunun yerine Şekil 1.1.5b ve d'de gösterildiği gibi çok sayıda yapısal kusurun varlığını ortaya koymuştur.

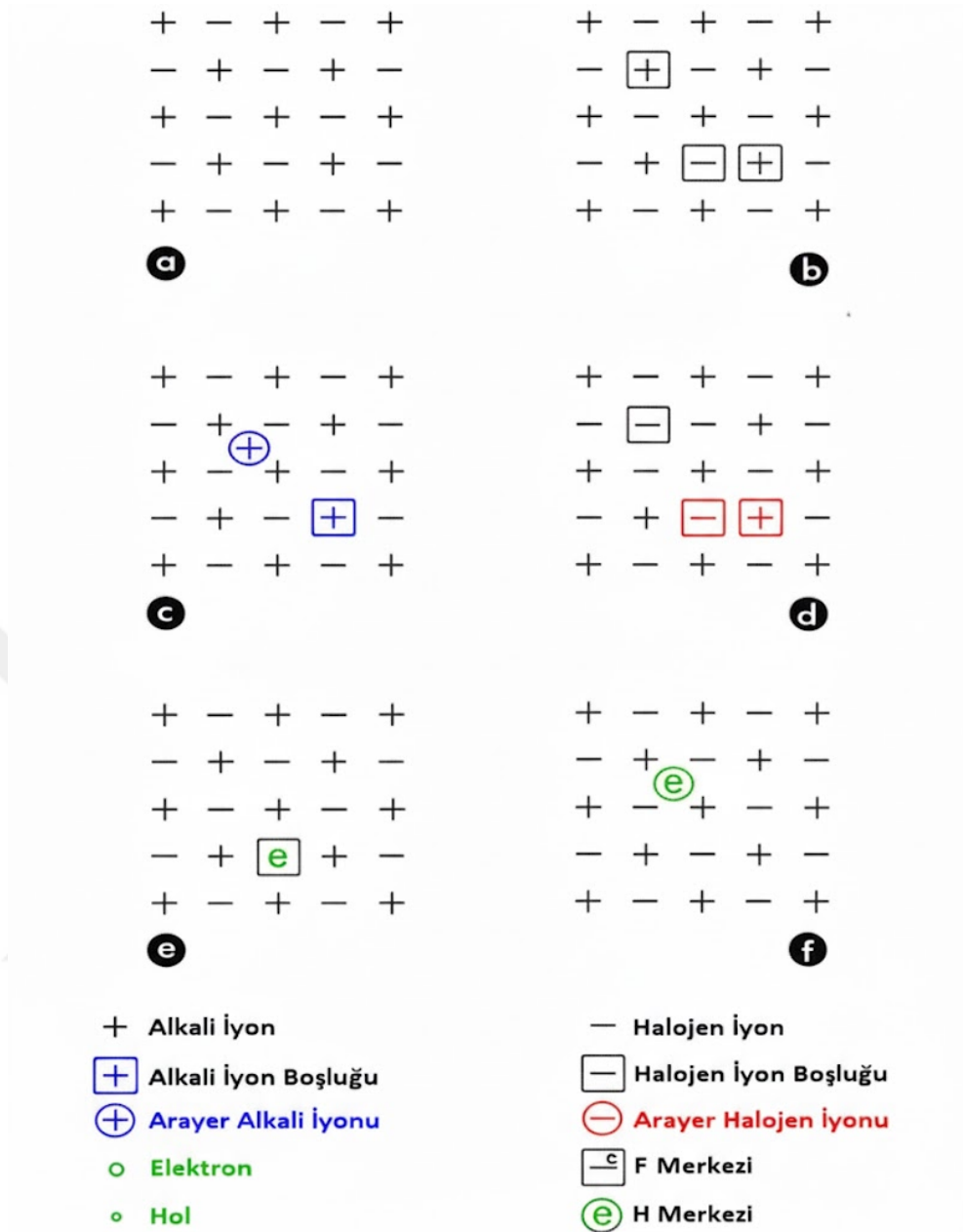
Alkali halidelerdeki yaygın kusurlar, belirli bölgelerde pozitif ve negatif iyonların rastgele eksik olmasıdır. Saf kristallerde, alkali iyon boşluklarının sayısı halide iyon boşluklarına eşit olup, böylece kristal elektriksel olarak nötral kalır. Diğer kusur tipleri ise iyonların normal

konumlarından ayrılarak kristal içindeki arayerlere yerleşmeleri ve ardında boşluk bırakmalarıdır (Şekil 1.1.5c ve d).

İyonlaştırıcı radyasyon kristale nüfuz ettiğinde, bu kusurlar önemli roller üstlenir. Örneğin, Şekil 1.1.5b ve d'de gösterilen halide iyon boşlukları, negatif iyonların yerlerini terk etmesi sonucu çevrede pozitif yük bölgeleri oluşturur. Eğer bir elektron X-ışını fotonu tarafından serbest bırakılır ve halide boşluğuna yakın hareket ederse, pozitif yük tarafından Coulomb kuvvetiyle çekilerek burada tuzaklanabilir (Şekil 1.1.5e). Benzer şekilde, kristal içindeki arayerlere yerleşmiş halide iyonları, fazladan negatif yük bölgesi oluşturur (Şekil 1.1.5d). Eğer bir elektron iyonlardan koparılsa, pozitif yüklü boşluk (deşik) kristal içinde hareket edebilir ve pozitif yük bölgelerine çekilerek tuzaklanabilir (Şekil 1.1.5f).

Soğurma olayı, elektronun halide iyon boşluğunda tuzaklanmasıyla oluşan sistemle ilişkilidir (Şekil 1.1.5e). Bu sistem, hidrojen atomuna benzer şekilde, belirli enerji seviyelerine sahip olup, ışığın belirli frekanslardaki fotonlarını soğurarak elektronik geçişler yapabilir. Yeterli enerjiye sahip fotonlar, elektronu tuzaktan tamamen serbest bırakabilir. Işık bu şekilde soğurulması, kristal içinde renk değişimine yol açar; bu nedenle, bu tür kusurlar "renk merkezleri" olarak adlandırılır.

Şekil 1.1.5e'de gösterilen halide iyon boşluğuna tuzaklanmış elektron içeren renk merkezine "F merkezi" denir (Almanca "Farbzentrum" yani renk merkezi kelimesinden). Benzer şekilde, Şekil 1.1.5f'deki tuzaklanmış deşik içeren merkeze "H merkezi" adı verilir. Alkali halideler düşük sıcaklıklarda radyasyona tutulduklarında bu merkezler oluşur. F merkezi soğurma bandı, görünür ışık bölgesinde yer alırken, H merkezi soğurması yakın ultraviyole spektrumunda bulunur.



Şekil 1.5. Alkali halidelerde bazı yapısal kusurların, tuzaklanmış elektronların ve tuzaklanmış holların (deşikler) şematik gösterimi.

1.2.2. Termoluminesans Kinetikleri

1.2.2.1. Birinci Derece Kinetik

Termoluminesans olgusunun temel kinetik analizlerinden biri, birinci derece kinetik modelidir. Bu model ilk olarak Randall ve Wilkins tarafından ortaya konmuş ve literatürde geniş bir kabul görmüştür¹⁵. Modelin uygulanabilmesi için bazı ön koşullar mevcuttur. Bunlardan ilki, ışınlanan fosfor örneklerinin, tuzaklarda biriken taşıyıcıların kendiliğinden serbest kalamayacağı kadar düşük sıcaklıklarda ışınlanmasıdır. İkinci olarak ise, TL ölçümleri sırasında örneklerin sabit bir ısıtma hızıyla (β) ısıtılması gerekmektedir.

Birinci derece kinetik yaklaşımda, sistemde yalnızca tek bir tür tuzak merkezinin etkili olduğu kabul edilir ve serbest kalan taşıyıcıların yeniden tuzaklanma ihtimali göz ardı edilir. Bu nedenle, ışıma şiddeti doğrudan o anda tuzaktan çıkan serbest elektronların sayısı ile ilişkilidir.

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

Burada, c , 1 olarak alınabilen sabit bir sayıdır. Daha sonra,

$$n = n_0 \exp \left[-s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (1.2)$$

$$P = s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (1.3)$$

Eşitliği göz önüne alınır ve bunlar 1.1 denkleminde yerine yazılırsa:

$$I(t) = n_0 s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \exp \left[-s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (1.4)$$

olur. Burada $I(t)$ herhangi bir t anında elde edilen lüminesans şiddeti, n_0 ise $t=0$ anında tuzaklarda bulunan tuzaklanmış elektron konsantrasyonu, T sıcaklık, E tuzakların enerji seviyeleri, s elektronların tuzaklardan kurtulma olasılığına bağlı frekans faktörü ve k Boltzmann sabitidir.

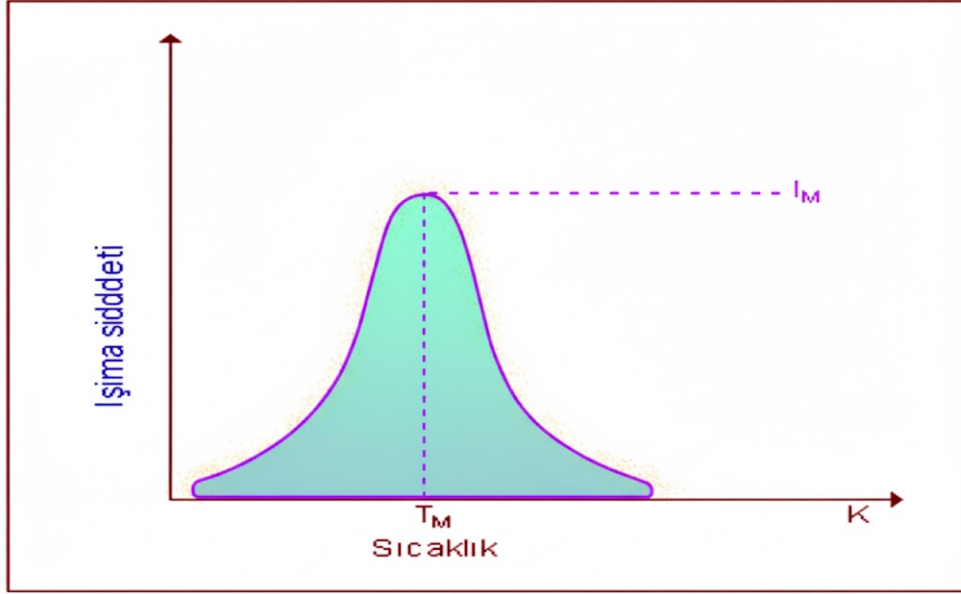
Isıtma hızı lineer olacak şekilde ele alınırsa; $\beta = dT/dt$ kullanılarak

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_{t_0}^t s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dt \quad (1.5)$$

denklemini tekrar düzenlenebilir ve sonuçta n değeri için bir denklem elde edilir. Bulunan n ifadesi denklem 1.4' de tekrar yazılırsa;

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

Bu ifade nümerik çözüm kullanılarak hesaplanabilir. Ayrıca bu ifade, karakteristik bir tepe sıcaklığında (TM) maksimum bir şiddete sahip çan şeklinde bir eğri verir (Şekil 1.1.6).



Şekil 1.6. Eşitlik 1.3'ün çözümü. T_M , tuzaklanmış elektronların başlangıçtaki yoğunluğu olan n_0 'dan bağımsızdır (Furetta ve ark., 1998).

Denklem 1.7' te $T=T_M$ noktasında $\frac{dI}{dT} = 0$ olarak alınabilir. Bu şekilde önemli bir ilişki elde edilir. Bu eşitliğin önemli bir logaritmik türevi alınacak olursa;

$$\frac{d \ln(I)}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dI}{dT} \quad (1.7)$$

olur. Buna göre Eşitlik 1.7'ün logaritmasını alınıp gerekli işlemler yapıldığında TL tepelerinin enerji seviyeleri, frekans faktörü ve ısıtma hızı arasında önemli bir eşitlik elde edilir:

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = \text{sexp} \left(-\frac{E}{kT_M} \right) \quad (1.8)$$

Farklı ısıtma hızları için elde edilen deneysel veriler kullanılarak bu eşitlikten (Eşitlik 1.8) farklı T_M değerleri hesaplanabilir. Bu değerlere karşılık gelen grafikler yardımıyla enerji seviyesi E ve frekans faktörü s parametreleri kolaylıkla belirlenebilir. Bu yöntem literatürde *Farklı Isıtma Hızları Yöntemi* olarak bilinmekte olup, ilerleyen bölümlerde daha ayrıntılı şekilde ele alınacaktır.

Eşitlik 1.8 temel alınarak aşağıdaki önemli çıkarımlar yapılabilir:

- Isıtma hızı sabit tutulduğunda, E değeri arttıkça veya s azaldıkça, ışımanın tepe sıcaklığı T_M daha yüksek sıcaklıklara kayar.
- Bir tuzak tipi için (E ve s sabit kabul edildiğinde), ısıtma hızının artırılması T_M 'nin yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olur.
- T_M değeri, başlangıçtaki tuzak doluluğu n_0 bağımsızdır; dolayısıyla uygulanan radyasyon dozuna da bağlı değildir.

Toplam ışık şiddeti miktarı S ile gösterilirse, bu büyüklük aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$S = \int_0^{\infty} I dt = -c \int_0^{\infty} \frac{dn}{dt} dt = -c \int_{n_0}^0 dn = cn_0 \quad (1.9)$$

Buradan görüldüğü üzere, S büyüklüğü doğrudan başlangıçtaki tuzaklanmış yük sayısı ile orantılıdır ve ısıtma süreciyle ilişkili değildir. Bununla birlikte, tuzak doluluğunun radyasyon dozu ile orantılı olduğu bilindiğinden, S değeri de radyasyon dozu ile doğru orantılıdır. Bu özellik, termoluminesansın dozimetri alanında kullanılabilirliğini belirleyen temel faktörlerden biridir⁷ (Furetta ve ark., 1998).

1.2.2.2. İkinci Derece Kinetik

İkinci derece kinetik yaklaşımı, serbest kalan taşıyıcıların yeniden tuzaklanma olasılığının dikkate alındığı durumlar için geçerlidir. Bu yaklaşım ilk kez Garlick ve Gibson (1948) tarafından geliştirilmiştir⁹. Modelde, serbest taşıyıcının bir termoluminesans (TL) merkeziyle yeniden birleşmesi ya da tekrar bir tuzakta hapsolması olasılıkları birlikte değerlendirilmiştir. Bu durumu tanımlamak için aşağıdaki denklem kullanılır:

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.10)$$

Bu denklem, birinci derece kinetikten farklıdır; çünkü birinci derecede taşıyıcılar doğrudan yeniden birleşir ve yeniden tuzaklanma ihtimali yok sayılır. Burada kullanılan s' terimi, genellikle ön-üssel faktör olarak adlandırılır ve şu şekilde tanımlanır:

$s' = s / N$ Burada:

- s : Frekans faktörü (s^{-1})
- N : Tuzak yoğunluğu (cm^{-3})
- s' : İkinci derece kinetik sabiti ($cm^3 \cdot s^{-1}$)

Eşitlik (1.10)'un sabit sıcaklık (T) için integrali alındığında, taşıyıcı yoğunluğu şu şekilde ifade edilir:

$$n = n_0 \left[1 + s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right] \quad (1.11)$$

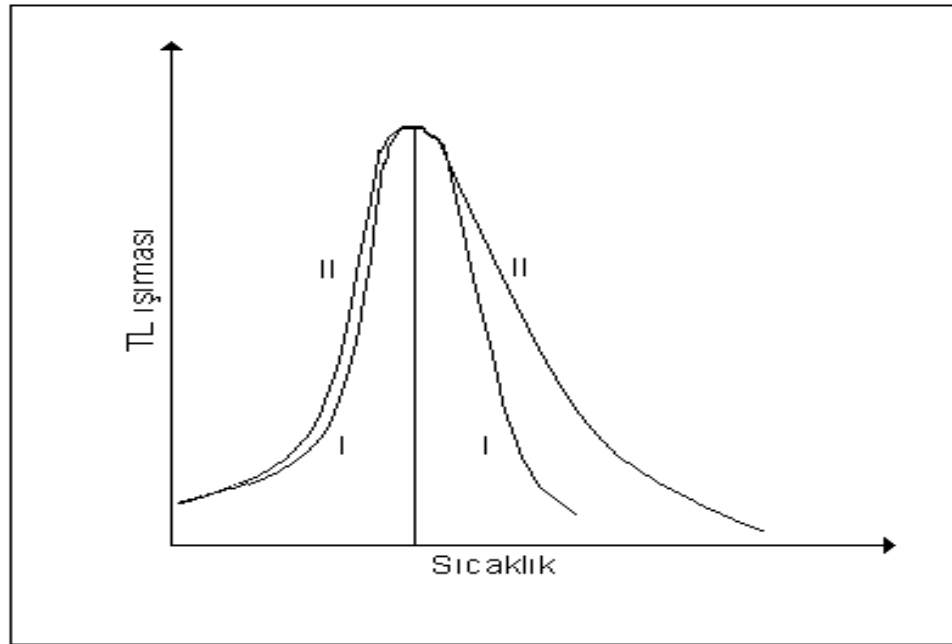
Bu denklem, taşıyıcıların zamanla nasıl azaldığını ve yeniden tuzaklanma etkisini açıkça göstermektedir.

Ayrıca eşitlik (1.10), birinci derece kinetiğe ait eşitlik (1.8) yerine kullanıldığında ve sabit bir ısıtma hızı ($\beta = dT/dt$) kabul edilerek gerekli dönüşümler yapıldığında, ışıık şiddeti $I(T)$ şu şekilde elde edilir:

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

Bu ifade, ikinci derece kinetiğe sahip bir sistemde ışıık şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir.

Kinetik mertebenin ışıık şiddeti eğrisinin (glow curve) şekli üzerindeki etkisini daha açık göstermek için, Şekil 1.1.7'de birinci ve ikinci derece kinetik özellik gösteren iki TL tepe noktası üst üste çizilmiştir. Her iki durumda da yalnızca tek bir tuzak tipi bulunduğu varsayılmıştır. Şekilden görüleceği üzere, ikinci derece kinetik durumunda, taşıyıcıların yeniden tuzaklanması nedeniyle TL sinyalinin azalma eğilimi daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu da eğrinin azalan kısmının daha uzun olmasına yol açar. Bu özellik, farklı kinetik mertebelere sahip TL sinyallerini ayırt etmede önemli bir kriter olarak değerlendirilir¹⁵ (Nur, 2010).



Şekil 1.7. I. birinci derece kinetiğe sahip, II, ikinci dereceden kinetiğe sahipörnekte elde edilen tepelerin şekli. İki eğri arasındaki büyük fark, eğrinin alçalan kısmında görülmektedir⁷ (Furetta ve ark., 1998).

Eğer $I(T)$ ifadesinin önce logaritması alınır ve ardından türevi alınarak sıfıra eşitlenirse, tepe sıcaklığına (T_M) bağlı aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\frac{\beta E}{2kT_M^2} \left[1 + \frac{s' n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] = s' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (1.13)$$

Bu denklem, ikinci derece kinetik modelde TL sinyalinin maksimum noktasının hangi sıcaklıkta gerçekleştiğini tanımlamak için kullanılır.

İkinci derece kinetiğin baskın olduğu durumlarda, serbest kalan taşıyıcıların yeniden tuzaklanması nedeniyle tepe sıcaklığında (T_M) gecikmeli bir artış gözlenir. Bu artış yaklaşık olarak %1 oranında olabilir. Elektronların tuzaklardan serbest kalması, genellikle T_M 'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiği için ışık yayılımı da bu sıcaklık aralığında oluşur.

Sabit bir E değeri için, ısıtma hızı β artırıldığında ya da ön-üssel faktör s' azaltıldığında, T_M sıcaklığı artış gösterir. Diğer yandan, β sabitken, T_M ile E arasında doğrusal bir ilişki gözlenir (Furetta ve ark., 1998).

1.2.2.3. Genel Mertebeden Kinetik

Birinci veya ikinci derece kinetik modellerin yeterli açıklama sağlayamadığı durumlarda, genel mertebeden kinetik yaklaşımı kullanılmaktadır¹⁴. Bu yaklaşım deneysel verilere dayanır ve önceki modellerin ara hali olarak kabul edilir. Genel mertebeden kinetikte de tuzakların tek tip olduğu, yani enerji seviyelerinin aynı olduğu varsayılır³. Eğer belirli bir enerji seviyesindeki yük taşıyıcılarının sayısı n , kinetik mertebe b ile ilişkili ise, bu durumda tuzaklardan kaçış olasılığı aşağıdaki şekilde ifade edilir^{25,3,13} (May ve ark., 1964; Austin ve ark., 1972; Ward ve ark., 1972):

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = -s''n^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.14)$$

Burada:

- s'' : Ön-üssel faktör (birimi $\text{cm}^{3(b-1)} \cdot \text{s}^{-1}$),
- b : Kinetik mertebe (genellikle $1 < b < 2$ aralığında).

Ön-üssel faktör olan s'' 'nin boyutları kinetik mertebeye (b) bağlı olarak değişmektedir. $b=2$ olduğunda, bu ifade ikinci derece kinetiğe indirgenir ve s'' , s' olur.

Eşitlik (1.14)'un sabit sıcaklık için integralinin alınması durumunda taşıyıcı yoğunluğu aşağıdaki gibi bulunur:

$$n = n_0 \left[1 + s(b-1)t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right] \quad (1.15)$$

Burada, $s=s''n_0^{(b-1)}$ şeklinde tanımlanır ve birimi $s^{-''}$ 'dir. Bu ifade, frekans faktörü olup verilen bir doz için sabittir; fakat doz değiştiğinde s de değişiklik gösterir.

Lineer bir ısıtma hızı kabul edilirse ($dT=\beta \cdot dt$), TL ışıma eğrisinin şiddeti $I(T)$ şu şekilde yazılabilir:

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{s(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (1.16)$$

Bu denklemde iki önemli bileşenin $I(T)$ 'ye olan etkisi dikkate alınmalıdır:

1. Sıcaklık T ile birlikte artan üssel çarpan,
2. Sıcaklık arttıkça azalan, köşeli parantez içindeki entegreli çarpan.

Eşitlik (1.16)'de $b=2$ olduğunda, ikinci derece kinetik denklemi elde edilir. Ancak $b=1$ için bu denklem geçerli değildir. Fakat $b \rightarrow 1$ limiti alındığında, denklem birinci derece kinetiğe yaklaşır. Bununla birlikte, Eşitlik (1.10) tamamen deneysel verilere dayanarak oluşturulmuştur; yani Eşitlik (1.1) ya da (1.6) kullanılarak teorik olarak türetilemez. Bu nedenle genel mertebeden kinetik için bilinen bir fiziksel model bulunmamaktadır.

Genel mertebeden kinetikte maksimum ışık yayılımının gerçekleştiği sıcaklık, Eşitlik (1.16)'den elde edilen aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir:

$$k \frac{T_M^{2bs}}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) = 1 + \frac{s(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (1.17)$$

Sonuç olarak, Eşitlik (1.6), (1.12) ve (1.17)'ten çıkarılabilecek bazı önemli noktalar şunlardır:

- Eşitlik (1.6)'te görüldüğü üzere, birinci derece kinetikte TL sinyal yüksekliği başlangıç yoğunluğuna (n_0) bağlı değildir. Bu nedenle birinci derece tepe yüksekliğinin ışınlama dozuna bağlı olarak değişmesi beklenmez.
- Ancak $b \neq 1$ olduğunda (genel ve ikinci derece kinetik durumlarında), s ifadesi n_0 'a bağlı hale gelir. Bu durumda, maksimum sıcaklık olan T_M , uygulanan doz miktarına bağlı olarak değişebilir⁷ (Furetta ve ark., 1998).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Potasyum sülfat (K_2SO_4), radyasyon dozimetrisi ve optik depolama uygulamaları için potansiyelini gösteren lüminesans özellikleri nedeniyle bilimsel ilginin odağında yer almıştır. Literatürde, bu materyalin farklı katkı maddeleriyle zenginleştirilerek termal ve optik özelliklerinin sistematik olarak araştırıldığı görülmektedir.

Majgier ve Chruścińska (2025), sodyum ko-dopinginin bakır katkılı potasyum sülfatın ($K_2SO_4:Cu$) termolüminesans (TL) eğrisi ve kızılötesi uyarımlı lüminesans (IRSL) bozunmaları üzerindeki etkisini araştırmıştır. $K_2SO_4:Cu$ için TL eğrisinin daha yüksek sıcaklıklarda daha kararlı tepe noktaları gösterdiğini ve bunun da gelişmiş sinyal kararlılığını gösterdiğini belirtmişlerdir. Makalede, hem ko-dopingli hem de bazik formlardaki malzemeyi daha iyi anlamak için tamamlayıcı termolüminesans çalışmalarının nasıl yürütüldüğü ele alınmış ve bu da pasif dozimetri uygulamaları için potansiyelini desteklemiştir⁴.

Maggier ve Okada (2023), seryum katkılı potasyum sülfatın bir fosfor malzemesi olarak potansiyelini anlamak için termolüminesans (TL) özelliklerini araştırmıştır. TL sinyali ile optik uyarımlı lüminesans (OSL) sinyali arasındaki korelasyonu inceleyerek, TL eğrisinin tepe noktalarının yalnızca bir kısmının optik uyarımla beyazlatıldığını göstermişlerdir. Makalede, malzemenin hem optik olarak aktif hem de optik olarak aktif olmayan tuzaklar içerdiği ve en az üç tuzakın optik olarak aktif olduğu, ancak farklı uyarımlarla değişen derecelerde boşaldığı açıklanmıştır¹.

More vd. (2018), seryum katkılı KSO'da çeşitli kinetik parametreleri ve termolüminesans (TL) ile optik olarak uyarılmış lüminesans (OSL) süreçleri arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Report, KSO:Ce için TL ışıma eğrisinin $155^{\circ}C$ civarında yoğun bir tepe noktası ve $123^{\circ}C$ 'de bir omuz gösterdiğini ve iki tepe noktasının toplamına uydurulabileceğini belirtmiştir. Optik ağartmanın TL kinetik sırasını etkilediğini ve ışıma tepe noktalarını daha yüksek sıcaklık tarafına kaydardığını, bunun da birinci dereceden olmayan kinetiklere işaret ettiğini belirtmişlerdir⁵.

More vd. (2015), Europium (Eu) ile katkılanmış ve Kalsiyum ve Europium (Ca, Eu) ile birlikte katkılanmış K_2SO_4 'ün termolüminesans (TL) ışıma eğrileri üzerinde 470 nm (mavi) uyarımın etkisini incelemiştir. $K_2SO_4:Eu$ ve $K_2SO_4:Ca,Eu$ için TL ışıma eğrisi yapısını ayrıntılı olarak incelemiş ve $156^{\circ}C$ 'de dozimetrik bir tepe ve $350^{\circ}C$ 'de daha küçük bir tepe tespit etmişlerdir. Makalede, optik uyarım okumasından sonra TL sinyalinde önemli bir beyazlaşma ($K_2SO_4:Eu$ için %98, $K_2SO_4:Ca,Eu$ için %96 azalma) gözlemlenmiş ve TL tepe noktası gözlemlenen OSL ile ilişkilendirilmiştir⁶.

Myrzakhmet ve ark. (2013), 90-200 K aralığında, 2,35 eV emisyon bandında ışınlanmış $K_2SO_4:Tl$ kristallerinde yoğun termolüminesans gözlemlenmiş, daha yüksek sıcaklık termolüminesans spektrumlarında ise 4,2 ve 3,5 eV'de bantlar gözlemlenmiştir. Termolüminesans spektrumlarındaki Tl^{+} merkezlerinin lüminesansını, radyasyon kaynaklı Tl^{2+} merkezlerinin

elektronlarla rekombinasyonu ile ilişkilendirmişlerdir. Makalede, sıvı nitrojen sıcaklığında kristallerin X-ışını ışınlamaya maruz bırakılmasının Tl^0 ve Tl^{2+} merkezleri oluşturduğu ve oda sıcaklığına ısıtıldığında bu merkezlerin bozunması nedeniyle yoğun termolüminesans gözlemlendiği belirtilmiştir².

Kishan Kumar ve ark. (1993), özellikle talyum katkılı potasyum sülfat, sezyum ve rubidyum sülfatlar üzerinde yapılan termolüminesans (TL), optik absorpsiyon ve floresans çalışmalarının sonuçlarını bildirmişlerdir. Theu, TL'nin gama ışınlaması sırasında oluşan delik merkezlerinin ısıtma sırasında nötr talyum atomlarıyla yeniden birleşmesiyle meydana geldiğini açıkladı. Araştırmacılar, TL emisyon spektrumlarının floresans spektrumlarına benzer olduğunu ve her ikisinde de ortak bir emisyon süreci olduğunu buldular. Aynı yıl, Kishan Kumar ve arkadaşları (1993), sezyum ve rubidyum sülfatlarla birlikte bakır katkılı potasyum sülfat üzerinde gerçekleştirilen termolüminesans (TL) çalışmalarını bildirdiler. TL ışıma eğrilerinin, ışınlama sırasında oluşan delik merkezlerinin termal mobilizasyonuna atfedilen üç tepeli bir desen sergilediğini buldular ve ayrıca TL emisyon spektrumlarının, alkali halojenürlerin aksine, karakteristik Cu^{3+} emisyon bandını sürekli olarak içermediğini belirttiler⁸.

Ohta ve arkadaşları (1990), helyum veya oksijen ateşlemeli atmosferler altında hazırlanan $K_2SO_4:Ln$ ($Ln:Eu, Lu$) fosforlarında X ışınlaması ile indüklenen termolüminesans (TL) olgusunu araştırdılar. X ışınlanmış K_2SO_4 fosforlarındaki TL yoğunluğunun, ateşleme atmosferinden etkilendiğini ve katkı maddesi miktarına bağlı olarak konsantrasyon sönümlenmesi gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca, TL ışıma tepe noktasının sıcaklığının tüm fosforlar için yaklaşık 100 °C olduğunu ve TL yoğunluğunun ışıma tepe noktasının yüksekliğiyle temsil edildiğini bildirmişlerdir⁹.

Kumar (1989), γ ışınlanmış $K_2SO_4:Eu$ kristallerinin termolüminesansını (TL) incelemiş ve TL, optik absorpsiyon ve floresansın incelendiğini belirtmiştir. 365 K civarında yoğun bir tepe ve 415 K ve 435 K civarında iki zayıf tepe noktasından oluşan TL ışıma eğrisini detaylandırmış ve tüm tepe noktaları altındaki emisyonun 3,06 eV civarında tek bir bant olduğunu belirtmiştir. Makale, 3,06 eV civarındaki karakteristik TL emisyonunu, ışınlama üzerine artan popülasyonlarda oluşan Eu^{3+} iyonlarının karakteristik emisyonuna bağlamıştır³.

Yukarıda özetlenen kapsamlı çalışmalara rağmen, K_2SO_4 'ün lüminesans özelliklerini etkileyen katkı maddelerinin optimizasyonu ve mekanizmasının derinlemesine anlaşılması hala önemini korumaktadır. Özellikle, belirlenen tuzakların optik aktivitesi, kinetik parametrelerinin kesinliği ve dozimetrik uygulamalar için sinyal kararlılığının artırılmasına yönelik yeni ko-doping stratejileri alanı tamamlanmamıştır. Bu bağlamda, bu tez çalışması, K_2SO_4 'ün optik ve termal lüminesans davranışlarını, özellikle $[Dy, Na ve Li]$ ile katkılındığında/uyarıldığında, daha önce detaylı incelenmemiş bir yaklaşımla ele almayı amaçlamaktadır. Elde edilecek kinetik veriler, tuzak derinlikleri (E), frekans faktörleri (s) ve kinetik dereceleri (b) gibi temel parametreler, materyalin dozimetrik potansiyelini nicel olarak değerlendirecek ve lüminesans mekanizmalarının

temel fizibilitesine ışık tutacaktır. Bu sistematik analiz, sadece K_2SO_4 temelli fosforların pasif dozimetrideki uygulamalarını ilerletmekle kalmayacak, aynı zamanda optik ve termal uyarımlı lüminesans süreçleri arasındaki karmaşık etkileşimleri anlamada literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır.





3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Potasyum Sülfat (K_2SO_4)

Bu çalışmada termolüminesans özellikleri araştırılmak üzere tercih edilen temel malzeme potasyum sülfat (K_2SO_4), hem fiziksel kararlılığı hem de lüminesansa uygun kristal yapısı nedeniyle öne çıkmaktadır. K_2SO_4 , ortorombik kristal sistemine sahip olup, düzgün kafes yapısı ve katkı maddelerini kabul edebilirliği sayesinde termolüminesans ölçümlerinde sıkça tercih edilmektedir. Yüksek erime noktası ($\sim 1069^\circ C$), onu yüksek sıcaklıklardaki sinterleme ve katkılandırma işlemlerine uygun hâle getirir.

K_2SO_4 kristal yapısı, potasyum (K^+) iyonları ile tetrahedral yapıdaki sülfat (SO_4^{2-}) gruplarından oluşur. Bu yapı, katkı iyonlarının (örneğin Dy^{3+} , Eu^{3+} , Na^+) düzenli olarak kafes içine entegre olmasına olanak sağlar. Katkı sonrası kristal yapıda meydana gelen boşluklar, interstisyel atomlar ve diğer kusurlar; elektron ve delik tuzaklarının oluşmasını kolaylaştırır. Bu tuzaklar, iyonlaştırıcı radyasyon sonrası enerji depolayarak ısı uyarımıyla ışık yayılmasına neden olur. Böylece K_2SO_4 , TL mekanizmasının temelini oluşturan enerji depolama ve salım süreçlerine fiziksel olarak uygundur.

Ayrıca K_2SO_4 , görünür bölgede yüksek optik saydamlığa sahiptir. Bu da ölçüm sırasında TL sinyalinin dedektöre daha etkin şekilde ulaşmasını sağlar. Yüksek kimyasal saflıkla temin edilebilmesi, düşük maliyeti ve katkı elementleri ile kolayca işlenebilirliği gibi nedenlerle TL uygulamalarında ekonomik ve verimli bir malzeme olarak kullanımı tercih edilmektedir.

Tablo 3.1’de ,potasyum sülfatın kristal ve fiziksel özelliklerine ait temel veriler tablo hâlinde sunulmuştur.

Tablo 3.1. Potasyum sülfatın kristal ve fiziksel özellikleri

Özellik	Değer / Açıklama
Kimyasal formül	K_2SO_4
Kristal yapısı	Ortorombik
Uzay grubu	Pnma (No. 62)
Birim hücre parametreleri	$a = 7.49 \text{ Å}$, $b = 10.07 \text{ Å}$, $c = 5.76 \text{ Å}$
Erime noktası	$\sim 1069^\circ C$
Moleküler ağırlık	174.26 g/mol
Yoğunluk	2.66 g/cm ³
Optik özellikler	Saydam (görünür bölgede)
Termolüminesansa uygunluk	Tuzak seviyeleri oluşturabilme kapasitesi yüksek
Lüminesans katkılarına yatkınlık	Dy^{3+} , Eu^{3+} , Na^+ vb. iyonlarla katkılanabilir

3.1.2. Termolüminesans Ölçüm Sistemi

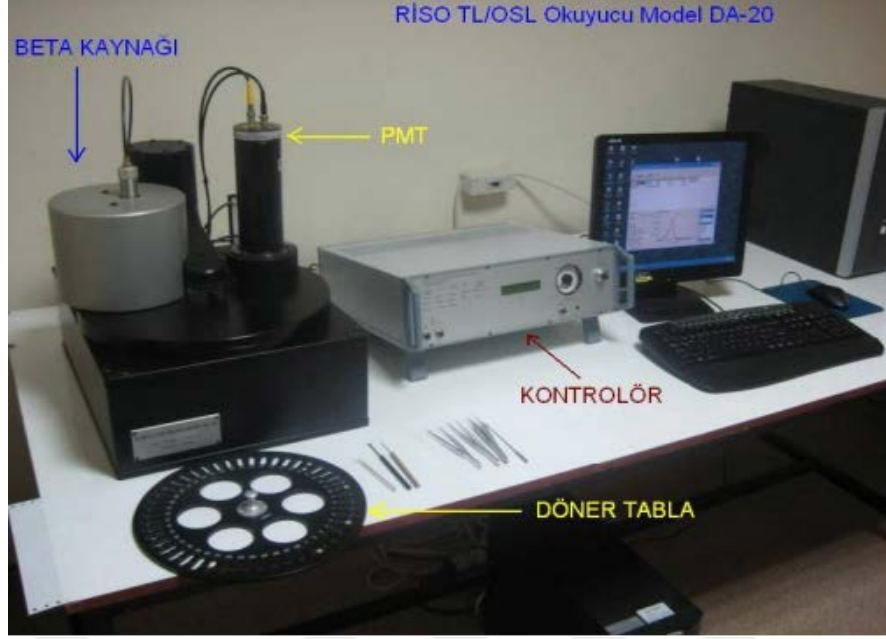
Bu çalışmada termolüminesans (TL) ve optiksel uyarılmış lüminesans (OSL) ölçümleri, Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz, Danimarka'daki Risø Ulusal Laboratuvarı Radyasyon Araştırma Bölümü tarafından geliştirilen ve hem TL hem de OSL analizlerini yapabilme kapasitesine sahip, bilgisayar kontrollü bir sistemdir. Risø laboratuvarı, 1982 yılından itibaren otomatik TL okuma sistemleri üzerine yaptığı çalışmalarla bu teknolojinin gelişimine önemli katkılar sunmuştur. DA-20 model sistem, söz konusu gelişmelerin bir sonucu olarak, kullanıcıya yüksek hassasiyetli ve çok yönlü ölçüm olanakları sağlamaktadır.

Cihaz, Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Termolüminesans Dozimetri ve Medikal Fizik Laboratuvarı'nda dozimetri uygulamaları için aktif olarak kullanılmaktadır. DA-20 sistemi, Analyst ve Sequence isimli iki özel yazılım aracılığıyla tam otomatik olarak çalıştırılabilmekte ve elde edilen veriler bu programlar yardımıyla detaylı biçimde analiz edilebilmektedir.

Sistem, aynı anda 48 numune ile çalışabilme kapasitesine sahiptir ve her bir numune için aşağıdaki işlevleri gerçekleştirebilmektedir:

- **Isıtma:** Numuneler, oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar, istenilen sıcaklığa kadar bireysel olarak ısıtılabilir.
- **OSL Uyarımı:** Cihaz, sürekli dalga (CW-OSL) ve lineer modülasyon (LM-OSL) modlarında çalışmakta olup, farklı dalga boylarında ışık kaynakları (kırmızı, mavi, IR) ile optiksel uyarım gerçekleştirebilmektedir.
- **Radyasyon Kaynağı:** Sistemde yer alan 90Sr/90Y beta kaynağı aracılığıyla her bir numuneye ayrı ayrı iyonlaştırıcı radyasyon uygulanabilmektedir.
- **Ön Isıtma (Pre-heat):** TL veya OSL ölçümleri öncesinde, numunelere istenilen süre ve sıcaklıkta ön ısıtma işlemleri uygulanabilmekte, ayrıca OSL ölçümleri belirli bir sıcaklıkta sabitlenerek gerçekleştirilebilmektedir.

Cihaz, temel olarak şu bileşenlerden oluşmaktadır: ısıtma ünitesi, fotokatlandırıcı dedektör, kontrolör modülü, IR ve mavi ışık kaynakları ile radyasyon kaynağı. Sistemin genel görünümü ve laboratuvarında kurulu hali, **Şekil 3.1**'de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Risø TL/OSL-DA-20 Model TL/OSL okuyucu sistemi. (Akkaya,2011)

Şimdi Bu cihazı oluşturan 5 ana ögeyi açıklayalım:

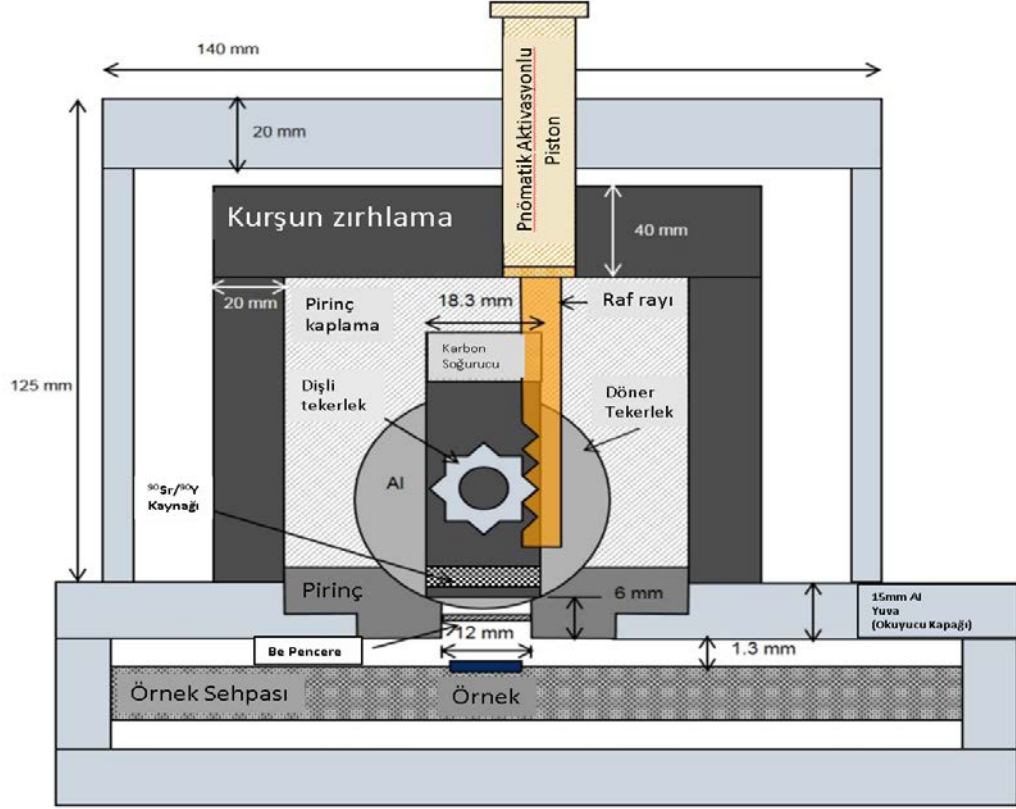
- Radyasyon kaynağı
- Isıtma sistemi
- Fotokatlandırıcı
- IR-mavi ışık
- Kontrolör

3.1.2.1. Radyasyon Kaynağı

Risø TL/OSL-DA-20 sisteminde kullanılan radyasyon kaynağı, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta yayıcı izotop çiftinden oluşmaktadır ve sistemin ölçüm hassasiyetini artırmak amacıyla özel olarak tasarlanmıştır. Bu kaynak, dış ortama yayılan radyasyonu güvenli bir şekilde sınırlamak için silindirik bir kurşun blok içerisine yerleştirilmiştir. Kaynak modülü, Şekil 3.3'te görüldüğü üzere, örneklerin yerleştirildiği döner numune tablasına komşu bir konumda sabitlenmiştir.

Sistemde kullanılan $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ kaynağı, yaklaşık 30 yıl gibi uzun bir yarı ömre sahip olup, maksimum 2.27 MeV enerjili β -parçacıkları yayabilmektedir. Kaynağın toplam aktivitesi 1.48 GBq (40 mCi) düzeyindedir. Bu radyasyon, sistemdeki her bir numune konumuna yönlendirilerek iyonlaştırıcı etki oluşturur. Kuvars esaslı numuneler için radyasyon kaynağının doğrudan etkilediği örnek pozisyonundaki doz soğurma oranı 6.689 Gy/dk olarak ölçülmüştür.

Söz konusu yapı sayesinde, farklı numunelere kontrollü ve tekrarlanabilir dozda iyonlaştırıcı radyasyon uygulanabilmekte; böylece hem termolüminesans hem de optiksel uyarılmış lüminesans özellikleri güvenilir biçimde değerlendirilebilmektedir.



Şekil 3.2. Radyasyon kaynağı $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (beta kaynağı)

3.1.2.2. Isıtma ile uyarım sistemi

Risø TL/OSL-DA-20 cihazında yer alan ısıtma ve uyarım sistemi, yüksek dirençli metal alaşımdan üretilmiş olup, hem numunenin ısıtılmasını hem de ölçüm pozisyonuna taşınmasını sağlar. Fotokatlandırıcı tüpün (PMT) altında konumlanan bu sistem, ısıtıcı ve kaldırıcı mekanizmaları entegre biçimde çalıştırır.

Örneklerin termal bozulmadan korunması amacıyla sistem, azot gazı ile sağlanan inert bir ortamda çalışmakta olup, oksidasyonu engeller ve kontrollü soğuma sağlar. Bu sayede TL ölçümleri, oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar lineer bir şekilde gerçekleştirilebilir. Sıcaklık kontrolünün sağlanamaması durumunda, TL sinyalinde önemli sapmalar meydana gelebilmektedir.

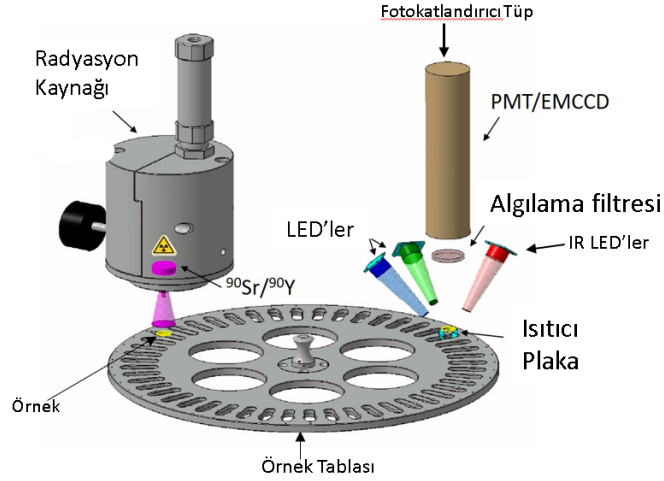
3.1.2.3. Fotokatlandırıcı Tüp (PMT)

Risø TL/OSL-DA-20 sistemi, temel olarak bir lüminesans uyarım kaynağı (termal veya optik), ışınlama modülü ve bir ışık algılama sisteminden oluşmaktadır (Şekil 3.4). Işık algılama biriminde yer alan fotokatlandırıcı tüp (PMT) ve optik filtreler aracılığıyla, numuneden yayılan lüminesans sinyalleri tespit edilir.

PMT içerisinde, ışığa duyarlı CsSb ve bialkali bileşiklerinden oluşan bir katot bulunur. Bu katot, numunenin ısıtılması sırasında yayılan TL sinyalini yüksek hassasiyetle algılar. Cihazda

kullanılan PMT'nin spektral algılama aralığı 200–400 nm arasında olup, bu özellik feldispat ve kuvars gibi minerallerin TL ve OSL analizleri için uygundur.

Katot ile numune arasındaki mesafe 55 mm, sistemin algılama katı açısı ise 0.4 steradyan olarak tasarlanmıştır. Bu geometri, sinyal algılama verimliliği açısından optimize edilmiştir.

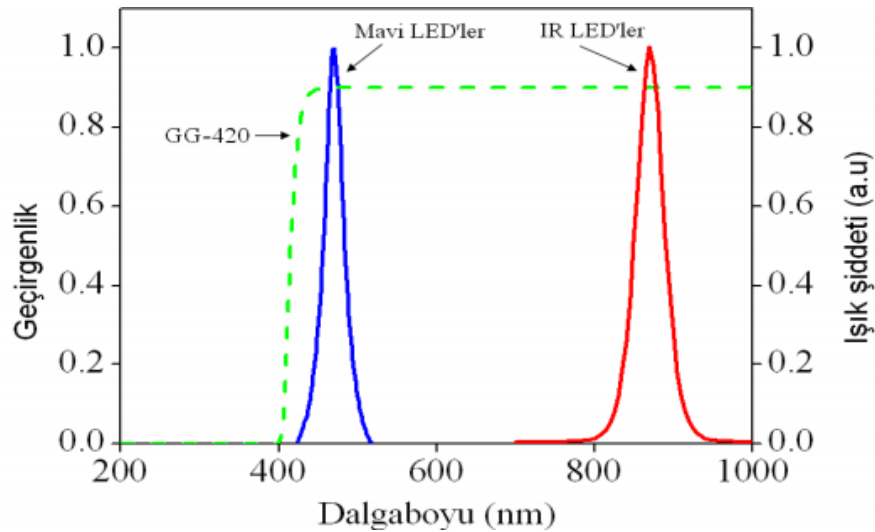


Şekil 3.3. Risø TL/OSL ölçüm cihazı ve fotokatlandırıcı tüp

3.1.2.4. IR ve Mavi Işık Kaynağı

Risø TL/OSL cihazında bulunan **IR (kızılötesi) ve mavi ışık kaynakları**, numunelerin optiksel uyarımı için kullanılır. Bu ışık kaynakları, LED teknolojisiyle kuvars ve diğer örneklerin luminesans uyarımını sağlar.

Şekil 3.5'te, mavi ve IR LED'lerin dalga boyu ile ışık şiddetinin ilişkisini gösteren spektrum grafiği sunulmaktadır. Bu grafik, cihazın farklı dalga boylarında numune uyarımı yapabilme kapasitesini ortaya koyar.



Şekil 3.4. IR ve mavi ışık kaynağının dalgaboyu-ışık şiddeti grafiği (Akkaya, 2011)

3.1.2.5. Kontrolör

Kontrolör birimi, cihazdan alınan verilerin bilgisayara aktarımını sağlar ve Windows tabanlı yazılım aracılığıyla kullanıcının komutlarını TL sistemine iletir. Tüm ölçüm sürecini sürekli olarak denetleyen bu birim, içinde 40 farklı komut dili çeviricisi barındırmaktadır. Şekil 3.5’da kontrolörün genel görünümü verilmiştir.



Şekil 3.5. Risø TL-OSL DA-20 cihazı ve Kontrol Ünitesi

3.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS)

Çalışmalar kapsamında, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarları’nda bulunan FEI Quanta 650 Field Emission SEM-EDS cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7). Cihaz, 100 V ile 30 kV arasında ayarlanabilen hızlandırma gerilimi ve 6x ile 1.000.000x arasında değişen büyütme oranı sunmaktadır. Çözünürlük değerleri ise hızlandırma gerilimine bağlı olarak aşağıdaki gibidir:

- 1 kV hızlandırma geriliminde: 2.3 nm
- 0.2 kV hızlandırma geriliminde: 3.5 nm
- 30 kV (VP modunda): 1.2 nm

FEI Quanta 650 SEM-EDS, seramik, metal, polimer, ince film, jeolojik ve biyolojik numunelerin topografik, morfolojik, şekilsel, boyutsal, bileşimsel ve kristallografik analizlerini yüksek hassasiyetle gerçekleştirebilmektedir. Cihazda bulunan ikincil elektron (SE), in-lens SE, geri yansıyan elektron (BSE) ve katodoluminesans (CL) dedektörleri, yüksek çözünürlüklü görüntüler sağlamaktadır.

Ayrıca, entegre EDS sistemi aracılığıyla belirlenen nokta, çizgi ve alanlarda X-ışını haritalaması yapılarak kalitatif ve kantitatif element analizleri yapılabilmektedir. Yalıtkan

numunelerin analizi için yüksek vakum sputter platin kaplama cihazı ve karbon kaplama ataçmanı, biyolojik örneklerin hazırlanması için ise kritik nokta kurutucusu mevcuttur. Bu donanımlar, deneysel veya fizyolojik/patolojik kökenli morfolojik değişikliklerin detaylı olarak incelenmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.6. SEM-EDS Ölçüm Sistemi (<https://cumerlab.cu.edu.tr/cu/cihazlar-listesi/sem>)

3.1.4. X-Işınları Toz Difraktometresi (XRD)

Kristal yapıların belirlenmesinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri X-ışını kırınımı (XRD) tekniğidir. X-ışınlarının dalga boyunun atomik düzeydeki örgü düzlemleri ile aynı mertebede olması ve numuneye zarar vermeden ölçüm yapılabilmesi, bu yöntemi diğer kırınım tekniklerine kıyasla daha avantajlı hâle getirmektedir. X-ışını kırınımı, özellikle kristalin yapıların parmak izi hassasiyetinde analiz edilmesine olanak tanır.

X-ışını kırınımı, X-ışınlarının kristal bir malzeme üzerine gönderilmesiyle, düzlemsel atomik tabakalardan saçılması prensibine dayanır. Bu saçılma, kristalin yapısına göre belirli açılarda girişim desenleri oluşturur ve bu desenler Bragg yasası kullanılarak analiz edilir. XRD tekniği ile elde edilen veriler; birim hücre parametrelerinin hesaplanmasında, faz analizi yapılmasında ve kristallik derecesinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Elektron ve nötron kırınımına kıyasla, X-ışınları daha yüksek penetrasyon derinliğine sahiptir ve daha geniş bir malzeme yelpazesinde kullanılabilir.

Bu çalışma kapsamında, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarları'nda yer alan PANalytical EMPYREAN XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.8). Bu cihaz, çok yönlü analiz

kabiliyetine sahip olup, toz, ince film, bulk malzeme ve kaplamalar gibi çeşitli numune türlerinde yüksek hassasiyetli X-ışını kırınım ölçümleri gerçekleştirebilmektedir.

EMPYREAN cihazı, farklı geometri yapılandırmaları arasında otomatik geçiş yapabilen çok amaçlı bir difraktometre sistemine sahiptir. Bakır (Cu) hedefli X-ışını tüpü ve entegre grafit monokromatör sayesinde, yüksek çözünürlükte ve düşük gürültülü sinyal elde edilmektedir. Cihaz, hem Bragg-Brentano (odak ışın) hem de paralel ışın geometrisinde çalışabilmektedir. Bu özellik, hem düzgün yüzeyli kristallerde hem de pürüzlü veya zayıf kristallenmiş numunelerde etkin ölçüm yapılmasına imkân tanır.

Ayrıca cihaz, düşük açılı kırınım (GIXD) ölçümleri ile ince film analizlerine olanak tanırken, gelişmiş faz analizleri ve doku (texture) ölçümleri için de optimize edilmiştir. Bu donanım sayesinde fosfor içeren numunelerin kristal yapılarının detaylı karakterizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. PANalytical EMPYREAN XRD X-ışını Kırınım Cihazı
(<https://cumerlab.cu.edu.tr/cu/cihazlar-listesi/xrd>)

3.1.5. Nabertherm Fırın

Katı hal sentezi yöntemiyle laboratuvar ortamında elde edilen numunelerin sinterleme işlemleri, Nabertherm marka yüksek sıcaklık fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10). Bu fırın, oda sıcaklığından 1300 °C'ye kadar kontrollü ısıtma imkânı sunmakta olup, seramik ve toz malzemelerin faz dönüşümleri ve yapısal bütünleşmeleri için uygun koşullar sağlamaktadır.



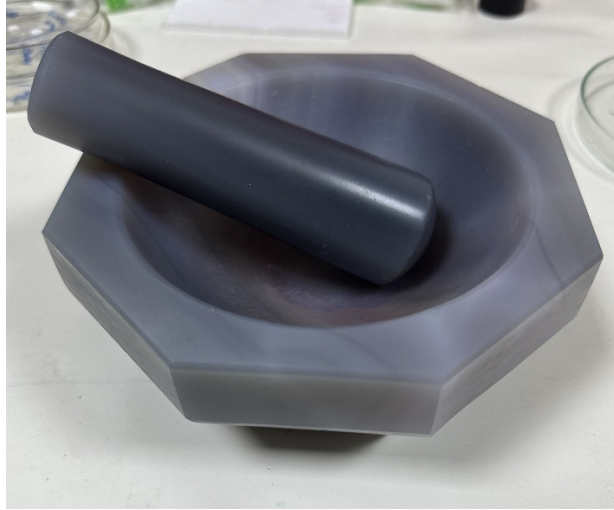
Şekil 3.8. Nabertham Marka Fırını

3.1.6. Agat Havan

Laboratuvar ortamında yürütülen çalışmalarda, kontaminasyon riskini ortadan kaldırmak ve örneklerin fiziksel-kimyasal bütünlüğünü korumak amacıyla öğütme işlemleri, kimyasal olarak inert ve fiziksel olarak oldukça sert yapıya sahip ekipmanlarla gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda, agat havan tercih edilerek dış kaynaklı safsızlıkların örneğe karışması önlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, katı hal sentezi yöntemiyle sentezlenen ve sinterleme işlemi sonrasında elde edilen K_2SO_4 (Potasyum Sülfat) bazlı fosfor malzemesi, kristal yapısının analizine uygun hale getirilmeden önce, istenilen 90–140 μm aralığındaki parçacık boyutuna getirilmiştir. Bu öğütme işlemi sırasında, Şekil 3.11’de gösterilen agat havan kullanılmıştır.

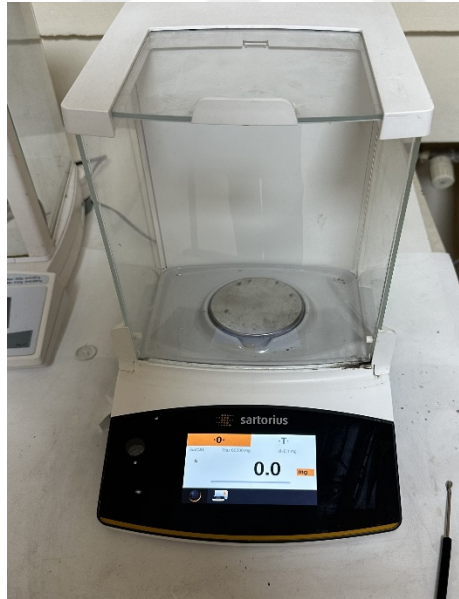
Agat havanın yüksek sertliği ve pürüzsüz yüzeyi sayesinde, malzeme homojen bir şekilde öğütülmüş; bu sayede termolüminesans (TL) ve yapısal karakterizasyon çalışmalarında güvenilir sonuçlar elde edilmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.9. Örnekleri öğütürken Kullanılan agat havan

3.1.7. Hassas Terazi

Laboratuvar ortamında sentezlenen malzeme, öncelikle agat havanda dikkatli bir şekilde ezilerek daha küçük kristal parçalara dönüştürülmüştür. Elde edilen bu ince örnekler, 0,1 mg hassasiyetle ölçüm yapabilen Sartorius marka bir analitik terazi ile tartılmıştır. Şekil 3.12’de, deneysel çalışmalarda kullanılan hassas terazinin görünümü verilmiştir.



Şekil 3.10. Sartorius marka bir hassas terazi

3.1.8. Su Arıtma Cihazı

Deneysel çalışmalarda hazırlanan tüm sulu çözeltilerde, yüksek saflıkta su temin edilebilmesi amacıyla Human Power I marka su arıtma cihazı kullanılmıştır. Aynı zamanda deney süresince kullanılan tüm araç ve gereçlerin yıkanması sırasında, dış ortamdan gelebilecek

kontaminasyonun önlenmesi amacıyla da bu cihazdan elde edilen saf sudan yararlanılmıştır. Şekil 3.11'te deneylerde kullanılan su arıtma cihazının genel görünümü sunulmuştur.



Şekil 3.11. Human Power I marka su arıtma cihazı

3.1.9. Desikatör

Laboratuvar ortamında SCS yöntemi ile sentezlenen örneklerin nemden etkilenmesini önlemek amacıyla, saklama işlemleri Sigma marka desikatör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin çevresel koşullardan korunarak stabilitesinin sağlanması açısından bu işlem büyük önem taşımaktadır. Şekil 3.15'te deneylerde kullanılan desikatörün görseli yer almaktadır.



Şekil 3.12. Desikatör

3.2. Metod

Bu çalışmada, Potasyum Sülfat (K_2SO_4) tabanlı fosfor malzemeleri Katı Hal Sentez Yöntemi (Solid-State Synthesis) ile laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Gerekli başlangıç kimyasalları olarak %99,99 saflıkta Sigma-Aldrich menşeli Potasyum Sülfat (K_2SO_4), Disprosyum Nitrattan ($Dy(NO_3)_3$) ve Sodyum Nitrattan ($NaNO_3$) yararlanılmıştır. Katkı maddeleri (Dy ve Na), K_2SO_4 ana yapısına dopant olarak belirli stokiyometrik oranlarda eklenmiştir. Hazırlanan karışım, agat havanda homojen bir şekilde ezilerek ince toz haline getirilmiş, ardından belirli sıcaklıklarda tavlansak aktif termolüminesans özellik kazandırılmıştır.

Elde edilen $K_2SO_4:Dy,Na$ (%5 Dy, %0.1 Na) fosforları, termolüminesans ölçümleri için Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Medikal Fizik Laboratuvarı'nda bulunan Risø TL/OSL Lüminesans Okuyucu (Model TL/OSL-DA-20) kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel ölçümler sırasında örneklere farklı ısıtma hızlarında termal işlem uygulanmış ve ışıyım sonrası TL sinyalleri kaydedilmiştir. TL eğrileri üzerinden malzemenin tuzak özellikleri ve dozimetrik performansı değerlendirilmiştir.

3.2.1. Katıhal Sentez Yöntemi

Bu çalışmada fosfor numuneleri, geleneksel katıhal sentezi yöntemi kullanılarak hazırlandı. Yöntem, yüksek saflıkta başlangıç reaktiflerinin uygun stokiyometrik oranlarda tartılması ve homojen karıştırılması esasına dayanmaktadır.

İlk aşamada K_2SO_4 (Potasyum sülfat) ve katkılayıcı elementlerin nitrat veya oksit bileşikleri %99,9 saflıkta temin edilmiştir. Belirlenen stokiyometrik oranlara göre tartılan tozlar, aglomerasyonu engellemek amacıyla etanol ortamında agat havan ve tokmak kullanılarak yaklaşık 1 saat süreyle öğütölmüş ve homojen hale getirilmiştir.

Elde edilen karışım, ön ısıtma işlem amacıyla 450 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Bu işlem, reaksiyona girmemiş bileşenlerin uzaklaştırılmasını ve yapının ön sentezlenmesini sağlamıştır.

Kalsinasyon sonrası tekrar öğütölen numuneler, faz oluşumunu tamamlamak ve kristal yapının gelişimini sağlamak amacıyla 950 °C sıcaklıkta 3.5 saat tavlansmıştır. Tavlama işlemleri kontrollü bir fırında, oda sıcaklığına yavaş soğutma koşulları altında gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan nihai toz örnekler, karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere kurutulmuş ve nemden korunarak hava geçirmeyen kaplarda saklanmıştır. Sentez sürecine ait bazı fotoğraflar Şekil 3.13'te sunulmuştur.



Şekil 3.13. K_2SO_4 ün katı-hal sentez sürecine ait bazı fotoğraflar.

3.2.2. $K_2SO_4:Dy,Na$ Malzemenin Deneysel Aşamaları

Bu çalışmada, Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Medikal Fizik ve Termolüminesans Laboratuvarı ortamında, katıhal sentez yöntemi kullanılarak hazırlanan $K_2SO_4:Dy,Na$ fosfor numuneleri üzerinde deneysel incelemeler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler, yüksek saflıktaki başlangıç reaktiflerinin stokiyometrik oranlarda tartılması, homojen karıştırılması ve belirli sıcaklık aralıklarında tavlama işlemleri uygulanması ile elde edilmiştir.

3.2.2.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD)

Katı-hal sentezi yöntemi ile laboratuvar ortamında üretilen ve $950^{\circ}C$ ' de 30 dakika sinterlenmiş ve 90-140 mikrometre arasındaki parçacık boyutuna sahip malzeme Çukurova Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan PANalytical EMPYREAN XRD, X-Işını Kırınım Cihazı ile XRD ölçümleri yapıldı.

3.2.2.2. Taralamalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Sinterlenmiş ve 90–140 μm parçacık boyutuna sahip $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının yüzey morfolojisini incelemek amacıyla Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler, Çukurova Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Quanta 650 Field Emission model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

SEM görüntüleri, sinterleme sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak tane boyutu ve yüzey yapısında belirgin değişimler olduğunu göstermiştir.

3.2.3. Termolüminesans (TL) Ölçümleri

Çalışmada gerçekleştirilen tüm termolüminesans (TL) ölçümleri, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Medikal Fizik ve Termolüminesans Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Deney öncesinde örnekler $950^{\circ}C$ 'de 30 dakika süreyle sinterlenmiş ve 90–140 μm aralığındaki parçacık boyutuna sahip olacak şekilde eilenmiştir. Daha sonra, örneklerin TL yanıtları, Risø marka TL/OSL Lüminesans Okuyucu (Model TL/OSL-DA-20) kullanılarak kaydedilmiştir.

3.2.3.1. Tavlama Deneyi

Tavlama deneyinde katı-hal sentezi yöntemi ile laboratuvar ortamında üretilen ve sinterlenmiş 90 ile 140 mikrometre parçacık boyutuna sahip örneklerden her birisi 10 mg olmak üzere 3 kenarlı diske yerleştirilmiştir. 3'lü grup halinde aşağıda verilen sıcaklıklarda tavllanmışlardır ve tavlama için her seferinde taze örnekler yine 3'lü gruplar halinde kullanılmıştır: 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıklarda, 30 dakika. Tavlama işlemi için Nabertherm marka fırın kullanılmıştır ve fırından çıkarılan örnekler alüminyum metal blok üzerinde 1 saat bekletilerek soğutulmuştur. Sonra 1 Gy doz verilip 3 °C/s lik ısıtma hızı ile 550 °C' ye kadar TL okuması yapılmıştır. TL ısıtma eğrileri çizilmiştir.

3.2.3.2. Ön ısıtma Deneyi

Katı-hal sentezi yöntemiyle üretilen örneklerinde düşük enerjili tuzakların giderilmesi ve TL eğrisinin daha kararlı hale getirilmesi amacıyla ön ısıtma işlemi uygulanmıştır. Yaklaşık 10 mg ağırlığındaki sinterlenmiş ve 1 Gy dozla ısıtılmış örnekler, ön ısıtma (pre-heat) koşulunun sıcaklık parametresini belirlemek için TL ısıtma eğrileri önceden belirlenen 50'den 200 °C'ye kadar 10 °C'lik artışlar ve 200 °C'den 400 °C'ye kadar 25 °C'lik artışlarla farklı deney döngülerinde 10 s kadar ısıtılmıştır. Ön ısıtma sonrası örnekler oda sıcaklığına soğutulmuş ve ardından 5 °C/s hızla oda sıcaklığından 450 °C aralığında TL ölçümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TL ısıtma eğrileri ön ısıtma sıcaklığına bağlı olarak elde edilmiş ve toplam TL sinyalleri kaydedilmiştir. Bu işlem, kararsız tuzaklarda biriken yüklerin boşalmasını sağlayarak ana pik bölgesindeki sinyalin daha net elde edilmesine yardımcı olmuştur.

3.2.3.3. Tekrar Kullanılabilirliğin Test Edilmesi Deneyi

Tekrar kullanılabilirliğin test edilmesi birden fazla ısınlama ve okuma döngüsünde verdiği TL yanıtının kararlılığı incelenmiştir. Yaklaşık 10 mg ağırlığındaki sinterlenmiş 5 örnek 1 Gy doz ile ısıtılmış ve 5 °C/s ısıtma hızıyla 25–500 °C aralığında ölçülmüştür. Ölçüm tamamlandıktan sonra örnek oda sıcaklığına getirilmiş ve aynı işlem beş kez tekrarlanmıştır. Her döngüde elde edilen TL eğrilerinin pik yüksekliği ve şekli karşılaştırılarak malzemenin tekrar kullanılabilirlik özelliği değerlendirilmiştir.

3.2.3.4. Doz Yanıtları Deneyi

Doz yanıtları deneyinde, katı-hal sentez yöntemi ile laboratuvar ortamında ürettiğimiz sinterlenmiş ve 90 ile 140 μm parçacık boyutuna sahip örnekler, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Medikal Fizik ve Termoluminesans Dozimetre Laboratuvarında bulunan Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi içerisine yerleştirilmiş $^{90}Sr/^{90}Y$ β kaynağı ile 3°C/s lik preheat ısıtma hızı ile 22cGy ile 200 Gy arasında ısıtıldı. TL ısıtma eğri grafikleri çizildi. TL ısıtma tepeleri kullanılarak doz cevap eğrileri oluşturuldu.

3.2.3.5. Sönüm (Fading) Deneyi

Sönüm (fading) deneyleri için 950 °C’de 30 dakika sinterlenmiş ve 90-140 mikrometre arasında parçacık boyutuna sahip örneklerden her birisi 10 mg olmak üzere 3 ‘erli gruplardan 10 grup hazırlanmıştır. Bu örneklerle 1,1 Gy doz verilip laboratuvar ortamında karanlık odada saklanmıştır. Önceden belirlenen sürelerde, hemen okuma 30dk,1,3,6,12 ve 24 saat, 2,7,16, 21,28,42 ve 60 gün bitiminde örneklerin 3°C/s’ lik ısıtma hızı ile 450 °C’ye kadar TL okuması yapılmıştır. TL ışıma eğrileri grafikleri çizilmiştir.



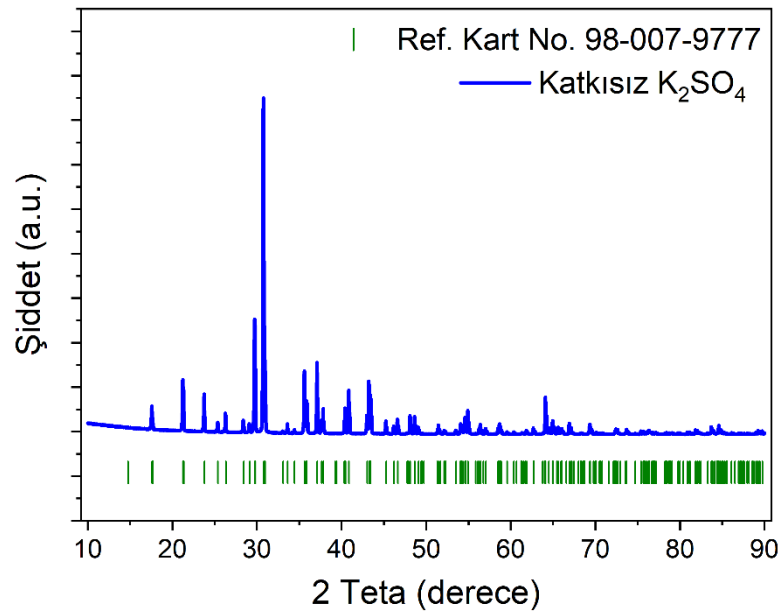


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

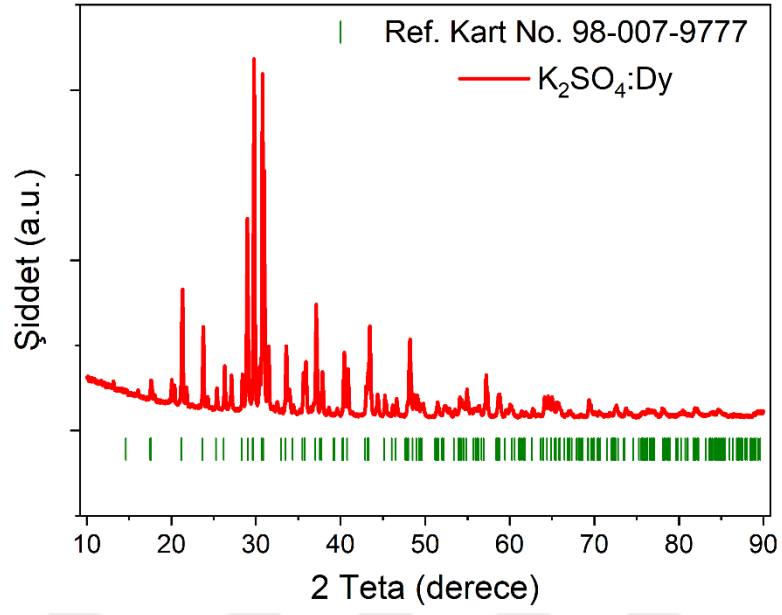
4.1. Yapısal Analiz Sonuçları

4.1.1. X-Işını Toz Kırınım (XRD) Analizleri ile ilgili Bulgular

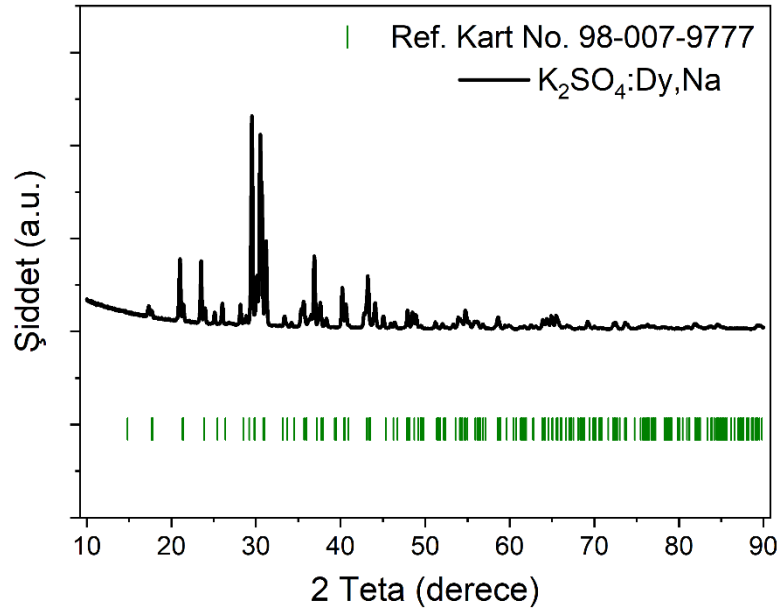
Laboratuvar ortamında katı-hal sentez yöntemi ile üretilen ve sinterlenmiş katkısız, Dy-katkılı ve Dy,Na katkılı K_2SO_4 malzemelerinin XRD kırınım desenleri $0,0130^\circ$ (2θ) adım büyüklükleri ve 10 ile 90° (2θ) arasında $0,9$ saniyelik adımlar kullanılarak Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarları'nda yer alan PANalytical EMPYREAN XRD cihazı ile XRD ölçümü gerçekleştirilmiştir. Katkısız ve katkılı numunelere ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.1, 4.2, ve 4.3'te sırasıyla sunulmuştur.



Şekil 4.1. Katkısız K_2SO_4 numunesine ait XRD kırınım desenleri ve referans kart pikleri ile eşleştirilmesi.

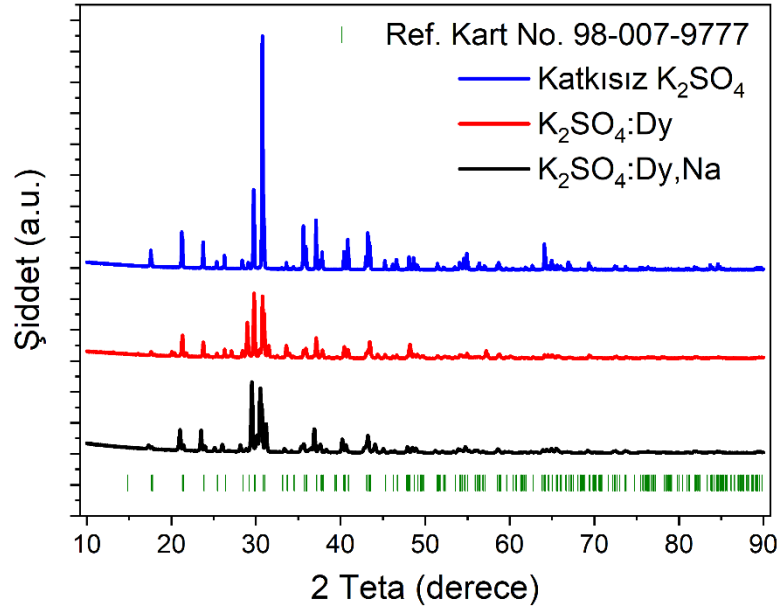


Şekil 4.2. $K_2SO_4:Dy_{0.1\%}$ numunesine ait XRD kırınım desenleri ve referans kart pikleri ile eşleştirilmesi.



Şekil 4.3. $K_2SO_4:Dy_{0.1\%},Na_{10\%}$ numunesine ait XRD kırınım desenleri ve referans kart pikleri ile eşleştirilmesi.

Şekil 4.4, katkısız ve katkılı numunelere ait XRD kırınım desenleri karşılaştırmalı bir şekilde göstermektedir.



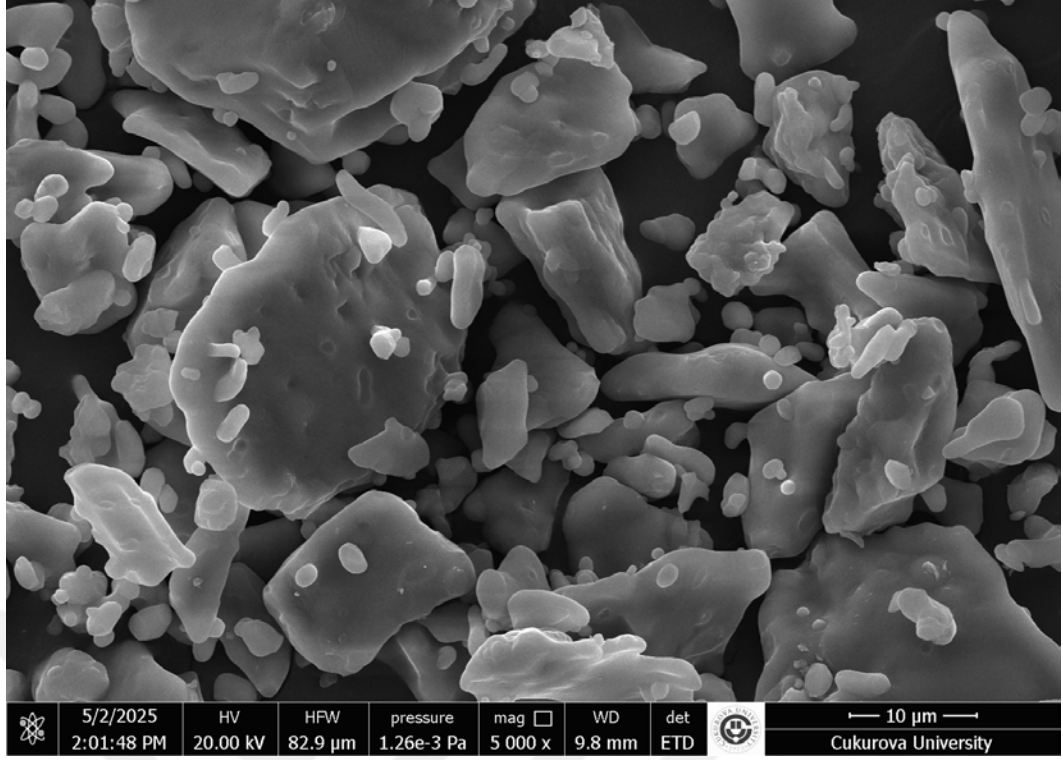
Şekil 4.4. Katkısız, Dy-katkılı ve Dy-Na-katkılı K_2SO_4 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD kırınım desenleri ve Referans kart 98-007-9777'ye ait kırınım pikleri.

Şekilden de görüldüğü üzere, tüm numunelerin XRD kırınım desenleri ortorombic saf K_2SO_4 yapısı ile iyi bir şekilde eşleşmiştir. Hücre parametreleri $a=7,4780$, $b=5,7700$ ve $c=10,0710\text{\AA}$ a sahip olan referans kırınım deseni ile deneysel ortamda üretilen malzemelerin kırınım deseni karşılaştırılmıştır. XRD analizi, hem katkısız numunelerin (Mavi) hem de Dy ve Na katkılı numunelerin (Kırmızı ve Siyah) tamamen saf K_2SO_4 kristal yapısında olduğunu ve başarılı sentezlendiğini göstermektedir.

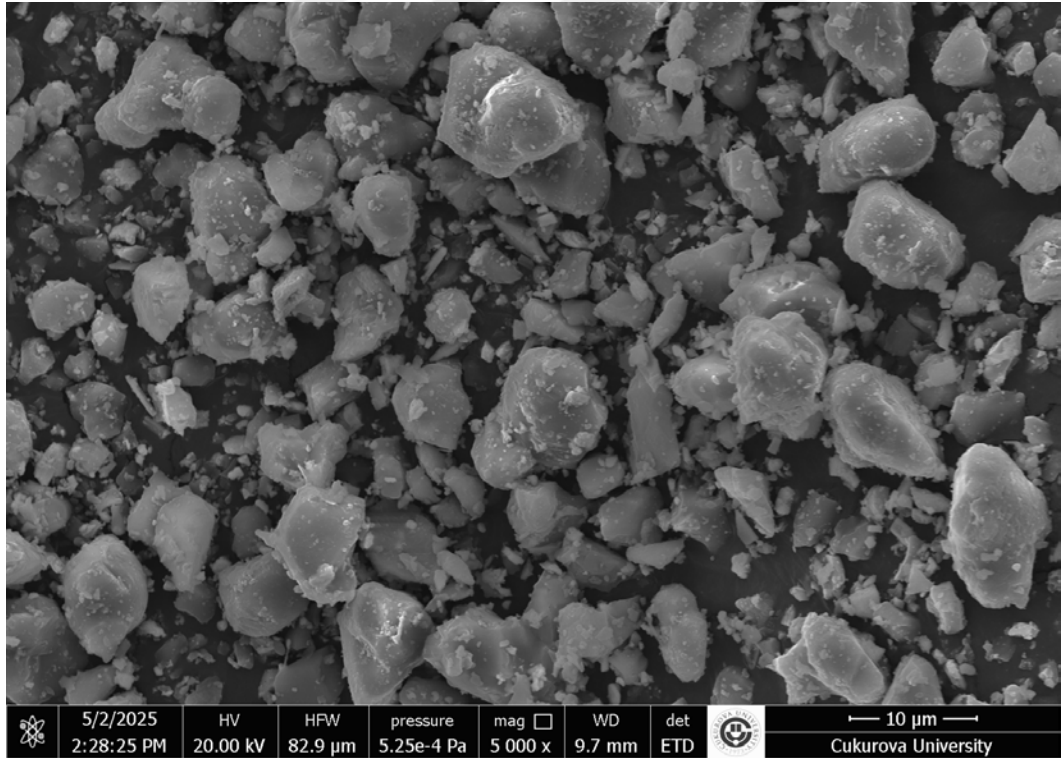
Grafikte safsızlık veya istenmeyen pikler yoktur. Bu, Na ve Dy'nin ana yapıya başarıyla dâhil edildiğini ve ayrı bir faz oluşturmadığını göstermektedir. Katkılama işlemi ile piklerin yerleri değişmemiş ancak birbirlerine göre şiddetleri değişimler gözlenmiştir. Bu, katkı iyonlarının kristal yapıya başarıyla girdiğini göstermektedir²³.

4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

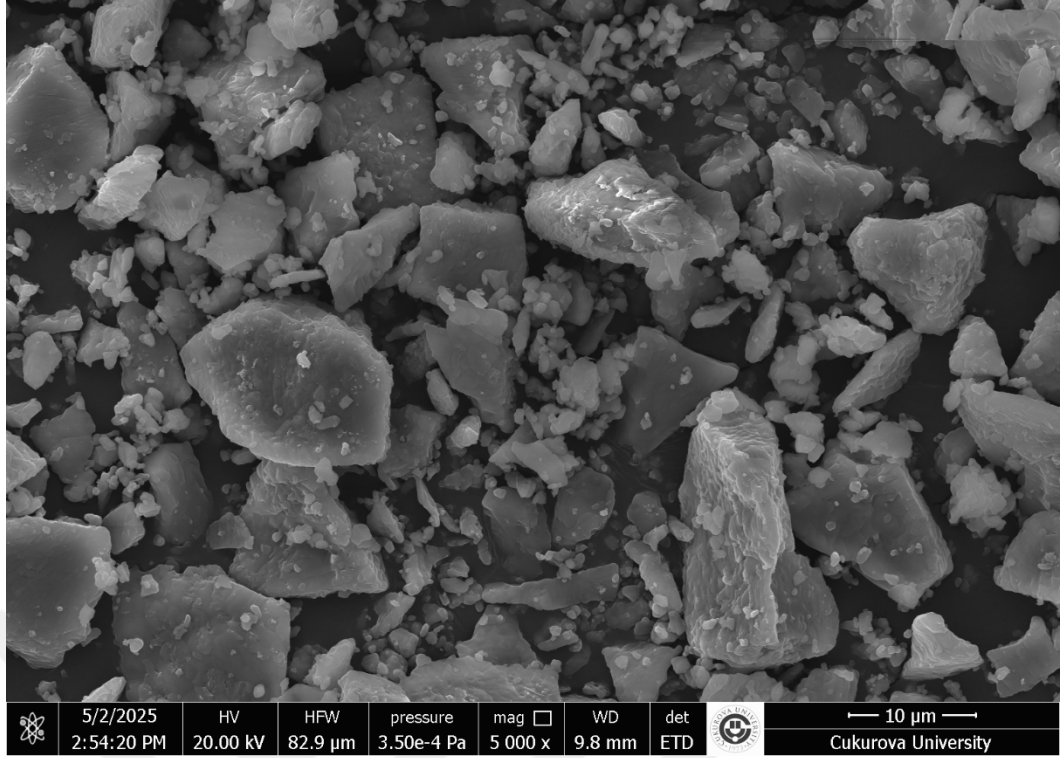
Laboratuvar ortamında Katı-hal Sentez Yöntemi ile üretilen ve sinterlenmiş katkısız, Dy-katkılı ve Dy-Na-katkılı K_2SO_4 numunelerinin morfolojik (kristal yapıyı oluşturan taneciklerin boyutları ve yapıları) incelemeleri, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan FEI Quanta 650 Field Emission SEM-EDS cihazında SEM görüntüleri elde edilerek gerçekleştirilmiştir. Katkısız, Dy-katkılı ve Dy-Na-katkılı K_2SO_4 numunelere ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.5, 4.6, ve 4.7'de sunulmuştur.



Şekil 4.5. Katkısız K_2SO_4 fosforlarına ait 5000x büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 4.6. Dy katkılı K_2SO_4 fosforlarına ait 5000x büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 4.7. Dy ve Na katkılı K_2SO_4 fosforlarına ait 5000x büyütmede SEM görüntüsü

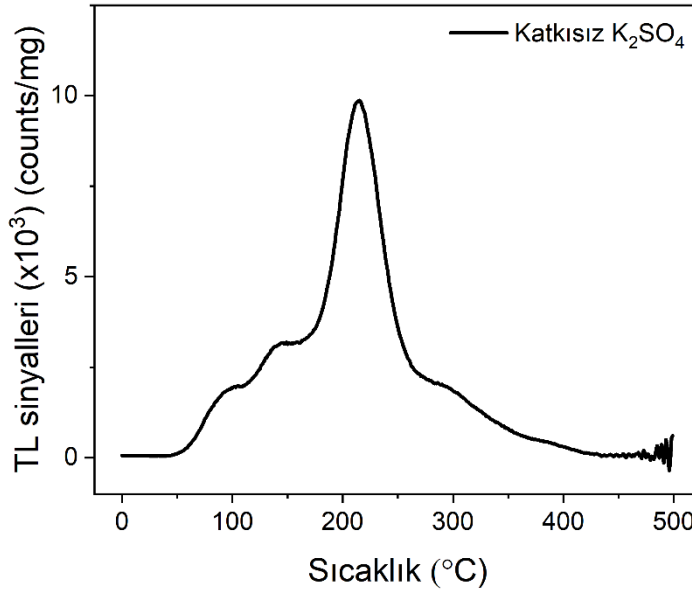
Şekil 4.5’de K_2SO_4 partiküllerinin düzensiz (amorf) ve çok yüzeyli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Belirgin kristal yüzeyleri (fasetler) olan bazı daha büyük taneler mevcuttur. Bu morfoloji, materyalin genellikle katı hal reaksiyonu gibi bir sentez yöntemiyle üretildiğini ve düzensiz, mikron altı/mikron boyutlu tanelerden oluşan bir toz yapısında olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6’da ve 4.7’de katkısız numunelerin lüminesans özelliklerini arttırmak amacıyla yapıya katkılanmış. Dy ve Dy-Na iyonlarının morfolojik etkisi sergilenmiştir. Görüldüğü üzere katkılama işlemi ile parçacık boyutunda hafif bir düşüş meydana gelmiş ve homojenite artmıştır. Ana partiküller mikrometre boyutunda olsa da, aralarında bol miktarda daha ince, muhtemelen nano boyutta olan küçük partiküller mevcuttur. Na katkısının Dy’ye ek olarak gözle görülür büyük bir morfolojik değişikliğe yol açmadığı anlaşılmaktadır. Na katkısı genellikle yük dengelemesi (charge compensation) ve materyalin lüminesans özelliklerini (parlaklık, bozunma süresi vb.) optimize etmek için kullanılmış olup, bu kimyasal etki doğrudan SEM morfolojisinde büyük bir fark yaratmamıştır.

4.2. Termoluminesans Ölçümler

4.2.1. Termoluminesans Işıma Eğrileri

4.2.1.1. Katkısız K₂SO₄'ün TL Işıma Eğrisi

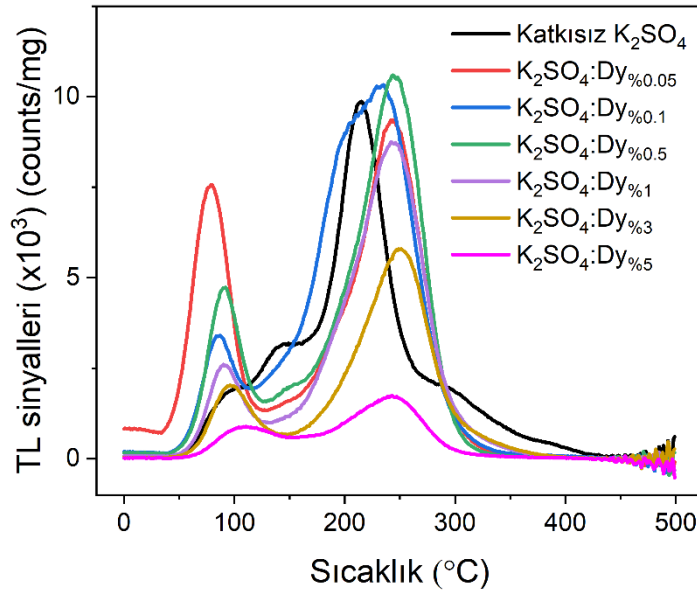
Şekil 4.8, katkısız K₂SO₄ malzemesinin 1 Gy'lik beta dozu uyarımı sonrasında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılmasıyla elde edilen TL ışıma eğrisini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere katkısız K₂SO₄ malzemesi geniş bir sıcaklığa yayılmış TL tuzak grupları sergilemiş, sırasıyla 90, 150, 220, 300 ve 390 °C civarında bütünleşik pikler gözlenmiştir. 220 °C civarına yerleşmiş TL pikinin hassasiyeti diğer TL piklerine göre çok daha yüksek gözlenmesine rağmen, genel TL hassasiyetinin dozimetrik ölçümler için yetersiz olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.8. Katkısız K₂SO₄ fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ışıma eğrileri

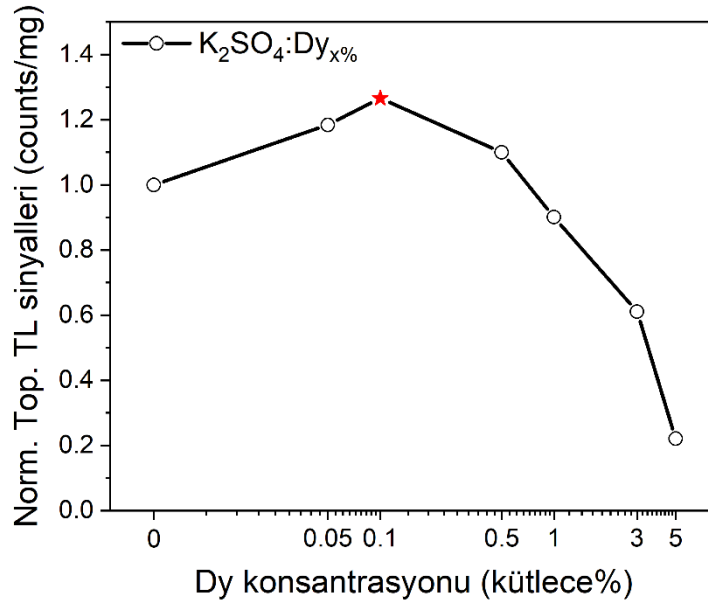
4.2.1.2. Disprosyum (Dy) Katkılama Çalışması

Katkısız K₂SO₄ fosforlarının TL hassasiyetinin geliştirilmesi amacıyla bu çalışmada görünür bölge emisyonu ile ünlü Dy elementi farklı konsantrasyonlarda yapıya ilave edilmiştir. Dy katkı konsantrasyonları katı-hal sentez yöntemi ile kütlece % 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3 ve 5 oranlarında seçilerek katkılanmışlardır. Katkılama işlemi sonucunda elde edilen Dy-katkılı numuneler 1 Gy'lik beta dozuna maruz bırakılmış ve TL sinyalleri elde edilerek Şekil 4.9'da sunulmuştur.



Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlarda Dy-katkılı K_2SO_4 fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ısıma eğrileri.

Şekilden de görüldüğü gibi, Dy katkısı ile katkısız numunenin TL sinyallerinin şiddetinde önemli bir artış gözlenmemesine rağmen bazı sıcaklık bölgelerinde hassasiyetin arttığı ve TL tepe sıcaklıklarının yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı gözlenmiştir. Katkısız host malzeme düşünüldüğünde yapıdaki elementlerin iyonik yarıçapları Dy elementine göre daha düşük oluşu, Dy'nin yapıya girerek daha fazla enerji seviyesiyle lüminesansı etkilediği söylenebilir. Ancak burada Dy elementinin +3 değerlik oluşu yapıda bir yük dengesizliği meydana getirdiğinden, TL sinyallerinde önemli iyileşmelere rastlanmamıştır. Bu sebeple yapıya yük dengesizliğini giderecek daha düşük değerlikli elementlerin katkılanmasına ihtiyaç olduğu sonucuna varılabilir.

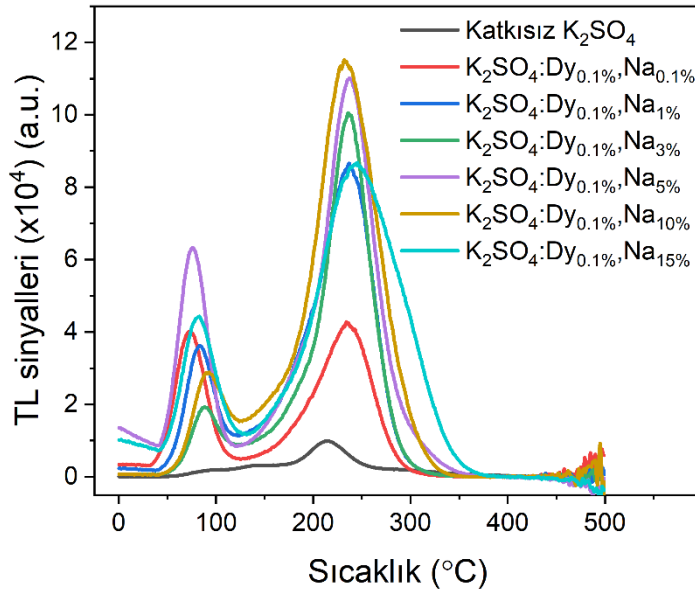


Şekil 4.10. Farklı konsantrasyonlarda Dy-katkılı K_2SO_4 fosforların toplam TL sinyallerinin değişimi.

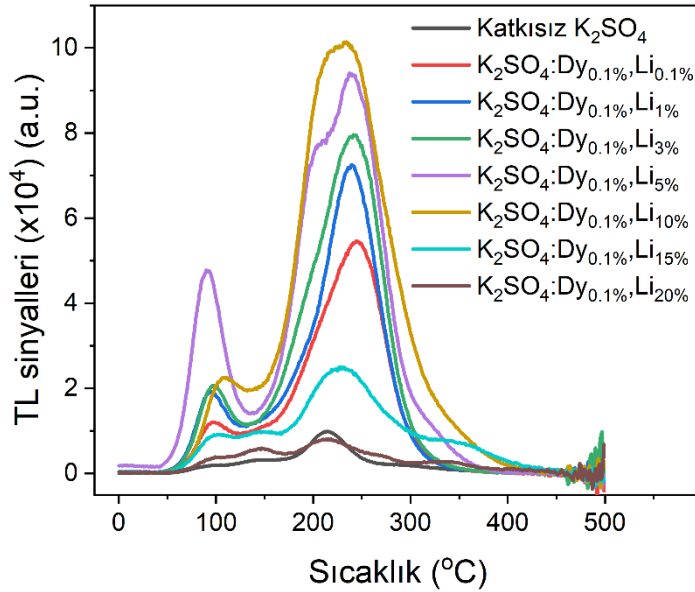
Diğer yandan farklı konsantrasyonlarda elde edilen TL sinyallerindeki değişimi daha yakından gözlemek için toplam TL sinyalleri elde edilerek kütlece katkı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak grafiklendirilmiş ve Şekil 4.10'da sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere Dy katkı oranı arttıkça toplam TL yoğunluğunda artış gözlenmiş ve belirli bir dereceden sonra düşüş le sonuçlanmıştır. Kütlece % 0.1 Dy katılanan numunenelere ait toplam TL sinyalleri maksimumu vermiştir. Yapıda artan Dy oranıyla TL sinyallerindeki düşüş, yapıda artan Dy enerji seviyeleri arasında yük taşıyıcıların yani elektronların ışımasız geçiş olasılığının artması (concentration quenching) ile açıklanmaktadır. Bu sebeple çalışmada, Dy elementinin %0.1 kütlece katkı oranı optimum katkı oranı olarak seçilmiştir.

4.2.1.3. Yük Dengeleyici (Na ve Li) Katkılama Çalışması

Dy katkısı ile TL sinyallerinde belirli bir düzeyde artış gözlense de, yapıdaki yük dengesizliğine bağlı olarak lüminesansta gözlenen iyileşmeler sınırlı kalmıştır. Bu sebeple literatürde yük dengeleyici olarak iyi bilinen elementler olan alkali metaller, Na ve Li elementleri yapıya farklı konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Şekil 4.11 ve 4.12'de farklı konsantrasyonlarda Na-katkılı ve Li- katkılı $K_2SO_4:Dy_{0.1\%}$ fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ışıma eğrileri sunulmuştur.

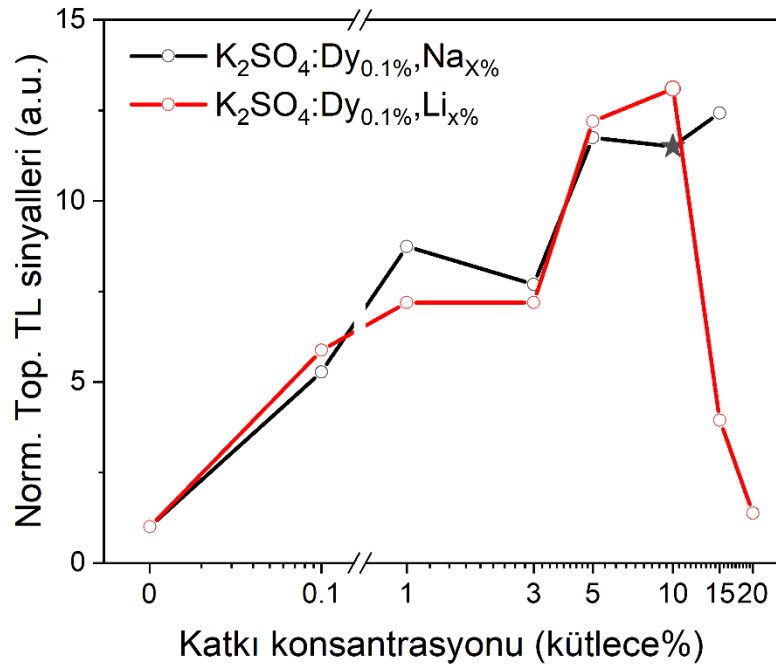


Şekil 4.11. Farklı konsantrasyonlarda Na-katkılı $K_2SO_4:Dy_{0.1\%}$ fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ışıma eğrileri.



Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda Li-katkılı $K_2SO_4:Dy_{0.1\%}$ fosforlarının 1 Gy'lik beta dozu sonrası elde edilen TL ışıma eğrileri.

Şekilden de görüldüğü gibi her iki elementin de yapıya dahil edilmesiyle lüminesans sinyallerinde kayda değer iyileşmeler gözlenmiştir. TL sinyallerinde gözlenen bu iyileşmeyi daha yakından görebilmek adına farklı konsantrasyonlarda üretilen numunelere ait TL sinyallerinin toplam alanları alınarak normalize edilmiş ve Şekil 4.13'te sunulmuştur.

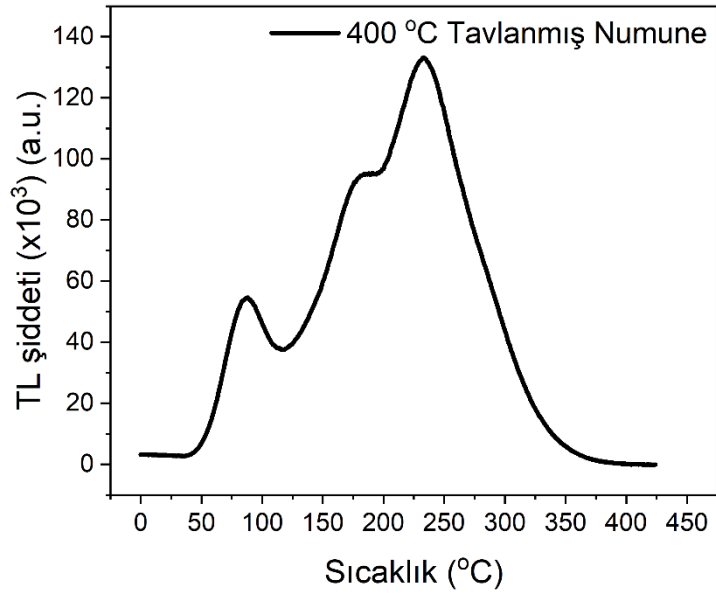


Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda Na ve Li-katkılı $K_2SO_4:Dy_{0.1\%}$ fosforlarının toplam TL sinyallerinin değişimi.

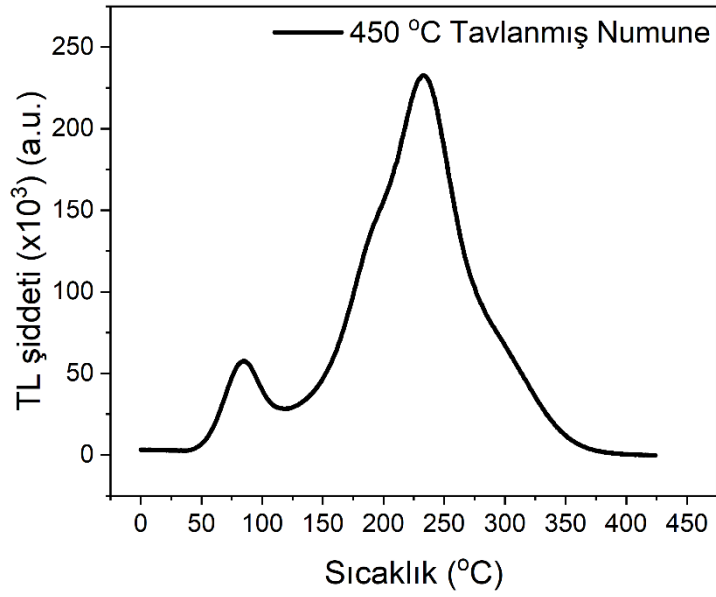
Şekilden de görüldüğü gibi, Na elementinin yapıya %10'luk oranda kütlece ilave edilmesiyle maksimum TL yoğunluğu elde edilmiştir. Bu sebeple nihai üründe, Dy katkısı için kütlece %0.1, Na katkısı için Na %10 olarak seçilmiştir. Çalışmanın devam eden bölümlerinde $K_2SO_4:Dy,Na$ notasyonu ile gösterilen numune nihai ürünü temsil etmektedir.

4.2.2. Tavlama Parametrelerinin Belirlenmesi

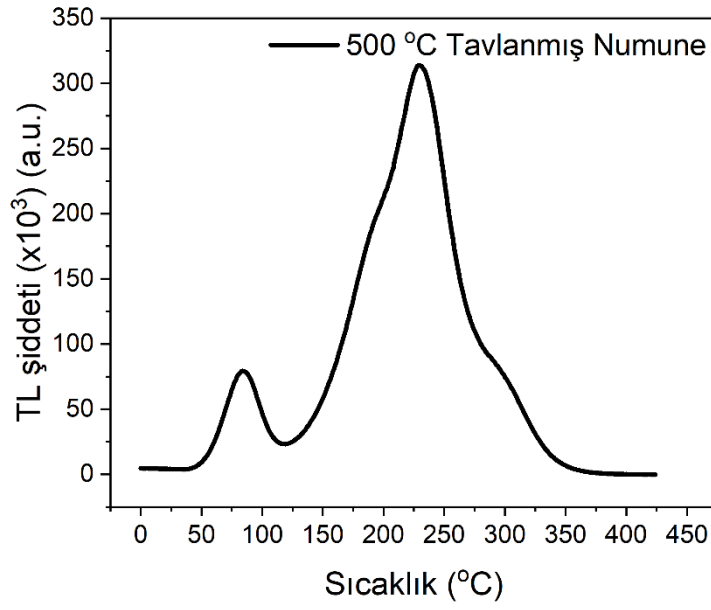
Önceki işlemlerden kaynaklanan artık dozun ortadan kaldırılması ve malzeme içerisindeki tuzak gruplarının kararlı hale getirilmesi amacıyla uygun tavlama sıcaklığının belirlenmesi için tavlama deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu deneyde, “Katı-hal Sentez” yöntemiyle laboratuvar ortamında üretilen nihai ürün $K_2SO_4:Dy,Na$ fosfor örnekleri kullanılmıştır. Üretim sonrası TL ölçümleri öncesinde tuzakları sıfırlamak için numuneler belirli sıcaklıklarda “400 °C, 450 °C, 500 °C ve 550 °C’de” 30’ar dakika süreyle tavllanmışlardır. Tavlama işlemi sonrasında tüm örnekler 1 Gy’lik doza maruz bırakılmış ve 3 °C/s ısıtma hızı ile 425 °C’ye kadar TL okuması yapılarak ısıma eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen ısıma eğrileri tavlama sıcaklığına bağlı olarak sırasıyla Şekil 4.14, 4.15, 4.16, ve 4.17’de sunulmuştur.



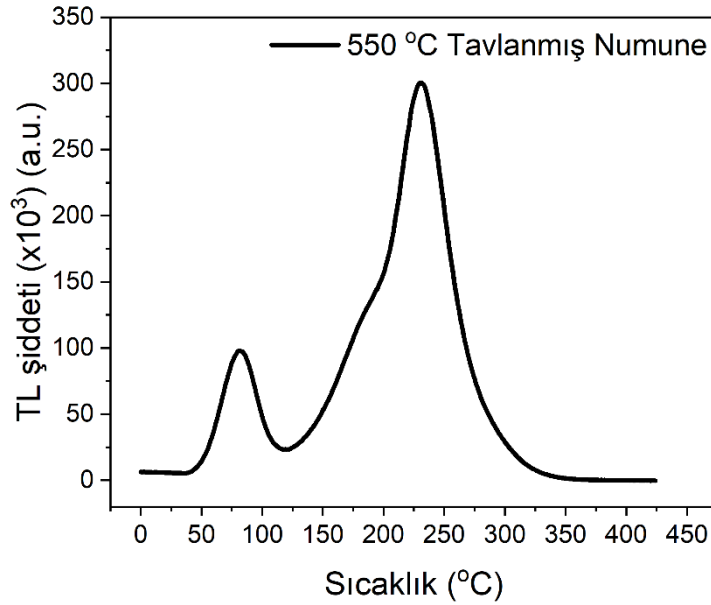
Şekil 4.14. 400 $^{\circ}\text{C}$ de 30 dk tavlanmış $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Dy,Na}$ fosforlarına TL ışıma eğrisi



Şekil 4.15. 450 $^{\circ}\text{C}$ de 30 dk tavlanmış $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Dy,Na}$ fosforlarına TL ışıma eğrisi

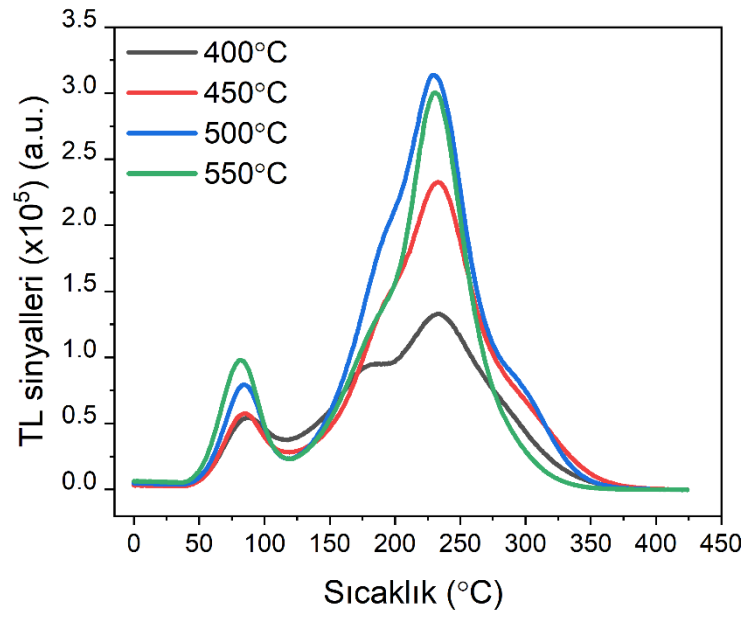


Şekil 4.16. 500 °C de 30 dk tavlanmış $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarına TL ışıma eğrisi



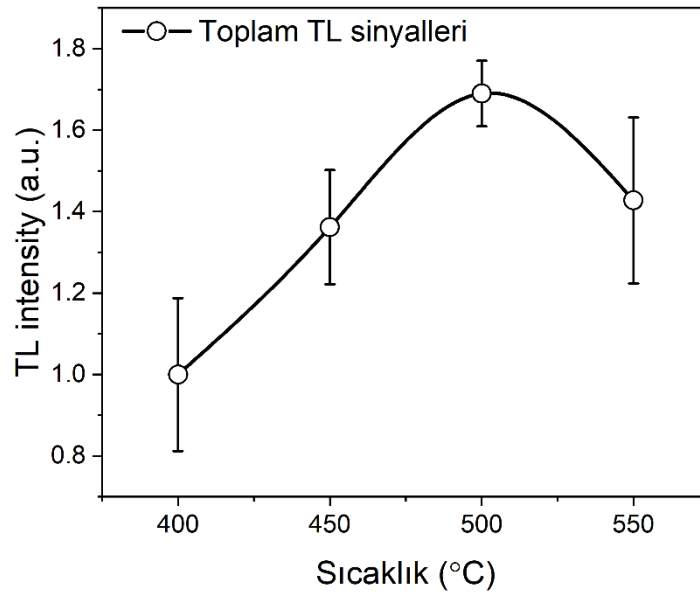
Şekil 4.17. 550 °C de 30 dk tavlanmış $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarına TL ışıma eğrisi

Ek olarak, $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen TL ışıma eğrilerinin karşılaştırılmalı illüstrasyonu da Şekil 4.18’de sunulmuştur. Grafikten görüldüğü üzere, düşük sıcaklık bölgelerinde (yaklaşık 50–150 °C aralığında) TL sinyali düşük seviyelerde seyretmektedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça TL sinyalinde öncelikle bir artış daha sonra da belirgin bir azalma gözlenmiştir. Özellikle 500 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda sinyal şiddeti hızlı bir şekilde düşmekte ve 550 °C’den sonra önemli ölçüde azalmaktadır.



Şekil 4.18. $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen TL ışıma eğrilerinin karşılaştırılması.

Diğer yandan, $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen TL ışıma eğrilerinin toplam sinyalleri hesaplanarak Şekil 4.19’da tavlama sıcaklığına bağlı olarak sunulmuştur.

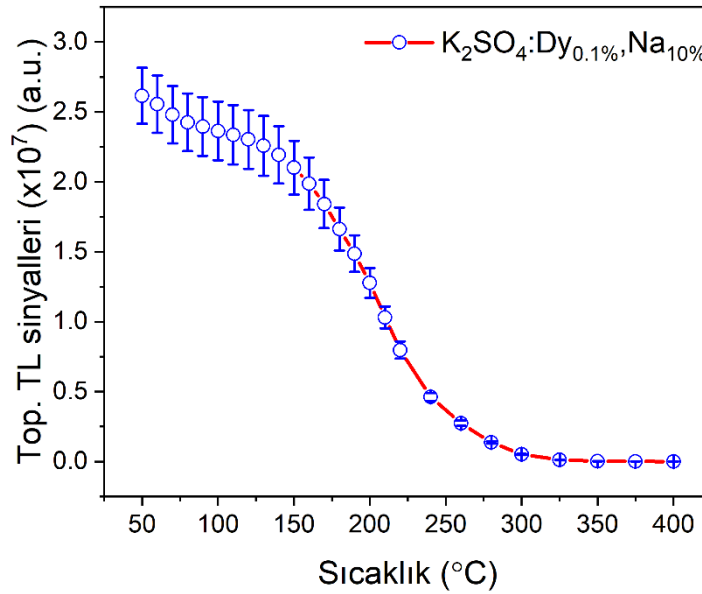


Şekil 4.19. $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen toplam TL sinyallerinin değişimi

Elde edilen sonuçlar, 500 °C civarında yapılan tavlamanın hem birikmiş artık dozun tamamen silinmesi hem de malzemenin sonraki ışınlamalara kararlı tepki verebilmesi açısından uygun bir sıcaklık aralığı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, 500 °C’de 30 dakika süren tavlama işlemi, $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforları için optimum tavlama koşulu olarak belirlenmiştir.

4.2.3. Ön Isıtma Deneyi

Katı-hal sentezi yöntemiyle üretilen örneklerinde düşük enerjili tuzaklardan gelen kararsız sinyallerin giderilmesi ve TL eğrisinin daha kararlı hale getirilmesi amacıyla ön ısıtma işlemi uygulanmıştır. Yaklaşık 10 mg ağırlığındaki sinterlenmiş ve 1 Gy dozla ışınlanmış örnekler, ön ısıtma (pre-heat) koşulunun sıcaklık parametresini belirlemek için TL ölçümleri öncesinde 50’den 200 °C’ye kadar 10 °C’lik artışlar ve 200 °C’den 400 °C’ye kadar 25 °C’lik artışlarla farklı deney döngülerinde 10 s kadar ısıtılmıştır. Ön ısıtma prosesi sonrası örnekler oda sıcaklığına soğutulmuş ve ardından 5 °C/s hızla oda sıcaklığından – 450 °C aralığında TL ölçümü gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TL ısıtma eğrileri ön ısıtma sıcaklığına bağlı olarak elde edilmiş ve toplam TL sinyallerinin değişimi Şekil 4.20’de sunulmuştur.



Şekil 4.20. $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforlarının farklı ön ısıtma sıcaklıklarında elde edilen toplam TL sinyallerinin değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi 90 °C civarına yerleşmiş sığ tuzak grubunun boşalmasıyla TL sinyallerinde hafif bir düşüş gözlenmiştir. Toplam TL sinyallerindeki keskin düşüşün başladığı sıcaklık 150 °C olup, bu sıcaklık sonrasında ana dozimetrik tuzak grupların boşalmaya başlamasıyla toplam TL sinyallerinde önemli bir kayıp meydana gelmiştir. Dozimetrik bilginin kararlı bir şekilde ölçülebilmesini sağlayacak ana pik bölgesindeki sinyallerin daha kararlı elde

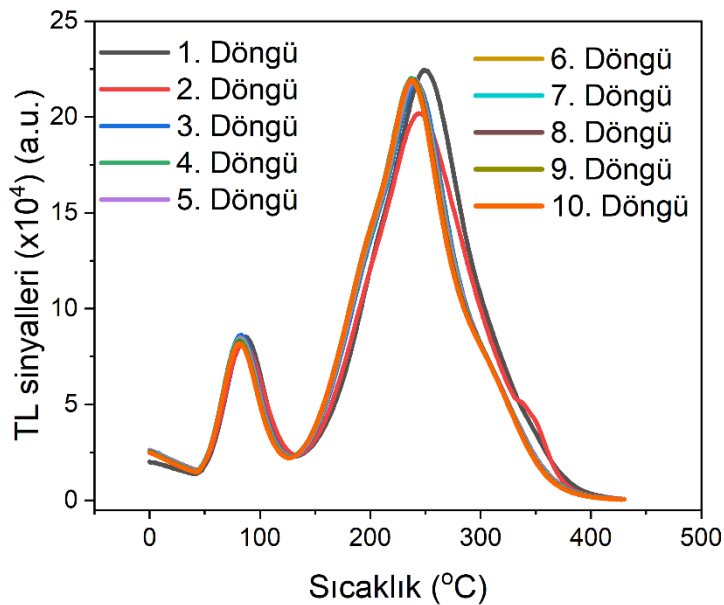
edilmesi ve kararsız tuzaklarda biriken yüklerin boşalması için en uygun sıcaklık 150 °C olarak karar kılınmıştır.

4.3. Dozimetrik Ölçümler

Bu tez çalışmasında nihai ürün olarak umut vaad eden $K_2SO_4:Dy_{0.1\%},Na_{10\%}$ fosforlarının derinlemesine dozimetrik karakteristikleri ürünün olası uygulama alanını belirleyebilmek amacıyla derinlemesine incelenmiştir. Sırasıyla “Yeniden Kullanılabilirlik”, “Doz-Cevap” ve “Karanlıkta Sönüm” deneyleri gerçekleştirilerek bu bölümde sunulmuştur.

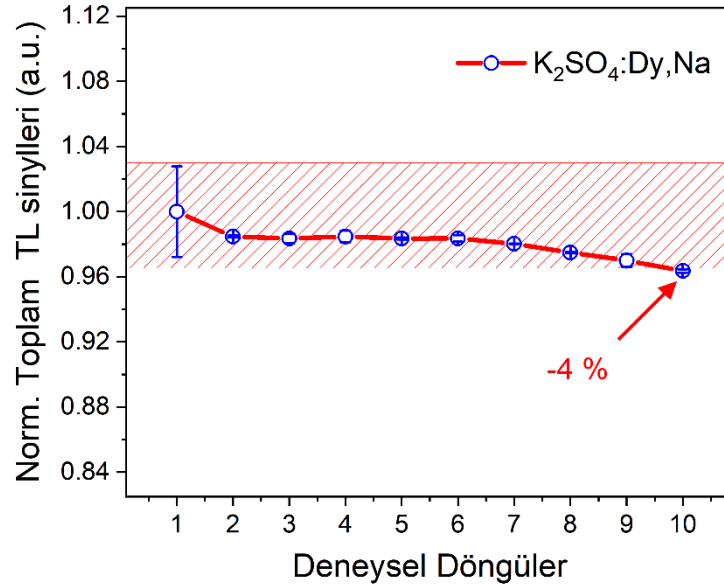
4.3.1. Tekrar Kullanılabilirlik

Radyasyon dozimetrisi uygulamalarında dozimetrik malzemelerden elde edilen lüminesans sinyallerin tekrar eden ölçüm koşullarında aynı karakteristiği sergilemeleri arzu edilen özelliklerin en başında yer almaktadır. Bu tez çalışmasında, tekrar kullanılabilirliğin testi için, sinterlenmiş ve 90 - 140 mikrometre parçacık boyutuna sahip örneklerden yaklaşık 10’ar mg’lık malzeme 3 kenarlı diske yerleştirilmiştir. 1 Gy beta dozu verdikten sonra malzemeler 500 °C’ye kadar 5 °C/s ısıtma hızı ile TL okuması yapılmıştır. TL hassasiyetinin dozimetrik malzemenin tekrar tekrar kullanımıyla nasıl değişeceğini belirlemek amacıyla aynı deneysel döngü, tavlama, radyasyona tutma ve TL okuması şeklinde 10 döngü halinde tekrarlanmıştır. Şekil 4.11’de aynı deneysel döngülerde elde edilen TL ışıma eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.21. Aynı koşullar altında farklı deneysel döngülerde elde edilen TL ışıma eğrileri

DeneySEL d66ng66ler ile toplam TL yoğunluğundaki değişimi daha yakından g66zlemek amacıyla her deneySEL d66ng66 için TL sinyallerinin toplam değerleri elde edilmiş ve ilk deneySEL d66ng66de elde edilen veriye g66re normalize edilmiştir. şekil 4.22, 10 deneySEL d66ng66de normalize edilmiş toplam TL sinyallerindeki değişimi g66stermektedir.

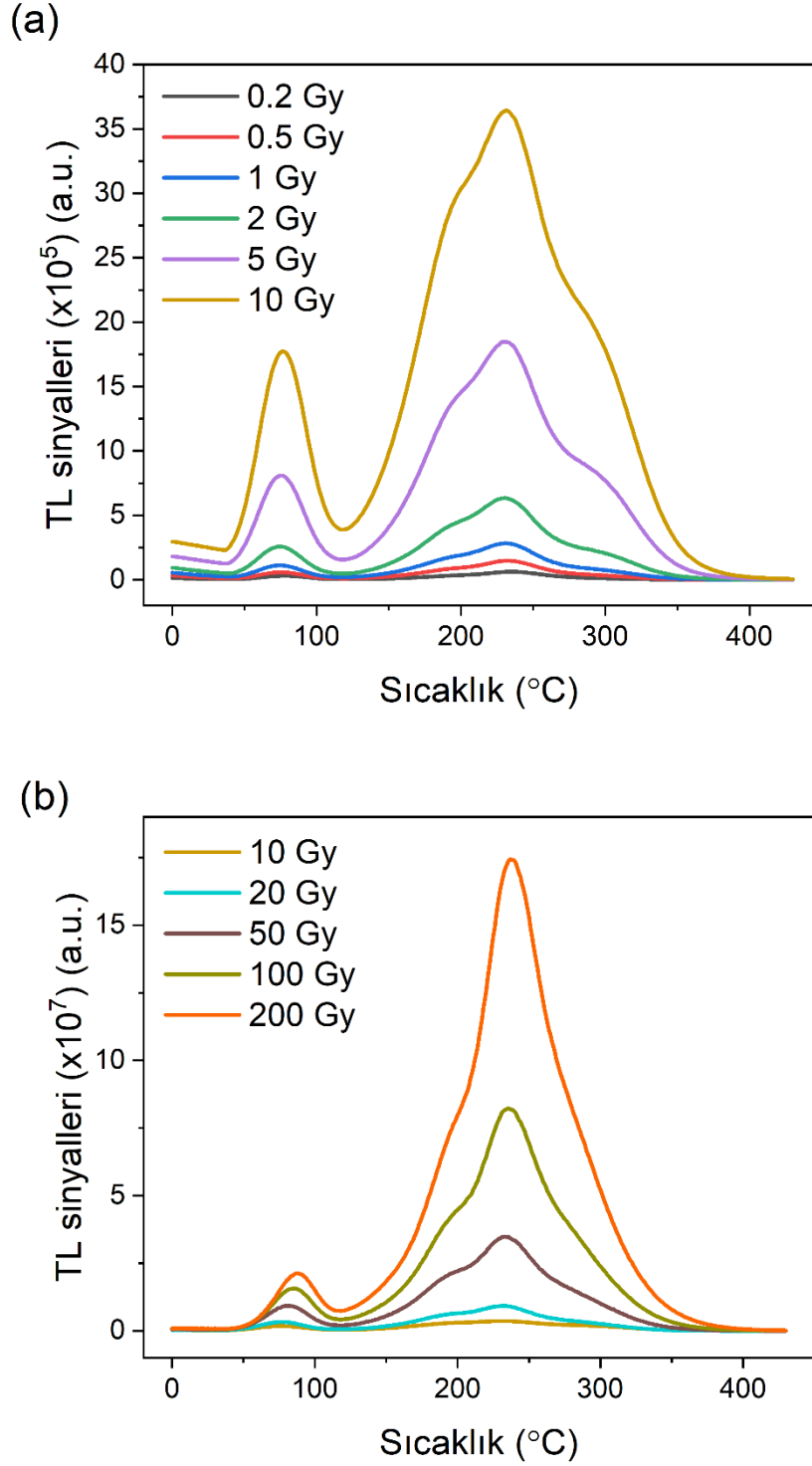


şekil 4.22. Normalize edilmiş pik maksimumunun d66ng66 sayısına g66re değişimi.

şekil 4.22'den de g66r66ld66ę66 66zere, 10 d66ng66 sonunda TL hassasiyetinin ilk d66ng66den başlayarak azalmaya başlad66ę6 ve 10. d66ng66de ise bu d66ř66ř66n yaklaşık %4'e ulaşt66ę6 belirlenmiştir. Bu azaliş miktarının, kullanılan 66 farklı 66rnek için hesaplanan TL hassasiyetindeki standart sapmaya uygun olarak belirlenen sapma sınırları içerisinde olduğu s66ylenebilir.

4.3.2. Doz yanıtları 66l66mleri

Bir dozimetrik malzemenin dozimetrik uygulama alanını belirleyen en 66nemli 66zelliklerinden biri de lineer doz aralığıdır. Bu çalışmada, nihai 66r66n66n lineer doz aralığ66 artan doz değerlerinde elde edilen TL sinyalleri incelenerek gerçekleştirilmiştir. Doz yanıtları 66l66mlerinde, katı-hal sentezi y66ntemi ile 66retilen sinterlenmiş 90 - 140 mikrometre boyutlu malzemeler 20 cGy ile 200 Gy arasındaki doz değerlerinde 66şınlandı. 66şınlama işlemleri sonrasında numuneler oda sıcaklığından 425 66C'ye 66sıtılarak TL okumaları gerçekleştirilmiştir. 20 cGy ile 200 Gy arasında değişen doz miktarlarında 66şınlanan K₂SO₄:Dy,Na 66rneklerinden elde edilen TL 66şıma eğrileri şekil 4.23'de g66r66lmektedir.

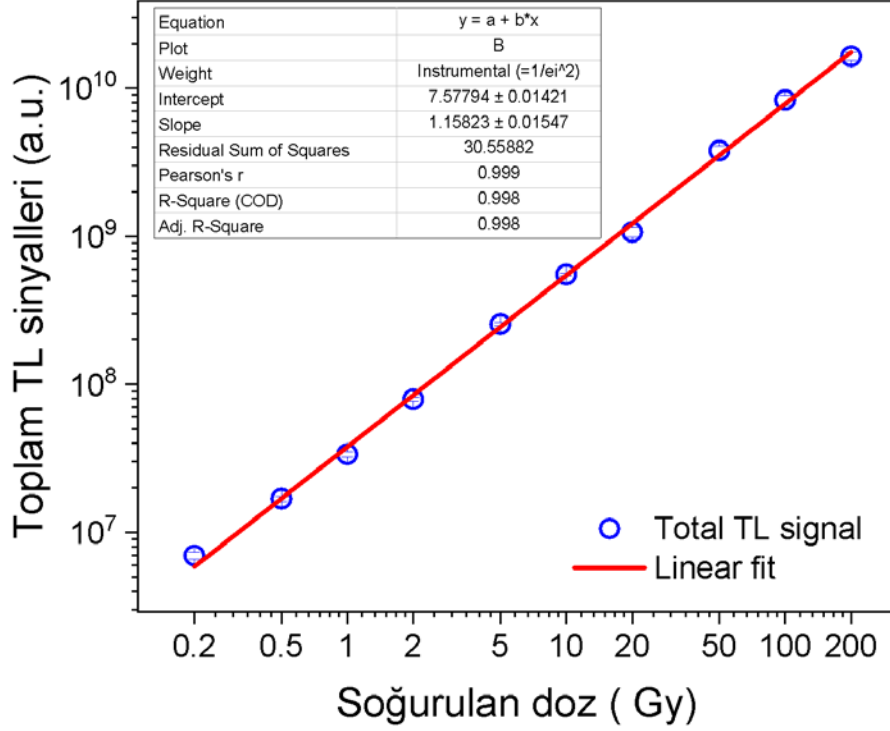


Şekil 4.23. a) 20 cGy ile 10 Gy, b) 10 Gy ile 200 Gy arasında değişen dozlarla ışınlanan $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Dy,Na}$ örneklerinden elde edilen TL ışıma eğrileri.

Genel olarak, uygulanan ışınlama dozu arttıkça, TL şiddetinin de arttığı açıkça görülmektedir. Örneğin, 0.2 Gy eğrisi en altta yer alırken, 10 Gy ve 20 Gy eğrileri en yüksek şiddetleri göstermektedir. Bu, malzemenin bir dozimetre olarak kullanılabileceğinin temel kanıtıdır.

Şekil 4.23'deki TL doz-yanıt deneyindeki (TL ışıma eğrileri) verilerin dozimetrik yanıtını analiz etmek için kullanılan doz-cevap eğrisi Şekil 4.24'de temsili olarak gösterilmiştir. Burada,

yatay ekseninde uygulanan Absorbe Doz ile dikey ekseninde ölçülen Toplam TL sinyali arasındaki ilişki logaritmik ölçekte gösterilmiştir. Toplam TL sinyalleri, farklı dozlarda elde edilen TL eğrilerinin altındaki toplam alanın hesaplanmasıyla elde edilmiştir.



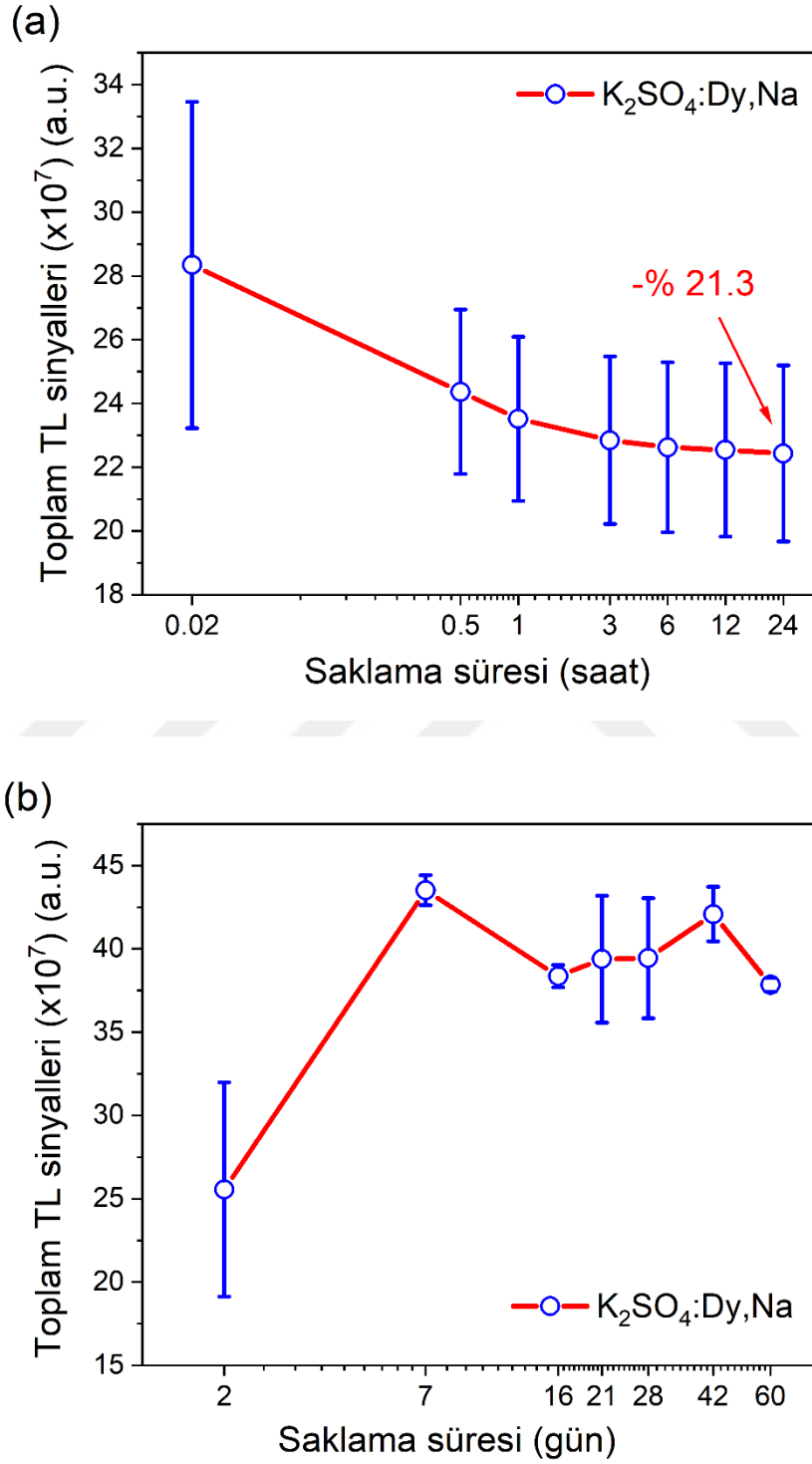
Şekil 4.24. 0.2 Gy'den 200 Gy'e kadar olan geniş bir doz aralığı için toplam Termolüminesans (TL) sinyalinin absorbe dozla karşı grafiğinin ve logaritmik verilere uygulanan lineer regresyon uyumu

Şekilden de görüldüğü gibi, en az 0.2 Gy'den 200 Gy'ye kadar geniş bir doz aralığında güvenilir ve öngörülebilir bir yanıt vermektedir. $R^2 = 0.998$ değeri, deneysel verinin matematiksel modelle neredeyse mükemmel bir şekilde eşleştiğini ve bu modelin doz ölçümü için kullanılabileceğini gösterir. Yaklaşık 1.16'lık eğim değeri, doz yanıtının bu geniş aralıkta hafifçe doğrusallık üstü (supralinear) olduğunu gösterir, bu özellik bazı dozimetreler için tipiktir ve kalibrasyonda dikkate alınmalıdır. Bu veriler, malzemenin geniş doz aralığı için başarılı bir şekilde kalibre edilip radyasyon dozlarını yüksek doğrulukla ölçebileceğini kanıtlamaktadır.

4.3.3. Solma (fading) ölçümleri

Sönüm (Fading) deneyleri için 950 °C' de 30 dakika sinterlenmiş ve 90-140 mikrometre arasında parçacık boyutuna sahip 10'ar mg'lık 3'er numune hazırlanmıştır. Her bir saklama süresi için 3 numune öncelikle tavlınmış ve ölçüme hazır hale getirilmiştir. Bu örnekler daha sonra 1 Gy'lik bir tez dozu ile ışınlanmış ve laboratuvar ortamında karanlık odada, 30 dk, 1, 3, 6, 12 ve 24 saat, 2, 7, 16, 21, 28, 42 ve 60 günlük belirlenen sürelerde tutulmuştur. Saklama süreleri sonunda, örnekler 3 °C/s' lik ısıtma hızı ile 450 °C' ye kadar TL okuması yapılmıştır. Şekil 4.25'de bu

sürelerin sonunda TL okumaları yapılan örnekler için elde TL ışıma eğrilerinin saklama süresine göre toplam sinyallerindeki değişim görülmektedir.



Şekil 4.25. $K_2SO_4:Dy,Na$ malzemesinin a) 1 güne kadar TL sinyallerinin kısa süreli solma davranışı, b) 60 güne kadar TL sinyallerinin solma (fading) davranışı.

Şekilden 4.25a'dan da görüldüğü gibi, K₂SO₄:Dy,Na malzemesinin TL sinyalleri 1 güne kadar %21'lik bir azalma sergilemektedir. Lüminesans sinyallerindeki bu azalmanın nedeni K₂SO₄:Dy,Na malzemesinin TL ışıma eğrisinde yaklaşık 100 °C altında yerleşmiş sık tuzak gruplarının oda sıcaklığında boşalmasıyla meydana gelmektedir. 1 Güne kadar gözlenen bu azalmayı takiben 2. Günle birlikte lüminesans sinyallerinde bir artış meydana gelmiş ve bu artış 1 haftada zirve yaparak 60 güne kadar stabil kalmıştır. Lüminesans sinyallerinde gözlenen bu artışın 450 °C'den daha derinde var olan tuzakların 1 haftalık süre ile boşalarak elektronların daha sık tuzaklara geçiş yapması olduğu düşünülmektedir. Bu etkinin ispatı için daha ileri çalışmalar yapmaya ihtiyaç olduğu vurgulanmalıdır.

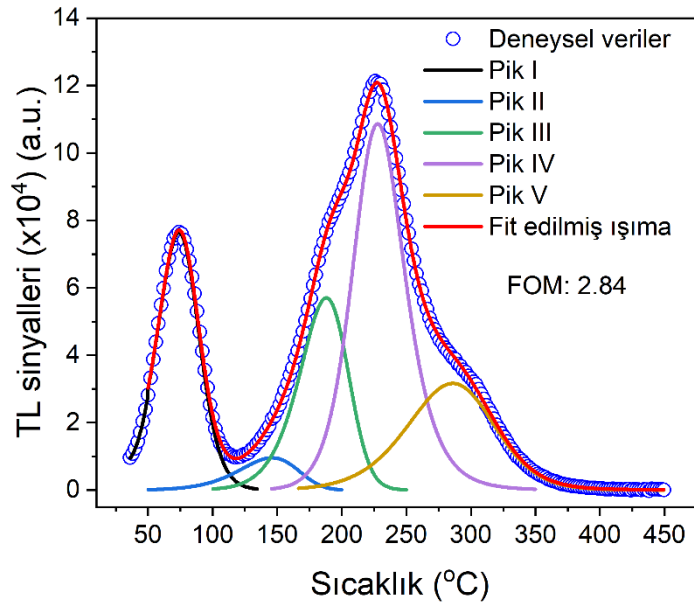
4.4. Kinetik Parametreler

4.4.1. Bilgisayarlı Işıma Eğrisi Dekonvolüsyonu

K₂SO₄:Dy,Na malzemesinin TL eğrisi origin grafik programında, C++ program dili yardımıyla Kitis (1998) tarafından Eşitlik 4.1'de verilen genel mertebe kinetik TL eşitliği kullanılarak bileşenlerine ayrıştırılmıştır (Şekil 4.26).

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (4.1)$$

Burada, I_m : maksimum sinyal, T_m : tepe maksimum sıcaklığı b: kinetik derecesi, $\Delta = \frac{2kT}{E}$, $\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}$ ve $Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$ olarak verilmektedir.



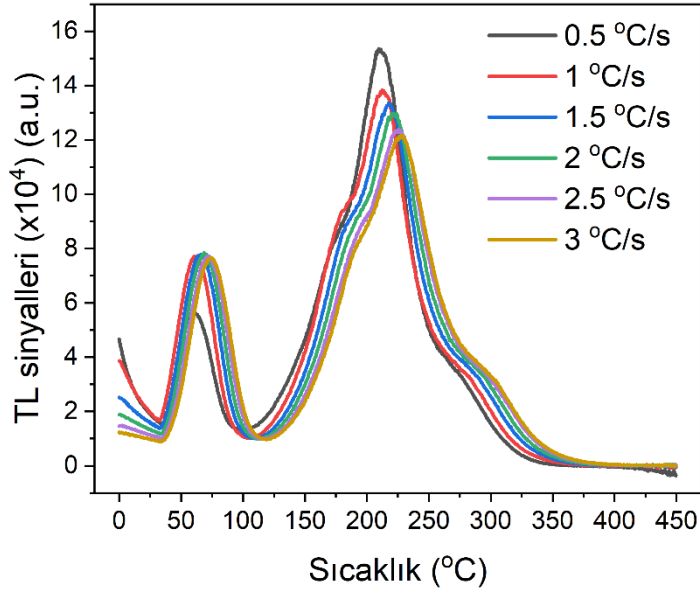
Şekil 4.26. $K_2SO_4:Dy,Na$ malzemesinin TL ışıma eğrisi ve CGCD yöntemi ile belirlenen bileşenleri.

Şekilden de görüldüğü gibi TL ışıma eğrisi birbirini takip eden 5 pik'in toplamı şeklinde temsil edilmektedir. Her bir pike ait aktivasyon enerjisi 0.74, 0.64, 1.05, 1.54 ve 0.91 eV olarak belirlenmiştir. Şüphesiz ki bu yöntem manipülasyona açık bir yöntem olup sadece tuzak gruplarının olası yerleşim bölgelerini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Gerçekte var olan tuzak davranışlarını temsil etmemektedir.

4.4.2. Farklı Isıtma Hızları Deneyi

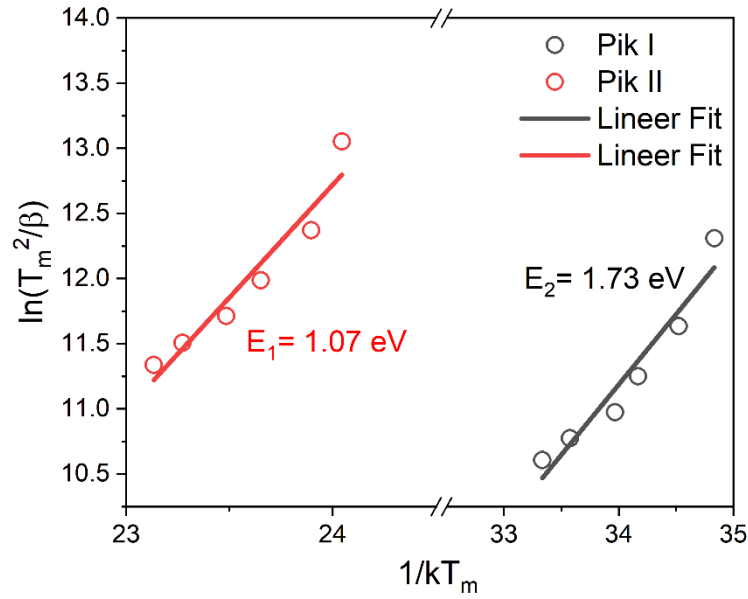
Bu çalışmada farklı ısıtma hızlarının termolüminesans (TL) eğrileri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, sinterlenmiş ve 90–140 μm aralığında elenmiş örnekler kullanılmıştır. Yaklaşık 10 mg ağırlığındaki numuneler 3'er gruplar halinde her biri kenarlı alümina diskler üzerine yerleştirilmiştir. Örnekler 1 Gy beta dozu ile ışınlanmış ve dozlama işleminin ardından 300 saniye bekletilerek sistemdeki kararsız tuzakların boşalması sağlanmıştır.

Her bir ölçüm için TL okuyucu cihazı, 25 °C başlangıç sıcaklığından 450 °C'ye kadar ısıtma yapacak şekilde programlanmıştır. Deneyler sırasıyla 1 Gy'lik doz sonrasında numunelerin 0.5 °C/s, 1.0 °C/s, 2.0 °C/s, 2.5 ve 3.0 °C/s olmak üzere beş farklı ısıtma hızıyla ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Her ısıtma hızı için üç bağımsız örnek ölçülmüş ve sonuçların tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. Cihazdan alınan sinyaller arka plan gürültüsünden arındırılmış, her bir ısıtma hızında elde edilen eğrileri ayrı ayrı kaydedilmiştir. Şekil 4.27'de farklı ısıtma hızlarında elde edilen TL ışıma eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.27. Farklı ısıtma hızlarında ölçülen TL ışıma eğrileri

Şekil 4.27’ de farklı ısıtma hızlarında (0.5- 3 °C/s) alınan TL ışıma eğrilerinde, sırasıyla $T_m = 70$ °C ve $T_m = 190$ °C civarında iki ana tepe noktası (Pik I ve Pik II) gözlemlenmiştir. Isıtma hızı arttıkça, her iki pikin maksimum sıcaklıklarının (T_m) yüksek sıcaklıklara doğru kayması, klasik TL kinetiğine uygun bir davranıştır⁷. Aynı grup üç örnek için $K_2SO_4:Dy,Na$ ’nın TL eğrisinin maksimum sinyaline karşılık gelen T_m sıcaklıkları her bir ısıtma hızı için belirlenmiş ve $\ln(\frac{T_m^2}{\beta})$ ’nin $\frac{1}{kT}$ ’ye karşı grafiği çizdirilmiştir (Şekil 4.28). Çizilen grafiğin eğimi aktivasyon enerjisini (E) vermektedir.



Şekil 4.28. K₂SO₄:Dy,Na malzemesinin TL eğrisinden farklı ısıtma hızları yöntemi kullanılarak tuzak parametre hesaplaması.

Farklı ısıtma hızları metodu ile yapılan analiz neticesinde, bu piklere karşılık gelen aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sığ tuzağa ait Pik I için $E_1 = 1.07$ eV, derin tuzağa ait Pik II için $E_2 = 1.73$ eV olarak bulunmuştur. Yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan Pik II ($E_2 = 1.73$ eV), dozimetrik uygulamalar için ideal olan çok stabil bir tuzak seviyesinin varlığına işaret etmektedir¹⁵. Bu değer, K₂SO₄:Dy,Na malzemesinin oda sıcaklığında düşük solma (fading) göstererek uzun süreli stabiliteye sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

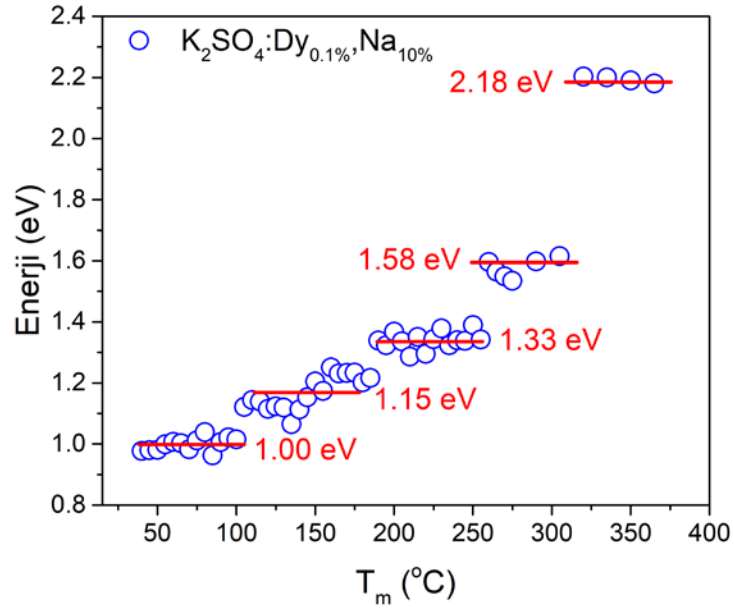
4.4.3. T_m - T_{stop} Analizi

T_m - T_{stop} yöntemi, IR yöntemiyle birlikte, bileşik TL ışıma eğrilerinin bileşenlerini ve her bir bileşenin aktivasyon enerjilerini elde etmek için kullanışlı bir teknik olarak bilinmektedir. Bileşik TL ışıma eğrisinin analizi, T_m - T_{stop} ölçümlerinden sonra IR yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizde ilgi alanı, ışıma tepe noktasının düşük sıcaklık kuyruğunun yükselen kenarıdır. İlgili TL tepe noktasının ilk yükselişi, kinetik mertebeden ve yarı denge durumunun uygulanabilirliğinden bağımsız olarak, Denklem (4.2)'de verilen üstel bağımsızlığı takip edecektir.

$$I_{TL} \sim \exp(-E/kT) \quad (4.2)$$

Burada k, Boltzmann sabiti ve T, rekombinasyonun meydana geldiği mutlak sıcaklıktır. I_{TL} , ilgili ilk yükselme alanının TL yoğunluğudur, E ise aktivasyon enerjisidir, yani ilgili tuzakların derinliğidir. Sonuç olarak, tepe noktasının düşük sıcaklık tarafının %10'una kadar olan kısmını

dikkate alarak $1/kT$ 'nin bir fonksiyonu olarak TL yoğunluğu $\ln(I)$ 'nin yarı-logaritmik çizimi doğrusal bir eğime sahip olacak ve bu eğimin büyüklüğü aktivasyon enerjisi E 'ye eşit olacaktır. Bu yöntemde, frekans faktörlerini hesaplamak mümkün değildir ve kinetik mertebe b 'den bağımsızdır. Denklem 4.2 kullanılarak elde edilen $1/kT$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln(I)$ TL yoğunluğu kullanılarak T_m değerlerine karşılık enerji (eV) değerleri elde edilmiş ve Şekil 4.29'da sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi $K_2SO_4:Dy,Na$ malzemesinin 5 plato bölgesini temsil eden TL tuzak gruplarına sahip oluşu ve sırasıyla 1, 1.15, 1.33, 1.58, 2.18 eV'luk enerjilere karşılık geldikleri bulunmuştur.



Şekil 4.29. $K_2SO_4:Dy,Na$ malzemesinin T_m - T_{stop} yöntemi ile belirlenen aktivasyon enerjileri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Sigma Aldrich marka %99.99 saflıkta K_2SO_4 (Potasyum sülfat) temel malzeme olarak kullanılmış, katkı elementleri belirli stokiyometrik oranlarda Dy_2O_3 (Disprosyum oksit) ve Na_2SO_4 (Sodyum sülfat) eklenerek laboratuvar ortamında katı-hal sentez yöntemi ile $K_2SO_4:Dy,Na$ fosfor örnekleri hazırlanmıştır. Üretilen numuneler 800 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle sinterlenmiş, ardından agat havanda öğütülerek 90–140 µm aralığında elenmiştir. Elde edilen örneklerin dozimetrik özellikleri Termolüminesans (TL) yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda, K_2SO_4 tabanlı fosforların termolüminesans özelliklerinin sinterleme sıcaklığı, ısıtma hızı ve ön ısıtma gibi parametrelerden önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür. Malzemenin uygun şekilde sentezlenmesi ve ısıtma işlemi uygulanmasıyla, TL şiddetinin artırılacağı ve sinyal kararlılığının iyileştirilebileceği belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre K_2SO_4 esaslı fosforlar, dozimetri uygulamalarında kullanılabilecek potansiyel bir termolüminesans malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Bu kapsamda yapılan analizler, malzemenin yeniden kullanılabilirlik açısından da kararlı bir TL davranışı sergilediğini göstermiştir.

X-Işını Kırınımı (XRD) sonuçları, $K_2SO_4:Dy,Na$ numunesinin saf Potasyum Sülfat'ın karakteristik Ortorombik kristal yapısını tamamen koruduğunu göstermiştir. Katkılama işlemi sonucunda, yapıda hiçbir safsızlık piki veya ikincil faz oluşmamış, bu durum Dy ve Na iyonlarının başarılı bir şekilde ana örgüye entegre edildiğini kanıtlamıştır. Katkılamanın pik şiddetlerini değiştirmesi, katkı iyonlarının kristal kusurlarını etkilediğini ve lüminesans merkezlerini oluşturduğunu göstermektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, katı hal sentezi yöntemine uygun olarak düzensiz şekilli ve geniş boyut dağılımına sahip partiküllerin varlığını ortaya koymuştur. Na katkısının morfolojide önemli bir değişikliğe yol açmadığı, ancak yük dengelemesi yoluyla lüminesans özelliklerini optimize etmeye yönelik kullanıldığı anlaşılmıştır. Artık dozun silinmesi için kritik olan tavlama işleminde, 350°C'de 30 dakika süren işlemin optimum koşul olduğu belirlenmiştir. Bu işlem, dozimetri için arzu edilmeyen sık tuzakların temizlenmesini sağlamış, böylece ana dozimetrik pikin kararlılığı artırılmıştır.

Malzeme, 0.2 Gy'den 200 Gy'ye kadar geniş ve öngörülebilir bir doğrusal üstü ($R^2 = 0.998$) yanıt sergilemiştir. Bu sonuç, $K_2SO_4:Dy,Na$ fosforunun özellikle düşük ve orta doz (yaklaşık 0.2 Gy- 10 Gy) ölçümleri için uygun olduğunu göstermektedir.

On döngü sonunda TL hassasiyetinde sadece yaklaşık %4'lük bir azalma gözlemlenmiştir. Bu düşüş miktarı standart sapma sınırları dahilinde olup, malzemenin ticari dozimetrelerle karşılaştırılabilir düzeyde yüksek tekrar kullanılabilirlik sergilediğini kanıtlamaktadır.

Malzemenin ilk 7 günde pozitif solma (kinetik etki) göstermesi ve ardından 60 güne kadar yüksek stabilite sergilemesi, çevresel dozimetri için oldukça avantajlı bir özelliktir. Yüksek E_2

değeriyle desteklenen bu kararlılık, materyalin uzun süreli depolama gerektiren uygulamalara uygun olduğunu göstermektedir.

TL ışıma eğrilerinde iki ana tepe noktası gözlemlenmiştir: $T_{m1} \approx 70^\circ\text{C}$ ve $T_{m2} \approx 190$. Literatürdeki K_2SO_4 çalışmalarında ana ışıma tepesinin genellikle 150°C ila 300°C aralığında yer aldığı bilinmektedir.

Farklı Isıtma Hızları metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjileri; sıg pik $E_1 = 1.07 \text{ eV}$, derin pik $E_2 = 1.73 \text{ eV}$. Bu E_2 değeri (1.73 eV), literatürdeki K_2SO_4 fosforları için rapor edilen $1.0 \text{ eV} - 1.2 \text{ eV}$ aralığından daha yüksektir. Daha yüksek olan bu aktivasyon enerjisi değeri, sentezlenen fosforun oda sıcaklığında çok daha düşük solma (fading) göstereceğine ve ticari TLD'lerinkine benzer yüksek termal stabiliteye sahip olduğuna işaret etmektedir.

Dy ve Na katkı oranları üzerinde daha hassas stokiyometrik optimizasyon çalışmaları yürütülmelidir. Bu sayede TL şiddeti daha da artırılabilir ve kritik 190°C piki daha belirgin hale getirilebilir. Na iyonunun yük dengeleme (charge compensation) mekanizması üzerindeki kesin rolünü aydınlatmak amacıyla EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) gibi ileri spektroskopik teknikler kullanılmalıdır.

Pik II ($T_{m2} \approx 190^\circ\text{C}$) için farklı analitik yöntemler (örneğin Chen metotları, Bilinçli Eğri Uydurma) kullanılarak kinetik mertebe (b) ve frekans faktörü (s) gibi diğer kinetik parametreler belirlenmelidir. Bu, deneysel verilerin genel mertebeden kinetik modele uyumunu test etmeye olanak tanıyacaktır²⁶.

Toz malzemenin pratik bir dozimetreye dönüştürülmesi için, malzemenin polimer matrisler (örneğin PTFE) içine gömülmesiyle üretilen katı disk formundaki dozimetrelerin performansı test edilmelidir. Malzemenin X-ışını ve γ radyasyonuna karşı enerji bağımlılığı detaylı olarak incelenmeli ve ticari TLD-100 ile doz-hata oranları karşılaştırılarak uygulama potansiyeli kesinleştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Majgier, R., & Okada, G. (2023). Optically stimulated luminescence of K₂SO₄: Ce and its relationship with TL glow-curves. *Radiation Physics and Chemistry*, 208, 110880.
- Myrzakhmet, M., Nikl, M., Jary, V., Dalelkhan, B., & Zhanabergenov, A. (2013). Thallium-doped sulphate potassium crystals as materials for radiation detectors. *Functional materials*.
- Kumar, V. K., Sastry, S. B. S., & Acharyulu, B. S. V. S. R. (1989). Optical Studies on Europium Doped K₂SO₄. *physica status solidi (b)*, 155(2), 679-684.
- Majgier, R., & Chruścińska, A. (2025). Effect of Na co-doping on the stimulated luminescence properties of Cu-doped potassium sulfate. *Journal of Luminescence*, 286, 121444.
- More, Y. K., Nikam, M. S., Patil, R. R., Wankhede, S. P., Kulkarni, M. S., & Moharil, S. V. (2018). Study of optically stimulated luminescence in K₂SO₄: Ce. *Radiation Protection and Environment*, 41(2), 61-65.
- More, Y. K., Patil, R. R., Wankhede, S. P., Kulkarni, M. S., Kumar, M., Bhatt, B. C., & Moharil, S. V. (2015, August). Optically stimulated luminescence in K₂SO₄: AEu (A= Ca, Na, Al). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1675, No. 1, p. 020022). AIP Publishing LLC.
- Kishan Kumar, V. S., Acharyulu, B. S. V. S. R., & Sastry, S. B. S. (1993). Thermoluminescence and other optical studies on some thallium doped alkali sulphate phosphors. *Radiation effects and defects in solids*, 127(2), 215-224.
- Kishan Kumar, V. S., Acharyulu, B. S. V. S. R., & Sastry, S. B. S. (1993). Absorption, emission, and thermoluminescence of copper doped alkali sulphate phosphors. *physica status solidi (b)*, 175(1), 287-297.
- Ohta, M., Kawada, Y., & Sakaguchi, M. (1990). Effect of crystal characteristics on ESR and thermoluminescence intensities in K₂SO₄: Ln (Ln= Eu, Lu) phosphors. *Radiation effects and defects in solids*, 114(1-2), 69-75.
- Aitken, M.J. (1985). *Thermoluminescence Dating*. Academic Press.
- Akkaya, G. (2011). *Bazı Seramik Türlerinin Termolüminesans (TL) Özellikleri ve Jeokronolojik Uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Austin, J.R., Capper, P., Jacobs, P.W.M., & Ward, I.M. (1972). The kinetics of thermoluminescence in alkali halides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5(2), 438-448.
- Deribere, M. (1936). Sur la thermoluminescence du sulfate de quinine. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 203, 1079-1081.
- Du Fay, C.F. (1738). Sur quelques expériences de thermoluminescence faites avec le quartz naturel. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*.
- Furetta, C., Kitis, G., & Woda, A. (1998). *Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific.

- Garlick, G.F.J., & Gibson, A.F. (1948). The electron trap mechanism of luminescence in phosphors. *Proceedings of the Physical Society*, 60(6), 574-590.
- Herschel, A.S. (1864). On the luminosity of heated stones and other bodies. *Philosophical Magazine*, 28(188), 127-142.
- Lind, S.C., & Bardwell, D.C. (1923). The thermoluminescence of minerals and its application to geological dating. *Science*, 57(1469), 296-298.
- Lyman, H. (1932). *The Thermoluminescence of Fluorite*. Master's Thesis, University of California.
- May, C.E., Partridge, R.H., & Ward, R. (1964). Thermoluminescence of potassium sulphate and its application to radiation dosimetry. *Health Physics*, 10(11), 769-775.
- McKeever, S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press.
- Nur, M. (2010). *Termolüminesans Yöntemiyle Boraks Kristalleri ve Katkılı LiF Kristallerinin Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Oldenburg, H. (1676). An account of some late observations and experiments touching the Thermoluminescence of Diamonds. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 11(128), 652-654.
- Patel, V. H., Gacche, R. N., & Sahare, P. D. (2017). Synthesis and thermoluminescence properties of K₂SO₄:Na₂SO₄ phosphors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(23), 235301.
- Prokic, M. (2001). Progress in standardisation of thermoluminescence dosimeters. *Radiation Protection Dosimetry*, 96(1-4), 385-388.
- Seeley, N.J. (1975). Thermoluminescence of florspar. *Nature*, 254(5500), 503-504.
- Steinmetz, H., & Gisser, M. (1936). Thermoluminescence of fluorite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 93(1-6), 282-290.
- Türetken, İ. (1984). *Termolüminesans Yöntemiyle Bazı Seramik Parçalarında Doz Birikimi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Weinberg, A.M., & Merrill, E.H. (1970). The history of thermoluminescence. *Science*, 170(3954), 118-124.
- Yüksel, H. (2008). *Termolüminesans Dozimetrelerinde Kullanılan CaSO₄:Dy Fosforunun Radyasyon Dozu ve Enerji Cevabının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Bilal IŞIK ilkokul, orta ve lise öğrenimimi Adana’da tamamladı. 2010 yılında başladığı Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü’nden 2016 yılında mezun oldu. 2023 yılında Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Medikal Fizik Anabilimdalı’nda mezun oldu. 2016’ da Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı’ndaki Yüksek Lisans eğitimine başladı.

