**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İLE KATKILANDIRILMIŞ İTRİYUM TABANLI FOSFORLARIN TERMOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**DOKTORA TEZİ**

**Eren Cihan KARSU**

**Anabilim Dalı : Fizik**

**Programı : Katıhal Fiziği**

**MANİSA 2012**

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ İLE KATKILANDIRILMIŞ İTRİYUM TABANLI FOSFORLARIN TERMOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**DOKTORA TEZİ**

**Eren Cihan KARSU**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Mayıs 2012**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Haziran 2012**

**Tez Danışmanı :Yrd. Doc. Dr. Mustafa Ali ÇİPİLOĞLU**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof .Dr. Mustafa KURT (A. E. Ü.)**

**Prof.Dr. Özhan KAYACAN (C. B.Ü.)**

**Doç.Dr. Mehmet KARABACAK (A.K.Ü)**

**Doc. Dr. Rana KİBAR (C. B. Ü.)**

**MANİSA 2012**

**İÇİNDEKİLER**

**ŞEKİLLER LİSTESİ** ..... iv
**ÇİZELGELER LİSTESİ** ..... x
**KISALTMALAR ve SEMBOLLER LİSTESİ** ..... xi
**TEŞEKKÜR** ..... xiv
**ÖNSÖZ** ..... xv
**ÖZET** ..... xvi
**ABSTRACT** ..... xvii
**1 GİRİŞ** ..... 1
**1.1 Neden UVB?** ..... 1
**1.2 Neden İnorganik Fosforlar?** ..... 4
**1.3 Neden Nadir Toprak Elementleri?** ..... 5
**1.4 Neden Lüminesans Analiz?** ..... 7
**1.5 Neden Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)?** ..... 8
**1.6 Neden *X*-Işını Kırınımı (XRD)?** ..... 9
**2 GENEL BİLGİLER** ..... 11
**2.1 Kristal Yapılar** ..... 12
**2.2 Kristal Kusurları** ..... 13
**2.3 Katılarda Enerji Bantları** ..... 18
2.3.1 Foton Soğurulması ve Işıma ..... 19
2.3.2 Bantlar Arası Geçişler ..... 20
2.3.3 Eksitonlar ..... 21
**2.4 Lüminesans** ..... 22
2.4.1 Lüminesansın Tarihsel Gelişimi ..... 23
2.4.2 "Lüminesans" Kavramı ve Türleri ..... 25
2.4.2.1 Işıma Ömürlerine Göre Lüminesans Türleri ..... 27
2.4.2.2 Uyarılma Kaynağına Göre Lüminesans Türleri ..... 27
2.4.3 Termolüminesans (TL) ..... 28
2.4.3.1 TL Analiz ..... 30
2.4.3.2 Isıtma Hızının TL Işıma Eğrisi Üzerindeki Etkisi ..... 32
2.4.3.3 Dozimetrik Uygulamalar ..... 34
2.4.3.3.1 TLD lerin Uygulama Alanları ..... 36
2.4.3.3.1.1 Kişisel Dozimetre ..... 36
2.4.3.3.1.2 Çevresel Dozimetre ..... 37
2.4.3.3.1.3 Klinik Dozimetre ..... 37
2.4.3.3.1.4 Yüksek Doz Dozimetre ..... 38
2.4.3.3.2 Dozimetrik Malzemenin Özellikleri ..... 38
2.4.3.3.2.1 Duyarlılık ..... 38
2.4.3.3.2.2 Doz Cevabı ..... 38
2.4.3.3.2.3 Enerji Cevabı ..... 40
2.4.3.3.2.4 Foton enerji cevabı $S_E(E)$ ..... 40
2.4.3.3.2.5 Tavlama Koşulları ..... 41
2.4.3.3.2.6 Termal Sönümleme ..... 42
2.4.3.3.2.7 Atermal Sönümleme (Optik Sönümleme) ..... 42
2.4.3.3.2.8 Işık Duyarlılığı ..... 43
2.4.3.3.2.9 Diğer Etkiler ..... 43

2.4.4 Fotolüminesans (PL) ..... 45
2.4.4.1 PL Spektroskopisi ..... 47
2.4.4.2 Yerel Tür Dışsal Lüminesans ..... 49
2.4.4.2.1 İzinli Geçiş Tipi İyonların Lüminesansı ..... 49
2.4.4.2.2 Yasaklı Geçiş Tipi İyonların Lüminesansı ..... 52
2.4.5 Radyolüminesans (RL) ..... 56
**2.5 Karakterizasyon Teknikleri** ..... 58
2.5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ..... 61
2.5.2 X-Işını Kırınımı (XRD) ..... 64
**2.6 Nadir Toprak Elementleri** ..... 68
2.6.1 Nadir Toprak Elementlerinin Karakterizasyonunda Karşılaşılan Güçlükler. ..... 73
2.6.1.1 Seçim Kuralındaki Değişiklikler ve Kristal Yapı ile Olan İlişki ..... 73
2.6.1.2 Kristal Alanın Nadir Toprak İyonlarının Spektrumuna Katkısı ..... 74
**3 MATERYAL ve METOT** ..... 75
**3.1 Literatürdeki Çalışmalar** ..... 75
**3.2 İncelenecek Olan Malzemeler ve Hazırlanış Yöntemi** ..... 83
**3.3 TL Ölçümleri** ..... 88
**3.4 PL Ölçümleri** ..... 95
**3.5 RL Ölçümleri** ..... 96
**3.6 SEM ile Görüntüleme** ..... 98
**3.7 XRD Analizi** ..... 99
**4 BULGULAR VE TARTIŞMALAR** ..... 101
**4.1 Tanecik Boyutu ve Morfolojisi** ..... 101
**4.2 Kristal Yapı** ..... 103
**4.3 RL Özellikleri** ..... 104
**4.4 PL Özellikleri** ..... 110
**4.5 TL Ölçümleri** ..... 113
4.5.1 Toz Haldeki YTA1, YTA2, YTA3, YTA4, YTA5, YTA6 Fosforlarının *X*-ışını UVB ışıması ve β Radyasyonuna Maruz Bırakıldıktan Sonraki TL Işıma Eğrilerinin İncelenmesi ..... 114
4.5.2 TL Işıma Eğrilerinin Kararlılığının İncelenmesi ..... 123
4.5.2.1 UVB ışımasının ardından TL Işıma Eğrilerinin Kararlılığının İncelenmesi ..... 123
4.5.2.2 β radyasyonun ardından TL Işıma Eğrilerinin Kararlılığının İncelenmesi ..... 126
4.5.3 Toz Malzemelerin β, UVB ve X-ışını radyasyonu ile uyartımın ardından TL ışıma eğrilerinin kıyaslanması ..... 129
4.5.4 Kararlı TL Işıma Eğrilerine Sahip Pelet Formdaki Malzemelerin UVB ve β Radyasyonun Ardından Doz Cevaplarının İncelenmesi ..... 134
4.5.4.1 Grup Pelet YTA1 Fosforunun Doz Cevabı ..... 136
4.5.4.2 1.Grup Pelet YTA3 Fosforunun Doz Cevabı ..... 139
4.5.4.3 1.Grup Pelet YTA5 Fosforunun Doz Cevabı ..... 143
4.5.4.4 1.Grup Pelet YTA6 Fosforunun Doz Cevabı ..... 147
4.5.4.5 2.Grup Pelet YTA7 Fosforunun Doz Cevabı ..... 150
4.5.4.6 2.Grup Pelet YTA8 Fosforunun Doz Cevabı ..... 154
4.5.4.7 2.Grup Pelet YTA10 Fosforunun Doz Cevabı ..... 157
4.5.4.8 2.Pelet YTA11 Fosforunun Doz Cevabı ..... 158
4.5.5 İki Pelet Yapının UVB ve β Radyasyonuna Duyarlılıkları Yönünden ve Hazırlanış Yöntemleri Yönünden Kıyaslanması ..... 163

4.5.6 Fosforların Hem Saf Hem de $Tb^{3+}$ ve $Eu^{3+}$ Nadir Toprak İyonları ile Aktive Edilmiş Yapılarının TL Işıma Eğrilerinin UVB ve β Radyasyonun Ardından Toplu Olarak Değerlendirilmesi.....176
**5 SONUÇ ve ÖNERİLER**.....187
**6 KAYNAKLAR**.....201

## ŞEKİLLER LİSTESİ

**Şekil 1.1** 20 Yıllık süreç içinde ozon deliğinin uydu görüntüleri .....3
**Şekil 1.2** Ozon tabakasındaki deliğin yıllar içinde hızlı genişlemesi .....3
**Şekil 2.1** İdeal Kristalin Üç Boyutlu Yapısı (a) LiF'in yapısı (•Li, ◦F); (b) $CaF_2$'in yapısı (•Ca, ◦F).....14
**Şekil 2.2** Gerçek kristalin kendine özgü kusurları.....15
**Şekil 2.3 (a)** Alkali iyon kaçışı, **(b)** Kompleks yapı oluşturmak için iyonların davranışı. .....16
**Şekil 2.4** İyonlaştırıcı radyasyon etkisiyle oluşan V, $V_k$, $V_3$ kusurları.....17
**Şekil 2.5** Enerji bantlarının oluşumunun şematik gösterimi. .....19
**Şekil 2.6** Bir fotonun soğurulması sonucu dolu olan düşük enerji seviyesinden yüksek olan enerji seviyesine geçişi. .....20
**Şekil 2.7** Bantlar arası doğrudan veya dolaylı geçişler.....21
**Şekil 2.8** Doğrudan geçişli bir olayda oluşan eksitonun enerji düzeyleri.. .....21
**Şekil 2.9** Zayıf ve güçlü bağlı eksitonların sematik gösterimi.....22
**Şekil 2.10** Işıldayan hayvan ve bitkiler, yakamoz ve yıldırım gibi doğa olayları. .....23
**Şekil 2.11** Baryum sülfattan oluşmuş bologna taşı .....23
**Şekil 2.12** 17.yy - 20.yy arasında lüminesansa büyük katkı sağlayan başlıca bilim adamları.....25
**Şekil 2.13** Katı bir malzeme içindeki elektron geçisleri ve lüminesans islemleri.....26
**Şekil 2.14** Temel tuzak ve lüminesans merkezi bant modeli.....29
**Şekil 2.15 (a)** $n_0$ radyasyona maruz kadıktan sonraki tuzaklanmış doz taşıyıcılarının yoğunlukla değişimi. **(b)** *E*, aktivasyon enerjisi ile değişimi **(c)** *s* tuzaktan kaçış frekansı ile değişimi.....31
**Şekil 2.16** I. ($b$ = 1), II. ($b$ = 2), ve genel dereceden kinetik ($b$ = 1.5) düzeyler için ışıma eğrisi şekilleri farklıdır ve bu fark eğrinin alçalan ucunda daha belirginleşmektedir. Isıtma hızı 1 $Ks^{-1}$ dir.....32
**Şekil 2.17** 2, 8, 20, 30,40, 50, 57, 71°C/s ye kadar sıcaklığın fonksiyonu olarak pik şeklinin, şiddetinin ve yerinin değişimi .....34
**Şekil 2.18 (a)** Tekli kristal yapıya sahip katının enerji bant diagramı. **(b)** Radyasyona maruz kalan kristalde elektronların ve boşlukların tuzaklanması. **(c)** Isı yoluyla yeterli enerjiyi kazanan tuzaklanmıs elektronların ve boşlukların daha düsük enerjili duruma geçerken TL ışıma yapması. .....35
**Şekil 2.19** LiF (TLD–100) in doz cevap eğrisi .....39
**Şekil 2.20** Bir PL molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramı.....46
**Şekil 2.21** Bir fosfor malzemenin U, uyarma; F, floresans; P, fosforesans spektrumu .....46
**Şekil 2.22** Karakteristik lüminesans maddede varsayılan safsızlık kenarının yapısı. 48
**Şekil 2.23** Fosfor maddede en yakın komşu iyon mesafesi R'nin bir fonksiyonu olarak safsızlık iyonunun iki elektron enerji seviyesinin enerjideki değişiminin şematik gösterimi.....49
**Şekil 2.24** Floresan lambalardaki mavi fosforun kaynağı olan $BaMg\text{-}Al_{10}O_{17}:Eu^{3+}$ fosforunun oda sıcaklığındaki uyarılma (Ex), ışıma (Em) ve yansıma (R) spektrumları.....52
**Şekil 2.25** $LaCl_3$ deki $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ ün enerji seviyeleri.....54
**Şekil 2.26** $YVO_4:Eu^{3+}$ ün oda sıcaklığındaki ışıma spektrumu. .....55
**Şekil 2.27** $Ca(PO_3)_2:Tb^{3+}$ camının ışıma spektrumu. .....56
**Şekil 2.28** RL işleyisinin şeması. .....57

**Şekil 2.29** RL sisteminin ayrıntılı şeması .....57
**Şekil 2.30** Taramalı elektron mikroskobunun şematikgösterimi .....63
**Şekil 2.31** SEM ile analizi yapılabilinecek malzemelerin maksimum boyutları .....64
**Şekil 2.32** Elektromanyetik spektrum.....65
**Şekil 2.33** XRD cihazı .....66
**Şekil 2.34** *X*-ışınları kırılımı ile malzeme analiz tekniği .....67
**Şekil 2.35** Bir katıdaki atomların iki düzleminden *X*-ışınlarının yansıması. .....67
**Şekil 2.36** 3+ değerlikli nadir toprak iyonlarının karakteristik 4f elektron enerji seviye geçişleri .....70
**Şekil 3.1** Prof Dr Ioan Oprean ve Dr Elisabeth- Jeanne Popovici'nin imzaladığı, garanti mektubu .....84
**Şekil 3.2** $^{90}$Sr-$^{90}$Y β kaynağının (650MBq) (a) dış, (b) iç görünümü ve (c) aktif kısımı.....88
**Şekil 3.3** Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan ışınlama amacı ile kullanılan *X*-ışını üretici sistemdeki (a) *X*-ışını tüpü Machlett OEG- 50A; (b) kontrol paneli.....89
**Şekil 3.4** Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan *X*-ışınına maruz bırakılan örneğin yerleştirildiği alüminyum bloktan yapılmış numune odası. .....90
**Şekil 3.5** Işıma spektrumu 311nm dalga boyuna sahip Phillips TL- 01 dar bantlı UVB ışık kaynağı. .....91
**Şekil 3.6** Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan, TL ölçümlerinin yapıldığı RA94 TLD okuyucu ve analiz edici sistem.....91
**Şekil 3.7** Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan, TL ölçümlerinin yapıldığı Harshaw TLD 3500 okuyucu ve analiz edici sistem.....92
**Şekil 3.8** TLD okuyucunun basit bir diyagramı. .....93
**Şekil 3.9** Foton dalga boyunun fonksiyonu olarak EMI 9235 fotoçoğaltıcı tüpün kuantum verimi.....94
**Şekil 3.10** Schott KG–1 filtresinin geçirgenlik spektrumu. .....94
**Şekil 3.11** PL ışıma spektrumu alımında kullanılan, Romanya'da Babes Bolyai Üniversitesi'nde bulunan, Jasco FP–6500 Spectrofluorometre.....95
**Şekil 3.12** Romanya'da Babes Bolyai Üniversitesi'ndeki PL sistemindeki mevcut foto çoğaltıcı tüp PMT R3377.....96
**Şekil 3.13** Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarı'nda bulunan CCD dedektör.....96
Şekil 3.14 CBÜ Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Laboratuarı'ndaki RL Ölçüm Sistemi'nin üsten görünüşü. .....98
**Şekil 3.15** Jeol-JSM 5510LV Taramalı elektron mikroskop sistemi. .....98
**Şekil 3.16** Kristal yapının tayini için gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan Bruker D8 Advance *X*-ışını saptırıcı. .....99
**Şekil 4.1** YTA1, YTA2, YTA3, YTA4, YTA5 ve YTA6 örneklerinin SEM görüntüleri.....102
**Şekil 4.2** YTA1, YTA2 ve YTA3 tozlarının *X*-ışını kırınımı sonuçları.....103
**Şekil 4.3** YTA1 fosforunun RL ışıma spektrumu. .....105
**Şekil 4.4** YTA4 fosforunun RL ışıma spektrumu. .....107
**Şekil 4.5** YTA6 fosforunun RL ışıma spektrumu. .....107
**Şekil 4.6** YTA3 fosforunun RL ışıma spektrumu. .....108
**Şekil 4.7** YTA5 fosforunun RL ışıma spektrumu. .....110
**Şekil 4.8** YTA1, YTA2 ve YTA3 fosforlarının PL ışıma spektrumu .....111
**Şekil 4.9** YTA4, YTA5 ve YTA6 fosforlarının PL ışıma spektrumu .....112

**Şekil 4.10** YTA1 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..114
**Şekil 4.11** YTA2 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..115
**Şekil 4.12** YTA3 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..115
**Şekil 4.13** YTA4 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..116
**Şekil 4.14** YTA5 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..116
**Şekil 4.15** YTA6 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..117
**Şekil 4.16** YTA1 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..117
**Şekil 4.17** YTA2 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..118
**Şekil 4.18** YTA3 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi ..118
**Şekil 4.19** YTA4 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..119
**Şekil 4.20** YTA5 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..119
**Şekil 4.21** YTA6 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..120
**Şekil 4.22** YTA1 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..120
**Şekil 4.23** YTA2 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..121
**Şekil 4.24** YTA3 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..121
**Şekil 4.25** YTA4 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..122
**Şekil 4.26** YTA5 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..122
**Şekil 4.27** YTA6 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi. ..123
**Şekil 4.28** YTA1 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri**.** ..124
**Şekil 4.29** YTA2 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..124
**Şekil 4.30** YTA3 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..125
**Şekil 4.31** YTA5 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..125
**Şekil 4.32** YTA6 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..126
**Şekil 4.33** YTA1 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..126
**Şekil 4.34** YTA2 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..127
**Şekil 4.35** YTA3 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..127
**Şekil 4.36** YTA5 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..128
**Şekil 4.37** YTA6 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri. ..129

**Şekil 4.38** Toz haldeki YTA1 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri.....130
**Şekil 4.39** Toz haldeki YTA2 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri.....131
**Şekil 4.40** Toz haldeki YTA3 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri.....131
**Şekil 4.41** Toz haldeki YTA4 fosforunun *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrisi, diğer radyasyonlar ile uyartıldığında hiçbir TL ışımaya rastlanmamıştır…..132
**Şekil 4.42** Toz haldeki YTA5 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri.....133
**Şekil 4.43** Toz haldeki YTA6 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri.....134
**Şekil 4.44** YTA1 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri.....136
**Şekil 4.45** YTA1 fosforunun β radyasyonunun ardından doz cevabı.....137
**Şekil 4.46** YTA1 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.....138
**Şekil 4.47** YTA1 fosforunun TL ışıma eğrisindeki ~ 145°C pikinin artan UVB ışımasına bağlı doz cevap eğrisi. .....138
**Şekil 4.48** YTA1 fosforunun ~ 280°C pikinin artan UVB ışımasına bağlı doz cevap eğrisi.....139
**Şekil 4.49** YTA3 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.....140
**Şekil 4.50** YTA3 fosforunun UVB ışımasından sonra doz cevap eğrisi. .....141
**Şekil 4.51** YTA3 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri. .....141
**Şekil 4.52** YTA3 fosforunun β radyasyonundan sonra doz cevabı. .....142
**Şekil 4.53** YTA3 fosforunun 150°C pikinin β radyasyonundan sonra doz cevabı. .143
**Şekil 4.54** YTA5 fosforunun artan UVB ışımaları ile değişen TL ışıma eğrileri. ...143
**Şekil 4.55** UVB ışınlamasının ardından YTA5 fosforunun ~ 90°C düşük sıcaklık pikinin doz cevap eğrisi. .....144
**Şekil 4.56** UVB ışınlamasının ardından YTA5 fosforunun ~250°C pikinin doz cevap eğrisi.....145
**Şekil 4.57** YTA5 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri. .....145
**Şekil 4.58** β radyasyonunun ardından YTA5 fosforunun ~85°C düşük sıcaklık pikinin doz cevabı.....146
**Şekil 4.59** β radyasyonunun ardından YTA5 fosforunun ~335°C pikinin doz cevabı .....147
**Şekil 4.60** YTA6 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.....147
**Şekil 4.61** UVB ışınlamasının ardından YTA6 fosforunun düşük dozlar için doz cevap eğrisi.....148
**Şekil 4.62** UVB ışınlamasının ardından YTA6 fosforunun dakika boyutundaki dozlar için doz cevap eğrisi.....149
**Şekil 4.63** YTA6 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri. .....149
**Şekil 4.64** β radyasyonunun ardından YTA6 fosforunun doz cevabı.....150
**Şekil 4.65** YTA7 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.....151
**Şekil 4.66** 5 – 60 s UVB ışımasının ardından YTA7 fosforunun doz cevabı. .....152
**Şekil 4.67** 1 – 75 dakika UVB ışımasının ardından kYTA7 fosforunun doz cevabı152
**Şekil 4.68** YTA7 fosforunun artan β radyasyonunun ardından TL ışıma eğrileri. ..153
**Şekil 4.69** YTA7 fosforunun β ışınlamasının ardından doz cevabı.....154
**Şekil 4.70** YTA8 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.....154
**Şekil 4.71** YTA8 fosforunun 180°C pikinin artan UVB ışımasına bağlı doz cevabı .....155
**Şekil 4.72** YTA8 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri. .....156

**Şekil 4.73** YTA8 fosforunun TL ışıma eğrisinin artan β radyasyonuna bağlı doz cevabı. .....156
**Şekil 4.74** YTA10 fosforunun artan UVB ışımaları ile değişen TL ışıma eğrileri. .157
**Şekil 4.75** UVB ışınlamasının ardından YTA10 fosforunun doz cevabı .....158
**Şekil 4.76** YTA11 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri ....159
**Şekil 4.77** β Radyasyonun ardından YTA11 fosforunun ana pikinin doz cevabı. ...159
**Şekil 4.78** β Radyasyonun ardından YTA11 fosforunun ı~ 275°C pikinin doz cevabı .....160
**Şekil 4.79** Pelet YTA1 ve YTA7 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....164
**Şekil 4.80** Pelet YTA1 ve YTA7 fosforlarının β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....165
**Şekil 4.81** Pelet YTA1 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....165
**Şekil 4.82** Pelet YTA7 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....166
**Şekil 4.83** Pelet YTA3 ve YTA8 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....167
**Şekil 4.84** Pelet YTA3 ve YTA8 fosforlarının β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....167
**Şekil 4.85** YTA3 pelet fosforunun β radyasyonu ve UVB ışıma ile uyartımının ardından ışıma eğrileri. .....168
**Şekil 4.86** Pelet YTA8 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....169
**Şekil 4.87** Pelet YTA5 ve YTA10 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....170
**Şekil 4.88** Pelet YTA5 ve YTA10 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından ışıma eğrileri. .....170
**Şekil 4.89** Pelet YTA5 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından ışıma eğrileri. .....171
**Şekil 4.90** Pelet YTA10 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından ışıma eğrileri .....172
**Şekil 4.91** Pelet YTA6, YTA11 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....173
**Şekil 4.92** Pelet YTA6, YTA11 fosforlarının β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....173
**Şekil 4.93** Pelet YTA6 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri. .....174
**Şekil 4.94** Pelet YTA11 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından ışıma eğrileri. .....174
**Şekil 4.95** UVB ışımasının ardından 1. Grup pelet malzemelerden YTA1, YTA4 ve YTA6 fosforlarının TL ışıma eğrileri. .....176
**Şekil 4.96** β radyasyonunun ardından 1. Pelet malzemelerden YTA1, YTA4 ve YTA6 fosforlarının TL ışıma eğrileri. .....177
**Şekil 4.97** UVB ışımasının ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan YTA7, YTA9 ve YTA11 fosforlarının TL ışıma eğrileri. .....179
**Şekil 4.98** β radyasyonunun ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan YTA7, YTA9 ve YTA11 fosforlarının TL ışıma eğrileri. .....180
**Şekil 4.99** 1. Hazırlanış yöntemi ile hazırlanmış YTA3 ve YTA5 fosforlarının UVB ışımasının ardından TL ışıma eğrileri. .....181

**Şekil 4.100** 1. Hazırlanış yöntemi ile hazırlanmış katkısız YTA3 fosforunun ve $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonu katkılı YTA5 fosforunun β radyasyonunun ardından TL ışıma eğrileri. .....181
**Şekil 4.101** UVB ışımasının ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan katkısız YTA8 ve $Eu^{3+}$ katkılı YTA10 fosforlarının TL ışıma eğrileri. .....182
**Şekil 4.102** β ışımasının ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan YTA8 ve YTA10 fosforlarının ışıma eğrileri. .....183

## ÇİZELGELER LİSTESİ

**Çizelge 2.1** Bazı malzemelerin dozimetrik özellikleri. .....44
**Çizelge 2.2** $Eu^{2+}$ ile aktive edilmiş fosforların PL spektrumunda gözlenen karakteristik pik yerleri ve lüminesans renkleri .....51
**Çizelge 2.3** Kimyasal Analiz Yöntemleri .....59
**Çizelge 2.4** Fiziksel Analiz Yöntemleri. .....60
**Çizelge 2.5** SEM Sisteminin Özellikleri. .....63
**Çizelge 2.6** XRD Yönteminin Özellikleri .....66
**Çizelge 2.7** Nadir topraklar, simgeleri ve elektron dizilimleri .....72
**Çizelge 3.1** Pelet numunelerin hazırlanış yöntemleri .....85
**Çizelge 3.2** Nadir toprak iyonları .....86
**Çizelge 3.3** Toz malzemelerin kimyasal formül ve yayınlama özellikleri .....86
**Çizelge 3.4** 1. Grup pelet malzemelerin kimyasal formül ve yayınlama özellikleri ..87
**Çizelge 3.5** 2. Grup pelet malzemelerin kimyasal formül ve yayınlama özellikleri ..87
**Çizelge 4.1** $Eu^{3+}$ iyonuna ait enerji geçişleri ve karşılık gelen dalga boyları .....106
**Çizelge 4.2** $Tb^{3+}$ iyonuna ait enerji geçişleri ve karşılık gelen dalga boyları. .....108
**Çizelge 4.3** UVB TLD olabilecek malzemelerin lineer doz cevap aralıkları .....161
**Çizelge 4.4** β TLD olabilecek malzemelerin lineer doz cevap aralıkları .....162
**Çizelge 4.5** Her iki yöntem ile hazırlanan fosforların UVB ve β radyasyonuna duyarlılıkları .....175
**Çizelge 4.6** Her iki yöntem ile hazırlanan fosforların UVB ve β duyarlılığının sayısal kıyaslaması .....175
**Çizelge 4.7** Mevcut pelet fosforların elde edilen özellikleri .....186
**Çizelge 5.1** $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonlarının karakteristik enerji geçişleri. .....189

## KISALTMALAR ve SEMBOLLER LİSTESİ

| Kısaltma | Açıklama |
|---|---|
| **TL** | Termolüminesans |
| **TLD** | Termolüminesans Dozimetre |
| **RL** | Radyolüminesans |
| **PL** | Fotolüminesans |
| **OSL** | Optik Uyartımlı Lüminesans |
| **CL** | Katadolüminesans |
| **UPL** | Upconversion Lüminesans |
| **β** | Beta Radyasyonu, Işıma Hızı |
| **γ** | Gama Radyasyonu |
| **η** | Nötron |
| **SEM** | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| **XRD** | *X*- Işını Kırınımı |
| **FTIR** | Fruer Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi |
| **CFC** | Kloro-floro-karbon |
| **FED** | Alan Işımalı Ekran |
| **FEG** | Alan Işımalı Tabanca |
| **LED** | Işık Yayan Diyot |
| **CCFL** | Soğuk Katot Flüoresans Lambaları |
| **TFT-LCD** | İnce Film Transistörlü Sıvı Kristal Ekran |
| **UV** | Ultraviyole |
| **UVB** | Ultraviyole-B |
| **IR** | İnfrared |
| **ΔE** | Enerji Farkı |
| **h** | Planck Sabiti |
| **υ** | Fotonun Frekansı |
| **E** | Aktivasyon Enerjisi Enerji |
| **$E_1$** | Düşük Enerji Seviyesi |
| **$E_2$** | Üst Enerji Seviyesi |
| ***k*** | Elektronun Dalga Vektörü |
| ***λ*** | Lamda, Dalga Boyu |
| **s** | Frekans Faktörü |
| **b** | Kinetik Derece |
| **$T_M$** | Işıma Şiddetinin Maksimum Olduğu Sıcaklık |
| **K** | Kelvin |
| ***J*** | Enerji Düzeyleri İç Kuantum Sayısı |
| ***s→p, $s^2$→sp, f→d*** | Kabuk Geçişleri |
| **$n_0$** | Radyasyona Maruz Kaldıktan Sonraki Tuzaklanmış Doz Taşıyıcılarının Yoğunlukla Değişimi |
| **FWHM** | Yarı Maksimum Tam Genişlik |
| **ICRU** | International Commission Of The Radiation Unit |
| **ICRP** | Uluslar Arası Radyasyon Güvenliği Komisyonu |

| Kısaltma | Açıklama |
|---|---|
| **f(D)** | Lineer Altılık İndeksi |
| **g(D)** | Lineer Üstülük İndeksi |
| **RER** | Bağıl Enerji Cevabı |
| **Ex** | Uyarılma |
| **Em** | Işıma |
| **R** | Yansıma |
| **yy** | Yüz Yıl |
| **mGy** | Miligray |
| **Gy** | Gray |
| **Å** | Angström |
| **eV** | Elektron Volt |
| **keV** | Kiloelektron Volt |
| **µm** | Mikrometre |
| **nm** | Nanometre |
| **$mm^2$** | Milimetrekare |
| **mg** | Miligram |
| **°C** | Santigrat Derece |
| **Eu** | Evuropiyum |
| **Tb** | Terbiyum |
| **Ta** | Talyum |
| **Ni** | Nikel |
| **Y** | İtriyum |
| **$^{60}Co$** | Kobalt–60 |
| **Mg** | Magnezyum |
| **Ti** | Titanyum |
| **$Yb^{3+}$** | İterbiyum İyonu |
| **$Gd^{3+}$** | Gadolinyum İyonu |
| **$Sb^{3+}$** | Antimon İyonu |
| **$Ce^{+2}$** | Seryum İyonu |
| **$Sm^{3+}$** | Samaryum İyonu |
| **$LaCl_3$** | Lantanyum Klorit |
| **$PbF_2$** | Kurşun Flüorit |
| **LiF** | Lityum Flüorür |
| **$CaF_2$** | Kalsiyum Flüorür |
| **ZnO** | Çinko Oksit |
| **$YTaO_4$** | İtriyum Tantalet |
| **$Y(TaNb)O_4$** | İtriyum Niobiyum Tantalet |
| **$YNbO_4$** | İtriyum Niyabet |
| **$CaWO_4$** | Kalsiyum Tungstenat |
| **$GbTaO_4$** | Gadalenyum Tantalet |
| **$SiO_2$** | Silisyum Oksit |
| **$Y_2O_3$** | İtriyum Oksit |
| **$Ta_2O_5$** | Tantalyum Pentaoksit |
| **$NbO_5$** | Niyobyum Oksit |

| Kısaltma | Açıklama |
|---|---|
| $Eu_2O_3$ | Evropiyum Oksit |
| $Tb_4O_7$ | Terbiyum Oksit |
| $Ca(PO_3)_2$ | Kalsiyum Meta Fosfat |
| $YVO_4:Eu^{3+}$ | Evropiyum Katkılı İtriyum Orthovanadate |
| $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ | Evropiyum Katkılı İtriyum Oksit Sülfat |
| $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$ | Seryum ve Terbiyum Katkılı Lantanyum Fosfat |
| $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ | Terbiyum Katkılı İtriyum Alüminyum Oksit |
| $YTaO_4:Nb$ | Niyobyum Katkılı İtriyum Tantalet |
| $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ | Evropiyum Katkılı Gadalenyum Garnet |
| $CaWO_4:Mo/Eu,Tb$ | Molibden veya Evropiyum ve Terbiyum Katkılı Kalsiyum Tungstenat |
| $Ca_5(PO_4)_3(F_3Cl):Sb^{3+}$ | Antimon Katkılı Kalsiyum Hidroksit Fosfat |

## TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam süresince fikirleriyle ve yol göstermesiyle bana yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Ali ÇİPİLOĞLU'na, yardımını ve yorumlarını esirgemeyen emekli hocam Sayın Prof. Dr. Nurdoğan CAN'a, değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Rana KİBAR ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇETİN'e, laboratuar çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Lüminesans Araştırma Laboratuarı'nın kapılarını açan hocam Sayın Prof. Dr. Turgay KARALI'ya ve desteği olan tüm meslektaşlarıma teşekkürü bir borç biliyorum.

İncelediğim fosforların üretimini gerçekleştiren Dr. Elisabeth- Jeanne POPOVICI ve ekibine sonsuz teşekkür ederim. (Many thanks to Dr. Elisabeth-Jeanne POPOVICI et al., multumiri)

Doktora çalışmamın ilk aşamasından bugüne kadar her tür desteği veren, literatür çalışmalarında yardımlarıyla en dayanılmaz zamanlarda yanımda olduğunu her daim hatırlatan en başta sevgili annem Meral KARSU olmak üzere tüm aileme ve tezimin yazım aşamasında maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili dostum, değerli meslektaşım Emrah ASAL'a yürekten teşekkür ediyorum.

*Anne ve Babama*

# ÖNSÖZ

Bu doktora tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fiziği Bilim Dalı Doktora Programında hazırlanmıştır. Tez çalışması boyunca kullanılan örnekler, Romanya'da Babes Bolyai Üniversitesi, "Raluca Ripan" Kimya Araştırma Laboratuarında, her iki üniversitenin karşılıklı olarak yaptıkları ikili iş birliği ve imzalan protokol çerçevesinde Katıhal Kimyası araştırma grubu (Dr. Elisabeth - Jeanne Popovici) tarafından katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Prof. Dr. Ioan Oprean ve Dr. Elisabeth - Jeanne Popovici'nin imzaladığı mektup doğrultusunda söz konusu fosforların ilaç özelliği olmadığı, zehirli olmadığı dolayısıyla insan sağlığına zararlı olmadığı, yanıcı, patlayıcı veya radyoaktif özelliğe sahip olmadığı garanti edilmektedir.

İyi fotolüminesans ışıma veren ve morfolojik yapı özellikleri iyi olan gerek nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış ve gerekse katkılandırılmamış itriyum tantalate/niobate fosforları SEM ve XRD ile analiz edilip, RL, PL ve TL ışıma spektrumları detaylı olarak incelenmiştir. Söz konusu fosforların β, UV (311 nm), *X*-ışını radyasyonu ile uyartımın ardından termolüminesans ışıma eğrilerinin duyarlılığı, kararlılığı, doz cevabı gibi özellikleri ilk defa belirlenmiştir. Fosforlara nadir toprak iyonu katkısı değişik kristal yapılarda yeni özellikler meydana getirmiştir.

İtriyum bazlı fosforların belirlenen lüminesans özellikleri başlangıçta gözlenen özellikleridir. Elde edilen sonuçlar, TL özellikleri ile ilgili daha da detaylı bilgiye sahip olmak için tuzak parametrelerinin de belirlenmesini teşvik etmektedir. Böylece gerek β radyasyonu gerek ise UVB ışık için en uygun dozimetre tasarlanabilcektir.

# ÖZET

Termolüminesans Dozimetre araştırmalarında termolüminesans özelliklerin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada itriyum tabanlı fosforlar katıhal reaksiyon yöntemi ile $Y_2O_3$, $Eu_2O_3$, $Tb_4O_7$, $Ta_2O_5$, $Nb_2O_5$ den oluşan karışımın $Na_2SO_4$ karıştırıcı madde ile homojen karıştırılmasısonucu elde edilmiştir. $Eu^{+3}$ ve $Tb^{+3}$ nadir toprak iyonları fosforları aktive etmek amacı ile karışımlara eklenmiştir.

*X*-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilen malzemelerin radyolüminesans ve fotolüminesans spektrumları incelenerek enerji geçişleri hakkında bilgi sağlanıp, termolüminesans ışıma eğrileri incelenmiştir. Bu çalışmada bahsedilen fosforların beta, UV (311 nm), *X*-ışını radyasyonu ile uyartımın ardından termolüminesans karakteristikleri ilk defa keşfedilip belirtilmiştir.

UV (311 nm), β ve *X*- ışınına karşı duyarlılığı, kararlılığı, tekrarlana birliği, doğrusal doz cevap aralığına sahip olmaları ile üretilmiş itriyum tabanlı fosforlar, termolüminesans dozimetrik malzemelerin gelişimine katlı sağlamaktadır.

## ABSTRACT

Determination of thermoluminescence (TL) chracteristics of glow curves is an important area for thermoluminescence dosimetry (TLD) researches.

In this study, Yttriyum based phosphors were prepared by solid state reaction, from homogeneous mixture consisting of $Y_2O_3$, $Eu_2O_3$, $Tb_4O_7$, $Ta_2O_5$, $Nb_2O_5$, and $Na_2SO_4$ as flux. After investigation of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) spectrum of Yttriyum based phosphors, radioluminescence (RL), photoluminescence (PL) and thermoluminescence (TL) of phosphors were reported. TL characteristics of those phosphors were investigated and reported after exposure to β irradiation, UV (310 nm) illumination and *X*-ray irradiation in the present study.

Due to valuable features of yttriyum based phosphors, like as high sensitivity to UV, β and *X*-ray irradiation, stability, repeatability, linear dose response, these innovative phosphors are promising to improve TLD materials.

# 1 GİRİŞ

Bu tez çalışmasında gerek saf gerekse de $Eu^{3+}$ ve/veya $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış (itriyum tantalate/niobate) fosforlarının β radyasyonu ve UVB (311nm) ışık ile uyartımın ardından TLD çalışmaları yapılarak söz konusu üretilen malzemelerin özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen çalışma tamamen özgün bir çalışmadır [1].

Çalışmanın 1. bölümünde incelenen fosfor malzemelerin özelliklerine, kullanılan yöntemlere ve seçim sebeplerine, itriyum tabanlı fosforlar ile yapılmış önceki çalışmalara değinilmektedir. 2. Bölümde ilk olarak lüminesansın kronolojik gelişimi, teorik olarak lüminesans kavramı ve çeşitleri, kristal sistemleri ve kusurları üzerinde durulmuştur. Ardından TL analiz, dozimetrik uygulamalar ve TLD'lerin özellikleri, PL analiz ve izinli/yasaklı geçişler ele alınmakta, RL analiz tekniği incelenip, çalışmada kullanılan karakterizasyon teknikleri hakkında teorik bilgi verilmektedir. Son kısımda da kısaca çalışmalarda kullanılan nadir toprak elementlerine değinilmektedir. 3. Bölümde malzemelerin hazırlanış işlemleri ve kullanılan deneysel sistemler detaylı olarak ele alınmıştır. 4. Bölümde deneysel olarak elde edilen sonuçlar belirtilip, değerlendirilmiş, 5. bölümde çalışma sürecinde elde edilen tüm veriler toparlanıp, yorumlanmış ve gelecek açısından ışık tuttuğu noktalar ele alınmıştır.

## 1.1 Neden UVB?

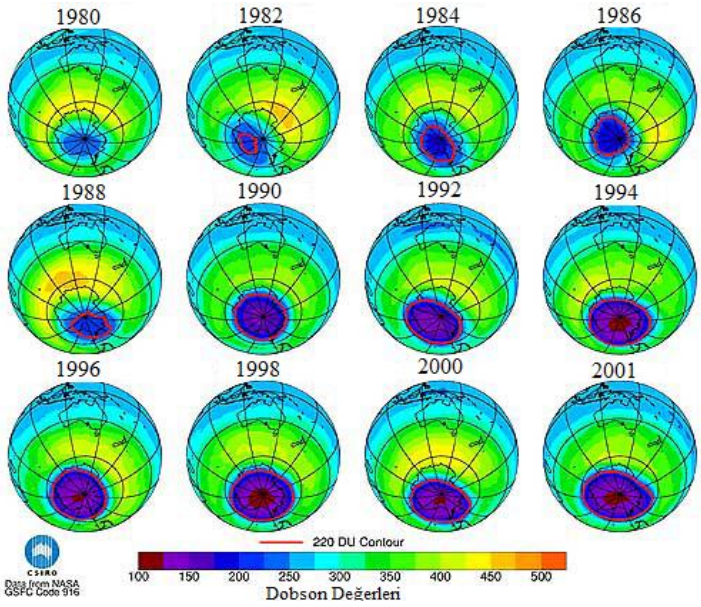
Günümüzde ozon tabakasının tahribatı sonucu yeryüzüne ulaşan zararlı UVB (280 – 315 nm) ışınlarının doğru şekilde tespit edilebilmesi oldukça önemlidir. Bunun için mevcut fosforların UVB TLD olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Yeryüzünden itibaren 10 – 15 km (32.000–164.000 feet) arası yükseklikte, stratosfer tabakasında atmosferdeki ozonun ~ %90'ı bulunmaktadır. Geri kalan %10 ise yeryüzünden ~ 10 – 15 km'ye kadar uzanan troposfer tabakası içinde bulunmaktadır. Stratosfer tabakası içerisinde bulunan ozon, ultraviyole radyasyonunun etkisiyle bir taraftan oluşurken, öbür taraftan da yok edilmektedir.

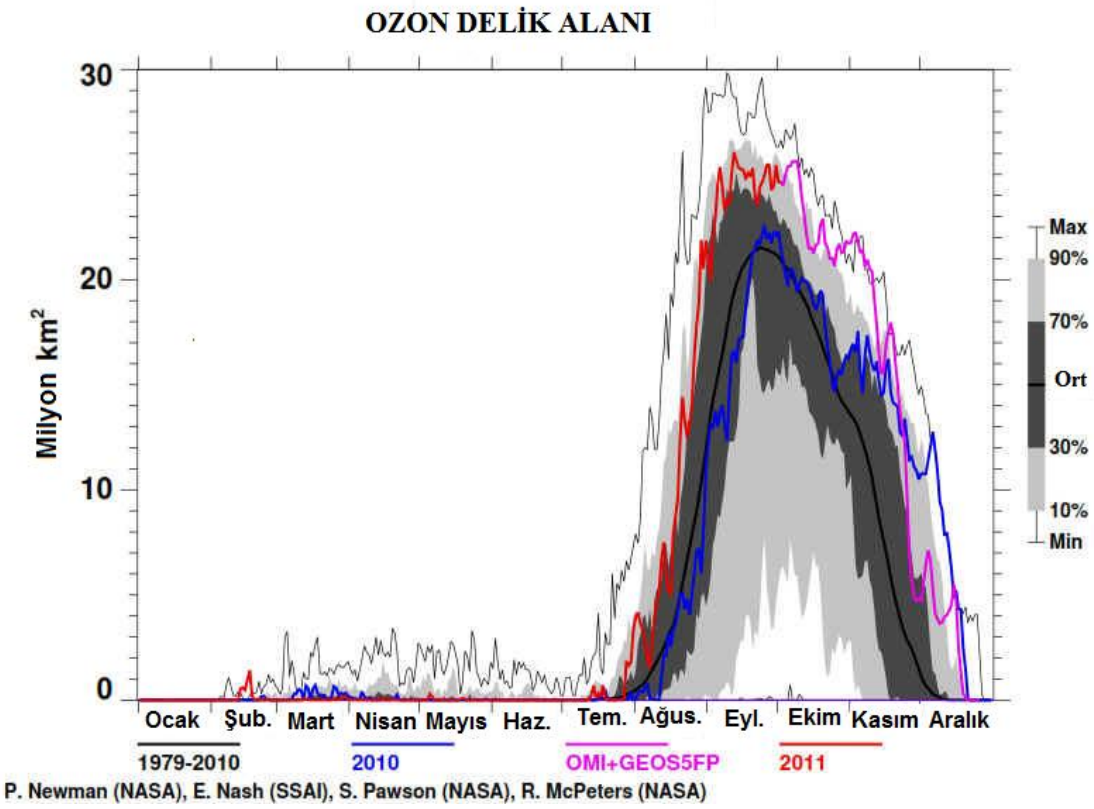
Stratosfer tabakasındaki hava kütlesi, sürekli olarak güneşten gelen ultraviyole radyasyondan etkilenmektedir. Ayrıca, yer yüzeyindeki canlılar için büyük tehlike oluşturan UVB ışınları stratosfer tabakasındaki ozon tarafından soğurulmakta ve yeryüzündeki tüm canlıları olumsuz yönde etkileyen UVB ışınlarını soğurup yeryüzüne ulaşmasını önlemesidir. Ozon tabakasının UVB ışınlarını soğuramayacak kadar incelmesi, "ozon tabakasının delinmesi" olarak adlandırılmaktadır. Ozon tabakasının incelmesi sonucunda; özellikle yeryüzüne ulaşan UVB ışınlarının şiddeti artmakta ve canlıların bağışıklık sistemlerine zarar vermekte, görme bozukluğuna ve deri kanserine yol açmaktadır [2].

Kloroflorokarbonlar ($CFC_2$), karbon tetraklorür, metil kloroform, metan ve azot oksit gibi sanayide bolca kullanılan maddeler ile ozon tabakası tahrip olmaktadır. Ozon tabakasının incelmesi, daha fazla UVB ışımanın yer yüzeyine ulaşması anlamına gelmektedir. Bütün teorik ve deneysel çalışmalar göstermektedir ki, CFCS ve halonlar'ın atmosfere salınması, özellikle ilkbahar döneminde ozon tabakasının daha fazla yok olmasına ve Antarktik ozon deliğinin daha belirgin olarak ortaya çıkmasına neden olmaktadır (**Şekil 1.1**). Gelişmiş ülkeler 1995'in sonunda ozon tabakasını incelten maddelerin üretim ve kullanımını bırakmışlardır. Uluslararası Montreal Protokolü'ne göre; belirli bir program çerçevesinde bütün dünya ülkeleri de bu kimyasallardan arındırılacaktır [3, 4].

**Şekil 1.2'**de ozon tabakasındaki deliğin alanındaki hızlı büyüme oldukça belirgin şekilde görülebilmektedir.




**Şekil 1.1** 20 Yıllık süreç içinde ozon deliğinin uydu görüntüleri [5].




**Şekil 1.2** Ozon tabakasındaki deliğin yıllar içinde hızlı genişlemesi [6].

Günümüzde ozon tabakasının önlenemez yok oluşu gerek yeryüzünün küresel ısınmasına, gerek ise insan sağlığını tehdit eden UVB ışınlarının yeryüzüne ulaşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı tez çalışmasında yeryüzüne ulaşan UVB ışınlarının şiddetinin belirlenmesi, kontrol edilebilmesi için mevcut

malzemelerin UVB ışımanın ardından TL ışıma eğrileri incelenerek UVB ışımayı ölçebilen bir TLD önerilmesi hedeflenmiştir.

## 1.2 Neden İnorganik Fosforlar?

Lüminesans ışıma yapan malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesi geçtiğimiz yüz yılın öne çıkan konularındandır. Özellikle katot ışın tüpleri, *X*-ışını dedektörleri gibi yapay ışık üretiminde kullanılan hemen hemen bütün araçlarda inorganik lüminesant malzemeler bulunmaktadır. Araçların kullanımında pratiklik kazandıran bu malzemeler halen günümüzde büyük bir ilgi ile araştırılmaktadır. Ayrıca günümüzde plazma ve alan ışımalı ekranların (FED), *X*-ışını ve pozitron ışımalı tomografide kullanılan sintilatörlerin geliştirilmesi ile daha kararlı, parlak ve endüstride uygulama alanı olan malzemelere ihtiyaç artmıştır. Dolayısıyla inorganik malzemeler daha da ilgi çekici hale gelmiştir [7].

İnorganik bileşikler genellikle yapısında karbon taşımayan anyonlar, katyonlar ve kovalent bağlı moleküllerdir. Günümüzde inorganik yapılar yeni malzemelerin üretimine kapı açmaktadır. Malzeme bilimcileri günümüzde inorganik yapıtaşları kullanarak geliştirilmiş peptit ve biyomoleküller üretme üzerine oldukça fazla çalışmalar gerçekleştirmektedir [8].

Popülerliği gittikçe artan, inorganik malzemeleri organik malzemelerden üstün kılan en belirgin özellikleri yanıcı olmamaları, erime sıcaklıklarının düşük olması, suda çözünebilmeleri, reaksiyonlarının organik bileşiklerin reaksiyonuna göre daha kısa sürede ve daha az ısı ile gerçekleşebilmesi, kokusuz olmaları, yüksek mekanik duyarlılığa, kimyasal dirence, termal kararlılığa ve optik özelliklere sahip olmalarıdır [9]. Düşük sentez sıcaklığı, kolay hazırlanması ve yüksek ışıma şiddetli lüminesans göstermesi ile ev sahibi yapı olarak kullanılmak üzere öne çıkmaktadır [10].

İnorganik maddelerin biyomoleküller ile inşası; optik, elektronik ve nano-elektronik alanlarda çeşitli kullanım olanakları sağlamaktadır. Hatta elektronikte nano-malzemelerin çok büyük paralel dizeler halinde yerleşmesini olası kılmaktadır. Tıp alanında bu malzemelerle oldukça duyarlı tanı cihazları ve çeşitli optik araçlar geliştirilmektedir. [8]. Ayrıca, UV ışımaya duyarlı UV LED'lerin, lüminesans ışıma yapan malzemelerin, soğuk katot floresans lambaların (CCFL), ince film transistörlü sıvı kristal ekranların (TFT-LCD) geliştirilmesinde de oldukça önemli role sahiptir

[10]. Bunun dışında söz konusu fosforlar fiber optik iletişim sistemlerinde de kullanılmaktadır [7]. İnorganik malzemelerin dezavantajları ise yapılan cihazların üretiminin zorluğu, yüksek maliyeti, yüzeylere yüksek vakum altında uygulanması, yavaş yanıt süresidir [11].

Tez çalışmasında inorganik malzemelerden itriyum tabanlı malzemeler kullanılmıştır. İtriyum tabanlı malzemeler gerek fiziksel gerek ise kimyasal olarak kararlı oldukları için geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

İtriyum tabanlı malzemeler nadir toprak elementleri ile katkılandırıldığında hemen hemen bütün renklerde ışımanın olduğu, katıhal lazerlerinde geniş kullanım alanı olan fosfor malzemeler meydana gelmektedir. Bu malzemeler optoelektronik alanda umut vaat edicidir [12]. Ayrıca itriyum tabanlı fosforlar *X*-ışını görüntülemede şiddeti arttırıcı olarak etkin malzemelerdir. Bu fosforlar UV ışık ile katot radyasyonu ile veya *X*-ışınları, elektronlar ve UV ışık gibi farklı enerji kaynakları ile uyartıldığında lüminesans ışıma yapabildiklerinden bilgisayarlı radyografi, tomografi ve fuloroskopi gibi birçok elektronik dedektör sistemlerinde ve film, görüntü kasetlerinde oldukça çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. [13, 14] UV ve *X*-ışını ile uyartımda ideal lüminesans özelliklere sahip olmalarından dolayı UPL materyal hazırlamada da umut vaat edicidirler [15, 16].

## 1.3 Neden Nadir Toprak Elementleri?

Genellikle iyon halde bulunan, ancak yüksek sıcaklıklarda reaktif hale gelen nadir toprak elementleri kuvvetli elektro pozitiftir ve katkılandırıldığı bileşiği aktive eder. Ayrıca paramanyetiktir ve karakteristik kesikli spektrumları vardır. Hem soğurma hem de yayınlama spektrumuna sahiptirler.

Nadir toprak iyonları malzemeye katkılandırıldığında katot ışın tüpleri gibi görüntüleme uygulamaları için çeşitli renklerde ışıma yapan fosforların oluşumuna, alan ışımalı görüntülemede (FED) düşük voltaj kullanımına olanak sağmaktadır [17]. Ayrıca renkli lazer sistemleri, LED teknolojisi, UPL (upconversion lüminesans), genel aydınlatmada, optik araçların ve optik sıcaklık sensörlerinin geliştirilmesi alanlarında olduğu gibi nadir toprak iyonu katkılandırılmış malzemelerin optik özellikleri birçok teknolojide kullanım alanına sahiptir. Bunların dışında özellikle temelinde flüoresans ışımanın şiddetinin olduğu sıcaklık sensörlerinin gelişiminde de önemli etkileri vardır. Bu teknik ile uyarılma enerji seviyesi ve geçişlerde yaşanılan

problemlerin ve zahmetli saatler süren ölçümlerin önüne geçilmektedir. Artık günümüzde yüksek parlaklığa sahip ve tüm renklerin görüntülendiği bir teknolojinin geliştirilmesinde nadir toprak elementleri ile katkılandırılmış malzemeler vazgeçilmez olmuştur [18].

$Eu^{3+}$, ve $Tb^{3+}$ gibi $4f^n$ elektron konfügürasyonuna sahip nadir toprak iyonlarının içsel optik özellikleri vardır. Bu özelliklerden dolayı ışıma spektrumları kesikli çizgiler halindedir. 4f elektronları etraftan iyi zırhlanmıştır ve ev sahibi malzemenin türünden veya kristal alandan etkilenmemektedir. Bu nedenle spektrumda gözlenen çizgilerin genişletilme şansı yoktur. [7, 17].

$Eu^{3+}$ iyonu katkılandırıldığı malzemede yerel simetriye sahip olması ve ev sahibi örgü ile etkileşmemesi özelliği sayesinde optik prop olarak kullanılmakta ve spektroskopik bilgi sağlanmaktadır. $4f^6$ geçişinden ötürü uzun yaşam süresine sahip flüoresans ışıma gerçeklemektedir. Bu da birçok fotonik malzemenin ve optik görüntülemenin gelişmesinde etkilidir. Hem enerjisini hem de bölünemeyen özel seviyelerinin tanımlanmasında seçici polarize spektroskopi büyük öneme sahiptir. [19].

Birçok sentetik materyalde gözlemlendiği gibi nadir toprak iyonu katkısı TL'in hassasiyetini ve TL ışıma spektrumunu etkilemektedir. Günümüzde gerçekleştirilen çalışmalar, nadir toprak iyonu katkışının TL ışıma eğrisinin maksimum sıcaklığına etki ettiğini, üç değerli nadir toprak iyonlarının ışımasının, iki değerlikli nadir toprak iyonlarının ışımaları ile kıyaslandığında birçok TL model için daha uygun olduğu gözlenmiştir [20]. Bu nedenle tez çalışmasında incelenen fosfor malzemelerin bir kısmı $Eu^{3+}$ veya $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonları ile katkılandırılmıştır.

Genellikle nadir toprak iyonu katkılandırılmış materyallerde TL verimi artmaktadır. Bunun muhtemel nedeni uyarılmış halin durulmasında alternatif yolların oluşmasıdır. Bu nedenle malzeme içindeki nadir toprak iyonunun rolü daha da belirginleşmektedir [21].

## 1.4 Neden Lüminesans Analiz?

Lüminesans olayı, malzemenin enerji soğurmasını takiben veya soğurma boyunca, görünür bölgede ışımasıdır. Yarıiletken ve yalıtkanlardaki kusurlar lüminesansa neden olan yeni optik soğurma bantları oluşturur. Böylelikle malzemenin lüminesans özellikleri incelendiğinde malzemedeki mevcut kusurların özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. [22].

Lüminesans olayı dozimetrik amaçla çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu alanda pek çok araştırma gerçekleştirilmiştir (Schulman ve Compton, 1962; Cameron ve arkadaşları, 1968; Fowler, 1968; DeWerd ve Stoebe, 1972; DeWerd ve arkadaşları, 1976; Braunlich, 1979; McKinlay, 1981; Horowitz, 1984; Hufton, 1984; Mahesh ve arkadaşları, 1989; McKeever ve arkadaşları, 1993). Lüminesans olayının temelini, yapıdaki safsızlıkların elektron ve boşlukları tuzaklaması oluşturur. İyonlaştırıcı radyasyona maruz kalındığında değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılırken genellikle uygun bir elektron tuzak safsızlığında tuzaklanırlar. Aynı şekilde boşluklar da (pozitif yükler) değerlik bandından uygun safsızlıklara doğru hareket ederler. Bu tuzaklanmış elektronlar, atomların yerleştikleri safsızlıklarda bazı durumlarda uyarılıncaya kadar kalırlar. Eğer bu uyarılma ışıkla gerçekleşiyorsa bu sürece fotolüminesans (PL), ısı yoluyla gerçekleşiyorsa termolüminesans (TL) denir [23].

Lüminesans çeşitlerinden RL, PL ve TL ametal malzemelerdeki kusurlarının özelliklerini incelemek için kullanılan en hassas tekniklerden en sık kullanılanlardır [22].

0.1 mGy'den 10 Gy'e kadar geniş bir doz aralığında kristaller dozimetrelerin soğurduğu doz ile doğrudan orantılı olarak ışıma yaparlar [23].

Isıma eğrisi zamanın, sıcaklığın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak lüminesans ısıma şiddetinin bir grafiğidir. Bir ısıma eğrisinin şekli, yeri ve piklerinin sayısı fosfor maddesine bağlıdır. Doğada mevcut fosforların her birinin kendine özgü ışıma eğrisi vardır. Işıma eğrisinin altında kalan toplam alan, fosforun ısıtıldığında yaydığı toplam ışık miktarıyla ve bu da fosforun soğurduğu radyasyon dozu ile orantılıdır.

Gerek optik uyartımlı lüminesans (OSL) gerek katadolüminesans (CL) ve gerek ise radyolüminesans (RL) yöntemlerine göre fotolüminesans (PL) yönteminin üstünlüğü, PL spektrumunun uyarılma yöntemine bağlı olmaması, ışıma şiddetinin sadece yük yoğunluğu ile orantılı olması ve soğurulma katsayısı ile bulunmasıdır. Böylelikle PL yönteminde uyarıcı fotonun dalga boyu değiştirilerek optimum dalga boyu belirlenebilmekte ve en ideal pikler elde edilebilmektedir. Gelen radyasyon malzemenin derinlerine kadar ilerleyebilmektedir, oysa CL α taneciklerinin bombardımanı ile gerçekleştiğinden sadece yüzey özelliklerini belirleyebilmekte, RL de ise gelen fotonların dalga boyu değiştirilememektedir. Bu nedenle tez çalışmasında mevcut malzemelerin yapısal özellikleri lüminesans yöntemlerinden RL, PL ve TL ile analiz edilmiştir.

## 1.5 Neden Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)?

SEM, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde son derece kullanışlı, optik mikroskobun yetersiz kaldığı büyütmelerde doğrudan başvurulan bir inceleme yöntemidir. Atomik yapı SEM gibi yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopları ile görüntülenebilir.

Görüntüleme temel olarak numune üzerine gönderilen elektron demetinin numunenin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmeler sonucu oluşan sinyallerin toplanması esasına dayanır.

Yüksek büyütmelerde görüntü ve kompozisyon haritalamada kullanılır. Büyütme miktarı 20 ila 300000 kata kadar çıkabilir. 50 nm'ye kadar oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir.

SEM ile sadece sıvı malzeme incelenemez. İletken olmayan malzemeler oldukça ince iletken bir tabaka ile kaplanarak, toz malzemeler de pelet hale getirilip SEM görüntüleri alınabilinir [24].

## 1.6 Neden *X*-Işını Kırınımı (XRD)?

Bilinmeyen katıların kristal yapılarını belirlemek için kırınım teknikleri kullanılır. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği *X*-ışını kırınımıdır. Elektron veya nötron kırınımı tekniklerinin yerine *X*-ışını kırınımını seçilmesinin iki sebebi vardır; birincisi *X*-ışınlarının dalga boyları (atomik mesafeler boyutunda olması), ikincisi *X*-ışını saçılımının yıkıcı olmamasıdır (incelenecek malzemeyi değiştirmemesi).

Fosforların yapısı incelenirken kullanılan *X*-ışınlarının dalga boyları, ~ 0.5 Å ile 2.5 Å arasında; foton enerjileri de 3 - 8 keV arasında değişmektedir. İncelenen kristal atomlarının boyutları 1 - 15 µm, birim hücre boyutları da 5 - 10 Å'dur. Kristal *X*-ışınlarına tabii tutulduğunda yapıda değişiklik gözlenmemektedir.

*X*-ışını saçılması örgü parametrelerinin net değerlerine ulaşılması için kullanılır. Elektron saçılması yöntemi ile *X*-ışını saçılması yöntemi arasındaki önemli farklar *X*-ışının daha derine nüfuz edebilmesi ve *X*-ışınlarının saçılma noktalarının elektronunkinden 103 kat daha zayıf olmasıdır. *X*-ışını saçılması kalın örnekler için daha uygundur. *X*-ışını tüpünü değiştirerek *X*-ışınlarının şiddeti artırılabilir ve malzemenin *X*-ışınına maruz kalma suresi azaltılabilinir. Saçılma açıları, elektronlara kıyasla *X*-ışınlarında daha büyük olduğu için örgü parametreleri daha kesin olarak belirlenebilir. Nötron saçılması yöntemi ile *X*-ışını saçılması yöntemi arasında da önemli farklar vardır. *X*-ışınları atom etrafındaki elektronlarla etkileşir. Elektronların sayısı az ise *X*-ışınlarının etkileşimi zordur. Bu nedenle atom numarası küçük elementlerin atomlarının yerlerinin bulunmasında nötronlar tercih edilir. Nötron hafif ya da çok sayıda olan elektronlarla aynı miktarda etkileşir. *X*-ışınlarıyla atomların yerlerinin belirlenmesi zordur. Buna karşılık nötron kaynağını yapmak oldukça masraflıdır.

*X*-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki çok sayıda atomu içeren saçılmalara kırınım denir. *X*-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır.

Kırınımın gerçekleşmesi için saçılan *X*-ışınlarının dalga boylarının eşit, faz farkının sabit olması gerekir. Saçılan bir *X*-ışını atomun elektron yoğunluğunun çok

olduğu kısmıyla etkileşir. Saçılan *X*-ışınının enerjisi 10 - 50 KeV'tur. Nötron Kırınımında bir nötronun enerjisi ~ olarak 0.08 eV'tur. Elektron Kırınımında bir elektronun enerjisi ise ~ 100 eV'tur. Elektronlar katının derinliklerine giremezler çünkü enerjileri düşüktür. Bu nedenle elektron kırınımıyla sadece katılarda yüzey araştırması yapılır [25].

Sonuç olarak XRD'yi çok kullanışlı yapan özelliği kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır [24].

# 2 GENEL BİLGİLER

Katıhal fiziği alanında çalışan birçok araştırmacının ilgi alanı kristaller ve kristallerdeki elektronlar olmuştur. *X*-ışınının kırınımı ile kristallerin özelliklerini öngören birçok model ortaya konmuştur. Bu modeller ile kristallerin peryodik olarak dizilmiş atomlardan meydana geldiği anlaşılmıştır. Günümüzde amorf ve kristal olmayan yapıları da içine alan oldukça geniş bir araştırma alanı olan yoğun madde fiziği halen pekçok araştırmacının oldukça ilgisini çekmektedir.

Bu bölümde kristal yapılara ve kristal kusurlara kısaca değinilip, bant modellerine geçilecektir. Ardından bant modeli gerçeğine dayanan ve kristal yapıyı anlaşılmasını sağlayan yötemlerin başında gelen lüminesans kavramı, tarihsel gelişimi, çeşitleri üzerinde durulacaktır. Doktora çalışmasının büyük kısmını oluşturan, soğurulan enerjinin ısı yoluyla ışıma olarak malzemeden çıkması ile özetlenebilen, termolüminesans (TL) üzerinde yoğunlaşılacaktır. TL uygulama alanlarından biri olan dozimetrik uygulamalardan söz edilerek, bir malzemenin TLD olarak kullanılabilmesi için gerekli olan özellikler detaylı olarak ele alınacaktır. Ayrıca örnek olması açısından bazı malzemelerin dozimetrik özellikleri çizelge halinde belirtilecektir. Söz konusu özelliklerden biri olan doz cevabı ele alınıp doz cevap eğrisinin lineer altı ve lineer üstü karakter göstermesi incelenecektir. TL'nin yanı sıra başlıca lüminesans türlerinden olan PL ve RL hakkında da genel bilgilere yer verilecektir.

Çalışmada mevcut malzemelerin özellikleri lüminesans tekniklerinin dışında, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülendiği, SEM ve Bragg Yasasına bağlı olarak elektronların saçılımı ile kristal yapının analiz edildiği, XRD yöntemiyle de incelenmiştir. Bu nedenle söz konusu karakterizasyon teknikleri, öncelikle fiziksel ve kimyasak karakterizasyon tekniklerinin çizelge şeklinde belirtilmesinin ardından detaylı olarak ele alınacaktır.

Son kısımda da nadir toprak iyonlarının özellikleri, lüminesans performansını etkileyen faktörlerine değinilecek ve nadir toprak elementlerinin karakterizasyonu sırasında karşılaşılan güçlükler üzerinde durulacaktır.

Özetle, çalışmada kullanılan itriyum tabanlı fosforları taramalı elektron mikroskobu ile kristal görüntüleri, *X*-ışını kırınımı ile kristal yapıları, PL, RL ve TL özellikleri ile yapısal ve dozimetrik özellikleri hakkında teorik bilgiler bu bölümde yer almaktadır.

## 2.1 Kristal Yapılar

Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak kristal yapı çeşitlilik gösterir. Katının fiziksel özellikleri kristal yapıya bağlıdır. Bu nedenle bu bölümde başlıca kristal yapılar belirtilecektir. Kristallerde daima kusurlar mevcuttur. Bölüm 2.2de de ana başlıklar halinde kristal kusurları ele alınacaktır [26].

- **Monoklinik Kristaller:** Düzenli ve simetrik yapıya sahip kristallerdir. Tek bir ikili eksene sahiptir, tam bir daire kadar döndürüldüğünde, aynı şekli iki kere görebiliriz. Üç ekseni, uzunluk bakımından eşit değildir ve ikisi birbirine dik açıyla birleşmez. Üçüncü eksen, diğer ikisini kapsayan yüzeye dik açıyla düşer. Monoklinik kelimesi, Yunanca 'mono' (tek) ve 'klinein' (eğmek) kelimelerinden meydana gelir yani tek bir tarafa eğilen anlamına gelmektedir. En bilinen monoklinik kristaller mikalar ve alçı taşıdır.

- **Triklinik Kristaller:** Triklinik kristaller, tanımlaması en zor olan kristallerdir çünkü sistemdeki diğer kristallerden çok daha az simetriye sahiptir. Bütün kristal yüzeylerin hem açıları hem de boyutları birbirinden farlıdır, dolayısıyla da doğada oldukça farlı oluşumları mevcuttur. Triklinizm genellikle ayrıntılı *X*-ışınları analizi ile belirlenir. En bilinen triklinik kristaller feldspar kayalarından gelen albittir ve aksinittir.

- **Ortorombik Kristaller:** Doğada en yaygın olan kristal sistemlerindendir. Yüksek oranda simetriye sahiptirler. En iyi bilinen ortorombik kristal barittir.

- **Tetragonal kristaller:** Kaba uzantılı küpleri andırırlar. Doğada nadir görülürler. Bilinenlerin başında bipiramidler ve prizmalar gelir.

- **Trigonal Kristaller:** Hekzagonal sistemlere oldukça benzerdir, ayırt edilmesi zordur. Ancak günümüzde hekzagonal yapılardan ayırt edilebilir. Bununla beraber halen bazı minerallerin hekzagonal mi trigonal mi olduğunu açıklamak zordur. Yedi simetri çeşidindeki en karışık formdaki kristallerdir.

- **Hegzagonal Kristaller:** Eğer katı bir madde, tam bir dönüş yapabiliyor (360°) ve aynı şekil bir kereden fazla görünebiliyorsa, bu maddenin simetrik olduğu ya da "simetri gösterdiği" söylenebilir. Bazı simetrik kristaller şekillerini tam bir dönüş sırasında iki, üç ya da dört kez tekrar edebilir. Aynı şekli altı kez gösterebilen kristallere hegzagonal kristaller denir. Apatit, sarı yakut ve vanadinit hekzagonal yapıya sahip en çok bilinen mineral ve değerli taşlardır.

## 2.2 Kristal Kusurları

Bir kristal atom ve moleküllerinin 3-boyutta devinimi ile oluşur. Bir kristali tanımlamak için birim hücredeki atom ve moleküllerin durumunu $\vec{a}_i (i = 1,2,3)$ vektörü belirler. Kristaldeki tüm atomlar birim hücredeki atomların ( $\vec{t}$ ) dönüşü ile elde edilir.

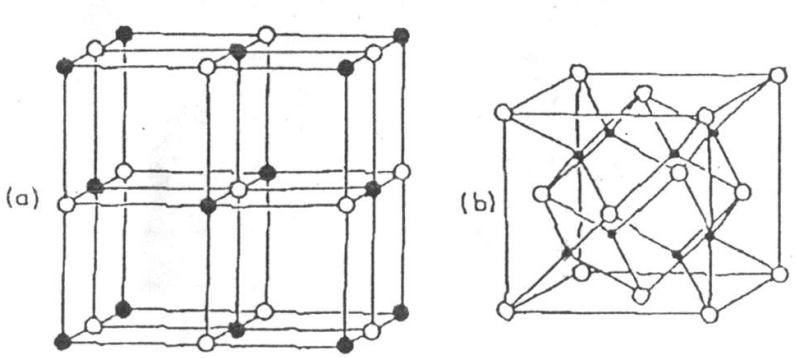
$$\vec{t} = \sum_i \alpha_i \qquad (2.1)$$

burada $\alpha_i$ tüm pozitif ve negatif tam sayıları göstermektedir.

(2.1) Eşitliği ile tanımlanan bir kristal ideal kristal adını alır. Termal titreşimler düzeyini bozan ve (2.1) eşitliğine uymayı imkansız hale getiren kristal kusurlu olarak adlandırılır. (2.1) eşitliğine getirilen bir diğer sınırlama sınırlı kristal büyüklüğüdür. Kristaller en önemli kristal kusuru olan serbest yüzeyler ile sınırlandırılmışlardır. Böyle kristaller gerçek kristallerdir [27-29].

Alkali halojenürler ve bunların hataları kristalin özelliklerini incelemede kullanılan başlıca yöntemlerden biri olan lüminesans olayında oldukça önemlidir. Tüm kusurlar lüminesans sırasında yük taşıyıcıları için potansiyel tuzaklar olabilirler.

Alkali halojenler, alkali ve halojen atomların üç boyutlu olarak birbiri ardına düzenli diziliminden oluşur. Şekil 2.1'de ideal bir kristal göstermektedir.




**Şekil 2.1** İdeal Kristalin Üç Boyutlu Yapısı (a) LiF'in yapısı (•Li, ◦F); (b) $CaF_2$'in yapısı (•Ca, ◦F).

Gerçek bir kristallerde daima kusurlar mevcuttur. Bu kusurlar sayesinde kuvars kristali dozimetre olarak, ZnO kristali ısık yayan malzeme olarak kullanılmaktadır.

Kristal kusuru, bir kristaldeki üst üste katmanlara yerleşim sırasında normalden sapma sonucu oluşur. İdeal yani kusursuz bir kristal yalnız mutlak sıfır sıcaklığında mevcuttur. Diğer bütün sıcaklıklarda ısıl, elektronik ya da atomik kusurların varlığı, kristalin özelliklerini belirlemektedir.

Isıl kusurlar, atomların denge konumları çevresindeki titreşimlerini belirler. Isıl değişimden dolayı yer değiştirme kristal yapı içinde dalga şeklinde yayılır. Bu dalgalara fonon denir. Elektronik kusurlar, elektron, boşluk ve eksitonlardan kaynaklanabilir. Bu kusurlar yarıiletken özelliklerin belirlenmesinde etkilidir. Atomik boyuttaki kusurlar; kimyasal kusurlar ve örgüsel kusurlar diye ikiye ayrılır. Örgüsel kusurlar; noktasal kusurlar, çizgisel kusurlar ve düzlemsel kusurlar olarak sınıflandırılırlar [30-32].

Ayrıca kusurları kristalin kendine özgü kusurları ve safsızlık sonucu oluşan kusurlar olarak da incelemek mümkündür.

Kristalin kendisine özgü kusurları:

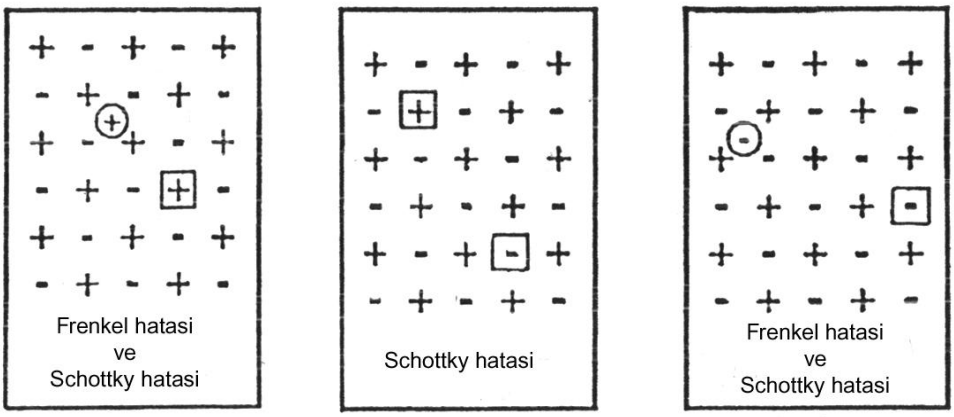
**a)** Bir atomun yerinden çıkartılması ve tekrar yerine dönmesi ile oluşan atom eksiklikleri (Schottky Hatası), boşluklar,

**b)** Bir kristale bir atomunun düzensiz olarak sokulması ile oluşan intersitial ya da Frenkel hataları,

**c)** Alkalilerin yerine halojenlerin yerleşmesi ile meydana gelen yer değiştirme hataları,

**d)** Önceki hataların birleşik halleridir.

Şekil 2.2'de kristalin kendine özgü hataları gösterilmektedir. [18]




**Şekil 2.2** Gerçek kristalin kendine özgü kusurları.

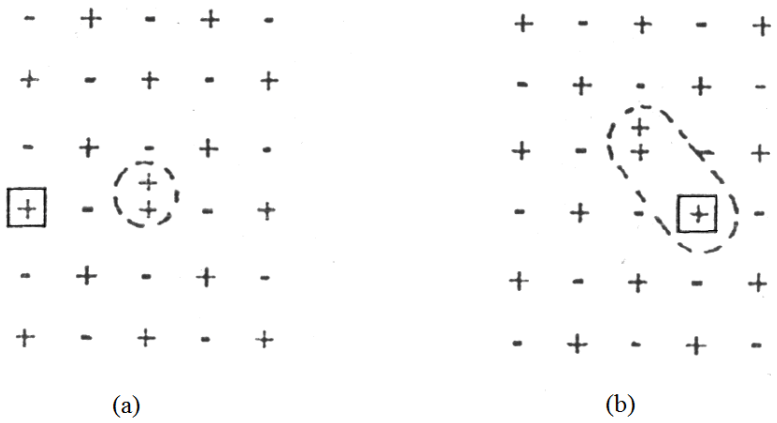
Kristalin yapısına eritilme ya da ekim yoluyla sonradan sokulan safsızlık sonucu oluşan kusurlar:

**a)** A atomu B atomunun yerine geçmesi sonucu oluşan, yer değiştirme kusurları,

**b)** Kristalde bir B atomunun başka bir yere sokulması sonucu oluşan intersitial safsızlıklar [27-29].

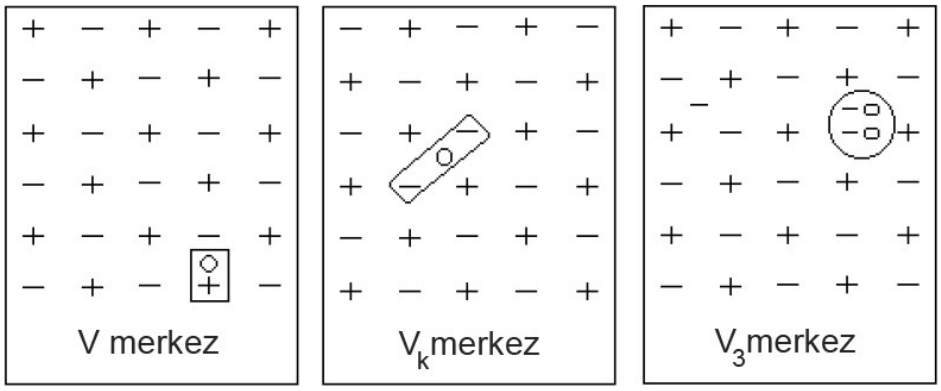
Kristal örgü içine giren safsızlıklar bulundukları yerler ile ideal örgü geometrisini bozduğunda komşularına göre farklılaşmış örgüler oluşur. Bu sonradan oluşan kusurlar, kristalin kendine özgü kusurları ile etkileştiği zaman daha da karmaşık oluşumlar ortaya çıkar [27].

Kimyasal safsızlığın mekanizmasını anlayabilmek için iki yüklü bir iyonun boşluk derişimi üzerindeki etkisine bakmak gerekir. Şekil 2.3(a)'da görüldüğü gibi safsızlığın fazladan oluşturduğu pozitif yükü engellemek için bir alkali iyonu çıkar. Ayrıca iki değerli katyon safsızlığı yerel pozitif yüktür. Boşalan pozitif yükün yerine yeniden yerel negatif yük oluşturur. Bunlar birbirini çeker ve bir karmaşık yapı oluştururlar (Şekil 2.3(b)). [27-29].




**Şekil 2.3 (a)** Alkali iyon kaçışı, **(b)** Kompleks yapı oluşturmak için iyonların davranışı.

İyonlaştırıcı radyasyon alkali halojenürlerde daha ileri hatalara yol açar. Bu hatalar iyonik kristalleri renklendiren soğurma merkezleridir ve renk merkezleri adını alır. Örneğin negatif yük boşlukları yerel pozitif yük bölgelerini oluşturur. İyonlaştırıcı radyasyon sonucunda bir elektron kristalde serbest hale geçer ve coulomb çekim kuvvetiyle yerel pozitif yük merkezine çekilir ve boşluk tarafından tuzaklanır. Bu sistem ve merkez F-merkezi adını alır. Benzer şekilde bir pozitif iyon boşluğu bir boşluk tuzağıdır ve V-merkezi olarak adlandırılır. Fakat bununla ilgili bilinen deneysel veri yoktur. Diğer olası boşluk merkezi $V_k$ ve $V_3$-merkezleridir. $V_k$-merkezleri, bir boşluğun bir çift negatif iyon tarafından doldurulmasıyla oluşur. $V_3$-merkezleri, nötür halojen molekülünün halojen iyon boşluğunu doldurmasıyla oluşur. İki halojen iyonu ile iki boşluk dolmaktadır.[18] Söz konusu yapılar Şekil 2.4'de şematik olarak belirtilmiştir.




**Şekil 2.4** İyonlaştırıcı radyasyon etkisiyle oluşan V, $V_k$, $V_3$ kusurları **[22].**

Yüksek dozda iyonlaştırıcı radyasyon TL maddelerde istenmeyen hatalara sebep olabilir. Dolayısıyla lüminesans sırasında kusur oluşumunun önemi vurgulanmalıdır. Söz konusu kusurlar genellikle radyasyon zararları olarak adlandırılır ve TLD sistemlerinde hassasiyetin azalması, doyma etkisi gibi etkilere sebep olmaktadır.

Fotonlar, elektronlar ve nötronlar yüklü ve yüksüz parçacıklar yer değiştirme sonucu hatalar oluşturur çünkü radyasyon bombardımanı kristaldeki atomların örgüdeki normal yerlerinden çıkmalarına sebep olur. Oluşan kusur iyonlaştırıcı radyasyon akışı ve süresi ile orantılıdır. Uzun ışıma sırasında kusurların sayısı gittikçe azalır çünkü boşluk-intersitial birleşme olasılığı artar.

Işıma negatif iyon boşlukları da yaratabilir. Bu olaya iyonizasyon zararı denir. Bu mekanizma iyonlaşma elektron ve boşluklarının tekrar birleşmesi ile ilgilidir. Tekrar birleşme sırasında birbirine bağlı elektron-boşluk çifti eksi yüklü örgü iyonu üzerine tuzaklanabilir. Tekrar birleşme sırasında çıkan enerji negatif iyona geçirilir. İyonda boşluklar ve intersitial atomlar bırakan çarpışmalar oluşur. Sonuç F-merkezleri ve intersitial atomların oluşumudur. Bu durumda iyonlaşma elektronu ve boşluk yeniden birleşebilir. Bir eksiton bir negatif örgü iyonu üzerinde yeniden birleşme gerçekleştirinceye kadar tuzaklanmış şekilde kalabilir. Yeniden birleşme sırasında açığa çıkan enerji negatif iyona transfer olur. Bu enerji, geride boşluk ve ara yer atomların kalmasına, atomlar arası çarpışmalara sebep olur. Sonuçta F-merkezleri ve yerini terk edip aralara yerleşen atomlar ortaya çıkar [22, 27-29].

Daha önce belirtildiği gibi gerçek kristallerde ışıma öncesi çeşitli kusurlar mevcuttur (boşluklar, intersitial atomlar ve iyonlar gibi). Bunların bazıları elektron ve/veya boşluklar için tuzaktır. Lüminesans sırasında iyonizasyonun yarattığı elektron ve boşluklar kusurlar üzerine tuzaklanır ya da elektronlar tuzaklanmış boşluklarla birleşir. [27-29].

Fotonlar, elektronlar, nötronlar, yüklü ve yüksüz parçacıklar ile yapılan bombardımana bağlı olarak örgü içerisindeki atomların yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkan bu çeşitli kusurlar görüldüğü gibi malzemenin optik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Mükemmel, kusursuz bir kristal TL özellik göstermez. Gerek tuzaklar gerekse lüminesans merkezleri (tekrar birleşim merkezleri) kristal örgülerindeki kusurlardan oluşmaktadır.

Işığın yüzey ile çeşitli etkileşim yolları vardır. Işık yüzey içinden geçebilir, yüzey tarafından soğurulabilir veya yansıtılabilir. Etkileşim yolları sayesinde malzemenin özellikleri incelenebilir. Ayrıca malzeme yansıttığı ışığın renginde görülür. Bu gibi özellikler malzemenin optik özelliklerinin incelenmesinde ilk aşamadır [26, 33].

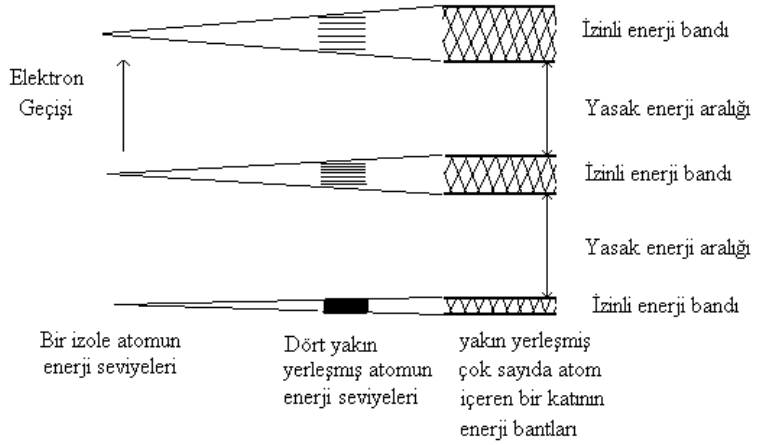
Malzemenin ışığı soğurma özellikleri onun karakteristik enerji bant aralığının ve eksiton (elektron-boşluk çifti) enerjilerinin belirlenmesinde etkilidir. Optiksel özellikleri daha iyi analiz edebilmek için katının enerji bant sisteminin anlaşılması gereklidir.

## 2.3 Katılarda Enerji Bantları

Optiksel özellikleri daha iyi analiz edebilmek için katının enerji bant sisteminin anlaşılması gereklidir.

Katıyı bir arada tutan en önemli etken atomlar ve atomlardaki elektronlardır. Bir katıyı oluşturmak için iki atom bir araya geldiğinde atomlar arasında itme ve çekme kuvvetleri oluşur. Bu kuvvetler ancak atomlar arasındaki boşluklar sayesinde dengelenir. Bu esnada katıların elektriksel özellikleri değişir. Tek bir izole atom ele alındığında. Atom sadece kendi enerji seviyesindeki elektronlara sahip olabilir. Tek bir izole atom yerine, birbirine yakın birkaç atomu ele alındığında bu sefer Pauli prensibi uyarınca elektron dalga fonksiyonları üst üste biner. İzole enerji

seviyelerinde yarılmalar sonucunda bant takımları oluşur. Şekil 2. 5'de yarılmış enerji seviyeleri mevcuttur.




**Şekil 2.5** Enerji bantlarının oluşumunun şematik gösterimi.

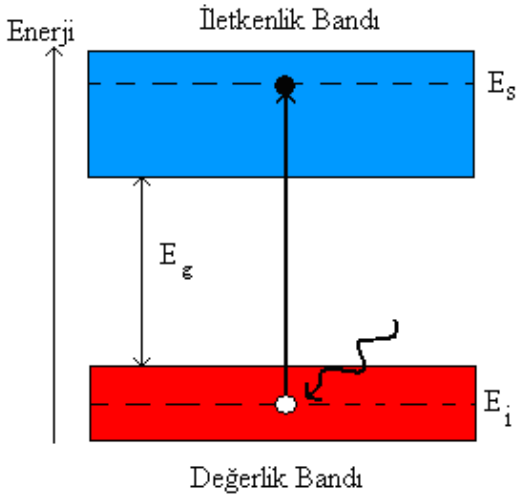
Elektronlar düsük olan enerji bantlarından başlıyarak sırayla enerji bantlarını doldururlar. Yüksek enerji bantlarındaki elektronlar katının elektriksel ve optiksel özelliklerini belirler. Bu açıdan özellikle iletkenlik bandı oldukça önemlidir. İletkenlik bandı daima oldukça az doludur. Bantların doluluk oranları ve yasak enerji aralığının boyutu katının özelliklerine ulaşılmasında oldukça yardımcıdır [26, 34].

### 2.3.1 Foton Soğurulması ve Işıma

Elektron bir enerji seviyesinden başka bir enerji seviyesine geçerken bir foton soğurur veya yayınlar. İki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı $\Delta E$ kadar olduğunda fotonun frekansı $\Delta E/h = \upsilon$ kadar olur. Eğer elektron $E_1$ düşük enerji seviyesinde iken $(E_2–E_1)$ lik enerjiye sahip bir fotonu soğurarak $E_2$ üst enerji seviyesine geçebilir. $E_2$ enerji seviyesindeki elektron bir foton yayınlayarak taban seviyeye geri dönebilir. Fotonun yayınlanması, elektronun kendiğinden alt seviyeye inmesi esnasında veya $(E_2–E_1)$ enerjili gelen foton tarafından uyarılıp $E_2$ enerji seviyesine oradan da tekrar $E_1$ enerji seviyesine dönerken gözlenir.

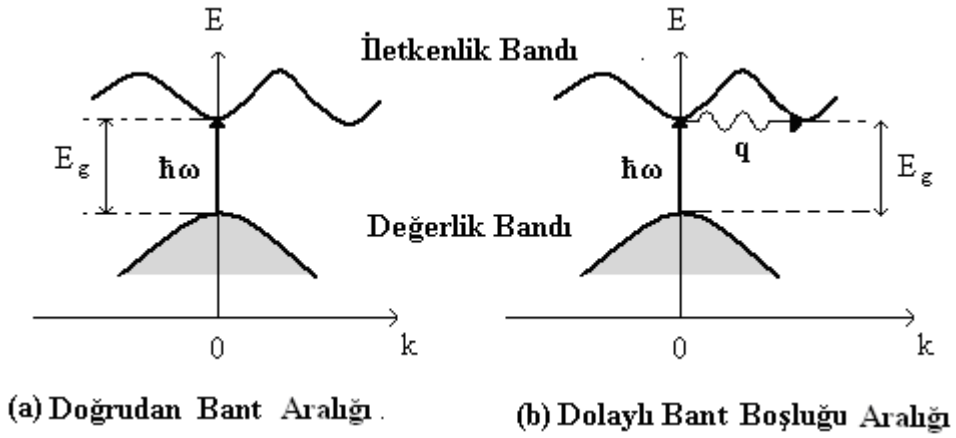
### 2.3.2 Bantlar Arası Geçişler

Bantlar arasındaki geçiş sırasında, elektron bir foton soğurarak daha düşük enerjili banttan yukarıdaki daha yüksek enerjili banda geçer. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi elektronun düşük enerji bandından ayrılması sonucu bir boşluk oluşur. Böylece bantlar arası foton soğurumu düşük enerjili bantta bir boşluk; yüksek enerjili bantta da bir elektron oluşturur.




**Şekil 2.6** Bir fotonun soğurulması sonucu dolu olan düşük enerji seviyesinden yüksek olan enerji seviyesine geçişi.

Fotonun bant arası geçişler esnasında soğurulması, soğurma sırasında momentumunun korunmasından dolayı elektronun *k* dalga vektörünün sabit kalmasından ötürü *E-k* ekseninde incelenir. Momentum uzayında, iletkenlik bandının en düşük enerjili yeri ve değerlik bandının en yüksek enerjili yerinin farklılık göstermesine göre bant aralığı doğrudan veya dolaylı olarak belirtilir. Şekil 2.7(a)'da görüldüğü gibi doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde iletkenlik bandının en altında bulunan elektronlar, değerlik bandının en üstündeki boşluklar ile doğrudan birleşir, momentum korunur ve bir foton yayınlanır. Şekil 2.7(b)'de ise dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerde elektronun valans bandından iletkenlik bandının tabanına geçişinde elektron dalga vektörü önemli derecede değişim gösterir.

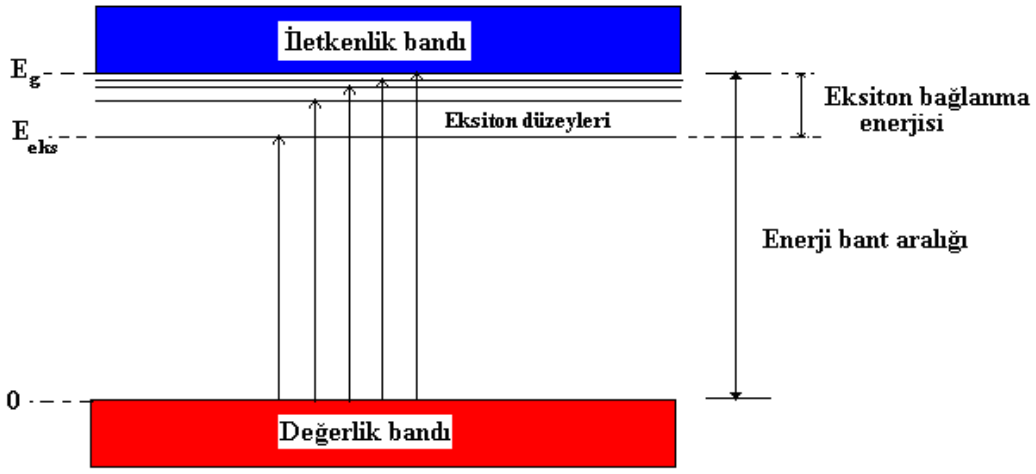



**Şekil 2.7** Bantlar arası doğrudan veya dolaylı geçişler. Dikey eksen fotonun soğrulması işlemini; q bir fotonun soğrulmasını ve yayınlanmasını temsil eder **[**35].

### 2.3.3 Eksitonlar

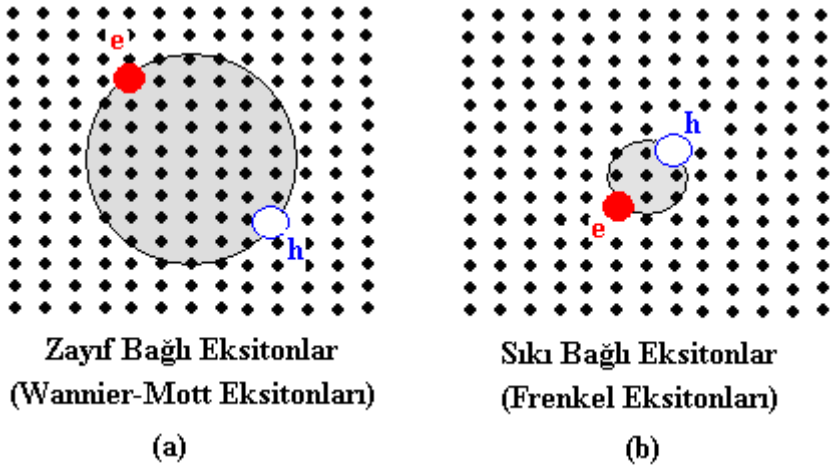
Gelen fotonun enerjisi yasak bant aralığı enerjisinden daha büyük olduğunda fotonun enerjisi kristal tarafından hem soğurulur hem de yansıtılır (Şekil 2.8). Eğer gelen fotonun enerjisi bant aralık enerjisinden daha düşük ise soğurulan fotona bağlı elektron-boşluk çifti oluşur. Elektron ile boşluk arasındaki Coulomb etkilesmesinden dolayı bağlı duruma geçebilirler bu yapıya eksiton denir [26].

Bir eksiton kristal içinde dolaşırken enerji de bir yerden başka bir yere transfer olur, yanısıra yüksüz olduğu için elektriği iletemez. İletkenlik bandına yakın bölgede meydana gelen geçişler ve eksiton bölgeleri Şekil 2.8'de gösterilmektedir.




**Şekil 2.8** Doğrudan geçişli bir olayda oluşan eksitonun enerji düzeyleri. İletkenlik bandının üst ucundan olan geçişler oklarla gösterilmiş olup en uzun ok bant aralığı enerjisine karşılık gelir.

Kristal ortamında soğurulan bir fotonun enerjisi, bant aralığı enerjisinden küçük ise daima eksiton oluşur. Eksitonlar kristalde serbestçe hareket ederler ve keskin çizgili ışın yayınlayarak yok olurlar. Yarıiletkenlerde zayıf bağlı ekstonlar gözlenirken, yalıtkan ve moleküler boyuttaki kristallerde sıkı bağlı eksitonlar gözlenir [26, 30, 33, 34].




**Şekil 2.9** Zayıf ve güçlü bağlı eksitonların sematik gösterimi [26].

Zayıf bağlı eksitonlar pozitronyum atomuna benzer (Şekil 2.9(a)). Burada elektron ve boşluk arasındaki mesafe örgü sabitine göre büyüktür. Sıkı bağlı eksitonlar ise tek bir atomun uyarılmış durumudur. Uyarılma, bir atomdan diğer atoma sıçrayabilir. Asal gaz kristallerinde bulunan eksitonlar sıkı bağlı eksitonlardır (Şekil 2.9(b)).

## 2.4 Lüminesans

Bu bölümde lüminesansın tarihsel gelişimine kısaca bir giriş yapılarak, Stoke's kanunundan hareketle lüminesans kavramı üzerinde yoğunlaşılacaktır. Ayrıca ve en sık kullanılan lüminesans türleri belirtilip, tez çalışmasının büyük kısmını oluşturan, lüminesans türlerinden TL kavramı üzerinde yoğunlaşılacaktır. TLD uygulamalarına ve bir malzemenin TLD olabilmesi için gerekli özelliklere detaylı olarak değinilecektir. TL yanı sıra başlıca lüminesans türlerinden RL ve PL kavramı da yakından incelenecektir.

### 2.4.1 Lüminesansın Tarihsel Gelişimi

Eski zamandan buyana "lüminesans" kavramı ile ilgili en temel problemlerden biri lüminesansın yansıma olduğununun düşünülmesi idi. O zamanlarda herhangi bir maddenin kendi kendine ışımasının mümkün olmadığı düşünülüyordu. Bununla beraber Şekil 2.10'da görüldüğü gibi bazı hayvan ve bitkilerin ışıldaması, yakamoz ve yıldırım gibi doğa olaylarının lüminesans olayından ileri geldiği sanılıyordu [36].



**Şekil 2.10** Işıldayan hayvan ve bitkiler, yakamoz ve yıldırım gibi doğa olayları.

Oysa lüminesans olayı ilk defa 17. yy başlarında 1603 yılında bologna taşının ışığa maruz bırakıldığında ışıması ile keşfedilmiştir (Şekil 2.11). Daha sonraki yıllarda fosfor elementinin keşfi ile lüminesans kaynaklarının sayısı ikiye çıkmıştır. 1664 yılında İrlandalı doğa bilimci, kaşif Robert Boyle da karanlıkta yatakta elması çıplak vücuduna tuttuğunda ısınıp ışıdığını gözlemlemiş, bunun ardından pek çok farklı kaynak ile malzemeleri uyarıp incelemiş ve incelemeleri sonucunda lüminesans kavramının temellerini ortaya koymuştur [36] .



**Şekil 2.11** Baryum sülfattan oluşmuş bologna taşı

Boyle'un çalışmalarını takiben 18.yy başlarında Fransız bilim adamı Hauksbee'nin havası boşaltılmış ampuller ile yaptığı çalışmalar sonucu lüminesansın sadece ısı ve ışıkla oluşmadığı anlaşılmıştı. 1726 Yılında Fransız bilim adamı Charles François de Cisternay du Fay lüminesansın kaynağının maddenin içinde

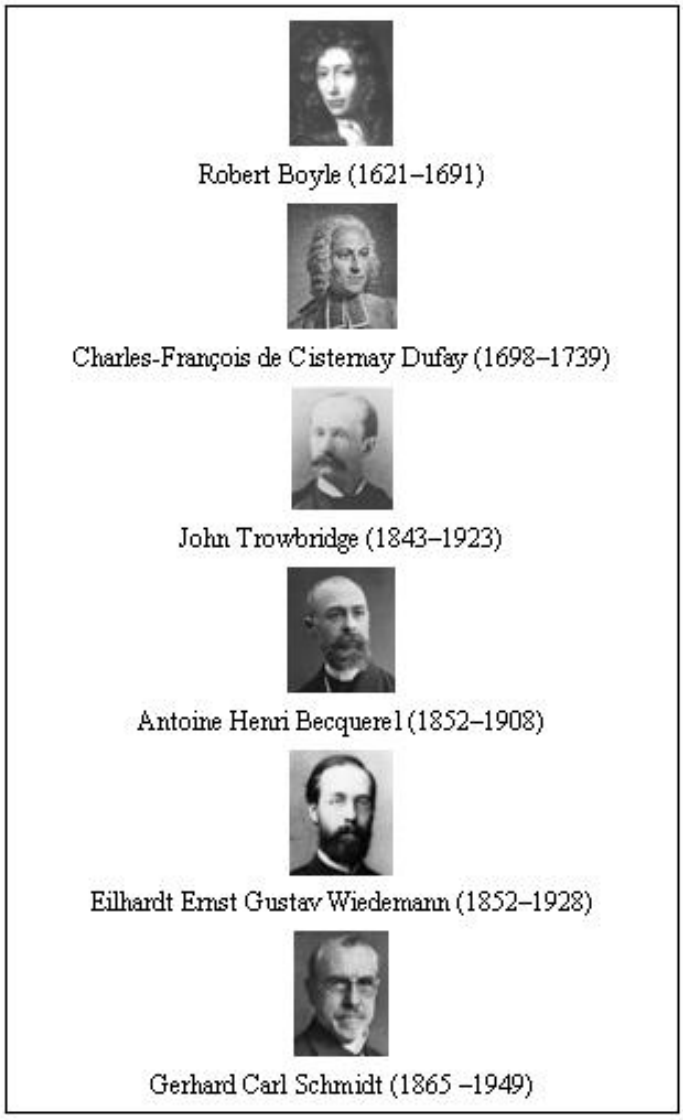
bulunan, ışınınca yanan kükürt olduğunu öne sürmüştü 12 yıl sonra ise bunun gecikmiş fosforesanstan başka bir şey olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca du Fay uzun süren çalışmalar sonucunda maddenin ışığa maruz kaldığında yeniden aktive olduğunu keşfetmiş, lüminesansın nedeninin ısıtma olmadığını, ısıtmanın sadece lüminesansı uyardığını 1738'de yaptığı yayınlarda belirtmiştir [37]. Bunu takiben yaklaşık yarım asır boyunca pek çok araştırma gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.12'de aşağıda tarihçesi verilmiş olan lüminesans olayına katkı sağlayan bilim adamları kronolojik sırada verilmiştir.

19.yy'da Nobel ödüllü fransız fizikçi Antoine Henri Becquerel 1885 yılında radyum ışıması ile uyartılan fluorit kristalinin lüminesansını inceleyip, bu lüminesansın termal yolla uyarıldığını, gerçekleşen olayın TL olduğunu öngörmüştür [38]. Becquerel'in çalışmalarının ardından 3 yıl sonra Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann 1888'de lüminesansın ışıldamadan farklı bir fiziksel olay olduğunu belirtip, lüminesansı uyarılma yöntemlerine göre altı sınıfa ayırmıştır. Bunlar, fotolüminesans (PL), termolüminesans (TL), elektrolüminesans, kristalolüminesans, tribolüminesans ve kemilüminesanstır. Günümüzde lüminesans konusunda gerçekleştirilen çalışmalar ışığında sınıflandırmalar çok daha detaylı olarak yapılsa da her zaman Wiedemann'ın yapmış olduğu sınıflandırma temel alınmaktadır [39, 40]. Eilhardt Wiedemann ve Alman kimyacı Gerhard Carl Schmidt'in yıllarca süren ortaklaşa çalışmaları sonucunda 1895'de ilk kez fosfor malzeme laboratuvar ortamında elektron demetiyle uyarılmış, yapay lüminesans gerçekleştirilmiştir [41]. Aynı yıllarda John Trowbridge ve J. E. Burbank laboratuvarda doğal fosforların TL'sini inceleyip ilk kez sonuçları yayınlamışlardır [42].

20.yy'a gelindiğinde artık birçok mineralin lüminesans özellikleri konusunda bilgi sahibi olunmuştur. 1885 yılında fransız fizikçi Antoine Henri Becquerel'in TL'yi keşfinin üzerinden 20 yıl sonra 1905'de Harry W. Morse $CaF_2$ mineralini inceleyip, ilk kapsamlı çalışmayı yayınlamıştır [43]. Bu yüz yılda fotoçoğaltıcıların üretiminin ardından 1953 yılında Farington Daniel ve arkadaşları radyoaktivite ve TL sinyalleri arasındaki ilişkiyi keşfetmiştir. Böylece TL'nin güncel kullanım alanlarından biri olan radyasyon dozimetresi yöntemi olarak kullanılabileceği fikri ortaya atılmıştır [44, 45].

21.yy'a gelindiğinde ise metal iyonların malzeme içine katılması ile dozimetrik malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır

[15,46]. TL çalışmaları, arkeolojik ve jeolojik yaş tayininde, dozimetrik materyallerin incelenmesinde, tuzak parametrelerinin belirlenmesinde, tıp alanında teşhis ve tedavide kullanılmaktadır. Günümüzde TLD materyaller, sadece tıpta değil aynı zamanda gerek kişisel gerekse çevresel dozimetre olarak da kullanılmaktadır [35].



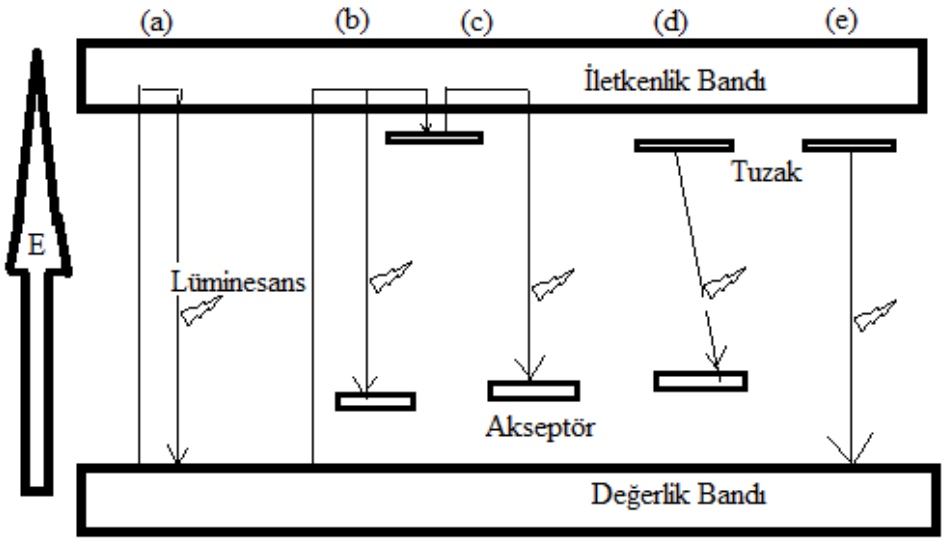

**Şekil 2.12** 17.yy - 20.yy arasında lüminesansa büyük katkı sağlayan başlıca bilim adamları [47, 48].

### 2.4.2 "Lüminesans" Kavramı ve Türleri

İrlandalı fizikçi George Gabriel Stokes "Bir madde üzerine radyasyon geldiğinde, enerjisinin bir kısmının soğurulduğunu ve daha uzun dalga boylu ışık olarak yeniden yayınlandığını" ileri sürmüştür. Soğurulan enerji atomun en dış

kabuğundaki elektronu uyarır ve elektron bir üst enerji seviyesine yükselir. Elektron kararsız olan bu enerji seviyesinden tekrar eski kararlı enerji seviyesine geçiş yaparken soğurduğu enerjiyi de bir foton olarak yayımlar. Bu olay lüminesans olarak isimlendirilir.

Lüminesans olayı esnasında kristal örgüde elektron çeşitli geçişler yapar. Bu geçişler Şekil 2.13'te şematik olarak özetlenmiştir. Çeşitli yollar ile malzemeye enerji gönderilir ve malzeme bu enerjiyi soğurur. Böylece değerlik bandındaki bir elektron bu enerji ile serbest kalır. Eğer soğurulan enerji iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki yasak bant enerjisinden küçük ise yasak bantta tuzaklanır. Yasak bant enerjisinden büyük ise elektronun iletkenlik bandına geçer ve tekrar değerlik bandına geçerken ışıma yapar (Şekil 2.13 (a)). Şekil 2.13'te (b) geçişi olarak belirtilen geçiş esnasında yeterli enerjiyi soğurup iletkenlik bandına çıkan elektron, doğrudan değerlik bandına geçmeyip yasak bandtaki yeniden birleşim merkezlerine düşerken ışıma yapar. İletkenlik bandındaki elektron değerlik bandına geri dönerken yasak bölgedeki bir tuzak tarafından yakalanabilir. Tuzaktan kurtulması için gerekli enerjiyi kazandığı zaman Şekil 2.13 (c)'de belirtildiği gibi iletkenlik bandına çıkıp, tekrar birleşim merkezine düşerken ışıma yapar. Ayrıca tuzaklanmış elektron tuzakta belli bir süre kalıp doğrudan tekrar birleşim merkezine geçerken ((d)geçişi) veya değerlik bandına geçerken ((e) geçişi) ışıma yapar.




**Şekil 2.13** Katı bir malzeme içindeki elektron geçisleri ve lüminesans islemleri [26, 35].

Lüminesans olayı enerji seviyeleri hakkında bilgi verir bu da kristal yapı hakkında da bilgi edinilmesini sağlar. Lüminesans kavramı oldukça kapsamlıdır. Uyartım kaynaklarına ve ışıma ömrüne göre gruplandırılır [26,49].

### 2.4.2.1 Işıma Ömürlerine Göre Lüminesans Türleri

Lüminesans ışımanın meydana gelme süresine göre floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır.

Bir madde radyasyonun etkisi ile uyartıldığında, kaynağın uzaklaştırılmasının ardından $10^{-8}$ s'den daha az süre ışık yayıyorsa bu ışıma floresanstır. Buna göre floresans sadece uyarılma süresince gözlenebilir. Radyasyon ile uyartımın ardından $10^{-8}$ s'den daha uzun süre devam eden ışıma olayı fosforesanstır. Uyaran kaynağın uzaklaşlatırılmasından sonra da gözlenebilir.

Floresans özelliği, madde içindeki yabancı iyonların kısa dalga boylu ışınların enerjisini soğurup, bunların yerine daha uzun dalgaboylu (gözle görülebilen) ışık üretmelerini sağlar. Işıma uyarıcı kaynak uzaklaştırıldıktan sonra da tuzak seviyesinde hiç yük kalmayıncaya kadar şiddeti azalarak devam eder [26, 29].

Floresans, uyarılmayla kendiliğinden meydana gelir. Floresans, maddenin sıcaklığından bağımsız iken fosforesans güçlü bir şekilde sıcaklığa bağlıdır. $10^{-8}$ s'den daha kısa bir bozunma süresi için (örneğin $10^{-4}$ s) fosforesans ve floresansı ayırt etmenin tek yolu olayın sıcaklığa bağlı olup olmadığını kontrol etmektir.

Eğer sistem daha yüksek sıcaklığa getirildiğinde üst seviyeden temel duruma geçişi daha hızlı gerçekleşiyorsa fosforesans daha parlak olur ve tuzak seviyesindeki hızlı azalma yüzünden bozunma süresi kısalır. Bu ışıma olayı TL dir. Uyarılma ve ışıma arasındaki geçen süre dakikadan başlayarak $10^{10}$ yıla kadar değişebilir [27,29].

### 2.4.2.2 Uyarılma Kaynağına Göre Lüminesans Türleri

Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann'ın yaptığı sınıflandırmayı temel alınarak, uyarılma kaynağına göre lüminesans türleri aşağıda maddeler halinde verilmiş ve kısaca açıklanmıştır.

- **Elektrolüminesans (EL):** Uyartım elektrik alan yoluyla olur. Elektrik alan uygulanan malzemedeki elektronlar uyartılma enerjisine kadar hızlandırılabilir.

- **Fotolüminesans (PL):** Uyartım optik veya UV ışık ile olur. Çalışmada malzemelerin PL spektrumları detaylı şekilde incelenmiştir. Bu nedenle PL kavramı Bölüm 2.4.4'de ayrı bir başlık altında detaylı olarak ele alınmıştır.

- **İyonlüminesans (IL)** Uyartım belli enerjiye sahip iyon demetinin bombardımanıyla olur. 3 MeV'a kadar olan protonlar kullanılabilir. Malzemenin 40 mikron derinliğine inilebilir, TL gibi yapıdaki safsızlıkların belirlenmesi için uygun bir yöntemdir.

- **Katadolüminesans (CL):** Uyartım elektron demeti ile olur.

- **Optik Uyartımlı Lüminesans (OSL):** Radyasyona maruz kalmış malzemenin UV veya IR ile uyartılmasıyla olur. Malzeme, görünür veya IR ışığa maruz kaldığında, başta radyasyona maruz kalması sonucu oluşan tuzaklanmış elektronlar serbest kalırlar.

- **Radyolüminesans (RL):** Uyartım *X*, β veya γ ışınları ile olur. RL kavramı Bölüm 2.4.5.'de ayrı bir başlık altında detaylı olarak ele alınmıştır.

- **Termolüminesans (TL):** Radyasyona maruz kalmış malzemenin ısıtılarak uyartılmasıdır. Çalışmanın büyük bir bölümünü TL çalışmaları oluşturmaktadır. Bu nedenle TL kavramı Bölüm 2.4.3.'de ayrı bir başlık altında detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

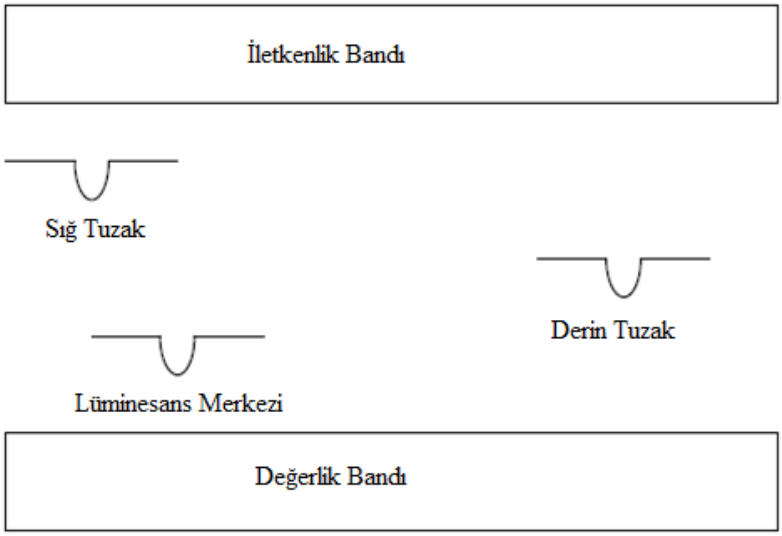
- **Tribolüminesans:** Uyartım mekanik etki ile olur. [26, 27, 29].

### 2.4.3 Termolüminesans (TL)

Bazı malzemelerin radyasyona maruz bırakıldığında enerjiyi soğurmaları sonucu yapılarında kararsızlık oluşur. Soğurulan enerji ısı yoluyla ışık formunda malzemeden salınır. Bu olaya "ısıtma ile ışıma" anlamına gelen termolüminesans (TL) denir [45]

Malzeme radyasyona maruz kaldığında foton atomlar tarafından soğurulur, atomlardaki elektronlar enerji kazanıp mevcut enerji seviyelerinden daha yüksek enerji seviyelerine çıkarlar. Bu elektronların bir kısmı kazandıkları enerjiyi anında geri vererek kararsız enerji seviyesinden tekrar kararlı enerji seviyesine geri döner. Bir kısmı da kristal yapıda çeşitli nedenler ile oluşmuş olan, tuzaklarda tutulu kalır. Bu elektronlar radyasyonun etkisiyle kazandıkları enerjiyi tuzaklarda depo ederler (Şekil 2.14). Elektronların tuzaklarda kalma süreleri tuzağın özelliğine göre birkaç

dakikadan bir milyon yıla kadar değişebilir. Sığ tuzaklara yakalanan elektronlar uyarılarak kısa sürede tuzaktan kaçabilirken, derin tuzaklarda yakalanan elektronlar uzun süreler tuzakta tutulabilirler. Derin tuzaklar oluştukları andan itibaren kendiliğinden boşalmadıkları için maddenin aldığı radyasyon miktarını tam olarak yansıtırlar. Elektronları tuzaklardan kurtarmak için enerji aktarılır. Enerji ısı yolu ile aktarıldığında serbest kalan elektronlar düşük enerji seviyesine geçerken bir foton yayınlanır. Yayınlanan ışık miktarı malzemede depo edilmiş olan radyasyon miktarı ile doğru orantılıdır. Tuzaklanmış elektronlar, malzeme ısıtıldığında tuzak derinliğine bağlı olarak sıra ile serbest hale geçerler.




**Şekil 2.14** Temel tuzak ve lüminesans merkezi bant modeli [45].

TL şiddeti elektronun tuzaktan serbest kalması için gerekli enerjiye ulaşıncaya kadar sıcaklığa bağlı olarak artar ve bir maksimum değere ulaşıp düşüşe geçer. TL şiddetindeki bu düşüş bir sonraki tuzaklanmış elektronun serbest kalma sıcaklığına yaklaşana kadar sürüp tekrardan artmaya başlar. Tüm ışıma boyunca ışıma şiddetindeki artış ve azalışlar ile ışıma eğrisi meydana gelir.

Mevcut tuzak derinlikleri birbirine yakınsa maksimum ışıma şiddetleri de yakın sıcaklıklarda olacağından her bir tuzağı ifade eden pikler tek tek gözlenmek yerine geniş bir eğri şeklinde gözlenir. [23, 50]

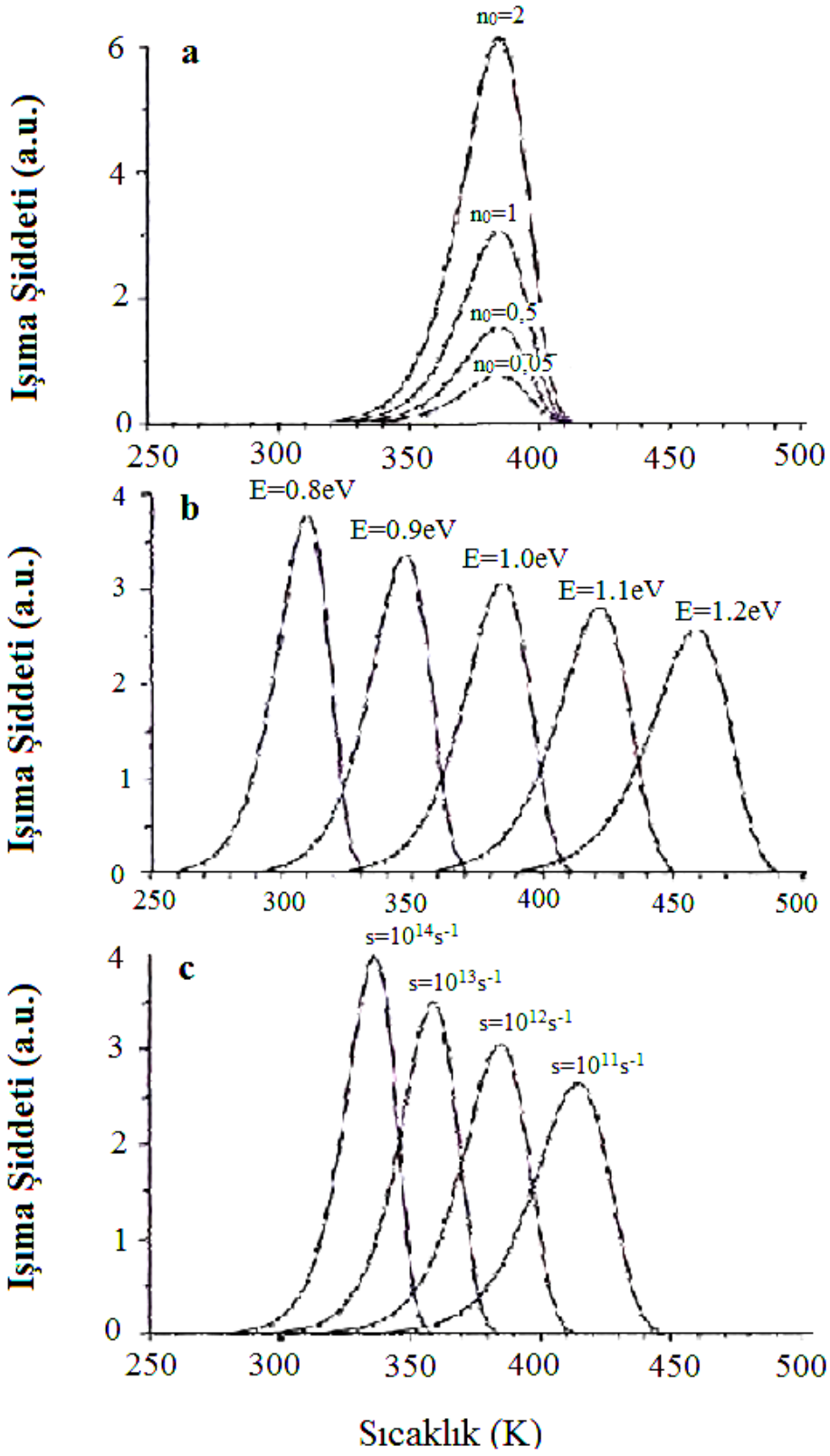
### 2.4.3.1 TL Analiz

TL inceleme sonucu kristal yapı hakkında oldukça detaylı bilgilere ve parametrelere ulaşılmıştır. Bu parametreler her konum için karakteristik aktivasyon enerjisi enerji *(E)*, geçiş frekansına bağlı frekans faktörü *(s)* ve kinetik derece *(b)'*dir. Aktivasyon enerjisi *(E)*, tuzaklanmış bir elektronun iletkenlik bandına çıkabilmesi için gereken enerji, yani tuzak derinliğidir. Frekans faktörü *(s),* bir elektronun boşluk ile birleştiği tekrar birleşme merkezine düşüşüne karşılık gelir. Kinetik derece ise 1 ve 2 arasında değişir ve tekrar tuzaklanma olasılığını belirtmektedir [27, 46].

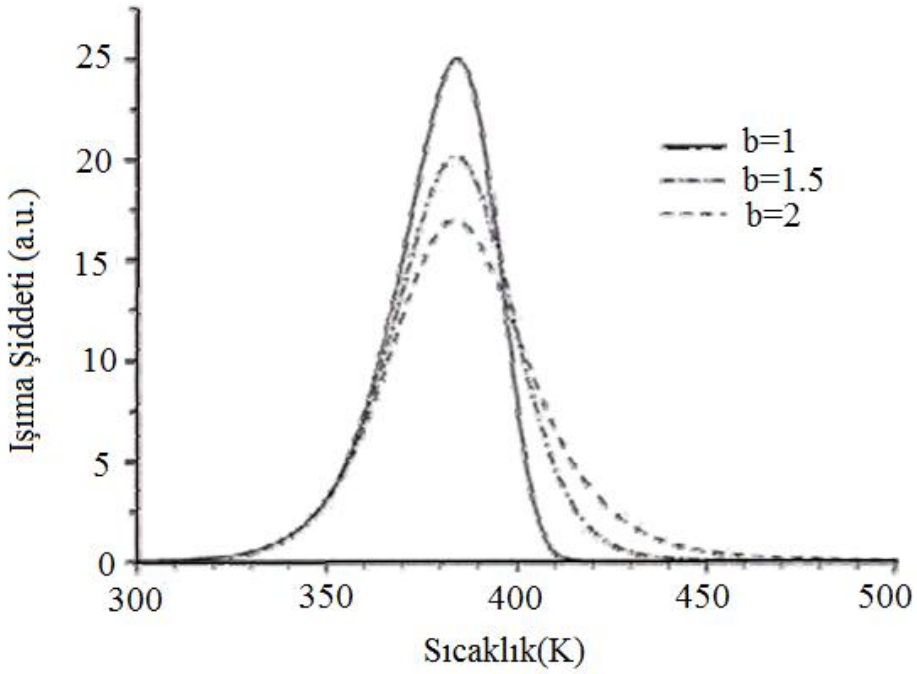
TL ışıma şiddetinin zamanla sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmesi ile parametreler deneysel olarak tespit edilir. Grafiğin şekli malzemenin özelliklerinin yanı sıra malzemeye uygulanan işleme de bağlıdır. Elde edilen ışıma eğrisi üzerinde elektron tuzak düzeylerini belirten pikler oluşmaktadır. Bu pikler, yapıya aktarılan termal enerjinin belirli bir düzeydeki tuzaklanmış yüklerin ışıma yaparak tekrar birleşim merkezine gelmesi olayı sonucu oluşmaktadır. Işıma piklerinin genişliği ile yüksekliği arasındaki oran ısıtma hızına bağlıdır ve hızın artmasıyla artar. Işıma şiddetinin maksimum olduğu sıcaklık $T_M$ ile gösterilir. Tuzaklanmış elektronların başlangıçtaki yoğunluğuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Kararlı tuzak derinliği arttıkça, $T_M$ daha yüksek sıcaklıklara doğru kayar, yüksekliği azalır ve genişliği artar. Isıtma oranı ($\beta$) arttıkça tepe yüksek sıcaklıklara doğru kayar. $T_M$ yüksekliği artar ve alanı da kinetik derece (*b)* ile değişir (Şekil 2.15) [51].

Birinci dereceden kinetiğe sahip eğri ışıma dozuna bağlı olarak yer değiştirmezken, birinci dereceden kinetiğe uymayan ışıma eğrilerinde $T_M$ uyarılma dozuna bağlıdır.

Birinci, ikinci ve iki dereceden kinetiği de sağlamayan orta durum genel dereceden kinetiğin ışıma eğrisi üzerine etkisi Şekil 2. 16'da gözlenmektedir.




**Şekil 2.15** Isıtma hızı 1 $Ks^{-1}$ 'dir. Pikin konumu $n_0$ ile değişmemektedir. (a) $n_0$ radyasyona maruz kadıktan sonraki tuzaklanmış doz taşıyıcılarının yoğunlukla değişimi. (b) *E*, aktivasyon enerjisi ile değişimi (c) *s* tuzaktan kaçış frekansı ile değişimi [52].




**Şekil 2.16** I. ($b$ = 1), II. ($b$ = 2), ve genel dereceden kinetik ($b$ = 1.5) düzeyler için ışıma eğrisi şekilleri farklıdır ve bu fark eğrinin alçalan ucunda daha belirginleşmektedir. Isıtma hızı 1 $Ks^{-1}$ dir.

### 2.4.3.2 Isıtma Hızının TL Işıma Eğrisi Üzerindeki Etkisi

Isıtma hızı TL ışıma eğrisini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Soğurulan doz ve ışıma şiddeti ısıtma hızından etkilenir. TL okuyucularda kullanılan ısıtma hızı oldukça yüksektir. Çeşitli ısıtma hızlarından TL eğrisinin nasıl etkilendiği çoğu araştırmaya konu olmuştur. Birçok çalışma ısıtma hızındaki artışın TL şiddetinde azalışa sebep olduğu vurgulanmaktadır [53]. Bu olay termal sönümleme ile açıklanır. Termal sönümleme etkisi sıcaklıkla artar. Yani sıcaklık arttıkça lüminesans ışıma şiddeti azalır [54].

Termal sönümleme ile lüminesans arasındaki ilişki (2.2) eşitliği ile belirtilmiştir.

$$\eta = [1 + c\exp(-W/kT)]^{-1} \qquad (2.2)$$

Burada $W$ termal sönümleme kaynaklı lüminesans etkinliğinin aktivasyon enerjisini; $k$ Boltzmann sabitini gösterir. Spooner ve Franklin'in önerdiği gibi iki pik çalışıldığında paydadaki 1 değeri ihmal edilebilir ve toplam TL ışıma şiddetinin doğal logaritması

$$Ln(toplamTL) = (W/k)T_m^{-1} + F \qquad (2.3)$$

olarak yazılabilir. Sağdaki ikinci terim $F$ Spooner ve Franklin tarafından ısıtma hızına bağlı olmayan bir sabittir. *Ln(toplam TL);* $1/T_m$'ye karşılık çizilirse eğim *W/k*'yı verir. $T_m$ maksimum pik sıcaklığıdır [53,54].

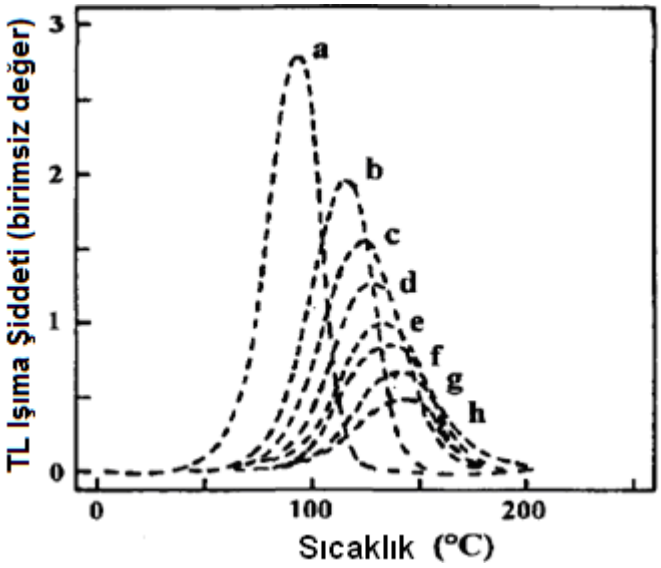
Isıtma hızı arttırıldığında TL ışıma pikinin sıcaklığı yüksek değerlere kayar. Bu yüzden düşük ısıtma hızlarında termal sönümleme en düşük düzeydedir. Yüksek ısıtma hızlarında ise termal sönümleme oldukça yüksektir. TL hassasiyetindeki azalma Mott- Seitz teorisinde çok açık belirtilmiştir [54, 55].

Deney sırasında malzeme ile ısıtıcı arasında az da olsa bir sıcaklık farkı bulunabilir. Bu yüzden özellikle yüksek ısıtma hızlarında ışıma eğrisinin $T_m$ değeri gerçeğinden biraz düşük olabilir. Bu açıdan malzemenin kalınlığı önemli bir faktördür [54].

TL ölçümlerinde ısıtma hızının önemini belirtirken deneysel parametreler üzerindeki etkisinin verilmesi gerekir. Kelly ve arkadaşları TL kinetik teorisinin yüksek ısıtma hızlarında geçerliliğini araştırmışlardır. 105°C/s ısıtma hızına kadar kinetik teorinin dayandığı Shockley-Read istatistiğine aykırılık görülmemektedir. Gerbics ve arkadaşları çeşitli ısıtma hızlarında (0.07 – 11°C/s arasında) TL in termal sönümlenmesini incelerken ışıma hızı arttıkça ışıma eğrisinin maksimum sıcaklığı $T_m$ daha yüksek sıcaklıklara kaydığını ve TL ışıma şiddetinde de düşüş gözlendiğini belirtmişlerdir [54, 56].

TL ışıma eğrisine ısıtma hızının etkisini geniş olarak araştıran G. Kitis ısıtma hızının basit bir değişken olmadığını ve dinamik bir parametre olarak ele alınması gerektiğini düşünmüştür. Tek ve belirgin bir ışıma piki üzerinde yaptığı çalışmalarda; $T_m$, yarı maksimum tam genişlik (FWHM), pik şiddeti ve pik alanı gibi deneysel parametreler üzerinde durmuştur [54, 57].

Şekil 2.17'de 110°C deki kuvars pikinin 2°C/s ısıtma hızından 70°C/s ısıtma hızına kadar çeşitli ısıtma hızlarında pik şeklinin değişimi görülmektedir. Isıtma hızı arttıkça tuzaklanmış elektronların hepsi serbest kalamayabilir, tuzaklanmış halde kalan yük taşıyıcılardan dolayı ısıtma hızı arttıkça pik sıcakları da daha yüksek sıcaklıklara kayar.




**Şekil 2.17** 2, 8, 20, 30,40, 50, 57, 71°C/s ye kadar sıcaklığın fonksiyonu olarak pik şeklinin, şiddetinin ve yerinin değişimi

Dikkate alınması gereken önemli noktalar termoçiftte okunan değerin malzemenin sıcaklığından farklı olması, malzemenin kendisinde de sıcaklık farklılıklarının olabilmesidir. Katı malzeme yerine toz malzeme kullanıldığında sıcaklık farkı kısmen azalmaktadır.

İyi bir termal iletim için:

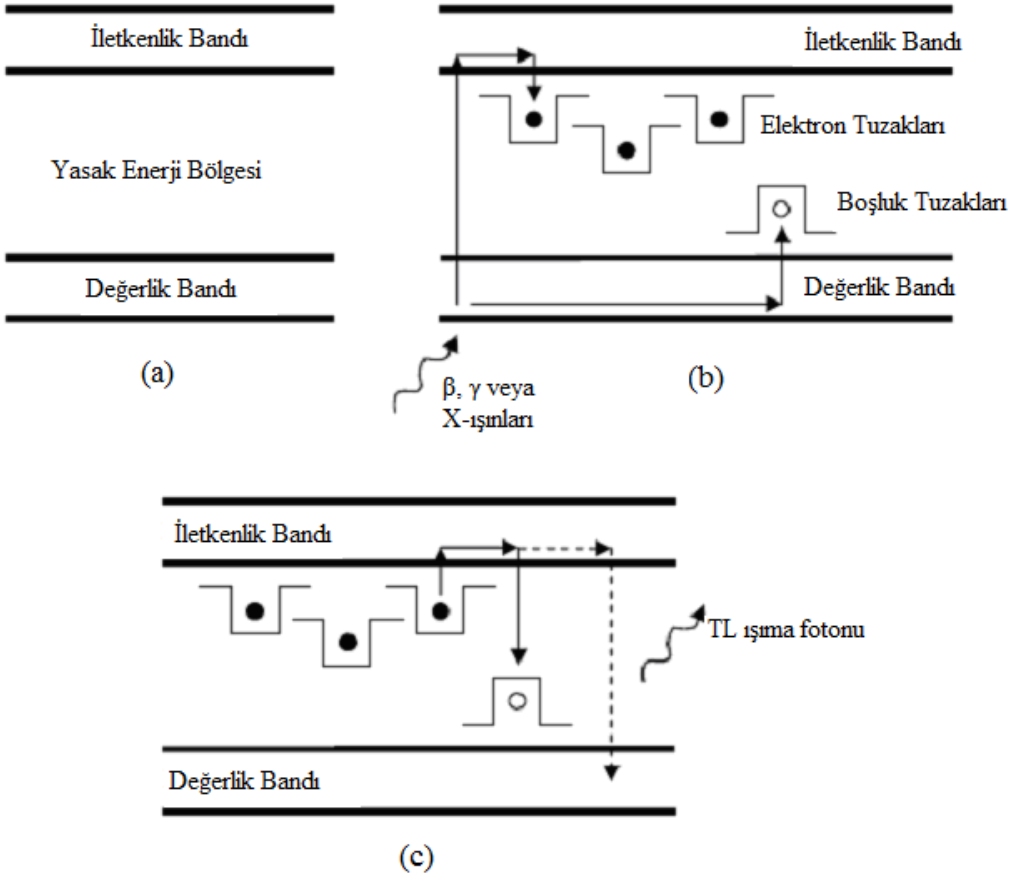
- ✓ 80 – 140 nm tane boyutlarında toz malzeme kullanılmalı,
- ✓ Kullanılan malzemenin miktarı 4 mg'ı aşmamalı,
- ✓ Isıtıcı üzerine toz malzeme silikon ile tutturulmalıdır [54].

### 2.4.3.3 Dozimetrik Uygulamalar

Radyasyona maruz kalan canlı bir organizmanın ya da bir maddenin soğurduğu radyasyon miktarının, doğrudan ya da dolaylı ölçümle belirlenmesi için kullanılan cihazlara dozimetre denmektedir [58]. Kişisel doz izleme programı çerçevesinde maruz kalınan dozlar film ve TL dozimetreler ile belirli aralıklarla ölçülerek değerlendirilmektedir.

Film dozimetre, tüm dünyada radyasyona maruz kalınana dozu belirlemek için kullanılan en eski ve en yaygın sistemdir. Radyasyon etkisiyle üzerinde meydana gelen optik yoğunluğun ölçülerek doz hesabının yapılması ve sonucun değerlendirilmesi esasına dayanır. Film dozimetreler ile β, γ ve *X*-ışınlarından alınan radyasyon dozları ölçülebilmektedir.

TLD'ler, TL ışıma yapan malzemenin β, γ ve *X*-ışınları gibi iyonlatırıcı radyasyona maruz kaldığında, enerjinin belli miktarını soğurması ve ısıtıldığında bu enerjiyi ışıma şeklinde yayınlaması esasına dayanmaktadır. Şekil 2.18'de tekli kristal yapıya sahip bir katının enerji bant yapısı görülmektedir. Bağlı durumda bulunan bütün elektronlar değerlik bandında, serbest elektronların hepsi de iletkenlik bandındadır. Kuantum teorisine göre iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasında yasak enerji aralığı bulunmaktadır. TL özellik gösteren katılarda, bu yasaklı enerji aralığında kristaldeki yapı bozuklukları veya kristal içinde yabancı atomların katkısı ile oluşturulan ara enerji durumları söz konusudur. Bu ara enerji durumlarında elektronlar ve boşluklar tuzaklanmaktadır.




**Şekil 2.18** (a) Tekli kristal yapıya sahip katının enerji bant diagramı. (b) Radyasyona maruz kalan kristalde elektronların ve boşlukların tuzaklanması. (c) Isı yoluyla yeterli enerjiyi kazanan tuzaklanmıs elektronların ve boşlukların daha düsük enerjili duruma geçerken TL ışıma yapması.

Bir kristal radyasyona maruz bırakıldığında, değerlik bandından bir elektron soğurulan radyasyonun enerjisini kazanarak iletkenlik bandına çıkarken yasak enerji bölgesinde oluşan ara enerji durumları tarafından tuzaklanır. Böylece, uyarma enerjisinin büyük bir kısmı kristalde depo edilir. Kristal ısıtıldığında tuzaklanmış olan elektron boşlukları ve elektronlar tuzaklardan kaçıp daha alt enerji durumlarına geçebilirler. TL ışıma şiddeti tuzaklanan elektron ve boşlukların sayısı ile orantılıdır. Yayımlanan ışıma şiddetinin belirlenmesi ile kristalin soğurduğu radyasyon ölçülür [59].

TLD ler, belirli enerji aralığında, γ, *X*-ışınları β ve termal nötronları ölçebilme özelliğine sahiptir. Ayrıca bu dozimetreler ICRU (International Commission of the Radiation Unit) tarafından insan vücudunun özellikleri hesaba katılarak; dış ışınlanma durumlarında radyasyonun insan vücudundaki etkilerini belirlemek amacı ile de kullanılmaktadır. Ölçülen değerleri personel eşdeğer doz biriminde; Sievert (Sv) olarak, dünya standartlarında verebilmektedir. Geliştirilmiş TLD'ler ile γ, nötron (η), kozmik ve *X*-ışını gibi dış radyasyon dozları da ölçülerek, çevresel radyasyon izlenebilmekte, TLD'ler çevre dozimetresi olarak da kullanılmaktadır [60].

TLD'ler sadece kişisel dozimetre ve çevresel dozimetre olarak kullanılmamaktadır. Oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Aşağıda TLD'nin kullanım alanlarından kısaca bahsedilmektedir. Ardından da bir fosfor malzemenin TLD olabilesi için sahip olması gereken özellikler üzerinde durulmaktadır.

#### 2.4.3.3.1 TLD lerin Uygulama Alanları

##### 2.4.3.3.1.1 Kişisel Dozimetre

Kişisel dozimetrenin öncelikli amacı rutin çalışma süresince reaktör çalışanları, hastane radyoterapi teknisyenleri ve nükleer güçle çalışan denizaltı personelleri gibi kişilerin maruz kaldığı radyasyon dozunun gözlenmesidir. Böylece kişilerin maruz kaldığı dozun güvenli limitler içinde sınırlandırılması sağlanır. Bu limitler Uluslararası Radyasyon güvenliği Komisyonu (ICRP) gibi düzenleyici ajanslara bağlı olarak belirlenir. Rutin doz takibinin yanı sıra, radyasyon TLD'ler ile radyasyon kazaları sırasında soğurulan dozlar da belirlenir. Bir kişisel dozimetrenin en belirgin özelliği doku eşdeğer olmasıdır.

#### 2.4.3.3.1.2 Çevresel Dozimetre

Son yıllarda, sağlık, endüstri ve politik komiteler yapay radyasyon salınımının potansiyel çevresel etkileri hakkında halkın gösterdiği artan ilginin farkına varmıştır. Gün geçtikçe nükleer güç istasyonlarından gaz radyonüklidlerin kaçışı, nükleer yakıtların yeniden işlenmesi, nükleer güç istasyonları kazaları ve nükleer güç endüstrisi ile ilişkili diğer aktiviteler, radyasyonun zararlı etkilerinin halkın arasında yayılmasına neden olmuştur. Bütün bunların sonucunda salınan radyasyonun sürekli izlenmesi endüstrileşmiş ülkelerde önemli bir alan haline gelmiştir. Sürekli radyasyonun izlenmesi kavramı TLD kullanımını getirmiştir. Bu amaçla kullanılan TLD'lerin özellikleri kişisel dozimetre için kullanılandan farklıdır. Çevresel doz ölçümlerinde en önemli dozimetrik özellik TLD'nin uzun sürelerde kararlılığını korumasıdır.

**Çevresel Dozimetrenin Karasal Kullanım Alanları**

- Yapay radyasyon salınımını sürekli izlenmesi,
- Jeolojik Tarihleme,
- Arkeolojik Tarihleme,
- Retrospektif Dozimetre (geriye dönük doz ölçümü).

**Çevresel Dozimetrenin Uzaysal Kullanım Alanları**

- Kozmik ışınlar,
- Yüksek enerjili protonlar,
- Güneş rüzgarlarından gelen ağır yüklü parçacıklardır.

#### 2.4.3.3.1.3 Klinik Dozimetre

✓ Teşhise dayalı radyoloji, örneğin mamografi, diş tedavisi görüntülemeleri sırasında,

✓ Radyoterapi, örneğin çeşitli kanserlerin tedavileri.

#### 2.4.3.3.1.4 Yüksek Doz Dozimetre

Nükleer reaktörler, gıda ışınlaması, malzeme testleri gibi yüksek dozun söz konusu olduğu alanlarda $10^2$–$10^6$ Gy aralığında olan dozların izlenmeleri için üretilmişlerdir.

### 2.4.3.3.2 Dozimetrik Malzemenin Özellikleri

#### 2.4.3.3.2.1 Duyarlılık

TL malzemeler için birim kütle başına soğurulan birim doza karşılık oluşan lüminesans ışıma şiddetidir. İki tane eşit kütleli malzeme aynı miktar radyasyona maruz bırakıldığında daha çok ışıma yapan malzeme daha hassastır. Optik filtrelere, ısıtma hızına, ölçüm metoduna ve kullanılan sisteme bağlı olarak değişim göstermektedir [27]. Çizelge 2.2'de TLD olarak kullanılan başlıca fosfor malzemelerin duyarlılıkları 3. sütunda belirtilmiştir.

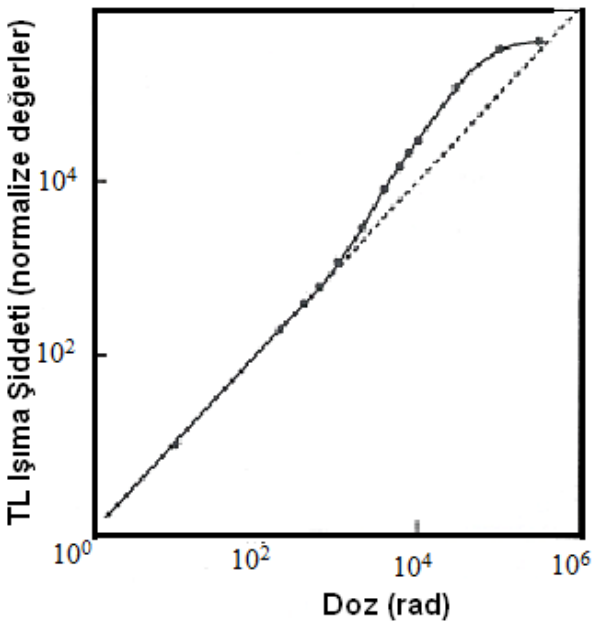
#### 2.4.3.3.2.2 Doz Cevabı

Soğurulan doza karşın ölçülen ışıma sinyalinin fonksiyonu olarak tanımlanır. Geniş bir doz aralığında lineerliğe sahip olması istenir. Malzemelerin TL doz cevap eğrileri ancak belirli doz aralıklarında lineerliğe sahiptir ve farklı oranlarda lineerlikten sapma gözlenir. Bu malzemenin uyarılma ve ısıtılma yöntemiyle ve kristal yapı özellikleriyle ilişkilidir [54]. Çizelge 2.2'de TLD olarak kullanılan başlıca fosfor malzemelerin doz cevapları 5. sütunda Lineer Doz Aralığı adı altında belirtilmiştir.

- **Doz Cevap Eğrisinin Lineer Olmama Durumu**

Lineerlikten sapma malzemenin maruz kaldığı radyasyona bağlıdır. Lineerlikten sapma eğri lineer altı veya lineer üstü olarak gözlenebilir. Lineer altılık indeksi *f(D)* ekstrapolasyon edildiğinde lineerlikten sapmayı verirken; lineer üstülük indeksi *g(D)* ekstrapolasyon edilemez [54].

Lineer olmayan doza bağlılıkta lineer altı ve üstü davranışlar ayırt edilebilir. Cameron ve arkadaşları LiF (TLD–100) örneklerinin TL doz cevap eğrisinin lineerliğini incelediklerinde, Şekil 2.19'da görüldüğü gibi uygulanan doz ile ışıma şiddetinin belirli bir doza kadar lineer değiştiği, belirli dozdan sonra lineerlikten sapıp lineer altı değiştiği ve sönümlendiği gözlenmiştir.




Şekil 2.19 LiF (TLD–100) in doz cevap eğrisi[54, 61].

Ölçülen TL sinyali *S(D)*nin dozunun *(D)* fonksiyonu olarak ölçülmesi ile elde edilen eğrinin maksimumu veya pikin altındaki toplam alan olarak alınabilir. Herhangi *D* noktasında *dS/dD* türevi alınır. *[S'(D)]* türevdeki artış (yani $d^2S/dD^2(S''(D))$in pozitif olma durumu) lineer üstülüğe; $d^2S/dD^2<0$ ise lineer altılığa ve kuşkusuz $d^2S/dD^2=0$ lineerliğe karşılık gelir. İkinci türev dışında ayrıca sonuçlar *log-log* ölçütlerinde grafiğe aktarılarak da lineerlikten sapma belirlenebilir. Artan doza bağlılık ($S''(D)>0$) durumunda $g(D)>1$ lineer üstülüğü, $g(D)=1$ lineerliği, $g(D)<1$ ise lineer altılığı gösterir [54].

### i. Lineer Üstülük

Lineer üstülük terim olarak doza bağlılık fonksiyonunda türevin artışı olarak anlaşılabilir. Chen ve McKeever lineer üstülük indeksi *g(D)*yi birimsiz olarak

$$g(D)=\left[\frac{DS''(D)}{S'(D)}\right]+1 \qquad (2.4)$$

eşitliği ile tanımlamıştır [16, 62].

### ii. Lineer Altılık

Şekil 2.19'da görüldüğü gibi çoğu malzeme başlangıçta bir lineer kısımdan sonra lineerlikten sapma gösterir ve sonra sönümlenir.

Chen ve McKeever *f(D)* için

$$f(D) = \left[ \frac{S(D) - S_0}{D} \right] / \left[ \frac{S(D_1) - S_0}{D_1} \right] \qquad (2.5)$$

eşitliğini ortaya koymuştur. *f(D),* Doz cevap eğrisinin ekstrapolasyonu ile $S_0$ TL ışıma şiddeti etkisini kestiği noktadır [16, 62].

Cameron ve arkadaşları LiF'deki lineer altılığı araştırırken ışıma sırasında yapıda tuzak oluşumunun söz konusu olduğunu, bu nedenle lineer altı değişimin gözlendiğini rapor etmişlerdir. LiF'deki tuzak ve lüminesans merkezlerinin oluşması lineer altılığın açıklanmasına yeni bir yön vermiştir. Böylelikle, başka birçok TL malzemenin doz cevabı incelendiğinde lineer altı değişimin nedeninin ışıma sırasında yapıda oluşan tuzaklar olduğu görülmüştür [54, 61].

Bu güne kadar lineer altılık üzerine birçok tartışma gerçekleştirilmiş, bu tartışmalar doğrultusunda pek çok sebep öne sürülmüş fakat bunların hiç biri tam anlamıyla lineer altılığın özelliklerini açıklayamamıştır. Günümüzde halen bir malzeme için hangi mekanizmanın etkin olduğunu anlamak güçtür. Birden fazla etken etki etmektedir. LiF için ışıma ve ısıtmanın oluşturduğu etki çok aşamalı reaksiyon modellerinde oluşan intersitial tuzaklanma ile ilişkilidir. Dolayısıyla lineer altılığın net şekilde sebebini açıklamak bu aşamada mümkün değildir [54].

#### 2.4.3.3.2.3 Enerji Cevabı

Sabit bir doz için soğurulan radyasyonun enerjisine bağlı olarak elde edilen ışıma eğrisinin değişimine enerji cevabı denir. Değişim malzemenin soğurma katsayısına bağımlıdır ve foton ışınlamaları için malzemenin kütle enerji soğurma katsayısı, $\mu_{en}/\rho$ , olarak tanımlanır.

#### 2.4.3.3.2.4 Foton enerji cevabı $S_E(E)$

Pratik kullanımda $^{60}$Co 1.25 MeV fotonlarına göre tanımlanan bağıl enerji cevabı (RER) ile kullanılır.

$$S_E(E) = \frac{(\mu_{en}/\rho)_m}{(\mu_{en}/\rho)_{ref}} \text{ ve } (RER)_E = \frac{S_E(E)}{S_E(1.25MeV\ ^{60}Co)} \text{ dir.}$$

β parçacıkları için anahtar parametre durdurma gücüdür. $dE/dx\big|_{E,Z_{eff}}$

Bu parametre hem malzemenin kalınlığına hem de efektif atom numarasına bağlıdır.

#### 2.4.3.3.2.5 Tavlama Koşulları

Tavlama, dozimetrik malzemenin geçmiş ışıma hafızasını silmek, termodinamik kusur dengesini yeniden kurmak için gerçekleştirilen termal bir işlemdir. Çizelge 2.2'de TLD olarak kullanılan başlıca fosfor malzemelerin tavlama koşulları 8. sütunda "Tavlama Yöntemi" başlığı altında belirtilmiştir.

Bir malzemenin TL özellikleri radyasyona tabii tutulmadan önce gerçekleştirilen termal tavlamaya oldukça bağlıdır. Çünkü TLD'lerin termal geçmişi performansını çok yakından etkilemektedir. Söz konusu malzeme TLD olarak incelenmeden önce maruz kaldığı radyasyon etkilerinden temizlenmesi gereklidir. Böylece önceki radyasyonun sebep olduğu tuzaklardan malzeme arınır, termodinamik kusur dengesi yeniden kurulur. Tavlama sürecinde TL malzeme belirlenen sıcaklıkta belirli bir süre tutulup, oda sıcaklığına soğutulur. En iyi tavlama koşulları en küçük standart sapma ile en yüksek TL şiddetine ulaşılan değerdir. Genellikle yüksek sıcaklıktaki tavlamada daha fazla hata oluşur. Ayrıca soğutma hızı da hata payını etkilemektedir [54].

TLD'ler için tavlama uygulamaları üç şekildedir;

- **Başlatma Uygulamaları:** Bu uygulama yeni veya uzun zamandır kullanılmış malzemeler için gereklidir. Tuzak seviyelerinin düzenlenmesi ve daha sonraki ölçümlerin güvenilir olması için uygulanır. Sıcaklık ve süre standart tavlama yöntemi ile aynıdır.

- **Silme Uygulamaları veya Standart Uygulamalar:** Bu uygulama TL'nin ardından kristalde kalan ışıma etkilerinin silinmesi amacıyla TLD ölçümlerinden önce yapılır. Uygulama ile tuzak ve birleşme merkezleri başlangıç durumuna getirilir. Bir ya da birkaç termal uygulamadan oluşur. Birden fazla uygulama yapıldığında sıcaklıklar da farklı olur.

- **Radyasyon ile Uyartımın Ardından ya da TL Ölçüm Sonrası Tavlama:** TL ışıma eğrisindeki düşük sıcaklık pikinin silinmesi amacıyla yapılan termal uygulamadır. Bu tür düşük sıcaklık pikleri normalde termal olarak çabuk sönümlenir ve doz tayininde hatadan kaçınmak için yok edilir.

Tüm durumlarda tavlama sonrası soğutma hızı TLD sistemleri için çok önemlidir. Genel olarak hızlı soğutma TL hassasiyetini arttırır. 50 – 100°C/s hızda

maksimum hassasiyet elde edilir. Bunun için tavlama sonrası TLD'lerin doğrudan soğuk bir metal blok üzerine alınması gerekir [54].

#### 2.4.3.3.2.6 Termal Sönümleme

TLD malzemeden gelen TL ışıma sinyalleri zamanla kararlı değilse, radyasyonla uyartımın ardından zamanla azalıyorsa, buna termal sönümleme denir. Tuzaktan yüklerin ısı yardımıyla salınmasıdır. Tuzaklanmış yükün termal uyarılma ile serbest kalması esnasında zaman sabiti;

$$\tau_f = s^{-1} \exp\left\{\frac{E}{kT}\right\} \tag{2.6}$$

eşitliği ile verilir. Burada $\tau_f$, termal sönümleme zamanı; $E$, tuzak enerjisi; $s$, frekans faktörü; $T$, sıcaklık; $k$, Boltzman Sabitidir. Böylece termal sönümlemenin yarı ömrü;

$$\tau_f = \ln(2)\tau_f \tag{2.7}$$

olarak tanımlanır.

Prensipte termal sönümleme hızını belirleyen parametreler tuzak derinliği $E$ ve frekans faktörü $s$'dir. Belirli dozimetrik pikler için bu değerlerin hesaplanması TLD malzemenin özelliğini ortaya çıkarır. Işıma öncesi tavlanan malzemenin hemen kullanılması önerilmektedir.

Çizelge 2.1'in 6. sütununda TLD olarak kullanılan başlıca fosfor malzemelerin termal sönümlemeleri belirtilmiştir.

#### 2.4.3.3.2.7 Atermal Sönümleme (Optik Sönümleme)

TL ışıma sinyalinde istenmeyen bir diğer sönümleme türü de tuzaktan çıkan yüklerin optik uyarılması ile gerçekleşir. *Fotonların soğurduğu enerji ≥ optik tuzak derinliği* durumunda tuzaktaki yükler salınır ve TL sinyalinde azalma olur. Optik sönümlemeyi açıklayan başka mekanizmalar da öne sürülmüştür. Nedeni ne olursa olsun optik sönümleme malzemenin performansını etkiler ve araştırılması gerekir. Çoğu zaman optik etkilerin termal etkilerden kaynaklandığı çünkü ısıtmanın elektronları uyararak karasız bantlar oluşturduğu görülür. Bekleneceği gibi tüm optik etkilerin dalga boyuna kuvvetle bağlı olduğu görülür.

#### 2.4.3.3.2.8 Işık Duyarlılığı

TL sinyalinin istenmeyen sönümlenmesi tuzaklardan yüklerin optiksel uyartımıyla da meydana gelebilir. Soğurulan fotonun enerjisinin tuzak derinliğinden daha büyük olması tuzaklardan yüklerin salınmasına neden olacak ve bu nedenle ışıma sinyali azalacaktır. Işığın sönümleme etkisinin aksine bazen de ışık, ışıma sinyalinin artmasına neden olabilir. Çizelge 2.1'de TLD olarak kullanılan başlıca fosfor malzemelerin ışık duyarlılıkları 7. sütunda belirtilmiştir.

#### 2.4.3.3.2.9 Diğer Etkiler

TLD malzemeye ışık, ısı dışında nem ve rutubet gibi çevresel faktörler de etki etmektedir [28,35, 45-47].

**Çizelge 2.1** Bazı malzemelerin dozimetrik özellikleri. (1) 30keV 60Co'a göre, (2) Duyarlılık LiF: Mg, Ti nin 60Co γ'ya göre, (3) En alt sınır minimum tayin edilen doza en üst sınır lineer üstü davranış gösterdiği yere göre belirlenmiştir.

| Malzeme Adı | $Z_{eff}$ | Enerji Yanıtı (1) | Duyarlılık (2) | Lineer Doz Aralığı (Gy) (3) | Termal Sönümleme | Işık Duyarlılığı | Tavlama Prosedürü |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiF:Mg,Ti (TLD100) | 8.14 | 1.3 | 1 | $5*10^{-3}$-$10^{2}$ | Yılda %5–10 | – | 400°C 1 saat, 80°C 1 gün |
| $Li_2B_4O_7$:Cu | 7.4 | 0.8 | 8 | $10^{-2}$-$10^{5}$ | 60 günde %25 | duyarlı | 300°C 15 dak. |
| $MgB_4O_7$:Dy/Tm | 8.4 | 1.5 | 7 | $10^{-3}$-$10^{2}$ | 60 günde %10 | duyarlı | 600°C 1 saat |
| $CaSO_4$:Dy | 15.3 | 10–12 | 30 | $10^{-4}$-$3*10^{3}$ | 6 ayda %7–30 | 5 saatte %30 | 400°C 1 saat |
| $CaSO_4$:Tm | 15.3 | 10–12 | 60 | $10^{-5}$-$3*10^{3}$ | 6ayda %7–30 | 5 saatte %30 | 400°C 1 saat |
| $Al_2O_3$ | 10.2 | ~3.5 | 5 | $10^{-6}$-$10^{1}$ | Yılda %5 | duyarlı | 900°C 15 dak. |

### 2.4.4 Fotolüminesans (PL)

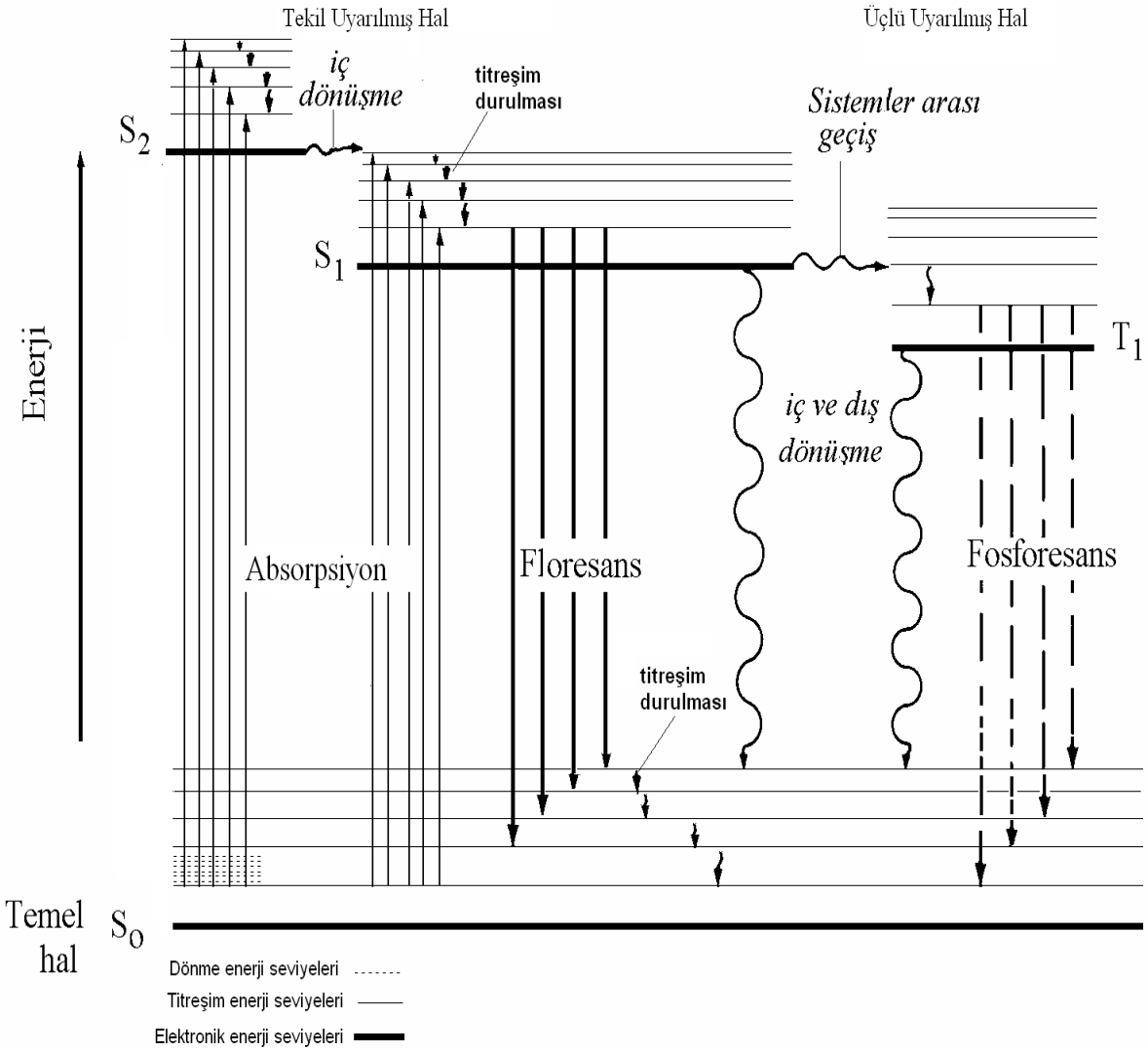
Yarıiletken yüzeye, enerjisi yasak bant aralığı enerjisinden daha büyük enerjili bir foton gönderildiğinde bant içi lüminesans oluşur ve ışık yayınlanır, bu olay fotolüminesanstır (fotonla ışıma, PL). PL, yapı içindeki inorganik veya organik bileşenlerin miktarı ve derişiminin belirlenebilmesinde kullanılmaktadır.

Malzeme radyasyona maruz kaldığı süre boyunca radyasyon enerjisi kristal yapıda toplanır; örgüdeki kusurlarda tuzaklanmış olan yük taşıyıcılar bu enerji ile serbest kalırlar [33, 65].

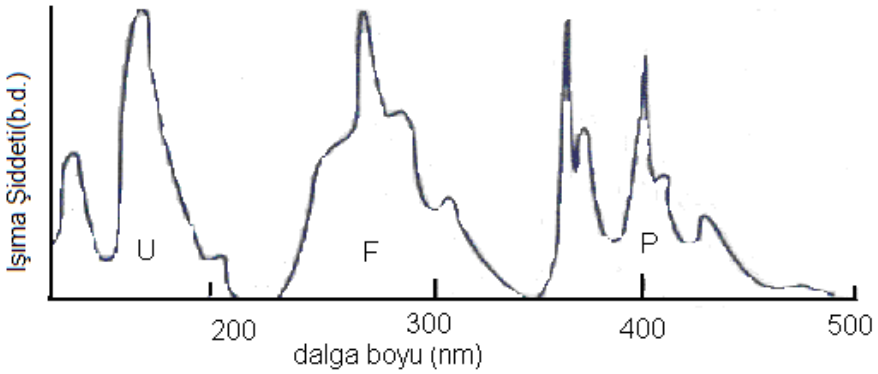
Malzemenin PL spektrumunun analizinde enerji seviyeleri arasındaki çeşitli geçiş mekanizmaları söz konusudur. Şekil 2.20'de bu geçişler gözlenmektedir. Kısmi enerji seviye diyagramının en altındaki koyu yatay çizgi, $S_0$, tekil haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermektedir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgi, birinci ($S_1$) ve ikinci ($S_2$) elektronik tekil hallerini gösterir. Sağdaki tek çizgi ($T_1$) birinci elektronik üçlü halinin enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış üçlü halin enerjisi, tekil halin enerjisinden daha düşüktür. [33].

Genellikle PL in dalga boyu uyarıcı fotonun dalga boyuna göre daha büyüktür. Ayrıca floresans ve fosforesansın dalga boyları kıyaslandığında fosforesansın dalga boyu floresansın dalga boyundan daha büyüktür. Çünkü üçlü uyarılmış enerji seviyesi genelde tekil uyarılmış enerji seviyesinden daha düşük enerjiye sahiptir (Şekil 2.21).

Malzemenin PL spektrumu, malzemeye katkılandırılmış iyonlardan kaynaklanan yasaklı ve izinli geçişler sırasıyla aşağıda bölümler halinde incelenmiştir [65].




**Şekil 2.20** Bir PL molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramı.




**Şekil 2.21** Bir fosfor malzemenin U, uyarma; F, floresans; P, fosforesans spektrumu.

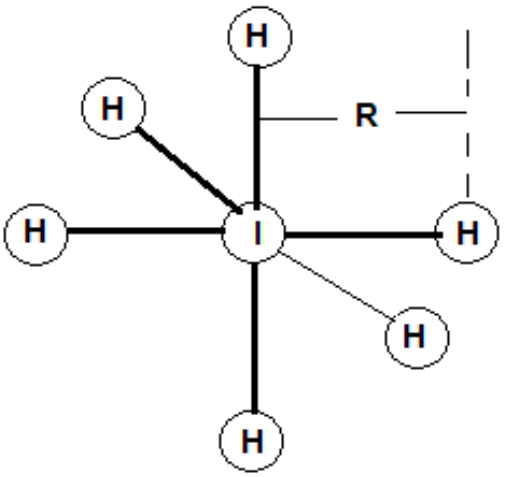
#### 2.4.4.1 PL Spektroskopisi

Yıllar boyunca PL tekniği ile birçok çalışma gerçekleştirilmiş, çeşitli varyasyonlar bulunmuştur. PL spektroskopide uyartım tünellemeli lazer ile yapılır, ışıma pikindeki lüminesans şiddeti lazer dalga boyuna göre ölçülür. PL spektrumu uyarılma yöntemine bağlı değildir. Işıma şiddeti sadece yük yoğunluğu ile orantılıdır ve soğurulma katsayısı ile bulunur. Çoğu yarıiletken çalışılan dalga boyunda opak, kalın bir taban ve üzerinde çok dar katmanlardan oluşur. Bu yüzden doğrudan geçirgenlik ölçümleri yapılamaz. Bu durumda PL tekniği kullanılır. Zaman salınımlı PL spektroskopisinde uyartım kısa dalga boylu ışık pulslarıyla yapılır. PL spektrumu uyartımın hemen ardından zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir [33].

PL çoğunlukla optoelektronik malzemelerin geliştirilmesi yönünde yapılan çalışmalara destek olarak, yapı içindeki inorganik veya organik bileşenlerin miktarı ve derişimini belirlemede kullanılmaktadır. Bu nedenle PL spektroskopisinin detaylı araştırılması, ışıma mekanizmasının açıklanmasını gerekli kılmaktadır.

PL'de enerji, kristade bir fotonun soğurulması ile aktarılır. Aktivatör olarak yapıya katılmış iyonlar doğrudan fotonu soğurabilir. Soğurmada ve yayınlamaaynı enerji seviyelerinde gerçekleştiğinden, dalga boylarının da aynı olması beklenir. Yanı sıra yayınlanan fotonun dalga boyu soğurulan fotonun dalga boyu ile kıyaslandığında daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu olay Stokes kaymasıdır. Aktivatörlerin enerji seviyeleri üzerinde etraftaki kristal örgünün titreşimlerinin etkisi hesaba katıldığında Stokes kayması daha anlaşılır olmaktadır.

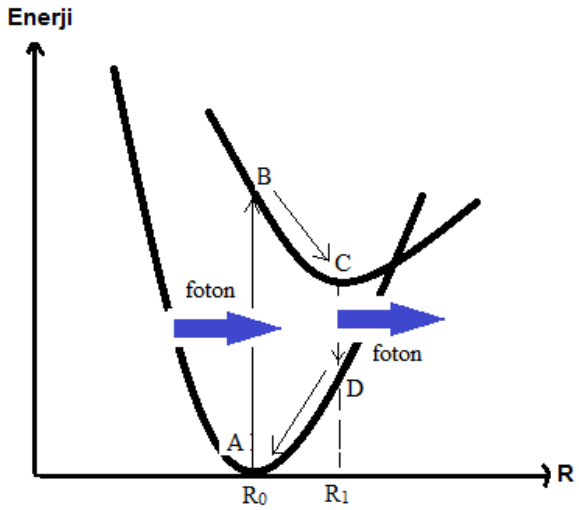
Aktivatör iyonların pozitif yüklü olduğu ve çevresinde altı tane eş mesafeli negatif iyonun R mesafesinde bulunduğunu var sayarak olayı şematize edebiliriz (Şekil 2.22). Elektronik geçişlerden dolayı aktivatör iyonun enerji seviyelerinin konumu R mesafesine bağlıdır.




**Şekil 2.22** Karakteristik lüminesans maddede varsayılan safsızlık kenarının yapısı. I, safsızlık iyonu; H, ev sahibi iyondur. Safsızlık iyonu ile ev sahibi iyonlar arasında R mesafesi bulunmaktadır.

Şekil 2.23'de elekronik geçişler sonucu iki enerji seviyesi arasında gerçekleşen olaylar şematize edilmiştir. Eğer safsızlık iyonu başlangıçta Şekil 2.23'de gösterilen A noktasındaysa ($R=R_0$), foton soğurulacak ve iyon enerjisi B konumuna yükselecek. Bu sırada safsızlık iyonunu çevreleyen ev sahibi iyonlar yeni denge konumu olan $R_1$'e gevşeyecek, safsızlık iyonu fonon salınımı ile enerjisini kaybedecek ve B seviyesinden C seviyesine inecektir. Bu noktada artık safsızlık iyonu foton yayınlayarak D noktasına düşebilir. D noktasında safsızlık iyonunu çevreleyen ev sahibi iyonlar tekrar $R_0$ başlangıç denge konumuna geri dönerken safsızlık iyonu da fonon yayımlayarak A başlangıç konumuna geri dönecektir.

Şekil 2.23'de belirtilen enerji dönüşüm diyagramının en önemli özelliği iki eğrinin minimum noktalarının aynı R noktasında olmamasıdır. Aktivatör görevi gören safsızlık iyonu taban halde iken minimum enerji konumu olan $R_0$'dadır. Foton soğurulması çok çok hızlı gerçekleşir ve enerji seviye diyagramında işlem dikine geçiş olarak simgelenir. Yani R değişmez. Uyarılmış seviyeye geçtiğinde çevreleyen iyonlar kendi denge konumlarında değil, $R_1$ konumunda sınırlandırılmış olur. Tekrardan foton salınımı ile bir dikey geçiş gerçekleştirildiğinde R yine sabit kalır. Tüm bu döngü çerçevesinde yayınlanan fotonun enerjisi soğurulan fotonun enerjisinden daha düşük olur [34, 66].




**Şekil 2.23** Fosfor maddede en yakın komşu iyon mesafesi R'nin bir fonksiyonu olarak safsızlık iyonunun iki elektron enerji seviyesinin enerjideki değişiminin şematik gösterimi

### 2.4.4.2 Yerel Tür Dışsal Lüminesans

Fosfor malzemeler çalışmada olduğu gibi aktivasyonunu arttırmak, ışımayı görünür bölgede elde etmek için nadir toprak iyonları gibi katkılar ile katkılandırılmaktadır. Katkı iyonları kristal örgü içinde belirli bir düzende yerleşirler. Bu durumda lüminesans ışıması ev sahibi örgüdeki iyonlar yerine katkı iyonlarına geçtiği zaman daha büyük dalga boylarına kayabilir. Gözlenen lüminesans tekrar birleşim lüminesansı değil, karakteristik lüminesans olur. Söz konusu karakteristik lüminesans kristal örgü içindeki katkı merkezlerinin elekron geçişinden kaynaklanır [49].

Geçişler momentumunun korunumuna ve spin seçim kuralına göre izinli ve yasaklı geçişler olarak ikiye ayrılır [66].

#### 2.4.4.2.1 İzinli Geçiş Tipi İyonların Lüminesansı

Tipik izinli geçişler $s \rightarrow p$, $s^2 \rightarrow sp$ ve $f \rightarrow d$ geçişleridir. Geçişlerde geniş tipik lüminesans spektrumu gözlenir[49].

**I. $s^2 \rightarrow sp$ Geçişi**

Çeşitli fotonlarda metal iyonlarının kristal örgüye katılmaları ile $s^2 \rightarrow sp$ geçişinden kaynaklanan karakteristik lüminesans spektrumu elde edilir. $Ca_5(PO_4)_3(F_3Cl):Sb^{3+}$ fosforu $s^2 \rightarrow sp$ geçişine sahip en bilinen fosforlardan biridir.

Bu geçişte $Sb^{3+}$'un karakteristik mavi lüminesansı oluşur. Eğer $Mn^{2+}$'de kullanılırsa $Sb^{3+}$'ten $Mn^{2+}$'ye enerji transferi olur ve $Mn^{2+}$'nin karakteristik portakal rengi lüminesansı oluşur.

$s^2$ elektron dağılımının temel hali $^1s_0$ dır. *sp* ye uyarıldığında $^1P_1$ ve $^3P_{0,1,2}$ olarak dört elektronik durum oluşur. Bunların en düşük enerjisilisi $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$'dan kaynaklanır. $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$ lüminesans geçişi spin seçim kuralına $(\Delta S=0)$ göre yasaklıdır. Bu yüzden bozunma süresi izinli geçişlerin lüminesansına göre oldukça uzundur [49].

### II. *f→d* Geçişi

Nadir toprak elementlerinden $4f^7$ ve $4f^1$ elektron dağılımlı iyonlar $4f \rightarrow 5d$ geçişiyle karakteristik lüminesans göstermektedir. Nadir toprak elementleri çeşitli fosforlar için oldukça iyi aktivatördür. Lüminesans dalga boyları ve renkleri ultraviyoleden kırmızıya kadar geniş bir aralıkta değişmektedir.

$4f^7$ dağılımının temel hali $^8S$ ve en düşük uyarılma hali $^6P_J$'nin altındadır. Bu nedenle PL ışıma spektrumunda $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ geçişinin karakteristik geniş bantı oluşur. Bazı fosforlarda $^6P_J$ daha alttadır ve bu durumda lüminesans spektrumunda $4f^{7*} \rightarrow 4f^7$ geçişinin karakteristik ışıma bandı gözlenir.

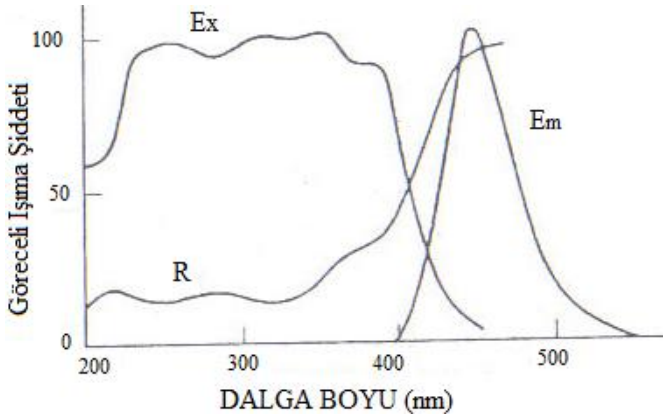
Sommerdijk ve arkadaşları 1974'te zayıf kristal alanları için $^6P_J$ durumunun daha düşük enerjili olduğunu belirtmişlerdir. SrFCl: $Eu^{2+}$ ile yaptıkları çalışmalarda 77 K'de 365 nm civarında iki keskin pik elde etmişlerdir. Söz konusu keskin pikler *f→f* geçişinin karakteristiğidir. Oda sıcaklığında uyarılmış elekronların *5d* durumuna çıkarması ile 390 nm'de geniş bantlı karakteristik lüminesansa sahip $5d \rightarrow 4f$ geçişi oluşmaktadır.

Kristalin alan kuvveti arttıkça *5d*, $4f^{7}$* nin altında kalır. Böylece $5d \rightarrow 4f$ geçişiyle lüminesans oluşur. Alan kuvveti arttıkça lüminesans dalga boyu da artar. $4f^7$ dağılımlı iyonlarının lüminesans renkleri çok geniş bir bantta değişir. Bu iyonlar ile uyarılmış tipik fosfor örnekleri çok geniş bir bantta değişir. Çizelge 2.2'de $4f^7$ dağılımlı iyonlardan $Eu^{2+}$ ile aktive edilmiş bazı fosfor örneklerinin karakteristik PL pik yerleri ve lüminesans renkleri belirtilmiştir.

**Çizelge 2.2** $Eu^{2+}$ ile aktive edilmiş fosforların PL spektrumunda gözlenen karakteristik pik yerleri ve lüminesans renkleri

| **Katkılandırılmış Fosfor** | **Karakteristik PL Rengi** | **Işıma Pikinin Dalga Boyu** |
|---|---|---|
| $SrB_4O_7F$: $Eu^{2+}$ | yakın UV | 360nm |
| BaFBr:$Eu^{2+}$ | yakın UV | 380nm |
| $BaMgAl_{l0}O_{17}$: $Eu^{2+}$ | mavi | 450nm |
| $(BaCaMg)_5(PO_4)_3Cl$: $Eu^{2+}$ | mavi-yeşil | 480nm |
| $SrAl_2O_4$: $Eu^{2+}$ | yeşil | 530nm |
| CaS: $Eu^{2+}$ | kırmızı | 650nm |

Şekil 2. 24'de floresan lambalardaki mavi fosforun kaynağı olan BaMg-$Al_{10}O_{17}$:$Eu^{3+}$ fosforlarının ışıma, uyarılma ve yansıma spektrumlarını gözlenmektedir. Işıma spektrumlarının yarı genişliği 1.34 eV'dir ve $Sb^{3+}$ ışımasından çok daha düşüktür. Bunun nedeni uyarılmış 5*d* durumunun dalga fonksiyonunun 4*f* durumuna göre az yayılmış olmasıdır. $Eu^{2+}$'nin $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ geçişi spin yasaklı olduğu için $Eu^{2+}$ iyonlarının bozunma süresi yavaştır ($10^{-7}$–$10^{-6}$ s). İzinli geçiş lüminesansına göre daha yavaştır. $Ce^{2+}$ iyonunun spin izinli olmasından dolayı bozunma hızı çok yüksektir ($10^{-8}$–$10^{-7}$ s). $Eu^{2+}$ ile katkılandırılmış fosforlarda iki tür lüminesans merkezi oluşmaktadır. BaFBr: $Eu^{2+}$ Vakum altında UV ışık ile uyartıldığında $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$'e yükseltgenir ve elektronlardan dolayı fotoiletkenlik gözlenir (Iwabuchi ve arkadaşları 1994). Ayrıca $SrAl_2O_4$:$Eu^{2+}$ UV ışık ile doğrudan uyarıldıktan sonra boşluklar değerlik bandına itilir. $Eu^{2+}$ iyonları $Eu^{3+}$'e yükseltgenir. Boşluklardan dolayı fotoiletkenlik oluşur (Matsuzawa ve arkadaşları 1996) [49].




**Şekil 2.24** Floresan lambalardaki mavi fosforun kaynağı olan BaMg-$Al_{10}O_{17}$:$Eu^{3+}$ fosforunun oda sıcaklığındaki uyarılma (Ex), ışıma (Em) ve yansıma (R) spektrumları.

#### 2.4.4.2.2 Yasaklı Geçiş Tipi İyonların Lüminesansı

Kuantum mekaniğine göre elektrik dipol geçişlerinin momentumunun korunumuna ve spin seçim kuralına göre yasaklı karakteri kristalin elektrik alanının pertürbasyonu yoluyla kristalde kısmen hareket eder. Kristal yapıda tersinir simetri olmaması durumunda kristal alanının tek bir bileşeni vardır. Bu bileşenin pertürbasyonu ile yasaklı dipol geçişleri parite seçim kurallarına göre izinli hale geçer [49].

**I. *d→d* Geçişi**

Demir grubu iyonları $3d^n$*$d^n$ geçişiyle gözlenen karakteristik lüminesans elektrmagnetik spektrumun görünür-IR bölgesinde gözlenir. Bunların içine elektriksel dağılımı $3d^3$ olan iyonlar eklenir; elektriksel dağılımı $3d^5$ olan iyonlarının katkılandırılması ile *d→d* geçişi meydana gelir. Karakteristik PL ışıma elektromanyetik spektrumun kırmızı-IR bölgesinde dar ışıma bantları şeklinde gözlenir. Bu tür fosforlara örnek olarak $Al_2O_3$:$Cr^{3+}$ (yakut) verilebilir. Işıma bantları görünür bölgede maviden kırmızıya geniş bir değişim gösterir. Bu spektral özellikler aşağıda anlatılan kristal alan teorisi ile açıklanabilir [49].

Serbest iyon durumunda *d* orbitalleri 5li dejenarasyon gösterirler. Kristal alan kübik simetri şeklinde ise $d_{xy}$-$d_{yz}$ ve $d_{xz}$ orbitalleri ($d_{\varepsilon o}$-orbitalleri) ve $d_{x^2-y^2}$ ve $d_{z^2}$ ($d_\gamma$-orbitalleri) orbitallerine ayrılır. Eğer oktahedral simetri varsa $d_\varepsilon$ ve $d_\gamma$

düzeylerindeki fark $10Dq$ olarak belirlenir. Bu parametre kristal alanın gücünü gösterir ve ~ olarak

$$10Dq \cong 5eqa^4 / 3r^5 \qquad (2.8)$$

ile bulunur. Burada $q$, ligandın yükünü; $a$, $d$ orbitalinin yarıçapını; $r$ ise metalik iyon ile ligand arasındaki uzaklığı gösterir.

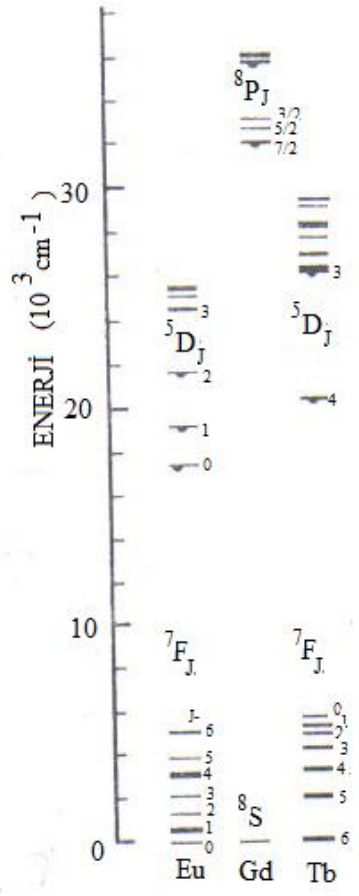
Enerji düzeylerinin eldesindeki metodu açıklamak için $d^3$ dağılımının kullanılışı şöyle açıklanır; Serbest iyon durumunda ($Dq$=0) sekiz tane enerji terimi en düşükten itibaren $^4F$, $^4P$, $^2G$, $^2F$,….. şeklindedir. Bu enerjinin kaynağı elektronlar arası Coulomb etkileşmesidir. Kristal alanın var olması durumunda her bir terim üç farklı terime dönüşür. Oktahedral simetride en düşük terim $^4F$; $^4A_2$, $^4T_2$ ve $^4T_1$'e dönüşür. Bunların her biri $O_h$ gruplarını (oktahedral grupları) göstermektedir. $B$ ile gösterilen elektronlar arası Coulomb etkileşimi $10Dq$'daki değişmeden çok az etkilenir. Teorik olarak $E$ her bir düzeyin en alt düzeye göre enerjisini göstermek üzere $E/B$'nin yalnızca $Dq/B$'nin bir fonksiyonu olduğu gösterilmiştir. Böylece $E/B$'nin $Dq/B$'ye karşı çizilen enerji- düzey diyagramları her $d^n$ ($n$=2–8) için çizilmiştir [49].

### II. $f \rightarrow f$ Geçişi

Nadir toprak iyonlarının 3+ değerli iyonları $4f^n* \rightarrow 4f^n$ geçişiyle elektromagnetik spektrumun görünür-IR bölgesinde karakteristik oldukça dar PL ışıma pikleri oluşur. Doktora çalışması süresinde incelenen malzemelerin de katkılandırıldığı, $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonları, birçok fosfor için aktivatör olarak kullanılan önemli katkı iyonlarıdır. $Eu^{3+}$'ün karakteristik lüminesans ışıması kırmızı, $Tb^{3+}$'ün karakteristik lüminesans ışıması yeşil renktedir.

Nadir toprak metallerinin 3+ değerli iyonları yapıya katıldığında elektron dizilimi $4f^n5s^25p^6$ ($n$=1–13) şeklini alır. İki değerli iyonların $4f$ düzeyinde bir fazla elektronu vardır. $4f$ kabuğu $5s5p$ nin altında olduğundan kristal alanın $4f$ üzerindeki etkisi özellikle $3d$'ye göre çok zayıftır. Sonuç olarak katılardaki $4f$

düzeyleri serbest iyon durumlarından çok farklı değildir, ev sahibi örgünün değişiminden de etkilenmemektedir. $q_0$=0 olduğundan 4*f* dalga fonksiyonları uyarılma ile çok fazla değişmemektedir [49].

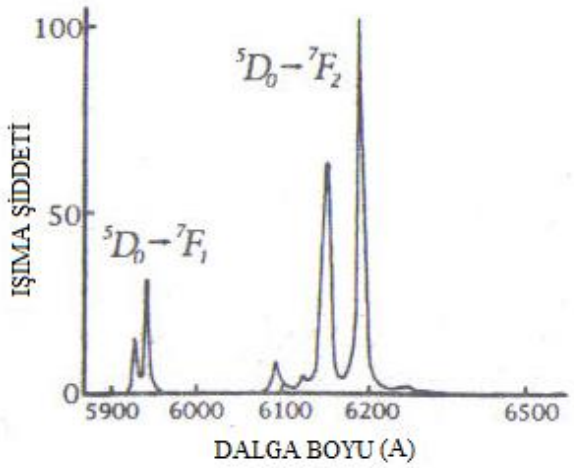



**Şekil 2.25** $LaCl_3$ deki $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ ün enerji seviyeleri.

4*f* Enerji düzeyinin yapısı $LaCl_3$ ün ev sahibi örgü olduğu ve enerji düzey diyagramının $Ce^{3+}(4f^1)$'den $Yb^{3+}(4f^{13})$'e kadar 13 iyon için araştırılmıştır. Bu diyagramlar nadir toprak metallerinin 3+ değerli iyonlarının lüminesans çalışmaları için oldukça yararlıdır. Şekil 2.25'de $Eu^{3+}$, $Gd^{3+}$ ve $Yb^{3+}$ nadir toprak iyonlarının diyagramları görülmektedir. Enerji düzeyleri iç kuantum sayısı *J* ile gösterilmiş ve kristal alandaki Stark etkisiyle katılarda çeşitli alt tabakalara ayrılmıştır. Alt seviye sayısı kristal alanın simetrisine bağlıdır. Maksimum değeri tam sayı değerleri için (2*J*+1) ve yarı tam sayı değerleri için (*J*+1/2)'dir. Şekildeki düzeylerin genişliği Stark dağılımının ulaştığı sınırı gösterir. Bir düzeyin altındaki yarım daireler düzeyinin lüminesans yaydığını gösterir [49].

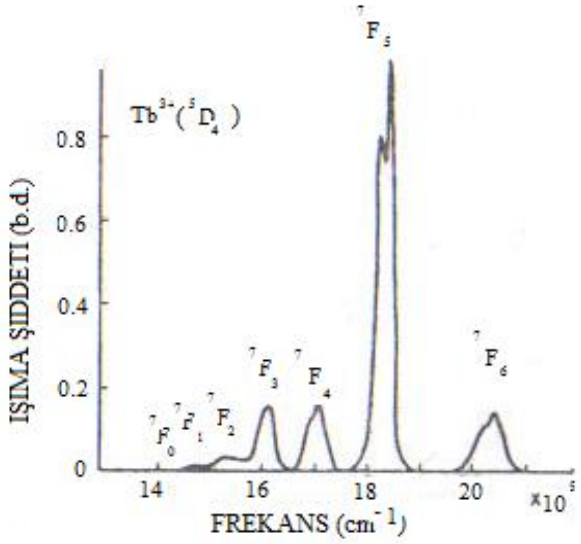
Kristal alanın izinli elektrik-dipollerdeki $f \rightarrow f$ geçişinde seçim kuralına göre iki seviyeden biri için $J$=0 ise $\Delta J$=2, 4, 6'dır. Manyetik dipol geçişleri $\Delta J$=0, ±1 için 0→0 yasaklıdır.

$Eu^{3+}$ iyonları $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ geçişi ile yoğun kırmızı lüminesans oluşturur. $YVO_4:Eu^{3+}$ fosforunun karakteristik fotolüminesans spektrumu Şekil 2.26'da görülmektedir. Tersinir simetri söz konusu olduğundan $^5D_0 \rightarrow {}^4F_1$ geçişi manyetik dipol izinlidir ve kristal yapıdan bağımsız olarak çok güçlüdür. $Eu^{3+}$ ile aktive edilmiş benzer kristal yapılı $YVO_4:Eu^{3+}$, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ fosforlarının karakteristik kırmızı PL ışıma spektrumu $YVO:Eu^{3+}$ fosforunun ışıma spektrumuna oldukça yakındır. Fosforların karakteristik PL ışıma spektrumları kristal yapılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır ve seçim kuralları ile açıklanabilmektedir.




**Şekil 2.26** $YVO_4:Eu^{3+}$ ün oda sıcaklığındaki ışıma spektrumu.

$Tb^{3+}$ iyonları $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ geçişinden kaynaklı yoğun yeşil lüminesans oluşturur. Şekil 2.27'de $Tb^{3+}$'ün $Ca(PO_3)_2$ camında oluşturduğu karakteristik ışıma spektrumu görülmektedir. $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ çizgileri 18400 $cm^{-1}$ (543nm)'de en güçlüdür. $Tb^{3+}$ iyonlarının $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ geçişi hem elektronik hem manyetik dipollerce izinlidir. Bu yüzden de güçlüdür. $Tb^{3+}$ iyonları ile aktive olmuş fosforların en bilinenleri $LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+}$ ($Ce^{3+}$ uyarıcıdır) ve $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ tür.




**Şekil 2.27** $Ca(PO_3)_2:Tb^{3+}$ camının ışıma spektrumu.

### 2.4.5 Radyolüminesans (RL)

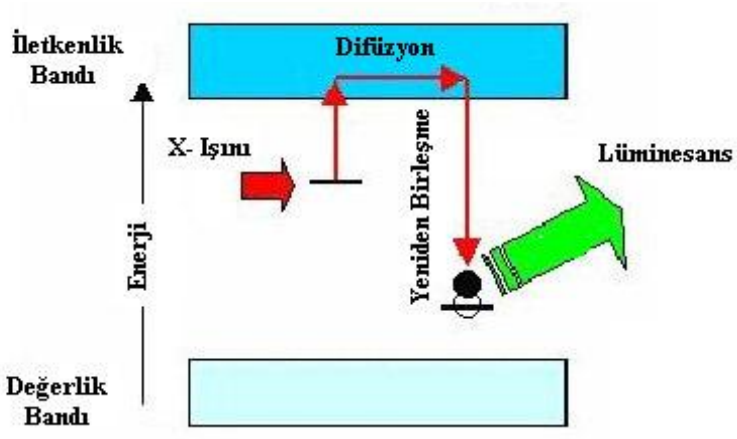
RL, *X*-ışınları gibi hızlandırıcılardan, kozmik ışınlardan, radyoaktif maddelerden veya diğer kaynaklardan gelen yüksek enerjili parçacıkların etkisi ile meydana gelen lüminesans çeşididir. RL'de gelen *X*-ışını demeti tüm örneği ışınladığı için örneğin tamamı hakkında bir bilgi sağlar.

RL ile ölçüm alma işlemi temel olarak sintilasyon sayaçlarıyla yapılan yönteme benzerdir. Proton ile indüklenmiş hızlı *X*-ışını demeti, hızlandırıcıdan çıkarak örneğin üzerine gelir ve örnekte bulunan elementlerin belirlenmesinde kullanılır.

Gelen *X*-ışını demetinin enerjisi düşüktür ve malzemelerdeki kusurların tayininde temel olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Radyasyonun hangi elementler üzerinde etkili olduğunu belirlemek için elementlerin soğurma bölgelerinin ortaya çıkartılması gereklidir. RL spektrumlarının değerlendirilmesi, radyasyon ışımasının etkili olduğu alanları belirlemede etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber kristalin yapısı, bant aralığı, hangi dalga boylarında ışık yayınladığı gibi o kristale özgü bilgiler edinilebilir. Böylece kristalin özellikleri şekillenir [26].

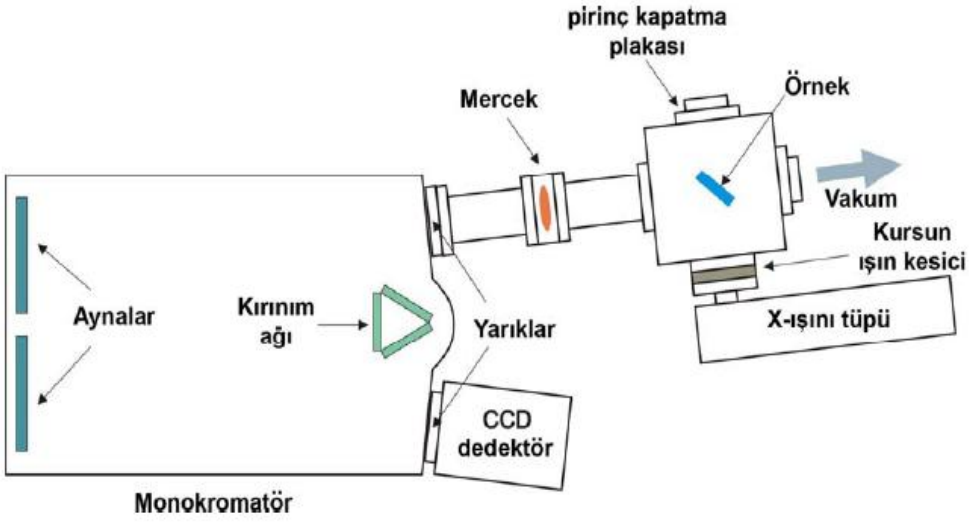
Kristal örgüde RL mekanizması Şekil 2.28'de belirtilmiştir. Görüldüğü gibi *X*-ışınları ile uyartılan bir malzemedeki elektronlar iletkenlik bandına geçer

ve iletkenlik bandına geçen elektron tekrar değerlik bandına geçerken bir ışıma yapar. Yayınlanan ışıma sayesinde kristal yapı hakkında bilgi edinilir.




**Şekil 2.28** RL işleyisinin şeması.

Örnek odasının vakum sistemi ile havası boşaltılmıştır. Örnek, örnek odasında radyoaktif kaynak ile uyarılmaktadır. Şekil 2.29'da da görüldüğü üzere örnek odası ve CCD dedektör arasında, örnekten gelen ışımayı en yüksek şiddette dedektöre iletebilmek için içinde mercekler olan bir ara tüp, aynalar ve kırınım ağı içeren bir optik sistem mevcuttur.




**Şekil 2.29** RL sisteminin ayrıntılı şeması [26].

## 2.5 Karakterizasyon Teknikleri

Doğadaki gerek organik gerekse inorganik tüm maddelerin yapıları ancak analiz edilerek belirlenebilir. Güncel birçok madde analiz yöntemi vardır. Maddenin sahip olduğu özellikleri fiziksel ve kimysasal olarak iki ana başlığa ayrıldığında, analiz yöntemlerini de fiziksel analiz ve kimysal analiz olarak ele alınabilir. Analiz yöntemleri ve özellikleri Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4 olarak ana başlıklar halinde belirtilmiştir.

Doktora çalışmasında araştırılan malzemelerin yapısal analizi mevcut yöntemlerden *X*-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Bu iki analiz yöntemi iki ayrı başlık altında detaylı olarak bölüm içinde incelenmiştir.

**Çizelge 2.3** Kimyasal Analiz Yöntemleri

| Karakteristik | Yöntem |
|---|---|
| **Yığın malzemenin kimyasal bileşimi:** | Eşleşmiş indükte plazma ışıma spektroskopisi (ICP)<br>Islak kimyasal analiz<br>Atomik soğurma spektroskopisi (AAS)<br>***X*-ışını kırınımı (XRD)**<br>*X*-ışını floresansı (XRF)<br>Nötron aktivasyon analizi (NAA) |
| **Safsızlıklar ve Konsantrasyonları:** | Eşleşmiş indükte plazma ışıma spektroskopisi (ICP)<br>Atomik soğurma spektroskopisi (AAS) |
| **Elementel dağılım:** | Optik mikroskop (OM)<br>**Taramalı elektron mikroskobu (SEM)** ve<br>Enerji ayırmalı spektroskopi (EDS) veya<br>Dalga boyu ayırmalı spektroskopi (WDS)<br>Elektron prop mikro analizi (EPMA)<br>İletim elektron mikroskobu (TEM)<br>Analitik elektron mikroskobu (AEM)<br>EDS ile taramalı TEM (STEM) ve<br>Elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS)<br>*X*-ışını absorption spectroskopisi (XAS) |
| **Yüzey ve ara yüzey Kimyası:** | *X*-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, ESCA)<br>Auger elektron spectroskopisi (AES)<br>İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS)<br>İyon saçılım spektroskopisi (ISS)<br>Ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (UPS)<br>Infrared spectroskopi (IR)<br>Raman spectroskopisi (RS) |
| **Kurutma ve Termokimyasal Olaylar (decompozisyon ve dehydrasyon)** | Termomekanik analiz (TMA)<br>Dilatomete<br>Termogravimetrik analiz (TGA)<br>Diferansiyal termal analiz (DTA)<br>Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)<br>Gaz kromatograpisi/kütle spectroskopisi (GC/MS) |

**Çizelge 2.4** Fiziksel Analiz Yöntemleri.

| Karakteristik | Yöntem |
|---|---|
| **Yoğunluk:** | Boyut ve kütle ile yoğunluk,<br>Hidrostatik ağırlık (Archimede Metodu)<br>Piknometre ile sıvı ağırlık ölçülerek ağır sıvılar ile kıyaslama |
| **Yoğunlaşma:** | Termomekanik analiz (TMA) Dilatometre |
| **Gözeneklilik (boyut ve dağılım)** | Civa porosimetre (intrüzyon) |
| **Yüzey alanı ve gözeneklilik:** | BET gaz absorpsiyonu Permeametre<br>Küçük açılı nötron taraması (SANS)<br>Küçük açılı *X*-ışını taraması (SAXS) |
| **Yoğunluk homojenliği:** | Civa porosimetre<br>Optik mikroskop<br>**Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**<br>*X*-ışını radyografisi<br>Ultra ses<br>Manyetik rezonans görüntüleme (MRI)<br>Ölü penetrasyon (içine işleme) |
| **Partikül boyutu, dağılımı, morfolojisi ve yapısı:** | Optik mikroskop (OM) ve nicel stereoloji<br>**Taramalı elektron mikroskobu (SEM)** ve nicel stereoloji<br>İletkenlik elektron mikroskobu (TEM)<br>Taramalı iletkenlik elektron mikroskobu (STEM)<br>***X*-ışını kırınımı (XRD)** |

### 2.5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

1930 yılında Manfred Von Ardenne tarafından keşfedilmiş, Charles Oatley tarafından ticari hale getirilmiş olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektronları kullanarak örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan bir sistemdir. SEM, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde son derece kullanışlı, optik mikroskobun yetersiz kaldığı büyütmelerde doğrudan başvurulan bir inceleme yöntemidir.

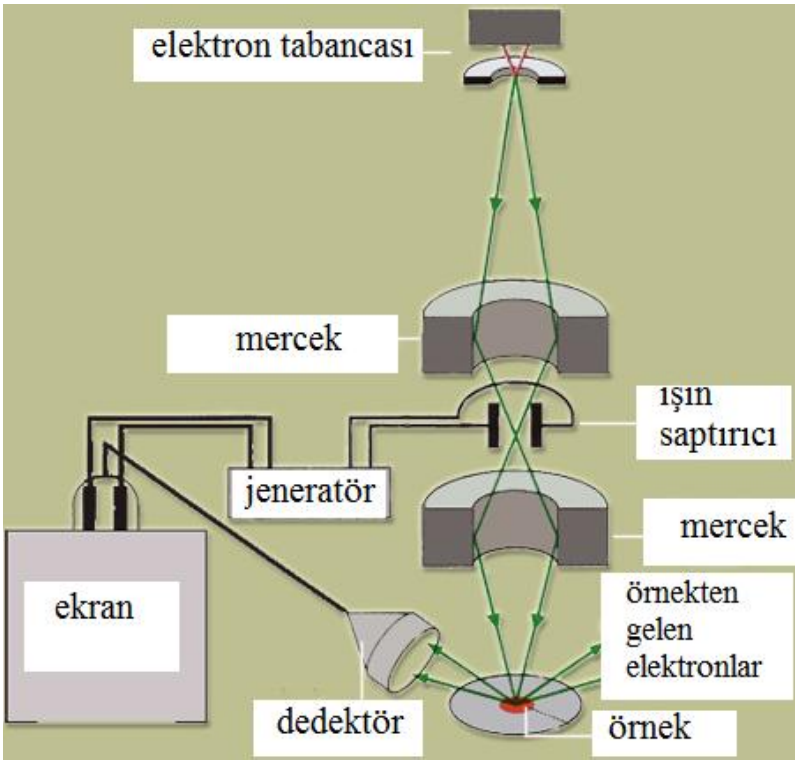
SEM, numune üzerine gönderilen elektron demetinin numunenin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Temel olarak tungsten, lantan hekza borit katottan veya alan ışımalı (FEG) tabancadan ortaya çıkan elektronların, incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. Tabancadan çıkan elektronların enerjisi 200 – 300 eV'den 100 keV'e kadar değişebilir. Yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir.

Gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışması sonucu ikincil elektronlar ortaya çıkar. Bu elektronlar örnek yüzeyinin ~10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşmede ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları adı verilen elektronlardır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (~300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle katı hal dedektörleri ile tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımın şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompzisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (~1000 nm derinlik civarında), enerjileri keV mertebesinde olan karakteristik *X*-ışınlarının çıktığı durumdur. Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir *X*-ışını yayar ve buna da karateristik *X* ışını adı verilir. Bu *X*-ışını mesela 10 $mm^2$ çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik *X*-ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM'de incelenen malzemenin içerdiği elementleri nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur [67].

Şekil 2.30'da SEM'in şematik şekli görülmektedir. Sistemi iki kısım halinde inceleyebiliriz. Birinci kısımda, elektron demeti mercek sistemi tarafından toplanıp ışın saptırıcı ve mercekten oluşan optik yolu izleyerek cisim üzerine odaklandırılır, elektron demetinin çarptığı yüzeyde yüzeyden gelen elektronlar toplanır, örnek elektronlar ile uyarılır, ışıma yapar ve elektronların şiddeti artar. İkinci kısımda örnekten çıkan ışınlar bir dedektöre dedektörden de ekrana yansıtılır. Katot ışını tüpü ile yüksek kaliteli bir görüntü elde edilir. Odaklama ile çeşitli derinlikte görüntüler elde edilebildiğinden üç boyutlu hissi veren resimler elde etmek mümkündür.




**Şekil 2.30** Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.

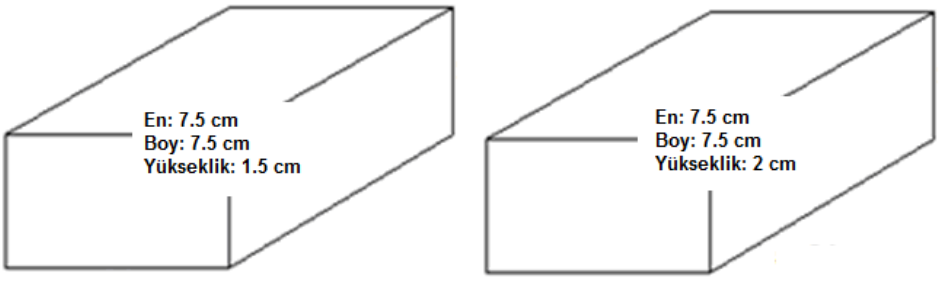
SEM sisteminin kullanım aralığı, büyütme miktarı, SEM ile incelenecek malzemenin özellikleri ve çözünürlüğü Çizelge 2.5'de belirtilmiştir.

**Çizelge 2.5** SEM Sisteminin Özellikleri.

| | |
|---|---|
| Kullanım: | Yüksek büyütmelerde görüntü ve kompozisyon haritalaması |
| Büyütme: | 20X - 300.000X |
| Numune gereksinimleri: | Küçük, genellikle iletken bir kaplama ile kaplanır. |
| Çözünürlük: | 1–50 nm (ikincil elektron modunda) |

SEM'de sıvı hariç her tür malzeme incelenebilir. İletken olmayan malzemeler oldukça ince iletken bir tabaka ile kaplanarak incelenir. İncelenecek malzemelerin özellikle tozdan ve yağdan arındırılmış, temiz malzemeler olması gereklidir. Toz malzemeler uygun koşullar altında pelet hale getirilip ardından

SEM görüntüleri alınabilir. SEM ile incelenebilecek malzemelerin maksimum boyutları Şekil 2.31'de belirtilmiştir [24].

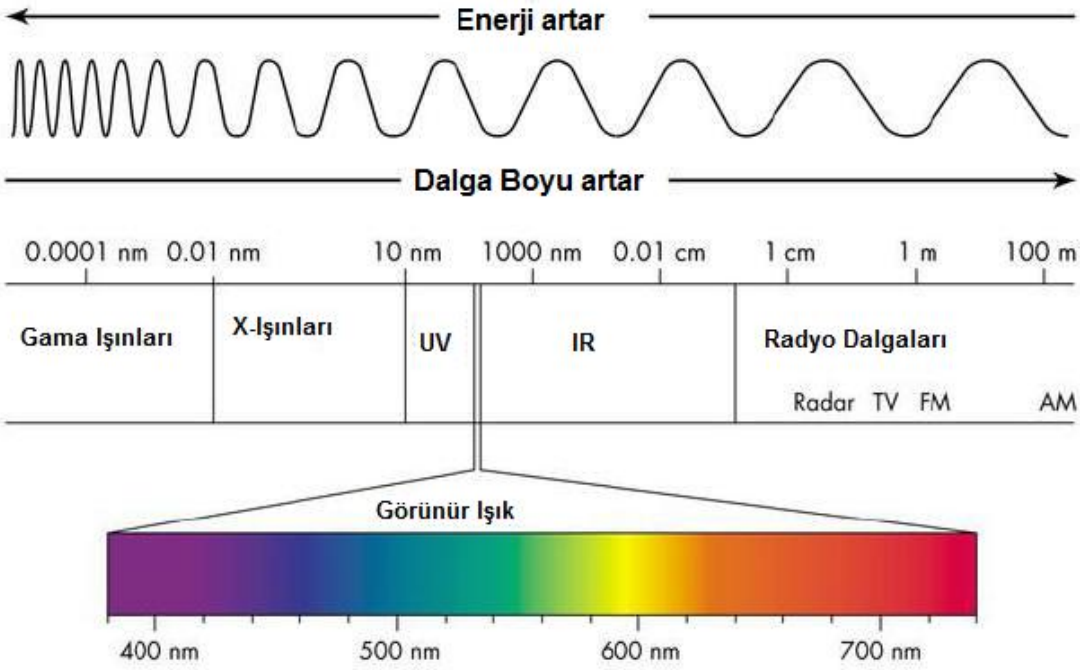



**Şekil 2.31** SEM ile analizi yapılabilinecek malzemelerin maksimum boyutları [24].

### 2.5.2 X-Işını Kırınımı (XRD)

Bir kristalin atomik yapısı üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir yapıya sahiptir. Dolayısıyla, kristal yapı, atom gruplarının ya da moleküllerin kristale özgü geometrik düzende bir araya gelmesi sonucu meydana gelir. İlk kez kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri Max van Laue tarafından, XRD ile incelenmiştir.

Kristal yapı analizinde a,b,c ve α, β, γ birim hücre parametreleri, birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğu, bunların konumları, bağ uzunlukları, kristal yüzlerinin indislenmesi, kristalin mükemmelliği tespit edilebilir. Atom ve moleküllerinin yerleri spektroskopik yöntemlerle belirlenir. Bu yöntemler *X*-ışınları, nötron ve elektron kırınımıdır [25].



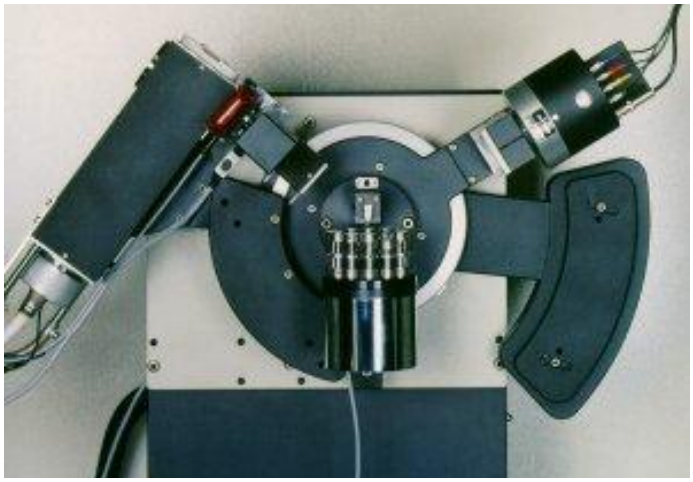

**Şekil 2.32** Elektromanyetik spektrum [6, 25].

*X*-ışınları elektromanyetik spektrumda γ ışınları ile UV ışınlar arasında yer alır (**Şekil 2.32**). *X*-ışınları hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir.

*X*-ışınlarında kırılmaya uğrama ihtimali yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla asla mercekler kullanılarak *X*-ışınları odaklandırılamaz. Görünür ışık gibi *X*-ışınları da polarizasyona uğrar. Birbirine dik iki polarizörden geçen bir *X*-ışını demeti tam olarak sönümlenebilir. *X*-ışınlarının maddeyi geçişi polarize ışığın titreşim düzlemi üzerine etki etmez. [6]

İnorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun olan XRD oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metaller, alaşımlar, çimento, kil ve kayaç türünde maddeler, kaplama malzemeleri, seramikler, organik maddeler, inorganik polimerler, heterojen katı karışımlar, böbrek taşı vb. maddeler ile içeriği bilinmeyen bir malzemenin içerdiği bileşik veya element tayini için kullanılmaktadır.

XRD incelemelerinde genellikle, dalga boyu 0,5 Å - 2 Å aralığında olan *X*-ışınları numune üzerine gönderilir, kristalin fazlardan Bragg Kanunu'na göre kırınıma uğrayan *X*-ışınları bir desen oluşturur. Bu kırınım desenleri ile malzemenin fazları, yapısal özellikleri (boyut ve oryantasyonları) ve konsantrasyon profili belirlenebilir.



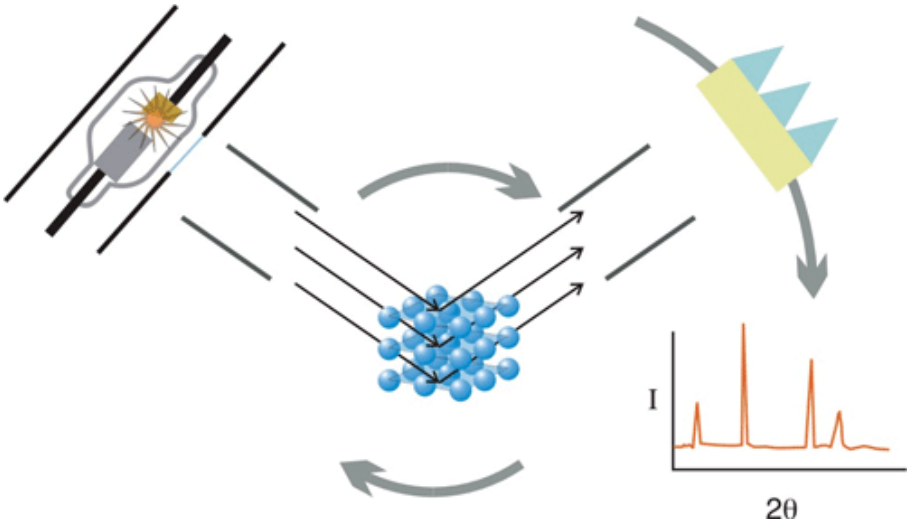
**Şekil 2.33** XRD cihazı [24].

Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran, malzemeleri oldukça hassas şekilde analiz eden XRD cihazı Şekil 2.33'de belirtilmiştir. Işını üreten sol üst başlık ile sağ üstteki dedektör birbirine belli bir açıyla bağlıdır. Açı değiştirilebilir ve orta hazneye malzeme yerleştirilir.

XRD yönteminde dedekte edilebilen element aralığı, sistemin çözünürlüğü aralığı, miktar tayini ve incelenecek malzemenin özellikleri Çizelge 2.6'da belirtilmiştir.

**Çizelge 2.6** XRD Yönteminin Özellikleri

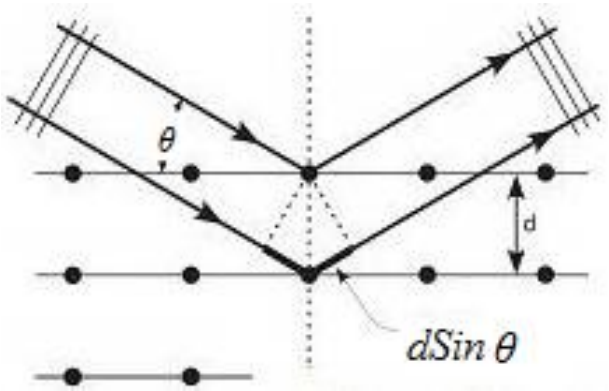
| | |
|---|---|
| Element aralığı: | Düşük atom numaralı elementlerin dedeksiyonu zor olabilir. |
| Çözünürlük: | Tipik olarak birkaç μm fakat malzemeye bağlıdır. |
| Miktar belirleme: | Zorlukla, genellikle kalitatif. |
| Numune gereksinimleri: | Toz veya yığın numune incelenelir. |




**Şekil 2.34** *X*-ışınları kırılımı ile malzeme analiz tekniği.

İncelemede kullanılan *X*-ışınları vakum altında bir tüp içerisinde üretilir. Tüp içerisindeki sıcak bir filamaya akım uygulandığında filamadan kuvvetli bir elektron yayılımı gerçekleşir. 15 – 60 kV'lik yüksek voltaj elektronları hızlandırır ve hızlanan elektronlar genelde bakırdan yapılmış bir hedefe çarparak *X*-ışınlarını üretir. Oluşan *X*-ışınlarının dalga boyu hedefin karakteristiğidir. *X*-ışınları toplanıp ince toz halindeki ($<10^{-6}$) malzeme üzerine gönderilir ve dedektör ile dedekte edilir (Şekil 2.34).

*X*-ışını demeti, malzemeye çarpıp kırıldığında atomların düzlemleri arasındaki mesafe Bragg Yasasına göre belirlenebilir (Şekil 2.35).




**Şekil 2.35** Bir katıdaki atomların iki düzleminden *X*-ışınlarının yansıması.

*n*, Kırılmış demetlerin derecesi (*n*, tek sayı), $\lambda$, *X*-ışını demetinin dalga boyu; *d*, atomların düzlemleri arasındaki mesafe ve $\theta$, *X*-ışını demetinin gelme açısı olmak üzere Bragg Yasası $n\lambda = 2d\,Sin\theta$ eşitliği ile ifade edilir.

Bragg Yasası ile *d* mesafeleri hesaplanabilir. Belirlenen *d* mesafesi standartlarla karşılaştırılıp yorumlandığında, mevcut mineral veya mineraller hakkında bilgi sahibi olunur [68].

## 2.6 Nadir Toprak Elementleri

Genellikle iyon halde bulunan, ancak yüksek sıcaklıklarda reaktif hale gelen nadir toprak elementleri neodmiyum, seryum, skandiyum, itriyum ve lantanitlerdir (lantanyum, disprosyum, terbiyum, lutesyum, tulyum, erbiyum, holmiyum, gadolinyum, iterbiyum, prosedmiyum ve evropyum) [69].

Nadir toprak elementlerin tümü $5s^2 5p^6 6s^2$ şeklinde aynı elektron konfügürasyonuna sahiptir [70]. 4f orbitalı kısmen doludur (Çizelge 2.7). Elektron geçişi sadece 4f orbitaline olur. Kuvvetli elektro pozitif olmaları nedeniyle katkılandırıldığı bileşiği aktive ederler.

Nadir toprak iyonlarının 4f yörüngesi 5s ve 5p kabukları ile kristal potansiyeline karşı zırhlı oldukları için enerji seviyeleri içinde bulundukları kristale duyarsızdırlar, sadece küçük bir yarılmaya uğrar. Enerji seviyeleri çok nadir yüksek enerji seviyeleri (5d ve 6s) ile üst üste biner. Uyarılmış halden ışımasız sadece fonon yayınlayarak taban hale geçebilir [70].

Nadir toprak iyonları çoğunlukla 3+ değerliklidir, bazen 2+ ve 4+ halde de bulunabilirler. Kendi içinde benzer özelliklere sahiptirler. Paramanyetiktirler, hem soğurma hem de yayınlama spektrumu verebilirler. Spektrumları sürekli değildir, keskin çizgiler halindedir. Yalnızca Eu sürekli spektruma sahiptir.

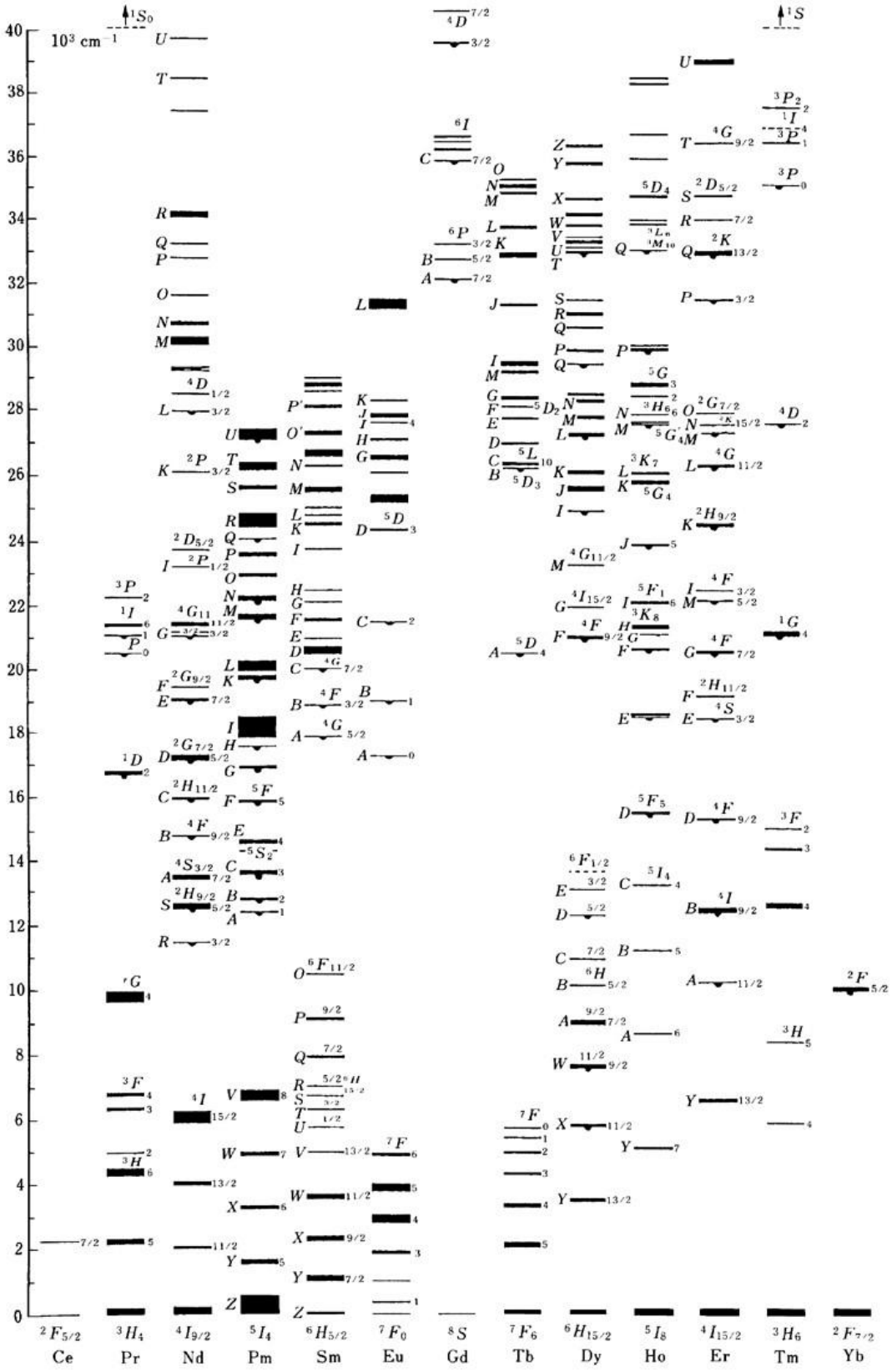
3+ değerlikli nadir toprak elementlerin elektron geçişi 4. yörüngeye elektron katılmasıyla gerçekleşir. $4f_N$ den $4f_N$ geçişleri uzun ömürlüdür, keskin soğurma pikleri meydana gelmektedir. Bu pikler karakteristiktir. Bir dış yörüngede bulunan bu elektronlar, çevresel ve kristal elektrik alanına güçlü bir şekilde etki ederken, 4f kabuğundaki elektronlar, $5s^2$ ve $5p^6$ yörüngeleri ile çevrili olduğundan elektrik alana karşı zırhlıdırlar. Bu nedenle de çok fazla etkileşime

uğramazlar. Şekil 2. 36'da Dieke ve Crosshuite tarafından 1963'de tespit edilen 3+ değerlikli nadir toprak iyonlarının karakteristik 4f elektron enerji seviye geçişleri belirtilmiştir. 4f seviyelerindeki elektronik geçişler elektronik ve manyetik dipol etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Serbest 4f iyonlarındaki f-f elektronik dipol geçişleri kısmi yasaklıdır fakat tek kristal bileşimlerinden dolayı karıştırılmış orbitallerin farklı pariteye sahip olmasıyla izinli hale gelebilmektedir. Bununla beraber parite izinli olduğu için f-f geçişlerini manyetik dipol etkileşmeleri fazla etkilememektedir [22, 71, 72].

Kalsiyum florit gibi kimi kristallerin içinde nadir toprak iyonlarını belirlemek oldukça güç olduğu için nadir toprak iyonlarının karakteristik spektrumları ayırt etme açısından son derece önemlidir. Kristal içinde tek bir nadir toprak iyonu söz konusu olduğunda bu iyonu temel geçişlerden kolaylıkla belirleyebiliriz. Yanı sıra birden fazla nadir toprak iyonu içeren kristallerde söz konusu durum daha zordur, CL veya TL gibi yöntemler belirlemede yardımcı olur.

Nadir toprak elementleri tüm bu özelliklerinden dolayı pekçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Nadir toprak elementleri ile birçok çalışma gerçekleştirilmiş, halen de gerçekleştirilmektedir. Bugüne kadar gerçekleştirilmiş çalışmalarda elde edilen sonuçlar incelendiğinde özellikle nadir toprak iyonlarının kristal içindeki konumlarının, kristal yapının, tanecik boyutunun ve lüminesans özelliklerinin fosforların performansını etkilediği belirtilmiştir. İtriyum tantalate ve itriyum niobate'e katılan $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonlarının farklı lüminesans özellikleri rapor edilmiştir [73-75]. Ayrıca itriyum tantalate tabanlı fosforlara nadir toprak iyonu katkısı değişik kristal yapılarda yeni özellikler meydana getirdiği belirtilmektedir.

1994 yılında Blasse ve arkadaşları $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ katkılı $YTaO_4$ fosforunun *X*-ışını fosforu olabileceğini belirtmiştir [15]. 2004 yılında da söz konusu fosforun PL spektrumunda yayınlama bantlarının net olarak gözlemlendiği rapor edilmiştir [37, 54].




**Şekil 2.36** 3+ değerlikli nadir toprak iyonlarının karakteristik 4f elektron enerji seviye geçişleri [71, 72].

2008 yılında Hwang ve Kim $Eu^{3+}$ iyonları ile katkılandırılmış $YTaO_4$ tozlarının PL spektrumunu incelerken ışıma şiddetinin, sentez koşullarına, fırınlama sıcaklığına oldukça bağlı olduğunu belirtmiştir [57]. Aynı yıl Popovici ve arkadaşları nadir toprak iyonları ile aktive edilmiş $YTaO_4$, $Y(TaNb)O_4$ ve $YNbO_4$ fosfor örneklerini üretmişlerdir. Bu malzemelerin başlıca monoklinik M tip kristal faz içerdiği; nadir toprak elementlerinin temel yapıyı değiştirmediği, sadece birim hücre hacmini genişlettiği belirtmişlerdir. Nadir toprak elementleri katkılandırıldığında fosforların PL ışıma piklerinin daha büyük dalga boylarına kaydığı, ev sahibi örgü ışıma merkezleri ve nadir toprak merkezlerinin her ikisinin birden lüminesansa katkıda bulunduğu, çeşitli lüminesans merkezlerine sahip oldukları belirtilmiştir. Bu özelliklerden ötürü nadir toprak elementi katkılı fosforların optoelektronik alanda da umut vaat ettiği belirtilmiştir [15, 27, 33, 35, 43, 45, 46, 49, 63, 64].

**Çizelge 2.7** Nadir topraklar, simgeleri ve elektron dizilimleri [70].

| Nadir Topraklar | Simgeleri | Element halinin elektron dizimi | 2+ iyonunun elektron dizilimi | 3+ iyonunun elektron dizilimi |
|---|---|---|---|---|
| **Seryum** | **58Ce** | $4f^1[5s^25p^6]5d^1[6s^2]$ | $4f^1[5s^25p^6]5d^1$ | $4f^1[5s^25p^6]$ |
| **Prasedyum** | **59Pr** | $4f^3[5s^25p^6\text{-}[6s^2]$ | $4f^3[5s^25p^6]$ | $4f^2[5s^25p^6]$ |
| **Neodmiyum** | **60Nd** | $4f^4[5d^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^4[5s^25p^6]$ | $4f^3[5s^25p^6]$ |
| **Prometiyum** | **61Pm** | $4f^5[5s^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^5[5s^25p^6]$ | $4f^4[5s^25p^6]$ |
| **Samaryum** | **62Sm** | $4f^6[5s^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^6[5s^25p^6]$ | $4f^5[5s^25p^6]$ |
| **Evropyum** | **63Eu** | $4f^7[5s^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^7[5s^25p^6]$ | $4f^6[5s^25p^6]$ |
| **Gadolinyum** | **64Gd** | $4f^7[5s^25p^6]5d^1[6s^2]$ | $4f^7[5s^25p^6]5d^1$ | $4f^7[5s^25p^6]$ |
| **Terbiyum** | **65Tb** | $4f^8[5s^25p^6]5d^1[6s^2]$ | $4f^8[5s^25p^6]5d^1$ | $4f^8[5s^25p^6]$ |
| **Disprosiyum** | **66Dy** | $4f^{10}[5s^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^{10}[5s^25p^6]$ | $4f^9[5s^25p^6]$ |
| **Holmyum** | **67Ho** | $4f^{11}[5s^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^{11}[5s^25p^6]$ | $4f^{10}[5s^25p^6]$ |
| **Erbiyum** | **68Er** | $4f^{12}[5s^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^{12}[5s^25p^6]$ | $4f^{11}[5s^25p^6]$ |
| **Tulyum** | **69Tm** | $4f^{13}[5s^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^{13}[5s^25p^6]$ | $4f^{12}[5s^25p^6]$ |
| **İtterbiyum** | **70Yb** | $4f^{14}[5s^25p^6]\text{-}[6s^2]$ | $4f^{14}[5s^25p^6]$ | $4f^{13}[4s^24p^6]$ |
| **Lutetyum** | **71Lu** | $4f^{14}[5s^25p^6]5d^1[6s^2]$ | $4f^{14}[5s^25p^65d^1]$ | $4f^{14}[5s^25p^6]$ |

Nadir toprak iyonları fosfor malzemenin yapısına katıldığında fosfor malzemenin spektrumunu da değiştirmektedir. Spektrumda nadir toprak iyonlarının karakteristik elektron geçişlerinden kaynaklanan keskin çizgi halindeki pikler gözlenir. Bununla beraber nadir toprak iyonu katkısı sadece söz konusu geçişin şiddeti düşürecek kadar küçük veya yeni ışınımlı veya ışınımsız geçişler oluşturup spektrumu etkileyebilecek kadar büyük olabilir.

### 2.6.1 Nadir Toprak Elementlerinin Karakterizasyonunda Karşılaşılan Güçlükler

#### 2.6.1.1 Seçim Kuralındaki Değişiklikler ve Kristal Yapı ile Olan İlişki

Seçim kuralları değer eşitliği kurallarına uygun olarak belirlenir. Nadir toprak iyonlarının kristal yapı içindeki geçişleri elektronik dipol geçişleridir. Bu geçişler yasaklıdır. Ancak bir elektronun simetri merkezine sahip bir kuvvet altında olması durumunda değer eşitliği kuralı geçerlidir. Bu durumda kuvvetli elektronik dipol geçişleri veya manyetik dipol geçişleri ile nadir toprak iyonlarının geçişleri gerçekleşmektedir.

**a. Kuvvetli Elektronik Dipol Geçişleri:** Ancak nadir toprak iyonunun maruz kaldığı kuvvet alanının merkezi simetriye sahip olmadığı durumda kuvvetli elektronik dipol geçişi söz konusu olabilir. Bu durum iyonik dalga fonksiyonunun karışık değer eşitlikli olduğunu işaret eder. Dalga fonksiyonu çoğunlukla değer eşitliğine sahip iken çok ufak bir kısım zıt değerli olabilir. 4f kabuğundaki elektron sayışının tek veya çift olmasına bağlı olarak değer eşitliği veya değer zıtlığı oluşmaktadır. Geçiş şiddeti bu iki durumun yoğunluğuna bağlı olarak değişir.

**b. Manyetik Dipol Geçişleri:** $\Delta L=0$, $\Delta S=0$ ve $\Delta J=0,\pm1$ seçim kuralının sağlandığı, nadir toprak iyonunun manyetik momentine bağlı geçişlerdir. $J=0$ Yalnız dış manyetik alan olduğunu belirtir. Bu durumda $J=\pm1$ seçimi sadece komşu multipler bileşenler arasındaki geçişlerdir. Manyetik alan olduğunda $\Delta M=0,\pm1$ durumu da geçerlidir.

### 2.6.1.2 Kristal Alanın Nadir Toprak İyonlarının Spektrumuna Katkısı

Kristal alanı içine giren iyon alan içinde birçok kuvvetin etkisi altında kalmaktadır. Söz konusu kuvvetler nadir toprak iyonunun enerji seviyesini etkilememektedir. Aynı zamanda iyon serbest haldeki gibi hareket edememektedir. Nadir toprak iyonu ile kristal alan arasında birçok etkileşme meydana gelir. Örneğin iki komşu nadir toprak iyonuyu arasında rezonans gerçekleşebilir, elektrik ve manyetik alanlar ile etkileşim olabilir. Nadir toprak iyonu enerjisinin tamamını veya bir kısmını titreşim şeklinde kristal örgüye aktarabilir ve ışınımsız bozunum meydana gelir (fonon yayınlanır). Bu tür ışınımsız geçişler spektrumda gözlenmez. Bu nedenle, aktivatör nadir toprak konsantrasyonu için optimum değer %1-5 moldür.

#### II. Başka Nadir Toprak İyonların Bulunması

Aşılanan veya katkılanan nadir toprak iyonları fosfor malzemenin spektrumunu beklenilenin dışında etkileyebilir. Nadir toprak iyonunun yoğunluğu oldukça önemlidir. Fazla sayıda donör iyon yapıya katıldığında örgünün enerji seviyeleri ve oluşan bozunumlar ışınımsız geçişlerin oluşumuna sebep olabilir. Fosfor malzemenin katkısız spektrumunda gözlenen piklerin zayıflaması da gözlenebilen bir durumdur.

#### III. Örgü Simetrisi

Kristal örgü türü kristal ile iyon arasındaki etkileşimi etkilemektedir. Bu nedenle iyon türleri ve yoğunluğu aynı, kristal örgüleri farklı olan yapıların spektrumları da birbirinden oldukça farklı olmaktadır. Ayrıca kristal örgü içinde nadir toprak iyonunun yeri de spektrumu etkileyen bir başka önemli faktördür. Örneğin nadir toprak iyonları kristal örgüde bir atomun yerine geçmeyip kristal örgü içinde başka bir yerde lokalize olabilir. Böylece örgü bozulur ve spektrum etkilenir [76].

# 3 MATERYAL ve METOT

Bu bölümde gerek nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış gerek ise saf haldeki itriyum tabanlı fosforlar ile bugüne kadar yapılmış çalışmalar için literatür taraması yapılmış, bulgular kronolojik olarak sıralanmış ve kısaca yapılan çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir. Bununla birlikte tez çalışması süresince incelenenen, Dr. Elizabeth Jane Popovici tarafından Romanya'da Babes Bolyai Üniversitesi Rolica Ripan Kimya Araştırma Laboratuvar'ında üretilen mazemelerin hazırlanış yöntemlerinden kısaca söz edilmiştir. Daha sonra mevcut malzemelerin özelliklerinin araştırılması için kullanılan yöntemler, bu yöntemlerde kullanılan sistemler de tek tek incelenmiştir.

## 3.1 Literatürdeki Çalışmalar

Yakın tarihe kısaca bir göz attıldığında, 1963 yılında G.H. Dieke ve H.M. Crosswhite deneysel olarak 2+ ve 3+ değerlikli nadir toprak iyonlarının karakteristik 4f elektron enerji seviyelerini belirlemişlerdir. Ayrıca $4f^n$ seviyesinin ancak izinli 5d→4f geçişinde gözlendiğini belirtmişlerdir [71, 72].

1983 yılında $YTaO_4$ ün ve çeşitli $YTaO_4$ tabanlı fosforların kristal yapısı Wolten [42, 77], Brixner ve Chen tarafından incelenmiş, monoklinik kristal yapı sayesinde yüksek lüminesans performansından ötürü $YTaO_4$ ün $CaWO_4$ ün yerine *X*-ışını fosforu olabileceği belirtilmiştir [43, 53, 54].

Polimerler ile yapılan testler doğrultusunda Arrhenius eşitliğindeki pre-exponansiyel faktör ile aktivasyon enerjisi arasındaki lineer ilişkinin belirlenmesinin ardından 1989 yılında Clarke ve Braden polimerlerdeki sıcaklık değişiminin frekansa bağlılığı için Arrhenius eşitliğini modifiye etmişlerdir [78].

$Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ katkılı M tipi $YTaO_4$ ve $GbTaO_4$ ün lüminesans özellikleri Blasse ve arkadaşları tarafından 1994 yılında araştırılmıştır. Bunların *X*-ışını uyartımının olasılığını gösteren bir model ortaya konulmuş ve bu malzemelerin *X*-ışını fosforu olabileceği belirtilmiştir [15].

2000 Yılına gelindiğinde Bo Li ve arkadaşları nadir toprak elementleri katkılandırılmış $YTaO_4$ ve $GdTaO_4$ ün PL özelliklerini araştırmış, ev sahibi atom ile aktivatör arasında enerji geçişleri olduğunu belirtmişlerdir [27, 35, 50].

Aynı yıl Karalı, Can ve Townsened'in çalışma grubu Sussex'de nadir toprak elementleri ile pek çok araştırma yapmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesinde nadir toprak elementlerinin Zirkon katkılı fosforların RL ve TL spektrumlarını incelemişlerdir. Her bir katkının ışıma eğrisinin şeklini etkilediği, ışıma eğrisinin maksimum sıcaklığının nadir toprak iyonunun boyutu ile değiştiği, nadir toprak iyonu katkışının ışıma eğrisinin maksimum sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara çıkardığı ve nadir toprak iyonlarının hem tuzaklanmada hem de lüminesans ışımada etkili olduğu sonucuna varmışlardır [20].

Diğer çalışmalarda da örgüdeki tuzak ve tekrar birleşim merkezlerinin birbiriyle etkileştiğinde ışıma pikinin sıcaklığının nadir toprak iyonunun büyüklüğünden etkilendiği belirtilmiştir [21]. 2001 yılında termolüminesans ve ikincil harmonik jenerasyondaki nadir toprak iyonlarının rolü üzerine yapılmış tüm çalışmaları toparlayıp, sonuçları özetlemişlerdir. Nadir toprak iyonlarının boyutundan kaynaklı ışıma piklerinde gözlenen değişikliklerin ısıtılarak modifiye edilebileceğini, iyon büyüklüğüne bağlı olarak TL ışıma pikinin sıcaklığının 20–50 K arasında değişim gösterdiğini belirtmişlerdir [21].

Takayama ve arkadaşları 2004 yılında $Tb^{3+}$ iyonu katkılandırılmış $YTaO_4$ kristalini üretmiş ve kristalin PL, fosforesans ve 470 K'e kadar olan TL spektrumlarını incelemişler, 330 K'de bir TL ışıma pikine sahip olduğunu gözlemişlerdir. TL ölçümlerinde uyartım kaynağı olarak He-Cd lazer ($\lambda$=325nm) kullanmışlardır. 266 nm dalga boyuna sahip UV ışık altında uyartılan kristalin PL spektrumunda 492, 543, 590 ve 624 nm'de yayınlama bantları gözlenmiştir. 2005

yılında yaptıkları yayında bu kristalin fiberoptik floresans termometreler için iyi bir sensör materyal olabileceğini öne sürmüşlerdir [37, 54].

Jung ve Lee 2007 yılında $Tb^{3+}$ ve $Ce^{3+}$ ile çifte katkılı $Y_3Al_5O_{12}$ fosforunun lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında $Ce^{3+}$'ün geniş ışıma bandı ile $Tb^{3+}$'ün karakteristik dar ışıma bandını birleştirmeyi amaçlamışlardır. 270 nm'lik UV ışık ile uyartımın ardından $Ce^{3+}$'ün d-f geçişinden dolayı geniş bir pik ve $Tb^{3+}$'ün $5D_3$-$7F_j$ (j= 3, 4, 5, 6) geçişinden kaynaklı ışıma pikinin şiddetinde azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç, $Ce^{3+}$'den $Tb^{3+}$'e enerji transferinin olduğunu işaret etmektedir. $Ce^{3+}$'ün katkısı ile enerjinin soğurulması ve $Tb^{3+}$'e aktarılması ile daha çok örgü kusurları oluşmuştur [17, 79].

Aynı yıl Bos, TL kavramının teorisi üzerine oldukça kapsamlı bir araştırma gerçekleştirmiştir. Tek tuzak ve birleşme merkezinden oluşan model ile kinetik parametrelerin belirlenebilmesi, lüminesansın oluşumundaki önemli özelliklerin anlaşılmasında oldukça etkili olduğunu belirtmiştir [80].

Hwang ve Kim 2008 yılında $Eu^{3+}$ iyonları ile katkılandırılmış $YTaO_4$ tozlarının 254 nm dalga boyuna sahip uyartım kaynağı ile uyartıldığında 613 nm'de kırmızı bir yayınlamanın gözlendiğini, PL şiddetinin, sentez aşamasındaki fırınlama sıcaklığına ve sentez koşullarına oldukça bağlı olduğunu belirtmişlerdir [57].

2008 yılında bir diğer önemli araştırma Popovici ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Nadir toprak elementleri ile aktive edilmiş $YTaO_4$, $Y(TaNb)O_4$ ve $YNbO_4$ fosfor örneklerini üretmişlerdir. Bu malzemelerin Fruer dönüşüm infrared spektroskopisini (FTIR), PL ölçümlerini ve XRD sonuçlarını incelenmişlerdir. XRD sonuçlarında $YTaO_4$ tabanlı fosforların çoklu faza sahip materyaller olduğu ve başlıca monoklinik M tip kristal faz içerdiği; nadir toprak elementlerinin temel yapıyı değiştirmediği, sadece birim hücre hacmini genişlettiği; $YNbO_4$ fosforlarının monoklinik M tip kristal yapıda olmasının yanı sıra $Eu^{3+}$ iyonu eklendiğinde birim hücre hacminin 0.1436 $nm^3$'den 0.1440 $nm^3$'e çıktığını gözlemişlerdir. PL şiddetinin ve dalga boyunun $YTaO_4$ fosforuna sırayla Ta'un Ni ile ve Y'un belli oranda Eu ve/veya Tb ile yer değiştirmesi ile değiştiği gözlenmiştir. Katkısız $YTaO_4$ 254 nm'lik UV ışık ile uyartılamamış, Ta'un belli oranda Ni ile yer değiştirmesi sonucu PL ışıma şiddeti artmıştır. Mavi bölgede lüminesans ışıması gözlenmiştir. Nadir toprak

elementleri katkılandırıldığında ise PL ışıma daha büyük dalga boylarına kaymıştır. $Eu^{3+}$'un karakteristik kırmızı ışıma bandı ~ 614 nm'de; $Tb^{3+}$'un karakteristik yeşil ışıma bandı 54 nm'de gözlenmiştir [15, 27, 35, 43, 45, 46].

Ayrıca ev sahibi örgü ışıma merkezleri ve nadir toprak merkezlerinin her ikisinin birden lüminesansa katkıda bulunduğu, çeşitli lüminesans merkezlerine sahip oldukları için optoelektronik alanda da umut vaat ettikleri de belirtilmiştir [49].

Popovici, Hrista ve arkadaşlarının aynı yıl gerçekleştirdiği başka bir çalışmada ise ışımanın kristal yapıya, parçacık boyutuna, morfolojisine ve lüminesans özelliklerine bağlı olduğunu, ışıma şiddetinin ve dalga boyunun fosforun kristal yapısına, faz kompozisyonuna göre değişim gösterdiğini belirtmiştir. Ayrıca $YTaO_4$:Nb nano-kristal ince filmlerinin lüminesansını incelenmiştir. İnce filmler tavlandıktan sonra UV ışık ile uyartılıp PL spektrumu incelenmiştir. 400 nm'de ışıma piki gözlenmiştir. Dolayısıyla nano-boyuta inildiğinde de Nb'un karakteristik 385 nm'deki ışıma pikinde bariz bir kayma gözlenmemiştir. 15 nm'lik kayma filmin nano-boyutunun doğasından kaynaklanmaktadır. Tavlama tüm monoklinik M yapılardaki gibi lüminesans hassasiyetini arttırmıştır [33, 43, 63, 64].

Yine 2008 yılında Pang ve Cao, gerçekleştirmiş oldukları çalışmalar doğrultusunda $YTaO_4$ ortotantalet temel materyallerinin hem fiziksel hem de kimyasal yönden kararlı olduğu için ve UV veya *X*-ışınına maruz bırakıldığında iyi lüminesans özellikler gösterdiği için UPL materyal olabilme açısından umut vaat ettiğini belirtmişlerdir. UPL genellikle yakın IR veya IR bölgedeki düşük frekanslı ışığı, çoklu foton soğurulması ile UV veya görünür bölgede yüksek frekanslı ışığa dönüştüren fiziksel bir olaydır. UPL materyaller üç boyutlu görüntülemede lazer ile belge sahteciliğini araştırmada ve tıbbi teşhis alanlarında kullanılan, günümüzde oldukça ilgi çeken malzemelerdir [40].

2009 yılında Neto ve arkadaşları nadir toprak iyonu katkılı fosforların ısıtıldığında çeşitli renklerde ışıma yaptığını, bunun kaynağının da birden fazla çeşitli nadir toprak iyonlarının yapıya katılması olduğunu belirtip çok renkli ışıma için ideal şartları sıralamışlardır [18] [81].

2010 yılında Kuo ve Chen gerçekleştirdikleri ortak çalışmada $Sr_3La_2(BO_3)_4:Eu^{3+},Ce^{3+},Tb^{3+}$ fosforunu sentezleyip UV uyartımın ardından lüminesans özelliklerini incelediklerinde gerçekten de $Eu^{3+}$, $Ce^{3+}$, $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonlarının f - d geçişinin olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda bu fosforların UV uyartım altında yeni bir lüminesans malzeme olabileceğini belirtmişlerdir [10].

2010 yılında gerçekleştirilen bir diğer çalışma Pereira, Nassar ve arkadaşlarının $Y_3Al_5O_{12}$: $Eu^{3+},Tb^{3+},Tm^{3+}$ fosforunu hidrolik olmayan sol-gel yöntemi ile hazırlaması ve PL'ini incelenmesidir. Gerçekleştirdikleri çalışmada üretilen fosforların XRD ile karakterizasyonu incelenmiş ardından PL spektrumu elde edilmiştir. Nadir toprak iyonlarının her biri ile tek tek katkılandırılan fosforların ışıma spektrumu nadir toprak iyonlarının karakteristik ışımalarıdır. Mavi, yeşil ve kırmızı ışımalar oluşmuştur. Her üç nadir toprak iyonu ile aynı anda katkılandırılan fosforun PL ışıma spektrumu diğerlerine göre farklılaşmıştır. Yine kırmızı, yeşil ve mavi ışımalar yayınlanmasının yanı sıra yeşil ışımanın (546 nm) şiddeti artmış ve kırmızı ve maviye göre dalga boyu aralığı daralmıştır. Bu sonucun mevcut nadir toprak iyonlarının boyutları arasındaki farktan ileri gelebileceğini belirtmişlerdir [7].

Aynı yıl Uzun tarafından etkileşimli, çoklu tuzak modellerinin sayısal olarak çözümlenmesi üzerine bir model geliştirilmiş ve çeşitli malzemeler üzerinde modelin TL mekanizmayı açıklamadaki başarısı incelenmiştir. Derin tuzaklar tamamen boş olduğunda, sığ tuzaklardan kaçan elektronların bir kısmı derin tuzaklar tarafından yakalanabileceği, bu durumda pik şiddetindeki artışta azalma oluşacağını, bunun sebebinin sığ tuzaktaki elektron konsantrasyonunun azalması olduğunu belirtmiştir. Uzun'un geliştirdiği modelde derin tuzaklar tıpkı bir sonsuz derinlikli potansiyel kuyusu olarak ele alınmakta ve tuzaklanan elektronlar TL'ye etki etmemektedir. Ayrıca derin tuzak ne kadar boş olursa o kadar çok elektronu tuzaklamak isteyeceği için ışıma eğrisinin şiddeti gittikçe azalacaktır. Aynı şekilde zamanla tuzak doldukça da elektron yakalama olasılığı azalacak bu durumda TL ışıma şiddeti artacaktır. Maksimum sıcaklığın değişmemesi ise tuzak derinliğinin değişmemesinden kaynaklandığını belirtmekte ve derin tuzaklar dolu iken $n_0$ değiştirildiği zaman, tuzaklanan elektronların kaçması için gerekli ısı enerjisinde

değişime sebep olduğunu, deri tuzakların tamamen boş olduğunda ve $n_0$ yük yoğunluğunun düşük olduğunda elektronların tekrar birleşme olasılığı zayıf olacağından maksimum sıcaklığın daha yüksek sıcaklıklara kaydığını ve $n_0$ yük konsantrasyonunun azaltılması ile söz konusu kaymanın yok olduğunu belirtmiştir. Ayrıca sığ tuzakların derinliğinin gittikçe artması ile elektronların bu tuzaklardan kaçmak için daha fazla ısı enerjisine gerek duymalarından dolayı maksimum sıcaklıklar daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. Derin tuzaklar tamamen boşken TL ışıma sırasında serbest kalan elektronların bir kısmının derin tuzaklar tarafından yakalanmasının sonucu ışıma pikinin zayıfladığı, tuzak deriliğinin artması sonucu elektronun tuzaktan kaçmak için sahip olacağı ısı enerjisini kazanma süresinin de uzayacağı belirtilmiştir. Yanı sıra gerekli olan sıcaklığa ulaşana kadar Arrhenius Denklemine göre elektronların bir kısmı gerekli ısıl enerjiyi kazanarak tuzaktan kaçabilir. Bu durumda tuzak derinliğinin artması ile ışıma pikinin şiddetinde azalış gözleneceği belirtilmiştir.

Söz konusu öngörülerin geliştirildiği modelleme deneysel olarak da incelenmiştir. Sabit aktivasyon enerjisi altında derin tuzaklardaki elektron konsantrasyonunun artması ile TL ışıma pikinin sıcaklığında değişim gözlenmemişken, ışıma şiddetinde azalış gözlemlenmiştir. Bu etki derin tuzaklarda ki konsantrasyonun artması ile azalış göstermiştir. Önerilen model karmaşık TL mekanizmalarını açıklamada yetersiz kalsa da mekanizmanın anlaşılabilmesinde yardımcı bir modeldir [82].

Günümüze gelindikçe nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış inorganik malzemelerin lüminesans özelliklerine olan ilginin artması sonucu yapılan araştırmalar da artmıştır. 2010 yılında gerçekleştirilen diğer önemli çalışmalar Popovici ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Popovici ve arkadaşları hem 1994 yılında Blasse ve arkadaşları tarafından *X*-ışını fosforu olabileceğini rapor edilen fosforların, hem de aynı anda $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ ile çifte aktive adilmiş fosforların yapılarını ve PL özelliklerini araştırmıştır. Nadir toprak iyonlarının yayınlama merkezlerinin lüminesansın üzerinde etkili olduğunu gözlemlemiştir. Görünür spektrumda çeşitli dalga boylarında gözlenen renkli ışıma bantlarından ötürü tüm bu

fosforların optoelektronik alanda kullanılabilir materyaller olduğunu belirtilmiştir [43,49, 78].

Ayrıca $YTAO_4$ ve $YNbO_4$ fosforları *X*-ışını görüntülemede ışıma şiddetini arttırıcı olarak etkin materyaller olduğu, bu fosforların UV ışık ile veya *X*-ışınları ile uyartıldığında lüminesans ışıma yaptığı gözlemlenmiştir. Bilindiği gibi bir malzeme eğer *X*-ışını ile uyartıldığında ışık saçıyor ise bu *X*-ışını fosforu olarak adlandırılmaktadır. Bu fosforlar bilgisayarlı radyografi, tomografi ve floroskopi gibi birçok elektronik dedektör ve görüntüleme sistemlerinde oldukça çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler [1, 28, 33, 42, 45, 49, 63, 64].

2011 yılında itriyum tantalate tabanlı fosforun lüminesans özellikleri tarafımızca incelenmiş, tez çalışmasında elde edilen sonuçlar belirtilmiştir. Ayrıca itriyum tantalate tabanlı fosforlara nadir toprak iyonu katkısı değişik kristal yapılarda yeni özellikler meydana getirmektedir [1].

Aynı yıl Bruber, Sardar ve arkadaşları $Gd_3Ga_5O_{12}:Eu^{3+}$ fosforunun spektrumunu, enerji seviyelerini ve örgü simetri özelliklerini araştırmıştır. Kristalin büyütülmesi esnasında $D_2$ simetriye sahip örgünün kenarlarında bulunan $Gd^{3+}$ iyonları $Eu^{3+}$ iyonları ile yer değiştirmekte olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca kristal alan parametrelerini Monte-Carlo yöntemi ile belirlemişlerdir. Teorik olarak hesaplanan bu değerler ile deneysel verilerin hesaplanması sonucu elde edilen değerler arasında sadece 5,9 $cm^{-1}$'lik standart sapma olduğu belirtilmiştir [19].

2012 yılına gelindiğinde Zheng, You ve arkadaşları $CaWO_4$ ve $CaWO_4$:Mo/Eu,Tb fosforlarını sentezleyip, tünelleme lüminesansının özelliklerini araştırmışlardır. $CaWO_4$ ve $CaWO_4$:Mo/Eu,Tb mikro küreleri hidrotermal olarak mükenmel şekilde üretilmiştir. Sentezlenen malzemeler XRD, SEM ve PL yöntemleri ile analiz edildiğinde elde edilen sonuçlar mikro kürelerin sentez basamaklarının anlaşıldığını ve Mo katkışının uyarılma aralığını kırmızıya kadar genişlettiğini, ayrıca sadece Eu-Tb katkışının oranlarını çeşitlendirerek renklenmeyi maviden pembe maviye, beyaza ve yeşile dönüştürdüğünü belirtmiştir [83].

Bir diğer önemli çalışma Neto ve arkadaşları tarafından beyaz LED uygulamaları için sol-gel yöntemi ile sentezlenen çeşitli nadir toprak iyonları katkılı

nano yapılı oxsiflorit fosforların lüminesans özelliklerinin incelenmesidir. Nadir toprak iyonu katkılı nano yapıdaki $75SiO_2$:$25PbF_2$ fosforu termal iyileştirmeli sol-gel yöntemi ile cam halinde sentezlenmiştir. $Eu^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Tb^{3+}$, $Eu^{3+}/Tb^{3+}$ ve $Sm^{3+}/Tb^{3+}$ iyonlarının düşük foton enerjili $PbF_2$ nano-kristalleri içine eklenmesi ile alüminasilikat cam matrisi içinde dağılmış ve UV ışık ile uyartılan diyot üretilmiştir. Güçlü kırmızı, yeşil ve mavi lüminesans ışımalar gözlenmiştir. $Eu^{3+}/Tb^{3+}$ ve $Sm^{3+}/Tb^{3+}$ iyonlarının çifte katkısı sonucu beyaz ışıma oluşmuştur. Lüminesans ışımanın termal tavlamadan ve nadir toprak iyonlarının konsantrasyonundan etkilendiği gözlemlenmiştir. Elde ettikleri sonuçlar, çeşitli renklerde ışımalar için en iyi ışıma şiddetine sahip lüminesansı elde edebilmek için gerekli nadir toprak iyonu konsantrasyonları ve termal tavlama sıcaklıklarını belirtmektedir. Ayrıca nano-yapıya sahip $75SiO_2$:$25PbF_2$ tabanlı fosforlar beyaz ışık LED malzemesi olarak önerilmiştir [84].

Bu yıl içinde gerçekleştirilen bir diğer önemli çalışma Ogorodnikov ve Poryvai'nin ortaklaşa geliştirdiği TL modeleme çalışmasıdır. *X*-ışını ile uyartımın ardından 90 - 500 K aralığında lityum borat kristalinin TL ışıması incelenmiş, tekrar birleşme sürecinin hesaplamaları geliştirilen TL modelleme ile çıkartılıp, mevcut tüm deneysel veriler ışığında yorumlanmıştır [85].

Yakın tarihe ait literatür incelendiğinde nadir toprak iyonlarına ve inorganik malzemeler ile sentezlenen fosforların lüminesans özelliklerinin anlaşılmasına yönelmiş haklı ilgi bariz şekilde görülmektedir.

Literatür tarandığında daha önceden gerek saf gerek ise $Eu^{3+}$ ve/veya $Tb^{3+}$ iyonları ile katkılandırılmış $YTaO_4$, $Y(NbTa)O_4$, $YNbO_4$ fosforların TL özellikleri ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu doktora çalışmasında söz konusu fosforlarının β radyasyonu, UVB ışık ve *X*-ışını ile uyartımın ardından TL, PL ve RL özellikleri incelenmiştir. XRD ile kristal yapı araştırılıp, SEM ile elde edilen görüntüler yorumlanmıştır.

## 3.2 İncelenecek Olan Malzemeler ve Hazırlanış Yöntemi

Tez çalışması boyunca kullanılan örnekler, Romanya da Babes Bolyai Üniversitesi, "Raluca Ripan" Kimya Araştırma Laboratuarında, her iki üniversitenin karşılıklı olarak yaptıkları ikili iş birliği ve imzalan protokol çerçevesinde katıhal kimyası araştırma grubu (Dr. Elisabeth- Jeanne Popovici) tarafından hazırlanmıştır. Prof. Dr. Ioan Oprean ve Dr. Elisabeth- Jeanne Popovici'nin imzaladığı, garanti mektubu Şekil 3.1'de görülmektedir. Hazırlanan örneklerin hazırlanış biçimleri ve kimyasal formülleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Toz fosforlar Çizelge 3.3'de belirtilmiştir. Daha güvenilir veriler elde edilmesi için söz konusu fosforların pelet yapıları üretilmiştir. Kimyasal yapıları aynı, hazırlanış yöntemleri farklı iki grup fosfor yapı mevcuttur (Çizelge 3.4 ve 3.5)



BABES BOLYAI UNIVERSITY
RALUCA RIPAN INSTITUTE FOR RESEARCH IN CHEMISTRY
Fântânele 30, 400294 CLUJ - NAPOCA, ROMANIA
Fax: 00-40-264-420441; Tel: 00-40-264-580105




Cluj -Napoca, 29 Sept 2009

**LETTER OF GUARANTEE**

*Between „Raluca Ripan" Institute for Research in Chemistry, Babes Bolyai University, Fantanele 30, Cluj-Napoca, ROMANIA* and *Celar Bayar University, Faculty of Arts and Sciences, Muradiye Campus, Manisa, TURKEY*, there is a scientific collaboration referring to the synthesis and characterisation of materials with luminescent properties.

In this respect, 6 luminescent powders were prepared by the Solid State Chemistry research group (dr. Elisabeth-Jeanne POPOVICI) from *„Raluca Ripan" Institute for Research in Chemistry, Babes Bolyai University , ROMANIA* and they are send for specific investigation (in this reasearch,we are planning to investigate the effect of heating rate on the thermally stimulated luminescence emission due to the TLA between the TL sample and the heating element using YTA samples. The kinetic parameters will be calculated using a method that relies onthe position of the main high temperature peak recorded with different heating rates. The effect of TLS on the calculation of the kinetic parameters of the dosimeter will be examined. On the other hand, research should be undertaken to determine the trapping parameters and TL peak sturcture, which may give one the ability to control the TL properties of the material. One can use the knowledge obtained from these studies to grow the materials in such a way that the desirable dosimetric properties can be achieved) to Physics Department (Prof. Nurdogan CAN) from *Faculty of Arts and Sciences, Celal Bayar University, Manisa, TURKEY*.

The luminescent samples are powders based on tantalum oxide, yttrium oxide, niobium oxide, europium oxide and terbium oxide. Referring to these 6 powder samples, one can state that:

- They are not drug or intermediates in drug manufactore;
- They are harmless i.e. non-toxic, non-irritating and non-dangerous for man and environment;
- They are not explosive;
- They are not flammable;
- They are for laboratory use only.

We confirm on our responsibility that the 6 powder samples *do not present any risk for human being or environment.*

**Director,** — **Head of Inorganic Compounds Laboratory,**

Prof.dr. Ioan OPREAN — Dr. Elisabeth –Jeanne POPOVICI

**Şekil 3.1** Prof Dr Ioan Oprean ve Dr Elisabeth- Jeanne Popovici'nin imzaladığı, garanti mektubu

**Çizelge 3.1** Pelet numunelerin hazırlanış yöntemleri.

<table>
<tr><th colspan="3">Pelet Malzemelerin Hazırlanış Yöntemleri</th></tr>
<tr><td rowspan="3">1.GrupPelet Malzemelerin Hazırlanışı:</td><td>Toz fosforların içine PVA yapıştırıcı madde eklenir,</td><td rowspan="3">$YTaO_4$ (1),<br>$YNbO_4$ (1),<br>$YTaO_4$:Eu (1),<br>$YNbO_4$:Eu (1),<br>$YTaO_4$:Tb (1)</td></tr>
<tr><td>Preslenir (~3200 kgf),</td></tr>
<tr><td>Yapıştırıcı maddeyi yok etmek için tekrardan 1200°C de 4 saat sinterlenir</td></tr>
<tr><td rowspan="3">2.Grup Pelet Malzemelerin Hazırlanışı:</td><td>Toz malzeme fosfor hale getirilmeden ham halde iken karıştırılır,</td><td rowspan="3">$YTaO_4$ (2),<br>$YNbO_4$ (2),<br>$YTaO_4$:Eu (2),<br>$YNbO_4$:Eu (2),<br>$YTaO_4$:Tb (2)</td></tr>
<tr><td>Preslenir (~3200 kgf),</td></tr>
<tr><td>1200°C de 4 saat sinterlenir.</td></tr>
</table>

Örneklerin hazırlanması aşamasında izlenen kimyasal yöntemden kısaca söz etmek yararlı olacaktır. İtriyum tantalate, itriyum niobyum tantalate ve itriyum niyobeyt toz fosforları $Eu^{3+}$ ve/veya $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonları ile katkılandırılmıştır [86]. $Y_2O_3$ (%99,9 Alfa Aesor), $Ta_2O_5$ (%99,9 Optipur, Merck) ve $NbO_5$ (%99,9 Optipur, Merck) ile katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Ev sahibi örgü için oksitlenmeyi sağlayıcı olarak $Eu_2O_3$ ve/veya $Tb_4O_7$ (%99,9 Aldrich) aktivatör sisteminde eklenmiştir. $Li_2SO_4$ (%99,9) ve/veya $Na_2SO_4$ (%99,9) karıştırıcı madde olarak kullanılmıştır. Karışım aseton içinde homojen hale getirilmiş ve 70°C'de kurutulmuştur. Ardından örnekler 1200°C'de dört saat tutulup yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutulmuş, su ile yıkanıp kurutulmuş, son aşama olarak elekten geçirilmiş ve toz haldeki fosfor malzemeler elde edilmiştir.

Katıhal reaksiyon yönteminde oksitler uygun stokiyometrik oranlarda tartılarak agat havanda veya bilyeli değirmende öğütülmektedir. Öğütülen karışım açık havada veya indirgenmiş denetimli gaz atmosferinde (%95 $N_2$–%5$H_2$) yüksek sıcaklıkta sinterlenerek kristalize edilir. Ardından isteğe bağlı olarak camsı seramik

veya kristal olması için soğutma işlemi hızlı veya yavaş şekilde gerçekleştirilir. Genel olarak basamakların hepsi difüzyon üzerindeki katıhal reaksiyonlarının bağımlılığını azaltmak içindir. Karıştırıcı madde, katıhal reaksiyonunun sıcaklığından daha düşük erime sıcaklığına sahip bir veya daha fazla bileşeni çözerek, malzemenin katıhal reaksiyonuna girmeden reaksiyon alanına girmesini sağlayan bir yapıdır. Son ürünün karıştırıcı madde içinde çözünmemesi tercih edilir. Katıhal reaksiyon yöntemi ile tekli veya çoklu kristaller, cam veya camsı seramikler büyütülebilir. Bu oldukça sık kullanılan bir yöntemdir [22].

Katkılandırılan nadir toprak iyonları ve 3+ değerli hallerinin iyon dizilimi Çizelge 3.2'de belirtilmiştir.

**Çizelge 3.2** Nadir toprak iyonları [70].

| **Nadir Toprak İyonu** | **Sembolü** | **(3+) electron dizilimi** |
|---|---|---|
| Evropyum | 63Eu | $4f6[5s^2 5p^6]$ |
| Terbiyum | 65Tb | $4f8[5s^2 5p^6]$ |

**Çizelge 3.3** Toz malzemelerin kimyasal formül ve yayınlama özellikleri.

| **Kodu** | **Fosfor tipi** | **Fosfor formülü** | **Yayınlama ($\lambda_{uyartım}$=254nm)** |
|---|---|---|---|
| **YTA 1** | $YTaO_4$ | $YTaO_4$ | Yayınlama yok |
| **YTA 2** | $Y(TaNb)O_4$ | $Y(Ta_{0,60}Nb_{0,40})O_4$ | $\lambda_{pk}$=407nm |
| **YTA 3** | $YNbO_4$ | $YNbO_4$ | $\lambda_{pk}$=402nm |
| **YTA 4** | $YTaO_4$:Eu | $Y_{0,90}Eu_{0,10}TaO_4$ | $\lambda_{pk}$=614nm |
| **YTA 5** | $YNbO_4$:Eu | $Y_{0,90}Eu_{0,10}NbO_4$:Eu | $\lambda_{pk}$=614nm |
| **YTA 6** | $YTaO_4$:Tb | $Y_{0,93}Tb_{0,07}TaO_4$:Eu | $\lambda_{pk}$=545; 550nm |

Pelet formda 2 grup malzeme mevcuttur. 1. grup pelet malzemeler hazırlanırken toz fosforların içine PVA yapıştırıcı madde eklenip preslenmiş ve ardından yapıştırıcı maddeyi yok etmek için tekrardan 1200°C'de 4 saat sinterlenmiştir (Çizelge 3.4). 2. grup pelet malzemeler ise fosfor hale getirilmeden ham halde iken malzemeler karıştırılıp sinterlenmeden preslenmiş sonra 1200°Cde 4 saat sinterlenmiştir (Çizelge 3.5).

**Çizelge 3.4** 1. Grup pelet malzemelerin kimyasal formül ve yayınlama özellikleri.

| **Kodu** | **Fosfor tipi** | **Fosfor formülü** | **Yayınlama ($\lambda_{uyartım}$=254nm)** |
|---|---|---|---|
| **YTA 1** | $YTaO_4$ | $YTaO_4$ | Yayınlama yok |
| **YTA 3** | $YNbO_4$ | $YNbO_4$ | $\lambda_{pk}$=402nm |
| **YTA 4** | $YTaO_4$:Eu | $Y_{0,90}Eu_{0,10}TaO_4$ | $\lambda_{pk}$=614nm |
| **YTA 5** | $YNbO_4$:Eu | $Y_{0,90}Eu_{0,10}NbO_4$ | $\lambda_{pk}$=614nm |
| **YTA 6** | $YTaO_4$:Tb | $Y_{0,93}Tb_{0,07}TaO_4$ | $\lambda_{pk}$=545; 550nm |

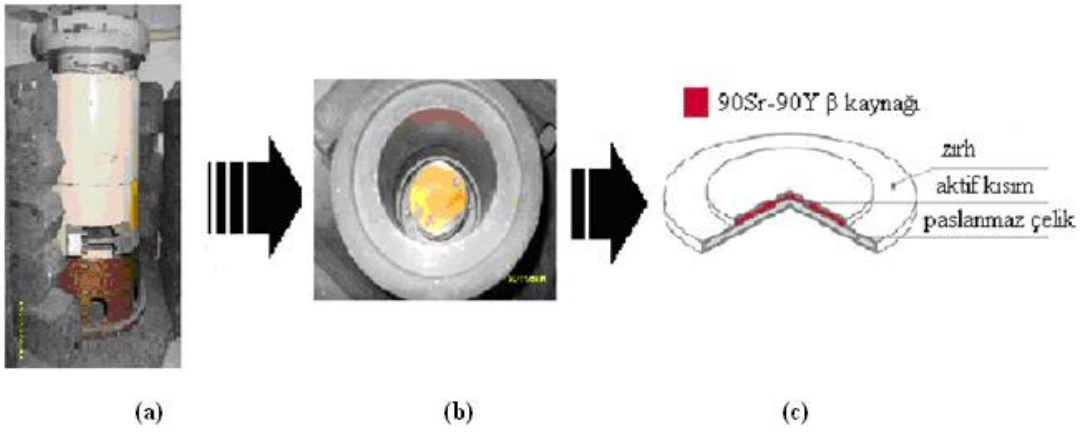
**Çizelge 3.5** 2. Grup pelet malzemelerin kimyasal formül ve yayınlama özellikleri.

| **Kodu** | **Fosfor tipi** | **Fosfor formülü** | **Yayınlama ($\lambda_{uyartım}$=254nm)** |
|---|---|---|---|
| **YTA 7** | $YTaO_4$ | $YTaO_4$ | Yayınlama yok |
| **YTA 8** | $YNbO_4$ | $YNbO_4$ | $\lambda_{pk}$=402nm |
| **YTA 9** | $YTaO_4$:Eu | $Y_{0,90}Eu_{0,10}TaO_4$ | $\lambda_{pk}$=614nm |
| **YTA 10** | $YNbO_4$:Eu | $Y_{0,90}Eu_{0,10}NbO_4$ | $\lambda_{pk}$=614nm |
| **YTA 11** | $YTaO_4$:Tb | $Y_{0,93}Tb_{0,07}TaO_4$ | $\lambda_{pk}$=545; 550nm |

## 3.3 TL Ölçümleri

Bu çalışmada yukarıda detaylandırılan fosfor malzemeler *X*-ışını, β radyasyonu, UVB ışık gibi farklı uyartım kaynaklarına maruz bırakılmasının ardından TL ışıma eğrilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Radyasyon kaynağı olarak $^{90}$Sr-$^{90}$Y β kaynağı (650 mBq) (Şekil 3.2), Machlett OEG- 50A tüp ile 30 kV ve 15 mA'lik akım ile *X*-ışını üreticisi (Şekil 3.3, 3.4) ve 311 nm'de ışıma yapan Phillips TL- 01 dar bantlı UVB ışık kaynağı kullanılmıştır (Şekil 3.5).

TL ışıma eğrilerini elde etmek için kararlı haldeki elektronların radyasyon ile uyarılarak kararsız halde konumlanmaları gerekir. Doktora çalışmasının tamamında β kaynağı olarak Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan, yarılanma ömrü 28 yıl olan ve 650 MBq'lik aktiviteye sahip $^{90}$Sr/$^{90}$Y β kaynağı kullanılmıştır (Şekil 3.2).




**Şekil 3.2** $^{90}$Sr-$^{90}$Y β kaynağının (650MBq) (a) dış, (b) iç görünümü ve (c) aktif kısımı.

Şekil 3.3'de *X*-ışını ile uyarmak için kullanılan, Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü, Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan su soğutmalı tek fazlı Machlett OEG-50A'lik bir tüp ve kontrol paneli gözlenmektedir. Söz konusu sistem bölümümüzde zaman içinde modifiye edilmiş ve artık düşük sıcaklıklarda ölçüm alınabilir hale getirilmiştir. *X*-ışını tüpü 0,1 mm alüminyum filtreye, 1 mm berilyum

pencereye ve tungsten hedefe sahiptir. Şekil 3.3b'de görülen kontrol ünitesi sayesinde maksimum 50 kV'luk gerilim ve 20 mA'lik akım sağlanabilmektedir. Çalışmalar 30 kV ve 15 mA'de gerçekleştirilmiştir. Sussex Üniversitesinde yapılan hesaplamalara göre, bu değerler ile elde edilen doz hızı (10 cm uzakta) ~30 Gy/dak'dır. Bu değerler hem olası elektriksel boşalımla tüpe zarar vermemek hem de güvenli çalışma doz seviyesini aşmamak amacıyla seçilmistir. Tüp su soğutmalıdır, su akış hızı sisteme bağlı bulunan bir flowmeter ile kontrol edilmektedir. Suyun akış hızı 4 litre/dak.'nın altına düştüğü zaman sistem otomatik olarak kendini kapatmaktadır. Ayrıca malzemeyi istenmeyen ışımadan korumak için, *X*-ışını tüpünün önüne elle kumanda edilen bir kurşun kapak yerleştirilmiştir [26].

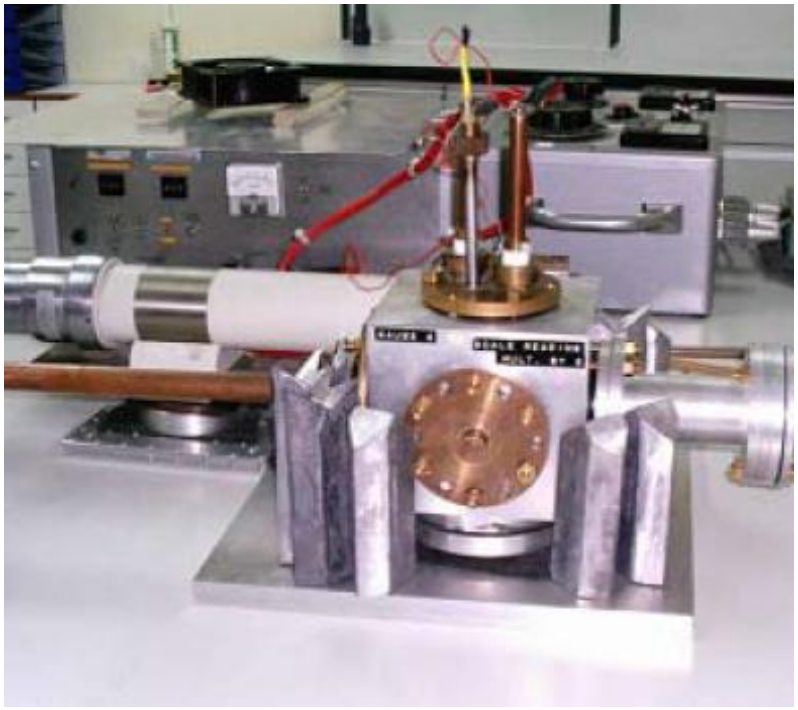


(a) (b)

**Şekil 3.3** Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan ışınlama amacı ile kullanılan *X*-ışını üretici sistemdeki (a) *X*-ışını tüpü Machlett OEG- 50A; (b) kontrol paneli.

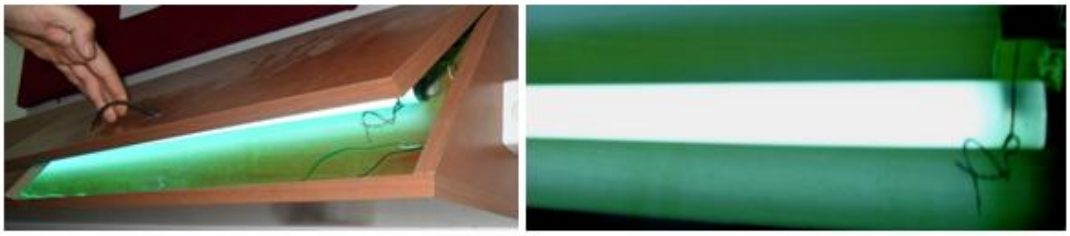
Numune odası 15x15x15 $cm^3$ boyutunda bir alüminyum küpten yapılmıştır (Şekil 3.4). Bu küpün her bir yüzünde 8 cm çapında delikler bulunmaktadır. Örnek odası *X*-ışını tüpünden gelen radyasyonu kabul edilebilir doz seviyesine düşürmek için yeterince kalın alüminyum malzemeden üretilmiştir. *X*-ışınının örnek odasına geldiği pencereye özel bir sistemin yerleştirilmesi sayesinde *X*-ışını, sistem kapatılmadan istenildiği zaman kesilmektedir. Küpün sol kapağı *X*-ışını tüpüne,

bağlanmıştır. En üst kapak ise örnek girişi için kullanılmaktadır. Işınlanacak olan malzeme, bir miktar gres ile örnek taşıyıcıya tutturulmaktadır (Şekil 3.4) [26].



**Şekil 3.4** Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan *X*-ışınına maruz bırakılan örneğin yerleştirildiği alüminyum bloktan yapılmış numune odası.

Güneş ışınları uzun (infrared) ve kısa dalgalardan (UVA, UVB ve UVC) oluşmaktadır. Ozon tabakasının tahribatı sonucu yeryüzüne ulaşan, ışınlarının dik geldiği zamanlarda ve yüksek rakımlı yerlerde daha da yoğun olan UVB ışını derinin üst tabakasını (epidermis) etkileyebilmektedir [87]. Bu zararlı etkiyi önleyebilmek için öncelikle bu ışınların doğru şekilde dedekte edilmesi gerekir. Bu amaçla doktora çalışması sürecinde mevcut fosforların UVB dozimetre olarak kullanılabilirliği de araştırılmıştır. UVB ışık kaynağı olarak Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan, 311 nm'de ışıma yapan Phillips TL-01 dar bantlı UV lamba kullanılmıştır (Şekil 3.5).

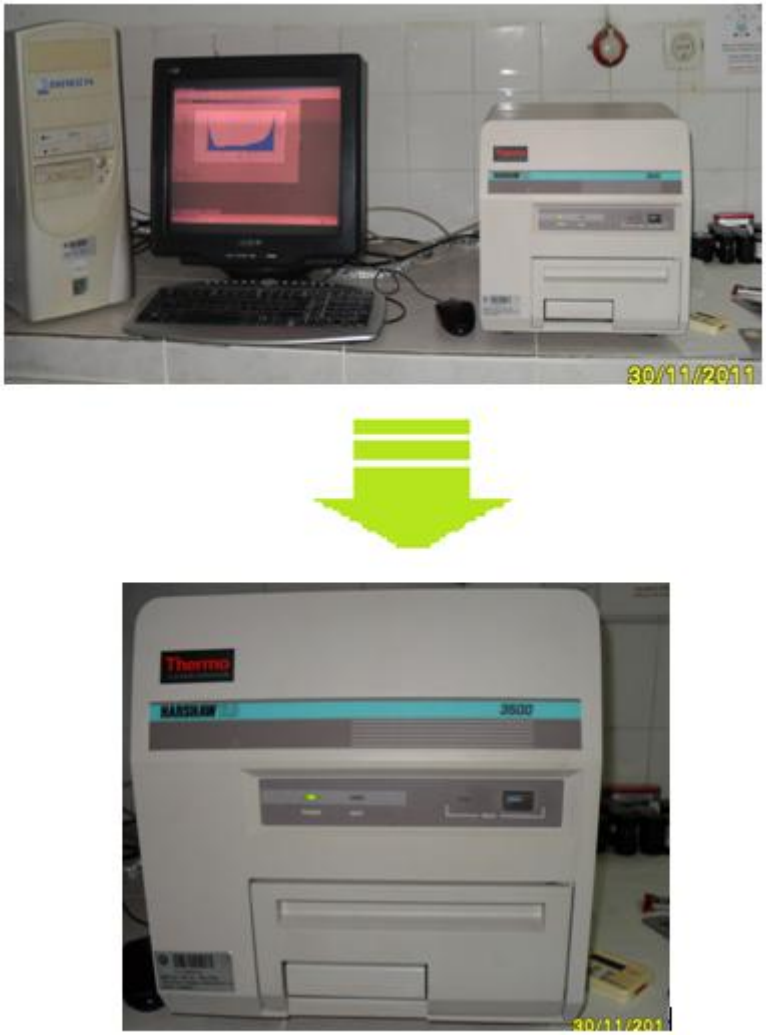


**Şekil 3.5** Işıma spektrumu 311nm dalga boyuna sahip Phillips TL- 01 dar bantlı UVB ışık kaynağı.

TL ışıma ölçümleri için RA94 TLD (Şekil 3.6) ile Harshaw 3500 TLD (Şekil 3.7) okuyucu ve analiz edici sistemler kullanılmıştır. Her ikisi de bilgisayar bağlantılı el ile işletilen sistemlerdir ve iki temel bileşene sahiptirler. TLD okuyucu ve seri iletişim port ile bağlantılı WinREMS (Windows Radiation Evaluation and Management System) programının çalıştırıldığı bir bilgisayar.

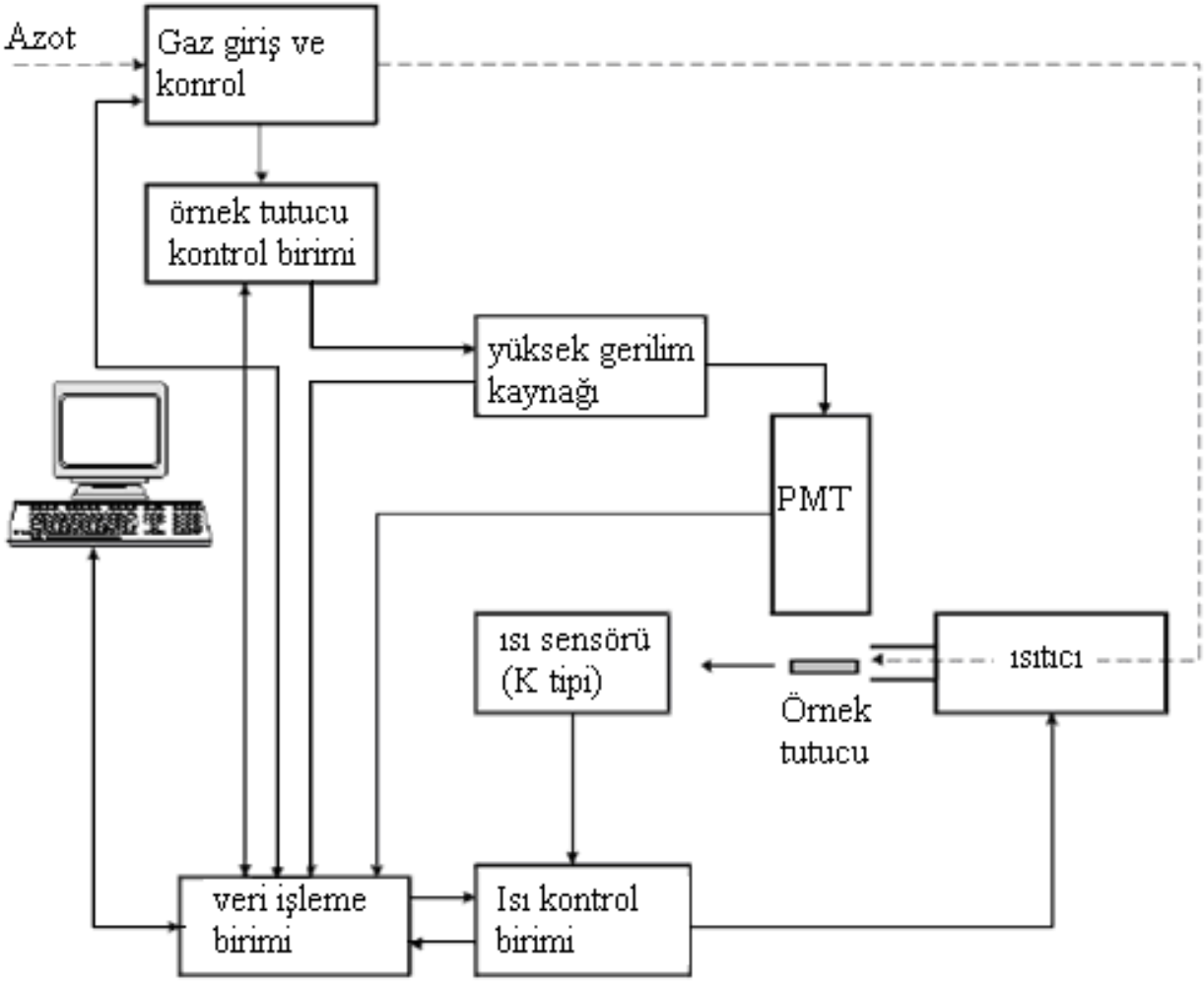


**Şekil 3.6** Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan, TL ölçümlerinin yapıldığı RA94 TLD okuyucu ve analiz edici sistem.



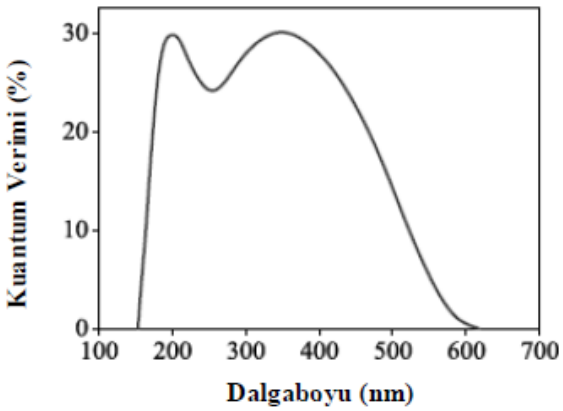

**Şekil 3.7** Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Lüminesans Araştırma Laboratuarında bulunan, TL ölçümlerinin yapıldığı Harshaw TLD 3500 okuyucu ve analiz edici sistem.

Temel olarak TLD okuyucu sistemler örneğin ısıtıldığı, ısıtma süresince meydana gelen ısımanın belirlenip toplandığı, elektronik olarak ışıma verilerinin aktarıldığı ve görüntülenerek kaydedildiği kısımlardan meydana gelmektedir (Şekil 3.8). Bu sistemde örnek tablası tek bir örnek için tasarlanmıştır. Sistem ile önekler oda sıcaklığından 600°C'ye kadar lineer olarak ısıtılabilmektedir. Ölçümler süresince fosfor malzemeler 40°C'den 400°C'ye kadar ısıtılmıştır.




**Şekil 3.8** TLD okuyucunun basit bir diyagramı.

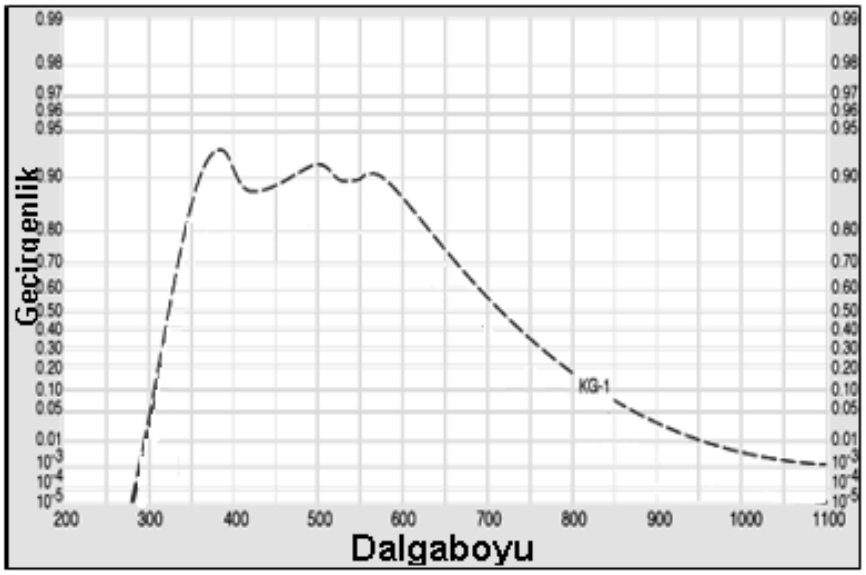
Isıtma sonucu örneklerden çıkan ışıma sistemde bulunan bir fotoçoğaltıcı tüp (PMT-EMI 9235QA) kullanılarak belirlenmektedir. PMT 400 nm'de maksimum dedeksiyon verimine sahiptir (Şekil 3.9). Çalışmada kullanılan malzemeler bu dalga boyu civarında ışıma verdikleri için söz konusu PMT çalışma için uygundur [35, 88]. PMT, yayılan TL'yi elektrik sinyaline dönüştürür. TL ışıma eğrisinin altında kalan alan PMT'deki akımın zamana göre integrasyonu ile orantılıdır. Numunenin ısıtılmasıyla ortaya çıkan TL fotonları PMT'nin katodunda durdurulur, fotoelektrik olay gerçekleşir, fotoelektrik olay soncu elektronlar oluşur. Oluşan ilk elektronlar diyotlarda çoğaltılır ve voltaj pulsu meydana gelir. PMT etkisi ile katottan bir elektron boşalırken anotta $10^{+6}$ – $10^{+8}$ elektron toplanır. Bu sayı veya çıkış voltaj pulsunun büyüklüğü, katoda çarpan TL fotonu sayısı ile orantılıdır.




**Şekil 3.9** Foton dalga boyunun fonksiyonu olarak EMI 9235 fotoçoğaltıcı tüpün kuantum verimi

PM tüpün önüne siyah cisim ışıması olarak adlandırılan ve yüksek sıcaklıklarda oluşan ışıma etkisini azaltmak için ısı soğurucu bir filtre (Schott KG–1) konulmuştur. Şekil 3.10'da Schott KG–1 filtresinin geçirgenlik spekturumu görülmektedir. 350–600 nm aralığındaki ışımaları filtrelemektedir. Ayrıca PM tüpe çok yüksek şiddette ışıma gelmesi durumunda tüpün korunması için üretici firma tarafından nötral yoğunluklu filtre takılmıştır.

PM tüpten gelen ışıma sinyalleri yükseltilerek WinREMS programının olduğu bilgisayar aracılığı ile görüntülenmekte ve kaydedilmektedir.




**Şekil 3.10** Schott KG–1 filtresinin geçirgenlik spektrumu.

TLD okuyucuya malzemenin temas ettiği noktada ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Isıtma hızı 1ºC/s – 50ºC/s arasında değişebilmektedir. Isıtma işlemi üç kısımda incelenebilir: ön-ısıtma, ısıtma, okuma sonrası ısıtma. Bunların her birisi birbirinden bağımsız zamanlarda ve sıcaklıklarda yapılmaktadır. Ön ısıtma sıcaklığı ve okuma sonrası ısıtma için oda sıcaklığından 400ºC'ye kadar değişen sıcaklık aralığından birine karar verilir [68].

Düşük doz oranlarında yapılan okumaların güvenirliğini arttırmak ve diskin ömrünü uzatmak için okuyucu diskin etrafında azot gazı akışı sağlar. Bu akış, disk alanındaki oksijeni yok eder. Böylece oksijenle indüklenmiş TL sinyalini yok etmiş olur. Azot ayrıca fotoçoğaltıcı tüpün kapalı bölümleri arasında da dolaşmaktadır. Böylelikle sistem içindeki nem yok olur ve gürültü engellenmiş olur [68].

Fosfor malzemelerden TL ışıma yapanların farklı dozlarda/sürelerde ışıma eğrileri değerlendirilerek hassasiyeti, ardı ardına çok defa aynı doza verdiği cevaplar incelenerek kararlılığı ve farklı süreler radyasyona maruz kalmaları sonucu ışıma eğrileri incelenerek doz cevabı elde edilmiştir.

## 3.4 PL Ölçümleri

PL ışıma spektrumu Romanya'da Babes Bolyai Üniversitesi'nde bulunan Jasco FP–6500 Spektroflorometre (Şekil 3.11) ve PMT R3377 foto çogaltıcı tüp (Şekil 3.12) (WG 320 Farb cam filtre; $Zn_2SiO_4$: Mn /N40 ve $CaWO_4$/ N61 fosforları kontrol malzemesi olarak kullanılmıştır.) kullanılarak elde edilmiştir.



**Şekil 3.11** PL ışıma spektrumu alımında kullanılan, Romanya'da Babes Bolyai Üniversitesi'nde bulunan, Jasco FP–6500 Spectrofluorometre.



**Şekil 3.12** Romanya'da Babes Bolyai Üniversitesi'ndeki PL sistemindeki mevcut foto çoğaltıcı tüp PMT R3377.

## 3.5 RL Ölçümleri

Mevcut fosforların RL ölçümleri Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Laboratuarı'nda bulunan RL sistemi ile alınmıştır. Mevcut sistem ülke çapındaki üniversitelerde bulunan RL sistemlerindeki PM tüp yerine bir CCD (Charge Coupled Device) dedektörün kullanılması ile bir adım önde olan bir sistemdir. Vakum sistemi, örnek odası ve ışınlama sistemi İngiltere'deki Sussex Üniversitesi emekli öğretim üyelerinden Prof. P.D. Townsend tarafından Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü'ne hibe edilmiştir. RL sistemi Jobin Yvon TRIAX 552 spektrometre, örnek odası, vakum sistemi ve Machlett OEG-50A *X*-ışını tüplü (Şekil 3.3) *X*-ışını ünitesi ile tamamlanmıştır [26].

Malzemeden yayınlanan ışımayı spektrometrenin giriş yarığına düşürmek için bir optik sistem tasarlanmıştır. Bu sistemde ışımanın minimum kayıpla iletilmesini ve burada başka bir ışımanın olmasını engellemek amacıyla bir silika pencere, ortasına da 10 cm odak uzaklıklı bir silika mercek yerleştirilmiştir. Böylece malzemeden gelen ışımanın giriş yarığı üzerine odaklanması sağlanmıştır [26].



**Şekil 3.13** Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarı'nda bulunan CCD dedektör.

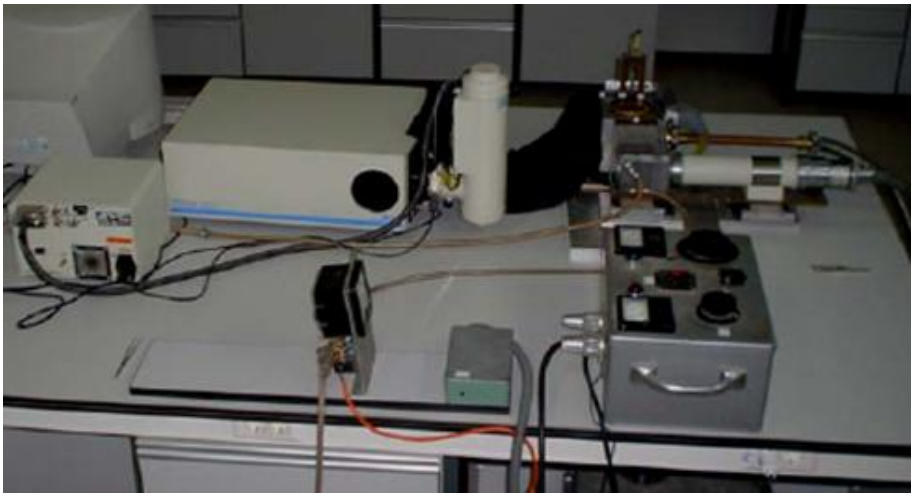
PM tüpün yerine CCD dedektör kullanılmıştır. Siyah cisim ışımasını ve elektronik gürültüleri minimuma indirgemek için dedektör sıvı azot sıcaklığında çalıştırılmaktadır. Bu amaçla sistem çalıştırılmadan önce dedektörün soğutma haznesine sıvı azot konulup 30 dakika beklenmelidir (Şekil 3.13). Dedektör 200–1200 nm aralığında maksimum verimle çalışmaktadır [26].

RL sisteminde CCD dedektörün topladığı verileri almak için "SpectraMax32 Instrument Control/Data Acquisition" programı kullanılır. Bütün parametreler yazılıp, program çalıştırılır ve spektrum alınır. Dalgaboyu ile lüminesans şiddeti arasında çizilen spektruma ait veriler AXUM grafik programı ile düzenlenmektedir. Sistem ile ilgili tüm parametreler, veri toplama zamanı, "binning faktör" (belli bir zaman için depolama), giriş çıkış yarıklarının genişliği ve katı açı bu program ile bilgisayar üzerinden ayarlanmaktadır. [26]

Normal şartlar altında ölçüm yapılabilmektedir. Ayrıca ED50 (Edward 50) "rotary backing" pompası ile hava soğutmalı EO2 difüzyon pompası kullanılarak $2*10^{-6}$ torrluk basınç altında ölçüm yapılabilinmektedir.

Şekil 2.29'da Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Laboratuar'ında bulunan RL sisteminin ayrıntılı şeması verilmiştir. Örnek odasının vakum sistemi ile havası boşaltılmıştır. Örnek odası ve CCD dedektör arasında, örnekten gelen ışımayı en yüksek şiddette dedektöre iletmek için içinde mercekler olan bir ara tüp, aynalar ve kırınım ağı içeren bir optik sistem mevcuttur.

Bu doktora çalışmasında RL spektrumların alındığı Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarı'nda bulunan RL sisteminin görüntüsü bir bütün olarak Şekil 3.14'de verilmiştir.



**Şekil 3.14** CBÜ Fizik Bölümü Lüminesans Araştırma Laboratuarı'ndaki RL Ölçüm Sistemi'nin üsten görünüşü.

## 3.6 SEM ile Görüntüleme



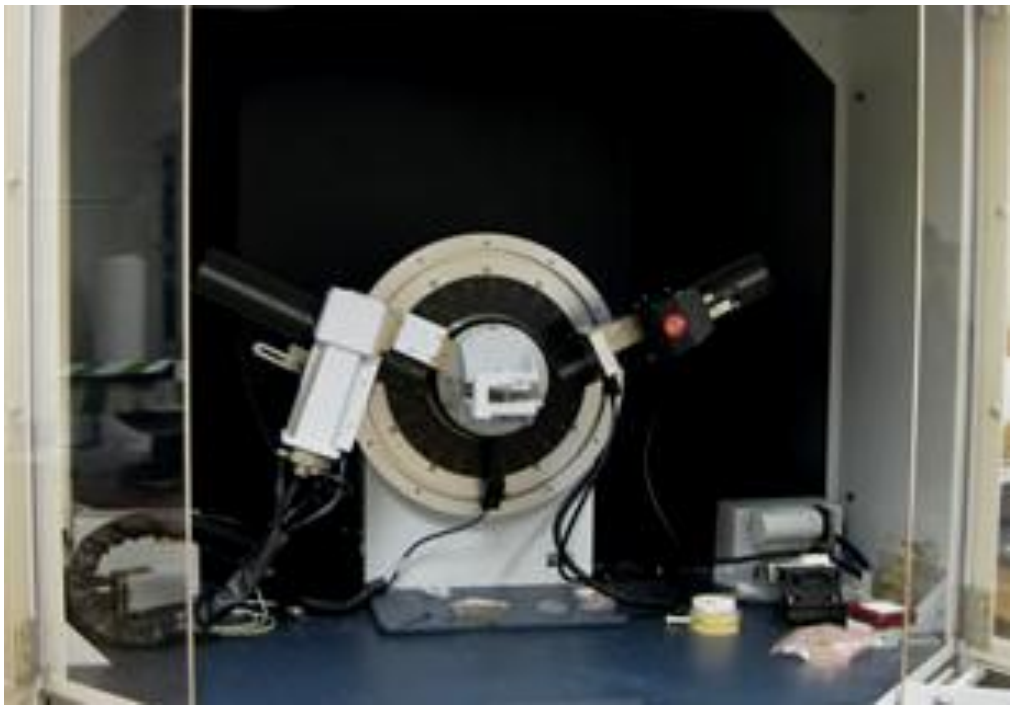
**Şekil 3.15 Jeol-JSM 5510LV Taramalı elektron mikroskop sistemi.**

Sistemde tungsten tel, $LaB_6$ uç ve elektron tabancasından çıkan elektronlar kullanılmaktadır. Elektronlar yüksek gerilim (1 - 50 kV) altında hızlandırılır. Mercekler, malzeme üzerinde ışının 1 - 2 nm'lik bir nokta oluşturacak şekilde odaklandırılıp, malzeme taratılır. Malzeme ile etkileşen elektronlar *X*-ışınlarını ve

ikincil elektronları üretir. İkincil elektronlar sayesinde 1 - 50 nm boyutunda çözünürlük sağlanır. Ayrıca ikincil elektronlar atom numarası kontrastı yaratır ve oluşan kontrast atom numarası farklı olan basamakların ayırt edilmesini sağlar. Geri saçılan elektronlar ise üç boyutlu yapısal bilgi elde etdinilmesine olanak vermektedir. Böylelikle malzeme yüzeyindeki düzensizlikler, gözenekler ve çatlaklar derinlikleri ile kapsamlı olarak analiz edilir [22, 89].

## 3.7 XRD Analizi

Mevcut fosforların Kristal yapıları Romanya'da Babes Bolyai Üniversitesi'nde bulunan Bruker D8 Advance XRD (CuKα ışıması, Ni filtre, standart olarak alumina/corundum toz kullanılmıştır.) ile incelenmiştir (Şekil 3.16). XRD nitel faz analizi Windows'un Powder Cell programı kullanılarak belirlenmiştir. Kristal fazları bir pik gözlendikten sonra yarı otomatik veri tabanı PDF–2 kullanılarak rutin şekilde tekrarlanmıştır [23].



**Şekil 3.16** Kristal yapının tayini için gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan Bruker D8 Advance *X*-ışını saptırıcı (CuKα radyasyonu; Ni filtre; alüminyum/korundum tozu ölçüm hassasiyetini artırmak için kullanılan standarttır).

Kırınım verilerinin saptandığı kamera toz kameradır. Toz kamera silindir bir kutu, yanında saptırıcı, karşısında ışın tuzağı ve silindirin içinde yüzeye sarılmış filmden oluşmaktadır. Toz örnekler ince bir cam veya plastik tüpün içine yerleştirilir veya yapıştırıcı kullanılarak silindir şeklinde sabitlenir. Tek renkli *X*-ışını örnek üzerine düşürülür, kristalize tozlar Bragg yasasına göre gelen ışını kırar. Kırınıma uğrayan ışınlar yarı açısı 2Θ ve tepe noktası malzeme olan bir koni oluşturur. Kırınım konilerinin kesiştiği noktalar (h,k,l) Miller indislerine karşılık gelmektedir. Simetrik eğriler oluşur ve aralarındaki d mesafesi bulunabilir. İncelenen kristal yapılı malzemelerin çoğunun *X*-ışını toz kırınım dokusu ile ilgili temel değişkenler bir dizi tanıtım kartında toplanmaktadır ve bu verilere JCPDS (Joint Committe on Powder Diffractiın Standarts) dizini denmektedir. Böylelikle araştırılan malzemenin ölçülen d mesafesi JCPDS dizinindeki d değerleri ile karşılaştırılır ve malzemenin ne olduğu saptanabilir [22].

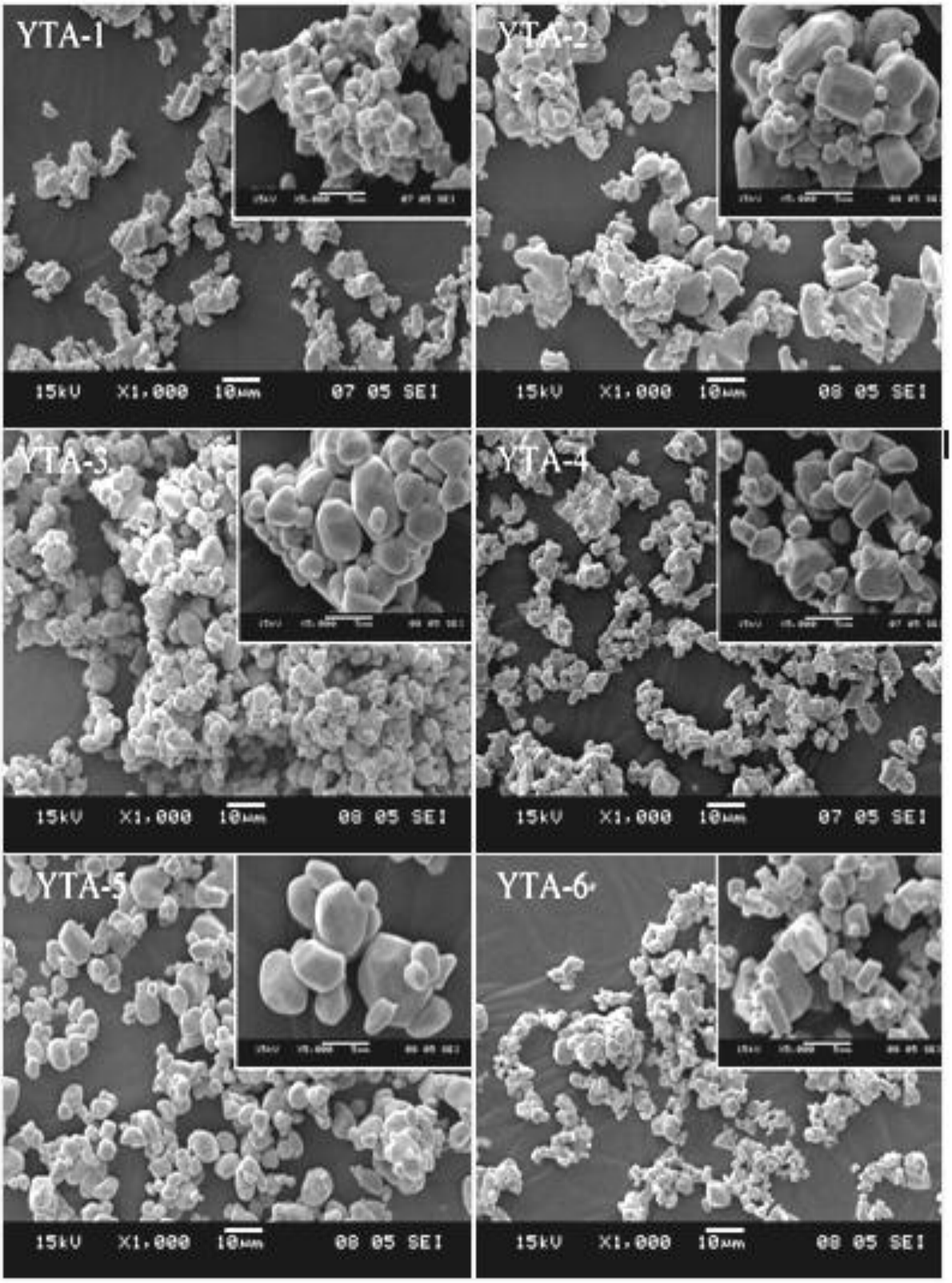
# 4 BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Doktora çalışması süresince mevcut fosfor malzemelerin SEM görüntüleri incelenmiş, XRD sonuçları analiz edilmiş, PL, RL ve TL, spektrumları detaylı olarak incelenip, değerlendirilmiştir.

## 4.1 Tanecik Boyutu ve Morfolojisi

SEM görüntüleri tüm YTA örneklerinin homojen plikristal tozlar olduğunu belirtmektedir. Homojen polikristal toz olması karıştırıcı madde olarak kullanılan lityum sülfatın mineralleşme etkisine bağlıdır. (Şekil 4.1)

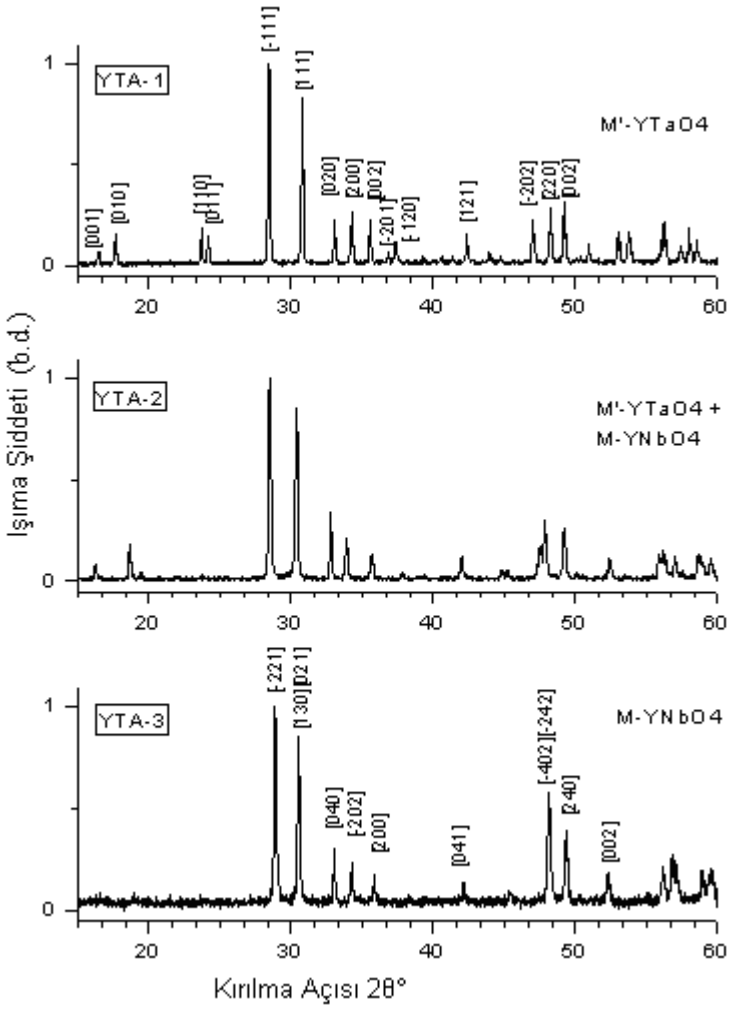
$YTaO_4$ bazlı YTA1, YTA4, YTA6 fosforları küçük polihedral tanecikler (1–5μm) ve genişletilmiş kristallerin (3*10μm) karışımıdır. $YNbO_4$ bazlı YTA3 ve YTA5 fosforları biraz daha büyük olan halka şekilli taneciklerden (5 – 10μm) oluşmuştur. YTA2 harici bütün YTA fosforları dar tanecik boyutlu dağılım ile neredeyse homojen tozlardır. YTA2 fosforu homojen tozdur, geniş düzensiz taneciklerin (10 – 15μm) küçük dairesel parteküller ile karışımından oluşmaktadır.




**Şekil 4.1** YTA1, YTA2, YTA3, YTA4, YTA5 ve YTA6 örneklerinin SEM görüntüleri [1].

## 4.2 Kristal Yapı

XRD sonuçları YTA örneklerinin reaksiyona katılmayan ham materyal içermediğini, yanı sıra $Li_2SO_4$ karıştırıcının oldukça etkin mineralleşme etkisini gösterip, iyi kristalize olmuş tozlar olduğunu kanıtlamıştır. (Şekil 4.2)




**Şekil 4.2** YTA1, YTA2 ve YTA3 tozlarının *X*-ışını kırınımı sonuçları [1]**.**

Literatürdeki veriler ışığında $YTaO_4$ birbirlerinden birim hücre boyutları ile ayrılan M′-$YTaO_4$ (JCPDS 024- 1425; a = 5.29 Å; b = 5.44 Å, c = 5.11 Å; β=96.45 °) ve M-$YTaO_4$ (JCPDS 024–1415; a = 5.326 Å; b = 10.931 Å; c = 5.051 Å; β=95.5 °) şeklinde 2 monoklinik polimorf yapıya kristalize olur.

XRD sonuçları tüm $YTaO_4$ bazlı YTA1, YTA4, YTA6 örneklerinin monoklinik M′ tip kristaller içeren tek fazlı materyaller olduğunu, $YNbO_4$ bazlı YTA3 ve YTA5 örneklerin monoklinik M tip kiristaller içeren tek fazlı materyaller olduğunu ve YTA2 örneğinin hem monoklinik M′ hem de monoklinik M kristaller içerdiğini ve dolayısıyla çift fazlı toz malzeme olduğunu belirtmektedir. Nadir toprak iyonlarının katılması kristalin fazını değiştirmemektedir. Nadir toprak iyonu sağlayıcı olarak $EuO_3$ ve $Tb_4O_7$ küçük mineralleşme etkisi göstermektedir ve bu fosforun kristalleşmesini kısmen iyileştirmektedir.

XRD nicel faz analizine göre YTA1 fosforu %100 M′-$YTaO_4$ faz (a=5.306 Å, b=5.453 Å, c=5.118 Å, β=96.4°) içermekte, YTA3 fosforu %100 M-$YNbO_4$ faz (a=7.621 Å, b=10.96 Å, c=5.302 Å, β=138.4°) içermekte, YTA2 fosforu ~%54.5 M′-$YTaO_4$ faz ve ~%45.5 M-$YNbO_4$ faz içermektedir. Fosfor heterojenliği enerji transferini ve matrise doğru geçişi etkiler ve PL performansı üzerine etkilidir.

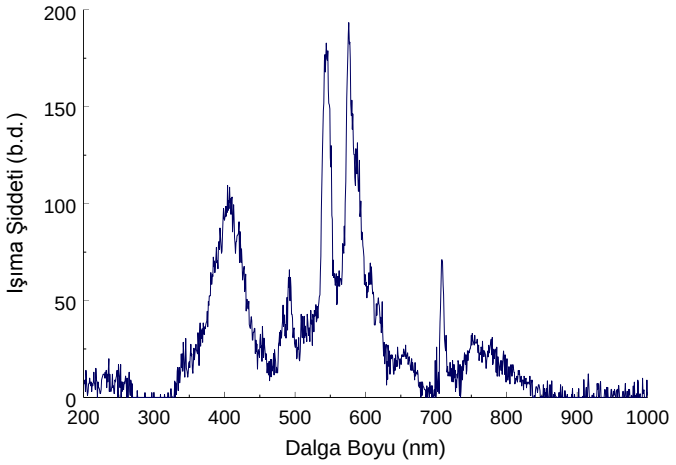
### 4.3 RL Özellikleri

Kusurların lüminesans spektrumunda önemli olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle kusur konsantrasyonunun lüminesans ışımasına olan etkisi incelenmesi gereken bir konudur. Nadir toprak iyonlarının katkısı ile fosfor yapılarda yeni kusurlar meydana gelebilir ve yüzeye yakın yapılarda değişim gözlenebilir. Ayrıca iyon katkısı örgü içinde küçük bir alanda potansiyel fark yaratabilir. İyonları tuzaklayan boşluklar oluşabilir ve gelen parçacıkların toplandığı nükleasyon bölgeleri oluşabilir. Lüminesans yöntemlerinden uyarmanın *X*-ışını ile olduğu RL, malzemeden gelen yüksek şiddetli sinyallerin oluşumunu sağlar. Böylelikle RL spektrumları malzemedeki hacimsel değişimleri gösterir.

Mevcut fosforların RL spektrumlarının alınmasında, Bölüm 3.5'de anlatıldığı gibi, Celal Bayar Üniversitesi Lüminesans Araştırma Laboratuarı'nda bulunan RL sistemi kullanılmıştır. Tüm spektrumlar oda sıcaklığında ve 200 – 1000 nm dalga boyu aralığında alınmıştır. Spektrometrenin giriş ve çıkış yarıkları 2 mm olarak ayarlanmış ve veri toplama zamanı 5 sn olarak seçilmiştir. Sistemde kullanılan mevcut *X*-ışını tüpünün uygulanan potansiyeli 30 kV ve akımı 15 mA olarak seçilmiş

ve örnekler 30 Gy/dak'lık bir doz hızı ile ışınlanmış, elde edilen RL spektrumları incelenmiştir.

Şekil 4.3'deki YTA1 fosforunun RL spektrumu incelendiğinde *X*-ışını ile uyarılan YTA1'in farklı dalga boylarında ışıma yaptığı görülmektedir. Spektrum 330 nm'de başlayıp ~830 nm'ye kadar uzanmaktadır.




**Şekil 4.3** YTA1 fosforunun RL ışıma spektrumu.

Mor bölgede ~405 nm'de gözlenen geniş pikin başlangıç noktası 330 nm $YTaO_4$ fosforunun bağlanma enerjisine karşılık gelmektedir. Spektrumda 490, 544, 577 ve 708 nm'de oldukça keskin pikler gözlenmektedir. Işıma bandında gözlemlenen geniş ışıma pikleri $YTaO_4$ fosforundaki itriyum, tantalyum ve oksijen boşluğundan, çatlaklarından ve kirliliklerinden kaynaklanmaktadır. Işıma şiddetinin maksimum olduğu ~545 ve 575 nm ise eksiton bozunma enerjilerine karşılık gelmektedir. Işıma şiddetinin en fazla olduğu bu pikler, YTA1 fosforunun mavi-yeşil ve yeşil-sarı ışık yayma özelliğine sahip bir malzeme olduğunu göstermektedir. Spektrumun IR bölgesinde 755 nm'de gözlenen pik, kristalde bulunan çoğunluğu dislokasyonlar ile birleşen, ışıma yapmayan merkezlerin ve nokta kusur atomlarının katkısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ~545 ve 575 nm'deki ışımaların tekrar malzeme üzerine düşerek bir ışıma oluşturması da (ikincil elektronlar) bu pikin oluşumuna katkıda bulunmaktadır [26,76].

Bir malzeme içinde yeni lüminesans merkezleri oluşturma konusunda nadir toprak elementleri mükemmel bir adaydır. Bu amaçla $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ ile katkılandırılmış fosforların lüminesans spektrumları incelenmiştir. Gerek $Eu^{3+}$ gerekse $Tb^{3+}$ iyonlarının $YTaO_4$'te mevcut olan lüminesans özelliklerine katkıda bulunduğu görülmektedir.

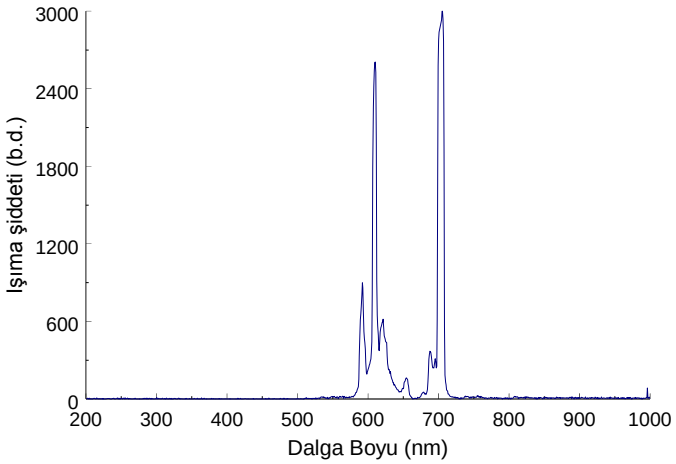
Saf $YTaO_4$ fosforunun RL spektrumunda eksitonlardan kaynaklanan ~545 ve 575 nm'de gözlenen keskin pikin şiddeti, nadir toprak iyonlarının $YTaO_4$'e katkılandırılması ile değişmektedir. Bu değişim $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonlarının miktarlarına bağlı olarak azalmakta ve yok olmaktadır. Çünkü söz konusu eksitonlar iyonlar ile bağ kurarak doldurulmaktadır [26,76].

$YTaO_4$ fosforunun $Eu^{3+}$ iyonları ile katkılandırılması ile oluşturulan YTA4 fosforunun RL spektrumu Şekil 4.4'de verilmektedir. Söz konusu spektrumda YTA1 de görülen 590 nm öncesindeki tüm pikler yok olmuştur. Bununla birlikte Çizelge 4.1'de belirtilen, literatürde bilinen, $Eu^{3+}$ iyonlarına ait karakteristik geçişler ile meydana gelen pikler gözlenmiştir.

**Çizelge 4.1** $Eu^{3+}$ iyonuna ait enerji geçişleri ve karşılık gelen dalga boyları [96].

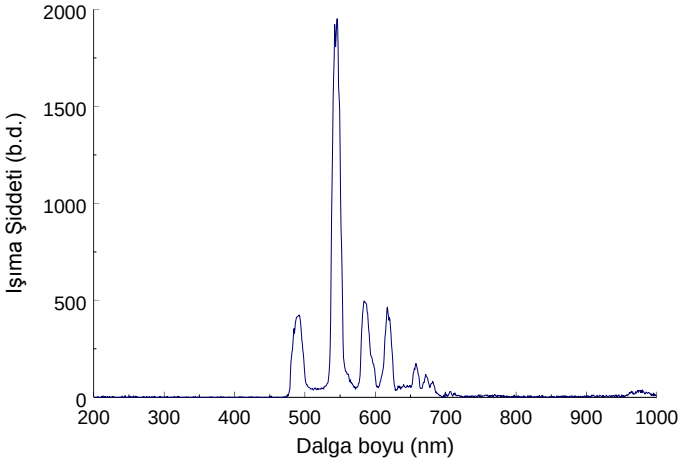
| **Dalga Boyu (nm)** | **Enerji Geçişi** |
|---|---|
| 589 | $^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ |
| 609 | $^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$ |
| 618 | $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ |
| 652 | $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ |
| 699 | $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ |

Ta ve Eu atomlarının atom numaralarının birbirine yakındır. Örgüye giren Eu atomlarından kaynaklanan 610 nm civarındaki ışıma şiddeti Y atomlarının oluşturduğu ışımaya göre ~ 13 kat daha büyük olan keskin bir pik oluşmuştur. YTA1 fosforunun RL spektrumunda da görülen 705 nm'deki pik, YTA4 fosforunda da gözlenmiş, şiddeti 60 kat artmıştır [26,76].




**Şekil 4.4** YTA4 fosforunun RL ışıma spektrumu.

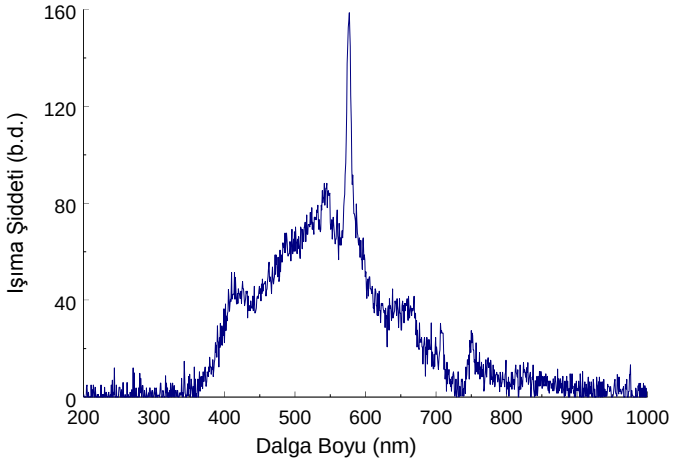
Şekil 4.5'de $Tb^{3+}$ iyonları ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun RL spektrumu verilmiştir. $Tb^{3+}$ iyonlarının literatürde bilinen pikler ve bunlara ait enerji geçişleri Çizelge 4.2'de verilmektedir. YTA1 spektrumunda ana pik olarak görülen 545 nm'deki pik YTA6'da da mevcuttur. $Tb^{3+}$'ün en baskın piki olarak bilinen $^5D_4$—$^7F_5$ geçişinden kaynaklanan bu pik, YTA1'dekine göre ~10 kat daha büyük bir şiddete sahiptir. YTA1 fosforunda 700 nm'den sonra görülen pikler, YTA6'da tamamen yok olmuştur [76].




**Şekil 4.5** YTA6 fosforunun RL ışıma spektrumu.

**Çizelge 4.2** $Tb^{3+}$ iyonuna ait enerji geçişleri ve karşılık gelen dalga boyları [76].

| Dalga Boyu (nm) | Enerji Geçişi |
|---|---|
| 382 | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ |
| 415 | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ |
| 436-438 | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ |
| 457 | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ |
| 474 | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$ |
| 479 | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$ |
| 490 | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ |
| 548 | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ |
| 588 | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ |
| 622 | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ |
| 650 | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ |
| 670 | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ |
| 680 | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ |

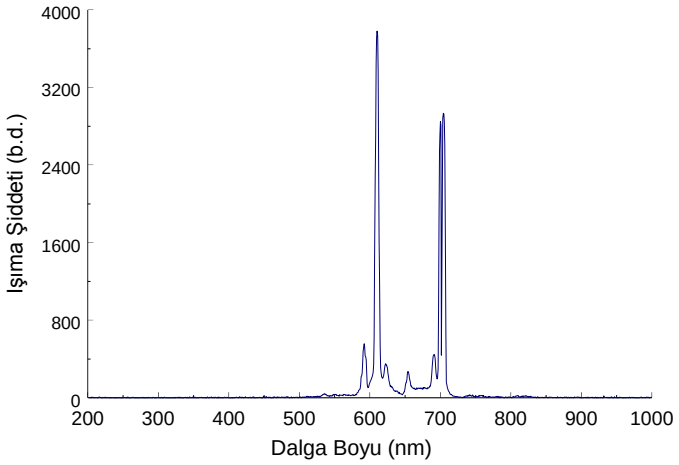



**Şekil 4.6** YTA3 fosforunun RL ışıma spektrumu.

Şekil 4.6'daki YTA3 fosforunun RL spektrumu incelendiğinde *X*-ışını ile uyarılan YTA3'ün farklı dalga boylarında ışıma yaptığı görülmektedir. Spektrumda 350–740 nm arasında oldukça geniş bir pik bulunmaktadır. Yalnız ~577 nm'de keskin pike rastlanmaktadır. YTA1 fosforunun maksimum RL ışıma şiddeti ile kıyaslandığında şiddette ~0.8'lik bir düşme gözlenmektedir.

Söz konusu geniş spektrum $YNbO_4$ fosforundaki $Y_2O_3$ ve $NbO_5$'den gelen itriyum, niobiyum ve oksijen boşlukları, çatlakları ve kirliliklerinden kaynaklanmaktadır. Spektrum daha detaylı incelendiğinde, YTA1 fosforunda olduğu gibi, pikin başlangıç noktası değişmemiştir. Mor-mavi bölgede 415 nm civarında ışıma şiddeti düşük bir pik ve yeşil-sarı bölgede maksimum ışıma şiddetine sahip oldukça keskin bir ışıma piki ~575 nm'de gözlenmektedir. 575 nm'deki pik, YTA1 fosforunda da olduğu gibi YTA3'te de maksimum şiddete sahiptir. Bu yüzden söz konusu pikin $Y_2O_3$'ten kaynaklandığı düşünülmektedir. Işıma şiddetinin en fazla olduğu bu pik YTA3 fosforunun yeşil-sarı ışık yayma özelliğine sahip bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bunun dışında mavi yeşil bölgede 545 nm civarında YTA1 fosforunun RL ışıma spektrumunda gözlenen pik mevcuttur fakat ışıma şiddeti kompleks pik ile kıyaslandığında ~ olarak yarıya düşmüştür. Bu değişim YTA1 fosforlarının yapısındaki Ta atomlarının yerine Nb atomlarının yerleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca yine IR bölgede ışıma şiddeti oldukça düşük bir pik 750 nm civarında gözlenmektedir (Şekil 4.6). Bu pik, kristalde bulunan çoğunluğu dislokasyonlar ile birleşen, ışıma yapmayan merkezlerin ve nokta kusur atomlarının katkısından meydana gelmektedir [26,76].

Şekil 4.7'de belirtilen $YNbO_4$ fosforunun $Eu^{3+}$ iyonları ile katkılandırılması ile oluşturulan YTA5 fosforunun RL spektrumunda da YTA4 fosforunun RL spektrumundaki gibi, YTA1 fosforunun RL spektrumunda ana pikin şiddeti azalmaktadır. Söz konusu durum Nb ve Eu atomlarının atom numaralarının birbirine yakın olmasından, Eu atomlarının oksijen atomları ile bağ kurarak ($EuO_x$) metalik yapılarını oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber $Eu^{3+}$ ile katkılandırılmış YTA5 fosforundaki maksimum ışıma şiddeti YTA4 fosfordan ~1.5 kat fazladır [26,76].



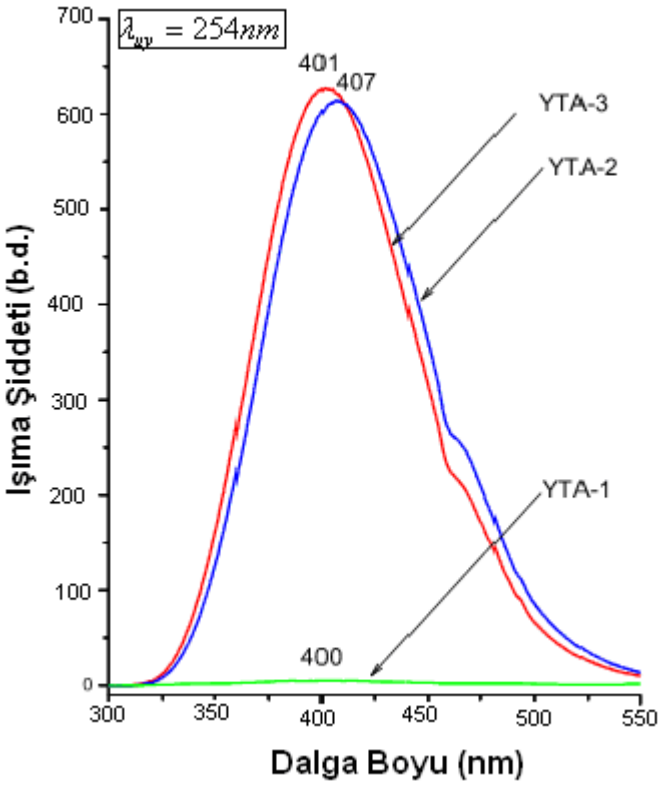

**Şekil 4.7** YTA5 fosforunun RL ışıma spektrumu.

$Eu^{3+}$, ve $Tb^{3+}$ gibi $4f^n$ elektron konfigürasyonuna sahip nadir toprak iyonlarının içsel optik özelliklerden dolayı ışıma spektrumları kesikli çizgiler halindedir. 4f elektronları etraftan iyi zırhlanmış olduğundan ev sahibi malzemenin türünden veya kristal alandan etkilenmemektedir, ışıma spektrumları karakteristiktir [7, 17].

İncelenen RL spektrumları ışığında şiddette bir süreksizlik göze çarpmamıştır. Buda herhangi bir faz değişiminin olmadığını işaret etmektedir (Şekil 4.3 - 4.7). Dolayısıyla XRD sonuçlarında da belirtildiği gibi tüm $YTaO_4$ bazlı YTA1, YTA4, YTA6 örneklerinin monoklinik M′ tip kristaller içeren tek fazlı materyaller olduğunu, $YNbO_4$ bazlı YTA3 ve YTA5 örneklerin monoklinik M tip kiristaller içieren tek fazlı materyaller olduğunu doğrulanmaktadır.

## 4.4 PL Özellikleri

YTA1, YTA2, YTA3 şeklinde isimlendirilen sırası ile $YTaO_4$, $Y(TaNb)O_4$ ve $YNbO_4$ örnekleri katkılandırılmamış fosforlardır, farklı uyartım kaynaklarının etkisinde $TaO_4$ ve veya $NbO_4$ gruplarının içine yük transferinin gerçekleşmesinden ötürü UV mavi bölgede ışıma yapmaktadır. Özel geniş ışıma bant spektrumu 254 nm uyartımın altında Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Katkılandırılmamış $YTaO_4$ fosforları UV-mavi bölgede oldukça zayıf lüminesans vermektedir ve bu sonuç literatürdeki veriler ile uyumludur [90, 91].



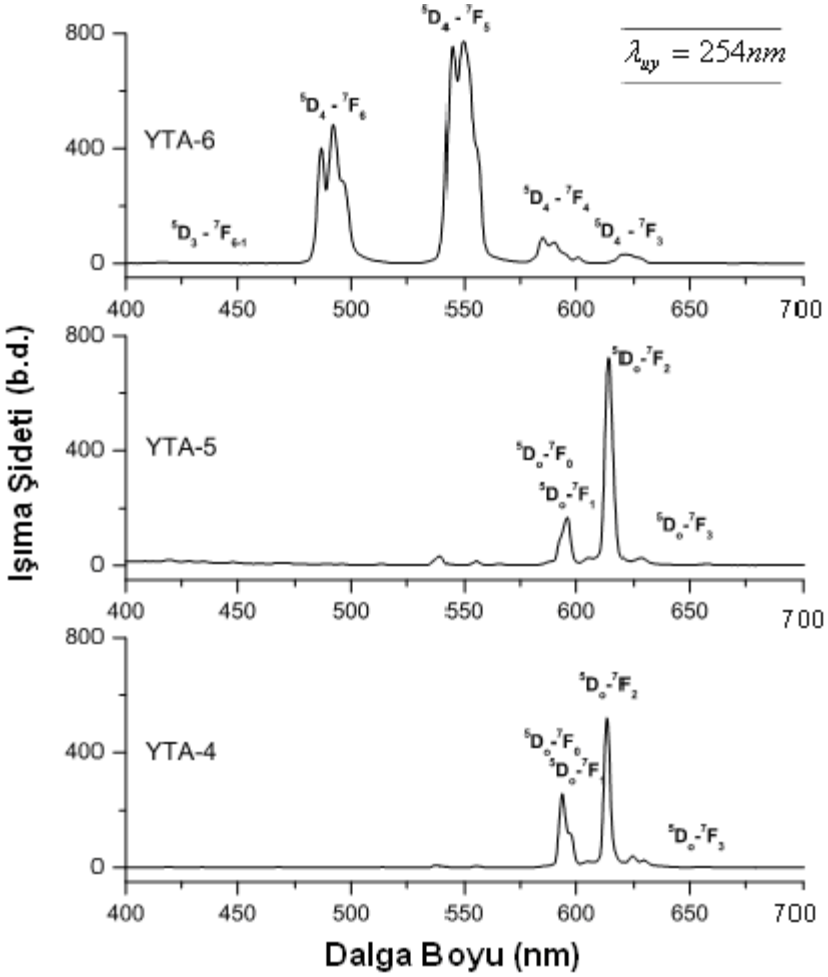

**Şekil 4.8** YTA1, YTA2 ve YTA3 fosforlarının PL ışıma spektrumu [1].

Tekrar birleşme lüminesansı gerçekleşmektedir. Karakteristik olmayan tekrar birleşim lüminesansını kısaca inceliyelim. Fosforlarda alıcı ve verici enerji seviyeleri oluşmaktadır. Bu enerji seviyeleri sırayla boşluklar ve tuzaklar olarak bilinir. Enerji soğurulduğunda yapıda fazladan elektron boşluk çifti oluşur. Boşlukların yakalanma ihtimali elektronların yakalanma ihtimalinden büyük olduğu için fazlalık boşlukların çoğu hemen yakalanır. Yakalanan boşluk komşusu olan elektron ile birleşip lümiesans yapar. Elektronlar da kristal içinde ilerlerken tuzaklar tarafından yakalanabilirler. Elektron tuzakları serbest boşlukların yeterli miktarda olduğu yerlerde yeniden birleşme merkezi olarak rol oynar. Bir elektron belli enerjiye sahip olduğunda tuzaktan kurtulur. Yeniden tuzaklanabilir veya yeniden yakalanmış bir boşluk ile birleşebilir [34].

Ta atomlarının bir kısmı veya hepsi Nb ile yer değiştirdiğinde ev sahibi örgünün UV hassasiyeti artmakta ve lüminesans mavi spektral bölgede 400 - 407 nm civarında belirginleşmektedir (Şekil 4.8). Tetrahedral $MO_4$ gruplarını içeren yük

transferi ile ilişkili olarak $TaO_4$ ve veya $NbO_4$ grupları mavi tekrar birleşme lüminesansından sorumludur.

YTA2 karışık örgüsünde ışıma piki daha yüksek dalga boylarına kaymıştır ve pik şiddeti daha düşük ve bant YTA3 fosforlarına kıyasla daha geniştir. Bu da örgüdeki olası düzensiz matrisin enerji transferini etkilemesinden kaynaklanmaktadır.




**Şekil 4.9** YTA4, YTA5 ve YTA6 fosforlarının PL ışıma spektrumu [1].

YTA4, YTA5 ve YTA6 fosforları nadir toprak ışıma merkezlerinin YTa/Nb ev sahibi örgü içine girmesi ile karakteristik lüminesans göstermektedir. Karakteristik lüminesansta uyarma enerjisi genelde aktivatör iyonuna çok çabuk ($10^{-8}$ s'den daha kısa sürede) aktarılır. Lüminesansın devamlılığı bundan sonra tamamen aktivatörün uyarılmış hal seviyesinin ömrüne bağlıdır. Atomik elektrik dipol

geçişleri için bu $10^{-8}$s mertebesinde iken yasaklı geçişlerde bu süre daha uzun olabilir [34]. Karakteristik lüminesans sonucu PL spektrumunda görünür bölgede farklı oranlarda birçok dar ışıma bantları gözlenmektedir (Şekil 4.9).

$Eu^{3+}$ ile katkılandırılmış YTA4 ve YTA5 fosforlarının $Eu^{3+}$ merkezleri özel $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ atomik elektron geçişinden ötürü karakteristik kırmızı lüminesanstan sorumludur. $Eu^{3+}$ kırmızı bant ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$) ~614 nm'de gözlenir. Ev sahibi örgü farklı Eu ışıma bantları arasındaki orana etki etmektedir. Mavi spektral bölgede zayıf $Eu^{3+}$ bantları $^5D_j \rightarrow {}^7F_j$ (j>0) yüksek seviye ışımaları ile ilişkilidir. $YNbO_4$'ün ev sahibi örgünün zayıf geniş saçılma bandının üzerine bu $Eu^{3+}$ bantları eklendiğinde çok daha güçlü gözükür. Fakat en önemli örgü etkisi turuncu – kırmızı spektrumda, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ veya $^5D_0 \rightarrow {}^5F_2$ geçişlerinden kaynaklanan özel $Eu^{3+}$ bantlarında gözlenir. 624 nm'deki karakteristik $Eu^{3+}$ bantlarının ışıma şiddeti nibium atomlarının tantalyum atomlarının yerini aldığında artar çünkü $NbO_4$ gruplarından çok daha etkin enerji açığa çıkar. Dahası, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ magnetik geçişi ve $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ elektronik dipol geçişinden dolayı ışıma bantlarının arasındaki yük oranının değişmesi $Eu^{3+}$ simetrisini azalttır, buna paralel olarak niobium konsantrasyonunun azalması da muhtemelen kristal faz kompozisyonundan kaynaklanmaktadır [73].

YTA6 daki $Tb^{3+}$ merkezleri $^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ ve $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ elektronik geçişlerine bağlı olarak karakteristik mavi ve yeşil lüminesanstan sorumludur. Yeşil spektral bölgede en kuvvetli ışıma bantı ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) 545 nm ve 550 nm de gözlenir [92].

Katkılandırılmamış YTA örneklerinde ev sahibi örgünün $TaO_4/NbO_4$ grupları PL uyarılmada ve ışımada doğrudan rol almaktadır. $Eu^{3+}$ veya $Tb^{3+}$ katkılı YTA gruplarında ev sahibi örgünün $TaO_4/NbO_4$ grupları özellikle PL uyarılma işleminde etkin, ışıma işleminden nadir toprak iyonları sorumludur.

## 4.5 TL Ölçümleri

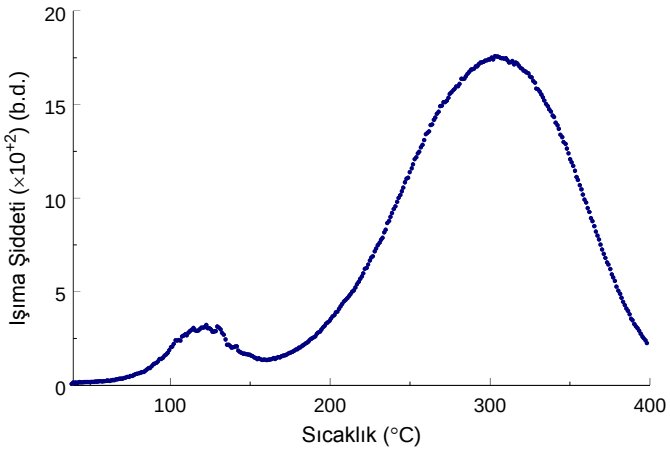
Çalışmanın büyük bir kısmını oluşturan, oldukça kapsamlı gerçekleştirilen, TL ölçümleri birçok basamaktan oluşmaktadır. 6 Tane toz ve 5+5 şeklinde 10 tane pelet fosfor malzeme mevcuttur. TL spektrumu her bir malzeme için ayrı ayrı incelenip, gerek kimyasal formülleri aynı olup hazırlanış yöntemleri farklı olanlar

kendi içinde, gerek ise nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış ve saf halleri kendi içinde kıyaslanmış, her birinin doz cevabı incelenmiştir.

### 4.5.1 Toz Haldeki YTA1, YTA2, YTA3, YTA4, YTA5, YTA6 Fosforlarının *X*-ışını UVB ışıması ve β Radyasyonuna Maruz Bırakıldıktan Sonraki TL Işıma Eğrilerinin İncelenmesi

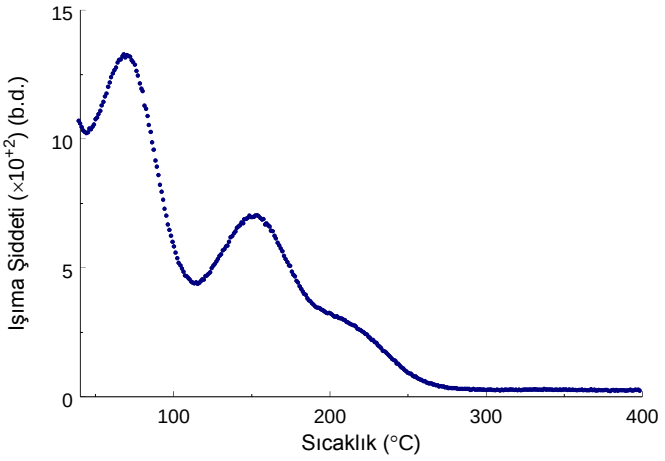
Tüm Fosforların TL ışıma eğrileri alınmadan önce mevcut fosfor malzemeler eşit süre 400°C'de tavlanmış, ardından saniyede 2°C'lik ısıtma hızı ile 40°C'den 400°C'ye kadar ısıtılarak TL ışıma eğrisi elde edilmiştir. Siyah cisim ışımasını yok etmek için fosfor malzeme radyasyona maruz bırakılmadan tekrardan 40°C'den 400°C'ye kadar ısıtılıp TL ışıma eğrisi alınmış, değerleri bir önceki ısıtma ile elde edilen değerlerden çıkarılarak analiz edilmiştir.

Toz haldeki katkısız YTA1 fosforunun *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde ~120°C'de ve 305°C'de iki tane belirgin pike sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.10).



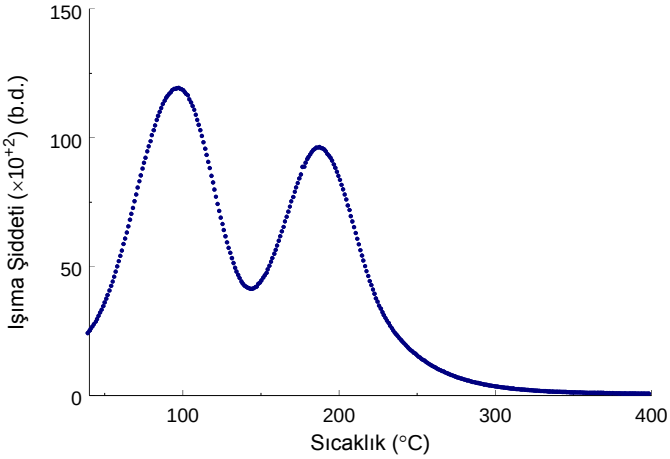

**Şekil 4.10** YTA1 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.11'de toz haldeki katkısız YTA2 fosforunun *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde 70°C'de ve 155°C'de iki belirgin pike sahip olduğu görülmektedir.



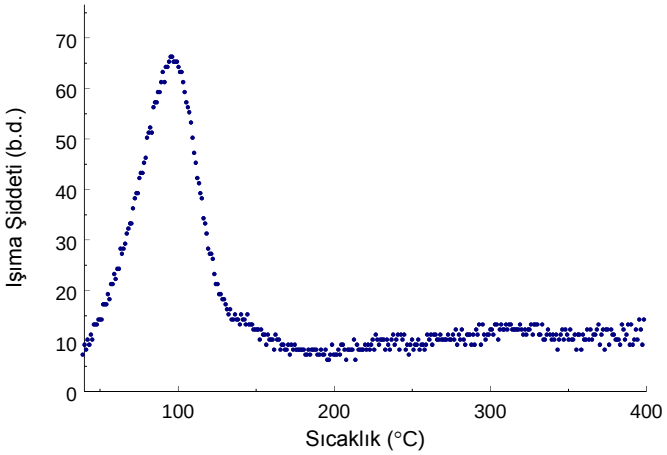

**Şekil 4.11** YTA2 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.12'de toz haldeki katkısız YTA3 fosforunun *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi görülmektedir. Işıma eğrisi incelendiğinde 95°C'de ve 190°C'de iki tane belirgin pike sahip olduğu gözlenmiştir.



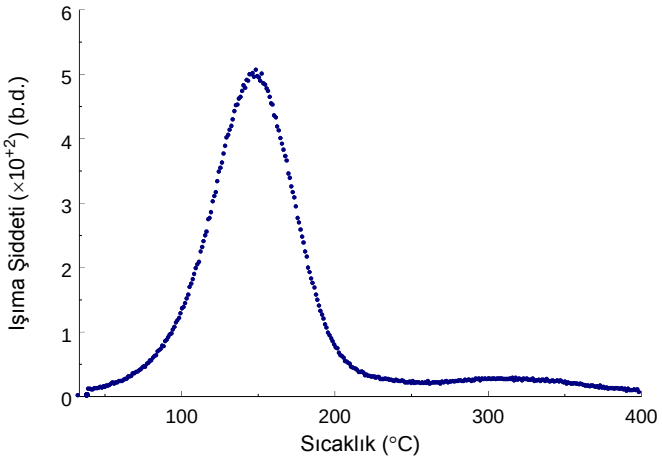

**Şekil 4.12** YTA3 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.13'de toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA4 fosforunun *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde 100°C'de TL ışıma şiddeti oldukça düşük olan tek bir pike sahip olduğu görülmektedir.



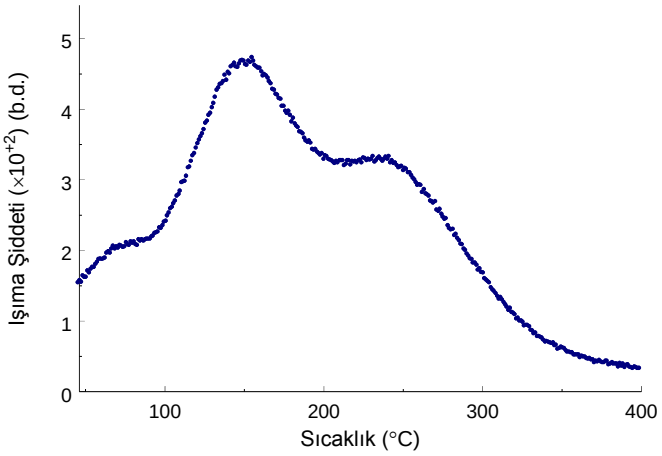

**Şekil 4.13** YTA4 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA5 fosforunun *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde 150°C'de belirgin bir pike sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.14).



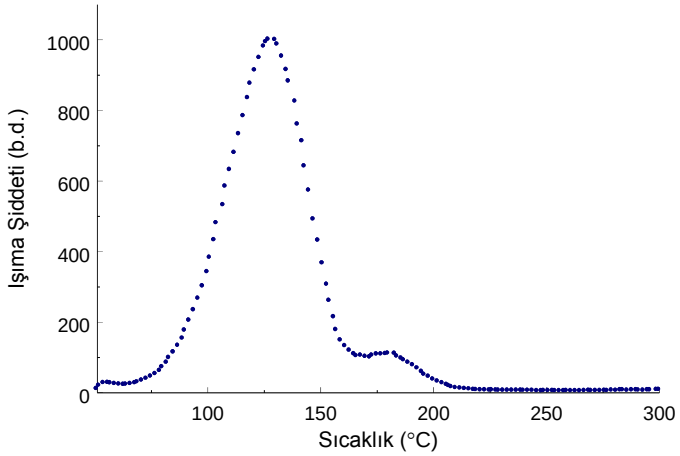

**Şekil 4.14** YTA5 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.15'de toz haldeki $Tb^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi görülmektedir. Işıma eğrisi incelendiğinde 150°C'de ve 240°C'de 2 bitişik pike sahip olduğu gözlenmektedir.



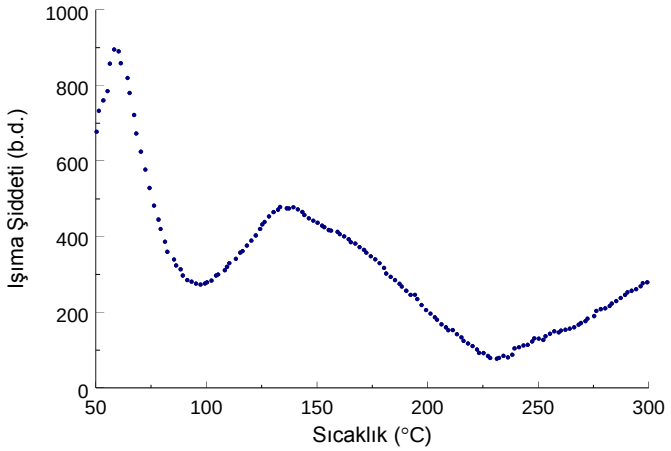

**Şekil 4.15** YTA6 tozlarının *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.16'da gözlenen toz haldeki katkısız YTA1 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde ~145°C'de ve 180°C'de iki tane belirgin pike sahip olduğu görülmektedir.



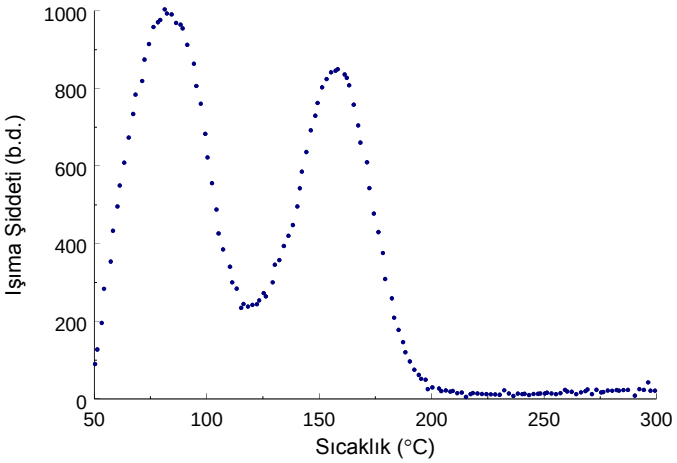

**Şekil 4.16** YTA1 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.17'de toz haldeki katkısız YTA2 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde 60°C'de ve 135°C'de iki tane pike sahip olduğu görülmektedir.



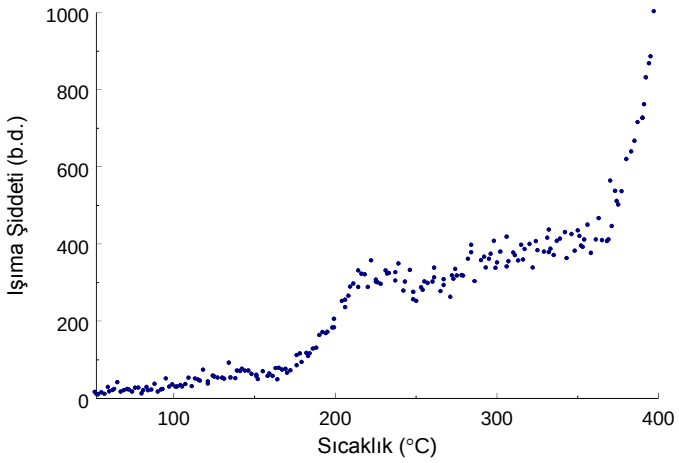

**Şekil 4.17** YTA2 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Toz haldeki katkısız YTA3 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisinde ~90°C'de ve 155°C'de iki tane pik gözlenmektedir (Şekil 4.18).



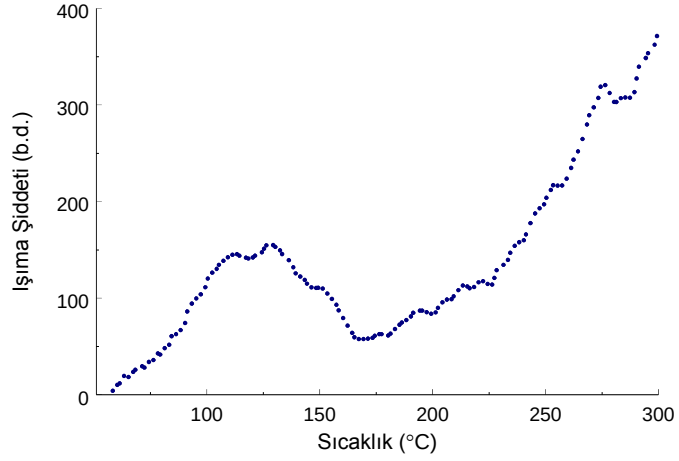

**Şekil 4.18** YTA3 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.19'da gözlenen toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA4 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde hiç bir pike rastlanmamıştır.




**Şekil 4.19** YTA4 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

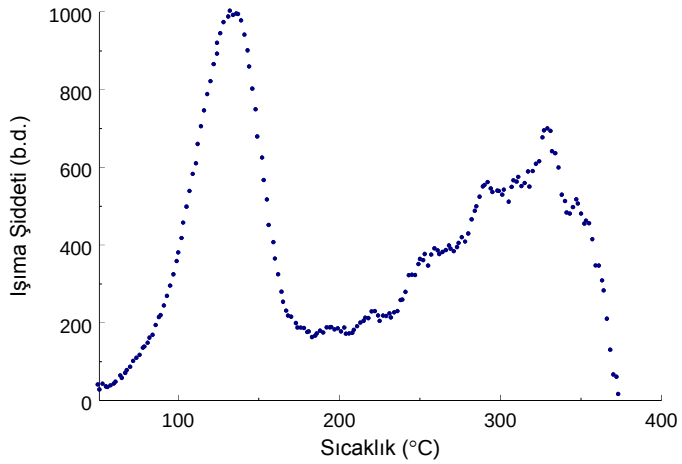
Şekil 4.20'de toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA5 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi görülmektedir. Işıma eğrisi incelendiğinde 125°C'de bir tane pike sahip olduğu gözlenmektedir. Ayrıca 200°C'den itibaren gözlenen artış ikinci bir pik veya siyah cisim ışıması olabilir.




**Şekil 4.20** YTA5 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

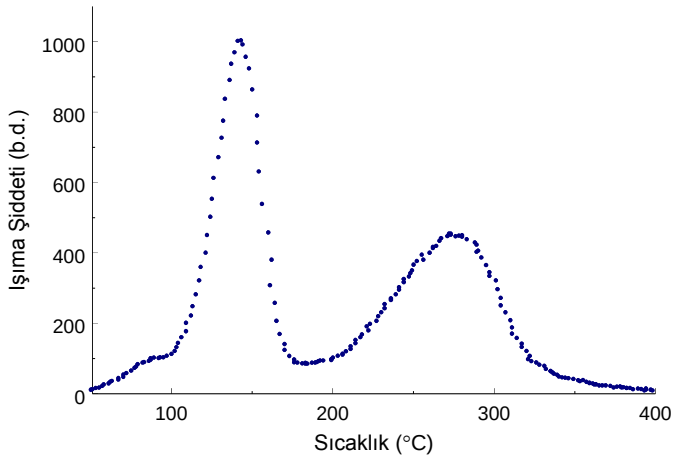
Şekil 4.21'de gözlenen $Tb^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisinde 135°C'de iyi belirgin

ve 200 – 400°C arasında üst üste binmiş piklerden oluşan kompleks bir pik gözlenmektedir.



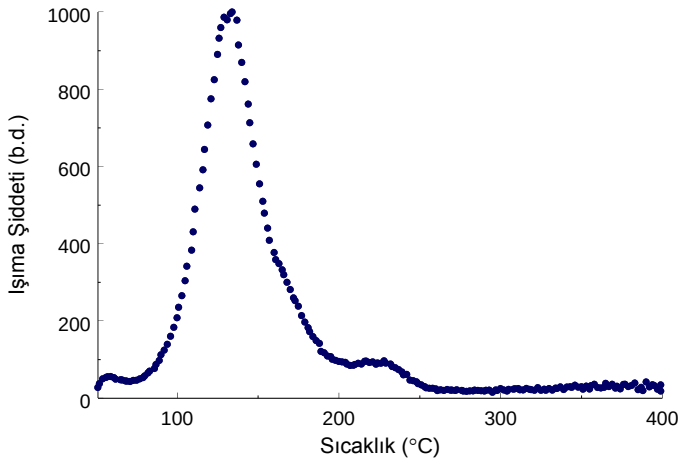

**Şekil 4.21** YTA6 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.22'de toz haldeki katkısız YTA1 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi verilmiştir. 145°C'de ve 280°C'de iyi belirgin iki pik mevcuttur.



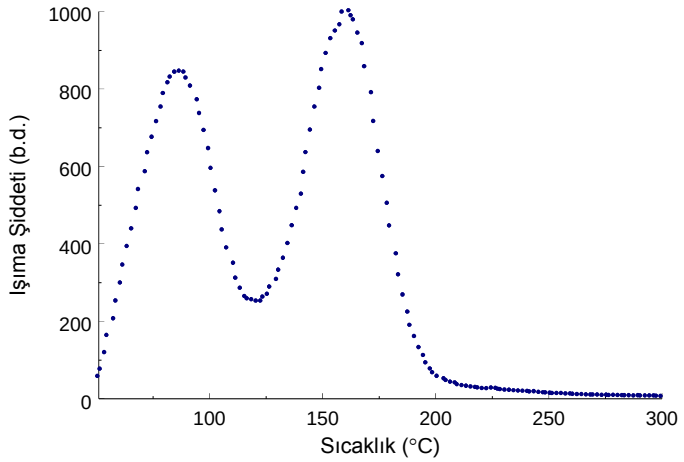

**Şekil 4.22** YTA1 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.23'de belirtilen toz haldeki katkısız YTA2 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde 60°C'de ışıma şiddeti oldukça düşük bir pik ve 225°C'de bir omuza sahip olan 130°C'de belirgin bir pik gözlenmektedir.



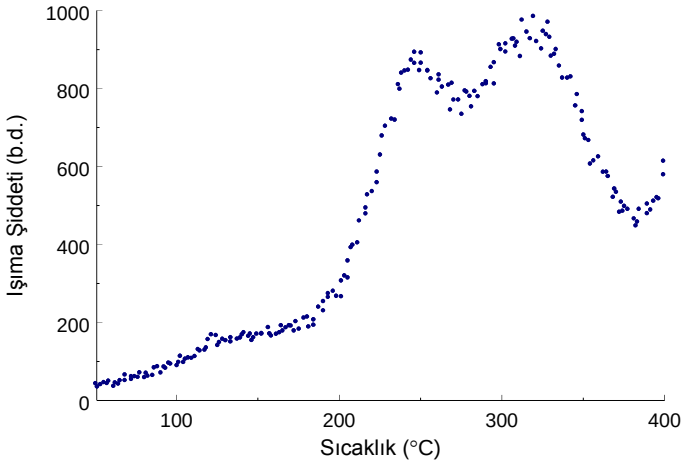

**Şekil 4.23** YTA2 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.24'de toz haldeki katkısız YTA3 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi verilmiştir. 85°C ve 160°C de bitişik iki pik mevcuttur.

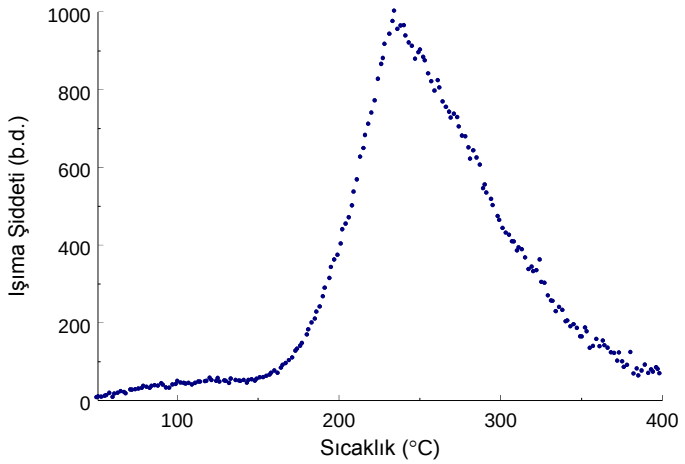



**Şekil 4.24** YTA3 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.25'de gözlenen, toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA4 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi incelendiğinde β radyasyonunun ardından elde edilen ışıma eğrisine benzer şekilde ışıma şiddeti oldukça düşük bir ışıma eğrisi gözlenmiş, eğrinin tamamında belirgin bir pike rastlanamamıştır.



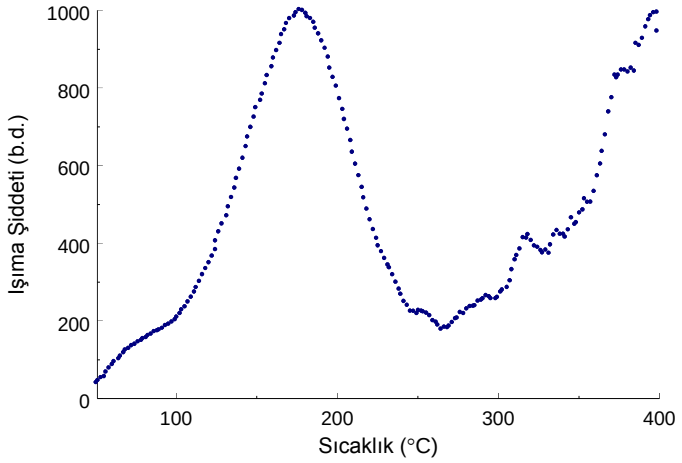

**Şekil 4.25** YTA4 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.




**Şekil 4.26** YTA5 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

Şekil 4.26'da toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA5 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisi görülmektedir. 235°C'de belirgin bir yüksek sıcaklık piki söz konusudur.

Şekil 4.27'de toz haldeki $Tb^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisinde sadece 175°C'de tek bir pik gözlenmektedir.



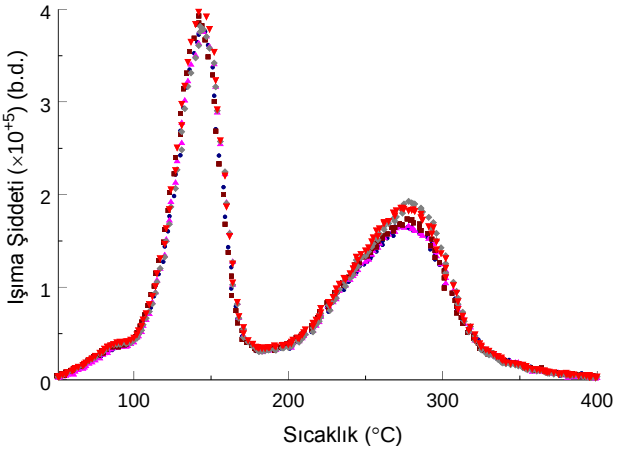

**Şekil 4.27** YTA6 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisi.

### 4.5.2 TL Işıma Eğrilerinin Kararlılığının İncelenmesi

Sabit miktar yeni toz malzeme eşit miktar radyasyona maruz bırakıldıktan sonra yöntem birçok kere yinelendiğinde, elde edilen TL ışıma eğrilerinde gözlenen pik yerlerinde herhangi bir değişim yok ise TL ışıma eğrisi kararlıdır.

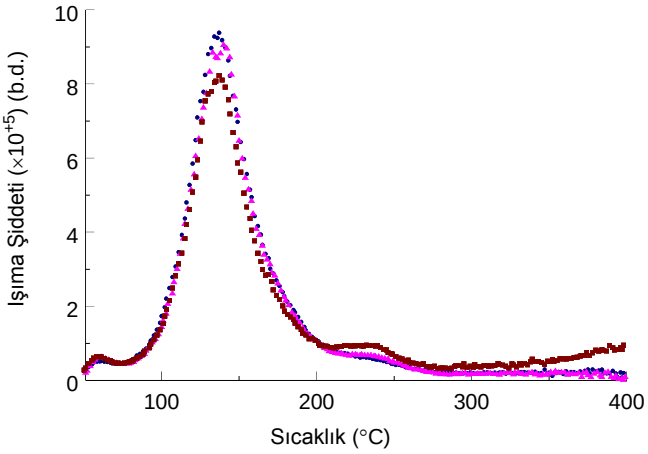
#### 4.5.2.1 UVB ışımasının ardından TL Işıma Eğrilerinin Kararlılığının İncelenmesi

Şekil 4.28'de toz haldeki katkısız YTA1 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri belirtilmiştir. Söz konusu ışıma eğrileri incelendiğinde pik yerlerinde belirgin bir kayma gözlenmemiştir (145°C ve 280°C). Işıma eğrisi kararlıdır.



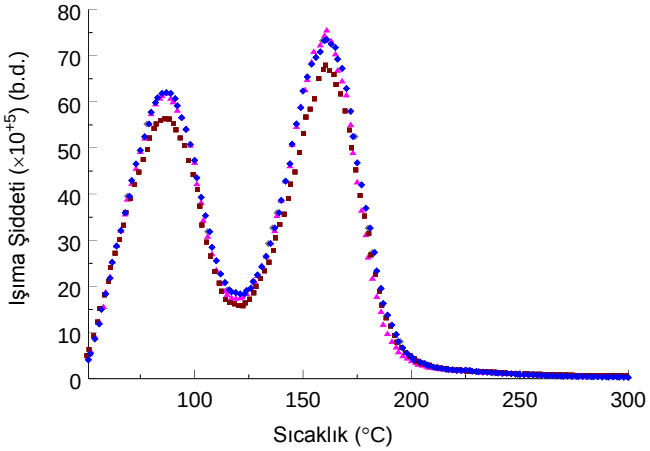

**Şekil 4.28** YTA1 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

Şekil 4.29'da toz haldeki katkısız YTA2 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri gözlenmektedir. Işıma eğrisindeki piklerin yerlerinde belirgin bir kayma oluşmamıştır (60°C ve 130°C). Işıma eğrisi kararlıdır.




**Şekil 4.29** YTA2 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

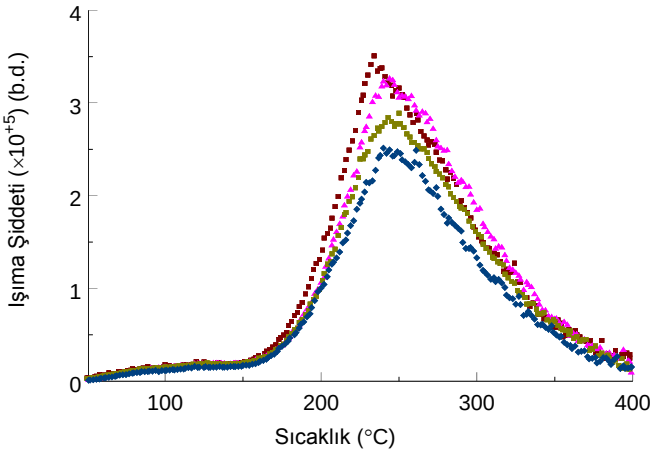
Toz haldeki katkısız YTA3 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri incelendiğinde 85°C ve 160°C'de gözlenen bitişik piklerin her ikisinin de yerlerinin sabit olduğu, belirgin bir kaymanın oluşmadığı Şekil 4.30'da gözlenmiştir. Işıma eğrisi kararlıdır.




**Şekil 4.30** YTA3 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

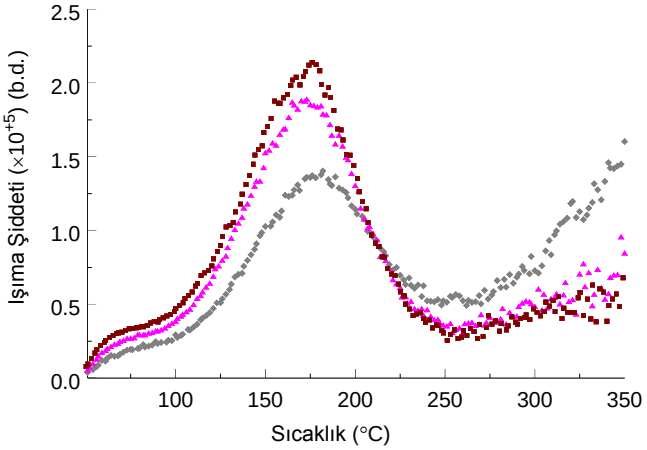
Toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA4 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisinde belirgin herhangi bir pike rastlamadığından, ışıma eğrisinin kararlılığını incelemeye gerek duyulmamıştır.

**Şekil 4.31**'de toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA5 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri gözlenmektedir. Işıma eğrisi kararlıdır.



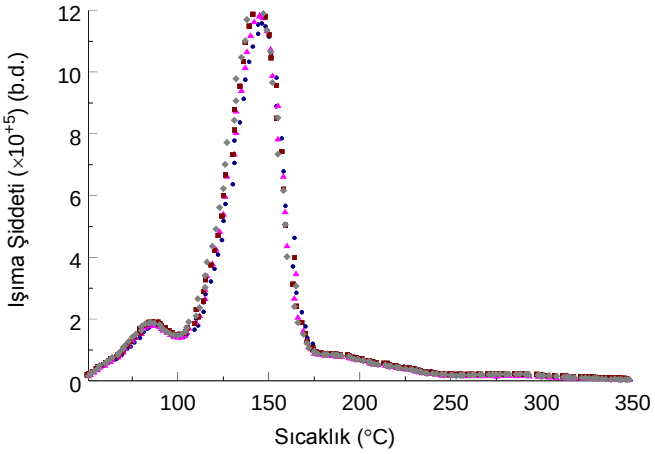

**Şekil 4.31** YTA5 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

Toz haldeki $Tb^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri Şekil 4.32'de belirtilmiştir. ~175°C'de gözlenen pikin yerinde herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Işıma eğrisi kararlıdır.




**Şekil 4.32** YTA6 tozlarının UVB ışımasına maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

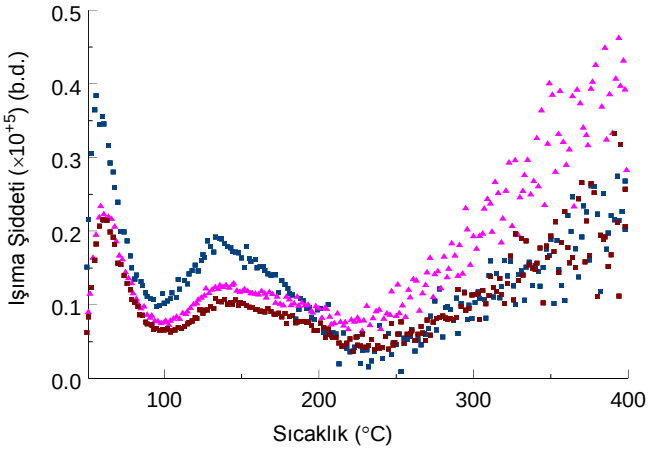
### 4.5.2.2 β radyasyonun ardından TL Işıma Eğrilerinin Kararlılığının İncelenmesi



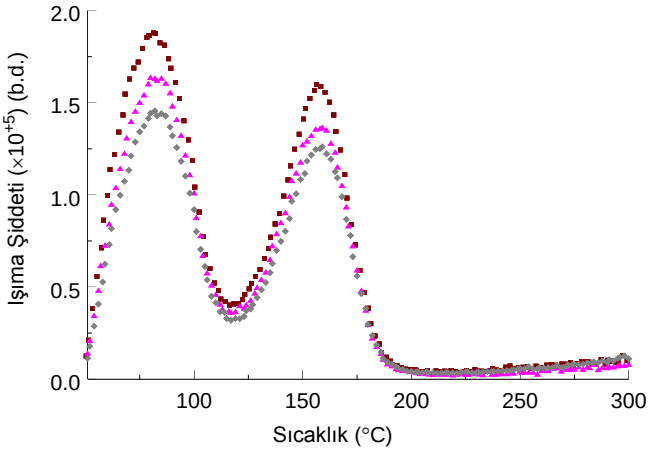

**Şekil 4.33** YTA1 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

Toz haldeki katkısız YTA1 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri Şekil 4.33'de incelendiğinde piklerinin yerlerinde belirgin bir kayma gözlenmemiştir (130°C ). Işıma eğrisi kararlıdır.

Şekil 4.34'de toz haldeki katkısız YTA2 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından TL ışıma eğrileri incelenerek piklerin yerlerinde belirgin bir kaymanın olmadığı gözlenmiştir (60°C ve 135°C). Işıma eğrisi kararlıdır.




**Şekil 4.34** YTA2 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

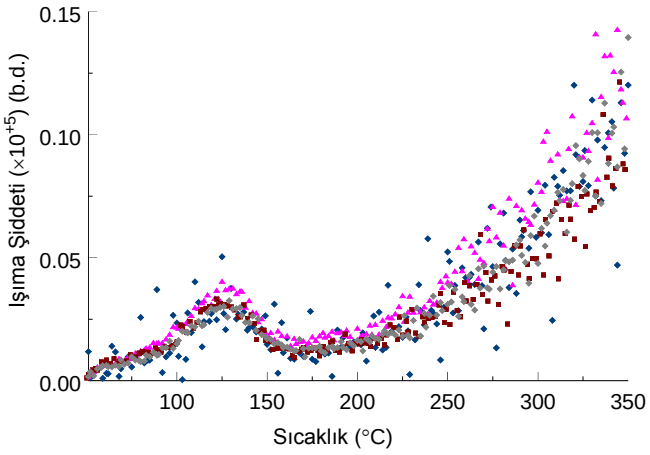



**Şekil 4.35** YTA3 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

Toz haldeki katkısız YTA3 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri Şekil 4.35'de incelendiğinde 85°C ve 160°C piklerinde bir kayma oluşmadığı gözlenmiştir. Işıma eğrisi kararlıdır.

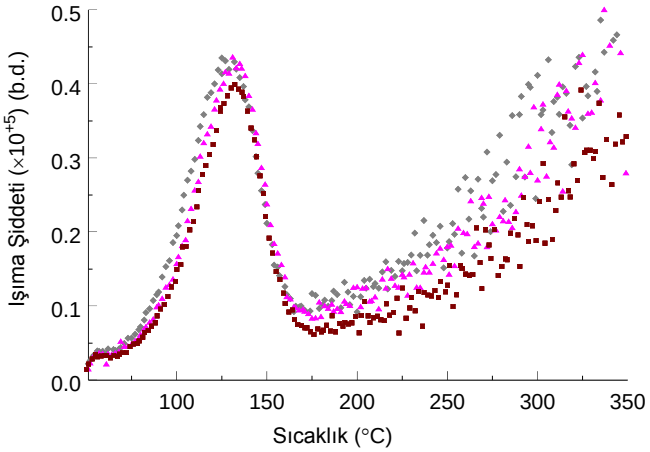
Toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA4 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrisinde belirgin herhangi bir pike rastlanmadığı için ışıma eğrisinin kararlılığı incelenmemiştir.

Toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA5 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri Şekil 4.36'da incelendiğinde 125°C'de oluşan düşük sıcaklık pikinde herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Işıma eğrisi genel olarak kararlıdır.




**Şekil 4.36** YTA5 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

Şekil 4.37'de toz haldeki $Tb^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrilerinde 135°C'deki pikin yerinde bariz bir kayma gözlenmemiştir. Işıma eğrisi genel olarak kararlıdır.




**Şekil 4.37** YTA6 tozlarının β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrileri.

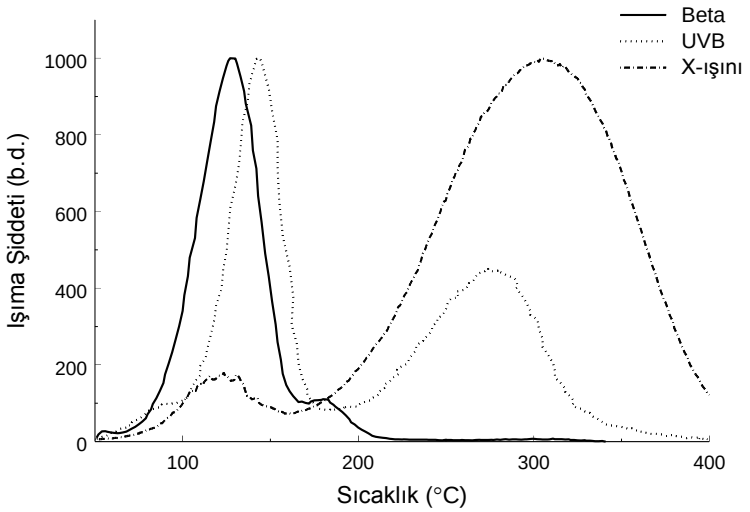
### 4.5.3 Toz Malzemelerin β, UVB ve X-ışını radyasyonu ile uyartımın ardından TL ışıma eğrilerinin kıyaslanması

YTA4 fosforu hariç, TL ışıma yapan mevcut bütün toz fosforların β, UVB ve *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri bir arada incelenip yorumlanmıştır.

Kullanılan fosfor malzemeler toz halde oldukları için ölçüm esnasında madde miktarında miligram bazında değişiklikler söz konusu olabilmektedir. Bu da lüminesans ışıma eğrilerinin pik şiddetini etkilemektedir, bunun etkisini göz ardı etmek için lüminesans ışıma eğrileri 1000'e normalize edilmiştir.

Li ve arkadaşları tarafından *X*-ışını lüminesansı incelenen ve 1 tane 330 nm'de geniş bir yayınlama bandına sahip olduğu belirtilen YTA1 fosforunun β radyasyonuna, UVB ışımasına ve *X*-ışınına maruz bırakıldıktan sonraki TL ışıma eğrileri Şekil 4.38'de bir arada gözlenmektedir [73, 74, 93].

Toz haldeki katkısız YTA1 fosforunun β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen TL ışıma eğrisi 145°C'de ve 180°C'de 2 tane pike sahiptir. UVB ışımaya maruz bırakıldıktan sonra ise ışıma eğrisinde 145°C'de ve 280°C'de 2 tane pik gözlenmektedir. *X*-ışınına maruz kaldıktan sonra da 120°C'de ve 305°C'de 2 tane pik söz konusudur (Şekil 4.38).

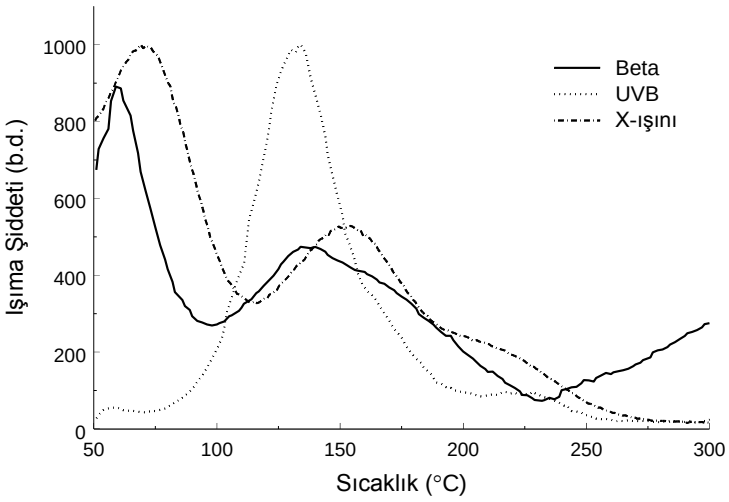



**Şekil 4.38** Toz haldeki YTA1 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri [1].

Popovici ve arkadaşları tarafından fotolüminesans yayınlaması incelenen ve 400 nm civarında bir yayınlamaya sahip olduğunu belirtilen YTA2 fosforu Şekil 4.39'da görüldüğü gibi oldukça ilginç bir TL yayınlama spektrumu gösterir [92].

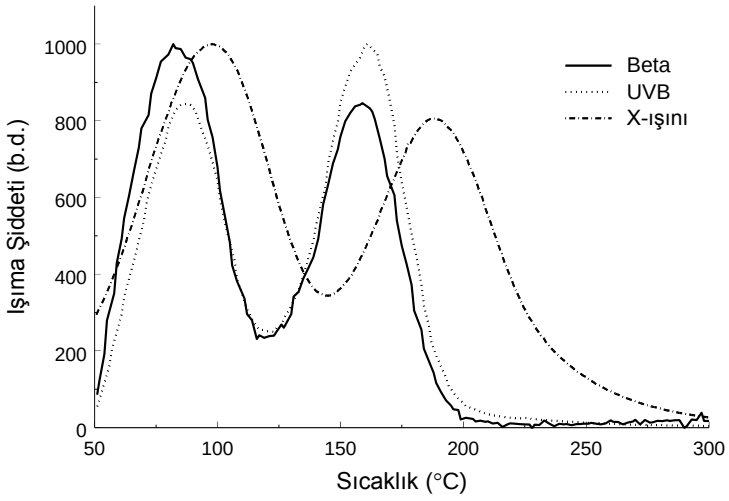
Toz haldeki katkısız YTA2 fosforu β radyasyonuna maruz kaldıktan sonra 60°C'de ve 135°C'de iki tane; UVB ışımasına maruz bırakılmasının ardından 60°C'de ışıma şiddeti oldukça düşük bir pike ve 130°C'de belirgin bir ışıma pikine sahiptir. *X*-ışınına maruz bırakılmasının ardından da yine 70°C'de ve 155°C'de olmak üzere 2 ışıma piki mevcuttur.

Popovici ve arkadaşları tarafından araştırılıp 400°C'de yayınlama piki gözlenen YTA3 fosforunun her üç uyartım kaynağına maruz bırakılmasının ardından TL ışıma eğrileri incelenmiştir (Şekil 4.39) [94].




**Şekil 4.39** Toz haldeki YTA2 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri [1].

Toz haldeki katkılandırılmamış YTA3 fosforunun β radyasyonunun ardından 95°C'de ve 150°C'de iki tane; UVB ışımasının ardından 85°C'de ve 160°C'de iki ışıma pikine; *X*-ışını radyasyonunun ardından 97°C'de ve 188°C'de olmak üzere iki TL ışıma piki gözlenmektedir (Şekil 4.40).

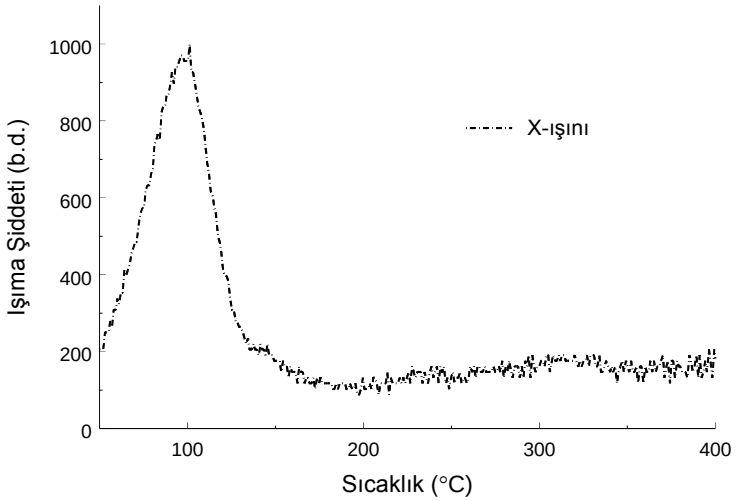



**Şekil 4.40** Toz haldeki YTA3 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri [1].

Toz haldeki katkısız itriyum tantalate fosforunun (YTA1) $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış formu olan toz haldeki YTA4 fosforunun fotolüminesans spektrumu

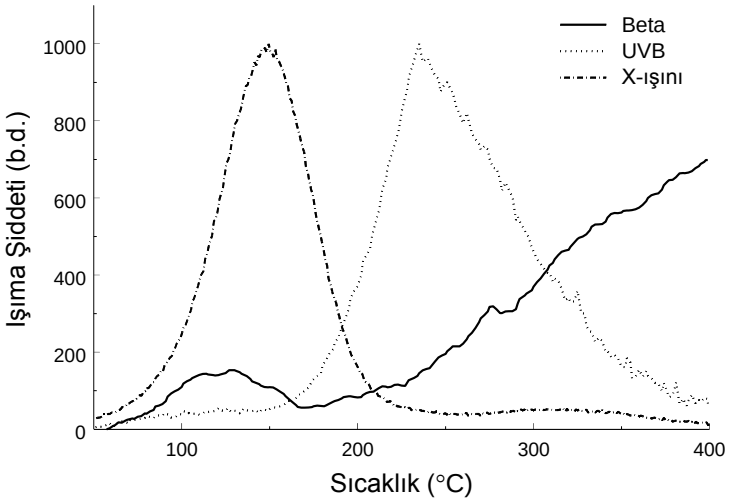
Popovici ve arkadaşları tarafından incelendiğinde yayınlama pikinin 600 nm'ye kaydığı gözlemlenmiştir [94]. YTA1 fosforunun $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış hali olan YTA4 fosforunun TL ışıma eğrisi her üç uyartım kaynağına maruz bırakılmasının ardından incelendiğinde oldukça ilginç bir görüntü ile karşılaşılmıştır.

Toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA4 fosforu sadece *X*-ışınına maruz bırakıldığında 100˚C'de oldukça düşük ışıma şiddetli tek bir pik gözlenmiştir. Bunun dışında ne β radyasyonu ile ne de UVB ışıma ile uyartımının ardından hiç bir TL ışımaya rastlanmamıştır (Şekil 4.41).




**Şekil 4.41** Toz haldeki YTA4 fosforunun *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrisi [1].

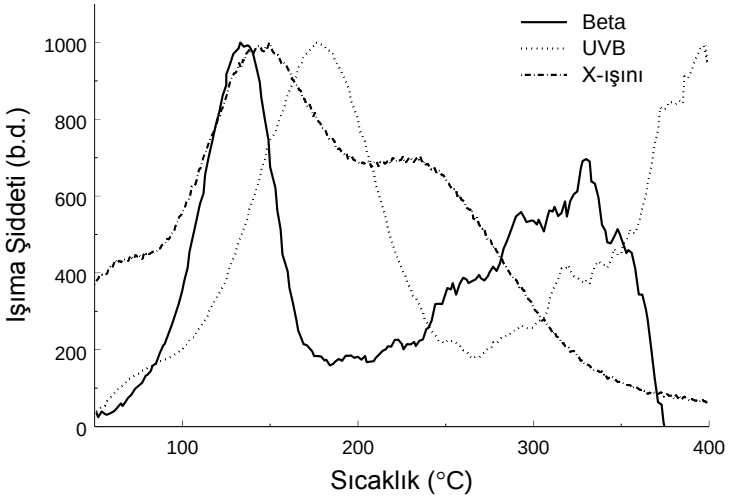
Toz haldeki katkısız itriyum niobate fosforunun (YTA3) $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış formu olan toz haldeki YTA5 fosforunun fotolüminesans yayınlaması Popovici ve grubu tarafından incelendiğinde 400 nm'de ve 600 nm'de 2 tane yayınlama pikine sahip olduğu gözlenmiştir [94]. Şekil 4.42'de YTA3 fosforunun $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış formu olan YTA5 fosforunun TL ışıma eğrisi her üç uyartım kaynağına maruz bırakılmasının ardından incelenmiştir.




**Şekil 4.42** Toz haldeki YTA5 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri [1].

Toz haldeki $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA5 fosforunun nadir toprak iyonu etkisi ışıma eğrisini oldukça etkilemiştir. β radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra ışıma eğrisinde gözlenen düşük sıcaklık piki 125˚C'ye kaymış ve yüksek sıcaklık piki ise 400˚C'ye kadar çıkıldığında gözlememiştir. UVB ışığa maruz bırakıldıktan sonra TL ışıma eğrisinde hiç düşük sıcaklık piki gözlenmezken, yüksek sıcaklık piki ~75˚C sağa kaymıştır. *X*-ışını ile uyartımının ardından ise 150˚C'de tek bir yayınlama piki gözlenmiştir. Bu da saf itriyum niobate fosforunda elde edilenden yine farklıdır.

Toz haldeki katkısız itriyum tantalate fosforunun (YTA1) $Tb^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış yapısı olan toz haldeki YTA6 fosforunun fotolüminesans ölçümlerinde 500 nm ile 600 nm arasında dört tane yayınlama piki gözlendiği Popovici ve grubu tarafından rapor edilmiştir [95]. Toz haldeki YTA6 fosforunun üç tür radyasyon ile uyartılmasının ardından gözlenen tüm TL ışıma eğrileri gerek katkısız YTA1 fosforundan gerek ise $Eu^{3+}$ iyonu ile katkılandırılmış YTA4 fosforununkinden oldukça farklıdır (Şekil 4.43). PL ölçümlerinde gözlenen yapısal farklılığın TL ölçümlerini de etkileyebileceği düşünülmektedir.




**Şekil 4.43** Toz haldeki YTA6 fosforunun β, UVB ışıması ve *X*-ışını radyasyonundan sonraki TL ışıma eğrileri [1].

Şekil 4.43'de toz haldeki YTA6 fosforunun TL ışıma eğrileri gözlenmektedir. β radyasyonu ile uyartımın ardından gözlenen TL ışıma eğrisi kompleks pik yapısına sahiptir. 135˚C'de iyi belirgin bir pik ve 200 ile 400˚C arasında üst üste binmiş piklerden oluşan bir TL ışıma eğrisi gözlenmektedir. UVB ışımanın ardından 175˚C'de bir pik ve 270˚C'nin üzerinde ışıma şiddetinde artış gözlenmektedir. Işıma şiddetindeki bu artış 2. pikin başlangıcı veya siyah cisim ışımasından kaynaklanabilir. *X*-ışını ile uyartımın ardından gözlenen TL ışıma eğrisi de 145˚C ve 240˚C'de maksimumu olan iki bitişik pike sahiptir.

### 4.5.4 Kararlı TL Işıma Eğrilerine Sahip Pelet Formdaki Malzemelerin UVB ve β Radyasyonun Ardından Doz Cevaplarının İncelenmesi

Dozimetrik çalışmalar açısından önemli bir parametre olan doz cevabının detaylı olarak incelenmesi, doz cevap eğrisinin lineerliğe sahip olduğu aralığın belirlenmesi gereklidir. Ancak doz cevap eğrisinin lineer doz aralığında dozimetrik malzeme hassas şekilde doz ölçümü yapabilir.

Malzeme radyasyona maruz kaldıkça yük taşıyıcılar maddenin bant yapısında oluşan tuzaklar tarafından tutulabilmektedir. Sıcaklık ile belli bir enerjiyi kazandığında ise tuzaktan kurtulup tekrar birleşim merkezine düşerken ışıma yapmakta veya iletkenlik bandına çıkmaktadır. Bant yapısında meydana gelen

tuzakların seviyeleri farklı oldukça tuzaklanan yük taşıyıcıların da tuzaktan kurtulmaları için gerekli enerji de farklı olmaktadır. Bu doğrultuda ışınlama eğrisinin altında kalan alanın ışıma süresine göre değişimi incelendiğinde her bir ışıma eğrisi iyi belirlenmiş tuzaklara karşılık geldiği için, hesaplanan integrasyon alanı tuzak yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. Işıma eğrisinin altında kalan integrasyon alanının uygulanan radyasyon süresi ile değişimi lineerlikten saptığında yapıda mevcut olan derin ve sığ tüm tuzakların artık doygunluğa ulaştığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle uygulanan radyasyon seviyesinin üzerindeki radyasyonlar için incelenen malzeme sağlıklı ölçüm yapamayacaktır. Dozimetrik olarak incelenen malzeme maruz kaldığı radyasyon miktarı ile ışıma eğrisinin altında kalan alan arasındaki değişimin lineer olduğu aralıkta ancak sağlıklı ölçüm yapabilir.

Lineerlikten sapma lineer altı veya lineer üstü değişim şeklinde gözlenebilir. Her ikisi de ölçümün sağlıklı yapılmadığı bir bölgeyi ifade etmektedir. Eğrinin türevi incelendiğinde türevi gittikçe artıyorsa değişim lineer üstü, gittikçe azalıyorsa değişim lineer altıdır. Lineer altı şeklinde değişim saturasyona uğramış tuzaklar için gayet beklenilen bir sonuçken lineer üstü değişimler, halen maddelerin bant kapısı kinetik karakterizasyonları her boyutu ile tam olarak anlaşılamamıştır.

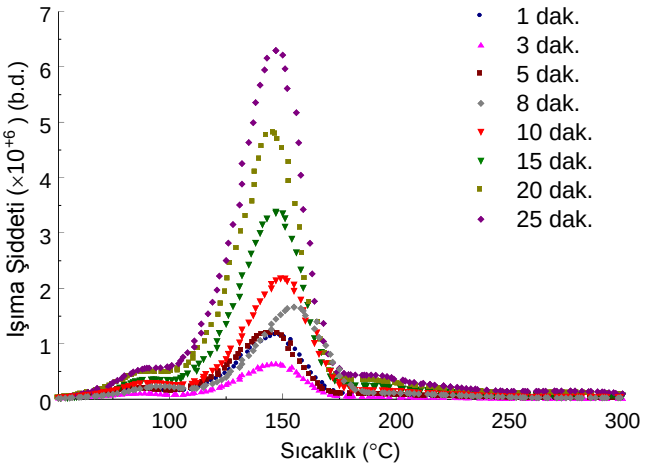
Radyasyon kaynağının incelenen fosfor malzemeler için kros kalibrasyon henüz yapılmadığı için mevcut on pelet malzemenin doz cevap eğrileri maruz kalınan doz cinsinden değil, maruz kalınan radyasyon süresi cinsinden belirtilmiştir.

Işıma eğrisindeki düşük sıcaklık pikleri, sığ tuzaklara karşılık gelmekte ve sığ tuzaklar daha kolay doyuma ulaşmaktadır. Bu nedenle doz cevap eğrisi incelenirken ışıma eğrisindeki düşük sıcaklık pikleri tercih edilmemektedir. 300°C civarında siyah cisim ışıması gerçekleştiği için bu sıcaklıkta veya daha yüksek sıcaklıklardaki pikler de ölçüm için ideal değildir. 120 – 270°C aralığındaki pikler dozimetrik çalışmalar için daha sağlıklı değerler verdiğinden bu piklerin analizi gerçekleştirilmiştir.

#### 4.5.4.1 Grup Pelet YTA1 Fosforunun Doz Cevabı

1.Grup pelet malzemelerden katkısız YTA1 fosforunun kararlı TL ışıma eğrilerinin doz cevapları incelenmiştir.

YTA1 fosforunun maruz bırakıldığı β radyasyonunun uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.44'de görüldüğü gibi YTA1 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma süresi arttıkça TL ışıma şiddeti de düzenli olarak artmıştır. 145°C civarında gözlenen pikin yerinde bariz bir kayma gözlenmemiştir.



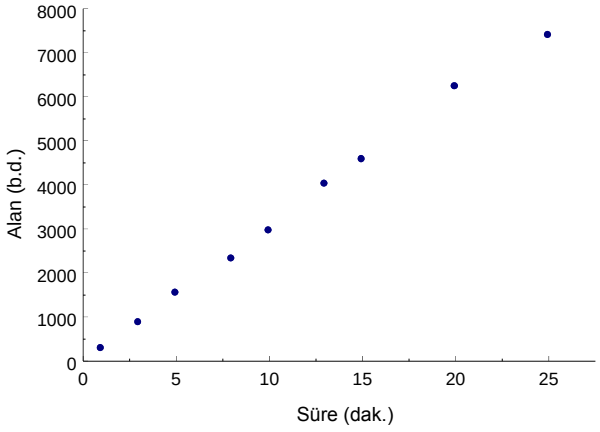

**Şekil 4.44** YTA1 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanları hesaplanmıştır. İntegrasyon alanlarının YTA1 fosforunun maruz kaldığı β radyasyon sürelerine göre değişimi, standart sapmaları ile belirlenmiştir. Burada 20 kere tekrarlanan ölçümlerin standart sapması hesaplanmıştır.

Standart sapma $\sqrt{\frac{\sum\left(x-\bar{x}\right)^2}{(n-1)}}$ formülü ile hesaplanmıştır. Burada $x$ örnek, $\bar{x}$ ortalama (ortalama (sayı1;sayı 2;…)), n ise deneme sayısıdır.

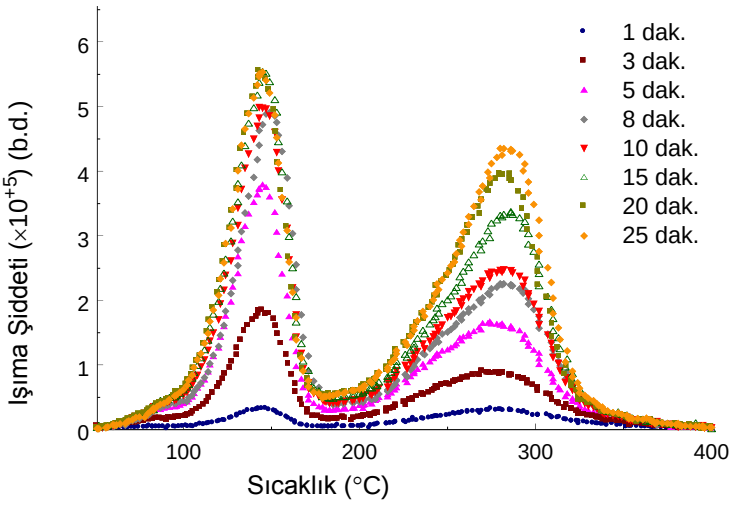
Söz konusu standart sapma Şekil 4.40'da belirtilmiş olan tüm doz cevap eğrisine orantılı şekilde uyarlanmıştır. Görüldüğü gibi tüm ölçümler boyunca maruz kalınan radyasyon süresi arttıkça integrasyon alanı da artmaktadır. Lineer bir değişim söz konusudur. 25. dakikanın sonunda YTA1 fosforunun henüz satüre olmadığı sonucuna varılabilir.

1.Grup pelet katkısız YTA1 fosforunun β radyasyonunun ardından doz cevabı incelendiğinde 5 dakikalık ölçüm için standart sapma 300.1 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.45).



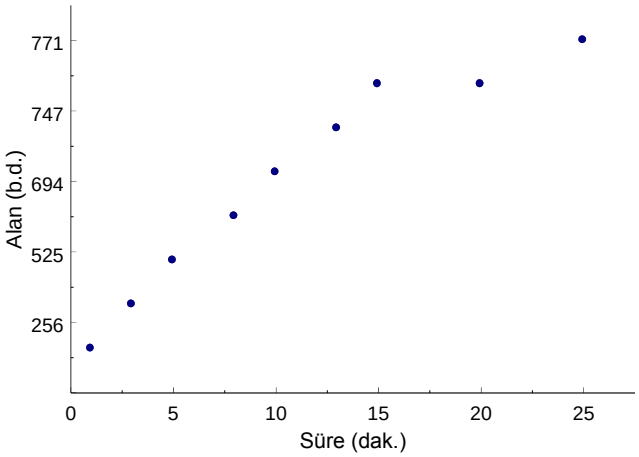

**Şekil 4.45** YTA1 fosforunun β radyasyonunun ardından doz cevabı.

YTA1 fosforunun maruz bırakıldığı UVB ışımasının uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.46'daki gibi YTA1 fosforunun UVB ışımasına maruz kalma süresi arttıkça TL ışıma şiddeti de her iki pik için belli bir süreye kadar belli bir düzenle artmış, daha sonra radyasyona maruz kalma süresi arttıkça ışıma şiddetinin artış hızı düşerek artmaya devam etmiştir.



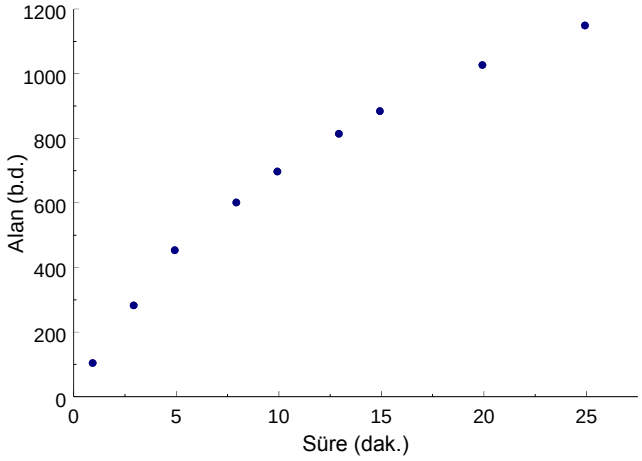

**Şekil 4.46** YTA1 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanları hesaplanmış, 5 dakikalık ölçümler için standart sapma 0.35 olarak tespit edilmiştir. YTA1 fosforunun maruz kaldığı radyasyon sürelerine göre ~145°C'de gözlenen pikin altında kalan integrasyan alanlarının değişimi olan doz cevap eğrisi standart sapmaları ile Şekil 4.47'de belirtilmiştir. 15. dakikadan sonra değişim lineer devam etmemektedir. Saturasyon başlamıştır.




**Şekil 4.47** YTA1 fosforunun TL ışıma eğrisindeki ~145°C pikinin artan UVB ışımasına bağlı doz cevap eğrisi.

Şekil 4.48'de 5 dakikalık ölçümler için standart sapmanın 36 olduğu ~280°C'de gözlenen pikin altında kalan integrasyan alanlarının ışıma süresi ile değişimi gözlenmektedir. 25 dakikalık uyartıma kadar yapılan ölçümler doğrultusunda ~280°C'de gözlenen ikinci pikin henüz saturasyona uğramadığı gözlenmektedir. Bu sonuç beklentiler ile paralel bir sonuçtur. Daha derin tuzaklarda tutulan yüklerin salınımı ile meydana gelen 280°C piki 145°C pikine göre daha geç satüre olmaktadır.



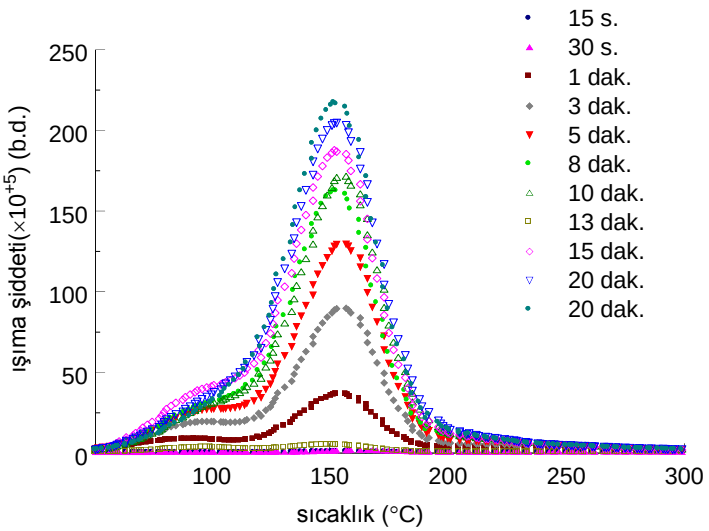

**Şekil 4.48** YTA1 fosforunun ~280°C pikinin artan UVB ışımasına bağlı doz cevap eğrisi.

### 4.5.4.2 1.Grup Pelet YTA3 Fosforunun Doz Cevabı

1.Grup pelet malzemelerden katkısız YTA3 fosforunun kararlı TL ışıma eğrilerinin doz cevapları incelenmiştir.

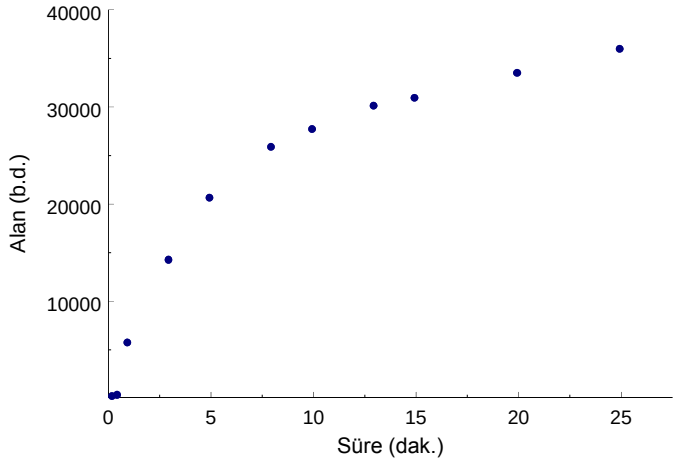
YTA3 fosforunun maruz bırakıldığı UVB ışımasının uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.49'da görüldüğü gibi YTA3 fosforunun UVB ışımasına maruz kalma süresi arttıkça 155°C'de oluşan pikin TL ışıma şiddetinde de artış mevcuttur.

Şekil 4.49'dan görüldüğü gibi 8 dakikalık UVB ışımasına maruz bırakılana kadar olan TL ışıma şiddetlerindeki artış hızı 8 dakikalık uyartımda ve daha uzun sürelere geçildikçe yavaşlamaktadır. Maruz bırakılan radyasyon süresinin arttırılması pik yerlerinde bariz bir kaymaya neden olmamıştır.



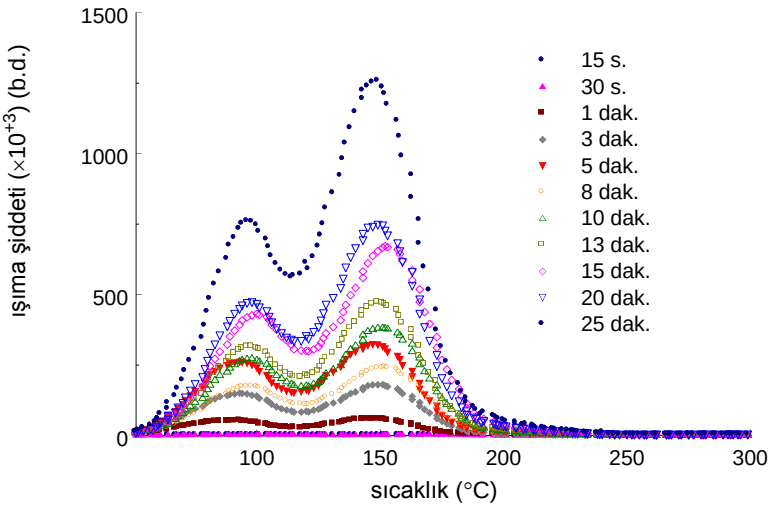

**Şekil 4.49** YTA3 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanları hesaplanıp, YTA3 fosforunun maruz kaldığı UVB ışıma sürelerine göre değişimi 5 dakikalık ölçüm için standart sapmanın 700 olduğu durumda Şekil 4.50'de belirtilmiştir. Görüldüğü gibi maruz kalınan radyasyon süresi ile integrasyon alanları arasında belli bir süre lineer bir ilişki söz konusu iken daha sonra değişim lineer altı olarak devam etmektedir. Bu doz cevap grafiğine göre, lineer altılığın gözlendiği 10. dakikanın sonunda YTA3 fosforunun 8. dakikadan itibaren satüre olmaya başladığı sonucuna varılabilir.




**Şekil 4.50** YTA3 fosforunun UVB ışımasından sonra doz cevap eğrisi.

Düşük sıcaklık piki sığ tuzaklardan oluştuğu için çok daha kolay doyuma ulaşacağından sadece 155°C civarında gözelenen pikin doz cevap değişimi incelenmiştir.

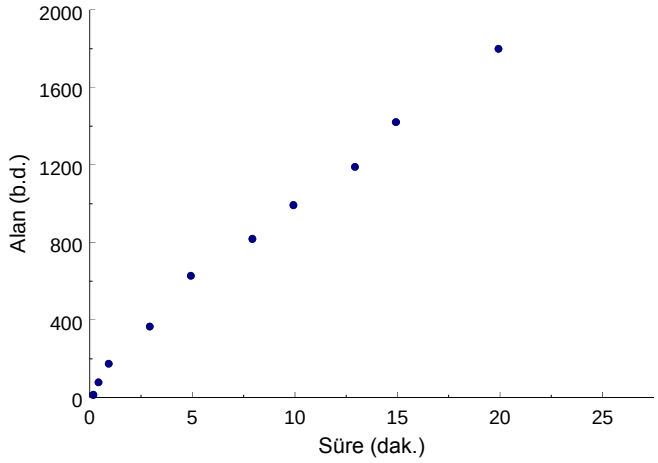



**Şekil 4.51** YTA3 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri.

YTA3 fosforunun maruz bırakıldığı β radyasyonunun uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmişdir. Şekil 4.51'de görüldüğü gibi YTA3 fosforunun β radyasyonuna

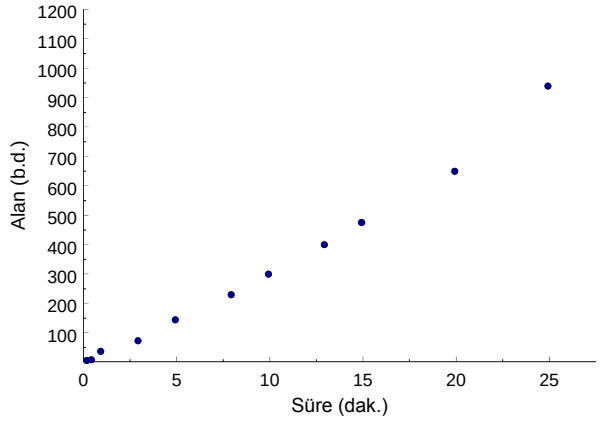
maruz kalma süresi arttıkça TL ışıma şiddeti de artmıştır. ~95°C'de ve 150°C'de gözlenen piklerin yerlerinde bariz bir kayma gözlenmemiştir.

YTA3 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma süresi arttıkça TL ışıma eğrilerinin altında kalan integrasyon alanları hesaplanmış, 5 dakikalık ölçümler için standart sapma 95.71 olarak tespit edilmiş, integrasyon alanlarının radyasyona maruz kalma süresi ile değişimini veren doz cevabı incelenmiştir. Şekil 4.52'de görüldüğü gibi 20. dakikanın sonuna kadar değişim linnerdir.




**Şekil 4.52** YTA3 fosforunun β radyasyonundan sonra doz cevabı.

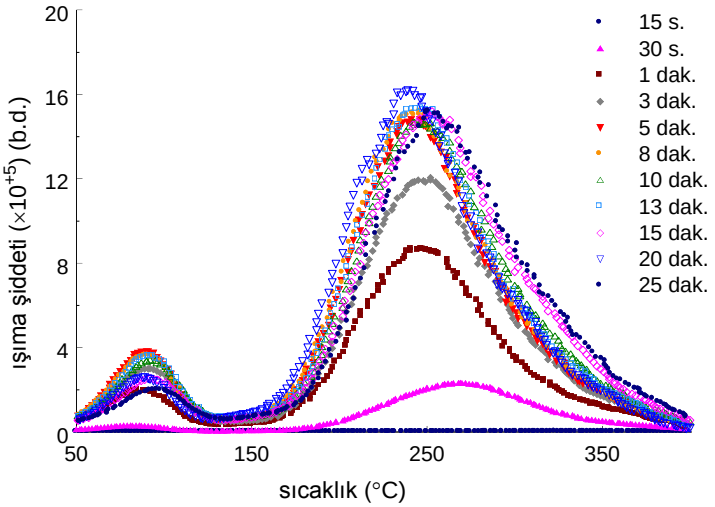
Doz cevap eğrisinde gözlenen lineerlikten sapma TL ışıma eğrisindeki 95°C civarında oluşan düşük sıcaklık pikinin kolay doyuma ulaşmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ardından sadece 150°C civarında oluşan ikinci pikin altında kalan alanın radyasyona maruz kalma süresi ile değişimi incelenmiştir. 5 dakikalık ölçümler doğrultusunda standart sapma 25.96'dır. Şekil 4.53'de görüldüğü gibi değişim 20. dakikanın sonuna kadar değişim lineerdir. Sonuç beklenti ile uyumludur. Daha yüksek sıcaklık piki olan 150°C pikinin doz cevap değişimi tüm piklerin altında kalan toplam alanın doz cevap değişimine göre daha yüksek dozlarda lineerliğini koruduğu tespit edilmiştir.




**Şekil 4.53** YTA3 fosforunun 150°C pikinin β radyasyonundan sonra doz cevabı.

### 4.5.4.3 1.Grup Pelet YTA5 Fosforunun Doz Cevabı

1.Grup pelet malzemelerden $Eu^{3+}$ ile katkılandırılmış YTA5 fosforunun kararlı TL ışıma eğrilerinin doz cevapları incelenmiştir.

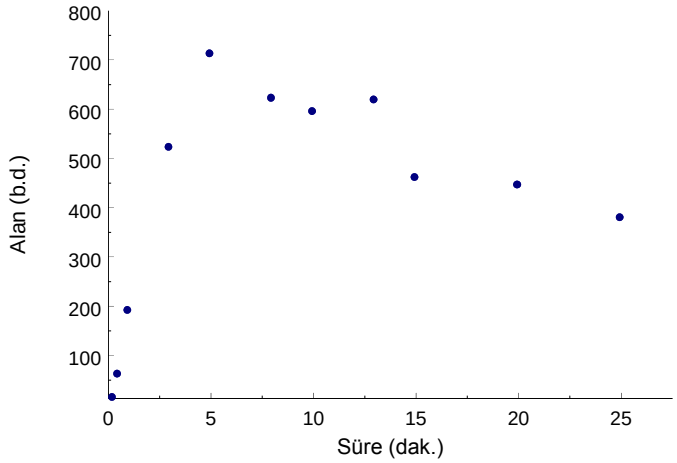



**Şekil 4.54** YTA5 fosforunun artan UVB ışımaları ile değişen TL ışıma eğrileri.

YTA5 fosforunun maruz bırakıldığı UVB ışımasının uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınmıştır. Şekil 4.54'de görüldüğü gibi YTA5 fosforunun UVB ışımasına maruz kalma süresi arttıkça 90°C ve 250°C'de oluşan piklerin TL ışıma şiddetleri de artmaktadır. Şekil 4.54'den

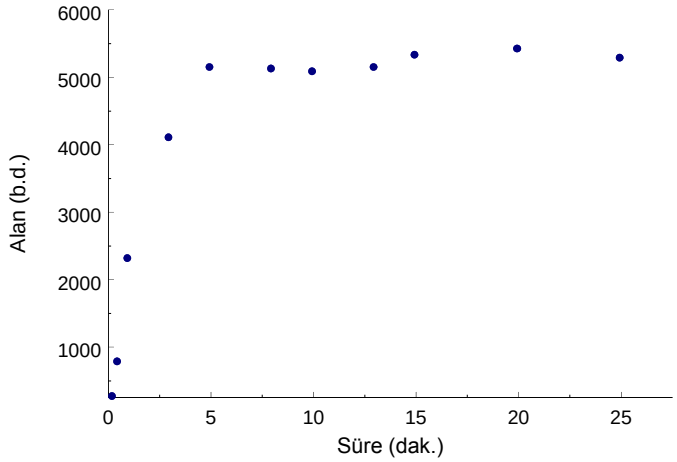
görüldüğü gibi 8 dakikalık UVB ışımasına maruz bırakılana kadar olan TL ışıma şiddetlerindeki artış hızı 8 dakikalık uyartımda ve daha uzun sürelere gidildikçe yavaşlamaktadır.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanlarının YTA5 fosforunun maruz kaldığı UVB ışıma sürelerine göre değişimi 5 dakika için 19.10'luk standart sapma ile incelenmiştir. Şekil 4.55'de 90°C civarında gözlenen düşük sıcaklık pikinin doz cevap değişimi belirtilmiştir. Görüldüğü gibi maruz kalınan radyasyon süresi ile integrasyon alanları arasında belli bir süre lineer bir ilişki söz konusu iken daha sonra değişim lineerlikten sapmaktadır. Doz cevap grafiğinden yola çıkarak 90°C pikinin 5. dakikadan sonra satüre olmaya başladığı sonucuna varılabilir.



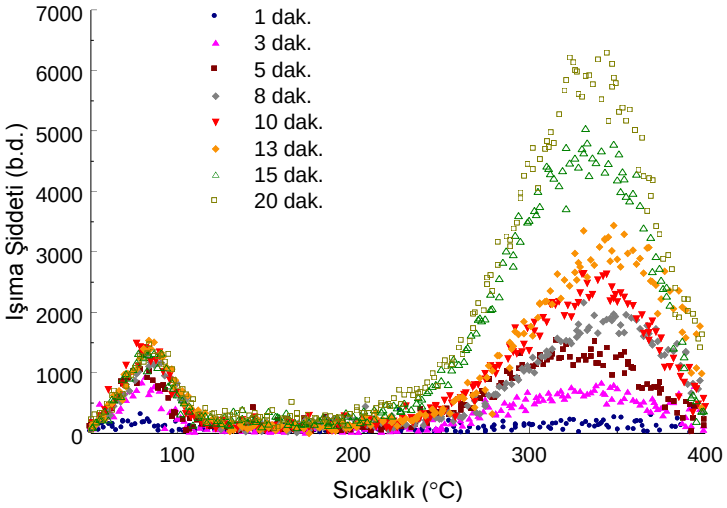

**Şekil 4.55** UVB ışınlamasının ardından YTA5 fosforunun ~90°C düşük sıcaklık pikinin doz cevap eğrisi.

~250°C pikinin doz cevap eğrisi 5 dakika için 230.52 standart sapma ile incelendiğinde 90°C pikinin doz cevap eğrisine göre daha az saturasyona uğradığı, bununla beraber saturasyonun düşük sıcaklık pikinde olduğu gibi 8. dakikadan itibaren başladığı gözlenmektedir. (Şekil 4.56)



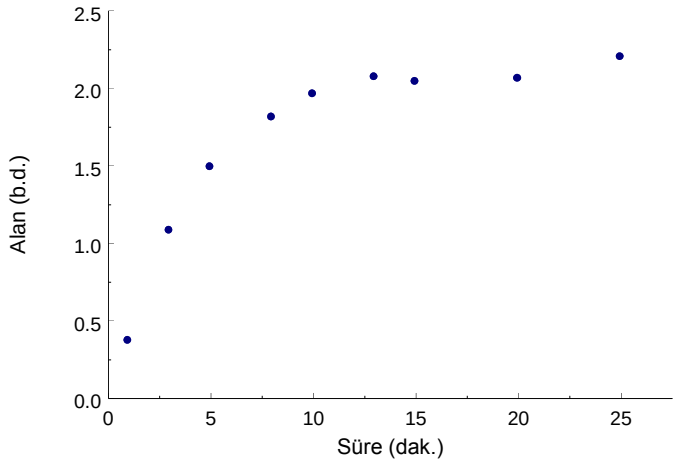

**Şekil 4.56** UVB ışınlamasının ardından YTA5 fosforunun ~250°C pikinin doz cevap eğrisi.

YTA5 fosforunun maruz bırakıldığı β radyasyonunun uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirildiğinde YTA5 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma süresi arttıkça 85°C ve 335°C'deki piklerin TL ışıma şiddetlerinde de artış gözlenmiştir. (Şekil 4.57). Maruz bırakılan radyasyon süresinin arttırılması pik yerlerinde kaymaya neden olmamıştır.



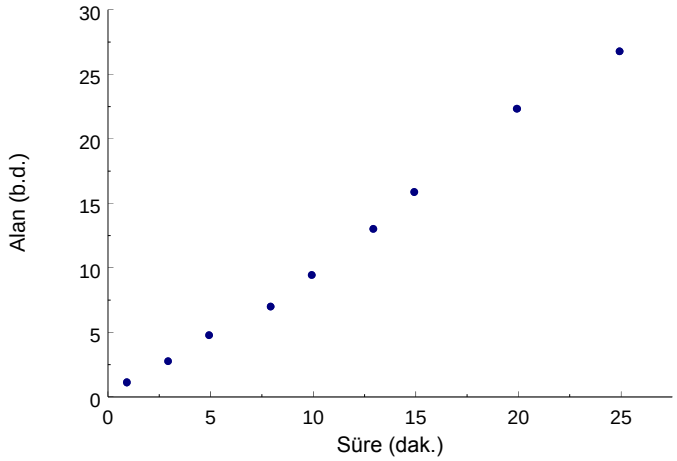

**Şekil 4.57** YTA5 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanlarının YTA5 fosforunun ışıma eğrisindeki 85°C düşük sıcaklık pikinin β radyasyonuna maruz kalma sürelerine göre değişimi 5 dakikalık ölçümlerde 0.05 standart sapma ile Şekil 4.58'de belirtilmiştir. Görüldüğü gibi ~10 dakikalık uyartıma kadar olan dozlara maruz kalınan radyasyon süresi ile integrasyon alanları arasında lineer bir ilişki söz konusudur.




**Şekil 4.58** β radyasyonunun ardından YTA5 fosforunun TL ışıma ~85°C düşük sıcaklık pikinin doz cevabı.

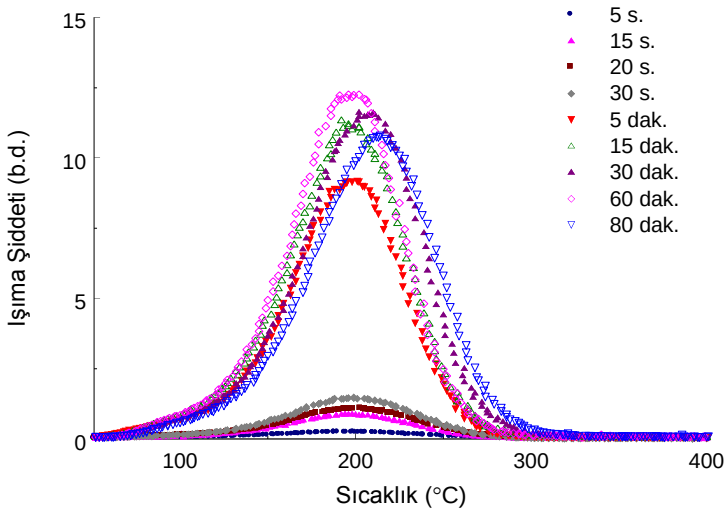
335°C'deki yüksek sıcaklık pikinin altında kalan alanlar hesaplanırken 5 dakikalık ölçümler için 0.59 standart sapma ile Şekil 4.59'da belirtilen doz cevabı incelenmiştir. 25 dakikalık uyartımın sonunda halen doz cevap değişimi lineerlikten sapmamıştır. Saturasyon söz konusu değildir.




**Şekil 4.59** β radyasyonunun ardından YTA5 fosforunun ~335°C pikinin doz cevabı.

### 4.5.4.4 1.Grup Pelet YTA6 Fosforunun Doz Cevabı

1.Grup pelet malzemelerden $Tb^{3+}$ ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun kararlı TL ışıma eğrilerinin doz cevaplar değişimi incelenmiştir.

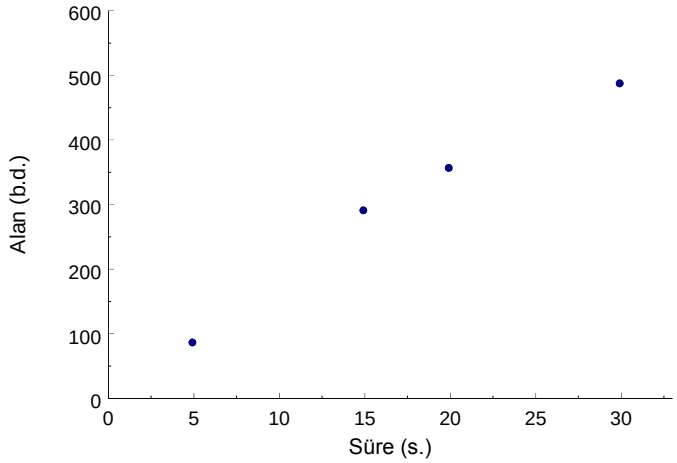



**Şekil 4.60** YTA6 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.

UVB ışımaya maruz bırakılan YTA6 fosforunun oldukça yüksek ışıma şiddetine sahip olması söz konusu fosforun düşük UVB dozlarına olan hassasiyetini de incelemeye yönlendirmiştir. YTA6 fosforunun maruz bırakıldığı UVB ışımasının

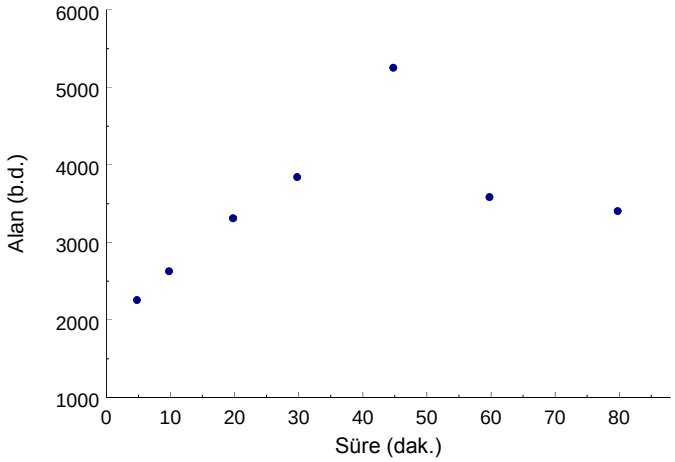
uygulama süresi 5 saniyeden 80 dakikaya kadar düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.60'da görüldüğü gibi YTA6 fosforunun UVB ışımasına maruz kalma süresi arttıkça 200°C'de oluşan pikin TL ışıma şiddeti de artmıştır.

Oldukça geniş bir aralıkda inceleme yapılmıştır. Bu nedenle doz cevap değişiminin lineerliğe sahip olduğu aralığın net olarak belirlenebilmesi için 1 dakikanın altındaki değişim ayrı, dakika boyutundaki değişimler ayrı olarak analiz edilmiştir (Şekil 4.61 ve 4.62). Şekil 4.61'de 5 saniyeden 30 saniyeye kadar malzemenin radyasyona maruz kalmasının ardından 30 saniye için 60 standart sapma ile elde edilen ışıma eğrilerinin altında kalan alanın uygulanan radyasyon süresi ile değişimi incelenmiştir. Değişim lineerdir.

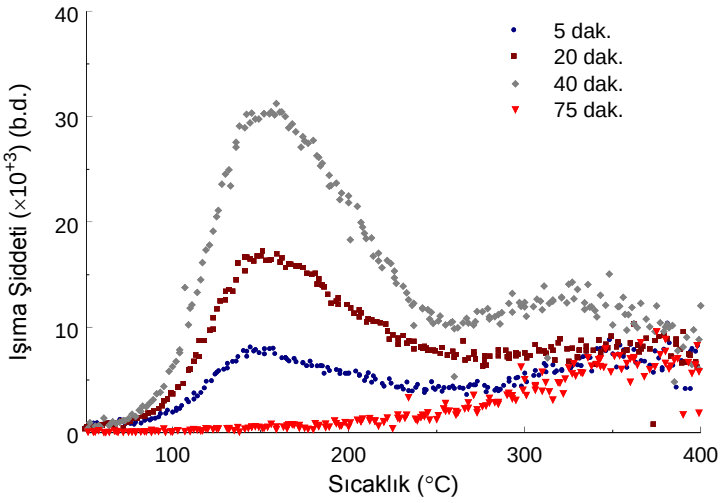



**Şekil 4.61** UVB ışınlamasının ardından YTA6 fosforunun düşük dozlar için doz cevap eğrisi.

5 Dakikalık ölçümler için 80.10 standart sapma ile 5 dakikadan 80 dakikaya kadar olan doz cevap değişimi incelenmiştir. Şekil 4.62'den görüldüğü gibi değişim 40. dakikaya kadar lineerdir. 40 Dakikadan sonra değişim lineer altı olarak devam etmektedir, saturasyon başlamıştır.




**Şekil 4.62** UVB ışınlamasının ardından YTA6 fosforunun dakika boyutundaki dozlar için doz cevap eğrisi.

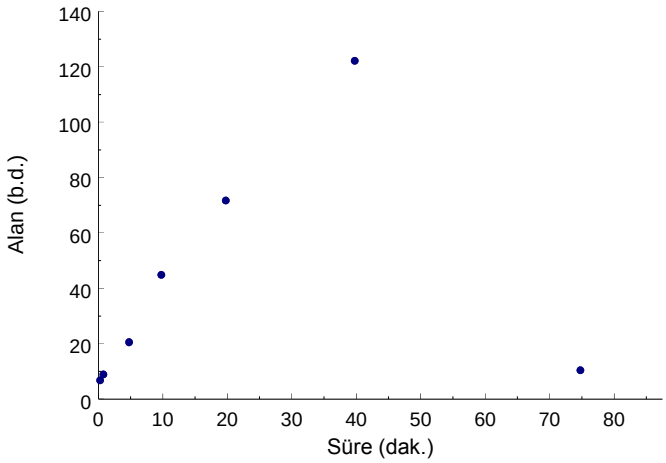



**Şekil 4.63** YTA6 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri.

YTA6 fosforunun maruz bırakıldığı β radyasyonunun uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.63'de görüldüğü gibi YTA6 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma süresi arttıkça 155°C'de oluşan pikin TL ışıma şiddeti de 75 dakikalık

β radyasyonu uygulamasına kadar artmıştır. Maruz bırakılan radyasyon süresinin arttırılması pik yerlerinde az miktarda kaymaya neden olmuştur.

5 Dakikalık ölçümler için 2.80 olarak tespit edilen standart sapma ile her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanlarının YTA6 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma sürelerine göre değişimi Şekil 4.64'de belirtilmiştir. Görüldüğü gibi 40 dakikalık β radyasyonu uygulamasının sonuna kadar integrasyon alanı, β radyasyonu uygulama süresi arttıkça lineer olarak artmıştır.

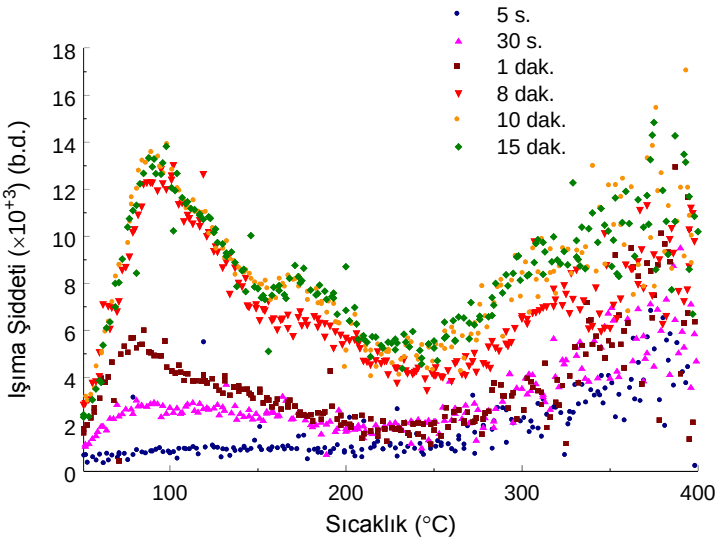



**Şekil 4.64** β radyasyonunun ardından YTA6 fosforunun doz cevabı.

#### 4.5.4.5 2.Grup Pelet YTA7 Fosforunun Doz Cevabı

2.Grup pelet malzemelerden katkısız YTA7 fosforunun kararlı TL ışıma eğrilerinin doz cevapları incelenmiştir.

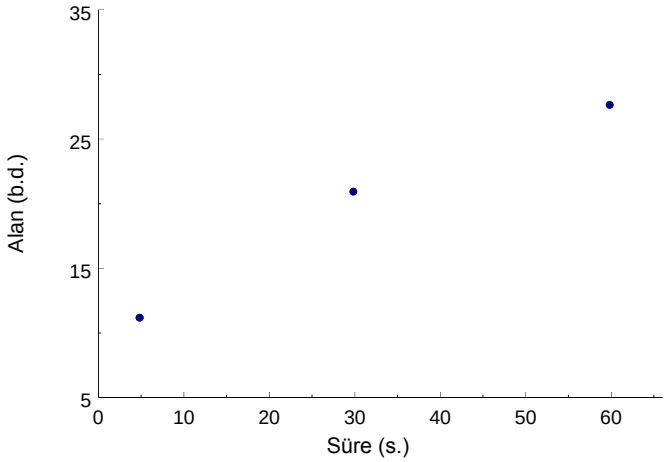
YTA7 fosforunun maruz bırakıldığı UVB ışımasının uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.65'de görüldüğü gibi YTA7 fosforunun UVB ışımasına maruz kalma süresi arttıkça ~90°C'de oluşan düşük sıcaklık pikinin TL ışıma şiddeti önce düşük dozlarda artış daha sonra da azalış göstermiştir.




**Şekil 4.65** YTA7 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.

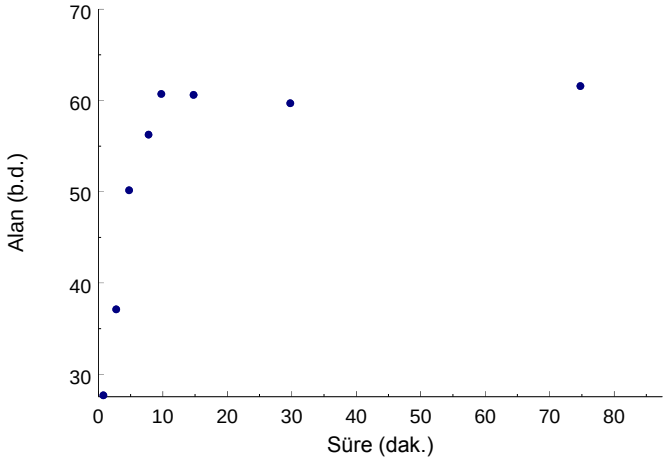
YTA7 fosforunun maruz bırakıldığı UVB ışımasının uygulama süresi saniye düzeyinden başlayarak 30 dakikaya kadar incelenmiştir. Maruz bırakılan radyasyon süresi ile integrasyon alan değişimlerine bakılmak istendiğinde iki kısıma ayırarak incelemenin yapılması, düşük dozlardaki integrasyon alanı değişiminin nasıl olduğunun görülebilmesi açısından daha sağlıklı olacağı düşünülmüştür.

Şekil 4.66'da 5 s'den 300 s'ye kadar UVB ışımasına maruz bırakılan YTA7 fosforunun TL ışıma eğrisinin altında kalan alanın ışıma süresi ile değişimi 60 saniyelik ölçümde 3.21'lik standart sapma ile gözlenmektedir. Görüldüğü gibi düşük doz UVB ışımasına maruz bırakılan YTA7'nin doz cevap değişimi lineer özellik göstermektedir.



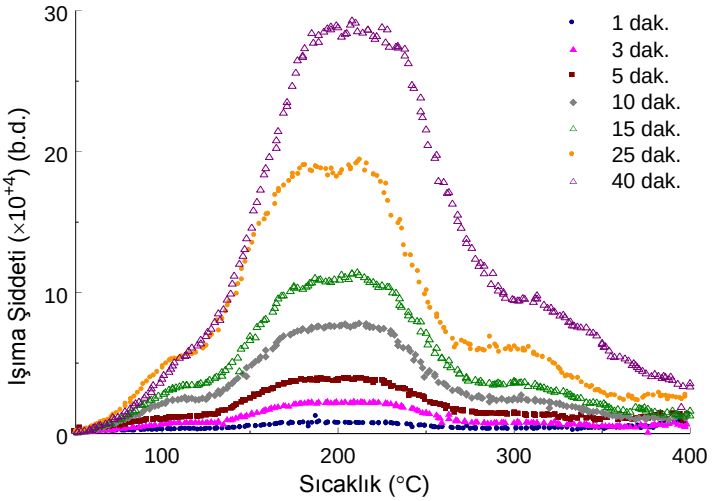

**Şekil 4.66** 5 – 60 s UVB ışımasının ardından YTA7 fosforunun doz cevabı.

Şekil 4.67'de 1 dakikadan 75 dakikaya kadar UVB ışımasına maruz bırakılan YTA7 fosforunun TL ışıma eğrisinin altında kalan alanın ışıma süresi ile değişimi 5 dakikalık ölçüm için 2.4'lük standart sapma ile gözlenmektedir. Görüldüğü gibi 10 dakikalık uyartım sonunda değişim lineerlikten sapmıştır. Saturasyon gerçekleşmiştir.



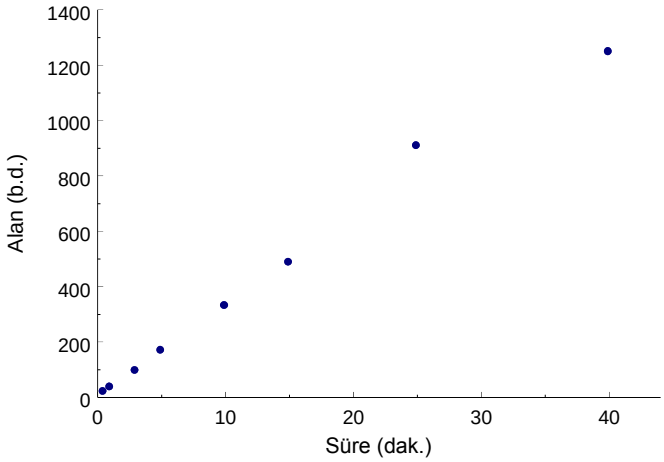

**Şekil 4.67** 1 – 75 dakika UVB ışımasının ardından YTA7 fosforunun doz cevabı.

YTA7 fosforunun maruz bırakıldığı β radyasyonunun uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artışta TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.68'de görüldüğü gibi YTA7 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma süresi arttıkça TL ışıma şiddeti de düzenli olarak artmıştır. Maksimum ışıma şiddeti ~180°C'den ve 240°C'ye kadar uzanan üst üste binmiş piklerden oluştuğu düşünülen pikin yerlerinde bariz bir kayma gözlenmemiştir.




**Şekil 4.68** YTA7 fosforunun artan β radyasyonunun ardından TL ışıma eğrileri.

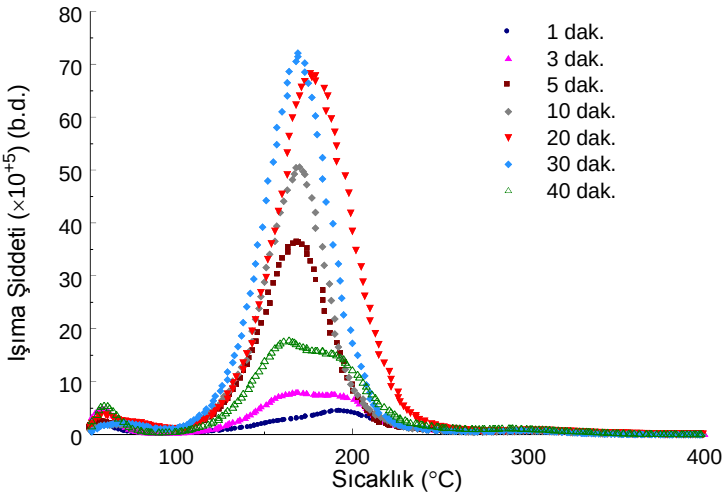
YTA7 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma süresi arttıkça TL ışıma şiddetindeki artışı daha net incelemek için TL ışıma eğrilerinin altında kalan alanları hesaplayıp malzemenin radyasyona maruz kaldığı süre ile değişimini veren doz cevabı 5 dakikalık ölçüm için 20.60'lık standart sapma ile Şekil 4.69'da verilmiştir. Görüldüğü gibi değişim lineerdir. Saturasyon 40 dakikanın sonunda henüz gerçekleşmemiştir.




**Şekil 4.69** YTA7 fosforunun β ışınlamasının ardından doz cevabı.

### 4.5.4.6 2.Grup Pelet YTA8 Fosforunun Doz Cevabı

2.Grup pelet malzemelerden katkısız YTA8 fosforunun kararlı TL ışıma eğrilerinin doz cevapları incelenmiştir.

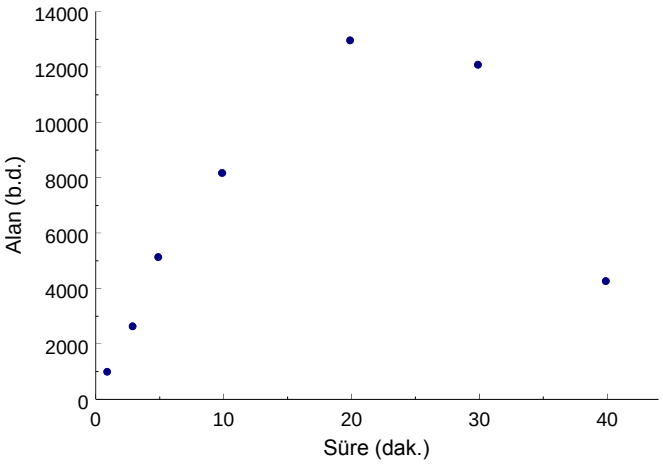



**Şekil 4.70** YTA8 fosforunun artan UVB ışıması ile değişen TL ışıma eğrileri.

YTA8 fosforunun maruz bırakıldığı UVB ışımasının uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada

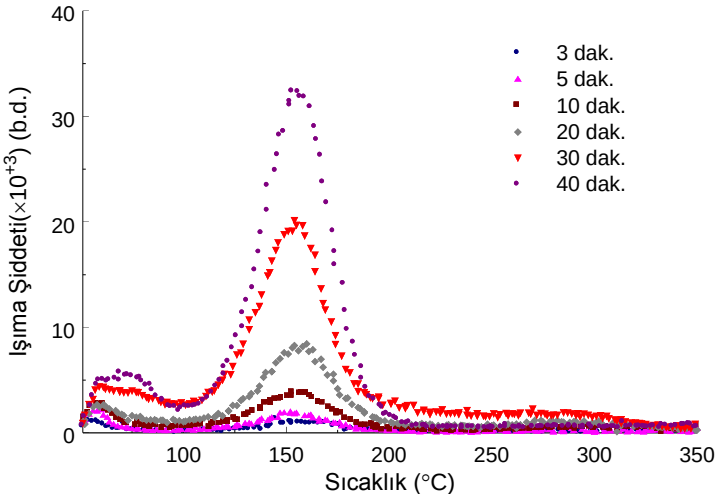
değerlendirilmiştir. Şekil 4.70'de görüldüğü gibi YTA8 fosforunun UVB ışımasına maruz kalma süresi arttıkça ışıma eğrisinde 180°C'de gözlenen pikin ışıma şiddetinin 40 dakikalık UVB ışımasına maruz kalana kadar arttığı gözlenmiştir.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanları hesaplanıp, YTA8 fosforunun ~ 180°C'de gözlenen ışıma pikinin integrasyon alanlarının UVB ışıma süresi ile değişimleri 5 dakikalık ölçümde 200 standart sapma ile Şekil 4.71'de belirtilmiştir. Lineer değişen doz cevap eğrisi 20 dakikadan sonra azalışa geçmiştir. Saturasyon oluşmuştur.



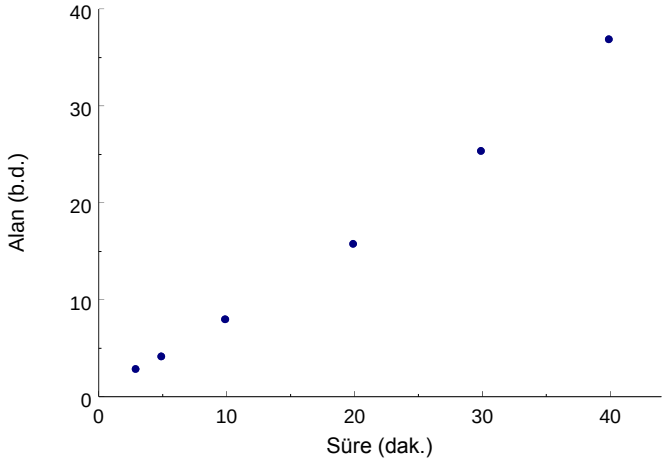

**Şekil 4.71** YTA8 fosforunun 180°C pikinin artan UVB ışımasına bağlı doz cevabı.

YTA8 fosforunun maruz bırakıldığı β radyasyonunun uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.72'de görüldüğü gibi YTA8 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma süresi arttıkça TL ışıma şiddeti de düzenli olarak artmaktadır. 60°C'de ve 155°C'de gözlenen piklerin yerlerinde kayma gözlenmemiştir.




**Şekil 4.72** YTA8 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki alanlarının YTA8 fosforuna uygulanan β radyasyon sürelerine göre değişimi Şekil 4.73'de belirtilmiştir. Burada 5 dakikalık ölçümler için standart sapma 0.80 olarak saptanmıştır. Tüm ışıma eğrisinin altında kalan integrasyon alanına bağlı olarak doz cevabı incelendiğinde 40 dakikalık uyartımın ardından lineer değişimin devam ettiği, henüz satüre olmadığı gözlenmektedir.

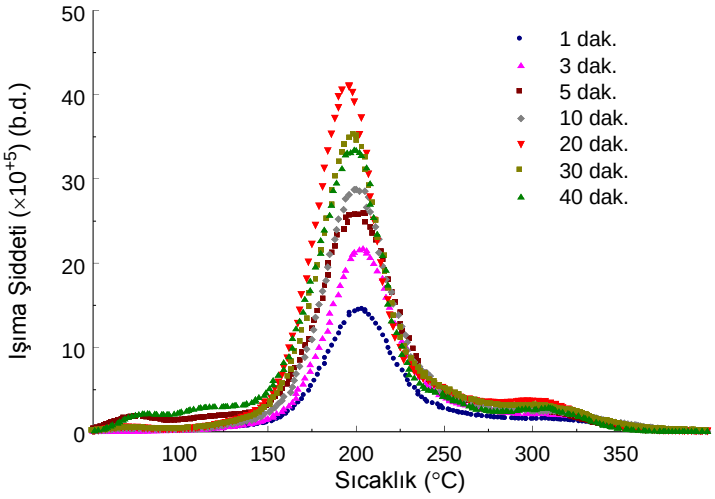



**Şekil 4.73** YTA8 fosforunun TL ışıma eğrisinin artan β radyasyonuna bağlı doz cevapları.

#### 4.5.4.7 2.Grup Pelet YTA10 Fosforunun Doz Cevabı

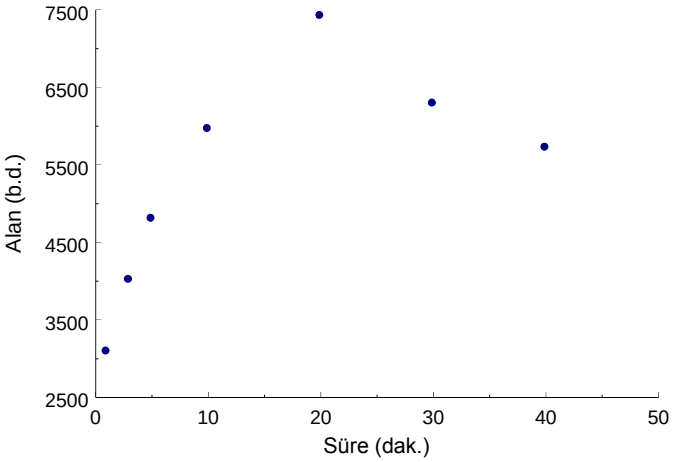
2.Grup pelet malzemelerden $Eu^{3+}$ ile katkılandırılmış YTA10 fosforunun kararlı TL ışıma eğrilerinin doz cevapları incelenmiştir.

YTA10 fosforunun maruz bırakıldığı UVB ışımasının uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımdaki TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.74'te görüldüğü gibi YTA10 fosforunun UVB ışımasına maruz kalma süresi arttıkça 220°C civarında oluşan pikin TL ışıma şiddetleri de artmıştır.




**Şekil 4.74** YTA10 fosforunun artan UVB ışımaları ile değişen TL ışıma eğrileri.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanları tek tek hesaplanmıştır. 5 dakikalık ölçümler için standart sapma 150'dir. İntegrasyon alanlarının YTA10 fosforunun maruz kaldığı UVB ışıma sürelerine göre değişimi Şekil 4.75'de belirtilmiştir. Görüldüğü gibi maruz kalınan radyasyon süresi ile integrasyon alanları arasında 20 dakikalık UVB ışımasına kadar lineer değişim söz konusudur. 20. dakikadan sonra saturasyon gerçekleşmiştir, değişim ters orantılı olarak devam etmektedir.




**Şekil 4.75** UVB ışınlamasının ardından YTA10 fosforunun doz cevabı.

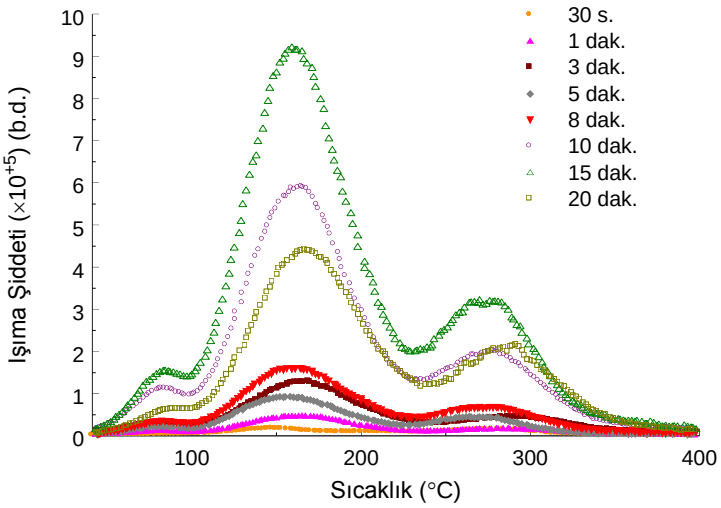
YTA10 fosforunun maruz bırakıldığı β radyasyonunun uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her adımda TL ışıma eğrileri alınmıştır. Yanı sıra düzgün ışıma eğrileri elde edilememiştir. Bu nedenle ışıma süresine bağlı doz cevap eğrileri değerlendirilmeye alınmamıştır.

#### 4.5.4.8 2.Pelet YTA11 Fosforunun Doz Cevabı

2.Grup pelet malzemelerden $Tb^{3+}$ ile katkılandırılmış YTA11 fosforunun kararlı TL ışıma eğrilerinin doz cevapları incelenmiştir.

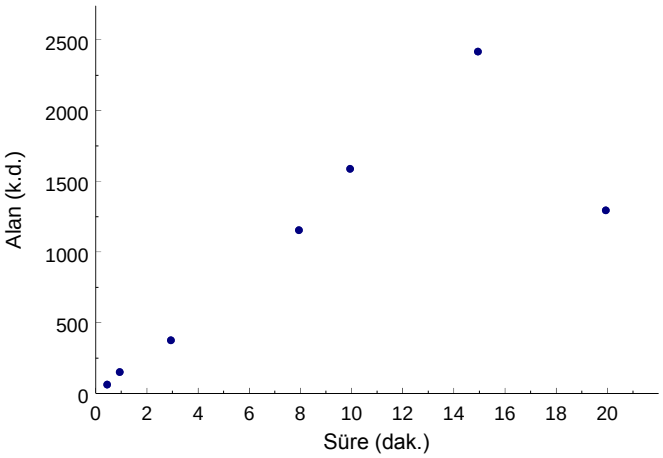
YTA11 fosforunun UVB ışımasının ardından ışıma eğrilerinde net bir pike rastlanamamıştır. Düzgün ışıma eğrileri elde edilememiştir. ~150°C'de ve 275°C'de oluşan pikler kararlı değillerdir. Doz cevap eğrileri değerlendirmeye alınmamıştır.

YTA11 fosforunun maruz bırakıldığı β radyasyonunun uygulama süresi düzenli olarak arttırılıp, her artımda TL ışıma eğrileri alınıp, bir arada değerlendirilmiştir. Şekil 4.76'da görüldüğü gibi YTA11 fosforunun β radyasyonuna maruz kalma süresi arttıkça 85°C, 160°C ve 275°C civarında oluşan piklerin TL ışıma şiddetleri de artmıştır.



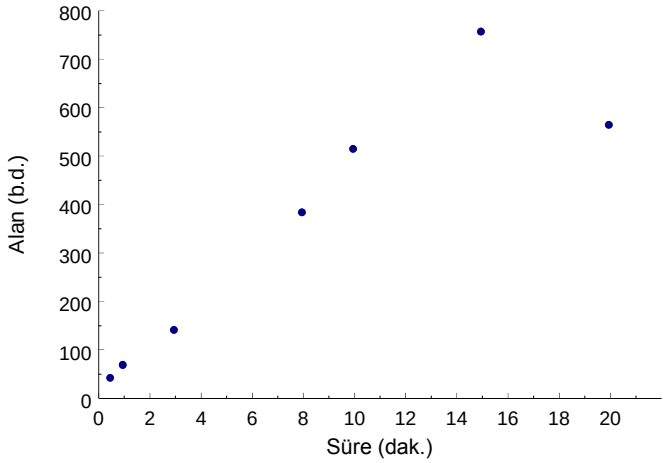

**Şekil 4.76** YTA11 fosforunun artan β radyasyonu ile değişen TL ışıma eğrileri.

Her bir TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanları tek tek hesaplanmıştır. İntegrasyon alanlarının YTA11 fosforunun maruz kaldığı β radyasyonunun sürelerine göre değişimi Şekil 4.77'de belirtilmiştir. 8 dakikalık ölçümler için standart sapma 28.16'dır. Görüldüğü gibi maruz kalınan radyasyon süresi ile integrasyon alanları arasındaki lineerlik 15 dakikalık β radyasyonunun ardından yok olmaktadır. 15. dakikadan sonra değişim azalarak devam etmektedir. 10 dakikalık β radyasyonunun ardından saturasyon gerçekleşmiştir.




**Şekil 4.77** β Radyasyonun ardından YTA11 fosforunun ana pikinin doz cevabı.

Şekil 4.78'de TL ışıma eğrisindeki 275°C civarında oluşan pikin doz cevap eğrileri incelenmiştir. Standart sapma 8 dakikalık ölçümler için 23.03'dür. Doz cevap eğrilerinin yine 15 dakikalık uyartıma kadar lineer değişim gösterdiği, daha yüksek dozlarda saturasyonun meydana geldiği görülmektedir.




**Şekil 4.78** β Radyasyonun ardından YTA11 fosforunun ~275°C pikinin doz cevabı.

**Çizelge 4.3** UVB TLD olabilecek malzemelerin lineer doz cevap aralıkları

| | |
|---|---|
| YTA1 145°C piki | 15 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |
| YTA1 280°C piki | 25 dakikalık doz değerlerinde henüz lineer |
| YTA3 155°C piki | 8 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |
| YTA5 90°C piki | 5 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |
| YTA5 250°C piki | 8 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |
| YTA6 200°C piki | 1 dakikanın altındaki sürelerden 40 dakikalık doz değerine kadar lineer |
| YTA7 90°C piki | 1 dakikanın altındaki sürelerden 10 dakikalık doz değerine kadar lineer |
| YTA8 180°C piki | 10 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |
| YTA10 200°C piki | 20 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |

**Çizelge 4.4** β TLD olabilecek malzemelerin lineer doz cevap aralıkları

| | |
|---|---|
| YTA1 145°C piki | 25 dakikalık doz değerlerinde henüz lineer |
| YTA3 150°C piki | 20 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |
| YTA5 85°C piki<br>YTA5 335°C piki | 10 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer<br>25 dakikalık doz değerlerinde henüz lineer |
| YTA6 155°C piki | 40 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |
| YTA7 180 – 240°C piki | 40 dakikalık doz değerlerinde henüz lineer |
| YTA8 155°C piki | 8 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |
| YTA11 tüm ışıma eğrisi<br>YTA11 275°C piki | 15 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer<br>15 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineer |

TL ölçüm tekniği ile mevcut fosforların TLD olarak geliştirilmeleri için önemli olan özelliklerinden söz konusu radyasyona olan duyarlılığı, kararlılığı, ışıma eğrisinde gözlenen piklerin belirginliği ve doz cevap eğrilerinin lineerliği incelenmiştir. İncelemeler sonucunda diğer piklere göre düşük sıcaklık piklerinin kolay sönümlendiği, 300°C civarındaki piklerin ise siyah cisim ışımasından etkilenebileceği için sağlıklı ölçüm yapılamıyacağı düşünülmüş, bu aralıktaki piklerin TLD araştırmaları için daha uygun olacağına karar verilerek incelemelere devam edilmiştir.

Böylece β radyasyonu ölçümünde kullanılacak, TLD araştırmaları için uygun olabilecek, fosforlar ve pikleri: 1. grup pelet fosforlardan YTA1 fosforunun 145°C piki, YTA3 fosforunun 150°C piki, YTA6 fosforunun 155°C piki, 2. grup pelet fosforlardan YTA7 fosforunun 180 – 240°C aralığında maksimuma sahip piki, YTA11 fosforunun 160°C piki. UVB ışıması ölçümünde kullanılmak üzere TLD araştırmaları için uygun olabileceği ön görülen fosforlar ve pikleri: 1. grup pelet fosforlardan YTA1 fosforunun 145°C piki, YTA6 fosforunun 200°C piki, 2. grup pelet fosforlardan YTA8 fosforunun 180°C piki, YTA10 fosforunun 200°C pikidir. Belirlenen bu fosfor malzemelerin ayrıca tanecik boyutu, morfolojisi, kristal yapısı, PL ölçümleri de incelenmiştir.

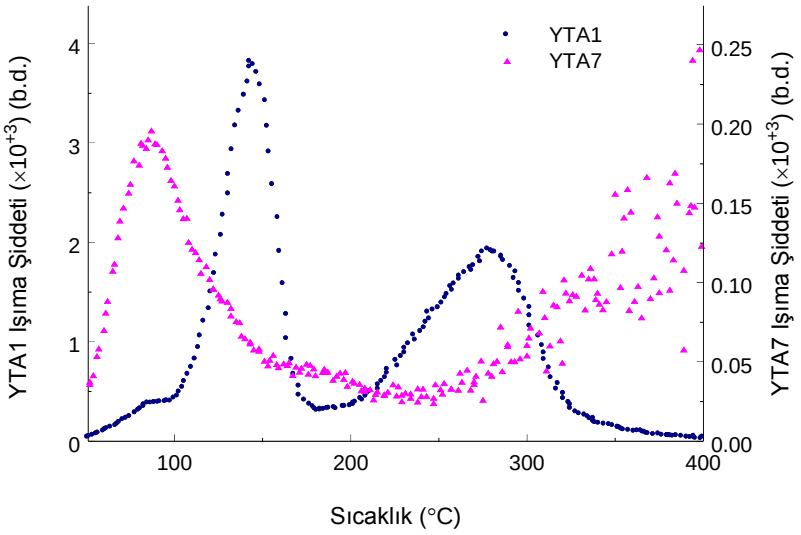
### 4.5.5 İki Pelet Yapının UVB ve β Radyasyonuna Duyarlılıkları Yönünden ve Hazırlanış Yöntemleri Yönünden Kıyaslanması

Kimyasal formülleri aynı olup iki farklı hazırlama yöntemi ile üretilmiş olan pelet malzemeler gerek UVB ve β radyasyonuna duyarlılıkları yönünden gerekse hazırlanış presedürleri yönünden incelenmiştir.

1. Grup pelet malzemelerden YTA1 fosforu ve 2. grup pelet malzemelerden YTA7 fosforunun yapısı aynı olsa da hazırlanış koşulları farklıdır. 1. Grup pelet fosforlardan olan YTA1 kodlu $YTaO_4$ fosforu toz halde iken içine PVA yapıştırıcı madde eklenmesinin ardından preslenip daha sonra tekrardan 1200°C'de 4 saat sinterlenerek yapıştırıcı madde yok edilerek hazırlanmıştır. 2. Grup pelet fosforlardan olan YTA7 kodlu $YTaO_4$ fosforu fosfor hale getirilmeden ham maddeler karıştırılıp, sinterlenmeden preslenip daha sonra 1200°C'de 4 saat sinterlenerek hazırlanmıştır.

Dolayısı ile hazırlanış aşamasındaki bu farklılığın TL ışıma eğrilerini de etkilemesi beklenmektedir.

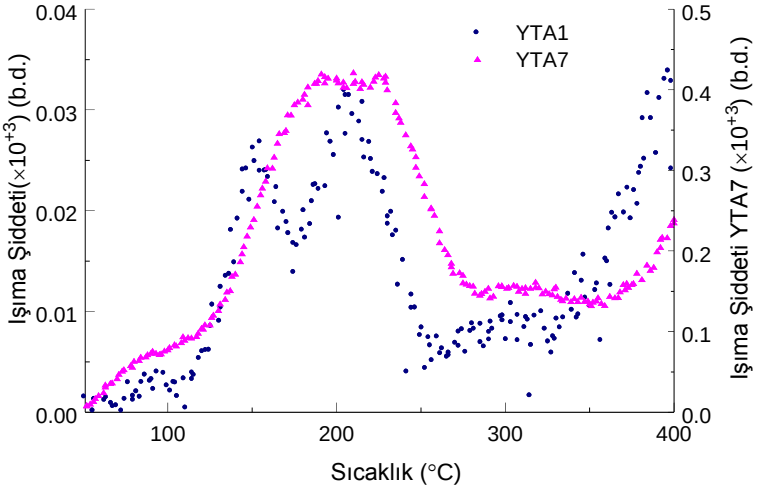
Şekil 4.79 ve Şekil 4.80 incelendiğinde, UVB ve β radyasyonu ile uyartımın ardından elde edilen ışıma eğrilerinin birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Gerek UVB gerekse β radyasyonu ile uyartımın ardından YTA1 fosforunun TL ışıma eğrisinin ışıma şiddeti YTA7 fosforunun TL ışıma eğrisinin ışıma şiddetinden oldukça fazladır.



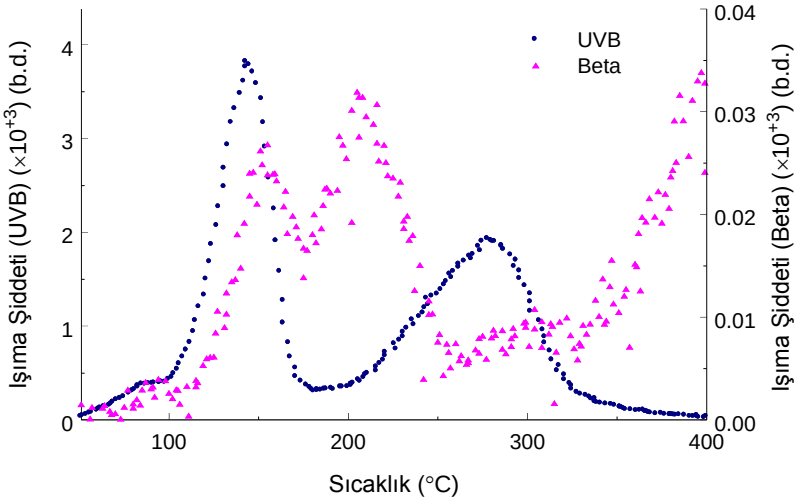

**Şekil 4.79** Pelet YTA1 ve YTA7 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

UVB ışımasının ardından YTA7 fosforunun ışıma eğrisinde gözlenen pikin düşük sıcaklık piki olması ve ışıma şiddetinin YTA1 fosforunun pikine göre çok daha düşük olmasından dolayı (1/16) YTA7 fosforuna göre YTA1 fosforu UVB ışıması için TLD araştırmalarında daha öne çıkmaktadır.

β radyasyonunun ardından YTA7 fosforunun ışıma eğrisinde gözlenen pik üst üste binmiş piklerden oluşmuş ve maksimum ışıma şiddetinin gözlendiği sıcaklık geniş bir aralığa yayılmıştır (Şekil 4.80). YTA1 fosfornun ışıma eğrisinde gözlenen, YTA7'nin pikine göre daha düşük ışıma şiddetine sahip olan iki pik maksimum sıcaklıkları daha belirgin olmasından ötürü TLD araştırmaları için YTA7 fosforuna göre daha tercih edilmektedir.




**Şekil 4.80** Pelet YTA1 ve YTA7 fosforlarının β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

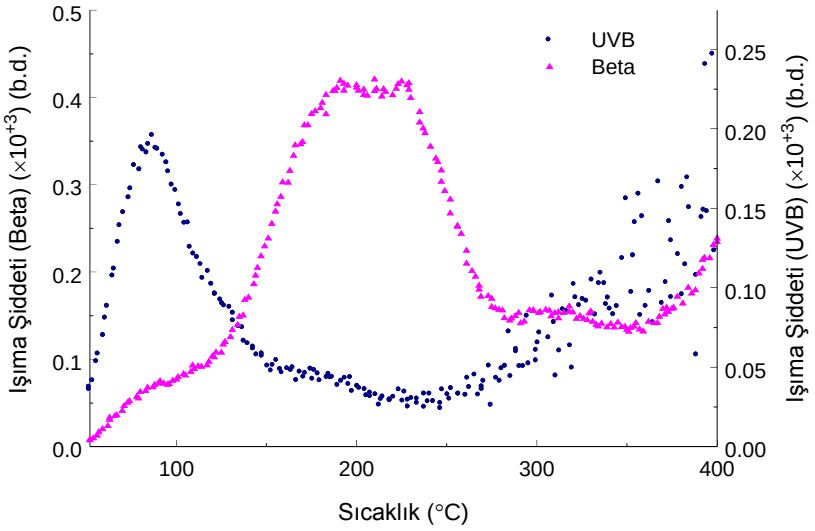



**Şekil 4.81** Pelet YTA1 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

YTA7 fosforu ile kıyaslandığında her iki radyasyon ölçümünde TLD olarak araştırılmak üzere daha öne çıkan YTA1 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyarıldığında ışıma eğrileri de kendi içinde incelenmiştir. İki uyartım kaynağına olan hassasiyetler incelendiğinde Şekil 4.81'den görüldüğü gibi UVB ışıması ile uyartımın ardından ışıma şiddetinin β radyasyonu ile uyartımın ardından ışıma

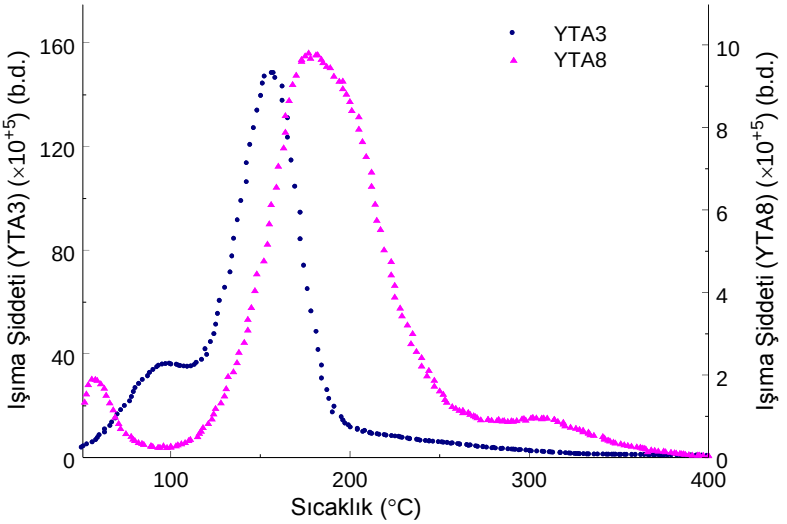
şiddetine göre ~100 kat daha büyük olduğu gözlenmektedir. Soz konusu iki fosforun doz cevapları incelendiğinde aralarında belirleyici bir fark söz konusu değildir. Işıma şiddetine bağlı olarak β radyasyonuna göre UVB ışımaya daha duyarlı olan YTA1 fosforunun her iki radyasyon için doz cevapları incelendiğinde β radyasyonun ardından lineerliğin daha yüksek dozlarda devam ettiği gözlenmiştir.

YTA7 fosforunun UVB ve β radyasyonuna duyarlılığı incelendiğinde Şekil 4.82'den görüldüğü gibi UVB ışıması ile uyartımın ardından TL ışıma şiddeti β radyasyonu ile uyartımın ardından TL ışıma şiddetine göre yaklaşık iki kat daha büyüktür. Doz cevap aralıkları yönünden kıyaslandığında ise β radyasyonunun ardından değişim daha uzun dozlarda lineerliğini sürdürmektedir.



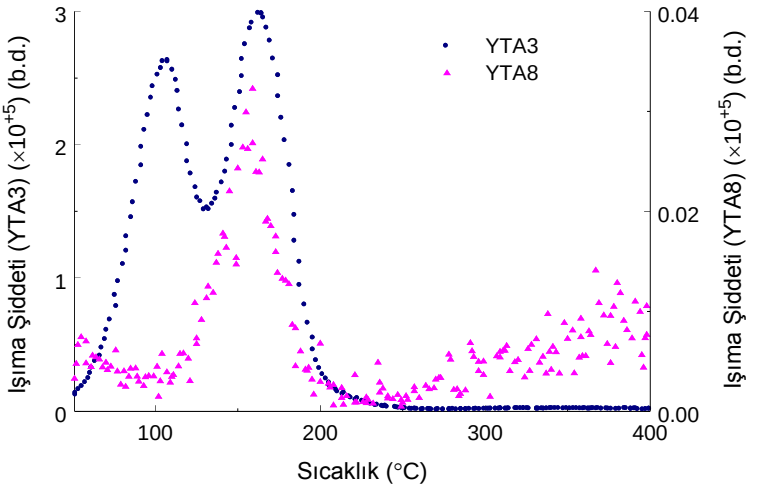

**Şekil 4.82** Pelet YTA7 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

Şekil 4.83 ve Şekil 4.84 incelendiğinde, 1.grup pelet malzemelerden olan katkısız YTA3 fosforu ve 2.grup pelet malzemelerden olan YTA8 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımın ardından elde edilen ışıma eğrilerinin de birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Gerek UVB gerekse β radyasyonu ile uyartımın ardından YTA3'ün TL ışıma eğrisinin ışıma şiddeti YTA8'in TL ışıma eğrisinin ışıma şiddetinden oldukça fazladır. Her iki ana pik de karalıdır.




**Şekil 4.83** Pelet YTA3 ve YTA8 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

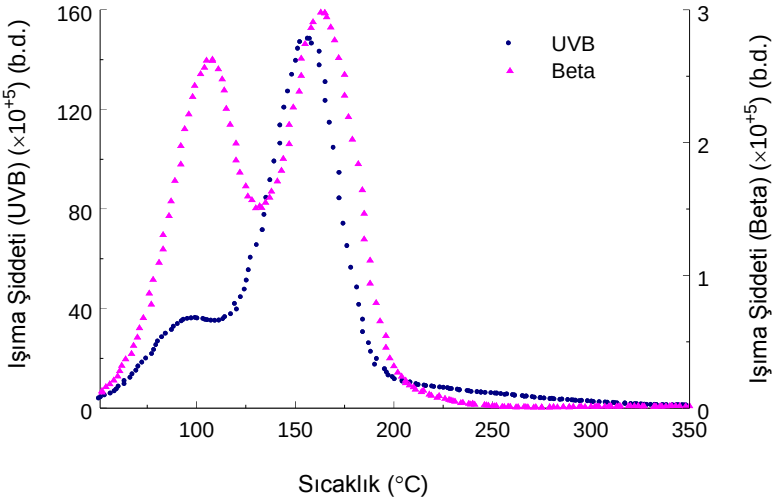
β radyasyonunun ardından her iki fosforun ışıma eğrisindeki pik şiddetleri arasındaki fark daha belirgin şekilde hissedilmektedir. Şekil 4.84'den görüldüğü gibi YTA3'ün ışıma piki çok daha belirgindir.




**Şekil 4.84** Pelet YTA3 ve YTA8 fosforlarının β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

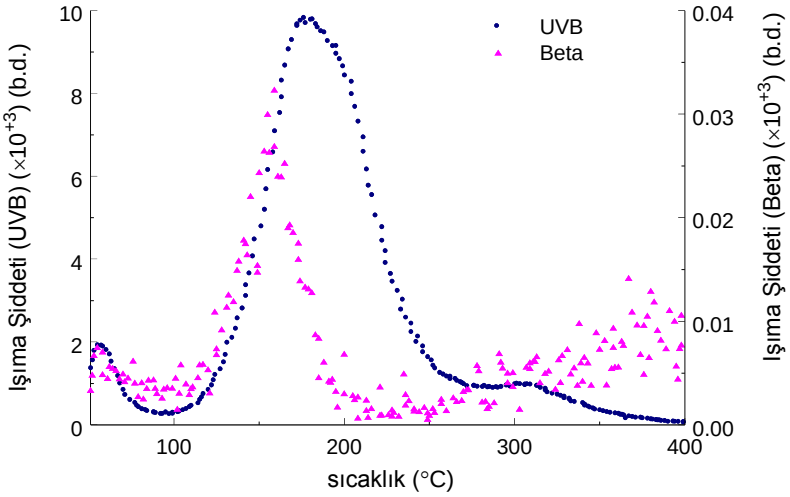
Gerek UVB gerek ise β radyasyonu ile uyartıma çok daha hassas olan 1. grup pelet malzemelerden olan YTA3 fosforunun her iki radyasyona karşı hassasiyeti

de incelenmiştir. Şekil 4.85'den görüldüğü gibi UVB ışıması ile uyartımın ardından TL ışıma şiddetinin β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma şiddetine göre ~50 kat daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra doz cevapları incelendiğinde UVB ışımanın ardından YTA3 fosforu ancak 8 dakikalık doz değerine kadar lineer iken 25 dakikalık β radyasyonunun ardından lineerliğini sürdürmektedir.




**Şekil 4.85** YTA3 pelet fosforunun β radyasyonu ve UVB ışıması ile uyartımının ardından ışıma eğrileri.

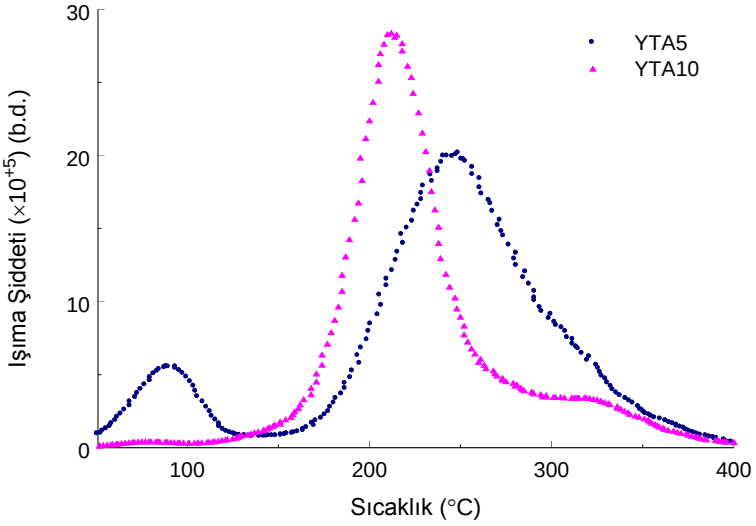
YTA 3 fosforuna göre her iki radyasyona da daha az hassas olan 2. grup pelet malzemelerden YTA8 fosforunun UVB ve β radyasyonuna olan hassasiyeti de incelenmiştir. Şekil 4.86'dan da görüldüğü gibi UVB ışıması ile uyartımın ardından TL ışıma şiddeti β radyasyonu ile uyartımın ardından TL ışıma şiddetine göre ~250 kat daha büyüktür. Işıma eğrisi incelendiğinde TLD incelemeleri yönünden sıcaklığı ideal olan pikin doz cevap arlığı da oldukça küçüktür.



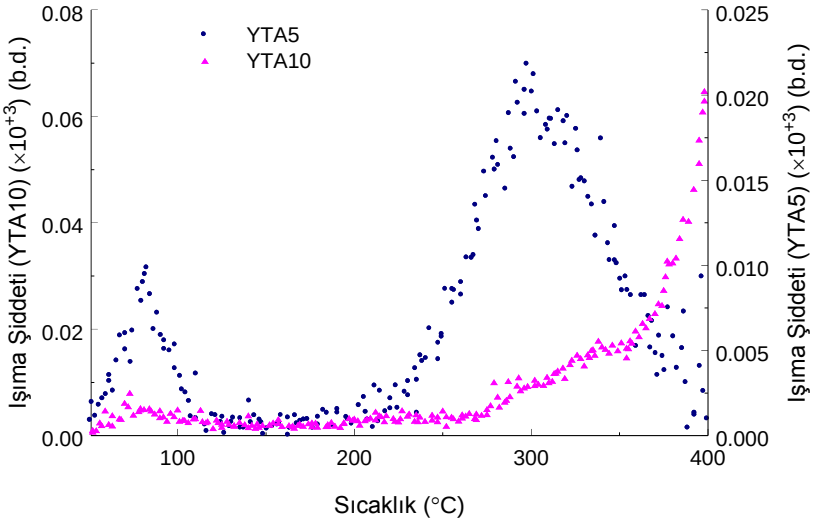

**Şekil 4.86** Pelet YTA8 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

1. grup pelet malzemelerden olan $Eu^{3+}$ katkılı YTA4 fosforu ve 2. grup pelet malzemelerden olan $Eu^{3+}$ katkılı YTA9 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımın ardından elde edilen TL ışıma eğrileri incelendiğinde her iki fosforun ışıma eğrilerinde belirgin piklere rastlanamadığından kendi içinde kıyaslanması inceleme dışı bırakılmıştır.

Şekil 4.87 ve Şekil 4.88 incelendiğinde, 1. grup pelet malzemelerden olan $Eu^{3+}$ katkılı YTA5 ve 2. grup pelet malzemelerden olan $Eu^{3+}$ katkılı YTA10 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımın ardından elde edilen ışıma eğrilerinin de birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. UVB ışıma ile uyartımın ardından 2. grup pelet malzemelerden olan YTA10 fosforunun ışıma şiddeti 1. grup pelet malzemelerden olan YTA5 fosforunun ışıma şiddetinden ~1,5 kat daha büyüktür. Söz konusu durum doz cevap aralığı için de geçerlidir. UVB ışımanın ardından YTA5'e göre YTA10'un doz cevabı ~2 kat daha yüksek dozlara kadar lineerliğini korumaktadır.




**Şekil 4.87** Pelet YTA5 ve YTA10 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

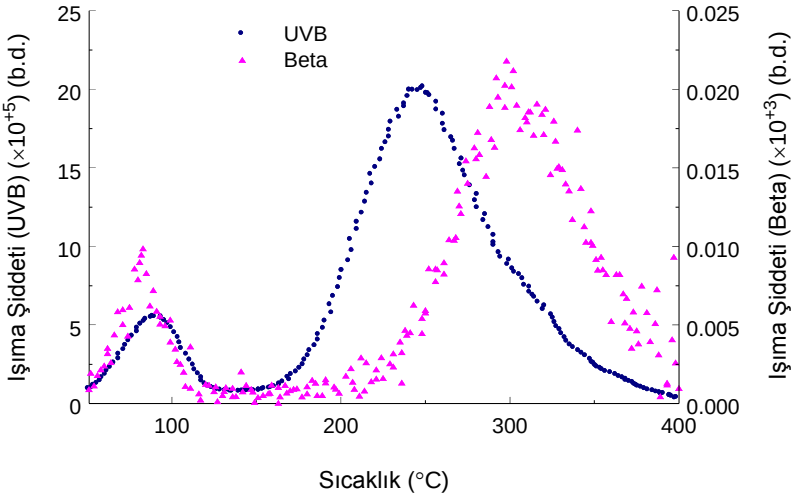



**Şekil 4.88** Pelet YTA5 ve YTA10 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından ışıma eğrileri.

β radyasyonu ile uyartımın ardından ise, 1. grup pelet malzemelerden olan YTA5, 2. grup pelet malzemelerden olan YTA10'un TL ışıma şiddetine göre 4 kat daha büyük ışıma şiddetine sahip olduğu Şekil 4.88'den görülmektedir. Bununla beraber kararlılığı incelenen YTA10 fosforunun düzgün ışıma eğrilerine sahip olmadığı tespit edilmişti. Dolayısıyla YTA10 doz cevap arlığı incelemelerinde

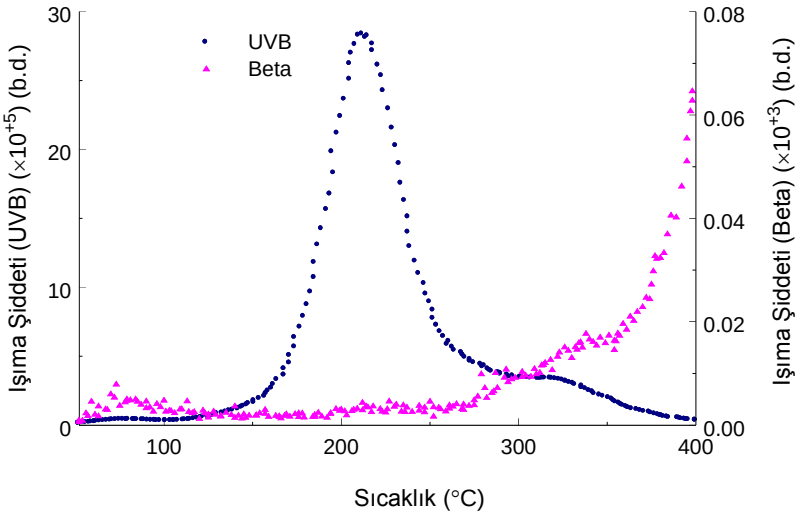
araştırma dışıdır. YTA5 fosforunun ışıma eğrisindeki 335°C pikinin doz cevap aralığı oldukça geniştir. 40 dakikalık radyasyona tabi tutulduğunda halen lineerliğini korumaktadır. Bunun yanı sıra pik sıcaklığı oldukça yüksektir ve siyah cisim ışımasından etkilenmektedir. Bu nedenle TLD çalışmaları için tercih edilmemektedir.

YTA5 fosforunun her iki uyartım kaynağına olan hassasiyetlerine bakıldığında Şekil 4.89'dan görüldüğü gibi UVB ışıması ile uyartımın ardından TL ışıma şiddeti β radyasyonu ile uyartımın ardından ışıma şiddetine göre ~900 kat daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.



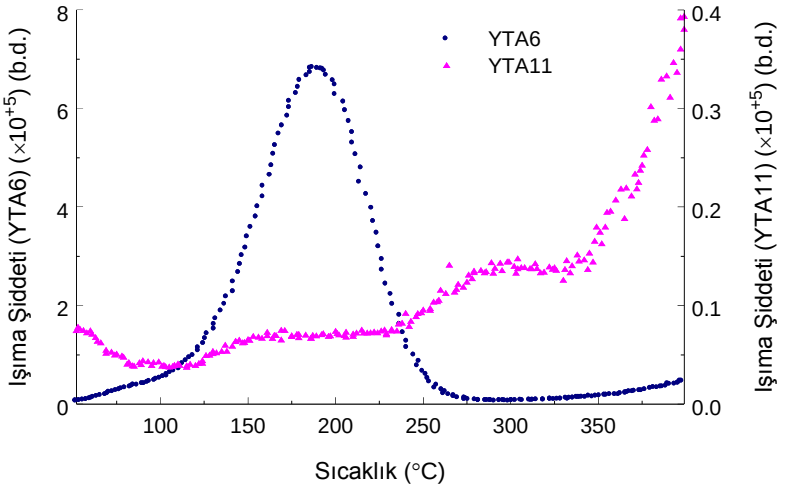

**Şekil 4.89** Pelet YTA5 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından ışıma eğrileri.

YTA10 fosforunun gerek UVB gerek ise β radyasyonu ile uyarıldığında her iki uyartım kaynağına olan hassasiyetleri incelendiğinde yine Şekil 4.90'dan da görüldüğü gibi UVB ışıma ile uyartımın ardından TL ışıma şiddeti β radyasyonu ile uyartımın ardından TL ışıma şiddetine göre ~3000 kat daha fazladır. β radyasyonunun ardından ışıma eğrisinde kararlılık söz konusu değildir.



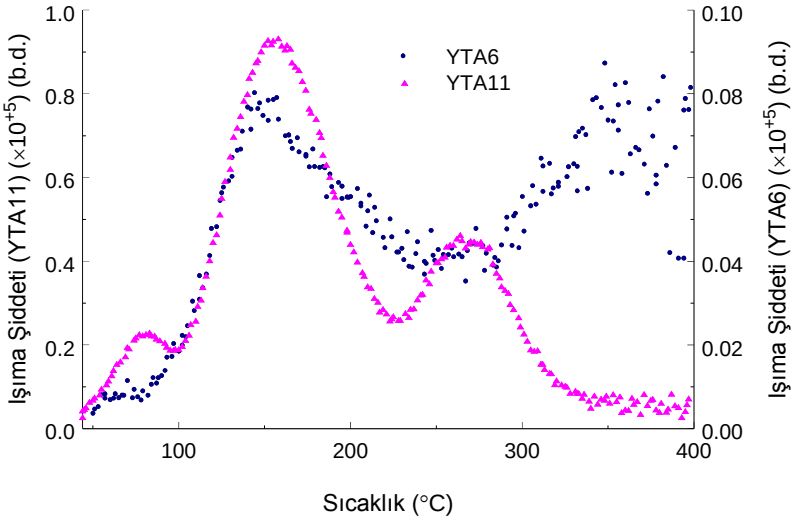

**Şekil 4.90** Pelet YTA10 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından ışıma eğrileri

Şekil 4.91 ve Şekil 4.92'de, 1. grup pelet malzemelerden olan $Tb^{3+}$ ile katkılandırılmış YTA6 ve 2. grup pelet malzemelerden olan $Tb^{3+}$ ile katkılandırılmış YTA11 fosforlarının ışıma eğrileri bir arada incelenmiştir. Her iki fosfor için UVB ışıması ile uyartımın ardından ışıma eğrilerine bakıldığında 1. grup pelet malzemelerden olan YTA6 fosforunun TL ışıma şiddetinin 2. grup plet malzemelerden olan YTA11 fosforunun TL ışıma şiddetine göre ~700 kat daha büyük olduğu gözlenmektedir. YTA11 fosforunun ışıma eğrisi incelendiğinde eğrinin kararlı olmadığı gözlemlenmiştir. Kararlı olan YTA6 fosforunun ışıma eğrisindeki 200°C piki TLD çalışmaları için sıcaklık açısından da idealdir. Yüksek ışıma şiddetine sahip olan pik 1 dakikanın altındaki dozlara da duyarlıdır. 200°C pikinin doz cevap aralığı da oldukça geniştir (Şekil 4.91).



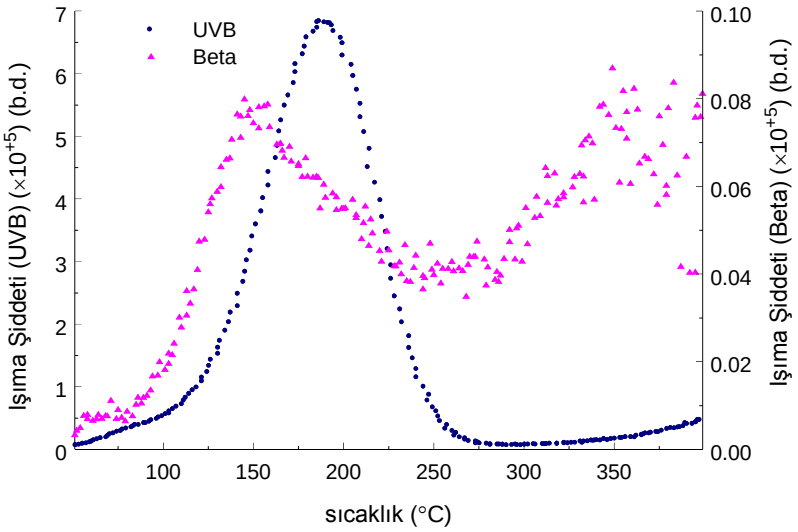

**Şekil 4.91** Pelet YTA6, YTA11 fosforlarının UVB ışıması ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

β radyasyonu ile uyartımın ardından elde edilen ışıma eğrileri incelendiğinde ise 2. grup pelet malzemelerden olan YTA11 fosforunun ışıma şiddetinin, 1. grup pelet malzemelerden olan YTA6 fosforunun ışıma şiddetinden ~70 kat daha büyük olduğu gözlenmektedir. Lineer doz cevap aralıkları incelendiğinde ise YTA6 fosforunun daha yüksek dozlarda lineerliğini devam ettirdiği gözlenmiştir (Şekil 4.92).

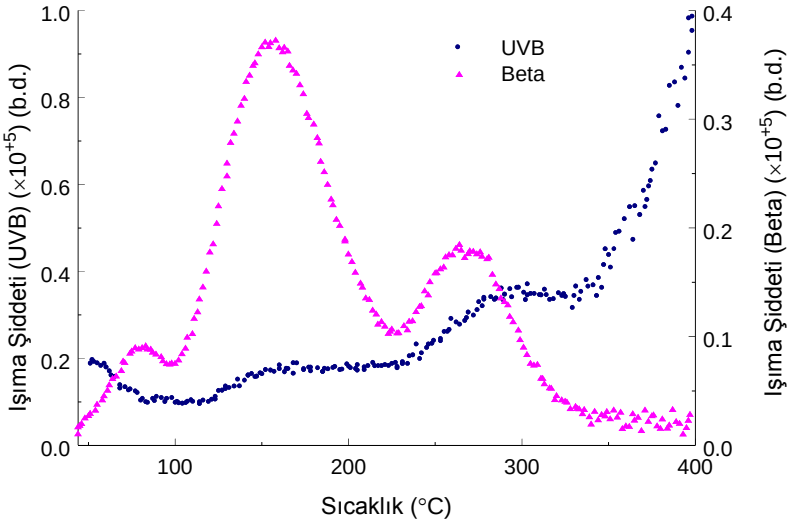



**Şekil 4.92** Pelet YTA6, YTA11 fosforlarının β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.

YTA6 fosforunun her iki uyartım kaynağına olan hassasiyetini incelendiğinde Şekil 4.93'den de görüldüğü gibi UVB ışıması ile uyartımın ardından ışıma şiddeti, β radyasyonu ile uyartımın ardından ışıma şiddetine göre ~90 kat daha büyüktür.




**Şekil 4.93** Pelet YTA6 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından TL ışıma eğrileri.




**Şekil 4.94** Pelet YTA11 fosforunun UVB ve β radyasyonu ile uyartımının ardından ışıma eğrileri.

YTA11 fosforunun her iki uyartım kaynağına olan hassasiyetini incelendiğinde Şekil 4.94'den de görüldüğü β radyasyonu ile uyartımın ardından ışıma şiddeti, UVB ışıması ile uyartımın ardından ışıma şiddetine göre ~50 kat daha büyüktür. Ayrıca UVB ışımanın ardından YTA11 fosforunun ışıma eğrisi kararlı değildir.

Çizelge 4.5'den de görüldüğü gibi 1. yöntem ile hazırlanmış olan fosforlar gerek UVB ışımaya gerek ise β radyasyonuna çok daha duyarlıdır. Bununla beraber özellikle 2. yöntem ile hazırlanmış olan YTA11 kodlu $YTaO_4$:Tb fosforu, β radyasyonuna 1. yöntem ile hazırlanan YTA6 kodlu $YTaO_4$:Tb fosforundan çok daha duyarlıdır.

**Çizelge 4.5** Her iki yöntem ile hazırlanan fosforların UVB ve β radyasyonuna duyarlılıkları

| | **YTA1 YTA7** | **YTA3 YTA8** | **YTA4 YTA9** | **YTA5 YTA10** | **YTA6 YTA11** |
|---|---|---|---|---|---|
| **UVB** | + | + | | + + | + |
| **β** | + | + | | | + |

Aşağıda Çizelge 4.6'da da mevcut hassasiyetler ışıma şiddetlerinin maksimum değerleri cinsinden belirtilmektedir. Söz konusu değerler birimsizdir.

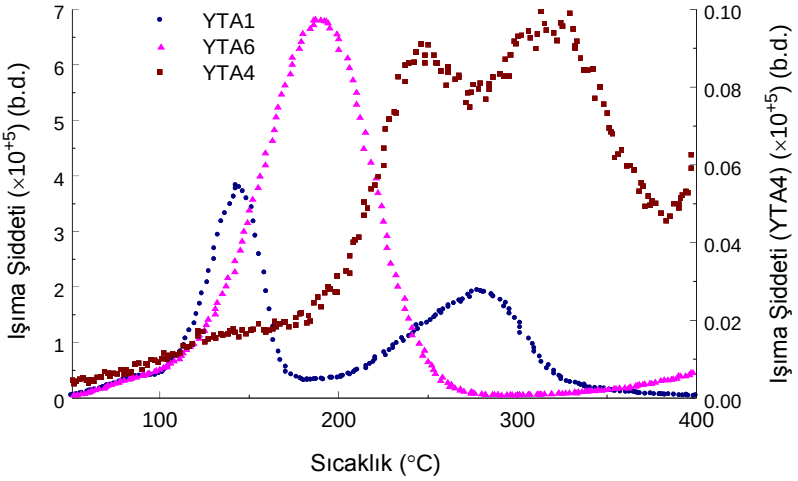
**Çizelge 4.6** Her iki yöntem ile hazırlanan fosforların UVB ve β duyarlılığının sayısal kıyaslaması

| | YTA1 | YTA7 | YTA3 | YTA8 | YTA5 | YTA10 | YTA6 | YTA11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **UVB** | $\boxed{4\times10^5}$ | $4\times10^4$ | $\boxed{1{,}4\times10^7}$ | $4\times10^5$ | $\boxed{2\times10^7}$ | $7\times10^3$ | $\boxed{7\times10^5}$ | |
| **β** | $4\times10^3$ | $2{,}5\times10^4$ | $3\times10^5$ | $4\times10^3$ | $2\times10^3$ | | $8\times10^3$ | $\boxed{7\times10^5}$ |

Yapılan çalışmalar fosfor malzemelerin kimyasal formülleri aynı olsa da hazırlanış yöntemlerine göre ilk yöntem ile hazırlanan pelet malzemelerin gerek UVB ve gerekse β radyasyonu ile uyartımının ardından elde edilen ışıma eğrilerinin özellikle UVB ışımasına daha hassas olduğunu göstermiştir. Bununla beraber nadir toprak iyonları ile katkılandırıldığı zaman malzemelerin hassasiyetindeki değişimler iki farklı hazırlanış yöntemi için de kıyaslanarak incelenmiştir.

### 4.5.6 Fosforların Hem Saf Hem de $Tb^{3+}$ ve $Eu^{3+}$ Nadir Toprak İyonları ile Aktive Edilmiş Yapılarının TL Işıma Eğrilerinin UVB ve β Radyasyonun Ardından Toplu Olarak Değerlendirilmesi

1.Yöntem ile hazırlanan $YTaO_4$ ve $YNbO_4$ fosforlarının hem saf hem de $Tb^{3+}$ ve $Eu^{3+}$ iyonları ile aktive edimiş yapılarının TL ışıma eğrileri gerek UVB gerek ise β radyasyonunun ardından kendi içinde kıyaslanarak incelenmiştir.

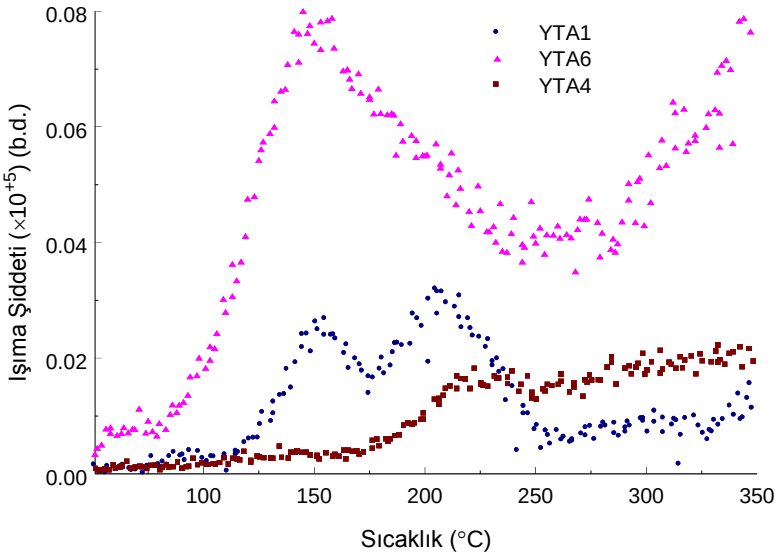



**Şekil 4.95** UVB ışımasının ardından 1. Grup pelet malzemelerden YTA1, YTA4 ve YTA6 fosforlarının TL ışıma eğrileri.

UVB ışımasının ardından 1. pelet malzemelerden katkısız YTA1, $Eu^{3+}$ katkılı YTA4 ve $Tb^{3+}$ katkılı YTA6 fosforlarının TL ışıma eğrileri Şekil 4.90'da belirtilmiştir. $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonu ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun ~ 200°C'de oldukça yüksek ışıma şiddetine sahip belirgin bir piki mevcuttur. $Tb^{3+}$ iyonunun katkısı YTA6 fosforunun UVB ışımasına duyarlılığını zenginleştirmiş, görünür bölgede belirgin bir pikin oluşmasına katkı sağlamıştır. $YTaO_4$'ün hiç nadir

toprak iyonu katkılandırılmamış formu olan YTA1 fosforunun ışıma şiddeti YTA6'nın ışıma şiddetinin ~ yarısına inmektedir. $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonu katkısı ise saf haldeki YTA1 fosforunun UVB duyarlılığını zenginleştirmek yerine yok etmiştir. Işıma şiddeti diğerlerinin yanında oldukça düşüktür (Şekil 4.95).

β radyasyonunun ardından 1. pelet malzemelerden katkısız YTA1, $Eu^{3+}$ katkılı YTA4 ve $Tb^{3+}$ katkılı YTA6 fosforlarının TL ışıma eğrileri Şekil 4.96'da belirtilmiştir. $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonu ile katkılandırılmış YTA6 fosforunun 155°C'de düşük ışıma şiddetine sahip belirgin bir piki mevcuttur. $Tb^{3+}$ iyonunun katkısı YTA6 fosforunun β ışımasına duyarlılığını UVB ışımasına olan duyarlılığını arttırdığı kadar olmasa da yine zenginleştirmiştir. Gözlemlenen sonuç beklenti doğrultusundadır. Nadir toprak iyonu katkısı TL ışıma pikinin görünür bölgede daha belirgin bir yapıda oluşmasına katkıda bulunmuştur. Yanı sıra $Eu^{3+}$ katkısı ise saf haldeki YTA1 fosforun β radyasyonuna duyarlılığını zenginleştirmek yerine yok etmiştir (Şekil 4.97).




**Şekil 4.96** β radyasyonunun ardından 1. Pelet malzemelerden YTA1, YTA4 ve YTA6 fosforlarının TL ışıma eğrileri.

UVB ışımasının ardından YTA6 fosforunun ışıma şiddeti oldukça yüksektir. Bunu YTA1 takip ederken YTA4'ün ışıma şiddeti oldukça zayıftır. β

radyasyonunun ardından da aynı sıralama söz konusudur. Bununla beraber ışıma şiddeti UVB ışımasının ardından gözlenen ışıma şiddetlerine göre azalmıştır.

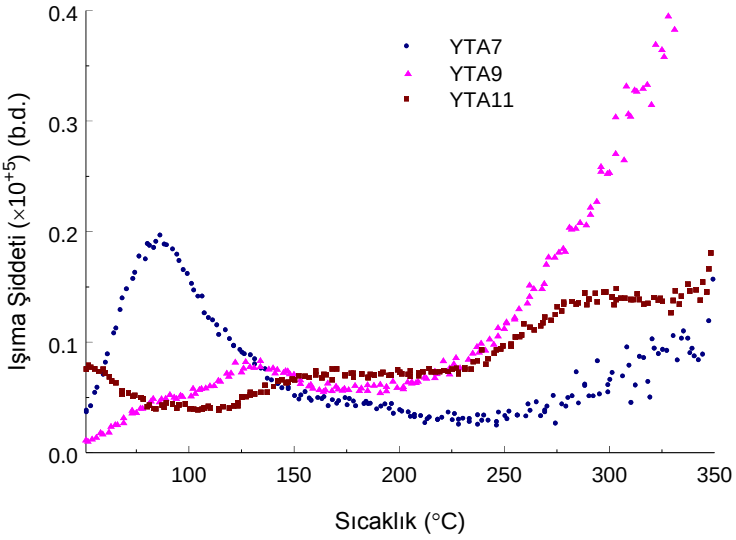
$$UVB_{(I_{YTA6}>I_{YTA1}>>>I_{YTA4})} >> \beta_{(I_{YTA6}>I_{YTA1}>>>I_{YTA4})}$$

UVB ışımanın ardından gerek saf gerek ise $Eu^{3+}$ ile aktive edilmiş $YNbO_4$ yapının ışıma şiddetleri oldukça güçlüdür. Aralarında kıyaslandığında YTA3'ün ışıma şiddeti $Eu^{3+}$ ile aktive edilmiş YTA5 fosforunun ışıma şiddetine kıyasla daha büyüktür. β radyasyonunun ardından ışıma şiddetleri UVB ışımasının ardından TL ışıma şiddetine oranla bariz şekilde zayıflamıştır. Bununla beraber YTA3'ün ışıma şiddeti YTA5'e kıyasla yine daha fazladır.

$$UVB_{(I_{YTA3}>I_{YTA5})} >> \beta_{(I_{YTA3}>I_{YTA5})}$$

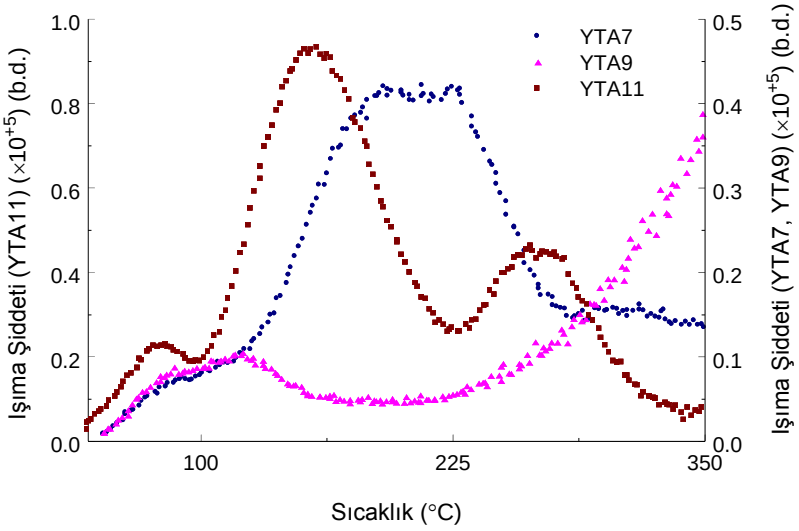
2.yöntem ile hazırlanan $YTaO_4$ ve $YNbO_4$ fosforlarının hem saf hem de $Tb^{3+}$ ve $Eu^{3+}$ ile katkılandırılmış yapılarının TL ışıma eğrileri gerek UVB gerek ise β radyasyonun ardından kendi arasında kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

UVB ışımasının ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan YTA7, YTA9, YTA11 fosforlarının TL ışıma eğrileri Şekil 4.97'de belirtilmiştir. Gerek $Eu^{3+}$ gerekse $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonu ile katkılandırılmış $YTaO_4$ fosforunun belirgin bir pik gözlenememiştir. Katkılandırılmış fosforun ışıma eğrilerinde siyah cisim ışıması da gözlenmektedir. Saf haldeki YTA7 fosforunun UVB ışımasına duyarlılığı düşüktür, TL ışıma şiddeti pek yüksek olmayan, 90°C'de bir pik mevcuttur. Işıma şiddeti düşük olan düşük sıcaklık piki çok kolay doyuma ulaşacağı için TLD araştırmaları için uygun görülmemektedir. 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanmış fosforları, kimyasal formülleri aynı olan 1. yöntem ile hazırlanmış fosforlar ile kıyaslandığında, 1. yöntem ile hazırlanan fosforların özellikle de $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonu ile aktive edilmiş YTA11 fosforunun UVB ışımasına çok daha duyarlı ve kararlı olduğu görülmektedir.




**Şekil 4.97** UVB ışımasının ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan YTA7, YTA9 ve YTA11 fosforlarının TL ışıma eğrileri.

β radyasyonunun ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan YTA7, YTA9 ve YTA11 fosforlarının TL ışıma eğrileri Şekil 4.98'de belirtilmiştir. Kimyasal formülleri aynı olup 1. yöntem ile hazırlanan fosfor malzemelerin β ışımasına duyarlılığı düşükdü. 2. yöntem ile hazırlanan fosfor malzemelerden $Tb^{3+}$ ile aktive edilmiş YTA11 fosforunun β ışımasına duyarlılığı 1. Yöntem ile hazırlanmış YTA6'ya göre oldukça büyüktür. TL ışıma eğrisi incelendiğinde ~85°C, 160°C ve 275°C civarında 3 tane kararlı ve ışıma şiddeti büyük, belirgin pikler gözlenmektedir. $Eu^{3+}$ Nadir toprak iyonu katkılandırılmış $YTaO_4$ fosforunun ışıma eğrisinde belirgin ve kararlı piklere rastlanmamıştır. Katkılandırılmış fosforun ışıma eğrilerinde siyah cisim ışıması da gözlemlenmektedir. Saf haldeki $YTaO_4$ fosforunun, ışıma şiddeti pek yüksek olmayan, ~85°C'de bir pik söz konusudur. 1. yöntem ile hazırlanmış fosforlar ile kıyaslandığında, 1. yöntem ile hazırlanan fosforların özellikle de $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonu ile aktive edilmiş UVB ışımasına çok daha duyarlı ve kararlı olduğu görülmektedir. $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonunun katkısı ile 1. yöntemde olduğu gibi hassasiyet yok olmuştur.




**Şekil 4.98** β radyasyonunun ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan YTA7, YTA9 ve YTA11 fosforlarının TL ışıma eğrileri.

UVB ışımasının ardından $YTaO_4$ fosforu ile ilgili elde edilen ışıma şiddetleri 1. yöntem ile hazırlanmış malzemelerin ışıma şiddetlerine göre oldukça düşüktür. Sıralamada ise 1. yönteme göre bir değişim yoktur.

$\{I_{YTA6}>I_{YTA1}>>>I_{YTA4}\} >\{ I_{YTA11}>I_{YTA7}>>>I_{YTA9} \}$

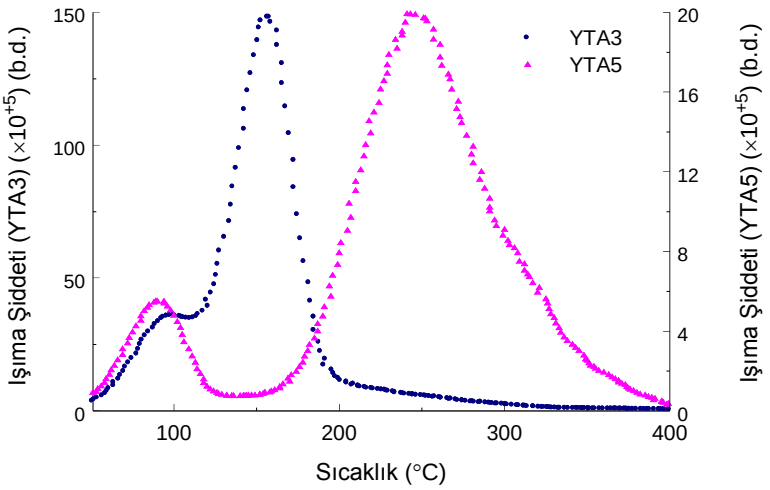
β radyasyonunun ardından ise elde edilen piklerin ışıma şiddetleri 1.yöntem ile elde edilenlere kıyasla daha güçlüdür. β radyasyonunun ardından ışıma şiddeti değerleri büyümüş, sıralama UVB ışımasının ardındaki şekilde aynen geçerlidir.

$\{ I_{YTA11}>I_{YTA7}>>>I_{YTA9} \}>\{I_{YTA6}>I_{YTA1}>>>I_{YTA4}\}$

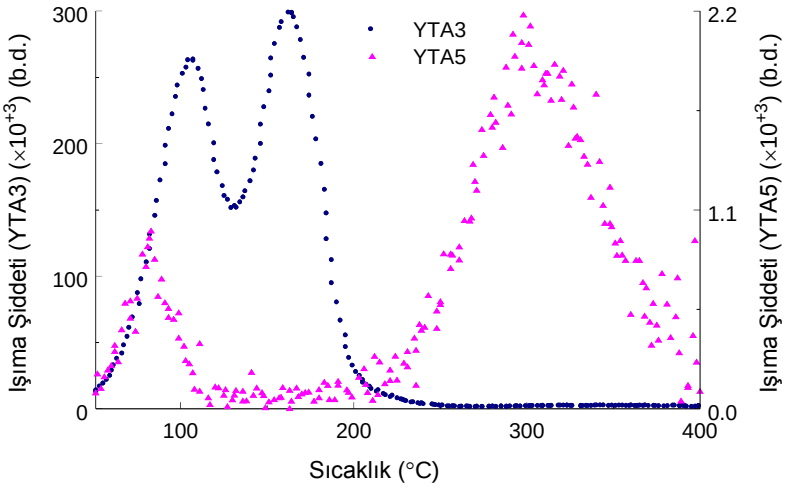
Yine 2. yöntem ile hazırlanan $YNbO_4$ fosfunun saf hali YTA8 ve $Eu^{3+}$ ile aktive olmuş hali YTA10 fosforlarının TL ışıma eğrilerindeki pikleri kıyaslandığında ışıma şiddetlerinin 1. yöntem ile elde edilen sonuçlara yakın olduğu görülmektedir. YTA10'un ışıma şiddeti YTA8 e kıyasla daha güçlü iken 1. yönteme kıyasla değerlerde düşme gözlenmiştir.

Şekil 4.99'da birinci hazırlanış yöntemi ile hazırlanmış ve $YNbO_4$ fosforunun katkısız YTA3 formu ve $Eu^{3+}$ katkılı YTA5 formunun UVB ışımasının ardından TL ışıma şiddetleri gözlenmektedir. Görüldüğü gibi $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonu

katkısı saf haldeki $YNbO_4$ fosforunun ışıma şiddetini zayıflatmış ve piki daha büyük sıcaklıklara kaydırmıştır.




**Şekil 4.99** 1. Hazırlanış yöntemi ile hazırlanmış YTA3 ve YTA5 fosforlarının UVB ışımasının ardından TL ışıma eğrileri.




**Şekil 4.100** 1. Hazırlanış yöntemi ile hazırlanmış katkısız YTA3 fosforunun ve $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonu katkılı YTA5 fosforunun β radyasyonunun ardından TL ışıma eğrileri.

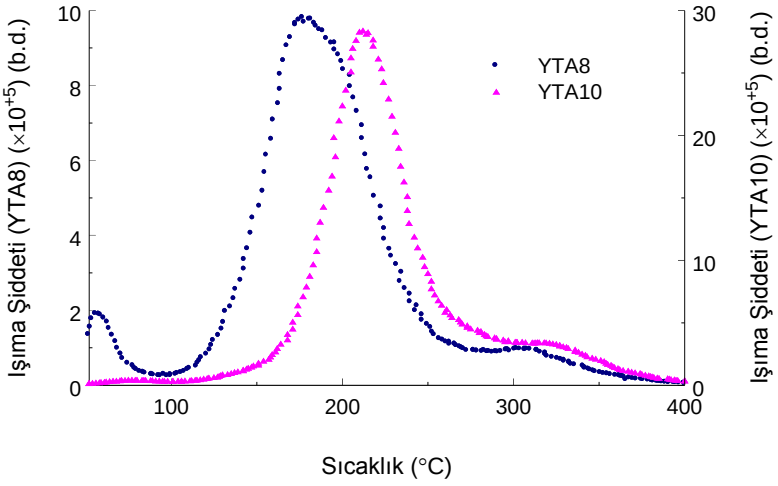
Şekil 4.100'de birinci hazırlanış yöntemi ile hazırlanmış katkısız YTA3 fosforunun ve $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonu katkılı YTA5 fosforunun β radyasyonu ardından TL ışıma şiddetleri gözlenmektedir. Görüldüğü gibi $Eu^{3+}$ nadir toprak

iyonunun katkısı UVB ışımasının ardından gerçekleşen dürüm paralelinde ışıma pikini daha yüksek sıcaklıklara kaydırmış ve ışıma şiddetini zayıflatmıştır.

β radyasyonunun ardından da pik şiddetlerinde oldukça belirgin bir zayıflama söz konusudur.

$$UVB_{\{IYTA3>IYTA5\}>>>\{IYTA10>IYTA8\}} >> \beta_{\{IYTA3>IYTA5\}>>>\{IYTA10>IYTA8\}}$$

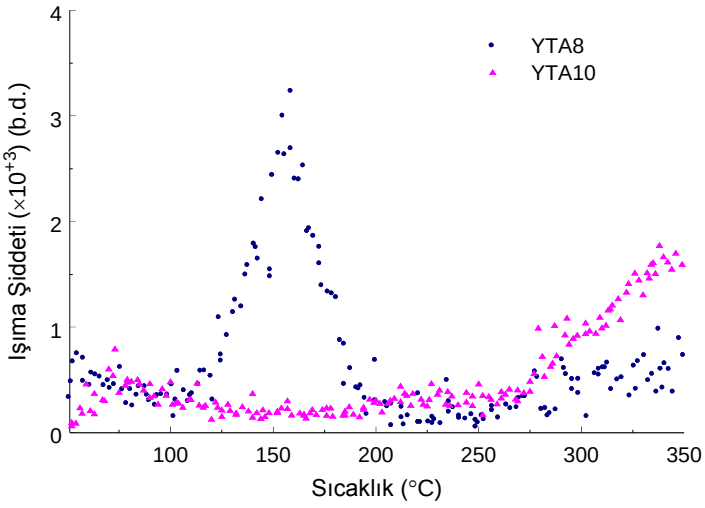
UVB ışımasının ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan $YNbO_4$ fosforunun saf hali YTA8 ve $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonları ile aktive edilmiş hali YTA10 fosforunun TL ışıma eğrileri Şekil 4.101'de belirtilmiştir. Birçok denemede gözlenenin aksine $YNbO_4$ fosforu $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonu ile katkılandırıldığında TL ışıma şiddetinde ~ 3 kat kadar bir artış gözlenmektedir. $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonunun $YNbO_4$ fosforuna katkısı YTA10 fosforunu UVB ışımasına olan hassasiyeti arttırmıştır. YTA10 fosforunun 200°C civarında belirgin ve kararlı bir piki söz konusudur. Maksimum ışıma şiddeti $Eu^{3+}$ katkısı ile daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır.




**Şekil 4.101** UVB ışımasının ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan katkısız YTA8 ve $Eu^{3+}$ katkılı YTA10 fosforlarının TL ışıma eğrileri.

β radyasyonunun ardından 2. yöntem ile hazırlanan YTA8 ve YTA10 fosforlarının TL ışıma eğrileri Şekil 4.102'de belirtilmiştir. $YNbO_4$ fosforu $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonu ile katkılandırıldığında 1. yöntemin paralelinde ışıma şiddetinde zayıflama gözlenmektedir. Ayrıca $Eu^{3+}$ nadir toprak elementi katkılandırılmış

YTA10 fosforunun ışıma eğrisi düzgün ve karalı değildir. $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonu katkılı YTA10 ve katkısız YTA8 fosforlarının β ışımasına olan hassasiyeti ile 1. yöntem ile hazırlanmış olan YTA3 ve YTA5 fosforlarının β ışımasına olan hassasiyeti kıyaslandığında belirgin şekilde 1. yöntem ile hazırlanmış olan katkısız YTA3 fosforunun β ışımasına duyarlılığı daha yüksektir (Şekil 4.102).




**Şekil 4.102** β ışımasının ardından 2. hazırlama yöntemi ile hazırlanan YTA8 ve YTA10 fosforlarının ışıma eğrileri.

2. yöntem ile hazırlanan katkısız YTA8 ve $Eu^{3+}$ ile aktive olmuş YTA10 fosforunun UVB ışımasının ardından TL ışıma eğrilerindeki piklerin ışıma şiddetleri 1. yöntem ile elde edilen sonuçlara yakındır. YTA10'un ışıma şiddeti YTA8'e kıyasla daha güçlü, yanısıra 1. yönteme kıyasla değerler düşmüştür. β ışımasının ardından da ışıma eğrilerinde oldukça belirgin bir zayıflama söz konusudur.

$$UVB_{\{IYTA3>IYTA5\}>>>\{IYTA10>IYTA8\}} >> \beta_{\{IYTA3>IYTA5\}>>>\{IYTA10>IYTA8\}}$$

TL ışıma eğrilerindeki piklerin ışıma şiddetlerinin kıyaslanması ile genel olarak 1. yöntem ile hazırlanan fosfor malzemelerin özellikle UVB ışımasına daha duyarlı olduğu, 2. yöntem ile hazırlanmış YTA11 fosforunun ise β radyasyonuna daha duyarlı olduğu, UVB ışımasına katkısız YTA3 fosforunun en duyarlı olduğu gözlenmiştir.

Bu noktada dozimetrik çalışmalar için önemli olan hassasiyet, kararlılık ve lineer doz cevabı ölçütlerini bir arada ele alıp mevcut fosfor malzemelerden

hangilerinin TLD çalışmalar için daha öne çıktığı tespit edilmiştir. Öncelikle TL ışıma eğrisinde düzgün ışıma piklerine rastlanmayan ve ışıma eğrileri kararlı olmayan YTA4 (hem UVB hem β radyasyonu için), YTA9 (hem UVB hem β radyasyonu için), YTA10 (β radyasyonu için), YTA11 (UVB ışıması için) fosforları inceleme dışı bırakılmıştır. Doz cevap eğrileri incelenen 8 pelet fosforun lineer doz cevap aralığının geniş olması TLD incelemeler için tercih sebebidir. Bu doğrultuda lineer doz aralığı en geniş olan fosforların pikleri tespit edilmiştir. UVB ışımasının ardından en geniş lineer doz aralığına sahip pikler YTA1 fosforunun 145°C ve 280°C piki, YTA6 fosforunun 200°C piki, YTA10 fosforunun 200°C pikidir. β radyasyonunun ardından YTA1 fosforunun 145°C piki, YTA3 fosforunun 150°C piki, YTA5 fosforunun 335°C piki, YTA6 fosforunun 155°C piki, YTA7 fosforunun 180 - 240°C aralığında geniş bir maksimum sıcaklık aralığına sahip piki en geniş lineer doz cevap aralığına sahip piklerdir. Büyük olmayan kolay sönümlenebilen düşük sıcaklık pikleri ile siyah cisim ışımasından etkilenebilen yüksek sıcaklık pikleri TLD çalışmaları için uygun değildir. Bu nedenle UVB ışımanın ardından YTA1 fosforunun 145°C piki, YTA6 fosforunun 200°C piki, YTA10 fosforunun 200°C piki incelenmek üzere seçilmiştir. β radyasyonunun ardından YTA1 fosforunun 145°C piki, YTA3 fosforunun 150°C piki, YTA6 fosforunun 155°C piki incelenmek üzere seçilmiştir.

Mevcut fosforlar gerek hazırlanış yöntemleri yönünden gerek ise katkı durumuna bağlı olarak kıyaslandığında incelemek üzere seçmiş olduğumuz fosforlar ve pikleri tekrardan değerlendirilmiştir. UVB ışımasının ardından ışıma şiddeti en yüksek YTA3 fosforudur. Doz cevap eğrisi ancak 8 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineerliğe sahiptir. İkinci sıradaki YTA5 fosforunun doz cevap eğrisi de YTA3 fosforununki gibi ancak 8 dakikalık uyartıma kadar lineerdir. Üçüncü sıradaki YTA6 fosforunun lineer olduğu doz aralığı daha geniştir. 1 dakikanın altındaki dozlardan 40 dakikalık doz değerine kadar lineerdir. Dördüncü sıradaki YTA1 fosforunun doz cevap eğrisi de ancak 15 dakikalık doz değerlerine kadar lineerdir. β radyasyonunun ardından en yüksek ışıma şiddetine sahip YTA5 fosforudur. Pik sıcaklıkları yönünden TLD çalışmaları için uygun değildir. İkinci sıradaki YTA11 fosforunun lineer doz cevap aralığı ancak 15 dakikalık uyartıma kadardır. Üçüncü

sıradaki YTA7 fosforunun ışıma pikinin oldukça geniş sıcaklık aralığına yayılmış kompleks piki TLD çalışmaları için uygun değildir. Dördüncü sıradaki YTA1 fosforunun lineer doz cevap aralığı ise oldukça geniştir. 25 dakikalık uyartımın ardından henüz saturasyon gözlenmemiştir. Lineer doz cevap aralığı en geniş olan fosforların ışıma şiddetleri kıyaslandığında UVB ışımanın ardından YTA1 ve YTA6 fosforunun ışıma şiddeti oldukça iyidir. β radyasyonunun ardından YTA1 fosforunun ışıma şiddeti YTA3 ve YTA6 fosforlarından daha iyidir.

Bu durumda UVB ışımanın ardından öncelikle YTA6 ve YTA1; β radyasyonunun ardından da YTA1 ve YTA11 fosforları TLD dozimetre çalışmaları için önerilebilinir. Ayrıca günümüzde atmosferdeki ozon tabakasının tükenmesinden ötürü insan sağlığından sorumlu dünyadaki UVB ışıma seviyesini ölçmede kullanılabilmek üzere YTA6 ve YTA11 önerilebilinir. Belirtilen üç fosfor tüm kıyaslamalar ışığında optimum özelliklere sahip olan fosforlardır. Diğer fosforlar da TLD çalışmaları için belirtilen lineer doz aralıklarında incelenebilir.

**Çizelge 4.7** Mevcut pelet fosforların elde edilen özellikleri

| | | | UVB | β | UVB | β | UVB | β | UVB | β | UVB | β |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pelet türü | Fosfor kodu | Kimyasal formülü | Hassasiyet | | Kararlılık | | Pik sıcaklığı (◦C) | | Pik şiddeti (b.d.) | | Lineer doz aralığı (dak.) | |
| 1. Grup Pelet Malzemeler | YTA1 | $YTaO_4$ | + | + | + | + | 145 | 145 | $10^{+5}$ | $10^{3+}$ | 15dak. kadar | 25dak henüz lineer |
| | | | | | | | 280 | | $10^{+5}$ | | 25dak henüz lineer | |
| | YTA3 | $YNbO_4$ | + | + | + | + | 155 | 95 | $10^{+7}$ | $10^{+5}$ | 8dak. kadar | 20dak kadar |
| | | | | | | | | 150 | | $10^{+5}$ | | |
| | YTA4 | $YTaO_4$:Eu | − | − | − | − | | | | | | |
| | YTA5 | $YTaO_4$:Eu | + | + | + | + | 90 | 85 | $10^{+7}$ | $10^{3+}$ | 5dak. kadar | 10 dak. kadar |
| | | | | | | | 250 | 335 | $10^{+7}$ | $10^{3+}$ | 8dak. kadar | 25dak henüz lineer |
| | YTA6 | $YTaO_4$:Tb | + | + | + | + | 200 | 155 | $10^{+5}$ | $10^{3+}$ | 40dak. kadar | 40dak. kadar |
| 2. Grup Pelet Malzemeler | YTA7 | $YTaO_4$ | + | + | + | + | 90 | 180<br>240 | $10^{+4}$ | $10^{+4}$ | 10dak. kadar | 40dak. henüz lineer |
| | YTA8 | $YTaO_4$ | + | + | + | + | 60 | 60 | $10^{+5}$ | $10^{3+}$ | | |
| | | | | | | | 180 | 155 | $10^{+5}$ | $10^{3+}$ | 10dak. kadar | 8dak. kadar |
| | YTA9 | $YTaO_4$:Eu | − | − | − | − | | | | | | |
| | YTA10 | $YTaO_4$:Eu | + | + | + | − | 200 | | $10^{3+}$ | | 20dak. kadar | |
| | YTA11 | $YTaO_4$:Tb | + | + | − | + | | 85 | | $10^{+5}$ | | 15dak. kadar |
| | | | | | | | | 160 | | $10^{+5}$ | | |
| | | | | | | | | 275 | | $10^{+5}$ | | |

# 5 SONUÇ ve ÖNERİLER

İtriyum tabanlı fosforlardaki kusurların, lüminesans spektrumunda kilit rol oynadığı düşünülmektedir. Bu nedenle nadir toprak iyonu katkılandırılarak kusur konsantrasyonunun lüminesans değişimine olan etkisi incelemeye değer bulunmuştur [76].

Nadir toprak iyonu katkılandırılmış malzemede kusurlar oluşabilir, örgü yapısı değişebilir. Ayrıca iyon katkısı örgü içinde elektriksel potansiyel de üretebilir. Hatta bu iyonları tuzaklayan boşluklar ve nükleasyon sistemleri denilen bölgeler oluşturabilir, oluşan bölgelerde katkı iyonları birikebilir. İyon katkılandırılmış malzeme daha kolay durgun hale gelebilir. Bu nedenle faz geçişi veya relaksasyon söz konusu olduğunda, enerji değişimleri yasaklı olan geçişlere izin verebilir [76].

Eski yıllarda lokalize olan nokta kusurların tuzaklama ve yeniden birleşme merkezlerine ayrılması şeklinde ortaya konan modellemeler günümüzde popülerliğini kaybetmektedir. Son yıllarda gerçekleştirilen araştırmalar çoğu kusurların, lokalize geçişler ve birçok örgü noktasına uzanan hata etkileşmelerini içerdiğini göstermektedir [70]. Söz konusu çalışmaların öngörüleri gerçekleştirilen tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Nadir toprak iyonu katkısı ile sadece nokta kusurlar tuzaklanma ve yeniden birleşme merkezi olarak modellenmemiştir, lokalize geçişler söz konusudur.

Ayrıca nadir toprak iyonu katkısı ile kristalde örgü esnemesi ve yük dengelenmesi gibi durumlar sonucunda yeni yeniden birleşme merkezleri oluşabilmektedir [70]. Nadir toprak iyonlarının katkısı ile oluşan yeniden birleşme merkezleri sonucu malzemenin lüminesans ışıma piki değişime uğramıştır.

YTA1 fosforunun $Eu^{3+}$ katkılı yapısı YTA4 ve $Tb^{3+}$ katkılı yapısı YTA6 fosforlarının her birinin TL ışıma eğrisi birbirinden farklıdır. Bu farklılık farklı iyon

yarıçaplarına sahip nadir toprak iyonlarının yarıçaplarının TL ışıma pikinin sıcaklığını etkilemesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Bunun yanı sıra örgüde bulunan yeniden birleşim merkezleri ile tuzaklar arasında bir kuplaj söz konusu olabilir ve tuzak ile yeniden birleşim merkezi doğrudan birbiriyle etkileşebilir. Görüldüğü gibi TL ışıma eğrisi içsel geçişlerin olduğu oldukça karmaşık bir modele sahiptir. Yapılan son deneysel çalışmaların ışığında TL ışıma mekanizmanın yeniden modellendirilmesine gereksinim duyulmaktadır. Fakat tuzakların ve yeniden birleşme merkezlerinin temelini oluşturan yeni bir örgü yapısını modellemek oldukça zordur [70].

Kimi bilim adamının savunduğu "tuzak ve nadir toprak iyonlarının katkısı ile oluşan yeni yeniden birleşim merkezlerinin birbirinden bağımsız olduğu" olgusunun hatalı olduğu gerçekleştirilen çalışmalar ile kanıtlanmaktadır. Söz konusu durumda nadir toprak iyonu katkılandırıldığında malzemenin TL ışıma pikinin yerinin değişmemesi sadece katkıdan ötürü TL ışıma şiddetinin değişmesi gerekirdi [70]. Oysa denemeler göstermiştir ki nadir toprak iyonu katkısı sadece TL ışıma şiddetini değil, pikin yerini de değiştirmiştir. Dolayısıyla nadir toprak iyonlarının örgüde oluşturduğu lüminesans merkezleri ile ev sahibi atomun örgüsünde mevcut bulunan tuzaklar birbirinden bağımsız değildir.

Nadir torak iyonlarının iyon yarıçaplarının farklılığı nedeniyle fosfor malzemeler katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanırken nadir toprak iyonları farklı oranlarda kullanılmış ve örgü içinde farklı koordinasyonlarda, farklı pozisyonlarda bulunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca nadir toprak iyonlarının yarıçapının farklı olmasından dolayı örgüde burkulmalar gibi yapısal değişikliklerinin gerçekleştiği düşünülmektedir [70].

Mevcut fosforların radyasyona olan duyarlılığını arttırmak, aktive etmek amacı ile $Y^{3+}$ iyonlarının bir kısmı ile $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonları yer değiştirmiştir. $YTaO_4$ ve $YNbO_4$ fosfor gruplarında $Y^{3+}$ iyonunun iyon çapı, $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonlarının iyon yarıçapına uygun olduğu için değişiklik $Y^{3+}$ iyonu ile gerçekleşmiştir. Yük dengesi korunmuştur. Söz konusu değişiklik fosforların RL spektrumları incelendiğinde net olarak anlaşılmaktadır. 575 nm'deki pik nadir toprak

iyonu katkılandırılmış fosforların RL spektrumlarında yok olurken gerek $YTaO_4$ fosforunda gerek $YNbO_4$ fosforunda belirgin şekilde gözlemlenmektedir.

Nadir toprak iyonlarının PL spektrumlarında karakteristik geçişler gözlemlenmiştir. Literatürden $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonlarına ait yapılmış çalışmalarda iyon enerji geçişleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de belirtilmektedir.

**Çizelge 5.1** $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonlarının karakteristik enerji geçişleri. Mavi renkte belirtilmiş geçişler çalışmada elde edilen geçişlerdir.

| $Eu^{3+}$ Karakteristik Enerji Geçişleri | $Tb^{3+}$ Karakteristik Enerji Geçişleri |
|---|---|
| $^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ | **$^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$** |
| $^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$ | **$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$** |
| $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ | **$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$** |
| $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ | **$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$** |
| $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ |
| **$^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$** | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ |
| **$^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$** | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ |
| **$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$** | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ |
| **$^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$** | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$ |
| **$^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$** | $^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$ |
| **$^5D_3 \rightarrow {}^7F_1$** | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ |
| **$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$** | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ |
| **$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$** | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ |
| **$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$** | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ |
| **$^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$** | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ |
| | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ |
| | $^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ |

Gerçekleştirilen çalışmada elde edilen PL spektrumları incelendiğinde Şekil 4.9'da gözlenen enerji geçişleri Çizelge 4.1'de belirtilen $Eu^{3+}$ iyonuna ait enerji geçişlerinin devamı olan, çalışmalarda incelenmemiş geçişlerdir. Çizelge 4.2'de belirtilen $Tb^{3+}$ iyonuna ait literatürdeki geçişler belirtilmektedir. $YTaO_4$:Tb fosforunun PL spektrumunda gözlemlenen geçişler Çizelge 4.2'deki geçişlerin devamı olan geçişlerdir. $Eu^{3+}$ ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonlarına ait keşfedilmiş karakteristik enerji geçişleri Çizelge 5.1'de belirtilmiştir.

Katkısız $YTaO_4$ ve $YNbO_4$ fosforlarının 400 – 407 nm civarında gözlenen dipol izinli elektronik geçişleri oldukça geniş bir spektruma sahiptir. $Eu^{3+}$ iyonunun $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ (j>0) geçişleri ve $Tb^{3+}$ iyonunun $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ve $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ (j>0) geçişleri karakteristik dipol izinli geçişlerdir. Kristal yapıdan bağımsızdır. Katkısız $YTaO_4$ ve $YNbO_4$ fosforlarının 400 - 407 nm civarında gözlenen geçişleri ile kıyaslandığında oldukça kuvvetlidir. Spektrumda keskin çizgiler halinde görülmektedir [49].

Lüminesans bant aralığının ve ışıma şiddetinin, kristal hazırlama metoduna oldukça bağlı olduğu görülmektedir. $Y_2O_3$, $Ta_2O_5$ ve $NbO_5$'e ev sahibi örgü için oksitlenmeyi sağlayıcı olarak $Eu_2O_3$ ve/veya $Tb_4O_7$ aktivatörlerinin eklenmesi ile oluşan oksijen boşlukları lüminesansa sebep olmaktadır. Ayrıca oksijen kusurlarının etrafında bulunan içsel kusurların ve eksitonların ışıma yaparak bozunması oksijen boşluklarının sebep olduğu lüminesansı güçlendirmektedir.

Malzemeye yapılan katkılar lüminesansı iki şekilde etkilemiştir. Ev sahibi yapının lüminesans şiddetini değiştirmiştir ve yeni lüminesans merkezleri oluşturarak farklı lüminesans bantlarının gözlenmesine neden olmuştur.

Katkı miktarı arttıkça kristalin bant yapısı değişir, lüminesans ışıma şiddeti de zayıflayabilir. Katılan nadir toprak iyonlarının, ham halde mevcut bulunan lüminesans merkezleri ile yer değiştirmesi sonucu $EuO_x$ ve $TbO_x$ boşluk kompleksleri, yük dengelenmesi sayesinde kusurları kararlı hale getirir. Böylece artan iyon miktarı ile lüminesans ışıma şiddetinde zayıflama oluşur [76].

Kristalde yük dengesini sağlamak, gerilme enerjisini azaltmak için oluşan çiftlenme veya kümelenme nedeniyle katkı miktarına bağlı olarak TL duyarlılık ve TL ışıma dalga boyu değişebilmektedir [70].

Katkı miktarının fazlalığı sonucu faz geçişleri de gözlemlenebilir. Faz geçişleri kusur ve safsızlıklara karşı hassastır. Faz değişimi olduğunda spektral değişimler gözlemlenir. Faz değişiminin gerçekleştiği lüminesans ışıma şiddetinde meydana gelen süreksizlikler ile anlaşılabilir [76].

TL modelleme oldukça lokalize olan nokta kusurların çok basit modellerle, tuzaklama ve yeniden birleşme merkezlerinin ayrılması ile başlamıştır. Şu anda bu fikirler tartışmalarda hala baskın olmasına rağmen, son yıllardaki araştırmalar çoğu kusurun, lokalize geçişler ve birçok örgü noktasına uzanan hata etkileşmelerini içerdiğini göstermektedir. Ayrıca nadir toprak iyonları için örgü esnemesi ve yük dengelenmesi gibi durumlar sonucunda yeni yeniden birleşme merkezleri oluşabilmektedir [70]. Çalışmalarda ulaşılan nokta da bu düşünceleri desteklemektedir. Elde edilen TL ışıma sonuçlarını RL ve PL spektrumları ve yapısal özellikleri de göz önüne alarak elde edilen sonuçları daha yakından incelendiğinde yukarıda bahsedilen varılmış olgular daha net anlaşılacaktır.

YTA1 fosforu monoklinik M′- $YTaO_4$ yapılı iyi kristalize toz olduğu (Şekil 4.2), küçük polihedral taneciklerden (1 – 5 μm) oluşmuş, 3*10 μm'lik genişletilmiş kristaller ile karıştırılmış olduğu SEM ve XRD analizleri ile gözlemlenmiştir. 254 nm uyartımın altında $TaO_4$ tetrahedral gruplarından ev sahibi örgüye yük transferinin gerçekleştiği ve bununla ilişkili olarak zayıf UV lüminesansı (tekrar birleşme lüminesansı) gözlendiği düşünülmektedir. Işıma bandı 400 nm civarında gözlenen, şiddeti oldukça düşük ve yayvan bir spektruma sahip ışıma bandı $TaO_4$ ışıma merkezlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.8).

β radyasyonunun, UV (311 nm) ışımasının ve *X*-ışınının hemen başlangıçtaki etkisi toz haldeki YTA1 fosforunun TL ışıma eğrisinde görülmüştür (Şekil 4.38). β radyasyonundan sonra 130 ve 180°C'de 2 pik, UV ışımasından sonra 125, 180 ve 300°C'de 3 pik ve *X*-ışınının ardından 120 ve 305°C'de 2 pik oluşmuştur. Piklerin hem yerlerinde belirgin değişmeler söz konusudur hem de piklerin ışıma şiddetleri farklıdır. Bu farklılık örgüde bulunan yeniden birleşim merkezleri ile tuzaklar arasında bir kuplajın olması, tuzak ile yeniden birleşim merkezleri arasında içsel geçişlerin olma olasılığını içeren oldukça karmaşık bir modelinin varlığını düşündürmektedir.

$YTaO_4$ sistemine eklenen safsızlıklarının etkisi hemen ortaya çıkmıştır. $YTaO_4$ fosforunun 2 farklı hazırlanış yöntemi ile hazırlanmış pelet formlarının TL ışıma eğrileri gerek toz haldeki yapının ışıma eğrisinden gerek ise diğer pelet formun ışıma eğrisinden farklıdır. 1. pelet formdaki YTA1 kodlu $YTaO_4$ fosforunun TL ışıma eğrisinde β radyasyonundan sonra 145°C'de 1 pik (Şekil 4.45), UV ışımasından sonra 145 ve 280°C'de 2 pik gözlenmiştir (Şekil 4.47). 2. Pelet formdaki YTA7 kodlu $YTaO_4$ fosforunun TL ışıma eğrisinde UV ışımasından sonra 90°C'de düşük sıcaklık piki (Şekil 4.66), β radyasyonundan sonra 180 – 240°C aralığında maksimuma sahip karmaşık bir pik söz konusudur (Şekil 4.69). Kimyasal formülü aynı olmasına rağmen pelet form elde edilirken yapının maruz kaldığı işlemler sonucunda örgüdeki tuzakların yapısı ve yerleri değiştiğinden ışıma eğrilerinde gözlenen farklılık olasıdır.

Sadece toz formu mevcut olan YTA2 kodlu $Y(Ta,Nb)O_4$ fosforunun XRD analizinden düzensiz geniş taneciklerin (10 – 15 μm) ve 1 – 5 μm boyutunda halka taneciklerin karışımından oluşmuş heterojen toz olduğu (Şekil 4.2), SEM görüntülerinden de hem monoklinik M′ hem de monoklinik M kristaller içerdiği, çift kristal yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.1). YTA2 fosforunun PL spektrumu incelendiğinde 254 nm uyartımın altında ev sahibi örgüden $TaO_4/NbO_4$ tetrahedral gruplarında yük transferinden dolayı güçlü mavi lüminesans yaptığı (tekrar birleşme lüminesansı), PL spektrumunun 407 nm'de $TaO_4/NbO_4$ çok atomlu PL ışıma merkezlerinden kaynaklı şiddetli geniş bir banta sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.8). YTA1 fosforunun PL ışıma spektrumu ile kıyaslandığında YTA2 fosforunun ışıma şiddeti oldukça büyüktür. Bu fark, tantalete atomlarının bir kısmının niobium atomları ile yer değiştirdiğinde ev sahibi örgünün UV hassasiyetinin artmasından kaynaklanmaktadır.

YTA2 fosforunun TL ışıma eğrisi de oldukça ilginçtir (Şekil 4.39). β radyasyonundan sonra 60 ve 135°C'de 2 pike sahiptir, UV ışımasının ardından 135°C'de tek bir pike sahipken, *X*-ışınının ardından 70 ve 155°C'de 2 pike sahiptir. Enerjileri farklı üç uyartım kaynağının farklı tuzakları uyarmasından dolayı ışıma eğrilerinde farklı sıcaklıklarda piklerin oluşumu doğaldır.

YTA3 ve YTA8 kodlu iki farklı pelet forma sahip $YNbO_4$ fosforunun XRD sonuçlarına göre yapı 5 – 10 μm halka şekilli taneciklerin karışımından oluşan homojen tozdur (Şekil 4.7). SEM görüntülerine göre $YNbO_4$ fosforu M-$YNbO_4$ tip monoklinik kristal yapıya sahiptir (Şekil 4.6). Ta atomlarının tamamının Nb atomları ile yer değiştirmesi sonucu ev sahibi örgünün UV hassasiyeti $YTaO_4$ fosforuna göre artırılmıştır. 254 nm uyartımın altında ev sahibi örgüden $NbO_4$ tetrahedral gruplarının yük transferinden ötürü güçlü mavi tekrar birleşme lüminesansı vermiştir. Işıma merkezleri $NbO_4$ poli-atomik gruplarıdır ve PL spektrumu 401 nm'de şiddetli geniş bir ışıma bandı meydana getirmiştir (Şekil 4.8).

$YNbO_4$ fosforunun toz haldeki yapısının TL ışıma eğrisi β radyasyonundan sonra 83 ve 159°C'de, UV ışımasının ardından 85 ve 160°C'de ve *X*-ışınının ardından da 95 ve 190°C'de piklere sahiptir (Şekil 4.40). Sırayla 1. ve 2. hazırlanış yöntemi ile hazırlanmış YTA3 ve YTA8 kodlu pelet formların TL ışıma eğrileri hem birbirinden hem de toz formun ışıma eğrisinden farklıdır. YTA3 fosforu β radyasyonun ardından 95 ve 150°C'de, UV ışımasının ardından 155°C'de pike sahiptir. YTA8 fosforu β radyasyonun ardından 60 ve 155°C'de, UV ışımasının ardından 60 ve 180°C'de piklere sahiptir. 1. hazırlanış prosedüründe 2 kere sinterleme söz konusu iken 1. hazırlanış prosedüründe sadece 1 kez sinterleme yapılmıştır. Sinterleme işleminde malzeme 1200°C'de 4 saat bekletilmektedir. Bu süreçte malzemenin yapısı değişmekte, yeni lüminesans merkezleri oluşmaktadır. Bu nedenle kimyasal formülleri aynı olsa da iki pelet formun TL ışıma eğrileri birbirinden oldukça farklıdır. Her iki radyasyon ile uyartıma 2 kere sinterlemeye maruz kalan YTA3 fosforu daha duyarlıdır.

$Eu^{3+}$ Nadir toprak iyonu ile katkılandırılmış $YTaO_4$ fosforunun XRD ile kristal yapısı incelendiğinde monoklinik M′ $TaO_4$ kristal yapıya sahip iyi kristalize olmuş toz olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.7). Ardından tanecik boyutu ve morfolojisine SEM görüntüleri ile ulaşılmıştır. Yapıda küçük polihedral tanecikler ile genişletilmiş kristallerin olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.6). PL spektrumu 254 nm uyartımın ardından incelenmiştir. Malzeme $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonunun karakteristik güçlü kırmızı ışımasını yapmıştır (karakteristik lüminesans). Nadir toprak iyonunun katkısından sonra artık PL spektrumu katkısız haldeki $YTaO_4$ fosforunun PL

spektrumundan oldukça farklıdır. Yapıya katılan nadir toprak iyonlarının ev sahibi atomlar ile arasındaki elektron geçişlerine bağlı olarak spektrumda birçok dar ışıma bandı oluşmuştur. Yayvan bir spektrumun yerini kesikli spektruma bırakmıştır (Şekil 4.9). Gözlenen bu spektrum $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonlarının karakteristik PL ışıma spektrumudur. Yapıya nadir toprak iyonları katıldığında artık ev sahibi atomlar sadece enerjinin soğurulmasından sorumludur. Işıma olayını yapıya katkılandırılan safsızlıklar belirlemektedir.

$Eu^{3+}$ iyonları ile aktive edilmiş $YTaO_4$ fosforunun gerek toz formu gerek ise her iki hazırlanış yöntemi ile üretilmiş olan YTA4 ve YTA9 kodlu pelet fosforlar, ne β ne de UVB ışıma sonrasında ışıma yapmaktadır. Toz haldeki fosforların ışıma eğrisi Şekil 4.41'de incelendiğinde sadece *X*-ışınından sonra 98°C'de tek bir pike sahip olduğu, yanı sıra bu sonucun da saf $YTaO_4$ oldukça farklı olduğu gözlemlenmiştir. Nadir toprak iyonu katkısı fosforun görünür dalga boyunda ışıma yapmasını ve ışımayı güçlendirmesi öncelikli olarak akla gelen durumken, karşılaşılan sonuç beklenti dışı olan bir sonuç değildir. Çünkü nadir toprak iyonu katkısı sonucu lüminesansı meydana getiren ev sahibi atomlar ile katkı iyonları arasında elektronik geçişler olmaktadır. Bununla beraber fazla iyon katkılandırıldığında örgü yapısı değişir ve katkılar arasında fonon geçişleri şeklinde enerji aktarılabilir. Bunun sonucunda fotonların geçişi sonucu gözlemlenen lüminesansın şiddetinde azalma oluşur. Katkı miktarının fazlalığı ile lüminesans şiddetinde azalış, beklenti doğrultusunda gözlemlenen bir sonuçtur.

$Eu^{3+}$ Nadir toprak iyonları ile $YNbO_4$ fosforuna katkılandırılmıştır. Yapıda 5 – 10 μm'lik halka parçacıklardan oluşmuş, M tip monoklinik kristaller gözlenmiştir (Şekil 4.6). PL spektrumu incelendiğinde $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış $YTaO_4$ fosforunun ışıma spektrumuna oldukça benzer bir spektrumla karşılaşılmıştır. Söz konusu spektrum $Eu^{3+}$ iyonunun karakteristik ışıma pikidir ve katkısız $YNbO_4$ fosforunun PL ışıma spektrumu ile ilişkili değildir. Işımada safsızlık iyonları etkilidir. En şiddetli ışıma bandı 614 nm'de lokalize olmuştur (Şekil 4.9). Ev sahibi örgüye ($NbO_4$) bağlı olarak zayıf geniş mavi ışıma bandı da gözlenmektedir.

$YNbO_4$:Eu fosforlarının gerek toz formu gerek ise YTA5 ve YTA10 kodlu pelet formlarının TL ışıma eğrileri tüm radyasyonlardan sonra gerek kendi içinde gerek ise toz haldeki katkısız $YNbO_4$ TL ışıma eğrisine kıyasla farklılık göstermiştir. Toz haldeki $YNbO_4$:Eu fosforunun ışıma eğrileri incelendiğinde β radyasyonundan sonra $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonlarının katkısı düşük sıcaklık pikini 125°C'ye kaydırmıştır. Yüksek sıcaklık piki ise 400°C'ye kadar çıkıldığında gözlenememiştir. UVB ışımasının ardından da oldukça farklı TL ışıma eğrisi vermiştir, düşük sıcaklık piki gözlenmezken yüksek sıcaklık piki ~75°C sağa kaymıştır. *X*-ışını ile uyartımın ardından 150°C'de tek bir pik mevcuttur. Her bir uyartım kaynağının farklı enerjiye sahip olması örgüdeki farklı tuzaklanmış yük taşıyıcıların uyarılmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra $YNbO_4$ fosforuna katılan $Eu^{3+}$ nadir toprak iyonlarının katkısı ile yapı farklılaşmıştır. Nadir toprak iyonu katkısı ev sahibi atomlar ile katkı iyonları arasında elektronik geçişler oluşturmuştur. Ayrıca nadir toprak iyonu katkısı ev sahibi atoma oranla fazla olduysa örgü yapısı değişmiş ve katkılar arasında fonon geçişleri şeklinde enerji aktarılmış olabilir. Bu durumda TL ışıma gözlenmemektedir.

YTA5 pelet formunun ışıma eğrisi incelendiğinde β radyasyonun ardından 85 ve 335°C'de iki pik, UVB ışımasının ardından 90 ve 250°C'de de iki pik gözlenmiştir. YTA10 fosforunun ışıma eğrileri incelendiğinde ise β radyasyonun ardından kararlı pike rastlanamamış, UVB ışımasının ardından 200°Cde bir pik gözlenmiştir. Kimyasal formülleri aynı olsa da hazırlanış aşamasında YTA5 fosforu 2 kere YTA10 fosforu 1 kere sinterlenmiştir ve uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalan malzemenin yapısında farklılıklar oluşmuştur. Bu fark TL ışıma eğrisine yansımıştır. Bununla beraber $Eu^{3+}$ Nadir toprak iyonları ile aktive edilmiş $YNbO_4$ fosforunun PL özellikleri hem $Eu^{3+}$ ile hem de ev sahibi örgüdeki $NbO_4$ fosforları ile ilişkili olduğu için bu çifte katkının TL ışıma eğrisinin kompleksliğini etkilemiş olabileceği düşünülmektedir.

$Tb^{3+}$ Nadir toprak iyonları ile katkılandırılmış $YTaO_4$ fosforunun kristal yapısı ve morfolojisi SEM ve XRD ile analiz edilmiş ve küçük polihedral taneciklerin genişletilmiş kristaller ile karıştırılmasıyla oluşmuş M′-$YTaO_4$ monoklinik yapıya sahip iyi kristalize olmuş toz olduğu keşfedilmiştir. 254 nm uyartım altında PL spektrumu incelenmiştir. $Tb^{3+}$'den dolayı karakteristik güçlü yeşil

ışıma yapmaktadır (karakteristik lüminesans). $Tb^{3+}$ iyon merkezlerinin içine elektron geçişleri olmakta bu geçişler de PL spektrumunda birçok dar ışıma bandının oluşmasını sağlamaktadır. En şiddetli ışıma 545 ve 550 nm'de lokalize olmuş yeşil ışımadır (Şekil 4.9). Görüldüğü gibi $YTaO_4$ fosforunun katkısız, $Eu^{3+}$ katkılı ve $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonu katkılı yapılarının her birinin PL spektrumu birbirinden oldukça farklıdır. Gerek $Eu^{3+}$ gerek ise $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonu katkılı yapılarda spektrum kesikli iken katkısız yapının spektrumu oldukça geniştir. Ayrıca ışıma şiddeti nadir toprak iyonu katkılı spektrumun ışıma şiddetine oranla oldukça düşüktür. Katkısız yapıda PL uyarımı ve ışımayı ev sahibi atom etkilerken Nadir toprak iyonu katkılandırılan yapıların PL sisteminde ev sahibi atom sadece uyartımdan sorumlu iken ışıma katkılandırılmış nadir toprak iyonuna bağlıdır. Dolayısıyla elde edilen PL spektrumları nadir toprak iyonlarının karakteristik ışımalarını belirtmektedir.

$Tb^{3+}$ ile aktive edilmiş toz haldeki $YTaO_4$ fosforunun ve YTA6 ve YTA11 kodlu pelet formlarının TL ışıma eğrileri incelenmiştir. Toz haldeki $YTaO_4$ fosforunun β radyasyonuyla uyartımının ardından ışıma eğrisi kompleks bir yapıya sahiptir (Şekil 4.38). 134°C'de iyi belirgin bir pik ve 200 - 400°C arasında üst üste binmiş pikler söz konusudur. UV uyartımının ardından 178°C'de bir omuza sahip pik söz konusudur. 270°C'den sonra TL ışıma şiddetinde artış gözlenmektedir. Bu artış ya ikinci bir pikin başlangıcı ya da siyah cisim ışıması olabilir. *X*-ışını ile uyartımın ardından da 145 ve 230°C'de 2 pik gözlenmektedir. $Tb^{3+}$ nadir toprak iyonu katkısı ile kristalde örgü esnemesi ve yük dengelenmesi gibi durumlar sonucunda yeni yeniden birleşme merkezleri oluşmuş olabilir ve oluşan yeniden birleşim merkezleri ile tuzaklar arasında bir kuplaş söz konusu olabilir ve tuzak ile yeniden birleşim merkezi direk birbiriyle etkileşebilir. Bu etkileşim sonucu $YTaO_4$ fosforunun TL ışıma eğrisi değişime uğrayabilir [70].

$YTaO_4$:$Tb^{3+}$ fosforunun her iki pelet formunun ışıma eğrileri de gerek birbirinden, gerek toz formdan ve gerek ise hem katkısız $YTaO_4$ hem de $Eu^{3+}$ katkılı $YTaO_4$ fosforlarının ışıma eğrilerinden oldukça farklıdır. YTA6 kodlu 1. pelet formun β radyasyonunun ardından 155°C'de iyi belirgin ve 200 – 400°C aralığında üst üste binmiş pikleri oluşmuştur. UVB ışımasının ardından ise 200°C'de bir pik gözlemlenmiştir. YTA11 kodlu 2. pelet formun β radyasyonunun ardından 85, 160,

275°C'de 3 tane piki gözlenirken, UVB ışımasının ardından kararlı bir pike rastlanamamıştır. TL ışıma eğrilerindeki karmaşıklık $Tb^{3+}$ iyonu katkılı monoklinik kristalize tozlarda mikro yapısal yerel karakteristiklerden kaynaklanabilir [93]. $YTaO_4$:$Tb^{3+}$ fosforunun PL spektrumunda gözlenen yapısal farklılığın da TL ışıma eğrilerini etkilemiş olabileceği düşünülmektedir.

$Tb^{3+}$ katkılandırıldığında TL ışıma şiddeti artmışken $Eu^{3+}$ iyonu katkılandırıldığında ışıma şiddetinin azalması $YTaO_4$:$Eu^{3+}$ fosforunun örgüsünde iyonları tuzaklayan boşluklar ve nükleasyon sistemleri denilen bölgelerin oluşabilmiş olması, oluşan bu bölgelerde katkı iyonları birikmesi sonucu fosfor malzemenin daha kolay durgun hale gelmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir [76]. Ayrıca nadir toprak iyonlarının yarıçapları TL ışıma pikinin sıcaklığını etkilemektedir dolayısıyla bu farklılık $Tb^{3+}$ ile $Eu^{3+}$ iyonlarının iyon yarıçaplarının farklı olmasından da kaynaklanabileceği düşünülmektedir [70].

Elde edilen sonuçlar ışığında kusurlar ve lüminesans merkezleri, uyarılma ve yük salınımı birbirini etkileyen birçok özeliğe sahiptir. Nadir toprak iyonu katkısı ile sadece nokta kusurlar tuzaklanma ve yeniden birleşme merkezi lüminesansı etkilememektedir. Ayrıca lokalize geçişler söz konusudur. Böyle bir komplekslik daha büyük örgü hacimlerinin uyarılması nedeniyle ışıma pikini kaydırmaktadır. Görüldüğü gibi TL ışıma eğrisi içsel geçişlerin olduğu karmaşık bir modele sahiptir. Tuzakların ve yeniden birleşme merkezlerinin temelini oluşturan yeni bir örgü yapısını modellemek oldukça zor olsa da gerçekleştirilen deneysel çalışmaların ışığında TL ışıma mekanizmanın yeniden modellendirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [70].

Tez çalışmasına başlarken amaç mevcut fosfor malzemelerin dozimetrik malzeme olarak kullanılabilirliğini de araştırmaktı. Bu doğrultusunda pelet fosforların UV(311 nm) ve β radyasyonuna olan duyarlılıkları, söz konusu radyasyonlara duyarlı fosforların TL ışıma piklerinin kararlı olup olmadığı incelenmiştir. Duyarlı olmasına rağmen düzgün ışıma eğrisi vermeyen ve ışıma eğrisi kararlı olmayan pelet fosforlar araştırma dışı bırakılmıştır. Kararlı ve düzgün TL ışıma eğrisi veren peletlerin duyarlı olduğu radyasyona verdiği cevaplar araştırılmış,

doz cevap eğrilerinin lineer olduğu aralıklar belirlenmiştir. İncelenen bütün pelet fosforların elde edilen özellikleri Çizelge 4.5'de detaylı olarak görülmektedir.

Dozimetrik malzemelerin önemli özelliklerinden biri doz cevap eğrisidir. Belli aralıktaki radyasyonun ölçümü için kullanılacak TL dozimetrenin doz cevap eğrisinin o aralıkta lineer değişim göstermesi istenir. Pelet fosfor malzemelerin UV (311 nm) ve β radyasyonuna verdiği doz cevapları belirlemek için malzemeler belli süre radyasyona maruz bırakılıp TL ışıması ölçülmüş, prosedür peş peşe radyasyona maruz kalma süresi arttırılarak tekrar edilmiştir. Her iki uyartım kaynağı için ayrı ayrı TL ışıma eğrilerinin altındaki integrasyon alanları hesaplanıp, maruz kalınan ışıma süresine göre değişim grafiği çizilmiştir. Grafiklerde lineer değişimin gözlendiği ışıma aralıkları tespit edilmiştir.

Tespit edilen aralıkların doğruluğunun güvenilirliğini belirlemek için malzemeler defalarca aynı süre radyasyona maruz bırakılıp TL ışıması ölçülmüş, her TL ışıma eğrisinin altındaki integrasyon alanı hesaplanmış, böylelikle her bir süre için TL ışıma eğrisinin altında kalan integrasyon alanlarının standart sapması belirlenmiştir. Doz cevap eğrilerinde söz konusu standart sapmalar Bölüm 4'de görülmektedir. Bölüm 4'de doz cevap eğrileri incelenirken her bir süre için tespit edilen standart sapma değeri yerine, optimum değeri veren 5 dakikalık radyasyona maruz kalındığında tespit edilen standart sapma değerleri belirtilmiştir.

Toz malzemelerin UV (311 nm) ve β radyasyonuna duyarlılığı ve kararlılığının incelenmesinin yanı sıra doz cevap eğrileri de incelenmemiştir. Duyarlılığı tespit edilen toz malzemelerin kararlılıkları incelenirken eşit miktar aynı radyasyona maruz bırakılmasının ardından malzemenin TL ışıma eğrileri bir arada incelendiğinde, pik sıcaklıklarının sabit olmasına rağmen TL ışıma şiddetlerinin farklılık gösterdiği göze çarpmaktadır. Bu farklılık miligram mertebesinde ölçülen malzemenin miktarında ölçüm esnasında istemsiz değişiklikler olduğunun göstergesidir. Ölçümleri daha sağlıklı gerçekleştirebilmek için söz konusu fosfor malzemelerin pelet formları ile incelemeler sürdürülmüştür.

Malzemelerin TL ışıma eğrileri incelenirken düşük sıcaklık piklerinin karalı olmama durumunu ve yüksek sıcaklık piklerini siyah cisim ışımasının etkileyebileceğini göz önünde bulundurmak şarttır. Bu doğrultuda doz cevap eğrileri

belirlenirken ışıma eğrisindeki piklerin altında kalan alanlar belirlenmiştir. Eğer iç içe geçmiş bitişik pikler söz konusu ise şartlar göz önünde tutularak, en optimum bölgelerinin altında kalan alanlar belirlenmiştir. Her bir pik, örgüdeki belli bir tuzak sistemine karşılık geldiği düşünülmekte ve her bir pik için ayrı ayrı doz cevap eğrisinin lineer aralığının tespit edilmesi gerekmektedir. Ölçümlerde beklentiye uygun olarak yüksek sıcaklık piklerine göre düşük sıcaklık piklerinin daha erken satüre olduğu gözlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında fosforlar, hazırlanış yöntemleri yönünden, katkı durumuna bağlı olarak, UV (311 nm) ve β radyasyonunun ardından duyarlılık, kararlılık ve doz cevap lineerliği açısından kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Ölçümler doğrultusunda UV (311 nm) ışımasının ardından ışıma şiddeti en yüksek malzeme YTA3 fosforudur. YTA3 fosforunun doz cevap aralığı ancak 8 dakikalık ve daha düşük doz değerlerinde lineerliğe sahiptir. 2. YTA5 fosforudur. Doz cevap eğrisi 8 dakikalık uyartıma kadar lineerdir. 3. YTA6 fosforudur. 1 dakikanın altındaki dozlardan 40 dakikalık doz değerine kadar doz cevap eğrisi lineerdir. 4. YTA1 fosforudur. 15 dakikalık doz değerlerine kadar doz cevap eğrisi lineerdir. β radyasyonunun ardından en yüksek ışıma şiddetini YTA5 fosfor vermektedir. Bununla beraber pik sıcaklıkları TLD çalışmaları için uygun değildir. 2. YTA11 fosforudur. Doz cevap eğrisi ancak 15 dakikalık uyartıma kadar lineerdir. 3. YTA7 fosforudur. YTA7 fosforunun TL ışıma piki oldukça geniş sıcaklık aralığına yayılmış karmaşık yapıya sahip bir pik olduğu için TLD çalışmalarına uygun değildir. 4. YTA1 fosforudur. YTA1 fosforunun lineer doz cevap aralığı oldukça geniştir. 25 dakikalık uyartımın ardından henüz doyuma ulaşmamıştır. Doz cevap eğrileri malzemelerin kros kalibrasyonu yapılmadığı, eşdeğer dozu bilinmediği için doz cinsinden değil, uyartım kaynağına maruz kalınan süreler cinsinden verilmiştir.

Lineer doz cevap aralığı en geniş olan fosforların ışıma şiddetleri kıyaslandığında UV (311 nm) ışımanın ardından YTA1 ve YTA6 fosforunun ışıma şiddeti oldukça iyidir. β radyasyonunun ardından ise YTA11 fosforunun ışıma şiddeti en iyidir. Tez çalışmasında elde edilen veriler doğrultusunda bu fosforlar söz konusu radyasyonlar için TLD olarak geliştirilmek üzere çalışılması uygun olacak fosfor malzemeler olarak önerilmektedir. Ayrıca öne çıkan fosfor malzemeler ışık

yayan malzeme olarak endüstriye ve sanayiye optoelektronik açıdan büyük yarar sağlayacağı düşülmektedir.

Gerçekleştirilen doktora çalışması, mevcut fosfor malzemeler ile yapılan ilk büyük kapsamlı çalışmadır. Gerek nadir toprak iyonları katkılandırılmış itriyum tabanlı fosforların lüminesans modellemesi için, nadir toprak iyonlarının katkısının araştırılması, gerekse UV (311 nm) ve β radyasyonlarının sağlıklı ölçülmesinde yeni TLD üretim çalışmaları için, yeni itriyum tabanlı fosfor malzemelerin, duyarlılık, kararlılık ve lineer doz cevap aralıklarının standart sapmaları da göz önünde bulundurarak belirlenmesi ve ışıma şiddeti ile lineer doz cevap aralığı kıyaslamaları ile benzer çalışmalara yol gösterici nitelikte, önemli bir araştırmadır. Literatüre büyük katkı sağladığı düşünülmektedir.

## 6 KAYNAKLAR


**1-** E.C. Karsu, E. J. Popovici, A. Ege, M. Morar, E. Indrea, T. Karali, N. Can, Luminescence Study of Some Yttriyum-tantalate Based Phosphors, Journal of Luminescence, 131, 1052–1057, 2011

**2-** http://www.kuresel-isinma.org/kuresel-isinma/ozon-tabakasi.html

**3-** http://science.nasa.gov

**4-** http://www.dmi.gov.tr/arastirma/ozon-ve-uv.aspx

**5-** http://scienceray.com/biology/ecology/holes-in-the-ozone-layer

**6-** http://www.theozonehole.com/2011.htm

**7-** P. F. S. Pereira, M. G. Matos, L. R. Avila, E. C. O. Nassor, A.Cestari, K. J. Ciuffi, P. S. Calefi, E. J. Nassar, Red, Green and Blue Emission Doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) Phosphors Prepared by Non-hydrolic Sol-gel Route, Journal of Luminescence, 130, 488–493, 2010

**8-** http://biltek.tubitak.gov.tr/haberler/kimya/2000-07-6pdf.com

**9-** M. Çakır, İ. Kartal, H. Demirer, Z. Başpınar, UV Işınlarla Sertleşen Hibrid Malzemelerin Yapışma ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, 6th International Advaced Tecnologies Symposium (IATS'11), 2011

**10-** T. W. Kuo, T. M. Chen, Syntesis and Luminescence Properties of $Eu^{3+}$, $Ce^{3+}$ and $Tb^{3+}$- Activated $Sr_3La_2(BO_3)_4$ Under UV Excitation, Journal of Luminescence, 130, 483–487, 2010

**11-** http://www.polimerler.com/elektrokromikcihazlar.htm

**12-** L. H. Brixner, H. Y. Chen, On The Structural and Luminescent Properties of The M′ $LnTaO_4$ Rare Earth Tantalates, J. Electrochem. Soc., 130, 12, 2435–2443, 1983

**13-** M. Spencer, D. Z. Staynow, Interparticle Effects in Low Angel X-Ray and Neutron Diffraction from Chromatin, Biophys. J., 30, 307-316, 1980

**14-** G. Blasse, M. J. J. Lammers, H. C. G. Verhaar, The Luminescence of Trigonal Bipyramidal $NbO_5$- and $TaO_5$- and A Comparison with Other Niobates and Tantalates, Journal of Solid State Chemistry, 60, 2, 258- 261, 1985

**15-** C. Furetta, and G. Kitis, Models in Thermoluminescence, Review, Journal of Materials Science, 39, 2277–2294, 2004

**16-** R. Chen, and S. W. S. Mc Keever, Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific, Singapore, 1997

**17-** K. Y. Jung, Enhanced Luminescent Properties of $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+},Ce^{3+}$ Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis, Journal of Luminescence, 126, 469–474, 2007

**18-** A. S. Gouveia-Neto, L. A. Bueno, R. Nascimento, E. A. Silva, E. B. Costa, Rare-earth Doped Solid-state Phosphor with Temperature Inducedvariable Chromaticity, Proc of SPIE 7197, 719713–1, 2009

**19-** K. D. Sardar, Spektra Energy Levels and Symmetry Assignments for Stark Components of $Eu^{3+}$ ($4f^6$) in Gadoliniumgalliumgarnet ($Gd_3Ga_5O_{12}$), Journal of Luminescence, 131, 1945–1952, 2011

**20-** T. Karalı, N. Can, P.D. Towsend, A. P. Rowlands, J. M. Hanchar, Radioluminescence and Thermoluminescence of Rare earth Element and Phosphorus- doped Zircon, American Mineralist, 85, 668–681, 2000

**21-** P. D. Townsend, A. K. Jazmati, T. Karali, M. Maghrabi, S. G. Raymond, B. Yang, Rare Earth Size Effects on Thermoluminescence and Second Harmonic Generation, Journal of Physics: Condensed Matter, 13, 2211–2224, 2001

**22-** İ. Şabikoğlu, Katkılandırılmış Lityum Silikat Camsı Seramiklerin Sentezlenmesi ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Katıhal Fiziği, 2011

**23-** M. Yüksel, Orta Anadolu Fluoritlerinin ($CaF_2$ ) Termolüminesans (TL) Işıma Tepelerine Tavlamanın Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Adana 2008

**24-** F. Tüylüce, Deniz Killerinin Kireç Stabilizasyonu ile İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli Üniversitesi, 2010

**25-** T. Arslan, X-ışınları ve Kullanım Alanları, Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi, 2010

**26-** A. ÇETİN, Farklı Metalik İyonlarla Bombalanan ZnO Örneklerinin Fiziksel ve Yapısal Özelliklerinin Nükleer, Lüminesans ve Diğer Teknikler Kullanılarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Ege Üniversitesi, 2007

**27-** C. Furetta, ,P.S. Weng, Operational Termoluminescence Dosimetry, World Scientific Publishing Co, Pte-Ltd, 1998

**28-** A. Ege, Işıma Teknikleri Kullanılarak Jeolojik Örneklerin Tarihlendirilmesi, Doktora Tezi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, Ege Üniversitesi, 2008

**29-** E. C. Karsu, X-Ray Lüminesans Sisteminin Kurulması Kalibrasyonu ve Çeşitli Termolüminesans Dozimetrelerin Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Fizik Bölümü, Celal Bayar Üniveritesi, 2005

**30-** C. Kittel, Katıhal Fizigine Giriş, Bilgi Tek yayıncılık, İstanbul 1996

**31-** M. Durukan, Minerallerin Optiksel Soğurma ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Celal Bayar Üniveritesi, 2008

**32-** J.R. Hook, H.E. Hal, Katıhal Fiziği, Wiley& Sons Ltd, Literatür Yayıncılık, 28, 1999

**33-** M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, U.K., 2001

**34-** J. Wilson, J.F.B. Hawkes, Optoelektronik, Değişim Yayınları, Adapazarı, 2000

**35-** S.W.S. McKeever, M. Moscovıtch, and P.D. Townsend, Dosimetry Materials: Properties and Uses, Ashford: Nuclear Technology Publishing, England, 1995

**36-** E. Newton Harvey, A History of Luminescence from The Earliest Times Until 1900, American Philosophical Society, Philadelphia, 1957

**37-** C. F. Du Fay, The Notes of The Observations about Luminescence, Hist. De Acad. Roy. De Sci. De Paris, 3: 96, 1738

**38-** M. D. Blaufox, Becquerel and The Discovery of Radioactivity: Early Concepts, Seminars in Nuclear Medicine, 26, 3, 145–154, USA, 1996

**39-** P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman, Luminescence in Sulfides: A Rich History and Bright Future, Materials, ISSN 1996–1944, 3, 2834–2883, 2010

**40-** http://www.archive.org/stream/historyoflumines00harv/historyoFlumines00harv_djvu.txt

**41-** M. T. Ryan, J. W. Poston, A Half Century of Healty Physics A historical Review: 50th Anniversary of The Health Physics Society, Lippincott Williams& Wilkins, Maryland, 2005

**42-** J. Trowbridge, J. E. Burbank, Thermoluminescence of Natural Substances, Am. J. Sci. Ser., 4(5), 55 1898

**43-** M.J. Aitken, Recent Advances in Thermoluminescence Dating, Radiation Protection Dosimetry, 6, 181–183, 1985

**44-** J. M. DANIELS, The Effect of Interactions in A Paramagnetic on The Entropy and Susceptibility, Proc. Phys. Soc., LXVI, 8-A, 1953

**45-** S.W.S McKeever, Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, New York, 76, 1985

**46-** V. Pagonis, , G. Kitis, , C. Furetta, Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence, Springer Pres, New York, 2006

**47-** http://www.physics.harvard.edu/about/history.html

**48-** http://www.annalen-der-physik.org/editors_e.html

**49-** D.R. Vij, Luminescence of Solids, Plenum Press, New York, 1998.

**50-** S.O. Troja, G. Burrafato, A. M. Gueli, F. Marzo, A. Pedalino, Experimental TL Glow Curve Trap Parameter Determination, Nuclear Science Symposium Conferance Record, France, 6/149, 1, 2000

**51-** R. Chen, Glow Curve with General Order Kinetics, Journal of Electrochemical Society, 116, 9, 1254–1257, 1969

**52-** A. J. J. Bos, GEFs and GAPs: Critical Elements in Control of Small G Proteins, Cell 129, Elsevier Inc, 2007

**53-** N. A. Spooner A. D. Franklin, Effects of The Heating Rare on The Red TL Quartz, Radiation Measurements, 35, 59–66, 2002

**54-** V.E. Kafadar, The Effects of Various Experimental Parameters on Glow Peaks and TL Kinetics of Some Dosimetric Materials, Doktora Tezi, Fizik Mühendisliği, Gaziantep Üniversitesi, 2009

**55-** R. Nanjundaswamy, K. Lepper, S. W. S. McKeever, Thermal Quenching of TL in National Quartz, Radiation Protection Dosimetry, 100, 1–4, 305–308, 2002

**56-** P.Braunlict, S.C. Jones, A. Abtani, M. DeMurcia, P. Kelly, Heating of Continuous Thermoluminescent Layers with Localised Laser Beams. Radiation Protection Dosimetry, 6, 1–4, 83–86, 1984

**57-** G. Kitis et al, Heating Rare Effects on TL glow-peaks of Three Thermoluminescent Phosphours. Nuclear Instruments and Methods B, 73, 367–372, 2005

**58-** http://www.taek.gov.tr/component/content/article/208-dozimetri/435-dozimetrenedir-kullanilandozimetreler-hangileridir-ve-hangi-amaclar-icin-kullanilmaktadir-.html

**59-** H. Baş, Sterotaktik Radyocerrahi İçin Küçük Alanlarda 6 mv Foton Dozimetrisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2005

**60-** http://www.taek.gov.tr/sanaem/29-uygulama-bolumu/384-saglik-fizigi-birimi-kisisel-dozimetri-laboratuvari.html

**61-** R. Chen, S.W.S. McKeever, Characterization of Nonlinearities in the Dose Dependence of Thermoluminescence, Radiation Measurements, 23, 4, 667–673, 1994

**62-** D. Jia, W. Jia, D. R. Evans, W. M. Dennis, H. Liu, J. Zhu, W. M. Yen, Trapping Processes in CaS:$E^{2+}$, $Tm^{3+}$, Journal of Applied Physics, 88, 6, Structural, Mechanical Thermodynamic and Optical Properties of Condensed Matter, 61–68, 78, 2000

**63-** J. R Prescott, G. B. Robertson, Sediment Dating by Luminescence, Radiat. Meas., 27, 893-922, 1997

**64-** M.J Aitken, Science-based Dating in Archaeology, Longman, 1990

**65-** W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook, CRC Press/Taylor and Francis, 2007

**66-** W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Measurements of Phosphor Properties, Taylor and Francis, 2006

**67-** http://www.taek.gow.tr

**68-** http://library.cu.edu.tr/tezler/6913.pdf

**69-** DPT 8. 5 Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri (nadir toprak elementleri-kıymetli ve yarı kıymetli taşlar) Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2001

**70-** T.Karalı, Lüminesans Materyallerden Nadir Toprak İyonlarının Rolü, LÜMİDOZ2, Celal Bayar Üniversitesi, 2008

**71-** G.H Dieke, H.M. Crosswhite, The Spectra of the Double and Triply Ionized Rare Earths, Applied Optics, 2, 7, 1963

**72-** G.H Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, American Institute of Physics Handbook, 3rd edition, McGraw-Hill, 7–25, 1972

**73-** L. Bo, G. Zhen-Nan, L. Jian-Hua, S. Mian-Zeng, Photoluminescence of $Eu^{3+}$-activated $GdTaO_4$ with Both M Type and M′ Type Structures, Journal of Materials Scihnch, 35, 1130–1143, 2000

**74-** L. Bo, G. Zhen-Nan, L. Jian-Hua, S. Mian-Zeng, Energy Transfffer in The Luminescence Process of $YTaO_4$: Gd, Eu, Acta Phys Chimica Sinica 15(9), 794, 1999

**75-** X. Xiao, B. Yan, Photoluminescence of $Eu^{3+}$($Dy^{3+}$)-activated $YNb_xTa_{1-x}O_4$ and $REVTa_2O_9$ (RE=Y, La, Gd) Phosphors from the Precursors, Applied Physics A, Materials Science & Processing, 88, 333–339, 2007

**76-** R. Kibar, Farklı Metal İyonları ile Bombalanan $SrTiO_3$ Kristalinin ve Bazı Minerallerin Nükleer ve Diğer Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Ege Üniversitesi, 2007

**77-** J. M. Oduko, Thermoluminescence: Materials and Aplications, PhD Thesis, University of Surrey, Faculty of Science, 1992

**78-** R.L. Clarke and M. Braden, Modified Arrhenius Equation for The Frequency Dependence of The Transition Temperatures of Polimers, Biomaterials, 10, 1989

**79-** Z. P. Yang, X. N. Li, A Novel Green-emitted Phosphor $BaZnP_2O_7:Tb^{3+}$ for white LEDs and The Infuence of Doping $Ce^{3+}$, Photonics and Optoelectronics, Symposium SOPO 2009, IEEE, 978–1–4244–4212–0, Wuhan, 2009

**80-** A. J. J. Bos, Theory of Thermoluminescence, Radiation Measurements, 41, 45–56, 2007

**81-** L. A. Buerno, A.S. Gourveia-Neto, A. F. Silva, D. S. Moura, E. A. Silva, E. B. Costa, Upconversion Fluorence Spectroscopy in Rare Earth Doped Sol-gel Nano-glass Ceramics, Nonlinear FrequencyGeneration and Conversion: Materials, Devices and Applications IX Peter E. Powers, Proc. SPIE 7582, 75821H, USA, 2010

**82-** E. Uzun, Etkileşimli Çoklu Tuzak Modellerinin Sayısal Olarak Çözümlenmesi ve Gerçek Malzemelere Uygulanması, SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 14, 2, 106–115, 2010

**83-** Y. Zheng, Y. Huang, M. Yang, N. Guo, H.Qiao, Y. Jia, H. You, Syntesis and Tunable Luminescence Properties of Monodispersed Sphere-like $CaWO_4$ and $CaWO_4$:Mo/Eu, Tb, Journal of Luminescence, 132, 362-367, 2012

**84-** A. S. G. Neto, A.F. da Silva, L.A. Bueno, E.B. da Costa, Luminescent Features of Sol-gel Derived Rare-earth Multi-doped Oxyfluoride Nano-structured Phosphors for White LED Application, Journal of Luminescence, 132, 299–304, 2012

**85-** I. N. Ogorodnikov, N. E. Poryvai, Thermoluminescence Kinetics of Lithium Borate Crystals, Journal of Luminescence, 132, 1318–1324, 2012

**86-** I. Arellano, M. Nazarov, C. C. Byeon, E. J. Popovici, H. Kim, H. C. Kang, D. Y. Noh, Luminescence and Structural Properties of $Y(Ta, Nb)O_4:Eu^{3+},Tb^{3+}$ Phosphors, Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 48–51

**87-** http://www.mc.metu.edu.tr/pdf/ODTU_SRM_brosur_gunes.pdf

**88-** A.G. Wintle, Luminescence Dating: Laboratory Procedures and Protocols, Radiation Measurement, 27: 769-817pp, 1997

**89-** J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Pres, NY, 1981

**90-** G. Blasse, A. Bril, Luminescence Phenomena in Compounds with Fergusonitestructure, J. Lumin. 3 (2), 109–131, 1970

**91-** S.L. Issler, C.C. Torardi, Solid State Chemistry and Luminescence of X-ray Phosphors, J. Alloy. Compd. 229 (1), 54–65, 1995

**92-** A. M. Hristea, O. Alm, E. J. Popovici, M. Boman, Luminescent Thin Films of Nanocrystalline $YTaO_4$:Nb by Pulsed Laser Deposition, Thin Solid Films 516, 8431–8435, 2008

**93-** B. Lia, Z. Gua, J. Linb, M. Z. Sub, X-Ray Luminescence Properties of Rare-earth Doped Orthotantalate, Materials Research Bulletin, 35, 1921–1930, 2000

**94-** E. J. Popovici, F. Imre-Lucaci, L. Muresan, M. Stefan, E. Bica, R. Grecu, E. Indrea, Spectral Ivestigations on Niobium and Rare Earth Activated Yttrium Tantalate Powders, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 10, No. 9, 2334 – 2337, 2008

**95-** E. J. Popovici, M. Nazarov, L. Muresan, D. Y. Noh, M. Morar, E. Bica, E. Indrea, Studies on Terbium Activated Yttrium Based Tantalate Phosphors, Radiation measurements, 45, 300–303, 2010

**96-** M. Ayvacıklı, A. Ege, N. Can, Radioluminescence of $SrAl_2O_4:Ln^{3+}$ (Ln = Eu, Sm, Dy) Phosphor Ceramic, Optical Materials, 34, 138–142, 2011