

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adnan ÖZDEMİR

**MANGAN İLE KATKILANMIŞ LİTYUM TETRABORATIN
TERMOLÜMİNESANS DOZİMETRESİ OLARAK ÇALIŞILMASI**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2015

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANGAN İLE KATKILANMIŞ LİTYUM TETRABORATIN
TERMOLÜMİNESANS DOZİMETRESİ OLARAK ÇALIŞILMASI**

Adnan ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 05/01/2015 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL
DANIŞMAN

Prof. Dr. Kasım KURT
ÜYE

Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
ÜYE

Prof. Dr. Hamide KAVAK
ÜYE

Yrd. Doç. Dr. Necmettin NUR
ÜYE (2.Danışman)

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2014YL3**

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANGAN İLE KATKILANMIŞ LİTYUM TETRABORATIN TERMOLÜMINESANS DOZİMETRESİ OLARAK ÇALIŞILMASI

Adnan ÖZDEMİR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL
Yıl:2015, Sayfa 81
İkinci Danışman : Yrd. Doç.Dr. Necmettin NUR
Juri : Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL
: Prof. Dr. Kasım KURT
: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Hamide KAVAK
: Yrd. Doç.Dr. Necmettin NUR

Toz halindeki katkılanmış lityum tetraboratın ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Termolüminesansı (TL) iyonlaştırıcı radyasyona yüksek duyarlılık gösterir ve bu termolüminesans dozimetresi için önemlidir. Bu tezde mangan ile katkılanmış lityum tetraborat termolüminesans dozimetrik malzemesi çözelti sentezleme ve katkılama yöntemiyle üretilmiş ve ürün iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldığında TL karakteristiği araştırılarak çalışılmıştır.

İyonlaştırıcı radyasyonun belirlenmesi ve ölçümü fizikle ilgisi olan bilimlerde ve yaşam bilimlerinde uzun zamandır önem taşımaktadır. Kesin doz ölçümü, radyasyonun medikal uygulamalarında özellikle hayattır ve son yüzyıl boyunca, bilinen nedenlerden, radyasyon dozimetresi, resmi kuruluşlarda, askeriyede ve endüstriyel kuruluşlarda, birçok aktivitenin ve grubun ilgi odağı olmuştur. Konuya artan bir ilgi ve büyük araştırma çabası mevcuttur. Radyasyon alanlarının belli bir noktada ne olduğunun yüksek hassasiyetle belirlenmesinin istenmesi; belirlenmek istenen doz menziline geniş olması, detektör cevabının doz oranından ve enerjiden bağımsız olmasının gereği gibi nedenlerle genellikle iyon odası gibi geleneksel dozimetrik yöntemlerle karşılanmasında güçlük yaşanmaktadır. Belli durumlarda, katıhal yöntemleri, özellikle termolüminesans dozimetresi (TLD) bu ihtiyacı karşılamaktadır. Bu tezde, TL dozimetrik malzemesi $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın, aktivatörü olarak mangan ile katkılandıktan sonra lüminesans mekanizmaları çalışılmıştır. Tez çalışmaları, lityum tetraboratın sentezlenmesi ve mangan ile katkılanmasını kapsamıştır. Çözelti yanma sentezi (SCS) yöntemi ile üretilen malzemelerin TL dozimetrik özellikleri elde edilmiştir.

Bu tezde, 5-10 mg'lık katkılanmış lityumboratin termolüminesans ölçümü "Riso TL/OSL reader (Model TL/OSL-DA-20)" ile yapılmıştır. Katkılanmış lityum tetraborat örnekleri, TL okuyucunun içine monte edilmiş bir beta kaynağıyla radyasyona tutulmuştur. Mangan ile katkılanmış lityum tetraboratın TL ışım eğrileri, solma özellikleri, tekrar kullanılabilirlik ve bunların soğurulan doz ile değişimleri gösterilmiştir. Bu eğrilerden en iyi doz ve enerji cevap eğrileri ve bunlara karşılık gelen dozimetrik tepeler belirlenmiştir. Maruz kalınan doza ve süreye bağlı olmak üzere en belirgin ve kararlı olan dozimetrik tepelerin TL mekanizmaları çalışılmıştır. Belirlenecek en iyi hazırlama yöntemiyle bu katkı maddelerinden bir tanesinin lityum tetraborat için TLD-800 dozimetresi ticari dozimetresi kadar iyi olabilecek bir katkılayıcı olduğu gösterilmiştir. Toz halindeki ürünlerin karakterizasyonunu belirlemek için x-ışını difraksiyon (XRD), Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) yöntemleriyle çalışılmıştır.

Gelecekte yapılacak çalışmalarda, katkılanmış lityum tetraborat fosforlarının TL karakteristiklerini değiştirmeden içine yerleştirilebilecekleri, daha kolay elle tutunabilmelerini ve okunabilmelerini sağlayan bir matris element üretebilmesi için gerekli temel dozimetrik bilginin oluşturulmasına bu tez kapsamında yardımcı olunmuştur.

Anahtar Kelimeler: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; Mn, Termolüminesans dozimetresi; Çözelti yanma sentezi yöntemi

ABSTRACT

MSc THESIS

STUDYING OF MANGANESE ACTIVATED LITHIUM TETRABORATE FOR ITS USE IN THERMOLUMINESCENT DOSIMETRY

Adnan ÖZDEMİR

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL
Year:2015, Page:81
Co-Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Necmettin NUR
Jury : Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL
: Prof. Dr. Kasım KURT
: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Hamide KAVAK
: Yrd. Doç. Dr. Necmettin NUR

Thermoluminescence (TL) of activated lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) produced in powder form show high sensitivity to ionizing radiation and may be of value for thermoluminescence dosimetry. In this thesis, the development of activated lithium tetraborate thermoluminescence dosimeter materials using solution combustion synthesis technique has been realized and their corresponding TL properties subject to various types of ionizing radiation were investigated. We specified the effect of synthesis and determined the TL response.

Detection and measurement of ionizing radiation have long been important in the physical and life sciences. Precise dosimetry has been particularly crucial in the application of radiation to medicine. During the last decades, for reasons that are well known, radiation dosimetry has become a matter of considerable concern to many other activities and groups: to civil and military branches and to many industrial enterprises. There has been an expanded interest and large research effort in the subject. The requirements of modern dosimetry for high local resolution of radiation fields, an extended detection range, independence of detector response from dose rate, etc., can often not fulfilled by conventional dosimetry technique, such as ionization chamber dosimetry. To a certain extent solid state techniques, particularly TL dosimetry (TLD) can cover these requirements.

In this thesis, the behaviour of manganese as $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ activator for its use as TL dosimetric material was examined. The thesis covered manganese activated lithium tetraborate preparation mainly the synthesis of lithium tetraborate using solution combustion synthesis (SCS), doping of activator into the doping material synthesized and changing of some parameters during the preparation procedure. After the synthesis stage the doping stage was followed where compound of Mn doped to lithium tetraborate using SCS method.

In this project, thermoluminescence measurements of 5-10 mg activated lithium tetraborate was made with a "Riso TL/OSL reader (Model TL/OSL-DA-20)". Lithium tetraborate samples which were doped with different proportions were irradiated, during various times, with a beta source mounted in the reader. The TL glow curves and their variation with absorbed dose for lithium tetraborate activated with Mn was demonstrated. From the analysis of these graphs the best dose response, fading properties, reusability of this dosimetric material and the related dosimetric peaks were determined. Regarding to their being more obvious and stable for comparatively long periods of time in relation to exposure and measuring times the TL mechanisms of dosimetric peaks were selected and studied. Mn activator with the determined best preparation conditions showed to be a good activator for lithium borate.

Characterization of the powder product was achieved by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform Infra Red Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques.

Increased understanding of the lithium tetraborate luminescence dosimetry, effective practices, findings and recommendations disseminated beyond the duration and scope of this thesis.

Keywords: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; Mn; Thermoluminescent dosimetry; Solution combustion synthesis technique

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve bana “Mangan (Mn) Katkılanmış Lityum Boratın Termolüminesans Dozimetresi Olarak Çalışılması” konulu yüksek lisans tezini veren, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren danışman hocalarım Sayın Prof.Dr. Zehra YEĐİNĐİL ve ikici tez danışmanım Yrd. Doç.Dr. Necmettin NUR’a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli hocalarım Prof.Dr. Kasım KURT ve Prof.Dr. Mustafa TOPAKSU’ya sonsuz teşekkür ederim. Yüksek Lisans ile ilgili analizlerde bana yol gösteren hocam Uzm. Dr. Mehmet YÜKSEL’e, tezimin yazılmasında çok yardımları olan arkadaşlarım Elif GÖREN’e ve Kazım KABA’ya, laboratuvar arkadaşlarım Arř.Gör. Z. Gizem PORTAKAL, Volkan ALTUNAL ve Veysi GÜÇKAN’a teşekkür ederim.

Her konuda, bugüne gelmemde büyük payları olan babam Suphi ÖZDEMİR ve annem Hasine ÖZDEMİR’e, tezimin yazılmasında bana destek olan kardeşim Mehmet Mahsum ÖZDEMİR’e ve diğer aile fertlerine maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Termolüminesans	1
1.1.1. Termolüminesansla ilgili İlk Çalışmalar	1
1.1.2. Lüminesans	2
1.1.3. Termolüminesans (TL) Kavramı	4
1.1.4. Kristal Kusurlar	9
1.1.5. Termolüminesans Kinetikleri	12
1.1.5.1. Birinci Derece Kinetik	12
1.1.5.2. İkinci Derece Kinetik	15
1.1.5.3. Genel Mertebe Kinetik	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	19
3. MATERYAL VE METOD	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Lityum Tetra Borat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	25
3.1.2. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800)	26
3.2. Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Cihazlar	27
3.2.1. Termolüminesans Ölçüm Sistemi Risø TL/OSL Lüminesans Okuyucusu: Model TL/OSL-DA-20	28
3.2.1.1. Radyasyon Kaynağı	29
3.2.1.2. Isıtma ile Uyarım Sistemi	30
3.2.1.3. Fotokatlandırıcı Tüp (PMT)	30
3.2.1.4. IR ve Mavi Işık Kaynağı	31

3.2.1.5. Kontrolör	32
3.2.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)	33
3.2.3. X-Işınları Toz Diraktrometresi.....	34
3.2.4. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Cihazı	37
3.2.5. Nabertherm Fırın.....	38
3.2.6. Agat Havan.....	38
3.2.7. Hassas Terazı	39
3.2.8. Elekler	40
3.2.9. Su Arıtma Cihazı.....	40
3.2.10. Desikatör	41
3.2.11. Alüminyum Blok.....	42
3.3. Metod	42
3.3.1. Çözelti Yanma Sentez Yöntemi	43
3.4. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ Deneysel Aşamaları.....	43
3.4.1. Sinterleme Deneyi	43
3.4.1.1. Sıcaklık Parametresi.....	44
3.4.1.2. Zaman Parametresi.....	44
3.5. Tavlama Deneyi	44
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	45
3.7. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizleri.....	45
3.8. X-Işını Toz Kırınımı (XRD)	45
3.9. Termolüminesans (TL) Ölçümleri	45
3.9.1. Farklı Isıtma Hızları Deneyi	46
3.9.2. Tekrar Kullanılabilirliğin Test Edilmesi Deneyi.....	46
3.9.3. Ön Isıtma Deneyi	47
3.9.4. Doz Yanıtları Deneyi	47
3.9.5. Sönüm (Fading) Deneyi	47
3.9.6. Doz Silme Deneyi	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49

4.1. Sinterleme Deneyi	49
4.1.1. Sıcaklık Parametresi Deneyi	50
4.1.2. Zaman Parametresi Deneyi	50
4.2. Tavlama Ölçümler Deneyi	52
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	54
4.4. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizleri.....	57
4.5. X-Işını Toz Kırınımı (XRD) Analizleri ile İlgili Bulgular.....	57
4.6. Termoluminesans (TL) Ölçümleri	58
4.6.1. Farklı Isıtma Hızı Ölçümleri	58
4.6.2. Tekrar Kullanılabilirlik	62
4.6.3. Ön Isıtma Deneyi ile İlgili Bulgular.....	63
4.6.4. Doz Yanıtları Ölçümleri.....	64
4.6.5. Solma (Fading) Ölçümleri	68
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Tablo 4.1 Verilen doza karşılık verilen cevap grafiğini kullanarak hesaplanan F(D) değerleri.....	68
--	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Temel tuzak ve merkez model	5
Şekil 1.2. Tuzaklanmış elektronların boşalması.....	6
Şekil 1.3. Bir seramik parçasının ışıma eğrileri	7
Şekil 1.4. Enerji Band Modeli, a) Işınlama sonucu uyarılan elektronların yarı kararlı enerji seviyelerinde bulunan tuzaklarda tuzaklanmaları, b) Isısal yolla uyarılan elektronların yeniden birleşme merkezindeki değişimler ile birleşerek TL fotonu yayınlanması.....	9
Şekil 1.5. Alkali halidelerde bazı yapısal kusurların, tuzaklanmış elektronların ve tuzaklanmış hollarin (deşikler) şematik gösterimi.	11
Şekil 1.6. T_M tuzaklanmış elektronların başlangıçtaki yoğunluğu olan n_0 'dan bağımsızdır.	13
Şekil 1.7. I, birinci derece kinetiğe sahip, II, ikinci dereceden kinetiğe sahip örnekte elde edilen tepelerin şekli. İki eğri arasındaki büyük fark, eğrinin alçalan kısmında görülmektedir	16
Şekil 3.1. $Li_2B_4O_7$ kristal örgünün temel yapısı	26
Şekil 3.2. Risø TL/OSL-DA-20 Model TL/OSL okuyucu sistemi	29
Şekil 3.3. Radyasyon kaynağı $^{90}Sr/^{90}Y$ (beta kaynağı).....	30
Şekil 3.4. Risø TL/OSL ölçüm cihazı ve fotokatlandırıcı tüp.....	31
Şekil 3.5. IR ve mavi ışık kaynağının dalgaboyu ışık şiddeti grafiği.....	32
Şekil 3.6. Risø TL/OSL-DA-20 cihazı kontrolörü	32
Şekil 3.7. FE-SEM Ölçüm Sistemi.....	34
Şekil 3.8. Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı	36
Şekil 3.9. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Cihazı	37
Şekil 3.10. Ç.Ü Fizik Bölümü Laboratuvarında bulunan Nabertherm Marka Fırın ...	38
Şekil 3.11. Örnekleri öğütürken Kullanılan agat havan	39
Şekil 3.12. Precisa XB 220 A model bir hassas terazi.....	39
Şekil 3.13. Retsch Marka Elek	40
Şekil 3.14. Human Power I marka su arıtma cihazı	41

Şekil 3.15. Sigma Aldrich desikatör.....	41
Şekil 3.16. Alüminyum metal blok.....	42
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmiş $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerinin TL ışımaya eğrileri.....	50
Şekil 4.2. 800 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş örneklerin TL ışımaya eğrileri.....	51
Şekil 4.3. TL ışımaya eğrileri 200-400 °C arasında beliren piklerin maksimum ışımaya yüksekliğine karşı tavlama sıcaklığı grafiği	53
Şekil 4.4. 100 Gy doza maruz bırakıldıktan sonra zamana karşı örnekte biriken dozun silinmesini gösteren TL ışımaya değeri grafikleri.....	54
Şekil 4.5. Üretilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ ait SEM görüntüleri	55
Şekil 4.6. SEM-EDX Sonuçları.....	56
Şekil 4.7. XRD- Grafiği.....	57
Şekil 4.8. Farklı ısıtma hızlarında ölçülen TL ışımaya eğrileri.....	59
Şekil 4.9. Normalize edilmiş pik maksimumunun ısıtma hızına karşı TL eğrisi	59
Şekil 4.10. Farklı ısıtma hızlarında ölçülen TL ışımaya eğrisi	60
Şekil 4.11. Normalize edilmiş pik maksimumunun ısıtma hızına karşı TL eğrisi	61
Şekil 4.12. Tekrar Kullanılabilirliğin TL ışımaya eğrisi.....	62
Şekil 4.13. Normalize edilmiş pik maksimumunun döngü sayısına göre değişimi	63
Şekil 4.14. 1 Gy doz verilmiş örneklerde ön ısıtma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak TL ışımaya eğrisi.	64
Şekil 4.15. 22 cGy ile 2,2 Gy arasında değişen dozlarla ışınlanan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerinden elde edilen TL ışımaya eğrileri	65
Şekil 4.16. 4,4 Gy ile 11,1 Gy arasında değişen dozlarla ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışımaya eğrileri	65
Şekil 4.17. 22,2 Gy ile 144,4 Gy arasında değişik doz değerlerinde ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışımaya eğrileri.....	66
Şekil 4.18. TL ışımaya eğrileri (237 °C) altında kalan alanlardan elde edilen doz yanıt eğrileri	67
Şekil 4.19. Laboratuvarında karanlık ortamda belli sürelerde bekletildikten sonra TL okumaları yapılan örnekler için TL ışımaya eğrisi	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

α	: alfa
β	: beta
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
Ec	: İletim bantı
Ev	: Valans bandı
eV	: Elektron Volt
Eg	: Yasak Enerji Bandı
γ	: gama
Gy	: Gray (Radyasyon soğurma birimi)=J/kg
g	: Gram
k	: Boltzman sabiti
kg	: Kilo gram
I(TL)	: Termolüminesans Sinyalinin Şiddeti
nm	: nanometre
ns	: nanosaniye
⁹⁰ Sr	: Stronsiyum-90
SCS:	: Çözelti Yanma Sentez Yöntemi
P	: Fosfor
TL	: Termolüminesans
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	:X-Işını Floresans

1. GİRİŞ

1.1. Termolüminesans

1.1.1. Termolüminesansla İlgili İlk Çalışmalar

Bilimsel olarak kayıtlara geçmiş ilk Termolüminesans (TL) teoremi: 17. yy'da ilk kez Robert Boyle (1664) tarafından gözlenmiştir. Boyle, elması avucunun içerisinde ısıttığı zaman, parlaklığı karanlık bir odada kolaylıkla görülen ışık olarak dağıldığını gözlemlemiştir. 1676'da Elsholtz, florspar mineralinde de benzer bir etki gözlemlemiştir (Seeley, 1975). Bu gözlemle ilgili ilk yorumlar, ısıtmanın (ısı enerjisinin) doğrudan ışığa dönüştüğü şeklinde yapılmıştır. Oldenburg 1676'da "Smaragdinus fosforu" adlı bir mineralin TL'si ile ilgili olarak maddenin, yaydığı ışığın kaynağının sadece ateş olduğunu yazmıştır (Oldenburg,1676). Du Fay 1726'da lüminesansın ısıtma esnasında materyallerin içinde yanan bir sülfürden kaynaklandığını düşünmüş, ama sonradan 1738'de TL'nin aslında gecikmiş bir fosforesans sürecinden başka bir olgu olmadığını kanıtlayan delilleri bulan ilk kişi de kendisi olmuştur (Du Fay, 1726; Du Fay, 1738). Du Fay'ın doğal kuvars minerali ile ilgili deneyleri göstermiştir ki, TL, materyali ışığa maruz bırakmakla yeniden aktive edilebilmektedir. Isıtma, sadece ışımayı uyaran etkendir, kesinlikle nedeni değildir.

Deribere'nin raporuna göre, 1821'de Calloud adlı Fransız kimyacı, sülfat kinini ısıttığında, 100 °C-180 °C arasında mavi bir ışık yayarak lüminesans yaptığını gözlemiştir (Deribere, 1936). 1864'te ünlü astronom William Herschel'in oğlu Alexander Herschel tarafından dünya dışı minerallerden Middlesborough aerolitinin iç kısımlarından elde edilen tanecik ve tozların kızgın bir ütüyle ısıtıldıkları zaman sarıya yakın beyaz renkte bir ışımaya yaptıkları gözlenmiştir (Herschel, 1864). 1867'de Becquerel, florsparın ısıtılınca lüminesans yaptığını rapor etmiştir (Rutherford, 1913).

Radyoaktivitenin keşfinden hemen sonra, radyum ışıması altındaki fluorit kristalindeki TL olayı ilk olarak Becquerel tarafından tespit edilmiştir (Becquerel, 1885). Literatürde ilk defa "Termolüminesans" ismini kullananlar Wiedemann ve Schmidt'tir (Wiedemann ve Schmidt, 1895). Wiedeman ve Schmidt'in deneyleri ile

daha önce yapılan TL gözlemlerinin farkı; termolüminesansı laboratuvar ortamında elektron demetiyle sağlamış olmalarıdır. Bu tür lüminesans yapay lüminesans olarak da bilinir. Wiedeman ve Schmidt, geniş bir fosfor grubu üzerinde çalışma yaptılar. Doğal örneklerin termolüminesansını laboratuvar ortamında çalışarak ilk kez yayınlayan bilim insanları ise Trowbridge ve Burbank'tır (Trowbridge ve Burbank, 1898).

Radyasyon nedenli TL araştırmaları, Marie Curie'nin 1904'te doktora tezini yayınlamasıyla artış kazanmıştır. Curie, deneylerinde fluorit gibi bazı maddelerin ısıtıldıkları zaman termolüminesans özellik kazandıklarını, ışımlarının bir süre sonra söndüğünü, fakat tekrar ısıtıldıklarında veya radyasyona tutulduklarında bu özelliklerini yeniden gösterdiklerini gözlemlemiştir. Lyman'ın bildirdiğine göre TL ile ilgili yayınlanan ilk eksiksiz çalışmayı fluorit üzerinde Morse 1905'te yapmıştır. CaF_2 minerali Morse'un araştırmasının konusu (Lyman, 1932; Aitken, 1985).

1923'te Lind ve Bardwell radyasyon nedenli TL çalışmasını radyum kullanarak bazı kıymetli taş ve saydam minerallerle gerçekleştirmişlerdir (Lind ve Bardwell, 1923). Bu çalışmayı, Wick'in 1924'te fluoritle yaptığı doğal TL gözlemi izlemiştir (Wick, 1924). Daha sonra Wick ve arkadaşları, seçtikleri doğal mineraller ve sentetik fosforlar üzerinde X-ışını ve elektron demetiyle uyarım sağlayarak TL çalışmaya devam etmişlerdir.

1927'de Frisch tarafından katod ışınlarına tabi tutulan NaCl kristalinde TL gözlenmiştir (Weinberg ve Merrill, 1970).

Doğal floritteki TL olayının jeolojik araştırmaları ilk olarak Steinmentz ve Gisser tarafından gerçekleştirilmiştir. Steinmentz ve Gisser ayrıca TL spektrumları yardımı ile florit minerali çeşitlerini sınıflandırmaya çalışmışlardır (Steinmentz ve Gisser, 1936).

1.1.2. Lüminesans

İşıldama veya lüminesans, bazı maddelerin, ısısı değişmeksizin elektromanyetik ışınım yaymasıdır. Başka elektromanyetik ışınım kaynaklarından temel farkı, kaynağın ısısında bir değişme olmamasıdır. Bu yönüyle ışıldama, kara

cisim ışımasından farklıdır, "soğuk ışık" olarak da adlandırılır. Işıldama, herhangi bir cismin dış bir kaynaktan herhangi bir şekilde aldığı enerjinin bir kısmını elektromanyetik ışınım olarak salmasıdır. Işıldama, neon ve floresans lambaları, televizyon, yıldırım, kutup ışması, ateşböcekleri gibi bazı canlılardaki organik bileşikler ve bazı sentetik boyalarda görülür.

Işıldamaya yol açan enerji kaynakları, elektron akışı, elektrik ya da manyetik alan, morötesi ışınım, alfa parçacıkları salınımı şeklindedir. Bu yolla uyarılmış atomlar, kararlı hallerine dönerken dışarıya ısı ya da elektromanyetik ışınım (ya da her ikisi birden) yoluyla enerji verirler. Atomdaki bu uyarılma en dıştaki elektron kabuğunda oluşur. Belirtilen şekilde uyarılan atomun en dış elektron kabuğundaki elektron valans ya da değerlilik elektronu, bir üst enerji düzeyine yükselir. Ancak, bu enerji düzeyi kararsız olduğundan tekrar eski enerji düzeyine düşecektir. Böylece, elektronun aldığı enerjiyi geri vermesi bir foton salınımı olarak gerçekleşir.

Herhangi bir atom tarafından yayınlanan ışımının frekansı, elektronun çekirdek çevresindeki dönüş frekansına bağlıdır. Farklı atomların dış elektron kabuğu farklı olduğu için salınan ışınımın frekansı da değişik olacaktır. Elektron çekirdeğe yakınsa dönüş frekansı artacaktır. Bunun sonucunda da yayınlanan ışımının frekansı yüksek olacaktır. Işıldama özelliği, minerallerin değişik koşulları altında aktivatör denilen yabancı maddelerin etkileri sonucunda gelişmektedir (Akkaya, 2011). Işıldamanın tetikleyici enerji kaynağına göre sınıflandırılması aşağıda verildiği gibidir:

- Floresans: Işıma ile uyarılan ve uyarılma ışması kalktıktan sonra 10^{-8} s 'den fazla sürmeyen lüminesans çeşididir.
- Termolüminesans: İyonlaşma radyasyonu ile uyarılan bazı cisimler sıcaklık arttığında bir lüminesans gösterirler. Bu ışmaya Termolüminesans denir.
- Elektrolüminesans: Maddeye Elektrik alan uygulanması ile meydana gelen lüminesans çeşididir.
- Tribolüminesans: Maddeyi oluşturan kristallerin kırılması ve parçalanması sonucu yayılan lüminesans

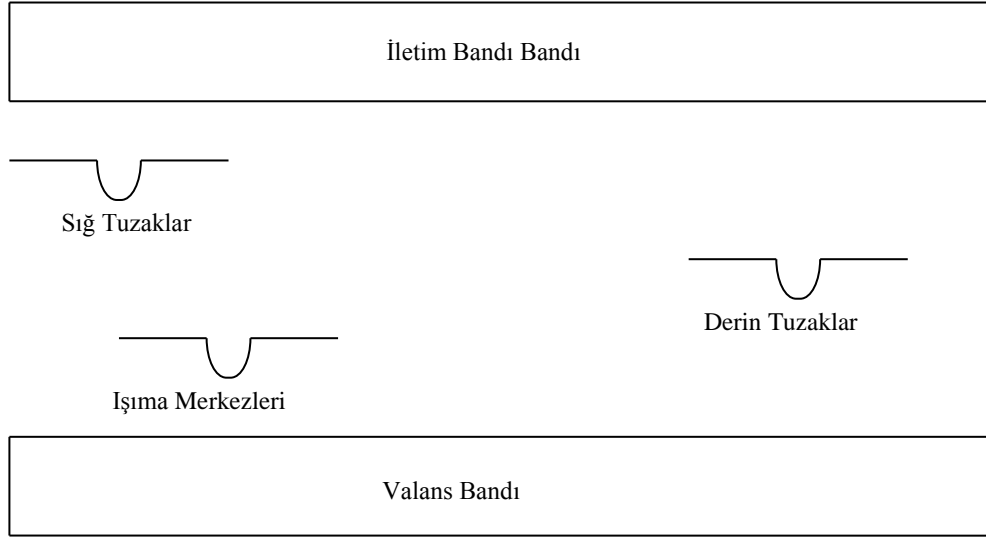
- Radyolüminesans: Hızlandırıcılardan, kozmik ışıklardan, radyoaktif maddelerden veya diğer kaynaklardan gelen yüksek enerjili parçacıkların etkisi ile meydana gelen lüminesans çeşididir. Bir radyasyon kaynağıyla uyarıldığında, radyolüminesans, materyalin ışık vermesine neden olan bir olaydır.
- Sonolüminesans: Yüksek frekanslı ses dalgaları veya fononlarla meydana gelen bir lüminesans türüdür.
- Biolüminesans: Biokimyasal etkileşimlerden meydana gelen lüminesans çeşididir.

1.1.3. Termolüminesans (TL) Kavramı

Bazı yalıtkan ve yarı iletken maddeler ısıtıldıkları zaman ışımaya yaparlar. Bu fiziksel olaya "ısıtma ile ışımaya" anlamına gelen termolüminesans (TL) denir.

Yalıtkan ve yarı iletken maddeler içlerinde ve çevrelerinde bulunan uranyum (U), toryum (Th) ve potasyum (K) gibi radyoaktif elementlerin yaydığı alfa (α) ve beta (β) parçacıkları ile gama (γ) ışınları gibi radyasyonlar etkisiyle, enerji soğururlar. Soğurdukları enerjinin bir kısmını kristal yapılarında depo ederler.

Maddede enerji birikimi şu şekilde olmaktadır: Maddeden geçen radyasyon, yolu üzerindeki atomlarla çarpışır. Bu arada atomlardaki elektronlar enerji kazanırlar ve atomlardaki enerji düzeylerinden daha yüksek düzeylere çıkarlar. Bu elektronların bir kısmı kazandıkları enerjiyi anında geri vererek eski yerlerine veya benzer yerlere dönerler. Bir kısmı ise maddenin kristal yapısında çeşitli nedenlerle oluşan ve "tuzak" adı verilen yerlere bağlanırlar. Tuzağa bağlanan elektronlara "tuzaklanan elektronlar" veya "tuzağa yakalanan elektronlar" denir. Bu elektronlar eski yerlerine dönen elektronların tersine radyasyondan aldıkları enerjiyi geri vermeyip bu tuzaklarda biriktirmiş olurlar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Temel tuzak ve merkez model (McKeever, 1985).

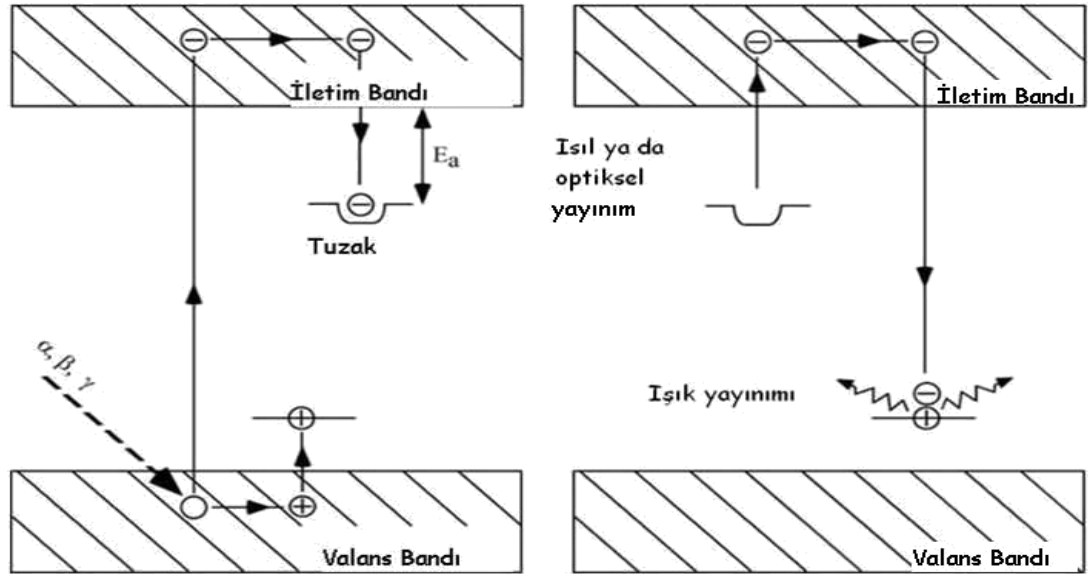
Elektronların yakalandıkları tuzaklarda kalma süreleri, çevre koşullarına ve tuzak özelliklerine bağlıdır. Birkaç dakikadan bir milyon yıla kadar elektronları tutabilen tuzaklar vardır. Kısa sürede boşalan tuzaklara sığ, uzun sürede boşalanlara da derin tuzaklar denir. Bizi ilgilendiren uzun ömürlü tuzaklardır. Çünkü bu tuzaklar oluştuğları andan itibaren kendiliklerinden boşalmadıkları için maddenin aldığı radyasyon miktarını tam olarak yansıtırlar.

Elektronları tuzaklardan kurtarmanın yollarından biri maddeyi ısıtmaktır. Isıtma sonucu tuzaklardan kurtarılan elektronlar birer ışık taneciği (foton) salarak düşük enerji düzeylerine dönerler. Maddede biriken radyasyon enerjisi de böylece ışık olarak geri verilmiş olur. Çıkan ışık miktarı maddenin biriktirdiği radyasyon enerjisi miktarına bağlıdır. Ne kadar çok enerji birikirse o kadar çok ışık çıkar. Hiç enerji birikmemişse veya biriken enerji herhangi bir nedenle, örneğin ısınma yoluyla boşalmış ise termoluminesans gözlenmeyecektir.

Bir kristal yapıda değişik derinlikte tuzaklar vardır. Bunlar, genellikle birkaç gruba ayrılırlar. Her grubun derinliğine göre bir boşalma sıcaklığı vardır. Madde, sabit bir hızla ısıtılacak olursa, tuzaklar, Şekil 1.2' de görüldüğü gibi sığlardan derinlere doğru sırayla boşalır.

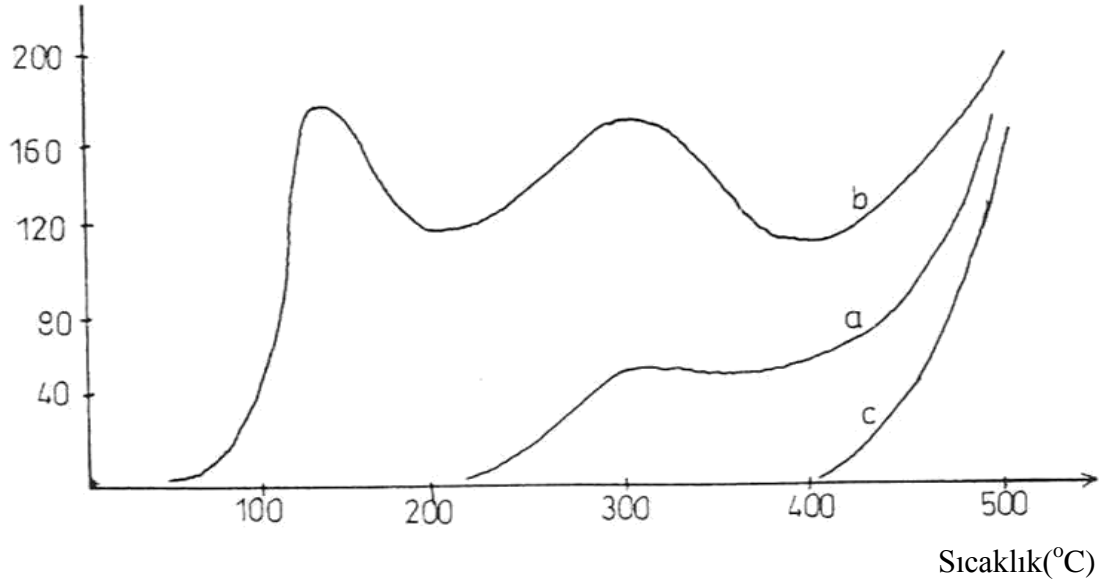
Örnek içindeki elektron tuzakları sırayla boşalırken farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı tepeler meydana gelir. Kristal yapıdaki kusurlar bu tuzaklardan sorumludur. Bir

elektron tuzağı olarak davranan negatif iyon boşluğu tipik bir tuzaktır. Tuzaklanmış bir elektron kristaldeki ısısal titreşimlerle çıkarılabilir. Sıcaklık yükseldikçe bu titreşimler güçlenir ve çıkarılma olasılığı artar. Bazı elektronlar tuzaklanmış deşiklerle yeniden birleşerek TL ışınması yayırlar.



Şekil 1.2. Tuzaklanmış elektronların boşalması.

Tuzak gruplarının boşalma sıcaklıklarına yaklaştıkça ışıma artar ve bir maksimum değer aldıktan sonra azalmaya başlar. Bu azalma bir sonraki tuzak grubunun boşalmaya başladığı sıcaklığa kadar devam eder. Ondan sonra yeniden artmaya başlar. Işımadaki bu artma ve azalmaları, sıcaklığa karşı gösteren eğriye "ışım eğrisi" (glow curve) denir. Şekil 1.3' te bir seramik parçasının doğal ve radyasyona tutulmuş örneklerinin ışım eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerdeki ışım dorukları (tepe noktaları) değişik derinlikteki tuzak gruplarının boşalma sıcaklıklarını göstermektedir. Tuzak gruplarının birbirinden çok farklı derinlikte olması durumunda ışım dorukları belirgin bir şekilde görülür. Eğer, grupların tuzak derinliği birbirine yakınsa ışım dorukları da yakın sıcaklıklarda olacakları için birbirlerini etkilerler ve tek tek belirlemeyip geniş bir eğri şeklinde ortaya çıkarlar. Bu durumda eğrinin kaç doruktan oluştuğu ilk bakışta anlaşılmaz. Şekil 1.3 'teki eğriler birkaç doruğun girişiminden oluşmaktadır (Türetken, 1984).



Şekil 1.3. Bir seramik parçasının ışıma eğrileri

- Doğal ışıma eğrisi
- Doğal+laboratuvar dozu almış örneğin ışıma eğrisi
- Karacisim ışıması

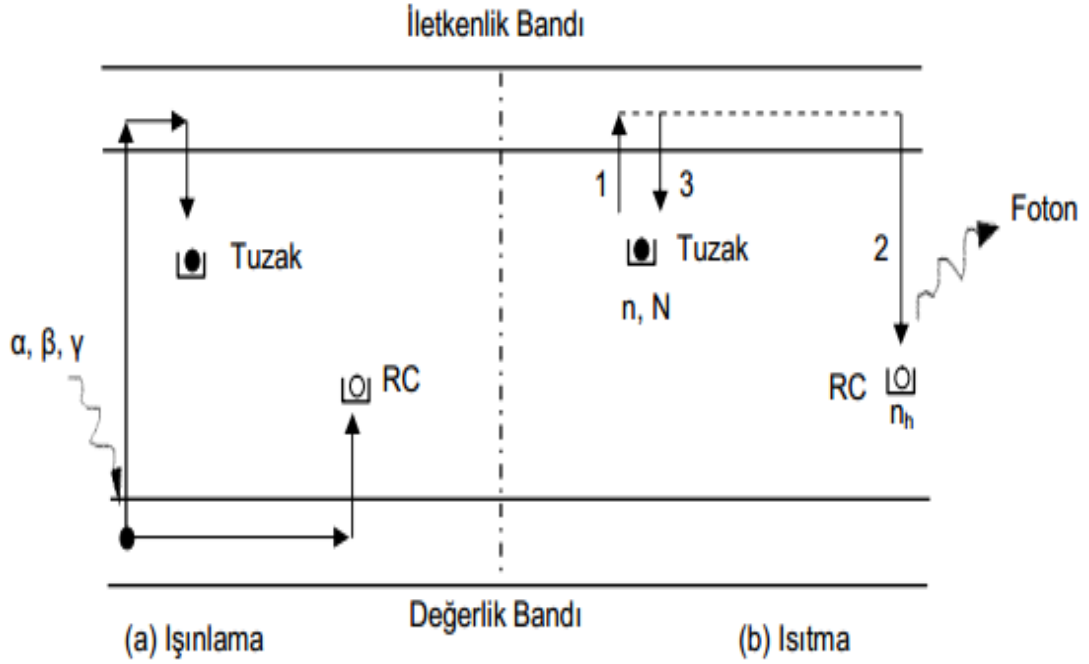
Şekil 1.4' te TL olayının açıklaması ve modeli görülmektedir. Kusursuz ideal bir kristalin TL özelliği göstermesi beklenmez. Elektron tuzakları ve lüminesans merkezleri ilgilenilen minerallerin kristal örgülerindeki bozukluklardan oluşmaktadır. Bu bozukluklara örnek olarak yerinde olmayan bir iyonu veya konumunda olmayan bir atomu gösterebiliriz. Başlangıçta TL'nin nasıl oluştuğu düşünüldüğünde bu bozukluklar kristal için önem taşımaktadır ve dozimetrenin temelini de bunların arasındaki elektronların hareketleri oluşturur.

İyonlaşma radyasyonu, bir TL fosforuyla ve çevresindeki ortamla etkileştiği zaman fosfor tarafından enerji soğurular ve detektöre gelen radyasyon ile orantılı olarak tuzaklar tarafından depolanır. Bu enerjinin bir kısmı, fosforu ısısal olarak uyararak ölçülebilir ışık cinsinden serbest bırakılabilir. Işık çıktısı ya fosforun ısıtılması sırasında sıcaklığına karşı çizilerek veya ısıtılması sırasında zamana karşı çizilerek bir ışıma eğrisi oluşturulur. Bazı durumlarda ışıma eğrisi altındaki integral,

bazı durumlarda da ışın tepesinin yüksekliği biçimindeki doz karşılığı fosforun maruz kaldığı radyasyon dozunu belirlemek için kullanılabilir.

TL fosforları, diğer gama radyasyon detektörlerinin birçok problemine sahiptirler. Fosforların çoğunun TL karşılıkları enerjiye bağlıdır, çoğunlukla 100 keV'in altındaki fotonların enerjilerini fazlalaştırarak karşılık (yanıt) verirler. Fotonların enerjisine olan bu bağlılık, fosforun uygun bir muhafaza içine alınmasıyla minimuma indirilir. Maalesef fosforu muhafaza içine almak veya paketlemek, eğer fosfor küresel simetriye sahip değilse, sıklıkla yöne ait bağımlılığa neden olmaktadır. Ayrıca fosforların çoğunun üzerine ışığın veya nemin etkisini minimuma indirmek için paketlenmesi gerekmektedir. Cam içinde kapsüle yerleştirmek bu sorunlardan korur; fakat sıklıkla cam içerisindeki potasyumdan (^{40}K) dolayı kendi radyasyonuna neden olur. Bazı fosforlar zaman içerisinde depolanarak sinyali kaybederler buna "fading" (solma) denir; solma oranı genellikle sıcaklıkla artar. Solma son derece karışık bir süreç olarak literatürde geniş olarak tartışılmış ve genellikle süreç ve etkileri ile ilgili sonuçlar birbirleriyle uyumsuz olmuştur.

Düşük ölçme limitinde olduğu gibi bu problemler uygulamalar için önem teşkil etmiştir. Bu uygulamalarda çevre koşulları, özellikle sıcaklık, radyasyona maruz kalma gibi, birbirlerinden farklıdır. Ölçülebilen radyasyon miktarı 1 mrad'a kadar inebilir ve geniş bir enerji spektrumuna dağılır (Yüksel, 2008).



Şekil 1.4. Enerji Band Modeli, a) Işınlama sonucu uyarılan elektronların yarı kararlı enerji seviyelerinde bulunan tuzaklarda tuzaklanmaları, b) Isısal yolla uyarılan elektronların yeniden birleşme merkezindekideşikler ile birleşerek TL fotonu yayınlanması (Nur, 2010).

1.1.4. Kristal Kusurları

Katılarda radyasyonun yol açtığı optiksel değişiklikler: Dozimetre olarak kullanılan katıların, radyasyonun yol açtığı etkilerle lüminesansları ve radyasyon nedeniyle ışığı soğurmalarındaki değişiklik arasında bir bağıntı bulunmaktadır. Radyasyon tetiklemesiyle katıların değişen en önemli özelliklerinden birisi soğurmalarındaki değişikliktir. Dozimetre olarak kullanılan malzemeler geniş bir aralıktaki optiksel geçirgenlikleriyle yalıtkan katılardır. Bu malzemelere örnek olarak alkali Halideleri (NaCl, LiF, vb.) almak, basit kompozisyonlarından ve kristal yapılarından ötürü en uygun olanıdır.

Bu tuzların yapıları alkali ve halide iyonlarından oluşan, birbirinin içine girmiş iki kübik örgü yapıdan oluşmuştur. Bu basit tip yapının iki boyutlu gösterimi

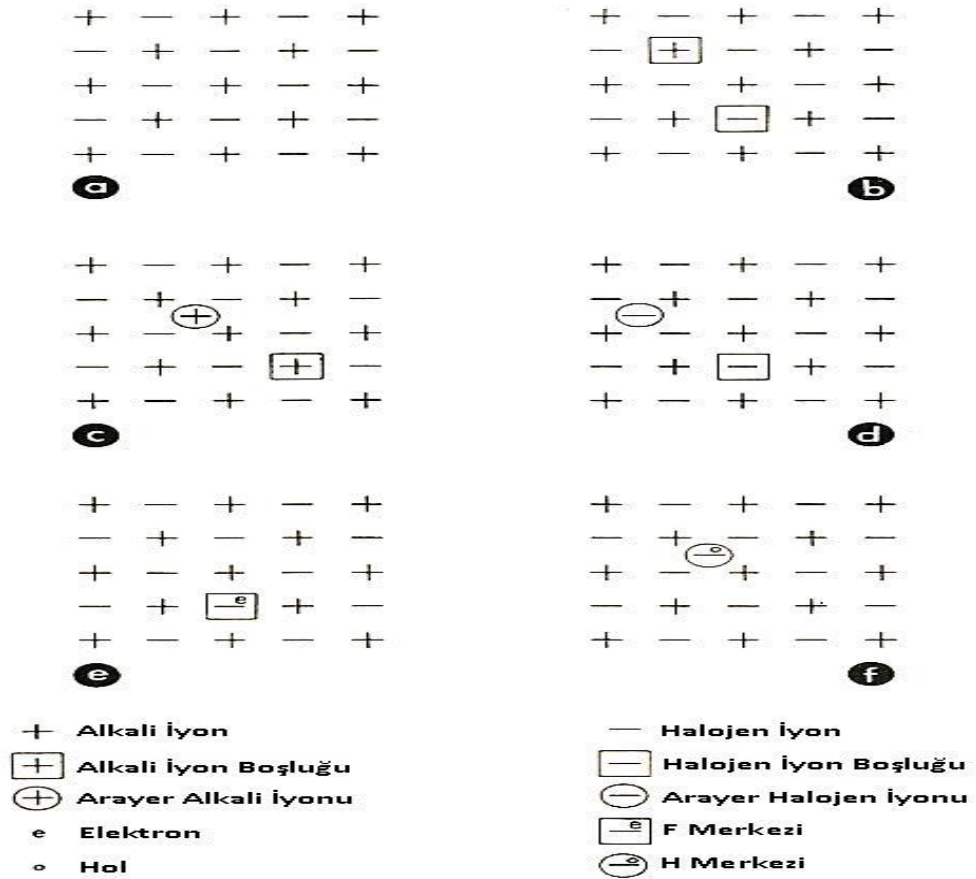
Şekil 1.5' te verilmektedir. İdeal kristal, a)'da görüldüğü gibi kesintisiz olarak alkali ve halide iyonlarının sıralanmasıyla oluşmuştur. Buna rağmen, derinlemesine yapılan çalışmalarla ideal kristallerin bile a) ile gösterilen şekildeki

gibi olmadığı bilinmektedir; bunun yerine b) ve d)'de gösterildiği gibi çok sayıda yapısal kusurları bulunmaktadır. Alkali halidelerdeki kusurlar genellikle b)'de gösterildiği gibidir burada yerine göre kristal içerisinde pozitif ve negatif iyonlar rasgele eksiktirler. Saf bir kristalde, eksik alkali iyonlarının sayısı (alkali iyon boşlukları) halide iyon boşluklarına eşit olmalıdır; böylece kristal bir bütün olarak elektriksel olarak nötral olur. Mümkün olan diğer kusurlar c) ve d)'de gösterilen, sırasıyla alkali ve halide iyonlarının normal örgü konumlarından ayrılıp iyonlar arasındaki yerlere (arayerler) yerleşmeleri ve arkalarında buna karşılık gelen boşlukları bırakmalarıdır.

Kristal, iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldığı zaman bu safsızlıkların varlıkları önemli sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, örneğin, Şekil 1.5'te b) ve d)'de gösterilen halide iyonu boşlukları, negatif iyonlar normal olarak işgal ettikleri yeri terkettiklerinden ve onun çevresindeki pozitif yükler nötralize olamadıklarından, yerleşmiş pozitif yük olarak görülmektedir. Eğer kristalde bir elektron X-ışını fotonu tarafından serbest bırakılırsa ve halide boşlukları yakınında dolanırsa Coulomb kuvvetiyle yerel pozitif yüke doğru çekilir ve e)'de gösterildiği gibi boşlukta tuzaklanır. Aynı şekilde, iyonlar arasında arayere yerleşmiş olan halide iyonu d)'de gösterildiği gibi yerel olarak fazla negatif yük bölgesi göstermektedir. Bir X-ışını normal örgü iyonlarından bir elektron koparırsa, elektronik yükün eksikliği (buna pozitif deşik veya sadece deşik denir) kristal içerisinde göç edebilir ve f)'de görüldüğü gibi Coulomb yasasına göre çekilir ve bağlanır. İyonlaşma radyasyonunun, kristalin yapısal olarak mükemmel bölgesinde de boşlukları ve örgü arayerlerini oluşturduğunu hatırlamakta fayda var; daha sonra serbest bırakılan elektronik yükler bu yapısal kusurlarla, bahsedildiği gibi etkileşeceklerdir.

Soğurma, bir halojen iyon boşluğuna tuzaklanmış elektrondan oluşan bir sistem (veya merkez), Şekil 1.5'de e) kısmı, kabaca protonun pozitif yüküyle bağladığı bir elektrondan oluşan bir hidrojen atomuna benzer. Bir hidrojen atomunda olduğu gibi elektron-boşluk (electron-vacancy) sistemi de izin verilen kesikli enerji seviyelerine sahiptir ve belli kesikli enerjiyi soğurarak veya yayarak bu seviyeler arasında geçiş yapabilirler. Belli bir frekanstaki ışığın fotonlarının soğurulması, elektronu sistemin taban durumundan uyarılmış durumlarından birine yükseltir ve

yeteri kadar enerjisi olan bir foton, elektronu boşluk “tuzaktan” bile koparabilir. Işığın soğurulma olasılığı kristali renklendirir ve bu nedenle bu soğurmaları arttıran kusurlar “renk merkezleri” olarak bilinirler. Şekil 1.5’ in e) kısmında görülen bir halide iyon boşluğuna tuzaklanmış elektrondan oluşan özel merkeze “F” merkezi denir (Almanca renk merkezi “Farbzentrum” kelimesiyle ilgili olarak). Şekil 1.5’ in f) bölümünde görüldüğü gibi belirli tuzaklanmış-deşik merkezine “H” merkezi denmektedir; alkali halideler düşük sıcaklıklarda radyasyona tutulduklarında oluşurlar. Çoğu alkali halideler temel F merkezi soğurma bandı, spektrumun görünür bölgesinde uzanmaktadır; H bandı soğurması yakın ultraviyolede uzanmaktadır.



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

1.1.5. Termolüminesans Kinetikleri

1.1.5.1. Birinci Derece Kinetik

Randall ve Wilkins (1945) ışımaya eğrisindeki her bir ışımamanın tepe noktası için bir matematiksel ifade kullanmıştır. Bu matematiksel ifadeler için göz önünde bulundurulan temel varsayımlar kısaca:

- Elektronların kendiliğinden serbest kalmasını önleyecek kadar düşük bir sıcaklıkta fosforun radyasyona tutulması,
- Örneklerin sabit bir ısıtma hızı kullanılarak ısıtılması.

Randall-Wilkins teorisi, birinci dereceden kinetiği temel alarak tek bir tuzak derinliğini göz önüne alır. Dolayısı ile elektronların tekrar tuzaklanma olasılığının çok küçük olduğu varsayılır. Bu durumda TL şiddeti I , herhangi bir sıcaklıkta, doğrudan tuzaktan kurtulan elektronların sayısı ile orantılıdır:

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

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

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

Eşitliği göz önüne alınır ve bunlar 1.1 denkleminde yerine yazılırsa:

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

olur. Burada $I(t)$ herhangi bir t anında elde edilen lüminesans şiddeti, n_0 ise $t=0$ anında tuzaklarda bulunan tuzaklanmış elektron konsantrasyonu, T sıcaklık, E

tuzakların enerji seviyeleri, s elektronların tuzaklardan kurtulma olasılığına bağlı frekans faktörü ve k Boltzmann sabitidir.

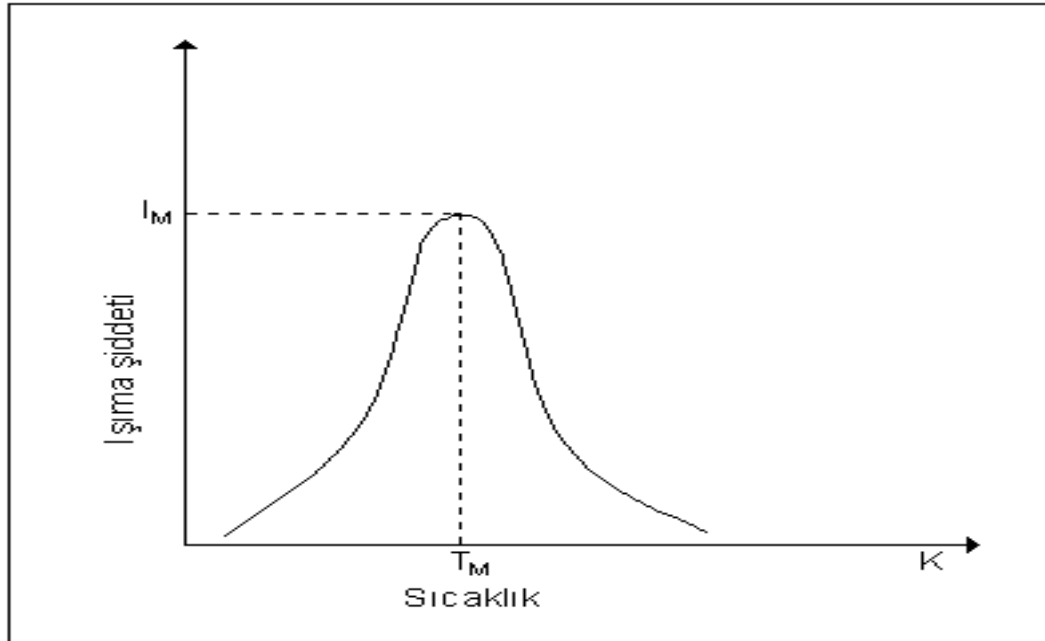
Isıtma hızı lineer olacak şekilde ele alınırsa; $\beta=dT/dt$ kullanılarak

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

denklemini tekrar düzenlenebilir ve sonuçta n değeri için bir denklem elde edilir. Bulunan n ifadesi denklem 1.1' de tekrar yazılırsa;

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (1.3)$$

Bu ifade nümerik çözüm kullanılarak hesaplanabilir. Ayrıca bu ifade, karakteristik bir tepe sıcaklığında (T_M) maksimum bir şiddete sahip çan şeklinde bir eğri verir (Şekil 1.6).



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

Denklem 1.3' te $T=T_M$ noktasında $\frac{dI}{dT} = 0$ olarak alınabilir. Bu şekilde önemli bir ilişki elde edilir. Bu eşitliğin önemli bir logaritmik türevi alınacak olursa;

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

olur. Buna göre Eşitlik 1.3'ün logaritmasını alınıp gerekli işlemler yapıldığında TL tepelerinin enerji seviyeleri, frekans faktörü ve ısıtma hızı arasında önemli bir eşitlik elde edilir:

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (1.4)$$

Bu eşitlik kullanılarak farklı ısıtma hızları için deneysel sonuçlardan elde edilecek olan farklı T_M değerleri kullanılarak elde edilecek grafikten enerji seviyesi E ve frekans faktörü s kolaylıkla bulunabilir. Bu yöntem Farklı Isıtma Hızları Yöntemi olarak adlandırılmaktadır ve bu konu ilerideki bölümlerde daha detaylı bir şekilde işlenmiştir.

Eşitlik 1.4'den bazı önemli sonuçlar elde edebiliriz;

- Sabit bir ısıtma hızı için, E değeri arttırıldığında veya s azaltıldığında, T_M yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır.
- Bir tuzak için (E ve s sabit değer olarak alınmıştı) ısıtma hızı artarken, T_M daha yüksek sıcaklıklara doğru kayar.
- T_M, n_0 'dan bağımsızdır (dolayısı ile verilen dozdan da bağımsızdır).
- Toplam ışık miktarına S dersek, S ifadesini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$S = \int_0^{\infty} I dt = -c \int_0^{\infty} \frac{dn}{dt} dt = -c \int_{n_0}^0 dn = cn_0 \quad (1.5)$$

Burada görüldüğü gibi S tuzaklanmış yüklerin başlangıçtaki sayısı ile doğru orantılıdır. Fakat ısıtma sürecinden bağımsızdır. Tuzaklanmış yüklerin sayısının

radyasyon dozu ile orantılı olduğu bilinmektedir. Bu durumda S' 'de radyasyon dozu ile orantılıdır. Bu özellik radyasyon dozimetresinde çok önemlidir (Furetta ve ark. 1998).

1.1.5.2. İkinci Derece Kinetik

İkinci dereceden kinetik ifadesi, yeniden tuzaklanmanın öne çıktığı bir durumu tanımlamak için kullanılır. Bu konu Garlick ve Gibson (1948) tarafından ele alınmış ve bir serbest yük taşıyıcısının TL merkezi ile yeniden birleşmesi veya tekrar tuzaklanması olasılıkları birlikte incelenmiştir. Bu durumda, eşitlik (1.6) kullanılmalıdır:

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.6)$$

Bu ifade, yeniden birleşme olasılığının 1'e eşit olduğu birinci derece kinetiği için elde edilen sonuçtan farklıdır çünkü birinci derece kinetikte yeniden birleşme olasılığı yoktur. Burada $s' = s/N$ ile gösterilir ve genellikle ön- üssel faktör olarak adlandırılır. s' , $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ boyutunda bir sabit, $N(\text{cm}^{-3})$ ise tuzak yoğunluğudur. Eşitlik 1.6' nin integrali sabit T sıcaklığı için alınırsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$n = n_0 \left[1 + s' n_0 t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^{-1} \quad (1.7)$$

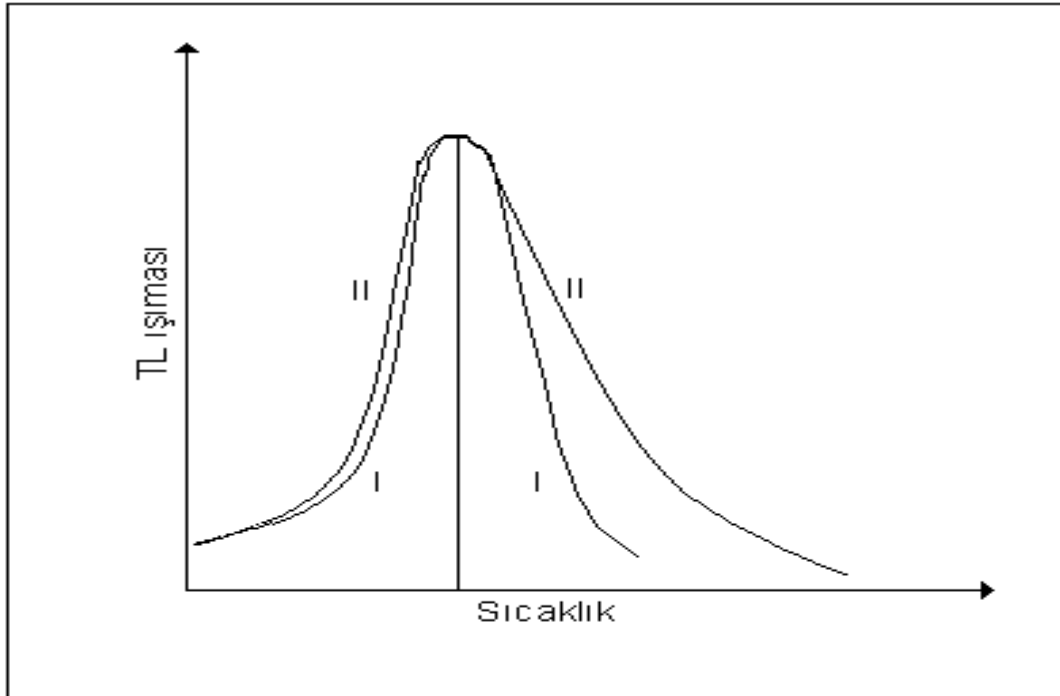
Denklem (1.6) denklem (1.5)'te yerine koyulup sabit bir ısıtma hızı için ($dt = dT / \beta$) gerekli integraller alındığında $I(T)$ ışık şiddeti:

$$I(T) = n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left(\frac{s' n_0}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (1.8)$$

olarak elde edilir.

Kinetik mertebenin ışıma eğrisinin şekli üzerinde nasıl bir etki yarattığını gösterebilmek amacıyla Şekil 1.7'de birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik

mertebeye sahip iki TL tepesi üst üste bindirilerek verilmiştir. Şekilde her örnek için tek tip tuzak ve dolayısı ile her örnek için sadece bir tepe mevcuttur. Şekilde görüldüğü gibi ikinci dereceden kinetiğe sahip örnek içerisindeki elektronların tekrar tuzaklanmaları TL sinyalinin sönümünü geciktirmektedir. Böylece ikinci derece kinetiğe sahip örnekten elde edilen eğrinin azalan kısmı daha uzundur. Bu fark birinci ve ikinci derece kinetik mertebesine sahip tepeleri ayırt edebilmemizi sağlayan önemli bir özelliktir (Nur, 2010).



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

$I(T)$ 'nin önce logaritmasını daha sonra türevini alıp sifira eşitlesek;

$$\frac{\beta E}{2kT_M^2} \left[1 + \frac{s'n_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right] = s'n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (1.9)$$

Denklemini tepe sıcaklığına bağlı olarak elde edilir.

İkinci derece kinetiğin baskın olduğu durumlarda yeniden tuzaklanan elektronlardan kaynaklı gecikmeden dolayı T_M %1'lik bir dereceleyle artış gösterir. Tuzaklanmış elektronların serbest kalması T_M sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde gerçekleştiğinden ışık yayılımı, T_M 'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelir.

Sabit bir E değeri için β arttırıldığında veya s' azaldığında T_M artmaktadır. Sabit bir β değeri için T_M , E ile doğru orantılı bir sonuç verir (Furetta ve ark., 1998).

1.1.5.3. Genel Mertebeden Kinetik

Birinci ya da ikinci dereceden kinetiğin yetersiz olduğu durumlarda genel mertebeden kinetik süreci kullanılmaktadır. Bu süreç deneysel olarak çalışılır ve daha önce anlatılan mertebelerin orta durumu olarak tanımlanabilir. Genel mertebeden kinetikte de tuzakların tek tip olduğu yani enerji seviyelerinin aynı olduğu varsayılır. Tek bir enerji seviyesinde bulunan yük taşıyıcılarının sayısının (n), n^b ile orantılı olduğunu düşünelim. Bu durumda tuzaklardan kurtulma olasılığı eşitlik (1.10) ile gösterilebilir (May ve ark., 1964; Ausin ve ark., 1972; Ward ve ark., 1972):

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

Burada, s'' , ön-üssel faktördür. b ise genellikle 1 ve 2 arasında herhangi bir değer alır ve kinetik mertebeye olarak tanımlanır. s'' ön-üssel faktörü, $cm^{3(b-1)}s^{-1}$ boyutunda ifade edilir. s'' 'nün boyutları b mertebesi ile değişir. Ayrıca, $b=2$ olduğunda, s'' , s' 'ne indirgenir. Eşitlik 1.10 tekrar düzenlenip integrali alınacak olursa:

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

olur. Burada, $s=s''n_0^{b-1}$ olarak ifade edilirken birimi de saniye⁻¹ dir. Frekans faktörü olan s , verilen bir doz için sabittir fakat doz değiştirildiğinde s de değişir.

Buna göre lineer bir ısıtma hızı ($dT=\beta dt$) kullanılarak elde edilecek olan bir TL ışımaya eğrisinin şiddeti $I(T)$ ışımaya şiddeti gibi verilebilir.

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{s(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-b/(b-1)} \quad (1.12)$$

Bu eşitlikte görüldüğü gibi burada verilen iki faktörün $I(T)$ 'ye katkısı gözlenebilmelidir;

- T ile sabit bir oranda artan üssel faktör,
- T artarken azalan ve köşeli parantez içinde gösterilen faktör.

Eşitlik 1.12'de $b=2$ olduğunda ikinci dereceden kinetik denklemi elde edilmiş olur. Fakat $b=1$ durumu için bu denklem geçerli değildir. Ancak $b \rightarrow 1$ için bu denklem birinci dereceden kinetik denkleme indirgenir. Bunların yanı sıra Eşitlik 1.10 tamamen deneysel sonuçlarla türetilmiştir. Diğer eşitlikler kullanılarak (Eşitlik 1.1 ve 1.6) 1.10 eşitliğini türetecek bir yaklaşım yoktur. Sonuç olarak genel dereceden kinetik için bir fiziksel model mevcut değildir.

Genel dereceden kinetik için maksimum yayılım eşitliği, Eşitlik 1.12'den çıkartılabilir:

$$k \frac{T_M^{2bs}}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) = 1 + \frac{s(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (1.14)$$

Sonuç olarak Eşitlik 1.4, 1.9 ve 1.14'den elde edilen ilginç sonuçlar vardır:

- $b \neq 1$ olması durumunda ise (genel derece ve ikinci derece kinetik için) s , n_0 'a bağlı olduğundan T_M 'nin uyarılma dozuna bağlı olarak değişmesi beklenir (Furetta ve ark., 1998).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Lüminesans olayı dozimetrik amaçla geniş bir şekilde kullanılmıştır. Bu konu ile ilgili birçok makale ve kitap yayınlanmıştır. Termolüminesans (TL) ve Optiksel Uyarımlı Lüminesans (OSL) dozimetrelerle ilgili çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Son yıllarda lüminesans yöntemini kullanarak bor ve bor mineralleri ile ilgili birçok dozimetrik çalışmanın yapılmaya başlanmasıyla bor minerallerinin kullanımı artmış ve bu durum medikal, kişisel, çevresel ve endüstriyel dozimetre üretiminde borun önemini gün geçtikçe arttırmıştır. Bor minerallerinin dozimetre olarak kullanımı da yaygınlaşmıştır. Özellikle TLD-800 olarak bilinen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ son yıllarda yapılan araştırmalarda çokça kullanılmaktadır. Ayrıca $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ ve $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ dozimetreleriyle yapılan araştırmalarda elde edilen uygun dozimetrik karakteristikleri veren sonuçlar bor kullanımını teşvik edici yönde bir gelişim göstermiştir ve göstermeye devam edecektir.

Bor ve bor minerallerinin Termolüminesans dozimetre üretiminde kullanılmaya başlamasıyla yayınlanan ulusal ve uluslararası bazı çalışmalar aşağıda sunulmuştur:

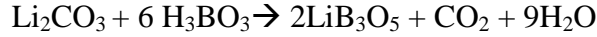
Ekdal, Karalı, Kelemen, Ignatovych (2012), "Mn Katkılı $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Tek Kristallerinin Işıma Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bildirimlerinde Czochralski yöntemini kullanarak hazırladıkları farklı katkı oranlarına sahip $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ tek kristallerini $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta kaynağı ile ışınlayarak ışıma eğrilerini elde etmişlerdir. Hazırlanan malzemelerin birbirinden iyi bir şekilde ayrılmış iki tepeden oluştuğunu, farklı sürelerde beta dozlarına maruz bırakılan malzemelerde ana ışıma tepelerinin 1 Gy'e kadar doğrusal doz cevabına sahip olduğunu yeniden kullanılabilirliğini, termal sönümlenme özelliklerini ve $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ (TLD-100) dozimetresi ile karşılaştırılmasını rapor etmişlerdir.

Pekpak, Özbayoğlu ve Yılmaz (2009), "Lityum Tetraboratın Termolüminesans Karakteristikleri" adlı çalışmalarında, başlangıç malzemesi olarak lityum karbonat (Li_2CO_3) ve borik asitin (H_3BO_3) agat havanda öğütülmüş tozlarını uygun oranlarda karıştırıp, katı hal sentez reaksiyonu yöntemiyle 400°C 'de 3 saat ön ısıtma yaptıktan sonra, 750°C 'de 4 saat fırınlayıp oda sıcaklığına kadar soğutarak lityum tetraborat

($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) sentezlemişlerdir. Sentezlenen Lityum Tetraborata, bakır-1 oksit (Cu_2O) bileşiğini kullanarak katı hal sentez reaksiyonu yöntemiyle ve bakır-2 klorür (CuCl_2) bileşiğini kullanarak hidrotermal sentez yöntemiyle değişik oranlarda Cu (bakır) katkılamışlar, elde ettikleri katkılı malzemelerin niteliklerini XRD yöntemi ile belirlemişlerdir. Çalışmanın son aşamasında değişik oranlarda ve iki farklı yöntemle bakır katkılanmış olan Lityum Tetraborat örneklerinin TL özelliklerini belirlemek için, her bir örneği oda sıcaklığında ^{90}Sr - ^{90}Y (Stronsiyum 90/İtriyum 90) β kaynağıyla 5 dakika (2,5 Gy) ışıladıktan sonra Harshaw TLD Sistem 3500 Manual TL okuyucuda 50°C 'den 400°C 'ye kadar $1^\circ\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızı ile TL ölçümü yapmışlardır. Sonuç olarak; en yüksek TL yanıtının, bakır katkı oranı en az olan örneklerde gözlemlendiğini ve hidrotermal yöntemle katkılanan örneklerin katı hal yöntemi ile katkılanan örneklere göre daha kullanışlı olduğunu rapor etmişlerdir

Manam ve Sharma (2008) "Mangan Katkılı Lityum Tetraborat Fosforunun TSL Işıma Eğrilerinden Tuzak Parametrelerinin Belirlenmesi" başlıklı çalışmalarında, eritme yöntemiyle lityum tetraborata ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) mangan (Mn) katkılayıp $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ bileşiğinin termoluminesans tuzak parametrelerini belirlemişlerdir. Çalışmada lityum karbonat (Li_2CO_3) ve borik asit (H_3BO_3) orantılı olarak ve MnCl_2 ağırlıkça % 0,5 oranında karıştırılıp maden eritme kabında 950°C 'de eritilmiş ve hızlıca oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen örnek 650°C 'de 30 dakika tavlansmıştır. Tavlama işleminden sonra örnek öğütülerek 100–200 mikrometre aralığında elenmiştir. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ bileşiğinin tanımlanması için FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi yapılarak 4000–400 cm^{-1} aralığında FTIR spektrumu kaydedilmiştir. Daha sonra örnek 400°C 'de 5 dakika tavlansın ve oda sıcaklığına soğutulmuş ve x-ışını (20kV, 15mA, bakır hedef, Machlett tüp) ile ışılandıktan sonra TSL eğrileri, Tip 1007 PC-Based TL Analiz Sisteminde $4^\circ\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızında okunarak kaydedilmiştir. TSL ışına eğrisinin, biri 190°C 'de ve diğeri 310°C 'de iki pikten oluştuğu 310°C 'deki yüksek sıcaklık pikinin maksimum şiddete sahip olduğu gözlemlenmiştir. 310°C ışına pikinin kinetik derecesi, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü izotermal bozunum ve Chen's yöntemleri ile hesaplanarak karşılaştırmaları yapılmıştır.

Ardıçoğlu (2005), “Nadir Toprak Elementleri ile Katkılanmış Lityum Triborat Sentezi” başlıklı yüksek lisans tezinde Lityum Karbonat (Li_2CO_3) ve Borik Asiti (H_3BO_3) uygun miktarlarda karıştırarak homojen hale getirmiş, karışımı porselen krozelerde 750°C 'de 14 saat süreyle tavlama ve



reaksiyonu ile Lityum Triborat elde etmiştir. Elde ettiği ürünü çeşitli konsantrasyonlarda hazırladığı Gd_2O_3 , La_2O_3 ve Y_2O_3 ile 750°C 'de 7 saat süreyle sinterleyerek katkılamış ve ürünlerin tanımlanmasını X-Işını Toz Kırınım Yöntemiyle (XRD), yapısını kızılötesi (IR) analiziyle ve termal özelliklerini Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile yapmıştır. Ayrıca Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile bileşiklerin yapısını incelemiş ve son olarak da Termolüminesans Yöntemi (TL) ile bileşiklerin dozimetrik özelliklerini test etmiştir. Sonuç olarak Lityum Triboratın XRD deseninde farklılık gözlememiş, Nadir Toprak Elementlerini (NTE) sistemde oksit bileşikleri halinde ve az miktarda gözlemiş, IR analizine göre NTE'lerin Bor atomuna bağlanmadığı, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile Nadir Toprak Elementlerinin eklenmesiyle Lityum Triboratın erime sıcaklığının düştüğünü tespit etmiştir. Ayrıca SEM resimlerinde Lityum Triborat taneciklerinin üzerine yapışmış olan NTE'yi açıkça gözlemiş ve Termolüminesans (TL) ölçüm sonuçlarına göre ise bileşiğin dozimetrik özellikleri olduğunu tespit etmiştir .

Özdemir, Özbayoğlu, Kızılyallı ve Yılmaz (2004), "Katıhal Reaksiyonu Yöntemiyle Lityum Triborat (LiB_3O_5) Sentezi" adlı çalışmalarında, Li_2CO_3 ve H_3BO_3 agat havanda öğütülmüş tozlarını uygun oranlarda karıştırıp homojen hale getirdikten sonra porselen kroze koyup katı hal sentez reaksiyonu yöntemiyle 750°C 'de 7, 14 ve 21 saatlik sürelerle ısıtıp yeni bileşikler elde etmişler ve bu bileşikleri tanımlamak için XRD analizlerini yapmışlardır. Sonuç olarak bir miktar yan ürünle birlikte non-lineer optik malzeme olan lityum triborat elde etmişlerdir .

Prokic (2001), “Lityum Borat Katı Termolüminesans (TL) Dedektörleri” başlıklı makalesinde, katıhal reaksiyonu yöntemiyle lityum tetra borata ağırlıkça

%0.07 Cu, %0.07 In ve %0.05 Ag katkılayarak $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,In,Ag}$ bileşiğini ayrıca yine lityum tetra borata ağırlıkça %0.07 Cu, %0.07 In katkılayarak $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,In}$ bileşiğini elde etmiştir. Elde ettiği iki örneği öğütüp 75 μm -200 μm arasında toz halde elde edip basınç altında sıkıştırarak 4.5 mm genişlik ve 0.95 mm kalınlıkta pelletler yapmış ve pelletleri 850°C’de sinterlemiştir. Böylece elde ettiği dozimetrelere ^{60}Co kaynağı ile 10^{-4} Gy ile 3×10^3 Gy arasında ışınlanmış ve TL ölçümlerini Harshaw TL Analyzer Model 2000 ile 5°C/s ısıtma hızında yapmıştır. Ölçümler sonucunda $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,In}$ dozimetresi için 125°C ve 210°C civarlarında iki ışımaya tepesi, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,In,Ag}$ dozimetresi için ise 125°C, 190°C ve 225°C civarlarında üç ışımaya tepesi gözlediğini rapor etmiş ve 190°C’deki ışımaya tepesinin Ag katkısından kaynaklandığını belirtmiştir .

Spano, Sanchez, Caselli ve Rodriguez (1995), “Sodyum Tetraborat Bileşiklerinin Termoluminesans Tuzak Parametreleri” başlıklı çalışmalarında gamma kaynağı ile ışınladıkları Sodyum Tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), Lityum Tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve doğal Borat (B_2O_3) bileşiklerinin TL ve Fosforesans ölçümlerini yaparak örneklere ait tüm ışımaya tepelerin aktivasyon enerjilerini (E), kinetik derecelerini (b) ve frekans faktörlerini (s) hesaplamışlardır. Çalışmanın ilk bölümünde $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ‘nin X-Işını Toz Kırınım Yöntemi (XRD) ile analizleri yapıp safsızlık oranları ve amorf yapıda oldukları tanımlandıktan sonra 10^3 - 10^4 Gy arasında ışınladıkları $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve B_2O_3 örneklerinin 400°C/dk’lık ısıtma hızı ile TL ölçümlerini yapmışlardır. Ölçüm sonucunda MI olarak adlandırdıkları düşük sıcaklık bandında, her üç örnek için 170°C’de, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ için MII olarak adlandırdıkları yüksek sıcaklık bandında 270°C’de ışımaya tepeleri gözlenirken B_2O_3 için MII bandında ışımaya tepesi gözlenmemişlerdir. Işımaya tepelerini analiz ettiklerinde 1. dereceden tepe (b=1) olduklarını tespit etmişlerdir. Çalışmalarının ikinci aşamasında 400°C/dk ısıtma hızında 90°C - 420°C aralığında ısıtılan örneklerin fosforesansına bakıp ESR adım tavlama yöntemini uygulamışlar ve Başlangıçtaki Artış (Initial Rise-IR) metodu ile $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ’nin MII bandında yer alan ışımaya tepelerine ait aktivasyon enerjisini (E) ve frekans faktörünü (s) hesaplamışlardır. Hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjileri, IR yöntemiyle 1.13 eV, ESR yöntemiyle 1.12 eV ve fosforesans ölçümüyle 1.1 eV olarak, frekans faktörleri ise

ESR yöntemiyle $6 \times 10^9 \text{ sn}^{-1}$ ve fosforesans ölçümüyle $1 \times 10^{10} \text{ sn}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.

Prokic (1993), “Yeni Bir TL Dozimetre” başlıklı çalışmasında Mangan Katkılı Magnezyum Boratın ($\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Mn}$) 10°C/s ısıtma hızı ile TL ışımaya tepelerini, ışımaya spektrumunu, TL hassaslığını, 10^{-4} ile $8 \times 10^3 \text{ Gy}$ doz aralıklarındaki gamma doz yanıtını, doz eşliğini (algılanabilen minimum dozu), 20 keV ile 161 keV aralığındaki foton enerji yanıtını, solma (fading) özelliklerini, yeniden kullanılabilirliğini (reusability) ve farklı laboratuvarlarda ölçümlerdeki benzerliğini test etmiştir. Yaptığı çalışmalar sonucunda,

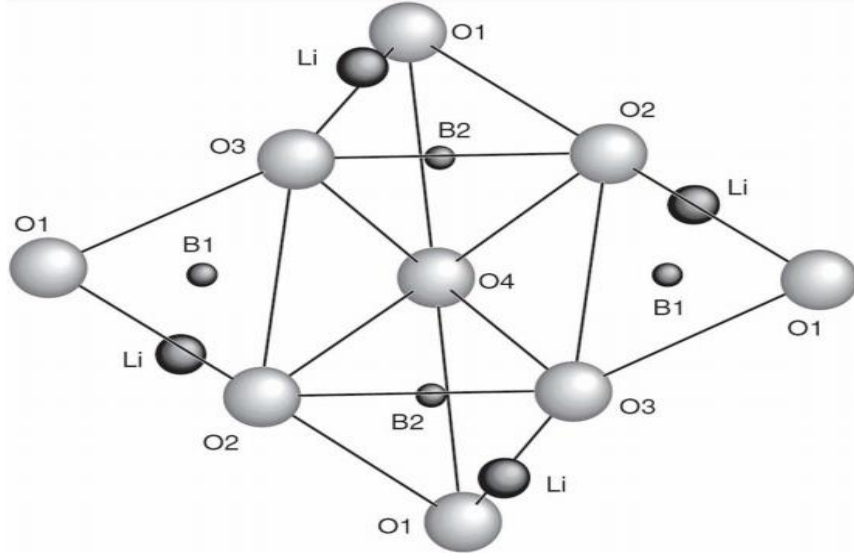
- 150°C ve 270°C civarlarında iki ışımaya tepesi elde etmiş ve 270°C civarındaki ışımaya tepesinin dozimetrik tepe olduğunu,
- Dozimetrik kullanımlar için her okumadan sonra yeniden okuma veya 500°C 'de 45 dakika tavlama yapılması gerektiği,
- Elde edilen dozimetrenin lineer doz cevap aralığının yaklaşık 45 Gy 'e kadar olduğu ve 10^3 Gy 'den sonra doyuma ulaştığı,
- Foton enerji yanıtının, 30 keV 'lik ^{60}Co kaynağı için 1.7 keV olduğunu rapor etmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Lityum Tetra Borat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tabanlı TLD fosforları on yıldan fazla süredir, uygulama ve araştırmalarda geniş ölçüde kullanılmakta ve araştırılmaktadır. Bu dozimetreler radyasyon dozimetresinde, özellikle radyasyon terapisinde ve klinik uygulamalarda yumuşak biyolojik dokununkine çok yakın ($Z_{\text{etkin}}=7,4$) olan 7,3 atom numarasına eşdeğer bir dokuya karşılık geldiğinden oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Keser, 2005). Bu dozimetreler başka uygun iyonlarla katkılandırılarak da kullanılmaktadır. Örneğin doz ölçümleri için oluşturulan ilk TL fosforu Mn ile katkılandırılmış lityum tetraborattır ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$). $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, ticari olarak TLD-800 olarak bilinmektedir. Bu fosforlar, çoğu fotoçığaltıcı tüp için iyi bir cevap bölgesinin dışında 600 nm'de bir TL yayınlaması yaparlar. Bakır katkılandırılmış bu TLD dozimetreleri, düşük TL cevap problemini yenmişlerdir ve PM tüpler için daha uygun bir spektral bölgede yayınımlar yaparlar. Bu da yaklaşık 360 nm civarındadır. Bununla birlikte hala mevcutta olan rutin dozimetrik kullanımda aşılması gereken problemler vardır. TL malzemelerin hazırlanması için farklı metodlar geliştirilmiştir. Fakat bunların parıldama eğrileri, TL duyarlılığı ve doğrusallığı birbirinden farklı özellik gösterirler.



Şekil 3.1. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ kristal örgünün temel yapısı (Holovey, 2007).

3.1.2. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800)

Ticari olarak TLD-800 olarak da bilinen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesinin bazı karakteristik özellikleri aşağıda verilmiştir:

Doz yanıtı: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ yaklaşık 100 Gy'e kadar lineer doz yanıtı verir ve bu noktadan itibaren supralineerite başlar. Buna rağmen Bazı araştırmacılar yaklaşık 1 Gy' de başlayan supralineerite belirlemişlerdir (yaklaşık 100 Gy 'de $f(D) \approx 2$). Sublineer doz yanıtlarını takiben supralineerite bölgeler 10^4 Gy kadar uzanır.

Hassasiyet: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ 'in TL iç hassasiyeti $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ (TLD-100) 'inkinden 1.83 faktörü kadar daha yüksektir. Yayılım spektrumu, yaklaşık 600 nm'de elde edilen tepe diğer dozimetreler ile bu dozimetrelerin hassasiyetinin karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır.

Ticari TLD okuyucularında kullanılan tipik olarak PMT tüpleri yaklaşık olarak 400 nm'de maksimum (bir çok diğer dozimetre ve $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mg},\text{Ti}$ emisyon spektrumuyla eşleştirilen) hassasiyete sahiptir.

Sonuç olarak $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ hassasiyeti $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ 'inkinden önemli ölçüde düşüktür. Örneğin model 2000A /B TLD okuyucusu Harshaw ile alınan verilere göre $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800), $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ 'den (TLD-100) 20 kez daha az hassastır.

Foton enerji bağımlılığı: Mangan katkılanmış Lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$) etkin atom numarası 7,3 ile doku eşdeğeri bir materyaldir. Sonuç olarak katkılanmış bileşiğin hassasiyeti 100 keV enerjiden daha az foton enerjileri için değişmez. Daha düşük enerjiler için dozimetre yaklaşık %10-15 oranında düşük doz cevabı verir.

Isısal işlemler: Yüksek sıcaklıklarda ışınlama öncesi tavlama, 1 Gy üzeri doz seviyeleri için tavsiye edilir. 300 °C sıcaklığında 30 dakika tavlama 10^6 R kadar yüksek seviyede (ki bu doz seviyesi yanıt eğrilerinin doygunluk seviyesidir) maruz kalmış sinyallerin ve geride kalan sinyallerin hepsini ortadan kaldırmaya yeterlidir. Düşük sıcaklık tepesinin katkısı, 100 °C'de 5 dakika ışınlama öncesi tavlamaıyla kaldırılır.

Fading (solma): $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ 'de bu materyalin doğal higroskopisinden dolayı nemliliğe bağlıdır. Oda sıcaklığında karanlık odada saklanmış dozimetreler için gözlemlenmiş fading (solma) ayda % 5'ten daha azdır. Solma derecesi flörens lambada (125W'lık lambayı dozimetreden 3 m mesafede tutarsan) ya da tungsten lambayı (40W'lık lambayı dozimetreden 0.4 m mesafede tutarsan) birbiriyle aynı kalır (McKeever, 1995).

3.2. Çalışmada Kullanılan Araç-Gereçler ve Cihazlar

- Termoluminesans ölçüm sistemi (Risø TL/OSL Sistem Model DA-20)
- Alan Emisyonlu Taramalı Elektron mikroskobu (FE-SEM)
- X-ışınları toz difraktometresi (XRD) ölçüm sistemi (Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı)
- İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Cihazı
- Yüksek sıcaklık fırını (Nabertherm)
- Agat havan
- Hassas Terazi
- Desikatör
- Inkübatör
- Elek

- Su Arıtma Cihazı
- Alüminyum metal blok

3.2.1. Termolüminesans ölçüm sistemi (Risø TL/OSL Lüminesans Okuyucusu: Model TL/OSL-DA-20)

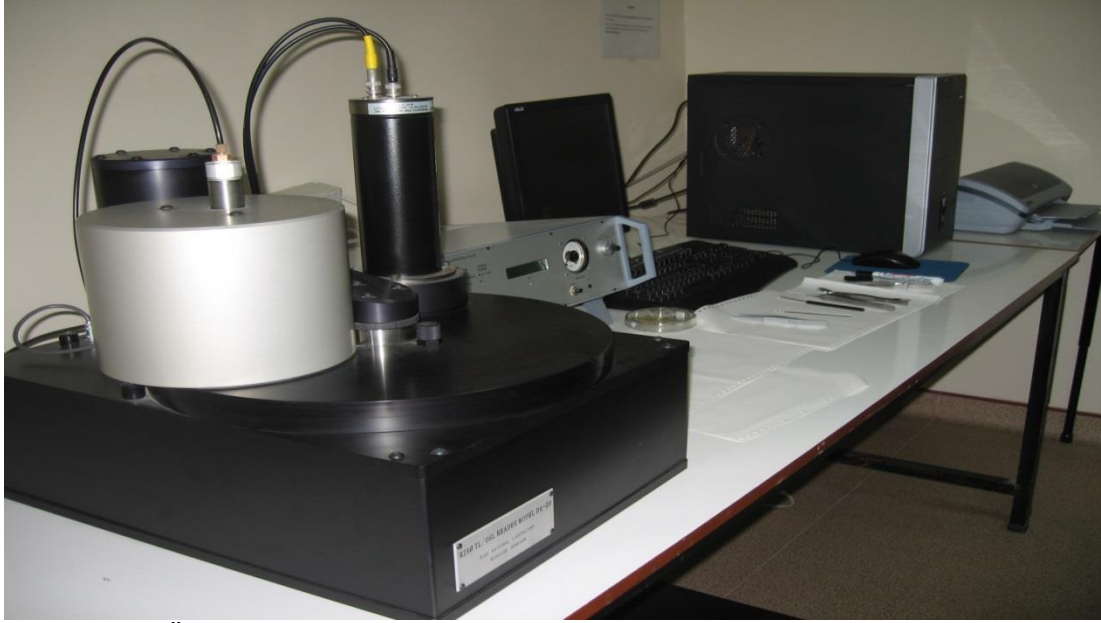
Risø Ulusal Laboratuvarı Radyasyon Araştırma Bölümü 1982'den beri otomatik termolüminesans (TL) okuma cihazlarının geliştirilmesi ile ilgili araştırmalarını sürdürmektedir. Riso'nun en son geliştirdiği Risø TL/OSL-DA-20 modeli hem termolüminesans (TL) hem de optiksel uyarılma ile lüminesans (OSL) uygulamalarını bir arada yapabilen bir cihazdır.

Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Termolüminesans Dozimetri ve Medikal Fizik Laboratuvarında dozimetri uygulamalarında Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 cihazı kullanılmaktadır. Bu yeni TL/OSL cihazı tüm fonksiyonlarıyla bilgisayar kontrollü bir cihazdır. Bu kontrolün sağlanabilmesi ve elde edilen ölçüm sonuçlarının analiz edilebilmesi için “Analyst” ve “Sequence” adı verilen iki adet program kullanılmaktadır.

Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi hem TL hem de OSL ölçümlerini yapabilmektedir. Sistem, 48 örneğin;

- ❖ Oda sıcaklığıyla 700 °C arasında herhangi bir sıcaklığa kadar her bir örneğin ayrı ayrı ısıtılmasını sağlamakta, Sürekli dalgada (CW) ve lineer modülasyonlu OSL (LM-OSL) modunda değişik ışık kaynakları kullanarak optiksel uyarılma sağlamakta,
- ❖ Radyoaktif beta (β) kaynağı ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) yardımıyla örneklerin her birinin ayrı olarak radyasyona tutulmasına izin vermektedir. Ayrıca, TL/OSL cihazının bir diğer avantajı da örneklerin OSL ve TL ölçümleri sırasında istenilen sürelerle ön ısıtmaların (pre-heat) yapılabilmesidir. Ayrıca, OSL ölçümü istenilen bir ön ısıtma sıcaklığında sabit tutularak da yapılabilir.

Risø TL/OSL Lüminesans Okuyucu: Model TL/OSL-DA-20 cihazı radyasyon kaynağı, ısıtma sistemi, fotokatlandırıcı, kontrolör ve IR-mavi ışık kaynağından oluşmaktadır. Şekil 3.2' de deneyde kullanılan Risø TL/OSL ölçüm cihazı görülmektedir.



Şekil 3.2. Ç.Ü. Fizik Bölümü Risø TL/OSL-DA-20 Model TL/OSL okuyucu sistemi.

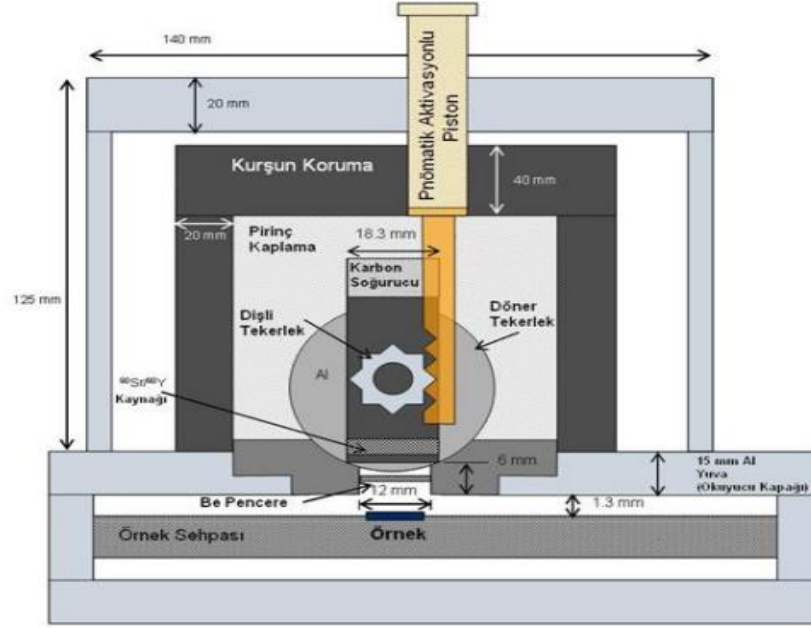
Şimdi Bu cihazı oluşturan 5 ana ögeyi açıklayalım:

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

3.2.1.1. Radyasyon Kaynağı

TL / OSL cihazında bulunan Beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) radyasyon kaynağı silindirik özel bir kurşun blok içerisine yerleştirilmiştir. Bu radyasyon kaynağı, Şekil 3.3' de gösterildiği gibi örneklerin yerleştirildiği bir döner tablanın yanında yer almaktadır. Radyasyon kaynak modülünün içerisinde maksimum yarılanma ömrü 30 yıl olan,

maksimum 2.27 MeV'luk enerjiye sahip β parçacıkları yayan ve 1.48 GBq'lık (40 mCi) aktiviteye sahip $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ kaynağı bulunmaktadır. Kuvars için örnek pozisyonundaki doz soğurma oranı 6.689 Gy/dk'dır.



Şekil 3.3. Radyasyon kaynağı $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (beta kaynağı), (Akkaya, 2011).

3.2.1.2. Isıtma ile uyarım sistemi

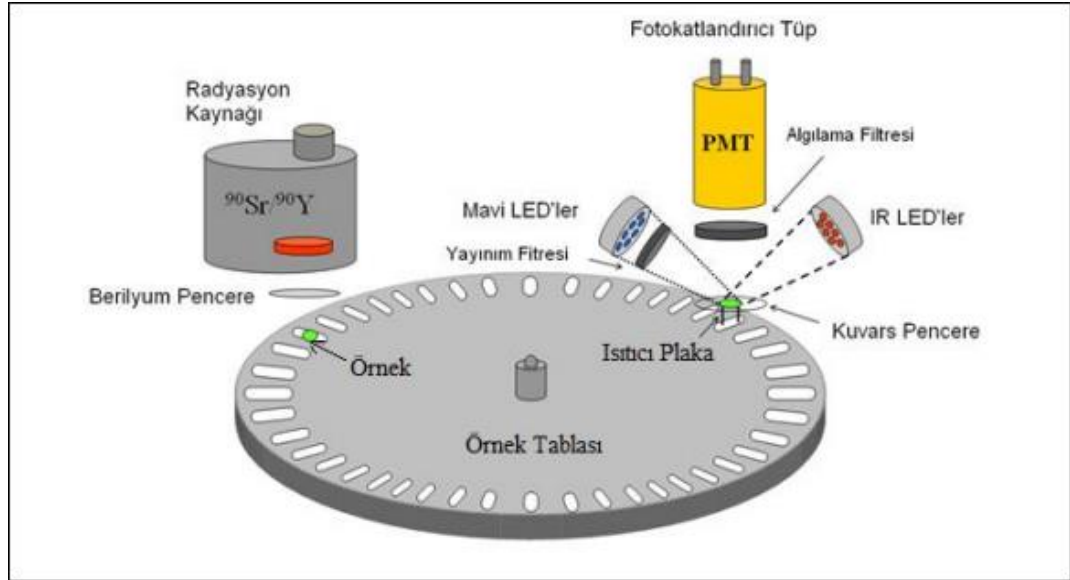
Örneği ısıtan ve uygun konuma getiren bu sistem yüksek dirençli alaşımdan yapılmıştır. Bu sistemin ısıtıcı ve kaldırma mekanizması fotokatlandırıcı tüpün (PMT) altında yer alarak 2 göreve hizmet eder. Birincisi örneği ısıtmak ve ikincisi de örneği ölçüm pozisyonuna getirmektir. Örneği aşırı ısınmadan (yanmadan) koruyan ve soğutan bir azot ortamı mevcuttur. Bu sayede TL ölçümü lineer olarak oda sıcaklığından 700 °C'ye kadar yapılabilmektedir. Bu sağlanmadığı takdirde örneklerin TL hassasiyetinde bir değişme görülür.

3.2.1.3. Fotokatlandırıcı Tüp (PMT)

Risø TL / OSL ölçüm cihazı temelde lüminesans uyarım sistemi (termal veya optik), ışınlama kaynağı ve ışık algılama sisteminden oluşmuştur (Şekil 3.4). Işık

algılama sisteminin içerisinde yer alan optik filtreler ve fotokatlandırıcı tüp (PMT) sayesinde lüminesans yayını algılanmaktadır.

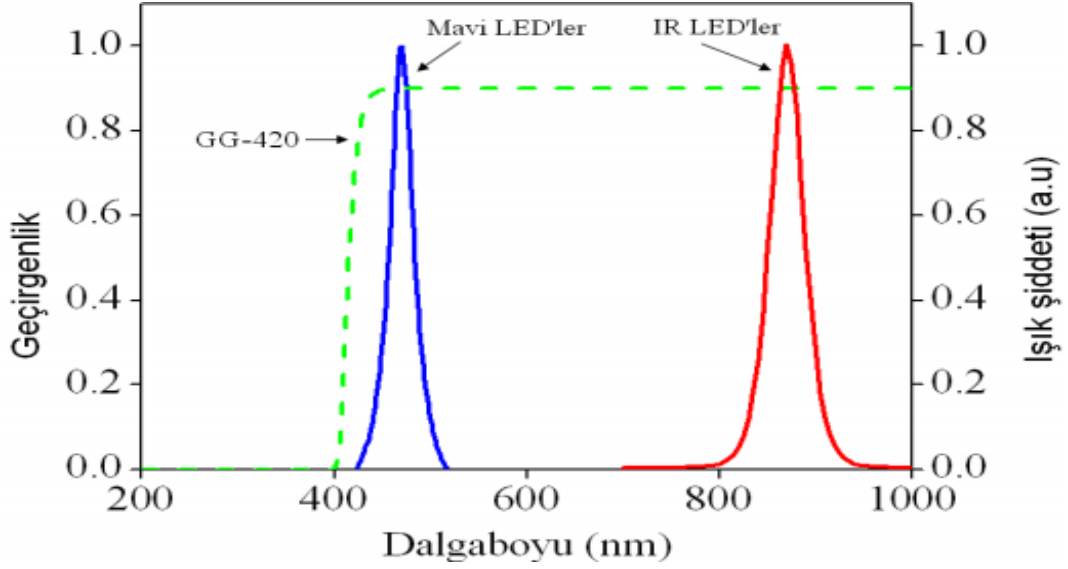
Bu fotokatlandırıcı tüp içerisinde, numune ısıtıldığında TL şiddetini ölçen ışığa karşı duyarlı katod bulunmaktadır. Katod CsSb ve bialkali bileşiklerden oluşur. Risø TL / OSL cihazı içerisindeki PMT'lerin maksimum algılama verimi 200 nm ile 400 nm arasındadır. Bu özelliği sayesinde feldispat ve kuvarın lüminesans ölçümleri yapılmaktadır. Risø TL / OSL cihazında PMT katodu ile örnek arasındaki mesafe 55 mm'dir ve bu sistemin algılama katı açısı 0.4 steradyandır.



Şekil 3.4. Risø TL/ OSL ölçüm cihazı ve fotokatlandırıcı tüp (Akkaya, 2011).

3.2.1.4. IR ve Mavi Işık Kaynağı

Risø TL/OSL cihazının önemli parçalarından biri de IR ve mavi ışık kaynağıdır. Bu kaynak sayesinde kuvars ve diğer örnekler LED yardımıyla uyarılır. Şekil 3.5'de mavi LED'lerden ve IR LED'lerden oluşan IR ve mavi ışık kaynağının dalga boyu-ışık şiddeti grafiği gösterilmektedir.



Şekil 3.5. IR ve mavi ışık kaynağının dalgaboyu-ışık şiddeti grafiği (Akkaya, 2011).

3.2.1.5. Kontrolör

Örnekten alınan verilerin, bilgisayara aktarılmasını sağlayan, bilgisayarda bulunan windows tabanlı yazılım aracılığı ile kullanıcının girdiği komutları TL cihazına aktaran ve tüm süreci sürekli kontrol eden birimdir. Kontrolörün içerisinde 40 komut dili çeviricisi vardır. Şekil 3.6' de kontrolör görülmektedir.



Şekil 3.6. Risø TL-OSL DA-20 cihazı kontrolörü

3.2.2. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Fe-Sem)

Çalışmalar sırasında, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarları'nda bulunan Zeiss marka Supra 55 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ölçüm sistemi kullanıldı. Zeiss marka Supra 55 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ölçüm sistemi (Şekil 3.7) Everhart-Thornley ikincil elektron ve yüksek verimli lens detektörlere sahip olup 0.1 kV ile VP modunda 30 kV arasında değişebilen hızlandırma gerilimi üretebilmektedir. Büyütme oranı 12x ile 900,000x arasında değişmekle beraber çözünürlüğü,

- 15 kV hızlandırma geriliminde 1.0 nm,
- 1 kV hızlandırma geriliminde 1.7 nm,
- 0.2 kV hızlandırma geriliminde 3.5 nm,
- 30 kV (VP modunda) hızlandırma geriliminde 2.0 nm olarak ayarlanabilmektedir.

Bu cihaz FE-SEM ile seramik, metal, polimer, ince film, jeolojik malzemeler ve biyolojik numunelerin topografı, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristallografik yapıları hakkında bilgi elde edilir. Cihazda bulunan ikincil elektron görüntü (SE), in-lens SE, geri yansıyan elektron görüntü (BSE) ve katodoluminesans (CL) dedektörleri ile yüksek çözünürlükte görüntü elde edilmektedir. Cihazla beraber EDS sistemi ile belirlenmiş bir nokta, çizgi ve alan taraması ve seçilmiş alan X-ışın haritalanması yapılmakta ve bu bölgelerde kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilmektedir. Yalıtkan numunelerin analizi için numune hazırlamada kullanılmak üzere yüksek vakum sputter platin kaplama cihazı ve karbon kaplama ataçmanı mevcuttur. Ayrıca biyolojik örnekler için kritik nokta kurutucusu mevcuttur. Bu sayede, dokularda fizyolojik veya patolojik olarak, ya da deneysel yöntemlerle ortaya çıkan morfolojik değişikliklerin analizi yapılarak yorumlanabilmektedir.

Cihazın Teknik Özellikleri ise;

Cihazın Markası ve Modeli: Zeiss / Supra 55

Dedektörler: İkincil Elektron Görüntü (SE), İn-Lens SE, Geri Yansıyan Elektron Görüntü (BSE), Katodoluminesans (CL)

Kaplama: Platin, Karbon



Şekil 3.7. FE-SEM Ölçüm Sistemi

<http://www.mersin.edu.tr/meitamx/meitam/cihazlar-ve-ozellikleri/alan-emisyonlu-taramali-elektron-mikroskobu-fe-sem->

3.2.3. X-Işınları Toz Diraktometresi (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

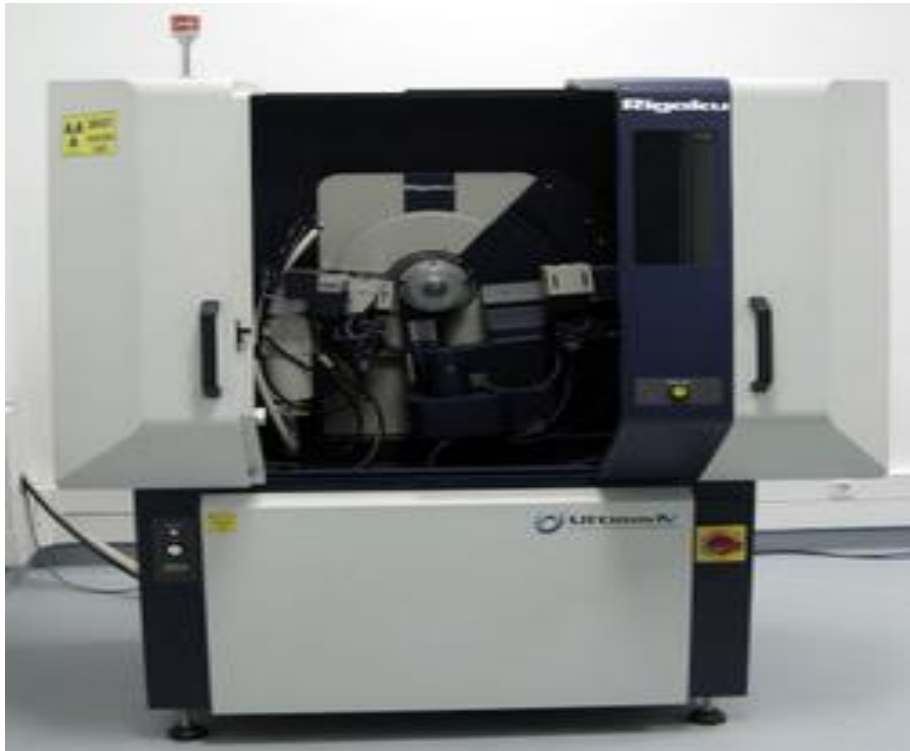
kristal atomlarının boyutları 1 - 15 μm , birim hücre boyutları da 5 - 10 \AA 'dur. Kristal X-ışınlarına tabii tutulduğunda yapıda değişiklik gözlenmemektedir.

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 süresi azaltılabilir. 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 (Karsu, 2012).

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 yaklaşık 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. Sonuç olarak XRD'yi çok kullanışlı yapan özelliği kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır (Tüylüce, 2010).

Bu çalışmalar sırasında, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) merkez laboratuvarında bulunan Rigaku Ultima-IV X-ışını Kırınım Cihazı ile XRD ölçümü yapıldı (Şekil 3.8). ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima IV X-

Işını Difraktometresi, çok amaçlı üniteleri ile hizmet vermektedir. Cihaz bakır hedefli X-ışını tüpüne ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. Ultima IV XRD cihazında bulunan çapraz ışın optik mekanizması (CBO), yeni bir ayar ve düzenleme yapılmaksızın, odak ya da paralel ışın geometrisinde çalışabilme imkanı sağlar. Rutin olarak kullanılan "Bragg-Brentano odak ışın geometrisi" yöntemi ile iyi kristallenmiş ve düzgün yüzeyli örneklerden oldukça güçlü kırınım bantları elde edilmesine karşın; yüzeyi pürüzlü, zayıf kristallenmiş örneklerin ve özellikle ince filmlerin faz tanımlamalarında "Paralel odak ışın geometrisi" kullanılmaktadır. Ayrıca değişik kalınlıklardaki ince filmlerden, standart $\Theta/2\Theta$ ($2\Theta=2-90^\circ$ aralığında) tarama yöntemiyle genellikle zayıf bir sinyal alınmasına karşın, 2Θ tarama yöntemi ve sabit bir grazing açısı (GIXD-minimum $0,1^\circ$) ile, daha güçlü bir sinyal elde edilebilir. Bu teknikle, ince film ve polikristalin örneklerde oldukça hassas ölçümler yapılabilmektedir.



Şekil 3.8. Rigaku Ultima-IV X-İşını Kırınım Cihazı
(<http://merlab.metu.edu.tr/x-isini-difraktometresi>)

3.2.4 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Cihazı

SCS yöntemi ile laboratuvar ortamında üretilen malzemeyi hiçbir ısısal işlem uygulamadan, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarları'nda bulunan İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı ile ICP-MS ölçümleri yapıldı.

ICP-MS direk olarak çözeltide eser (iz) element derişimlerinin belirlenmesinde kullanılır. Birçok element için gözlenebilme sınırı $\mu\text{g/L}$ 'nin (ppb) altındadır. Sistem, hidrür oluşturma, elektrotermal ısıtma ve lazerle parçalama gibi diğer tekniklerle de kombine halde kullanılabilir. ICP-MS ile su, gıda, yakıt, kan ve idrar analizleri yapılabilmektedir. Şekil 3.9'da İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı görülmektedir.



Şekil 3.9. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP- MS) cihazı (<http://www.mersin.edu.tr/meitamx/meitam/cihazlar-ve-ozellikleri/induktif-olarak-eslestirilmis-plazma-kutle-spektrometresi-icp-ms->)

3.2.5. Nabertherm Fırın

SCS yöntemi ile laboratuvar ortamında ürettiğimiz malzemeyi Sinterlerken kullandığımız Nabertham Marka fırınoda sıcaklığından 1300 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Şekil 3.10' de Nabertham marka fırın görülmektedir.



Şekil 3.10. Ç.Ü. Fizik Bölümü Laboratuvarında bulunan Nabertherm Marka Fırın

3.2.6. Agat havan

Laboratuvarlarda öğütme işlemi sırasında olası kontaminasyonu engellemek amacıyla kullanılırlar. Fiziksel özelliklerinden dolayı oldukça sert yapısı sayesinde örneği öğütme işlemi sırasında yabancı maddeler karışması engellenmektedir.

Bu tez çalışmasında laboratuvar ortamında SCS yöntemi ile üretilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}(\%0.04)$ malzemesini belirli sıcaklık ve zamanda sinterledikten sonra malzemedeki kristallerin parçacık boyutunu 90-140 mikrometre aralığına getirmek için malzemeyi öğütmede kullanıldı. Şekil 3.11' de agat havan görülmektedir.



Şekil 3.11. Örnekleri öğütürken kullanılan agat havan

3.2.7. Hassas Terazi

Laboratuvar ortamında üretilen malzemenin kristallerini agat havanda küçük parçalara ayırdıktan sonra yüksek Precisa XB 220 A model hassasiyeti 0,1 mg olan bir hassas terazi kullanarak tartılmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Precisa XB 220 A model bir hassas terazi

3.2.8. Elekler

Bu tez çalışmasında agat havan kullanılarak öğütülen örnekler ve çalıştığım 90 ile 140 μm arasında farklı elek boyutlarına sahip Retsch marka elekler kullanılarak elenmiştir. Şekil 3.13’de kullanılan elekler görülmektedir.



Şekil 3.13. Retsch Marka Elek

3.2.9. Su Arıtma cihazı

Deneyisel çalışmalarda hazırlanan sulu çözeltilerde bu cihaz tarafından arıtılan saf su kullanılmaktadır. Deneyisel çalışmalar boyunca kullanılan araç-gereçlerinin temizlenmesi sırasında herhangi bir kontaminasyon oluşmaması için Human Power I marka su arıtma cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Human Power I marka su arıtma cihazı

3.2.10. Desikatör

Laboratuvar ortamında SCS yöntemi ile ürettiğimiz örnekleri nemden korumak için Sigma marka Desikatörde saklanmıştır. Şekil 3.15’de kullanılan desikatör gösterilmektedir.



Şekil 3.15. Sigma Aldrich desikatör

3.2.11. Alüminyum blok

Yapılan tez çalışmasında sinterleme ve tavlama deneylerinde malzemenin hızlı soğumasını sağlamak için kullandığımız alüminyum metal blok Şekil 3.16 'de görülmektedir.



Şekil 3.16. Üretilen malzemelerin soğutulmasında kullanılan alüminyum metal blok

3.3. Metod

Bu çalışmada, kimyasallar Sigma Aldrich marka %99.99 saflıkta $\text{Li}(\text{NO}_3)_2$ (Lityum nitrat)- H_3BO_3 (Borik asit)- $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ (Üre) ve katkı malzemesi $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Mangan Nitrat) kimyasal malzemeleri belirli stokiyometrik oranlar kullanılarak “Çözelti Yanma Sentez Yöntemi” (SCS) ile laboratuvar ortamında üretilmiştir. 90-140 mikrometre parçacık boyutuna sahip $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (%0.04) malzemenin, çeşitli Termoluminesans ölçümleri, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Termoluminesans ve Medikal Fizik laboratuvarında Risø TL/OSL Lüminesans Okuyucu Model TL/OSL-DA-20 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada kullanılan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (% 0.04) malzemesinin mangan yüzdesi 0.04'tür.

3.3.1. Çözelti Yanma Sentez Yöntemi

Bu yöntemde üretilmek istenen başlangıç malzemesinin nitrat bileşenleri, bu başlangıç malzemesine katılacak olan katkı malzemelerinin nitratları ve yanmayı sağlayacak olan üre stokiyometrileri göz önüne alınarak uygun miktarlarda tartılır. Tartılan malzemeler hot plate üzerindeki bir beher içerisine konulan saf suda belirlenmiş olan uygun bir sıcaklıkta karıştırılarak çözülür. Malzemeler saf su içerisinde çözülüp homojen bir çözelti hazırlandıktan sonra daha yüksek bir sıcaklık değerinde yapılacak olan çalışmanın amacına uygun olarak belirlenmiş bir süre ile karıştırılmaya devam edilir. Son olarak hazırlanmış olan homojen çözeltinin suyunu buharlaştırmak ve çökelmeyi sağlamak için karışım amaca göre belirlenmiş olan daha yüksek bir sıcaklığa çıkarılır ve bu sıcaklıkta çözeltinin suyu buharlaşana kadar tutulur. Çökelme işlemi meydana geldikten sonra oluşan malzeme öğütülerek ince toz haline getirilip yüksek sıcaklık fırınında belirli sürelerle ısıtılarak tabii tutularak kristal formasyonunun oluşması sağlanır (Yüksel,2013).

3.4. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ Malzemenin Deneysel Aşamaları

Bu çalışmada Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Termoluminesans ve Medikal Fizik Laboratuvarı ortamında “Çözelti Yanma Sentez Yöntemi” (SCS) ile üretilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (%0.04) dozimetrik malzemeye ait 90 ile 140 μm arasındaki parçacık boyutuna sahip örnek çalışılmıştır.

3.4.1. Sinterleme Deneyi

Sinterleme deneyi, özetle amorf olan yapıyı kristal forma getirmek için gereken ısıtma işlemleridir. Sinterleme deneyinde, sıcaklık ve zaman parametreleri ile oynanarak amorf olan yapıyı en iyi kristal yapı formuna getirmek amaçlanmıştır.

3.4.1.1. Sıcaklık parametresi

Bu deneyde 3'er kenarlı disk ve yaklaşık 7 mg olan amorf örnekleri Nabertherm yüksek sıcaklık fırınında ve oda sıcaklığından başlamak üzere 500, -600,-700, 750 ve 800 °C'de 1 saat ayrı ayrı bekletildi ve 200 °C'de fırından alınıp Alüminyum metal blok üzerinde hızlı soğumaya bırakıldı. Malzemelere 1.1 Gy doz verildi ve 5 °C/s ısıtma hızı ile 450 °C'ye kadar TL ölçümü yapıldı. TL ışınma eğrisi grafikleri çizildi.

3.4.1.2. Zaman parametresi

Sinterlemenin hangi sıcaklıkta yapılmasının TL verimini daha çok arttıracığına karar vermek için farklı sıcaklıklarda sinterlenen malzemelere doz verilip TL ölçümleri yapılmıştır. TL ışınma eğrilerine bakılarak ve yapılan ölçümler sonucu sinterleme sıcaklığı için 800 °C' ye karar verildi. Bu sıcaklıkta ne kadar bekletileceğini belirlemek için ise örnekler oda sıcaklığından 800 °C' ye, önceden belirlenen sürelerde 30 dk ve 1, 1,5 ve 2 saat sürelerde bekletildi. 200 °C' de fırından alındı 1.1 Gy doz verilip 5 °C/s' lik ısıtma hızı ile 450 °C' ye kadar TL okuması yapıldı. TL ışınma eğrileri grafiği çizildi. 800 °C'de en iyi TL şiddetini veren sinterleme süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

3.5. Tavlama Deneyi

Tavlama deneyinde SCS ile laboratuvar ortamında üretilen ve sinterlenmiş 90 ile 140 mikrometre parçacık boyutuna sahip örneklerden her birisi 5 mg olmak üzere 3 kenarlı diske yerleştirilmiştir. 3'lü gruplar aşağıda verilen sıcaklıklarda tavllanmışlardır ve tavlama için her seferinde taze örnekler yine 3'lü gruplar halinde kullanılmıştır: 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda, 30 dakika. Tavlama işlemi için Nabertherm marka fırın kullanılmıştır ve fırından çıkarılan örnekler Alüminyum metal blok üzerinde 2 saat bekletilerek soğutulmuştur. Sonra 5 Gy doz

verilip 2 °C/s lik ısıtma hızı ile 450 °C' ye kadar TL okuması yapılmıştır. TL ışımaya eğrileri çizilmiştir.

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Sinterlenmiş ve 90 ile 140 µm parçacık boyutuna sahip malzeme ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$) Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Zeuss Supra 55 model Taramalı elektron Mikroskobu ile taranarak SEM görüntülemesi yapıldı.

3.7. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizleri

Çözelti Yanma Sentez Yöntemi ile laboratuvar ortamında üretilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesi hiçbir ısıl işlem uygulanmadan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Cihazı ile ICP analizleri yapıldı.

3.8. X-ışını Toz Kırınımı (XRD)

SCS ile laboratuvar ortamında üretilen ve 800 °C' de 30 dakika Sinterlenmiş ve 90-140 mikrometre arasındaki parçacık boyutuna sahip malzeme ODTÜ Merkez laboratuvarına gönderildi ve burada Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı ile XRD ölçümleri yapıldı.

3.9. Termoluminesans (TL) Ölçümleri

Çalışmada yapılan tüm TL ölçümleri Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Termoluminesans ve Medikal Fizik Laboratuvar'ında yapılmıştır. Bunun için örnekler 800°C' de 30 dakika sinterlenmiş, 90-140 µm

arasındaki parçacık boyutuna elenmiş ve malzemelerin daha sonra Risø TL/OSL Lüminesans Okuyucu Model TL/OSL-DA-20 ölçüm cihazıyla TL ölçümleri yapılmıştır.

3.9.1. Farklı Isıtma Hızları Deneyi

Bu deneyde sinterlenmiş, 90-140 mikrometre arasında elenmiş örnekler her birisi yaklaşık 7 mg olacak şekilde 3'er gruplar halinde kenarlı disklere yerleştirilmiştir. 5,5 Gy doz verip hemen ardından 300 s (5 dakika) bekletilmiş ve 1 °C/s ısıtma hızı ile 450 °C' ye kadar TL okuması yapılmıştır. Bundan sonraki döngüde tekrar 5,5 Gy doz verilip 300s (5 dakika) bekletilip bu kez 2 °C/s ısıtma hızı ile 450 °C'ye kadar TL okuması yapıldı. Farklı ısıtma hızlarıyla ölçümler 1'er derecelik artışlarla 10 °C/s' lik ısıtma hızına ulaşana kadar tekrarlanmıştır.

Aynı ölçümler bu kez 44,5 Gy' lik doz ile tekrarlanmıştır. 44,5 Gy doz verilen örnekler 900 s (15 dk) bekletildikten sonra arkasından 1 °C/s ısıtma hızı ile 450 °C'ye kadar TL okuması yapılarak TL ışına eğrisi kaydedilmiştir. Bu işlem ısıtma hız oranı 10 °C/s olana kadar 1'er derecelik artışlarla aynı doz verilip ve süreç aynen uygulanarak tekrarlanmıştır.

3.9.2. Tekrar Kullanılabilirliğin Test Edilmesi Deneyi

Tekrar kullanılabilirliğin test edilmesi ölçümlerinde, sinterlenmiş ve 90 ile 140 mikrometre parçacık boyutuna sahip örneklerden herbirisi yaklaşık 7 mg olacak şekilde 3 kenarlı diske yerleştirilmişlerdir. 1,1 Gy beta dozu verdikten hemen sonra malzemeyi (1800sn=30 dk) beklettikten sonra 450 °C'ye kadar 5 °C/s ısıtma hızı ile TL okuması yapılmıştır. Bu işlem 9 döngü olacak şekilde tekrarlanmıştır, TL ışına eğrileri kaydedilmiştir ve ilgili grafik çizilmiştir.

3.9.3. Ön ısıtma Deneyi

SCS yöntemi ile laboratuvar ortamında üretilen örnekler için yapılan ön ısıtma deneylerinde örnekler $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ β kaynağı ile 45 s (5 Gy) ışınladı, her ışınlama sonrasında 100 °C' den 220 °C' ye kadar 10 °C' lik artışlarla ön ısıtma yapıldı ve ön ısıtma işlemleri sonrasında 450 °C' ye kadar 2 °C/s ısıtma hızı ile TL okumaları yapılarak TL ışımaya eğrileri elde edildi.

3.9.4. Doz Yanıtları Deneyi

Doz yanıtları deneyinde, SCS yöntemi ile laboratuvar ortamında ürettiğimiz sinterlenmiş ve 90 ile 140 μm parçacık boyutuna sahip örnekler, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Medikal Fizik ve Termoluminesans Dozimetre Laboratuvarında bulunan Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi içerisine yerleştirilmiş $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ β kaynağı ile 2 °C/s lik preheat ısıtma hızı ile 155 °C' de preheat yapıldı. 22 cGy ile 111,4 Gy arasında ışınladı. TL ışımaya eğri grafikleri çizildi. TL ışımaya tepeleri kullanılarak doz cevap eğrileri oluşturuldu.

3.9.5 Sönüm (Fading) Deneyi

Sönüm (fading) deneyleri için 800 °C' de 30 dakika sinterlenmiş ve 90-140 mikrometre arasında parçacık boyutuna sahip örneklerden her birisi 7 mg olmak üzere 3'erli gruplardan 10 grup hazırlanmıştır. Bu örnekler 1,1 Gy doz verilip laboratuvar ortamında karanlık odada saklanmıştır. Önceden belirlenen sürelerde, hemen okuma 1, 3, 6, 12 saat, 7, 14, 21 ve 30 gün bitiminde örneklerin 5 °C/s' lik ısıtma hızı ile 450 °C' ye kadar TL okuması yapılmıştır. TL ışımaya eğrileri grafikleri çizilmiştir.

3.9.6. Doz silme Deneyi

Tavlama deneyinde belirlenen tavlama sıcaklığı olan 350 °C için belirlenen sürelerde (15, 30 ve 45dakika) 50 Gy ve 100 Gy ışınlanmış örneklerin TL okuması yapılarak bu yüksek dozları silebilecek süreye karar verilmek istenmiştir. Farklı dozlar için farklı sıcaklık ve sürelerde TL ışıma eğrileri çizilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sinterleme Deneyi

Li₂B₄O₇:Mn (%0.04) malzemesinin SCS yöntemi ile hazırlanışı: “Çözelti Yanma Sentez Yöntemi” (SCS) ile laboratuvar ortamında, kimyasallar Sigma Aldrich marka %99.999 saflıkta Li(NO₃)₂ (Lityum nitrat)-H₃BO₃ (Borik asit)-N₂H₄CO (Üre) ve katkı malzemesi Mn(NO₃)₂ (Mangan Nitrat) kimyasal malzemeleri belirli stokiyometrik oranlar kullanılarak belirli miktar saf su beher içine konularak hot plate üzerine konulmuştur. Saf su içerisine kimyasal malzemelerden ilk olarak -H₃BO₃ (Borik asit)’in çözeltide çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra diğer kimyasal malzemeler belirli Stokiyometrik oranlarla çözeltiye ilave edildi ve en son kimyasal malzeme N₂H₄CO (Üre)’yi ilave ederek çözeltiyi 350 °C sıcaklıkta belirli bir süre bekletilip çözelti yoğun bir kıvama geldikten sonra çözeltiyi 500 °C ‘ye çıkartılıp, çözelti amorf yapıda çökelek elde edilmiştir.

Sinterleme deneyi, özetle amorf olan yapıyı kristal forma getirmek için gereken ısıl işlemlerdir. Bu deneyde malzemeyi, sıcaklık ve zaman parametreleriyle oynanarak en iyi kristal yapı formuna getirmek amaçlanmıştır.

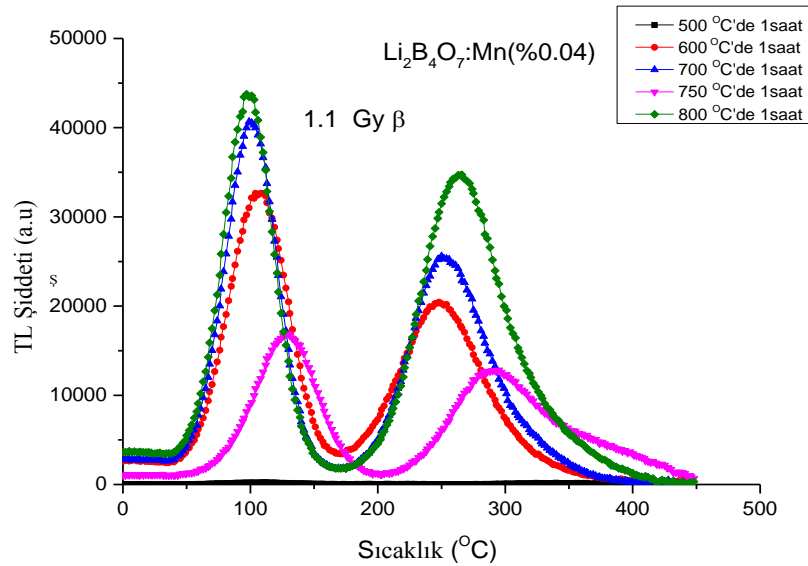
SCS ile laboratuvar ortamında üretilen ve amorf yapıya sahip olan malzemeye bazı sinterleme koşulları sırasıyla denenerak uygulanmış ve elde edilen deneysel verilerden optimum koşullar elde edilmeye çalışılmıştır. 875 °C’ de 1 saat sinterleme koşulları malzemeye uyguladığında malzemenin eridiği gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık fırınında 25 °C derecelik azalmalarla sinterleme işlemleri tekrarlanmıştır. Malzemeler 850 °C’ de ısıtıldığında örneklerin tamamı; 825 °C’de ısıtıldığında bir kısmı erimiştir. Sinterleme koşulları 800 °C’de bekleme süresi 30 dakika olduğu zaman örneklerin istenilen biçimde kristalize olduğu ve sonradan yapılan TL ölçümlerinde de en iyi TL şiddetini verdiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmalar sırasında “Çözelti Yanma Sentez Yöntemi” (SCS) ile üretilen amorf yapıya sahip olan malzemeyi kristal yapı formuna getirmek için sıcaklık ve zaman parametreleri değiştirilerek yüksek sıcaklık fırınında ısıl işlem uygulanmıştır.

4.1.1. Sıcaklık Parametresi Deneyi

Bu deneyde her birisi 7 mg'lık 3 örnek porselen kroze içerisinde oda sıcaklığından 500, 600, 700, 750 ve 800 °C sıcaklıklara 2 saat içinde ayrı ayrı olacak şekilde çıkarıldı ve belirtilen sıcaklıklarda (1 saat) bekletildi. Fırın sıcaklığı 200 °C olduğu anda fırın içerisinden alındı. Daha sonra örnek, Alüminyum metal blok üzerinde hızlı soğumaya bırakılıp, tekrardan oda sıcaklığında en az bir gün bekletildi. Bekletilen örneklerin TL okuması yapıldı. TL ışımaya eğrileri çizildi (Şekil 4.1).

Bu grafiğe göre 800 °C sıcaklığının en uygun sinterleme sıcaklığı olduğuna karar verildi. Şekil 4.1 ' de farklı sıcaklıklarda ve sabit bir sürede (1 saat) sinterlenmiş $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerinin 1,1 Gy doz verildikten sonra yapılan TL okuması sonucunda elde edilen ışımaya eğrileri görülmektedir.



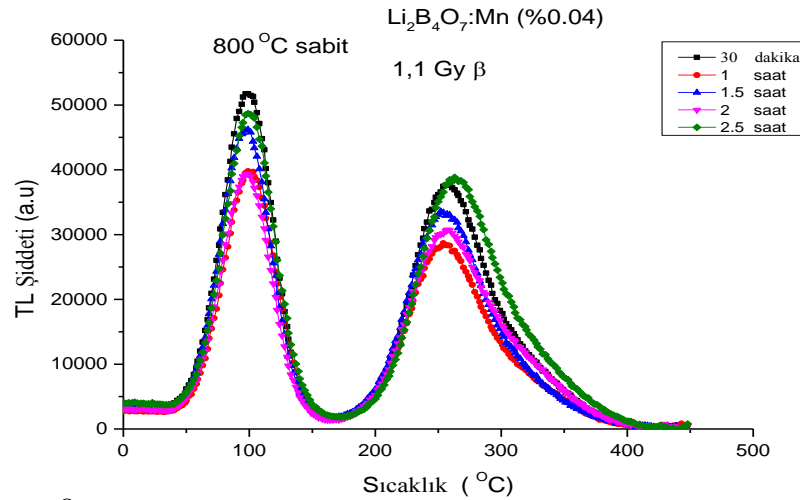
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmiş $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerinin TL ışımaya eğrileri

4.1.2. Zaman Parametresi Deneyi

Sıcaklık parametresinde en iyi TL şiddetinin 800 °C olduğuna karar verildi (Şekil.4.1). 800 °C'de hangi zamanda en iyi kristal yapı formunun oluştuğunu bulmak için belirlenen sürelerde (30 dakika, 1, 1.5, 2 ve 2.5 saat) her birisi 7 mg

olan 3'erli gruplar halinde örnekler kullanılmıştır. Örnekler oda sıcaklığından 800 °C'ye 2 saatte çıkarılmıştır ve 800 °C'de ayrı ayrı 30 dakika, 1, 1.5, 2 ve 2.5 saat süreyle bekletilmiştir. 800 °C'de tavlanan örnek fırında soğumaya bırakılmış ve fırın 200 °C civarına geldiğinde örnek fırından dışarıya alınarak alüminyum blok üzerinde hızlı soğumaya bırakılmıştır. Bundan sonraki aşamada sentezlenen bütün örneklerin TL okumaları yapılarak TL ışımaya eğri grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.2). Yapılan karşılaştırmada en iyi TL şiddetinin 800 °C de 30 dakika bekleme süresi olduğuna karar verilmiş ve sentezleme sürecinde bu koşulların kullanılmasına karar verilmiştir.

Bu şartlar altında sinterleme için yüksek sıcaklık koşullarımız 800 °C'de sıcaklıkta 30 dakika bekleme süresi olarak belirlenmiştir (her birisi 7'şer mg olacak şekilde 3'erli gruplar halinde örnek kullanılmıştır). Şekil.4.2' de 800 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş örneklerin TL ışımaya eğrileri görülmektedir.



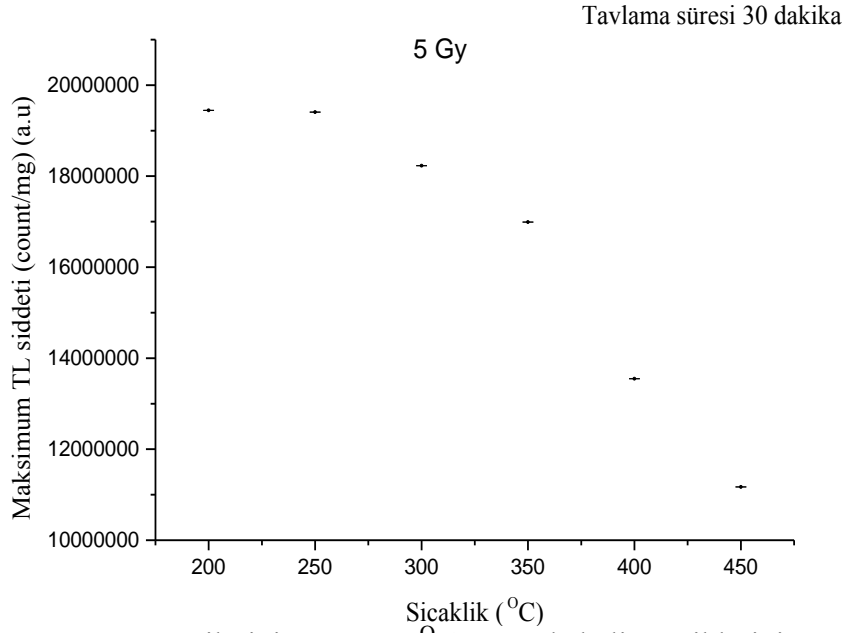
Şekil 4.2. 800 °C'de farklı sürelerde sinterlenmiş örneklerin TL Işıma eğrileri

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi 30 dakika ve 2.5 saat sinterlenmiş örneklerin TL ışımaya şiddetleri birbirine çok yakındır. Genel olarak literatürde bu malzeme için sinterleme süresi 30-60dakika aralığında değişmektedir. Bu nedenle, sinterleme süresi için 30 dakika tercih edilmiştir (Deying Wang, 2013).

4.2. Tavlama Ölçümleri Deneyi

Önceki radyasyonun etkisinin silinmesi ve tuzak gruplarının kararlı (stabil) olmasını sağlayan en uygun tavlama sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi için tavlama deneyi yapılmıştır. Tavlama ölçümlerinde SCS yöntemi ile laboratuvar ortamında üretilip ve sonrasında sinterlenen örnekler 90-140 mikrometre parçacık boyutuna sahip her birisi 5 mg olacak şekilde 3'er gruplar halindeki kenarlı disklerle yerleştirilmişlerdir. Daha önce belirlenen sıcaklıklarda bu gruplar halindeki örnekler ayrı ayrı 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 °C' lerde 30 dakika süreyle tavllanmışlardır.

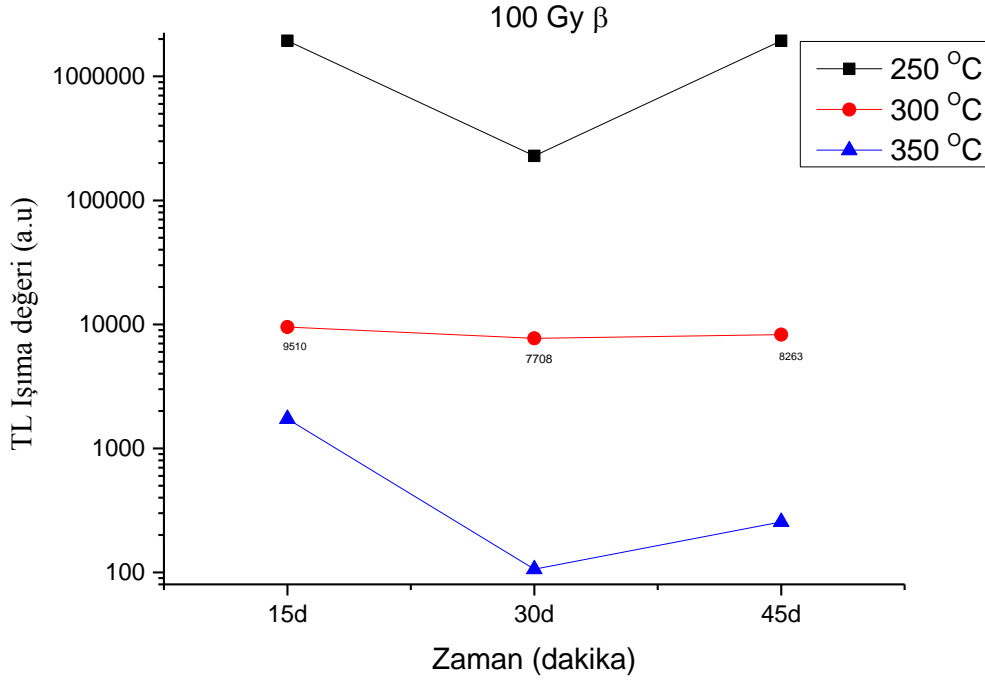
Bütün gruplara aynı 5 Gy doz verilmiştir. Örneklerin daha sonra 2 °C/s lik ısıtma hızı ile 450 °C' ye kadar TL okuması yapılmış ve TL ışımaya eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.3' de TL ışımaya eğrilerinin 200-400 °C arasında beliren piklerinin maksimum ışımaya yüksekliğine karşı tavlama sıcaklığı grafiği verilmektedir. Bu grafikten de görüleceği gibi 200 OC tavlama en yüksek TL ışımaya elde edildiği halde yukarıda da belirtildiği gibi tavlama koşulu olarak TL verimliliği daha düşük olan 350 °C alınmıştır. Bunun nedeni tavlama sıcaklığının sadece yüksek TL ışımaya yapmasının beklenmediği aynı zamanda dozimetrik malzemem üzerinde birikmesi muhtemel dozların da bu tavlamalarda artık doz bırakmadan tamamen silinebilmesinin sağlanmasının gerekliliğidir. Daha sonra yapılan ve yukarıda verilen ölçümler sonucunda 350 °C tavlama biriken artık dozu 100 Gy gibi yüksek değerlerde de olsa tamamen silindiği için 350 °C'de 30 dakika çalışılan mangan ile katkılanmış lityum tetraborat örnekleri için en iyi tavlama koşulları olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. TL ışıma eğrilerinin 200-400 °C arasında beliren piklerinin maksimum ışıma yüksekliğine karşı tavlama sıcaklığı grafiği

Çalışılan örnekler 250-300-350 °C’ de ayrı ayrı 15-30-45 dakika sürelerde tavlandı ve bu ölçümlerin sonucunda 350 °C ‘ de ve 30 dakikadaki tavlama sonucunda 100 Gy dozun tamamen silindiği gözlemlendi (Şekil 4.4).

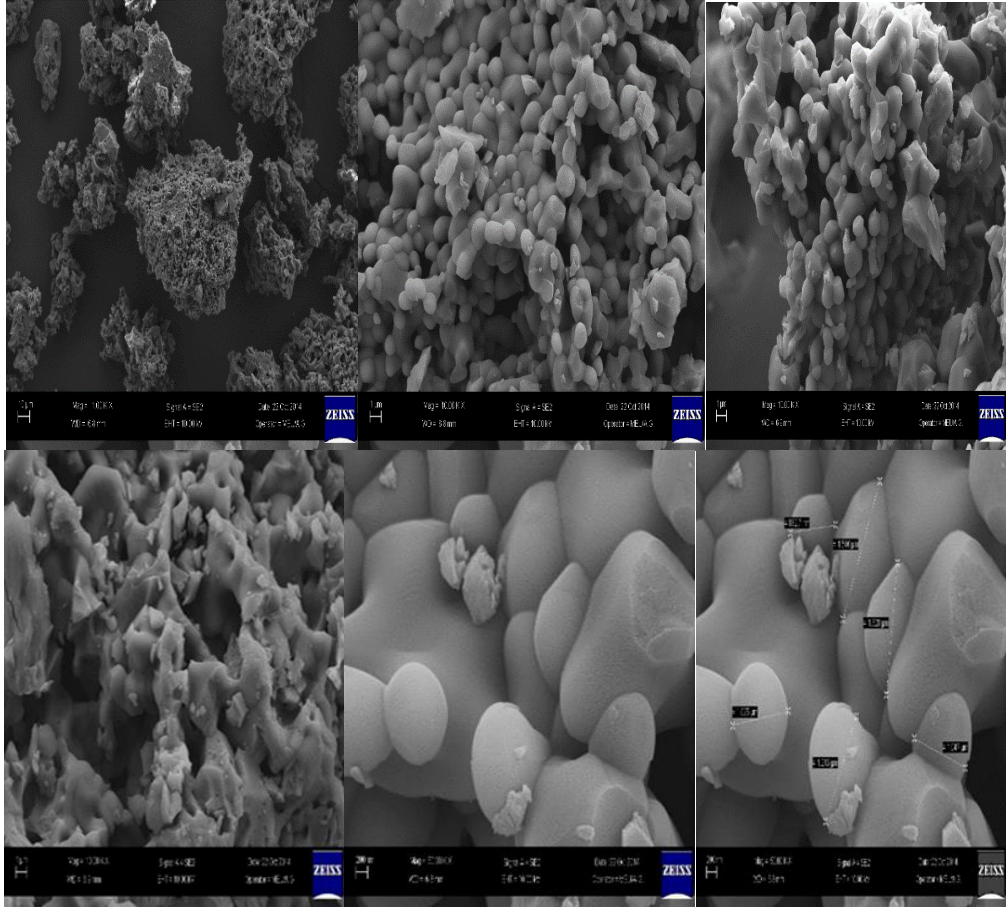
Bu nedenden dolayı çalışmış olduğum malzeme için tavlama sıcaklığı 350 °C ve tavlama süresi 30 dakika olarak belirlendi. Bu tavlama koşullarında 100 Gy beta dozu tamamen silinmiştir.



Şekil 4.4. 100 Gy doza maruz bırakıldıktan sonra zamana karşı örnekte biriken dozun silinmesini gösteren TL ışınma değeri grafikleri.

4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizleri

Laboratuvar ortamında Çözelti Yanma Sentez Yöntemi (SCS) yöntemi ile üretilen ve sinterlenmiş $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesinin 90-140 mikrometre parçacık boyutuna sahip 100 mg örnek alınarak Mersin Üniversitesi İleri Teknolojisi Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Zeiss Supra 55 model Taramalı mikroskobu ile taranarak SEM resimleri çekilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.5' de görülmektedir.



Şekil 4.5. Üretilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ ait SEM görüntüleri.

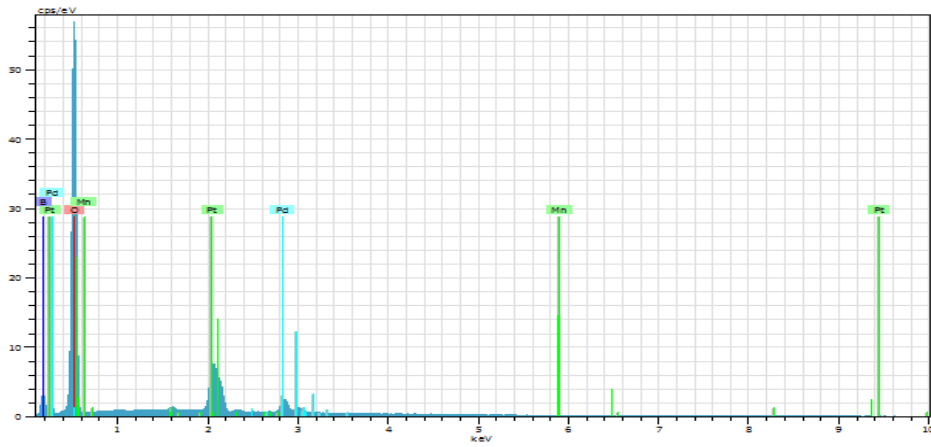
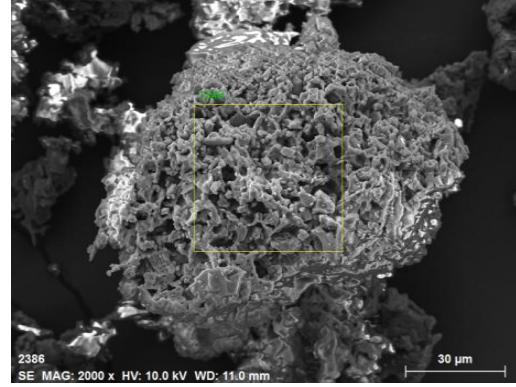
SCS yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ bor bileşenlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınarak kristal yapıyı oluşturan taneciklerin boyutları ve yapıları görüntülenmiştir.

Şekil 4.5’ de görüldüğü gibi $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ bor bileşenine ait tanecikler sıkı paketler şeklindedir ve 882,7 nm ile 1.546 μm arasında değişen parçacık büyüklüklerine sahiptir. SEM görüntülerinden de gözleneceği üzere yüksek sıcaklık sinterleme işlemi sonrasında elde edilen malzemenin kristal yapıda olduğu söylenebilir.

Şekil 4.6’ de (SEM-EDX) Analizleri ile ilgili sonuçlar görülmektedir.

Spectrum: 1346

El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O	8	K-series	301677	47.84	57.96	69.21
Pt	78	M-series	92823	15.75	19.08	1.87
B	5	K-series	14259	12.87	15.59	27.55
Pd	46	L-series	29650	5.84	7.08	1.27
Mn	25	K-series	320	0.24	0.29	0.10
Total:			82.54	100.00	100.00	



Şekil 4.6. SEM-EDX Sonuçları

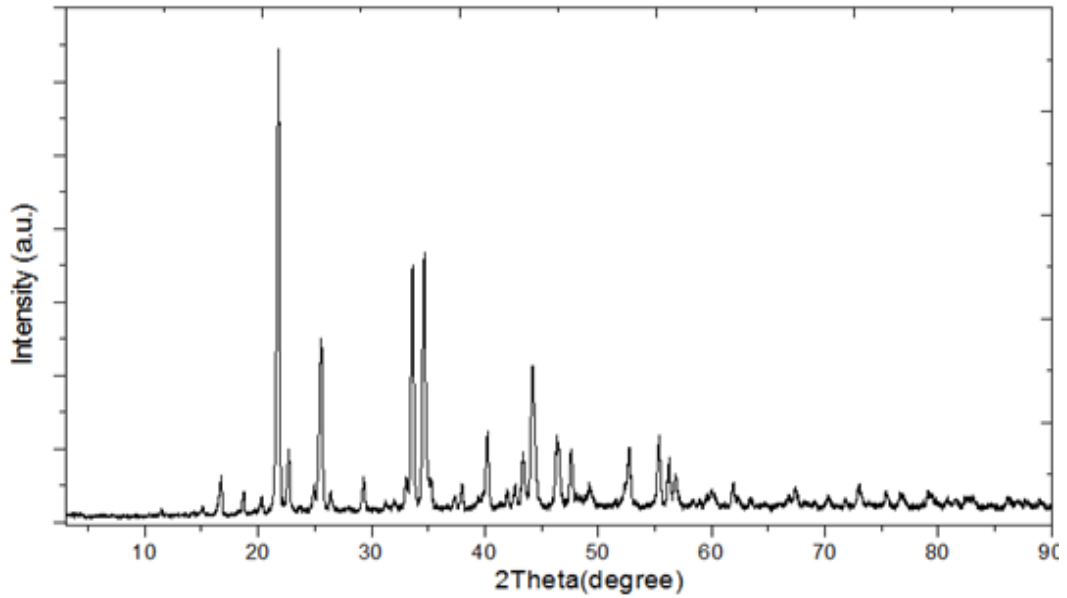
Şekil 4.6' da $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerine yapılan (SEM-EDX) analizi sonucunda 1346 olarak tanımlanan alan için ölçülen spektrumda Paladyum (Pd), oksijen (O) ve katkı malzemesi olan mangan (Mn) spektrum çizgileri ve ayrıca ICP-MS analizi için örnek yüzeyine kaplanan platin (Pt) spektrum çizgileri görülmektedir. Gözlenen bu spektrumdan üretilen malzemenin Mn katkılı $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bileşeni olduğu tanımlanmaktadır.

4.4. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizleri

Çözelti Yanma Sentez Yöntemi ile laboratuvarında üretilen ve hiçbir ısıl işleme tutulmadan, Mersin İleri Teknolojisi Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarları'nda bulunan İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle spektrometresi (ICP-MS) cihazı ile ICP-MS ölçümleri yapıldı.

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

Laboratuvar ortamında Çözelti Yanma Sentez Yöntemi (SCS) yöntemi ile üretilen ve Sinterlenmiş $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemenin 90-140 mikrometre parçacık boyutuna sahip 5 mg örnek alınarak Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) merkez laboratuvarında bulunan Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı ile XRD ölçümü yapıldı. Şekil 4.7' de XRD sonuçları görülmektedir.



Şekil 4.7. XRD Grafiği

XRD sonuçları (Şekil.4.7), SCS yöntemi ile $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesini başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

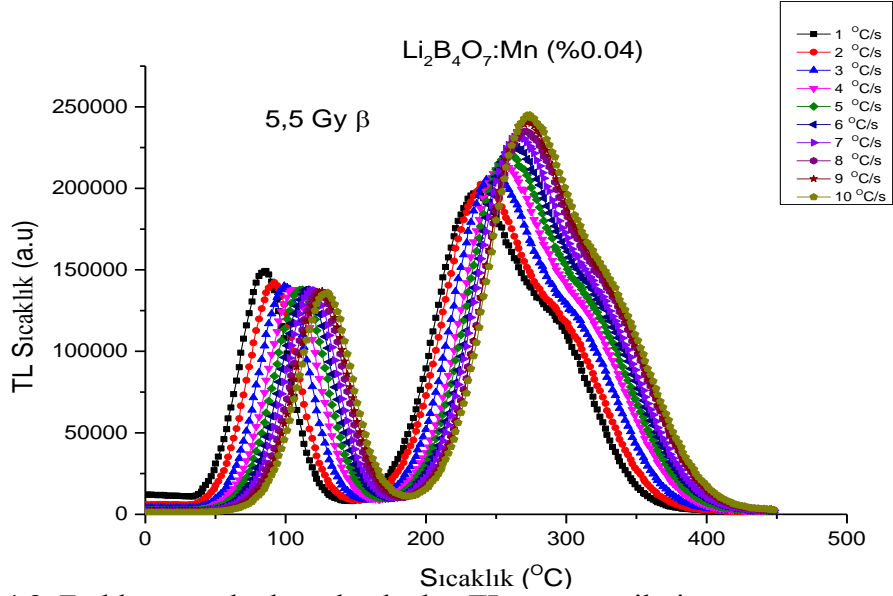
Tetragonal yapıya ve hücre parametreleri $a=9,477$, $b=9,477$ ve $c=10,286\text{Å}$ a sahip olan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesinin referans kırınım deseni ile deneysel ortamda üretilen malzemenin kırınım deseni karşılaştırılmıştır. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesinin sentez metotlarının, pik şiddetlerinin ve pozisyonlarının birbirleri ile benzer oldukları görülmüştür. Sonuçta, XRD deseninde kirliliğe ait hiç bir yapısal kanıt bulunmamıştır.

4.6. Termoluminesans (TL) Ölçümleri

4.6.1. Farklı Isıtma Hızları Ölçümleri

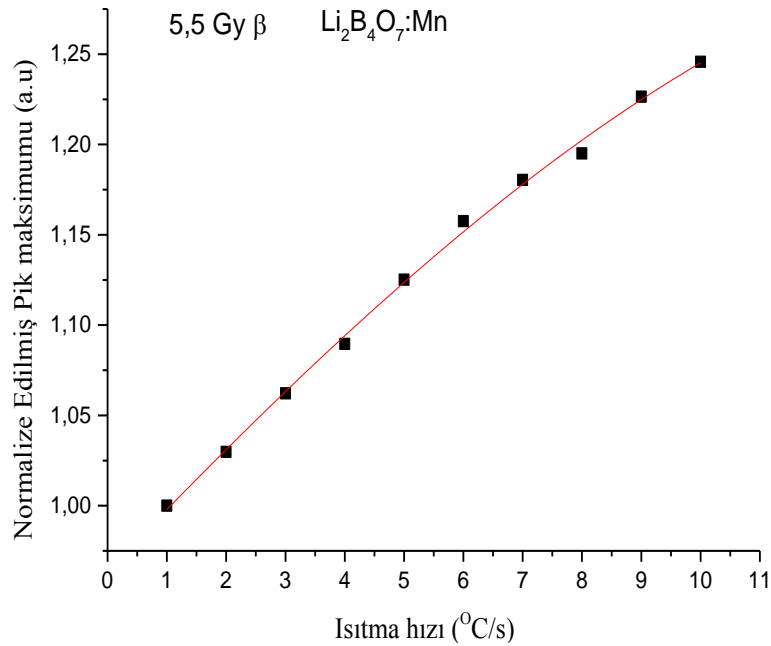
Sinterlenmiş ve öğütülerek 90 - 140 mikrometre parçacık boyutunda elenmiş örneklerden 7' şer mg'lık 3'er örnek alınmıştır. 3'erli gruba Riso TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi içerisinde bulunan $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ β kaynağı ile 5,5 Gy doz verilmiştir. Hemen ardından 300 s (5 dakika) bekletilip $1^\circ\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızı ile 450°C 'ye kadar TL okuması yapıldı ve tekrardan diğer döngüde 5,5 Gy doz verip 300 s (5 dakika) bekletip $2^\circ\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızı ile 450°C 'ye kadar TL okuması yapıldı ve bu döngüler $1^\circ\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızı artışlarıyla $10^\circ\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızına gelinceye kadar tekrarlanmıştır ve TL eğrileri kaydedilmiştir.

Şekil 4.8' da farklı ısıtma hızları deneyi ile elde edilen tepelerin gözlendiği sıcaklıklar ısıtma hızının fonksiyonu olarak çizilmiş TL ışınma eğrisi görülmektedir.



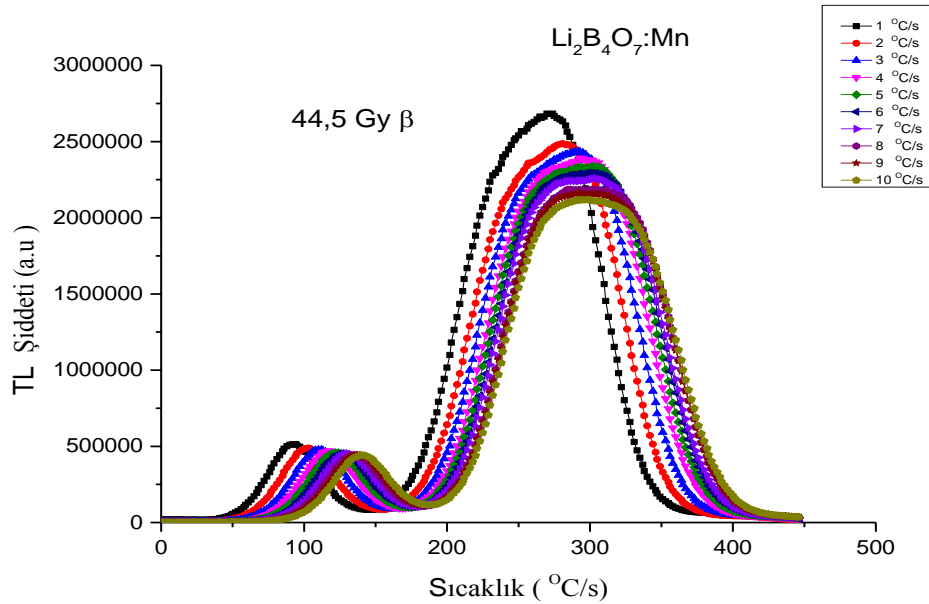
Şekil 4.8. Farklı ısıtma hızlarında ölçülen TL ışıma eğrileri

Şekil 4.8’ de ışıma eğrisinde 200-400 $^{\circ}\text{C}$ arasında beliren piklerin tepeleri 1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızı ile elde edilen pik maksimumum değerine göre oranlanarak normalize edilip, ısıtma hızlarına karşılık, normalize edilmiş ışıma eğrisi pik maksimum şiddeti grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.9’ da normalize edilmiş pik maksimumunun ısıtma hızına karşı TL ışıma eğrisi gösterilmektedir.



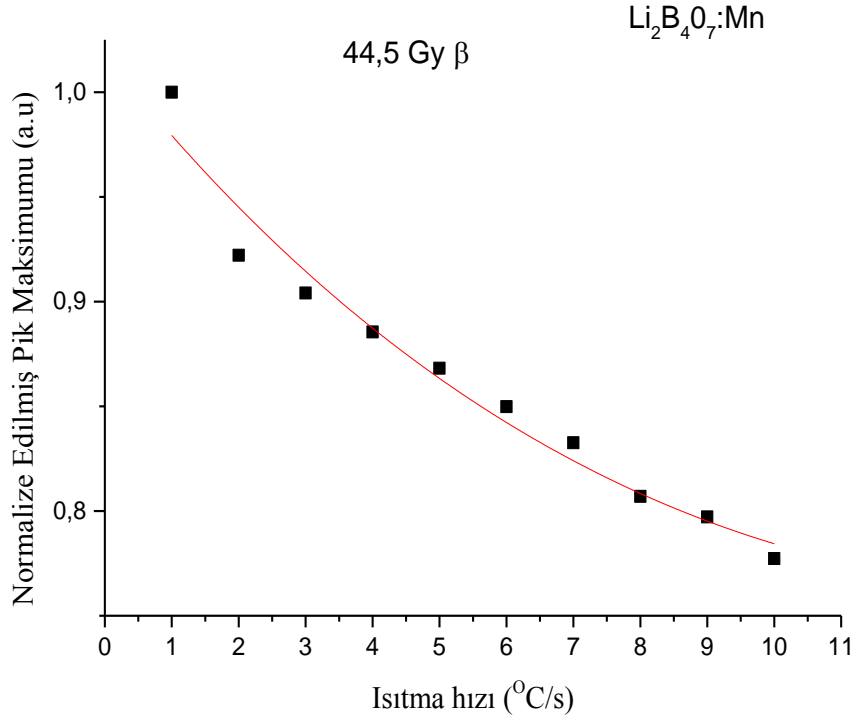
Şekil 4.9. Normalize edilmiş pik maksimumunun ısıtma hızına karşı TL eğrisi

Farklı ısıtma hızları deneyi daha yüksek doz için tekrarlandı. Yaklaşık 7'şer mg 3'erli grup örneklerle, 44,5 Gy doz verildi ve 900 s (15 dk) bekletildikten sonra arkasından 1 °C/s ısıtma hızı ile 450 °C'ye kadar TL okuması yapıldı. İkinci döngüde tekrar 44,5 Gy doz verildi ve 900 s (15 dk) bekletildikten sonra arkasından 2 °C/s ısıtma hızı ile 450 °C'ye kadar TL okuması yapıldı. 1 °C/s ısıtma hızları artışı ile döngü 10 °C/s ısıtma hızına kadar devam etti. Farklı ısıtma hızlarıyla 450 °C'ye kadar TL okuması yapıldı. Şekil.4.10' da 44,5 Gy için Farklı ısıtma hızları için TL ışıma eğrisi görülmektedir.



Şekil. 4.10. Farklı ısıtma hızlarında ölçülen TL ışıma eğrisi

Şekil 4.10' da 200-400 °C arasında beliren piklerin maksimumlarının, 1 °C/s ısıtma hızı ile elde edilen pik maksimumuna göre oranlanarak normalize edilip, ısıtma hızlarına karşılık, normalize edilmiş ışıma eğrisi pik maksimum şiddeti grafikleri çizildi. Şekil 4.11' de normalize edilmiş pik maksimumunun ısıtma hızına karşı TL ışıma eğrisi gösterilmektedir.

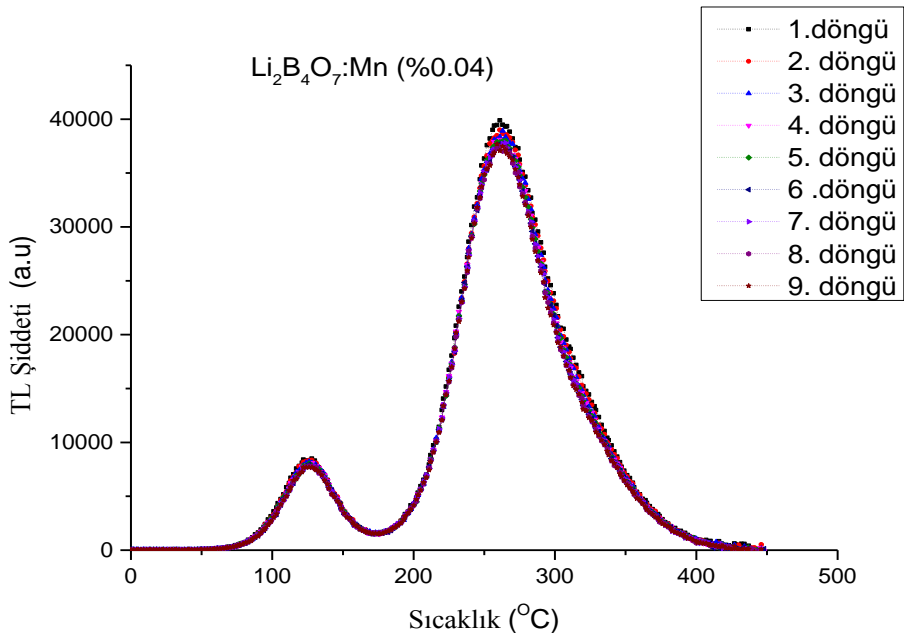


Şekil 4.11. Normalize edilmiş pik maksimumun ısıtma hızına karşı TL eğrisi

Işıma tepeleri, TL teorisinde bahsedilen ısıtma hızı değişiminin TL tepelerine etkisi ile ilgili uygun olarak 44,5 Gy doz için TL tepesi yüksek sıcaklıklara doğru kaymakta ve ışın şiddeti azalmaktadır. Ayrıca ısıtma hızı arttıkça tepe yükseklikleri ve eğri altında kalan alanlar azalmaktadır, ancak ışın tepeleri düşük dozlarda farklı ısıtma hızı deneylerinde 200-400 °C arasındaki piklerin ısıtma hızı arttıkça ışın tepelerinin sağa kayması TL teorisine uyduğunu ancak TL tepe değerlerinin artması teoriye uymadığını göstermektedir. Yapılan TL ölçümlerinde örnekler 450 °C kadar okutulmuştur. Bir sonraki deneyde aynı doz uygulanmasına rağmen TL piklerindeki artış, iyonlar arasında yük transferi yöntemi ile 200-400 °C sıcaklıklardan sorumlu tuzaklara elektron geçişi sağlanmasıyla gerçekleşebilir. Yüksek dozlarda ısıtma hızı arttıkça piklerin sağa kaymasının yanı sıra pik tepelerindeki azalma teoriye uyduğu gibi yüksek sıcaklıklardaki piklere ait elektron tuzaklarına yeterli yük transferinin olamadığı söylenebilir.

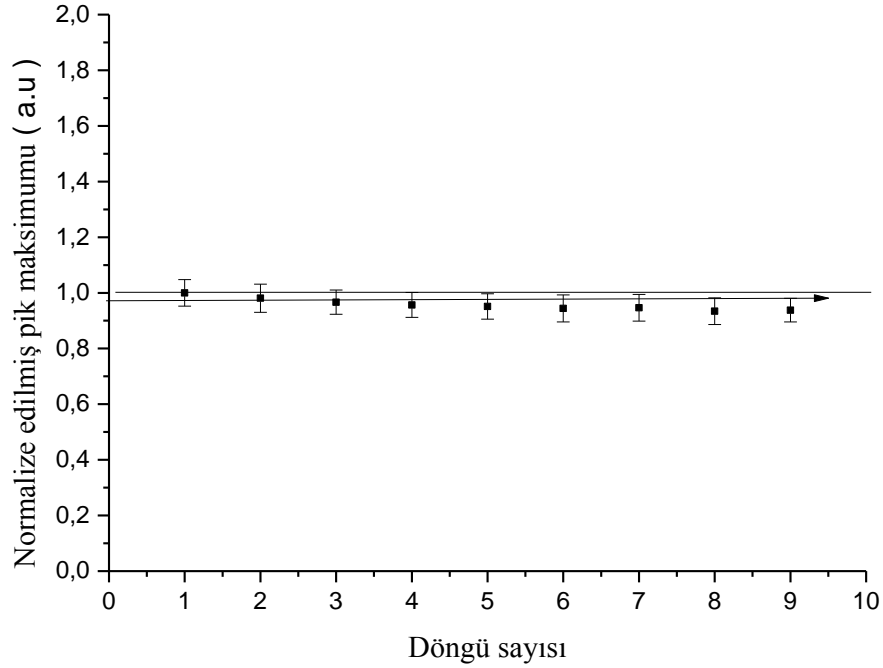
4.6.2 Tekrar Kullanılabilirlik

Tekrar kullanılabilirliğin test edilmesi deneyinde, sinterlenmiş ve 90 - 140 mikrometre parçacık boyutuna sahip örneklerden yaklaşık 7'şer mg'lık malzeme 3 kenarlı diske yerleştirilmiştir. 1,1 Gy beta dozu verdikten sonra malzeme (1800 sn=30 d) bekletilmiş ve daha sonra 450 °C'ye kadar 5 °C/s ısıtma hızı ile TL okuması yapılmıştır. TL hassasiyetinin dozimetrik malzemenin tekrar tekrar kullanımıyla nasıl değişeceğini belirlemek amacıyla aynı işlem tavlama, radyasyona tutma ve TL okuması şeklinde 9 kez tekrarlanmıştır. Şekil 4.12' de elde edilen TL ışıma eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.12. Tekrar Kullanılabilirliğin TL ışıma eğrisi

Şekil 4.12' de örneklerin önce tavlama, sonra 1,1 Gy beta dozuna tut ve sonra TL okumalarını yap şeklinde hazırlanan protokole göre 9 kez yapılan TL okumalarından elde edilen ışıma eğrileri görülmektedir. Bu 9 döngü için 200-400 °C arasında beliren piklerin maksimumları için ışıma değerleri eğer 1. döngünün değerine göre normalize edildiği takdirde; bu normalizasyon değerinin döngü sayısına göre grafiği Şekil 4.13' de görüldüğü gibidir.

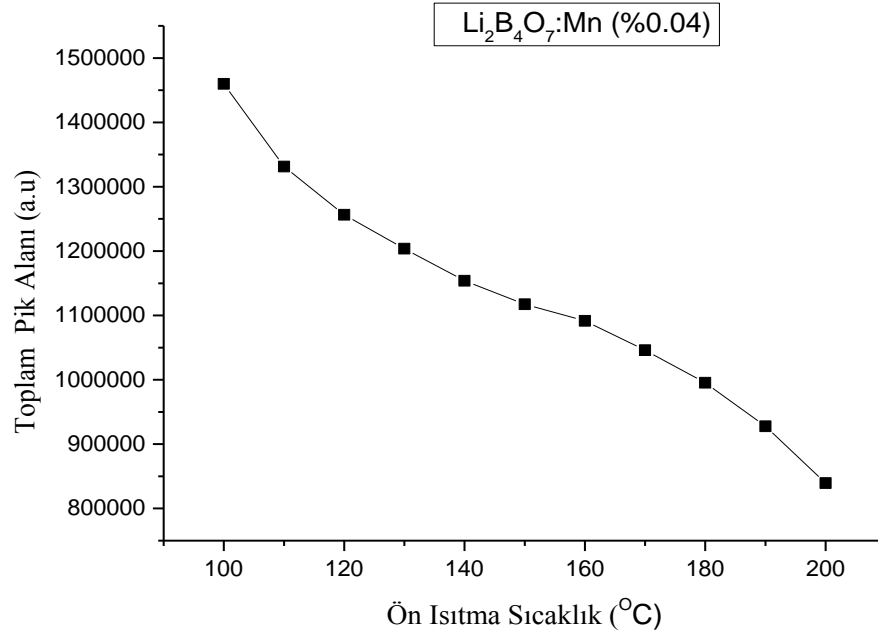


Şekil 4.13. Normalize edilmiş pik maksimumunun döngü sayısına göre değişimi

Şekil 4.13’de görüldüğü gibi 9 çevrim sonunda TL hassasiyetinin ilk çevrimden başlayarak azalmaya başladığı ve 9. döngüde ise bu düşüşün yaklaşık %7’ye ulaştığı belirlenmiştir. Bu azalış miktarının, kullanılan üç farklı örnek için hesaplanan TL hassasiyetindeki standart sapmaya uygun olarak belirlenen sapma sınırları içerisinde olduğu söylenebilir.

4.6.3 Ön ısıtma deneyi ile ilgili Bulgular

SCS yöntemi ile laboratuvar ortamında üretilen örnekler için yapılan ön ısıtma deneylerinde örnekler $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ β kaynağı ile 9 s (1 Gy) ışınlandı. Her ışınlama sonrasında 100 °C’ den 200 °C’ ye kadar 10 °C’ lik artışlarla ön ısıtma yapıldı ve ön ısıtma işlemleri sonrasında 450 °C’ ye kadar 2 °C/s ısıtma hızı ile TL eğrileri elde edildi. Şekil 4.14’de ön ısıtma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak TL ışınma eğrisi görülmektedir.



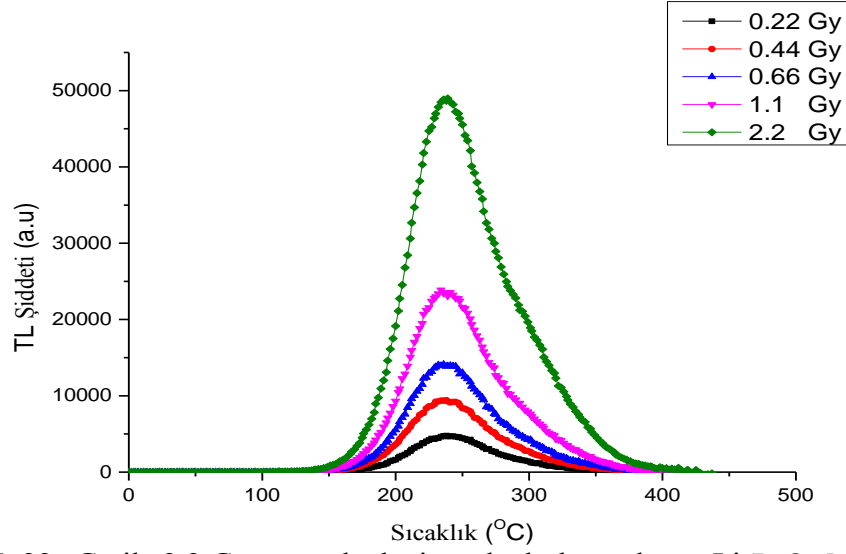
Şekil 4.14. 1 Gy doz verilmiş örneklerde ön ısıtma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak TL ışıma eğrisi

Şekil 4.14' de görüldüğü gibi düşük sıcaklık TL ışıma tepelerinin silinmesi ve yüksek sıcaklık tepelerinin net bir şekilde elde edilmesi için en uygun ön ısıtma sıcaklığı eğri üzerinde hafif bir düzlük olarak beliren plato bölgesi olan 160 °C olarak seçilmiştir.

4.6.4. Doz yanıtları ölçümleri

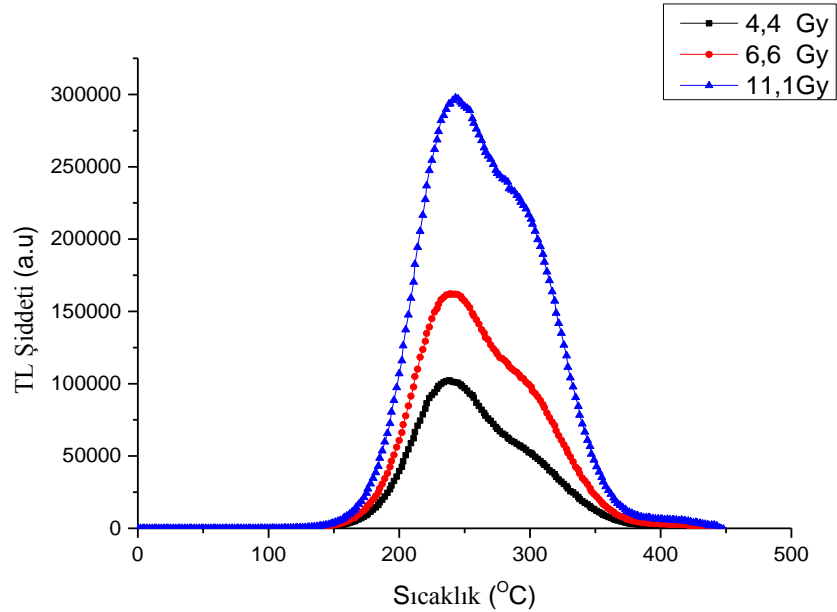
Doz yanıtları ölçümlerinde SCS yöntemi ile laboratuvar ortamında ürettiğimiz sinterlenmiş ve daha sonra 90-140 mikrometre aralığında elenmiş malzemeler Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü Termoluminesans Dozimetresi ve Medikal Fizik Laboratuvarı'nda bulunan Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi içerisinde bulunan $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ β kaynağı ile 2 °C/s' lik preheat ısıtma hızı ile 155 °C'de preheat yapıldı. 22 cGy ile 111,4 Gy arasında değişik doz değerlerinde ışınladı. TL okumaları yapıldı ve TL ışıma eğrileri elde edildi.

22 cGy ile 2,2 Gy arasında değişen doz miktarlarında ışınlanan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerinden elde edilen TL ışıma eğrileri Şekil 4.15'de görülmektedir.



Şekil 4.15. 22 cGy ile 2,2 Gy arasında değişen dozlarla ışınlanan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerinden elde edilen TL ışınma eğrileri.

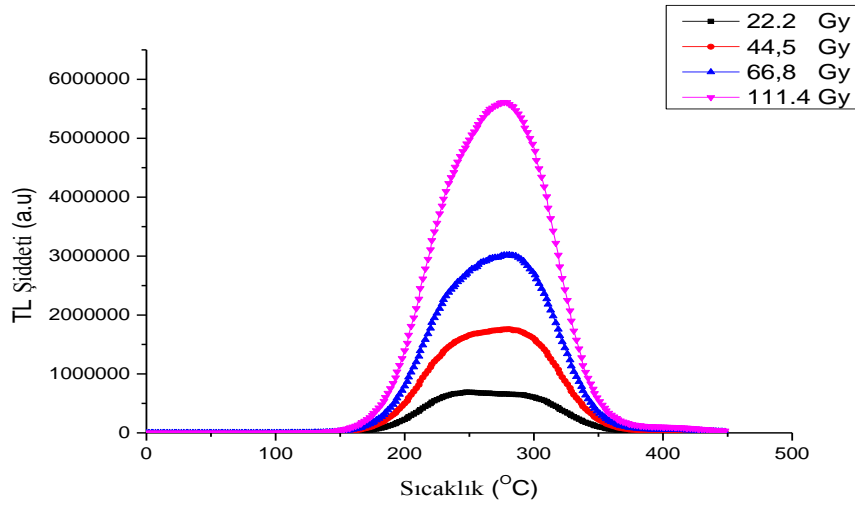
4,4 Gy ile 11,1 Gy arasında değişen dozlarla ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışınma eğrileri, Şekil 4.16 'de gösterilmiştir. 300 °C civarında beliren tepe oldukça belirginleşmiştir.



Şekil 4.16. 4.4 Gy ile 11.1 Gy arasında değişen dozlarla ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışınma eğrileri

Doz değerleri arttırılarak 22,2 Gy ile 114,4 Gy arasında doz değerleriyle ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışınma eğrileri, Şekil 4.17’de gösterilmiştir.

Şekil 4.17’ de TL ışınma eğrisinin şeklinin değiştiği, eğrinin içindeki 200-400 °C arasında beliren farklı piklerin yerini tek bir pik görünümüne bıraktığı gözlenmektedir.



Şekil 4.17. 22,2 Gy ile 114,4 Gy arasında değişik doz değerlerinde ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışınma eğrileri.

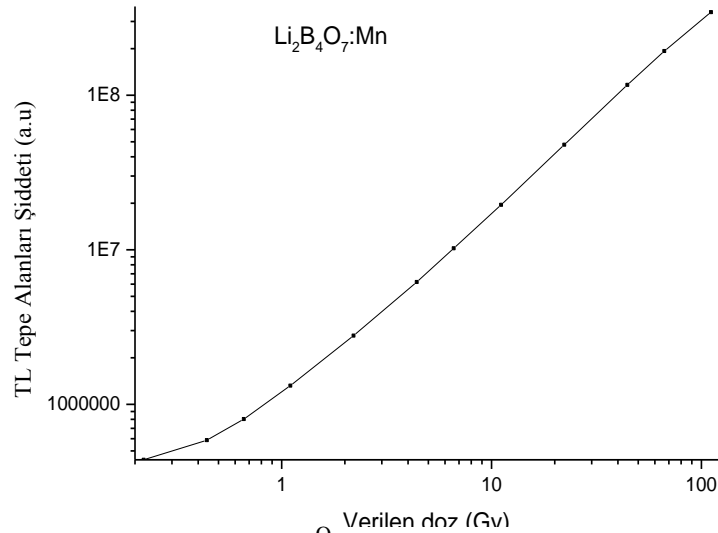
Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’den de görüldüğü gibi, tüm tepelerin TL şiddetleri artan doz oranı ile artmaktadır. Dozdaki artış miktarı ile TL şiddetlerindeki artış miktarı doğru orantılıdır.

Kullanışlı bir dozimetrik malzemenin farklı dozlara karşı benzer hassasiyetle cevap vermesi beklenir. Herhangi bir dozimetrik malzemenin elde edilen doz cevap eğrisinde verilen dozun artmasıyla beraber lineer (doğrusal), supralineer ve sublineer bölgelere rastlanır. Bir dozimetrik malzeme için normalize edilmiş cevap fonksiyonu

$$f(D) = \frac{F(D)/D}{F(D_1)/D_1}$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifade de $F(D)$ herhangi bir D dozuna karşılık gelen doz cevabıdır ve $F(D_1)$ ise doz cevap grafiği üzerinde daha düşük bir D_1 doz değerine karşılık gelen doz cevabıdır. İdeal bir dozimetre için oldukça geniş bir bölgede $f(D) = 1$ olması beklenir. Ancak birçok dozimetrik malzemede $f(D) = 1$ şartı çoğunlukla çok dar bir doz bölgesinde gözlenmektedir. Burada gözlenen genellikle supralineerlik yani $f(D) > 1$ durumudur. Sublineerlik olarak adlandırılan durum ise daha çok doygunluğa ulaşırken gözlenen $f(D) < 1$ durumudur (McKeever ve ark., 1995).

Bu çalışmada doz cevap eğrileri çizilirken TL ışımaya eğrisi altındaki toplam alan kullanılmıştır. Doz cevapları deneylerinde $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar prehaet yapıp ve $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ' lik ısıtma hızı ile elde edilen TL ışımaya eğrilerinininini altında kalan alanlar Origin 9.0 programı kullanılarak hesaplanmıştır. TL ışımaya eğrilerinin tepe alanlarından yararlanılarak, verilen doz miktarlarına karşılık TL şiddetleri logaritmik değerler kullanılarak log-log grafikleri şeklinde çizilmiştir. Şekil 4.18' de TL ışımaya eğrileri altında kalan alanlardan elde edilen doz yanıt eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.18. TL ışımaya eğrileri ($237\text{ }^{\circ}\text{C}$) altında kalan alanlardan elde edilen doz yanıt eğrileri.

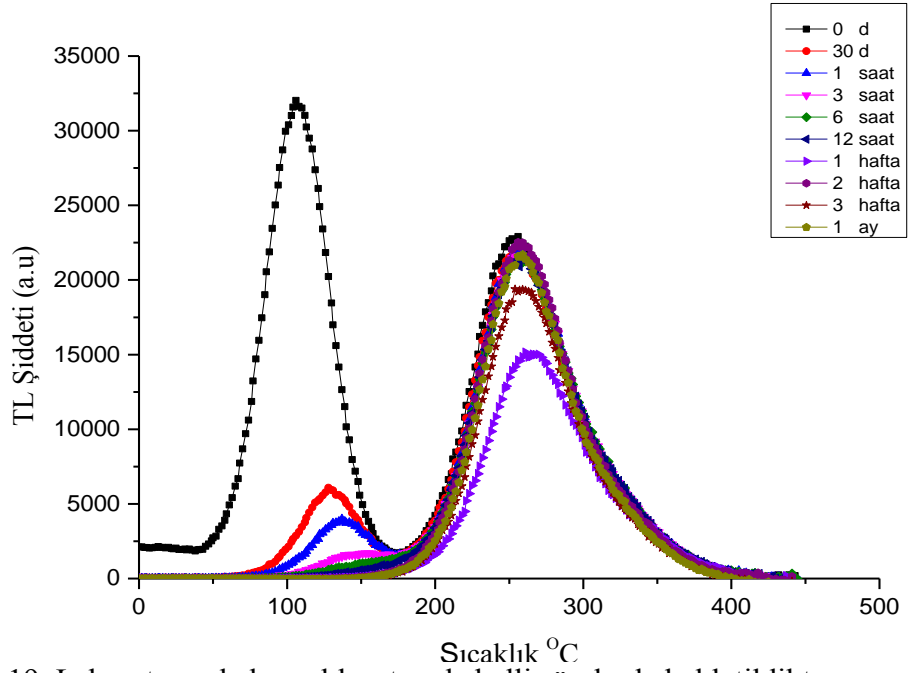
Tablo 4.1' de yapılan doz cevap ölçümleri sonucunda çizilen grafik üzerinde yapılan hesaplarla elde edilen $F(D)$ değerleri görülmektedir. 22 cGy ile $6,6\text{ Gy}$ ' e kadar $\sim F(D) = 1$, yani bu doz değerleri arasında lineerdir.

Tablo 4.1. Verilen doza karşılık verilen cevap grafiğini kullanarak hesaplanan F(D) değerleri.

Doz(Gy)	F(D)	~F(D)
0,22	1,021997	1,0
0,44	0,991888	1,0
0,66	0,995766	1,0
1,1	1,005039	1,0
2,2	1,02843	1,0
4,4	1,016391	1,0
6,6	1,009379	1,0
11,1	1,051378	1,1
22,2	1,05116	1,1
44,5	1,05287	1,1
66,6	0,987667	1,0

4.6.5. Solma (fading) ölçümleri

Sönüm (Fading) deneyleri için 800 °C' de 30 dakika sinterlenmiş ve 90-140 mikrometre arasında parçacık boyutuna sahip örneklerden her birisi 7'şer mg'lık örnekten oluşan 3'lü gruplar halinde 10 grup örneğe, 1,1'er Gy doz verilmiştir. Bu örnekler daha sonra laboratuvar ortamında karanlık odada belirlenen sürelerde hemen okuma, 30 dakika, 1, 2, 6, 12 saat ve 7, 14, 21, 30 gün sonunda TL okumaları yapılmak üzere saklanmıştır. Önceden belirlenen süreler geldiğinde örneklerin 5 °C/s' lik ısıtma hızı ile 450 °C' ye kadar TL okuması yapılmıştır. Şekil 4.19'de bu sürelerin sonunda TL okumaları yapılan örnekler için TL ışıma eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.19. Laboratuvarında karanlık ortamda belli sürelerde bekletildikten sonra TL okumaları yapılan örnekler için TL ışıma eğrileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Sigma Aldrich marka %99.99 saflıkta $\text{Li}(\text{NO}_3)_2$ (Lityum nitrat), H_3BO_3 (Borik asit), $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ (Üre) ve katkı malzemesi olarak $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Mangan Nitrat) kimyasal malzemelerinden belirli stokiometrik oranlarda kullanılmış ve “Çözelti Yanma Sentez” (SCS) yöntemi ile laboratuvar ortamında $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (%0.04) örnekleri üretilmiştir. 800°C sıcaklıkta 30 dakika sinterlenmiş olan malzemeyi agat havanda öğütülüp 90-140 mikrometre aralığında elekten geçirilerek dozimetrik özellikleri Termoluminesans yöntemi kullanılarak çalışılmıştır.

Yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Sinterleme ve Sentezleme: SCS Yöntemi ile laboratuvar ortamında üretilen ve amorf yapıya sahip olan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerinin kristal forma geçişini sağlayacak uygun sıcaklık ve zaman değerlerini bulmak amacıyla sinterleme deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, örnekler sırasıyla 500, 600, 700, 750, 800, 825, 850 ve 875°C 'de 1 saat sinterlenmiştir. Deney sonucunda, 825°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda örneklerin tamamen eridiği gözlenmiştir. 825°C sinterleme sonucunda ise kısmi erime gerçekleşmiştir.
2. 800°C 'lik sinterleme sonucunda örneklerde herhangi bir yapısal bozukluk gözlenmediğinden örneklerin sinterleme üst sıcaklık sınırının 800°C olduğuna karar verilmiştir. Ardından örneklere 1,1 Gy'lik test dozu verilerek TL sinyalleri kaydedilmiş ve sinterleme sıcaklığının TL hassasiyeti üzerine etkisi incelenmiştir. (Şekil 4.1). Elde edilen sonuçlarda 800°C 'de 1 saat boyunca sinterlenen örneklerin en iyi TL şiddetine sahip oldukları gözlenmiştir.
3. Sinterleme deneyinin ilk aşamasında en uygun sinterleme sıcaklığı olarak 800°C seçilmiş ve ikinci aşamada da farklı sinterleme sürelerinin TL hassasiyetini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu sebeple örnekler 800°C sıcaklıkta, farklı sürelerde (30 dakika, 1, 1.5, 2 ve 2.5 saat) sinterlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda en iyi TL şiddetinin 30 dakika ve 2,5 saat bekleme

süresinde elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 4.2). Literatürde yapılan taramalarda sinterleme süresinin genel olarak 30-60dakika aralığında değiştiği gözlemlendiğinden bu çalışmada sinterleme süresinin 30 dakika olarak seçilmesine karar verilmiştir (Deyin Wang,2013).

4. Tavlama: Dozimetrik amaçlı kullanılacak olan malzemenin her kullanım sonrasında maruz kaldığı radyasyonun etkisinin silinmesi ve tuzakların kararlı hale getirilmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada durumu test edebilmek ve en uygun tavlama sıcaklığının ve tavlama süresinin belirlenmesini sağlamak amacıyla tavlama deneyleri yapılmıştır. Tavlama deneyleri sonucunda önceki dozların silinmesi ve tuzakların kararlı hale getirilmesi için laboratuvar ortamında üretilen ve 800 °C'de 30 dakika sinterlenmiş örneği 250-300 ve 350 °C sıcaklıklar için 350 °C Sıcaklıkta 30 dakika tavlama süresinin (5 mg örneğe verilen 100 Gy beta dozunu sildiği) uygun olduğu görülmüştür. Ticari olarak satılan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800)'ün Tavlama Koşulu da literatürde 300 °C sıcaklığında 15 dakika olarak verilmektedir. Bu Tavlama koşulunun ticari olarak satılan TLD-800 ile farklılık göstermesinin nedeni Mn malzemesinin yüzde derişimine ve malzemenin farklı yöntemlerle üretiminden dolayı bu farklılığın olduğu söylenebilir.
5. Örneklerin maruz kaldığı yüksek dozların tamamen silinebilmesi amacıyla yapılan bir diğer tavlama deneyinde ise örnekler 250-300-350 °C' da ve 15-30-45 dakikalık sürelerde tavlandı ve örneklere 100 Gy' lik yüksek bir test dozu verildi. 250 °C ve 300 °C sıcaklıklarda 15- 30 -45 dakikalık tavlamlar 5 mg' lık örneğin 100 Gy beta dozunu tam olarak silememiştir. Buna karşılık yapılan ölçümlerin sonucunda 100 Gy doz verilen 5 mg' lık örneğin 350 °C'de 30 dk' lık tavlama sonucunda TL sinyallerinin tamamen silindiği görülmüştür (Şekil 4.4).
6. SEM: SCS yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ bor bileşenlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınarak kristal yapıyı oluşturan taneciklerin boyutları ve yapıları görüntülenmiştir. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ bor bileşenine ait tanecikler sıkı paketler şeklindedir ve 882,7 nm ile 1.546 µm

arasında değişen parçacık büyüklüklerine sahiptir. SEM görüntülerinden (Şekil 4.5) de gözleneceği üzere 800 °C' lik sinterleme işlemi sonrasında elde edilen malzemenin kristal yapıda olduğu söylenebilir.

7. ICP-MS: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerine yapılan ICP-MS analizi sonucunda 1346 olarak tanımlanan alanda Paladyum (Pd), oksijen (O) ve katkı malzemesi olan mangan (Mn) spektrumları ve ayrıca ICP-MS analizi için örnek yüzeyine kaplanan platin (Pt), spektrumları görülmektedir. Gözlenen bu spektrumlar üretilen malzemenin Mn katkılı $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bileşeni olduğunu tanımlamaktadır (Şekil 4.6). Katkıladığımız mangan yüzdesi hesaplamalarını yaptığımızda Mangan (Mn) yüzdesinin kütlece ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (%0,04)) %0.04 olduğu söyleyebiliriz.
8. XRD: Yapılan XRD analizleri sonucu ise, SCS yöntemi ile $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesini başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Kristal yapı olarak Tetragonal yapıya sahip olduğu ve hücre parametreleri $a=9,477$, $b=9,477$ ve $c=10,286\text{Å}$ 'a sahip olan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesinin referans kırınım deseni ile deneysel ortamda üretilen malzemenin kırınım deseni karşılaştırılmıştır. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ malzemesinin sentez metotlarının, pik şiddetlerinin ve pozisyonlarının (Şekil 4.7) birbirleri ile benzer oldukları görülmüştür. Sonuçta, XRD deseninde kirliliğe ait hiç bir yapısal kanıt bulunmamıştır. Deneysel ortamda üretilen referans kırınım deseni ile uyum içindedir. Mn katkılama işleminin uygun bir şekilde Mn iyonlarının ana malzeme olan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'a bağlandığı söyleyebiliriz.
9. Farklı Isıtma Hızları: Farklı ısıtma hızları deneyleri 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, ve 9 °C/s 'lik ısıtma hızları kullanılarak yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda Riso TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi içerisinde bulunan $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta kaynağı ile 5,5 Gy doz verildiğinde, TL şiddetinin arttığını (Şekil 4.8) ve tepe maksimumunun da yüksek sıcaklıklara doğru kayarken, 44,5 Gy beta ile ışınlanan örnekte (Şekil 4.9) TL şiddetinin azaldığı ve tepe maksimumun da yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı gözlenmiştir. Işıma tepeleri, TL teorisinde bahsedilen ısıtma hızı değişiminin TL tepelerine etkisi ile ilgili uygun olarak 44,5 Gy doz için TL tepesi yüksek sıcaklıklara doğru kaymakta

ve ışınma şiddeti azalmaktadır. Ayrıca ısıtma hızı arttıkça tepe yükseklikleri ve eğri altında kalan alanlar azalmaktadır, ancak ışınma tepeleri, 5,5 Gy doz için ise farklı ısıtma hızları deneyinde ısıtma hızı artıkça 200-400 °C arasında beliren piklerin TL şiddetinin yüksek sıcaklıklara doğru arttığı gözlenmiştir. Bunun yanında yine 5,5 Gy için 100-200 °C arasında beliren piklerin maksimum yüksekliklerinin ısıtma oranı arttıkça azaldığı gözlenmişti. Yüksek dozlarda ısıtma hızı artıkça piklerin sağa kaymasının yanı sıra pik tepelerindeki azalma teoriye uyduğu gibi yüksek sıcaklıklardaki piklere ait elektron tuzaklarına yeterli yük transferinin olamadığı söylenebilir.

10. Tekrar Kullanılabilirlik: Tekrar kullanılabilirliğin test edilmesi deneyleri sonucunda 9 çevrim sonucunda TL hassasiyetinin tepe maksimumu ilk çevrimden başlayarak azalma gösterdiği ve bu azalmanın 9. çevrime kadar % 7'dan fazla olmadığı görülmektedir (Şekil 4.13). Bu azalış 3 farklı örnek için hesaplanan TL hassasiyetinde ki sapmaya uygun sapma sınırları içerisinde yer aldığı söylenebilir. Üst üste ışınlama ve ısıtma kristal örgü içerisindeki tuzak oluşumunda değişikliklere neden olmaktadır. Oluşan yeni tuzaklar ve aralarındaki yeni geçişler nedeniyle dozimetrik malzemenin hassasiyeti (TL Işınma (a.u.) / Gy) herbir ısıtma-radyasyona maruz bırakma sürecinden sonra değişmektedir.
11. Ön Isıtma: Ön ısıtma deneyinin test edilmesi deneyinde malzemeye 1 Gy doz verilip 110 °C' den 200 °C' ye kadar 10 °C' lik artışlarla ön ısıtma yapıldı (Şekil 4.10). Toplam pik alanının ön ısıtma sıcaklığına karşılık grafiği incelendiğinde eğrinin 160 °C'de bir plato yaptığı görülmektedir. Bu nedenle en uygun ön ısıtma sıcaklığının 160 °C olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 4.14).
12. Doz Yanıtı: Li₂B₄O₇:Mn (%0.04) materyalinin beta doz yanıtlarını belirlemek için örnekler Riso TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi içerisinde bütünleşik olarak bulunan ⁹⁰Sr/⁹⁰Y beta kaynağı ile 22 cGy ile 111,4 Gy arasında farklı dozlar ile ışınlanarak TL ışınma eğrileri kaydedildi. 4,4 Gy ile 11,1 Gy arasında değişen dozlarla ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışınma eğrisi (Şekil 4.16) 300 °C civarında beliren tepe oldukça belirginleşmiştir. Doz değerleri arttırılarak 22,2 Gy ile 114,4 Gy arasında doz değerleriyle

ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışıma eğrileri (Şekil 4.17) şeklinin değiştiği, eğrinin içindeki 200-400 °C arasında beliren farklı piklerin yerini tek bir pik görünümüne bıraktığı gözlenmektedir. 22 cGy ile 6,6 Gy arasında (237 °C TL ışıma pikinin) yaklaşık F(D) değeri 1'e eşittir yani bu aralıkta doz cevabı lineerdir.

13. Fading (Sönüm): Yapılan fading (solma) deneyinde belirlenen süreler sonundan TL okumasından elde edilen TL ışıma şiddeti bir uyum içinde sürekli azalma göstermemiştir (Şekil 4.19). Sönüm eğrisindeki beklenmeyen dalgalanmaların nedeni şöyle açıklanabilir: Süreç, bilinen Boltzmann faktörü tarafından yönetilmemektedir, muhtemel nedenler şöyledir:

- a) Yüzey bölgelerinin hidrasyonu gibi tuzakların bozulmasına neden olan kimyasal süreçler
- b) Çoğunlukla ısıyla ilgisi olmayan tünellenme etkisi

Başka bir tip normal olmayan sönüm daha çok örnek radyasyona tutulduktan kısa bir zaman sonra küçük bir zaman aralığında gözlenir, onun için "kısa dönem sönümü" adını alır ve muhtemelen bilinen termal sönüm ile tuzaklar arasındaki bir tünellenme geçişinin kombinasyonu nedeniyledir. Tipik olarak böyle bir anormal sönüm, sönüm eğrisinin başlangıcında bir küçük "build up" gösterir; eğrinin kalan kısmı normal bozunum eğrisidir.

Elde edilen sonuçlar ışığında laboratuvar ortamında üretilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ örneklerinin iyi dozimetrik özellikler gösterdiği söylenebilir. Örneklerin 1,1 Gy ile 6,6 Gy arasında lineer bir doz cevap eğrisine sahip olmaları, örneklerin tekrar kullanılmaları sonucunda TL hassasiyetinde sadece % 7'lik azalma gözlenmesi, karanlıkta bekletildiğinde yüksek oranda solmaya uğramaması dozimetrik malzeme olarak kullanımının uygun olduğunu göstermektedir. Bu sebeple $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (%0.04) örnekleri lineer doz aralığına karşılık gelen uygulama alanlarında, kişisel dozimetri ve sağlık fiziği gibi alanlarda kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- AITKEN, M., BUSSEL, G., 1980. Thermoluminescence Dosimetry at 250⁰ C Using Natural Fluorite, Nuclear Instruments and Methods, Volume 175, Issue 1, September 1980, pp. 211-212.
- AITKEN, M.J., 1985. Recent Advances in Thermoluminescence Dating, Radiation Protection Dosimetry 6, pp. 181-183.
- AITKEN, M.J., 1985. Thermoluminescence Dating, Academic Press, 351 p., Harcourt Brace Javanovich ; Publishers, Publication Date : 09/1986.
- AKKAYA, R.,2011. Doğal kuvars Minerallerinin Termoluminesans Özellikleri ve Kinetik parametrelerinin belirlenmesi, Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2011)
- ARDIÇOĞLU, B., 2005. Synthesis of Rare-Earth Doped Lithium Triborate, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mining Engineering, The Degree of Master of Science Thesis, 126 pages.
- AUSIN, V., ALVAREZ-RIVAS, J.A., 1972. J. Phys. C: Solid State Phys., 5, 82.
- BECQUEREL, H., 1885. Relations entre l'absorption de la lumiere et l'emission de la
- DERIBERE, M., 1936. Les Applications Pratiques de la Luminescence-SEELEY, M. A., 1975. Thermoluminescence Dating in Its Application Archaeology: a Review, J. Archaeol. Sci., 2 : 17-45, 1975.
- DEYİN W, BRANDON A. Doull, Luiz C. Oliveira and Eduardo G Yukihara, 2013. Controlled Synthesis of Li₂B₄O₇:Cu for Temperature Sensing
- DU FAY, C. F., 1726. The Notes of the Observations About Luminescence, Hist. De Acad. Roy. De Sci. De Paris, 5: 78, (1726).
- DU FAY, C. F., 1738. The Notes of the Observations About Luminescence, Hist. De Acad. Roy. De Sci. De Paris, 3: 96, (1738). Fluorescence-Phosphorescence, Rev. Sci., 76: 382, (1936).

- EKDAL, E., KARALI, T., KELEMEN, A., IGNATOVYCH, M., 2012. Mn Katkılı Li₂B₄O₇ Tek Kristallerinin Işıma Özelliklerinin İncelenmesi, 6. Lüminesans Dozimetri Kongresi (LÜMİDOZ-VI) Bildiri Özetleri Kitabı, Çeşme/İzmir, Sayfa : 20, 11-13 Eylül 2012.
- FURETTA, C., WENG, P.S., 1998. Operational Thermoluminescence Dosimetry, World Scientific, Singapore.
- HERSCHEL, A. S., 1964. State of meteoric science, Monthly notices of the Royal Astronomical Society, 24: 133, (1864). phosphorescence dans les composés d'uranium. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences de Paris 101: 1252-1256.
- KARSU, E.C. 2012. Nadir Toprak Elementleri ile Katkılandırılmış İtiryum Tabanlı Fosforların Termoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fizik programı, 2012
- KESER KAYKAL, B., 2005. Çeşitli Termoluminesans Dozimetre Malzemelerinin Işıma Eğrilerinin İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fizik Programı, Yüksek Lisans Tezi, 2005
- LIND, S.C. ve BARDWELL, D. C., 1923. Chemical Action Produced by Radon, Journal of the American Chemical Society, 11:2585, (1923).
- LYMAN, T., 1932. Notes on the Luminescence of Glass and Fluorite, Phys. Rev., 40:578-582, (1932).
- MANAM, J., SHARMA, S.K., 2008. Determination of Trapping Parameters from Thermally Stimulated Luminescence Glow Curves of Mn-Doped Li₂B₄O₇ Phosphor, Radiation Effects & Defects in Solids, Vol. 163, No. 10, October 2008, pp. 813-819.
- MAY, C.E., PADRIDGE, J.A., 1964. J. Chem. Phys. 40, 1401.
- MCKEEVER, S.W.S., 1985. Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, 1985.

- MCKEEVER, S.W.S., MOSCOVITCH, M. and TOWNSEND, P.D., 1995. Dosimetry Materials: Properties and Uses (Ashford: Nuclear Technology Publishing) , England TROWBRIDGE, J., BURBANK, J. E., 1898. Thermoluminescence of natural substances, Am. J. Sci. Ser., 4(5): 55, (1898).
- NUR, N., 2010. Ametistlerin Termoluminesans Yöntemiyle Dozimetrik Karakteristiğinin Analiz Edilmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2010
- OLDENBURG, H., 1676. Notes on the Nature, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 11:867, (1676)
- ÖZDEMİR, Z., ÖZBAYAOĞLU, G., KIZILYALLI, M., YILMAZ, A., 2004. Kattal Reaksiyonu Yöntemiyle Lityum Triborat (LiB₃O₅) Sentezi, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eylül, 23-25, Eskişehir, Türkiye. 109-112
- PEKPAK, E., ÖZBAYAOĞLU, G., YILMAZ, A., 2009. Thermoluminescence Characteristics of Lithium Tetraborate, 4th International Boron Symposium, October, 15-17, Eskişehir, Türkiye. 103-110.
- PROKIC, M., 1993. MgB₄O₇:Mn as a New TL Dosemeter, Radiation Protection Dosimetry, Volume 47, Issue 1/4, pp. 191-193.
- PROKIC, M., 2001. Lithium Borate Solid TL Detectors, Radiation Measurements, Volume 33, Issue 4, August 2001, pp. 393-396.
- RANDAL, J.T., WILKINS, M.H.F., 1945 Proc. Roy. Soc. A, 184, 366.
- RUTHERFORD, E., 1913. Radioactive Substances and Their Radiations, Cambridge University press, Cambridge, England (1913)
- SEELEY, M.A., 1975. Thermoluminescence Dating in Its Application Archaeology: a Review, J. Archaeol. Sci., 2: 17-45, 1975
- SPANO, F., SANCHEZ, G., CASELLI, E., and RODRIGUEZ, M. E., 1995. Thermoluminescent Trap Parameters of Sodium Tetraborate Compounds, Journal of Physics: Condensed Matter, Volume 7, Issue 13, 1995, pp. 2633-2640.
- STEINMETZ, H., GISSER, A., 1936. The Spectrum of Thermoluminescence in Fluorite, Naturwissenschaften, 24, 172.

- TROWBRIDGE, J., BURBANK, J.E., 1898. Thermoluminescence of natural substances, Am.J. Sci. Ser., 4(5):55, (1898)
- TÜRETKEN, B., 1984. Comparison of symbolic computation techniques for problems in electromagnetics, Conference Proceedings 2000 International Conference on Mathematical Methods in Electromagnetic Theory
- TÜYLÜCE, F. Deniz Killerinin Kireç Stabilizasyonu ile İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli Üniversitesi, 2010 Gazi Üniversitesi, 2010
- V. M. Holovey, V. I. Sidey, V. I. Lyamayev, and P. P. Puga, "Influence of reducing annealing on the luminescent properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ single crystals," Journal of Luminescence, **126**, 408-412 (2007).
- WARD, R.W., WHIPPEY, P.W., 1972. Canad. J. Phys., 50, 1409.
- WEINBERG, W. H., MERRILL, R. P., 1970. Atomic and Molecular Diffraction of Helium and Deuterium from a Tungsten Carbide Surface Characterized by Low-Energy Electron Diffraction, Phys. Rev. Lett. 25, pp. 1198-1201 (1970).
- WICK, F. G., 1924. A Spectroscopic Study of the Cathodo-Luminescence of Fluorite, Phys. Rev. 24(3): 272-282, (1924).
- WIEDEMANN, E., SCHMİDT, G.C., 1895. Ueber Luminescenz, Ann. Phys, Chem. Neue Folge, 54 :604, (1895).
- YUKSEL, M., 2008. Orta Anadolu Floritlerinin (CaF_2) Termoluminesans Işıma tepelerine Tavlanmanın etkisi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008
- YUKSEL, M., 2013. Doğal ve Katkılanmış Bor Minerallerinin Dozimetre Geliştirmek Amacıyla Termoluminesans (TL) Yöntemi Kullanılarak Çalışılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2013

ÖZGEÇMİŞ

01/04/1986 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2007 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2012' de Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı'ndaki Yüksek Lisans eğitimine başladı.