

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
KATIHAL FİZİĞİ BİLİM DALI**

**KATKILANDIRILMIŞ BARYUM ALÜMİNAT FOSFORLARIN  
SENTEZİ VE TERMOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN  
KARAKTERİZASYONU**

**Erdal GÜVENER**

**Danışman  
Doç. Dr. Mehmet AYVACIKLI**



**MANİSA-2019**

## TEZ ONAYI

**Erdal GÜVENER** tarafından hazırlanan "**Katkılandırılmış Baryum Alüminat Fosforların Sentezi ve Termolüminesans Özelliklerinin Karakterizasyonu**" adlı tez çalışması 17/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik-Katıhal Fiziği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak başarı ile savunulmuştur.

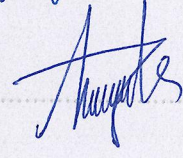
**Danışman**

**Doç. Dr. Mehmet AYVACIKLI**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Arzu EGE**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Elçin EKDAL KARALI**  
Ege Üniversitesi



## **TAAHHÜTNAME**

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

**Erdal GÜVENER**



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
TABLO DİZİNİ .....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Literatür Özeti .....	2
2. LÜMİNESANS VE TERMOLÜMİNESANS .....	5
2.1 Fosfor ve Lüminesansın Tanımı.....	5
2.2 Lüminesans Çeşitleri .....	6
2.2.1 Fotolüminesans .....	6
2.2.2 Elektrolüminesans.....	7
2.2.3 Katodolüminesans.....	7
2.2.4 Tribolüminesans .....	8
2.2.5 Kemilüminesans .....	8
2.2.6 Termolüminesans.....	9
2.3 Termolüminesansın Teorisi .....	9
2.4 TL Parıldama Eğrisinin Kinetik Parametrelerinin Deneysel Analizi.....	12
2.4.1 Değişen Isıtma Hızı Metodu (VHR).....	12
2.4.2 Hoogenstraaten Metodu.....	13
2.4.3 VHR Metodunun Avantaj ve Dezavantajları.....	14
2.5 Parıldama Eğrisinin Şeklini Temel Alan Analiz Metotları .....	14
2.5.1 Chen Pik Şekli Metodu.....	14
2.5.2 En uygun parıldama eğrisini türetme metodu (Eğri uydurumu).....	17
2.5.3 Pik Şekli ve Eğri Uydurumu Yöntemlerinin Sınırlamaları.....	19
2.5.4 Parıldama Eğrisi Analizinde Dikkat Edilmesi Gerekenler .....	19
3. FOSFORLARIN SENTEZİ VE YAPI KARAKTERİZASYONU .....	21
3.1 Giriş .....	21
3.2 Katıhal Reaksiyonu Metodu .....	21
3.2.1 Sentez Öncesi Tozların Hazırlanması.....	22
3.2.2 Fırınlama ve Kalsinleme.....	23
3.2.3 Fırınlama Sonrası İşlemler.....	23
3.3 Tutuşma Reaksiyonu Sentezi .....	24
3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Morfoloji Analizi .....	25
3.5 Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS).....	26
3.6 X-ışını Kırınım Ölçümleri.....	27
3.6.1 X-Ray Üretimi ve Özellikleri .....	27
3.6.2 Toz Kırınımı .....	27
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	28
4.1 Baryum Alüminat Fosforların Sentezi .....	28
4.1.1 Katıhal Reaksiyonu ile Baryum Alüminat Örneklerin Sentezi.....	28
4.1.2 Tutuşma Reaksiyonu ile Baryum Alüminat Örneklerin Sentezi .....	29
4.2. Sentezlenen Fosforlarının Kristal Yapı Karakterizasyonları .....	31
4.2.1 X-ışını Kırınımı (XRD).....	31
4.2.2 Elektron Mikroskopisi Ölçümleri (SEM).....	31

4.3 Baryum Alüminat Fosforların Termoluminesans Karakterizasyonu .....	32
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	33
5.1 Baryum Alüminat Fosforların Kristal Yapı Özellikleri .....	33
5.2 BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fosforların Morfolojik Özellikleri.....	35
5.3 BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fosforların Termoluminesans Karakterizasyonları .....	37
5.3.1 BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fosforların Doz Cevabı.....	38
5.3.2 BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fosforların Değişken Isıtma Hızlarında TL Ölçümleri .....	45
5.3.3 Pik Şekli Metodu Kullanılarak TL Parıldama Eğrisinin Analizi.....	49
6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	59
KAYNAKLAR .....	61
ÖZGEÇMİŞ .....	65



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>CL</b>	Katodoluminesans
<b>EDS</b>	Enerji dağılım spektrumu
<b>EL</b>	Elektrolüminesans
<b>eV</b>	Elektron Volt
<b>FESEM</b>	Alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi
<b>FOM</b>	Figure of merit, ki-kare
<b>FTIR</b>	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrum
<b>Gy</b>	Gray, soğurulan doz birimi
<b>HR</b>	Isıtma hızı
<b>HOMO</b>	En yüksek işgal edilmiş moleküler yörünge
<b>IR</b>	Kızılötesi
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<b>k.d.</b>	Keyfi değer
<b>LUMO</b>	İşgal edilmemiş en düşük moleküler yörünge
<b>NTE</b>	Nadir toprak elementi
<b>OSL</b>	Optik uyartımlı lüminesans
<b>PDF</b>	Toz kırınımı veri dosyası
<b>PL</b>	Fotoluminesans
<b>PLE</b>	Fotoluminesans uyartım spektrumu
<b>RW</b>	Randall-Wilkins
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskopisi
<b>SHS</b>	Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi
<b>TEM</b>	Geçirmeli elektron mikroskopisi
<b>TL</b>	Termoluminesans
<b>TSL</b>	Termal uyartımlı lüminesans
<b>UV</b>	Morötesi
<b>VHR</b>	Değişen ısıtma hızı
<b>XPS</b>	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
<b>XRD</b>	X-ışını difraksiyonu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. a) doğrudan band boşluğu ve b) dolaylı band boşluğuna sahip yarıiletkenler için band-enerji diyagramlarının şematik gösterimi .....	13
Şekil 2.2. Fotolüminesans a), Elektrolüminesans b) ve Katodolüminesans c) işlemlerinin şematik gösterimi. ....	15
Şekil 2.3. Termal uyartımlı lüminesans işleminin şematik görünümü .....	18
Şekil 2.4. Sabit kaçma frekansı ve ısıtma hızı ile hesaplanan farklı tuzak derinliklerindeki birinci mertebe parıldama eğrileri grafiği. ....	19
Şekil 2.5. birinci ve ikinci mertebe kinetiklerin karşılaştırılması. ....	20
Şekil 2.6. Bir TL parıldama eğrisinin yarı maksimum genişlikleri.....	23
Şekil 2.7. Genel mertebe kinetiğe sahip TL eğrisinin geometrik şekil faktörü...	24
Şekil 3.1. Katıhal reaksiyonu sentez metodu diyagramı .....	30
Şekil 3.2. SEM kurulumu.....	34
Şekil 4.1. Katıhal reaksiyonu metodunun uygulama aşamaları. ....	36
Şekil 4.2. Yüksek sıcaklık tüp fırını ve gaz karıştırma sistemi.....	37
Şekil 4.3. Tutuşma reaksiyonu ile sentez aşamaların fotoğrafları. ....	38
Şekil 4.4. Tez çalışmasında sentezlenmiş BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> örnekler. ....	39
Şekil 5.1. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforların XRD grafiği .....	41
Şekil 5.2. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenen BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforların XRD grafiği. ....	42
Şekil 5.3. BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> için birim hücre yapısı. ....	43
Şekil 5.4. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforların SEM görüntüleri. ....	44
Şekil 5.5. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenen BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforların SEM görüntüleri. ....	45
Şekil 5.6. a. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş katkısız BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun farklı dozlarda parıldama eğrisi. b. verilen beta dozuna karşılık TL parıldama eğrisinin altında kalan alanın logaritmik grafiği. ....	47
Şekil 5.7. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş samaryum katkılı BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun a. farklı dozlarda parıldama eğrisi. b. Doz cevabı grafiği. ....	47
Şekil 5.8. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun a. farklı dozlarda parıldama eğrisi. b. Doz cevabı grafiği. ....	48
Şekil 5.9. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş praseodim katkılı BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun a. farklı dozlarda parıldama eğrisi. b. Doz cevabı grafiği. ....	49
Şekil 5.10. Katıhal reaksiyonu ile sentezlenmiş samaryum katkılı BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun a. farklı dozlarda parıldama eğrisi. b. Doz cevabı grafiği. ....	50
Şekil 5.11. Katıhal reaksiyonu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun a. farklı dozlarda parıldama eğrisi. b. Doz cevabı grafiği. ....	51
Şekil 5.12. Katıhal reaksiyonu ile sentezlenmiş Pr katkılı BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun a.farklı dozlarda beta ışını için parıldama eğrisi. b.Doç cevabı grafiği.....	52
Şekil 5.13. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş katkısız BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi.....	53
Şekil 5.14. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş samaryum katkılı BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi. ....	54
Şekil 5.15. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş samaryum katkılı BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi. ....	54

Şekil 5.16. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı $BaAl_2O_4$ fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi. ....	55
Şekil 5.17. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı $BaAl_2O_4$ fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi. ....	56
Şekil 5.18. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş praseodim katkılı $BaAl_2O_4$ fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi. ....	56
Şekil 5.19. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş praseodim katkılı $BaAl_2O_4$ fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi. ....	57
Şekil 5.20. Katısız $BaAl_2O_4$ fosforunun pik şekli metodu ile analizi. ....	58
Şekil 5.21. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş Sm katkılı $BaAl_2O_4$ fosforunun pik şekli metodu ile analizi.....	59
Şekil 5.22. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş Samaryum katkılı $BaAl_2O_4$ fosforunun pik şekli metodu ile analizi.....	60
Şekil 5.23. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş $BaAl_2O_4:Tb^{3+}$ fosforunun pik şekli metodu ile analizi. ....	61
Şekil 5.24. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş $BaAl_2O_4:Tb^{3+}$ fosforunun pik şekli metodu ile analizi.....	62
Şekil 5.25. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$ fosforunun pik şekli metodu ile analizi .....	63
Şekil 5.26. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$ fosforunun pik şekli metodu ile analizi.....	64
Şekil 5.27. $BaAl_2O_4:Sm^{3+}$ fosforunun ısıtma hızının değişimi ile elde edilen TL parıldama eğrisinde sıra dışı ışımaya şiddetinin atışını açıklamak için önerilen band modeli.....	66



## TABLO DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 5.1. Katkısız BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.....	59
Tablo 5.2. BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Sm <sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.....	61
Tablo 5.3. BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Sm <sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.....	61
Tablo 5.4. BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.....	62
Tablo 5.5. BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.....	63
Tablo 5.6. BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Pr <sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.....	64
Tablo 5.7. BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Pr <sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.....	65



## TEŞEKKÜR

Çalıőmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet AYWACIKLI'ya, bilgi ve tecrübesi ile lisansüstü öğrenim hayatımda her yönden yardımcı olan, sevgili hocalarım Sayın Doç. Dr. Arzu EGE ve Sayın Doç. Dr. Ümit KAYNAR'a, yüksek lisans eğitimin sırasında termolüminesans ölçümleri konusunda her türlü imkân ve desteği veren Sayın Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU'ya, üniversitemizde lüminesans üzerine çalışmaları başlatan Sayın Prof. Dr. Nurdoğan CAN'a ve ayrıca öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Erdal GÜVENER  
Manisa, 2019



## ÖZET

Yüksek Lisans

**Katkılandırılmış Baryum Alüminat Fosforların Sentezi ve Termolüminesans Özelliklerinin Karakterizasyonu**

**Erdal GÜVENER**

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Katihal Fiziği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Mehmet AYWACIKLI**

Doygun tridimit tipi oksit yapıda olan  $BaAl_2O_4$ , uzun süreli kalıcı ışımaya yapan fosfor olarak bilinmektedir. Tutuşma ve Katihal sentezi yöntemleriyle hazırlanan katkısız,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Pr^{3+}$  katkılı  $BaAl_2O_4$  toz örneklerinin termolüminesans parıldama eğrileri ölçüldü. Bileşiklerin yapısı, X-ışını difraksiyonu (XRD) ile incelendi ve altıgen bir yapıya sahip tek fazlı bir bileşik olduğu belirlendi. Katkısız,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  ve  $Pr^{3+}$  katkılı  $BaAl_2O_4$  fosforlarının beta radyasyon dozunun oda sıcaklığından 400 °C 'ye kadar olan sıcaklık aralığı için termolüminesans özellikleri incelenmiştir. Tuzak parametreleri değerlendirmek için pik şekli metodu kullanıldı. Katkısız  $BaAl_2O_4$  fosforunun ana piknin aktivasyon enerjisi 128 °C'de 0.97 eV olarak bulundu. Termal sönmeme etkisi ile uyumlu olarak 0,5-15 °C.s<sup>-1</sup> arasında değişen ısıtma hızı arttıkça katkısız,  $Pr^{3+}$  ve  $Tb^{3+}$  katkılı  $BaAl_2O_4$ 'ın termolüminesans eğrisinin şiddetinin azalma gözlemlendi. Beklentinin aksine,  $Sm^{3+}$  katkılı  $BaAl_2O_4$  örneğinde anormal bir ısıtma hızına bağımlılık gözlemlendi ve bu anormalliği açıklamak için yarı lokalize edilmiş geçiş modeli kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Baryum Alüminat, Termolüminesans, Katihal sentezi, Tutuşma sentezi

**2019, 65 sayfa**

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **Synthesis and Thermoluminescence Characterization of the Doped Barium Aluminate Phosphors**

**Erdal GÜVENER**

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet AYVACIKLI**

The stuffed tridymite type oxide of  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  has been regarded as a long persistent phosphor. Thermoluminescence (TL) glow peaks of a powder sample of undoped and,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  prepared by solid state reaction and combustion methods was investigated. The structure of the compounds was monitored by X-ray diffraction (XRD) and found a single-phase compound with a hexagonal structure. By carrying out a series of TL measurements for the temperature range from room temperature to 400 °C, the effect of beta radiation dose and heating rate of undoped,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  phosphors, and also reproducibility are investigated. Peak shape method was also utilized to assess the trap parameters. The activation energy of the main peak at 128 C of undoped  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  was found to be 0.97 eV. TL glow curves obtained from undoped,  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  decreases with increasing heating rates varying from 0.5 to 15 °C.s<sup>-1</sup> in a way matching with thermal quenching. Contrary to expectations, anomalous heating rate dependence is observed on  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  sample with heating rate. A semi-localized transition model has been used in order to explain this anomalous.

**Keywords:** Barium aluminate, Thermoluminescence, Solid-state reaction, Combustion reaction

**2019, 65 pages**

## 1. GİRİŞ

Katkısız ve nadir toprak elementleri ile katkılandırılmış inorganik fosforlar, mükemmel lüminesans özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüşlerdir. Genel olarak, atom numaraları 51'den 71'e kadar iki veya üç değerlikli lantanitler nadir toprak elementleri (NTE) olarak adlandırılır. Halojen veya nitrat bazlı fosforlara kıyasla, silikat fosforları da içeren oksit tabanlı fosfor malzemeler kimyasal ve fiziksel olarak daha kararlı yapıya sahiplerdir. Kimyasal kararlılıkları, parlaklıkları ve yaklaşık 6 eV geniş bant aralıkları nedeniyle alkali toprak alüminatlar yaygın olarak kullanılan fosfor malzemelerdir. Bu fosforların arasında  $BaAl_2O_4$  geniş bant aralığına sahip olması, uygun renk dalgaboyu ve kimyasal kararlılığa sahip olma avantajları nedeniyle dikkat çekmiştir.  $BaAl_2O_4$ , her oksijenin iki alüminyum iyon ile paylaşıldığı hekzagonal bir yapı sergiler. Bu nedenle tetrahedron (dört yüzlü) negatif yüklüdür. Bu yüzden tetrahedral yapının yük dengesinin kurulması için arayer boşluklara  $Ba^{2+}$  katyonları yerleşir. Tezin ilk bölümünde lüminesans olayı ve lüminesans olayını meydana getiren kristal kusurlarından bahsedilmiştir. Ayrıca, yine tezin ikinci bölümünde lüminesans çeşidi olan termolüminesans hakkında bilgi verilmiştir.

Yüksek kaliteli parlak malzemeler veya fosforların elde edilmesinde sentez metodu önemli rol oynamaktadır. Oksit fosforlarının sentezi için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Malzemeler yüksek sıcaklıkta katıhal reaksiyonu, yanma metodu, sol-jel tekniği, mikrodalga ısıtma tekniği ve hidroksit çökeltme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Tezin üçüncü bölümünde bu sentez metotları detaylı olarak açıklanmıştır.

Tez çalışmasının amacını oluşturan nadir toprak elementi (Pr, Sm, Tb) ile katkılandırılmış  $BaAl_2O_4$  fosforların iki farklı metot ile sentezi, kristal yapı ve termolüminesans karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlenen  $BaAl_2O_4$  fosforların arasında bulunan örneklerden tutuşma reaksiyonu ile sentezlenen  $Sm^{3+}$  ve  $Tb^{3+}$  iyonları ile katkılandırılmış  $BaAl_2O_4$  fosforların termolüminesans karakterizasyonu sonucu elde edilen bulguları literatüre özgün makale olarak kazandırılmıştır [1]. Çalışma, katıhal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiş katkısız ve nadir toprak katkılı  $BaAl_2O_4$  fosforunun beta radyasyonuna karşı doz cevabı ve kinetik parametreleri gibi bazı dozimetrik özellikler araştırılmış ve elde edilen sonuçlar tez çalışmasının "sonuçlar ve tartışma" bölümünde sunulmuştur.

## 1.1 Literatür Özeti

Literatürde çok yoğun bir şekilde incelenen katkısız ve nadir toprak elementi katkılanmış  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  fosforlarına kıyasla daha az sayıda araştırmacı; kimyasal kararlığı yüksek, lüminesans şiddeti ve uzun süren parıldama özelliklerine sahip nadir toprak elementleriyle katkılanmış  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  araştırılmasına yönelmişlerdir. 2018 yılı içinde A.Pandey tarafından yapılan güncel çalışmada, katkısız  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  çözelti tutuşma yöntemi ile sentezlenmiş ve termolüminesans özellikleri incelenmiştir. Parıldama eğrisinde birkaç pik tarafından oluşturulmuş  $123\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir ana pik gözlenmiştir [2].

2011 yılında R.K.Rai ve arkadaşları çeşitli konsantrasyonlarda  $\text{Eu}^{2+}$  ile katkılandıkları  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforları tutuşma sentezi metoduyla sentezlemişler ve mekanolüminesans, termolüminesans ve fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Beklendiği gibi PL yayınlama spektrumu  $500\text{nm}$  civarında geniş bir pik vermiş, TL parıldama piki de  $192^\circ\text{C}$  civarında bir parıldama eğrisi vermiştir. Örneklerin mikro yapı özellikleri XRD ve SEM teknikleri kullanılarak incelenmiştir [3].

B.Zhai ve arkadaşlarının 2016 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada tutuşma sentezi reaksiyonu metodu kullanılarak  $\text{Dy}^{3+}$  katkılı  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforları sentezlenmiş, yapı karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM mikroskopisiyle araştırılmıştır. Bunun dışında fosfor örnekleri FTIR, XPS ve PL özellikleri incelenmiştir. Çalışmada uyartım sonrası parıldamaya ait bir mekanizma modeli oluşturulmuştur [4].

2011 yılında F. Sun ve J. Zhao tarafından gerçekleştirilen çalışmada tutuşma sentezi metoduyla mavi-yeşil parıldama yapan  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  fosforları sentezlenmiştir. Bu fosforların yapı özelliklerini karakterize etmek için XRD ve SEM tekniği kullanılmış. Lüminesans özelliklerinin karakterizasyonu için de PL uyartım ve yayınlama spektrumlarından yararlanılmıştır. Çalışmada katkılanan Eu iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak lüminesans şiddetinin değişimi incelenmiştir ve ayrıca çalışmada uyartım sonrası parıldama özellikleri de incelenmiştir [5].

H. Ryu ve arkadaşları tarafından 2008 yapılan çalışmada  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  fosforunda Ba yerine Sr katkılanmasıyla elde edilen fosforların PL özellikleri araştırılmıştır. Fosforların mikro yapı özellikleri XRD, SEM ve TEM teknikleriyle

incelenmiştir. Ba yerine Sr geçmesi PL şiddetini önemli ölçüde arttırken uyartım sonrası parıldamayı azalttığı belirtilmiştir [6].

2013 yılında yine H. Ryu tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada  $BaAl_2O_4:Eu$  fosforuna yardımcı katkı olarak Ti elementinin katkılanmasının PL karakteristiğine etkisi incelenmiştir. Katıhal sentezi metoduyla hazırlanan  $BaAl_2O_4$  fosforlarının yapı özellikleri XRD, SEM ve TEM teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ti yardımcı katkısının %0.2 oranında katkılanmasıyla, malzemenin lüminesans şiddetinin arttığı görülmüştür [7].

2012 yılında H.S.Roh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada katıhal sentezi metoduyla hazırlanan  $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$  fosforuna  $Dy^{3+}$  iyonunun yardımcı katkı olarak katkılanmasıyla PL özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada XRD, FESEM, XPS ve PL spektroskopi teknikleri kullanılmıştır. Çalışmada en yüksek lüminesans verimini %3 mol Eu ve %1 mol Dy iyonlarının katkılanmasıyla elde edildiği belirtilmiştir [8].

Nadir toprak elementleri ve krom iyonu ile katkılanmış baryum alüminat örneklerin lüminesans özellikleri araştırılmıştır. Cr yardımcı katkısıyla katıhal reaksiyon metodu yoluyla sentezlenen  $BaAl_2O_4:Eu$  fosforunun lüminesans özellikleri 2008 yılında H. Ryu ve K. S. Bartwal tarafından incelenmiştir. %0.05 Cr katkısıyla lüminesans şiddetinin yükseldiği görülmüştür [9].

H.Aizawa ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada  $BaAl_2O_4:Eu,Dy$  fosforunun ince filmlerin TL ve fosforensans karakteristikleri incelenmiştir. Lazer de-pozisyon tekniğinin kullanılarak ince filmlerin Si alttabaka üzerine oluşturduğu çalışmada  $SrAl_2O_4$  ve  $BaAl_2O_4$  ince filmlerinin TL özellikleri karşılaştırılmıştır [10].

Uzun süreli fosforensans özelliğine sahip  $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$  fosforu 2002 yılında D.Jia ve arkadaşları tarafından katıhal sentezi metodu yoluyla sentezlenmiştir. Çalışmada TL, PL ve uyartım sonrası parıldama bozunum spektrumları incelenmiştir. Ayrıca lüminesans özellikleri ile kristal kusurları arasındaki ilişkiyi incelemiş olması, çalışmayı ayrıca önemli kılmaktadır [11]

2012 yılında B.M.Mothudi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  ve  $\text{Gd}^{3+}$  katkılı  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforları tutuşma reaksiyonu yoluyla sentezlenerek TL ve yapı özellikleri incelenmiştir. Çalışmada farklı sıcaklıklarda tavlama örneklerin PL ve TL parıldama eğrileri incelenmiştir. Tavlama sıcaklığının  $1200^\circ\text{C}$  olduğu örnekte maksimum lüminesans şiddeti elde edilmiştir [12].

2013 yılında M. Ziyauddin ve arkadaşları nadir toprak katkılı  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforlarının termolüminesans özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada, yanma yöntemiyle hazırlanan üç değerlikli Dy iyonu ile katkılı  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforunun termolüminesans parıldama eğrileri incelenmiş, fosforun UV ışık altında 15 dakika sonra tuzakların doygunluğa ulaştığını belirtmişlerdir [13].

2014 yılında Rodrigues ve arkadaşları,  $\text{Eu}^{2+}$  ile üç değerlikli başka nadir toprak element iyonlarının yardımcı katkı olarak kullanıldığı  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforlarının lüminesans özelliklerini araştırmışlar ve uzun süreli mavi-yeşil lüminesans sergilediğini göstermiştir.  $\text{Eu}^{2+}$  iyonunun geniş lüminesans pikine yardımcı katkı elementlerinin etkisi araştırılmıştır [14].

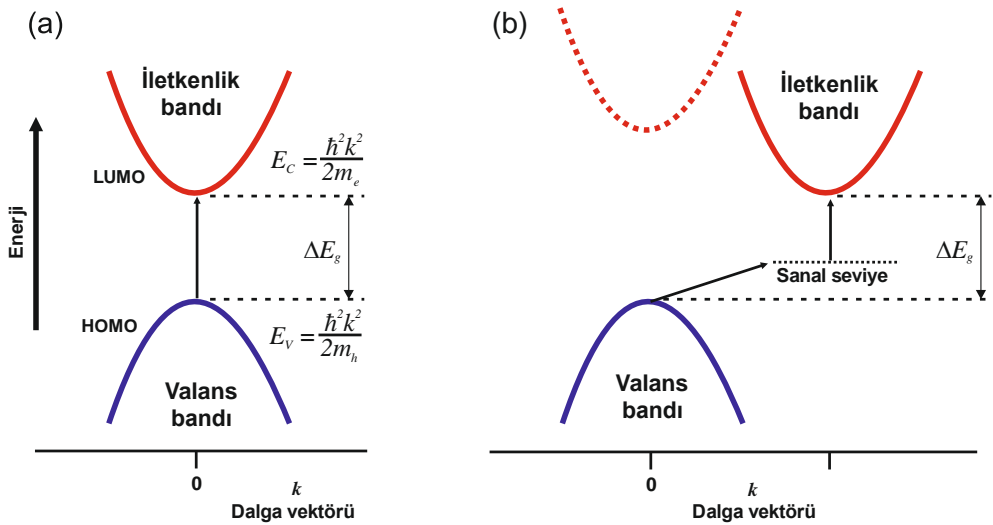
Uluslararası olduğu gibi ülkemizde de stronsiyum alüminata göre daha düşük şiddette lüminesans veren baryum alüminat kristalleri az olarak çalışmıştır. Literatürde üniversitemiz bünyesinde gerçekleştirilen bir çalışmada bakır katkılılandırılmış  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  kristalinin lüminesans özellikleri M. Ayvacıklı tarafından 2014 yılında yayınlanmıştır. Çalışmada, mikro-Raman, CL ve RL özellikleri incelenmiş ancak termolüminesans özellikleri araştırılmamıştır [15].



## 2. Lüminesans ve Termolüminesans

### 2.1 Fosfor ve Lüminesansın Tanımı

“Fosfor” kelimesi Yunancadır ve “ışık getiren” anlamındadır ve ışık yayan ya da ışıldayan malzemeleri tanımlamak için kullanılır. Doğada karşılan baryum sulfit bilinen ilk fosfor malzemelerden birisidir [16]. Bir lüminesans olayı temelde, uyarılmış seviyedeki bir elektronun sahip olduğu fazla enerjisi ışık olarak yaymasından kaynaklanmaktadır. Elektronun uyarılması ise, diğer bir elektron, bir foton ya da elektrik alan gibi harici bir kaynaktan enerjinin soğurulması ile oluşmaktadır. Uyarılmış bir elektron, minimum enerjili taban enerji seviyesinin üzerinde başka bir kuantum durumunu işgal etmektedir. Yarıiletken ve yalıtıcı malzemelerde elektronik taban durumu, valans bandını dolduran bağlı elektronları ifade etmek için kullanılır. Uyarılmış haller ise iletim bandı olarak adlandırılan, valans bandından  $\Delta E_g$  enerjisi kadar boşluk ile ayrılmış boş bir band içinde bulunurlar (Şekil 2.1.). Metalik malzemelerin aksine, yarıiletken ve yalıtıcılarda bu boşluk bandı içinde elektron enerjisinde küçük sürekli değişiklikler mümkün değildir. Bu nedenle yarıiletken ve yalıtıcılarda bir elektronu uyarabilmek için band boşluğu enerjisine eşit bir minimum enerji gereklidir. Bu boş banda, yasak band adı da verilmesinin sebebi budur. Uyarılma sonrası taban duruma geri düşerken elektron bu band boşluğuna yaklaşık eşit enerji yayılımı meydana gelir. Yarıiletken materyallerin boşluk bandı oda sıcaklığında çok az sayıda elektronun iletim bandına geçmesine neden olur. Valans bandından ayrılan elektronlar ardında bir boşluk bırakırlar.



Şekil 2.1. a) doğrudan band boşluğu ve b) dolaylı band boşluğuna sahip yarıiletkenler için band-enerji diyagramlarının şematik gösterimi [16].

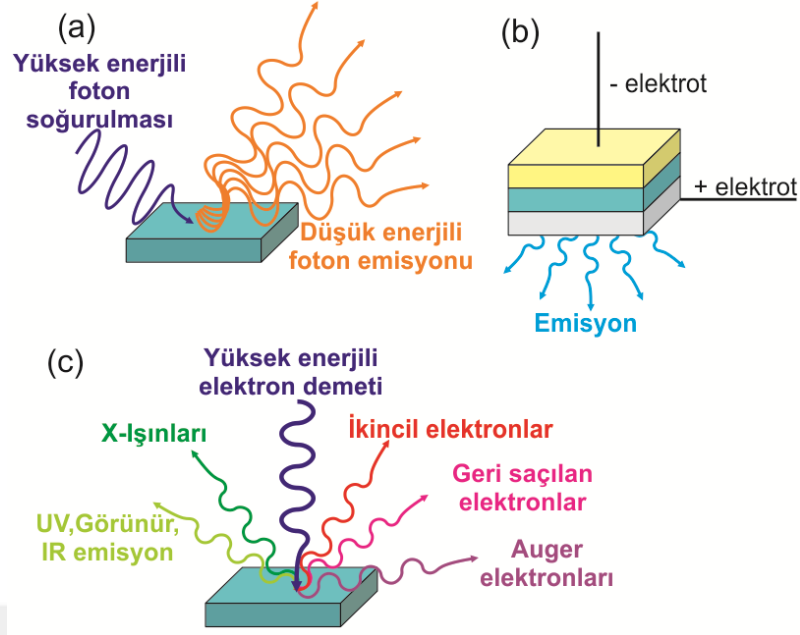
Şekil 2.1. a. Doğrudan band geçişine sahip bir yarıiletkenin enerji band diyagramını gösterir (izinli kuantum enerji seviyesine ( $E$ ) karşılık, ( $k$ ) dalga vektörü büyüklüğü grafiği). Doğrudan band geçişine sahip bir materyalde, valans bandının en yüksek enerjili durumunun (HOMO-en yüksek işgal edilmiş moleküler yörünge) konumu ile iletim bandının işgal edilmemiş en düşük enerjili durumunun (LUMO-en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler yörünge) aynı  $k$  değerinde olması, ışık yayınlama olasılığının daha yüksek olmasına neden olur. Doğrudan band geçişine sahip olmayan yarıiletkenin görüldüğü Şekil 2.1.b de ise valans bandın maksimumu ile iletim bandının minimumu farklı  $k$  değerlerinde olduğu görülmektedir. Bu nedenle elektronlar, enerjilerinin değişmesinin yanı sıra  $k$  değerlerinin de değişmesine gerek vardır ve elektronların seviye geçişi için hem enerji hem de momentumun değişimi gereklidir. Başka bir deyişle dolaylı band geçişi için enerji uyarımının yanı sıra momentum değişimini sağlamak için eş zamanlı elektron-fonon etkileşimi de gereklidir. Doğrudan bant geçişine sahip çinko sülfid (ZnS) gibi materyaller doğrudan bant geçişine sahip olmayan galyum fosfit (GaP) gibi materyallere göre soğurma ve rekombinasyon verimi dört merteye daha yüksektir [16].

## 2.2 Lüminesans Çeşitleri

Fosfor materyallerin lüminesansı, iletim bandındaki üst seviyelere uyarılmış elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bu uyarımı aşağıda belirtilen birkaç yaklaşım sağlamaktadır [17].

### 2.2.1 Fotolüminesans

Bir yalıtıcı ya da yarıiletken materyal elektromanyetik radyasyonu soğurduğunda (örneğin foton) bir elektron yüksek kuantum hallerine uyarılabilir. Eğer uyarılmış elektron düşük kuantum seviyelerine foton yayınlayarak geri dönerse (relaksasyon) bu işlem fotolüminesans (PL) olarak adlandırılır. Bazı kuantum hallerine geçiş, spin ve Laporte seçim kurallarına göre izinli değildir. Bu yasak geçişlerin oluşma olasılığı izinli geçişlere göre çok daha düşüktür [16]. PL şiddeti ölçüm sıcaklığına ve uyarım dalgaboyuna (fotolüminesans uyarım spektrumu (PLE) olarak bilinir) bağlıdır. Genel olarak PLE spektrumundaki piklerin enerjileri, PL spektrumundaki piklerin enerjilerine göre daha yüksektir. Şekil 2.2. (a)'da PL için uyarılma ve emisyon işlemleri şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.2.** Fotolüminesans **a)**, Elektrolüminesans **b)** ve Katodolüminesans **c)** işlemlerinin şematik gösterimi [16].

### 2.2.2 Elektrolüminesans

Materyale elektrik alan uygulanması ile materyalin elektromanyetik radyasyon yayınlanması işlemi elektrolüminesans (EL) olarak adlandırılır. Şekil 2.2 (b) de görüldüğü gibi iki elektrot arasında potansiyel fark uygulanması ile oluşan elektron ve boşlukların yeniden birleşmeleri sonucunda foton yayınlanması EL olayını meydana getirir. Yayınlanması istenilen dalgaboyu için geçirgen bir elektrot kullanılması ile elde edilen lüminesansın yayınlanması sağlanır. EL aygıtlara dair ilk çalışma 1907 yılında Henry Joseph Round tarafından gerçekleştirilmiştir [18]. Yüksek voltaj altında silikon karbidin ışık yayınladığını gözlemlemiştir. Geleneksel ışıklandırma sistemlerine göre EL sistemler, küçükten büyüğe farklı ebatlarda yapılabilmeleri, yüksek parlaklıkları, uzun ömürleri, düşük çalışma sıcaklıkları, doğrusal olmayan ve parlama yapmayan ışıkları ile ince-film elektrolüminesans aygıtlar yaygın olarak kullanılmaktadır [19].

### 2.2.3. Katodolüminesans

Enerjik elektronlar ile materyallerin uyarılması sonucu meydana gelen lüminesans katodolüminesans (CL) olarak adlandırılır. Birincil elektronların demet şeklinde materyalin yüzeyi boyunca taraması ile (taramalı elektron mikroskopisinde olduğu gibi) Şekil 2.2 (c) de görülen birincil elektronların materyal ile etkileşimi

sonucu birçok başka olayın yanında yüksek uzlamsal çözünürlükte katadolüminesans (CL) elde edilir. Madenin, yüksek enerjili elektronlar ile etkileşiminde birçok olay eş zamanlı meydana gelir. Bu olaylar; ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları, katadolüminesans ve karakteristik X-ışınları üretimidir (Şekil 2.2) [16]. İkincil elektronlar ise üst yüzeyi işgal eden atomlardan yayılır ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi verir.

Taramalı elektron mikroskopisinde, elektron dedektörleri ve katadolüminesans dedektörleri olmak üzere iki tip dedektör vardır Katadolüminesans, X-ışını ve Auger elektron emisyonuna benzerdir ancak enerjisi görünür / IR / UV aralığında bir foton emisyonu ile gerçekleşir. Örnekten gelen ışın taraması ile örneğin farklı bölgelerinden katadolüminesans spektrumlarını toplayabilmemizi ve katadolüminesans görüntülerini elde etmemizi sağlar [20].

#### **2.2.4. Tribolüminesans**

Mekanik strese maruz bırakılan birçok organik ya da anorganik materyal ışık yayımlar. Bu yayımlanan ışık tribolüminesans ya da mekanolüminesans olarak adlandırılır. Tüm piezoelektrik kristallerin aynı zamanda tribolüminesans özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Tribolüminesans ışınımın spektrumu birçok açıdan fotolüminesans spektrumuna benzemektedir. Kristal yapıdaki bölünme ve kırılmaların elektron vermesinden kaynaklı uyarılma, tribolüminesansın ana kaynağıdır. Aynı zamanda stres altındaki kristali çevreleyen gazın içinde oluşabilecek deşarjda bu lüminesansa katkı sağlar [21].

#### **2.2.5. Kemilüminesans**

Belirli kimyasal reaksiyonlar lüminesans üretirler. Beyaz fosforun hava içinde oksitlenmesi iyi bilinen bir örnektir. Yüksek enerjili durumda Yüksek enerjili elektronik durumda olan bazı moleküller, oda sıcaklığında olmasına karşın enerjiyi ışık olarak yayarlar. Bununla birlikte kemilüminesans her kimyasal reaksiyonda sıklıkla karşılaşılmaz. Çünkü ekzotermik reaksiyonlarda bile açığa çıkan termal enerji, birkaç eV luk enerjiye sahip elektronik uyartım için yeterli değildir. İkinci olarak, tüm moleküllerde lüminesans üretme kabiliyeti yoktur. Lyolüminesans olarak bilinen ve öncesinde X-ışınları ile bombardıman edilmiş belirli materyallerin çözülmesi sırasında ortaya çıkan lüminesans türü de bir kemilüminesans tipidir. Bu lüminesans türünde iyi bilinen bir örnek NaCl molekülüdür. X-ışına maruz bırakılmış NaCl hızlıca suda

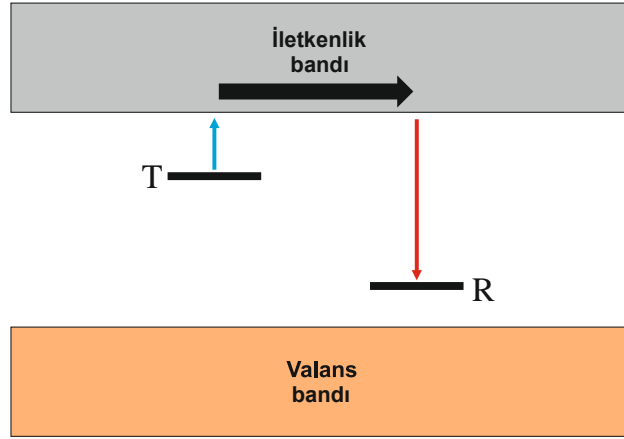
çözüldüğünde flaş benzeri bir ışıma yapar. X-ışını bombardımanı ile NaCl örgüde elektronlar tuzaklanır. Çözünme sırasında serbest kalan elektronlar lüminesans oluşumuna öncülük ederler. [22]

### 2.2.6. Termolüminesans

Termal uyartımlı lüminesans (TSL) ya da kısaca Termolüminesans (TL), önceden ışınlanmış bir malzemedeki tuzaklanmış elektron ve boşlukların termal olarak uyartılmış rekombinasyonu (yeniden birleşme) sonucu lüminesans oluşturulması olayı olarak adlandırılır. Burada önceden ışınlama malzemenin UV ışık, X-ışınları, gama ışınları ya da enerjik elektronlar ile bombardımanı ile meydana gelmiştir. Işınlama ile malzeme içinde birçoğu yeniden birleşen serbest elektron ve boşluk çiftleri meydana gelir fakat bazı elektron ve boşluklar, safsızlık ya da oksijen boşluğu kusuru gibi kusur merkezlerinde yerel olarak tuzaklanırlar. Eğer elektron ya da boşluğu tuzağa bağlanma enerjileri yeterince yüksekse, sırasıyla iletim ya da valans bandına ışınlamanın yapıldığı sıcaklıkta mümkün olmaz. Bu nedenle bu yük taşıyıcılar ışınlanma sonrası tuzakta kalırlar. Bununla birlikte eğer örnek ısıtılırsa, artan sıcaklığın yardımıyla rekombinasyon olasılığı da giderek artar ve sonuçta tüm tuzaklar boşalana kadar sıcaklıkla artan ışık çıkışı elde edilir [23]. Tuzakların bitmesiyle birlikte foton yayınlanması da biter ve parıldama eğrisi olarak adlandırılan sıcaklığa karşılık ışık şiddeti eğrisi  $I(T)$  elde edilir. Parıldama eğrisi analiz edilerek tuzak derinliği ve tuzak konsantrasyonu gibi bilgilere ulaşılabilir [24].

### 2.3. Termolüminesansın Teorisi

TL işleminin şematik gösterimi Şekil 2.3'de görülmektedir. Şekilde bir tek elektron tuzak seviyesi T ve bir tek rekombinasyon merkezi R görülmektedir.



**Şekil 2.3.** Termal uyartımlı lüminesans işleminin şematik görünümü [23].

TL öncesi ışınlama sonucunda T tuzağında elektron, R'de ise boşluk tuzaklanmıştır. Tuzaklanmış boşluğun bağlanma enerjisi, tuzaktaki elektronun bağlanma enerjisinden daha yüksektir. Dolayısıyla ilk önce elektronlar P olasılığı ile tuzaklardan ayrılacaktır. Burada  $P$  olasılığı,

$$P = s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada  $s$ , bozunma frekansı ve  $E$  ise aktivasyon enerjisidir. Şekil 2.3'de boşluk tuzağı ve rekombinasyon merkezi aynı yerde gösterilmiştir. Aynı zamanda rekombinasyon enerjisinin başka bir lüminesans merkezine de transferi mümkündür [24].

Termolüminesans ölçüm işleminde örnek, 1-10 K/s ısıtma hızı aralığında lineer ve hızlıca ısıtılır. Bu sırada örnekten yayınlanan ışık emisyonu, hassas fotoçoğaltıcı/filtre kombinasyonu ya da monokromatör sistemi ile görüntülenir. Elde edilen parıldama eğrisi, teorik eğri ile fit edilerek tuzak parametrelerinin tespit edilmesi mümkün olur. Örneğin TL parıldaması genellikle oldukça zayıftır ve TL ölçüm sistemlerin dizaynında bu durum önemli tasarım faktörlerinden birini oluşturur. 400 °C nin üzerinde örnekten ya da ısıtıcıdan gelen termal radyasyon zayıf TL sinyalinin ölçülmesinde önemli bir problemdir ve parıldama eğrisinden çıkarılması gerekmektedir. Bunun için örnekten tekrar TL ölçümü alınıp termal olarak temizlenmiş pikin, örneğin TL parıldama eğrisinden çıkartılması gerekir. Filtreler kullanılarak termal ışımaya ait emisyonun toplanması önlenir.

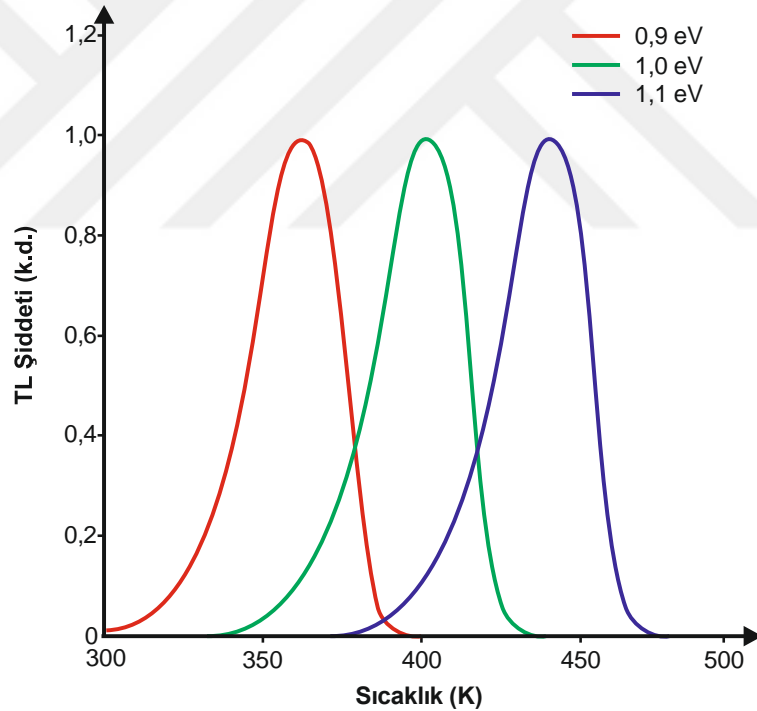
TSL nin temel kullanım alanı ışınlama dozunun tespiti ve tuzak derinliklerinin belirlenmesidir. Arkeoloji ve Jeolojideki uygulamalarında, Bir radyoizotop gelen doz ile örnek üzerinde biriken doğal doz arasında karşılaştırma yapmak sureti ile örneğin

en son ne zaman termal ya da optik olarak TL sinyalinin silindiği tarih belirlenebilir. Medikal dozimetri için, oda sıcaklığında stabil tuzakları olan ve yüksek TL çıkışına sahip materyaller kullanılması gereklidir. Günümüzde Mg ve Ti katkılı LiF dozimetreler medikal uygulamalar için kullanılmaktadır.

TSL parıldama eğrisinin matematiksel formu TL işlemi için kullanılan fiziksel modele bağlıdır. En basit durumda, birinci mertebe kinetik durumunda, herhangi bir  $T$  sıcaklığına karşılık yayınlanan ışık şiddeti  $I$  için,

$$I(T) = n_0 s \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \times \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT\right] \quad (2.2)$$

Bağıntısı ile verilir. Burada  $n_0$ ,  $T_0$  sıcaklığında ve  $t = t_0$  anında işgal edilen tuzakların sayısıdır.  $\beta$ , K/s biriminde ısıtma hızıdır.  $k_B$ , Boltzmann sabitidir. Sonuçta elde edilen parıldama eğrisinin pik pozisyonu yaklaşık olarak tuzak derinliği  $E$  ile lineer olarak değişmektedir. Şekil 2.4'de sabit frekans faktörü (kaçma frekansı)  $s = 3,3 \times 10^{11} s^{-1}$  ve ısıtma hızı 1 K/s için çizilen parıldama eğrileri görülmektedir.

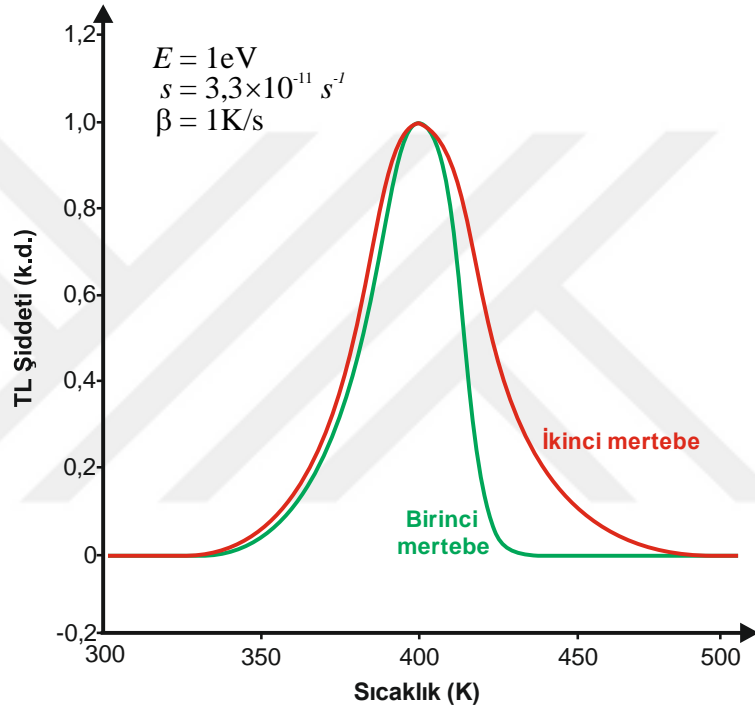


**Şekil 2.4.** Sabit kaçma frekansı ve ısıtma hızı ile hesaplanan farklı tuzak derinliklerindeki birinci mertebe parıldama eğrileri grafiği [23].

Pik pozisyonu,  $s$  frekans faktörüne de bağlı olmakla birlikte frekans faktörüne olan bağımlılık tuzak derinliğine ( $E$ ) olan bağımlıktan daha azdır. İkinci mertebe kinetiklerde parıldama eğrisi denklemi,

$$I(T) = n_0^2 s \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) / \left[1 + \left(\frac{n_0 s}{N \beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT\right]^2 \quad (2.3)$$

Biçimini almaktadır. Burada  $N$ , mümkün tuzakların sayısıdır. İki tür de benzer parıldama eğrileri vermekle birlikte birinci mertebe kinetik parıldama eğrisinin yüksek sıcaklık tarafı keskin bir iniş olması nedeniyle daha asimmetriktir. Bununla birlikte ikinci mertebe kinetiğe sahip parıldama eğrileri Şekil 2.5’de görüldüğü gibi daha simetriktir. Fakat, Kitis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar (2.2) ve (2.3) de verilen analitik yaklaşımların pratikte birçok parıldama eğrisinin birinci ya da ikinci mertebe kinetiklere tam olarak uymadığını göstermiştir [25].



Şekil 2.5. birinci ve ikinci mertebe kinetiklerin karşılaştırılması [23].

## 2.4. TL Parıldama Eğrisinin Kinetik Parametrelerinin Deneysel Analizi

### 2.4.1. Değişen Isıtma Hızı Metodu (Various Heating Rates - VHR)

Bu metot, ısıtma hızı olan  $\beta$  'nın değişimi sonucu parıldama eğrisindeki piklerin en yüksek ışık şiddetinin kaydedildiği  $T_m$  sıcaklığındaki kaymayı ve bu piklerin özelliklerinin belirlenmesini temel alan bir metottür. Birinci mertebe parıldama eğrisi denkleminin (2.2) birinci türevi alındığında,  $T_m$  sıcaklığında denklemin sıfır olması gerekmektedir (Işık şiddetinin değişimi tepe noktasında sıfırdır). Bu durumda,



$$\frac{\beta E}{k_B T_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{k_B T_m}\right) \quad (2.4)$$

Elde edilir. Bu denklem aşağıdaki gibi yazılırsa,

$$\beta = \frac{s k_B T_m^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_m}\right) \quad (2.5)$$

$\beta$  değerinin artması ile fonksiyonun sağ tarafının da artması gerekmektedir. Bu artışı sağlamak için  $E$  ve  $s$  verilen bir pik için sabit olması sebebi ile pikin tepe noktasına ait olan  $T_m$  sıcaklığının artması gerekir. 2.5 bağıntısı  $\beta_1$  ve  $\beta_2$  gibi iki farklı ısıtma hızı için karşılık gelen  $T_{m_1}$  ve  $T_{m_2}$  sıcaklıkları tespit edilir ve denklemler taraf tarafa oranlanırsa elde edilen bağıntı,

$$E = \frac{k_B T_{m_1} T_{m_2}}{(T_{m_1} - T_{m_2})} \ln \left[ \frac{\beta_1 \left(\frac{T_{m_2}}{T_{m_1}}\right)^2}{\beta_2} \right] \quad (2.6)$$

biçimini alır. Seçilen ısıtma hızları için  $T_{m_1}$  ve  $T_{m_2}$  pik sıcaklıkları birbirinden iyi ayrılmış olmak zorundadır. Eğer  $T_m$ , %1 lik hassasiyet ile ölçülmüşse bu metot ile elde edilen aktivasyon enerjisi ( $E$ ) %5 lik hassasiyet içinde bulunmuş demektir. Aktivasyon enerjisi  $E$  nin tespit edilmesi ve  $T_m$  değerinin denklem (2.4) de yerine konulması ile frekans faktörü  $s$  de bulunabilir [22].

#### 2.4.2 Hoogenstraaten Metodu

Hoogenstraaten,  $E$  ve  $s$  yi bulmak için Denklem 2.4'e başka bir çözüm önermiştir [26]. Denklem 2.4 ün her iki tarafının doğal logaritması alınıp tekrar düzenlenirse,

$$\ln \left( \frac{T_m^2}{\beta} \right) \frac{\beta E}{k_B} = \frac{E}{k_B} \left( \frac{1}{T_m} \right) - \ln \left( \frac{s k_B}{E} \right) \quad (2.7)$$

Elde edilir. Bu metot ile parıldama eğrisi farklı  $\beta$  ısıtma hızları ile birkaç defa ölçülürse,  $1/T_m$  ye karşılık  $\ln(T_m^2/\beta)$  grafiği düz bir çizgi olarak çıkmalıdır. Bu düz çizginin eğimi ( $E/k_B$ ) ve x-eksenini kestiği nokta  $\ln(sk_B/E)$   $E$  ve  $s$  değerlerinin hesaplanmasında kullanılabilir. Burada  $s$  frekans faktörü iki farklı metot ile hesaplanabilir. Denklem 2.4 de yerine konulabilir ya da grafiğin düz bir çizgi olarak uzatılması (ekstrapolasyonu) sonucu x-ekseni kestiği değer ölçülmesi ile  $\ln(sk_B/E)$  formülünden hesaplanabilir. Değişen ısıtma hızı metodu birinci mertebeye kinetikler göz önüne alınarak düşünülmüş bir metot olmasına rağmen birinci mertebeye olmayan kinetikler için de oldukça iyi yaklaşım göstermektedir.

### 2.4.3 VHR Metodunun Avantaj ve Dezavantajları

VHR metodu, belirli bir  $\beta$  ısıtma hızında sadece  $T_m$  değerinin belirlenmesi ile kullanımını oldukça kolay bir metottur. Ana pikin etrafında bulunan diğer zayıf piklerin oluşturduğu zorluklardan kaçınılmış olması bu metodun avantajlarından. Bununla birlikte eğer üst üste binmiş pikler ile meydana gelmiş bir maksimum tepe noktası varsa, bu durumda ısıtma hızının değişmesi ile birçok pik oluşmaya başlar ve bu durum VHR metodunun kullanımını karışık hale getirir. Bu gibi durumlarda, uygun bir termal temizleme ile tek bir parıldama pikinin elde edilmesine yardımcı olabilir. Isıtma hızının seçimi de VHR metodunun önemli bir boyutudur. Çok yavaş ısıtma hızları geniş parıldama eğrilerinin oluşmasına bu durumda eğrinin tepe noktasına ait sıcaklık değerinin hassas olarak tayin edilememesine, belirsizliklere neden olur. Yavaş ısıtma oranlarında  $T_m$  değerindeki kayma miktarı, hızlı ısıtma oranlarındaki  $T_m$  değerinin değişimine göre daha fazladır. Yavaş ısıtma oranları için bu durum bir avantaj olmaktadır. Diğer taraftan hızlı ısıtma oranlarında keskin pikler elde edildiği için  $T_m$  değerinin yerinin belirlenmesi kolay olur ancak çok hızlı ısıtma oranlarında ısıtıcı ile örnek arasında sıcaklık gecikmesi meydana gelebilir. Bu durumda termalçiftin (termocouple) ölçtüğü sıcaklık ile lüminesansın meydana geldiği örnek yüzeyi arasında sıcaklık farkı sıcaklık değerlerinin hatalı ölçülmesine neden olur. Bu durumu önlemek için VHR ile ölçüm yapılacak örneğin oldukça ince seçilmesi ve aklayatkin ısıtma hızları ile çalışılması tavsiye edilmektedir [22].

## 2.5 Parıldama Eğrisinin Şeklini Temel Alan Metotlar

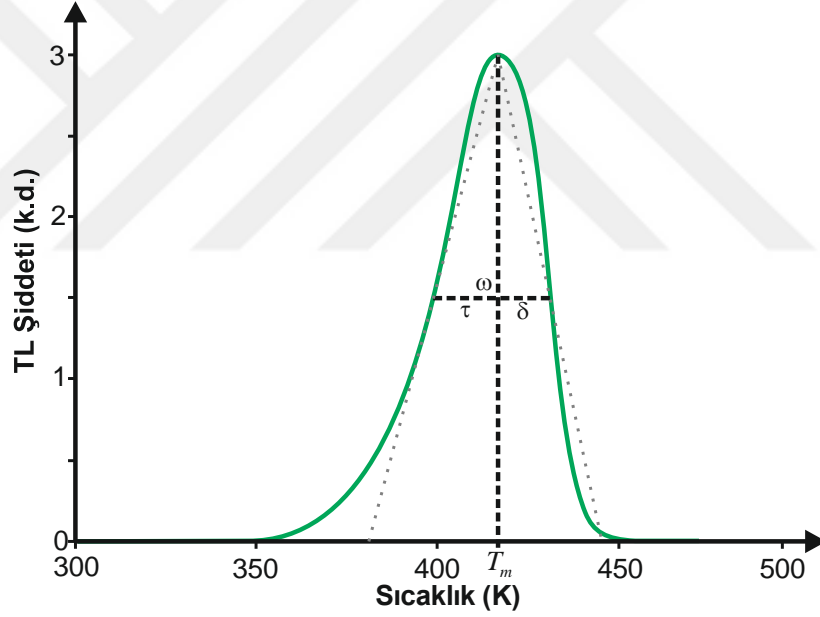
### 2.5.1 Chen Pik Şekli Metodu

Chen ve McKeever'ın temelini oluşturduğu [27], diğer araştırmacıların da geliştirilmesine katkıda bulunduğu pik şekli metodu, parıldama eğrisinin şeklini temel alan en önemli metottur. Bu metotta, parıldama eğrisindeki sadece üç sıcaklık noktası  $T_m$ ,  $T_1$  ve  $T_2$  kullanılarak  $E$ , tuzak derinliği ve  $s$ , frekans faktörü hesaplanabilir. Burada  $T_m$ , parıldama şiddetinin en yüksek olduğu sıcaklık değeri,  $T_1$  ve  $T_2$  ise sırasıyla parıldama eğrisinin solunda yükselen ve sağındaki azalan en yüksek parıldama şiddetinin yarı değerine eşit şiddetli sıcaklık değerleridir. Parıldama

eğrisinin yarı genişliği  $\omega = T_2 - T_1$  ile verilir. Sağa ve sola doğru yarı genişlikler ise  $\tau = T_m - T_1$  ve  $\delta = T_2 - T_m$  olarak verilmektedir. Bu yarı genişlikler parıldama eğrisini tepe noktasıyla birleştirildiğinde elde edilen üçgenlerin alanı ile orantılıdır ve fiziksel manası, TL oluşturarak boşalan tuzakların sayısı biçiminde ifade edilir (Şekil 2.6). Chen, Aktivasyon enerjisi  $E$  yi bulmak için  $\tau, \delta$  ve  $\omega$  değerlerini kullanarak birinci ve ikinci mertebe kinetik parıldama eğrileri için bir bağıntı geliştirmiştir [28]. Bu bağıntı,

$$E_\alpha = c_\alpha(k_B T_m^2 / \alpha) - b_\alpha(2k_B T_m) \quad (2.8)$$

Biçimindedir. Burada  $c_\alpha$  ve  $b_\alpha$ ,  $\alpha$  nın  $\tau, \delta$  ve  $\omega$  değerleri için sabitlerdir. Birinci ve ikinci mertebe kinetiklerin ayrımı için Halperin ve Braner  $\mu$  ile verilen simetri faktörünün kullanımını önermişlerdir [22]. Burada  $\mu = \delta / \omega$  biçiminde tanımlanmıştır. Bir birinci mertebe pik için  $\mu = 0,42$  iken ikinci mertebe pik için  $\mu = 0,52$  ile karakterize edilmiştir.



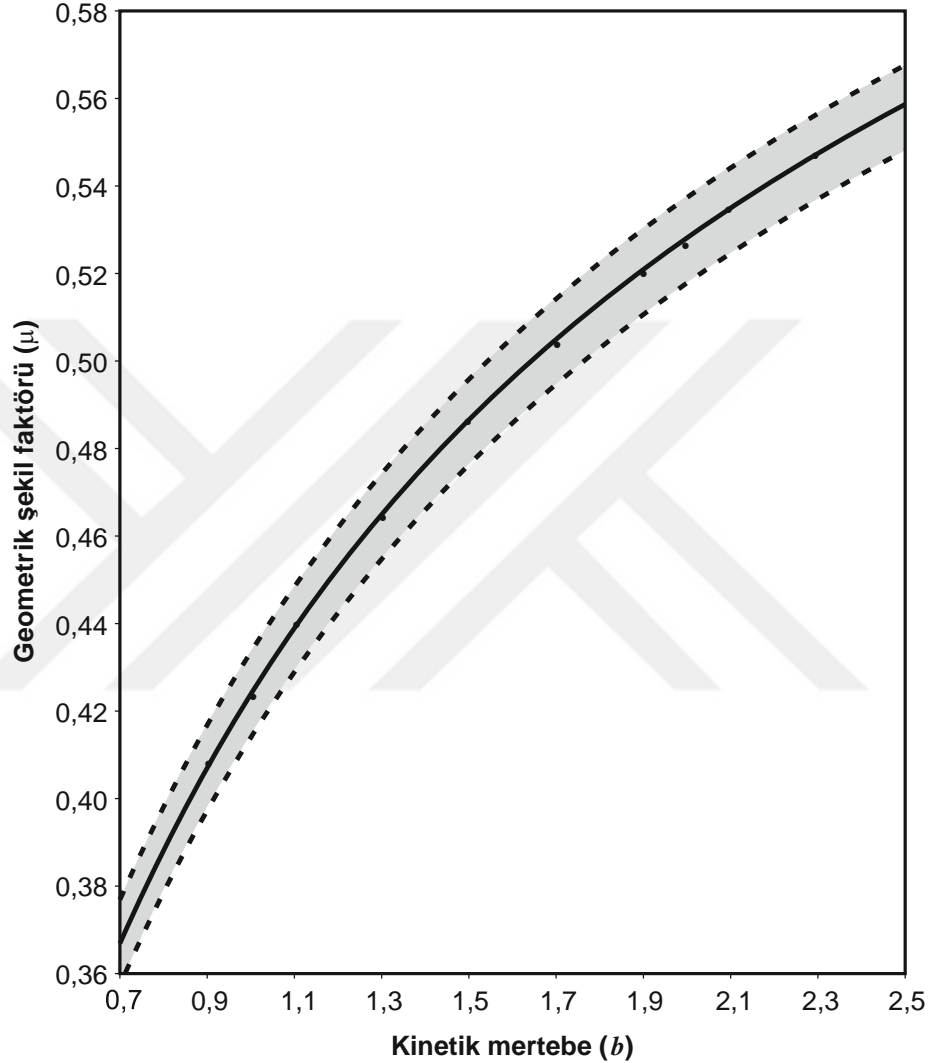
**Şekil 2.6.** Bir TL parıldama eğrisinin yarı maksimum genişlikleri. Yarı genişlik  $\omega$  , sol tarafı  $\tau$  ve sağ tarafı  $\delta$  olarak verilmiştir [22].

Genel durumlarda kinetik mertebe bu iki verilen değere eşit olmak zorunda değildir. Genel mertebe kinetikler için TL şiddeti denklemi,

$$I(T) = s \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} n_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) / \left[1 + \frac{s(b-1)}{\beta} \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dT\right]^{b-1} \quad (2.9)$$

biçimindedir. Chen, genel mertebe kinetikler için  $\mu$  değeri ile üç kinetik parametre; aktivasyon enerjisi  $E$ , pre-eksponansiyel faktör (frekans faktörü  $s'' = s' n_0^{b-1}$ ) ve  $b$

kinetik merteye arasındaki ilişkiyi incelemiştir ve kinetik merteye  $b$ 'nin  $\mu$  ya bağlı olduğunu,  $E$  ve  $s''$  ye pratikte bir bağı bulunmadığını bulmuştur [28]. Kinetik merteye  $0,7 \leq b \leq 2,5$  aktivasyon enerjisi  $0,1 \leq E \leq 1,6 \text{ eV}$  ve frekans faktörü  $10^{-5} \leq s'' \leq 10^{-19} \text{ s}^{-1}$  olmak üzere geniş bir veri aralığında bilgisayarda hesaplanan değerler için elde edilen sonuçlar Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Genel merteye kinetiğe sahip TL eğrisinin geometrik şekil faktörü [22].

Şekil 2.7, deneysel olarak ölçülen parıldama eğrisinin değerinden kinetik merteye  $b$  nin bulunmasında kullanılmaktadır. Denklem 2.8 deki  $b \neq 1$  ve  $b \neq 2$  için  $c_\alpha$  ve  $b_\alpha$  değerlerinin bulunması için Chen,  $b$ 'nin 1 ve 2 olduğu durumlar için sırasıyla  $\mu = 0,42$  ve  $\mu = 0,52$  bilinen değerlerini kullanarak interpolasyon yapmıştır.  $c_\alpha$  ve  $b_\alpha$  için,

$$c_\tau = 1,51 + 3(\mu - 0,42); b_\tau = 1,58 + 4,2(\mu - 0,42) \quad (2.10)$$

$$c_\delta = 0,976 + 7,3(\mu - 0,42); b_\delta = 0 \quad (2.11)$$

$$c_{\omega} = 2,52 + 10,2(\mu - 0,42); b_{\omega} = 1 \quad (2.12)$$

Bağıntılarını bulmuştur. Aktivasyon enerjisi  $E$ 'yi bulmak için burada bulunan değerler, denklem 2.8 de yerine konulur.

Bu metoda bir eklenti Singh ve arkadaşlarından gelmiştir [29]. Singh ana pike komşu küçük piklerin karışmasını engellemek için  $\delta/\omega$  değerlerinin tepe şiddetinin 2/3 ve 4/5 inden alınmasını önermiştir. Zayıf pikler ana piklerin alt kısımlarındaki değerlerinin değişmesine neden olurken üst kısımdaki değerlerine etkileri daha az olmaktadır.

### 2.5.2 En uygun parıldama eğrisini türetme metodu (Eğri uydurumu)

Yukarıdaki kısımda anlatılan parıldama eğrisi analiz metotları, TL parıldama piklerinin tekil ya da termal temizleme yoluyla tekilleştirilmiş olması durumunda kullanılmaktadır. Termal temizleme: Parıldama eğrisinin, düşük şiddetli parıldama piklerinin bulunduğu şüphelenilen başlangıç konumunun çıkartılarak TL verisinin kısmi okunması ile elde edilmektedir. Diğer taraftan eğri uydurumu (fit) tekniği ile, gerçek bir örneğin çok sayıda tepe içeren bir parıldama eğrisindeki tüm tepe noktalarını analiz edebilmektedir. Eğri uydurma tekniğinin popüleritesi, bir kerede çok sayıda sayısal veri noktasının kullanılabilceği hesaplama tekniklerindeki gelişmelerden kaynaklanmaktadır. Parıldama eğrisi uydurumu için temel yaklaşım şu aşamaları içerir:

1) verilere uygun denklemin seçilmesi. Örneğin, bir parıldama eğrisine ait tepeleri Randall-Wilkins (RW) denklemine göre seçebilir. Bu, çok pikli parıltı eğrisindeki tüm tepe noktalarının birinci mertebe kinetiğine ( $b = 1$ ) ait olduğu anlamına gelir. Ardından, fit işlemi için parametreler olarak  $E$ ,  $s'$  ve  $n_0$  kullanarak üç parametrenin uydurumu gerçekleştirilebilir. Fit işlemi yapılan değişkenin değerleri, çok tepeli bir ışıma eğrisindeki farklı tepe noktalarının şiddetlerindeki farklılıkları hesaba katar. Çoğu durumda fit işlemi için genel mertebe denklemi kullanılır. Bu durumda uydurum işleminde  $E$ ,  $s'$ ,  $n_0$  ve  $b$  olmak üzere dört parametre kullanılması gerekir.  $s'$  yerine  $s''$  kullanılabilir. Chen tarafından tanımlanan  $s'' = sn_0^{(b-1)}$  dir [28]. Elde edilen TL verisinin şiddeti kullanılan spektrometrenin özelliklerine bağlı olması

ve keyfi değer vermesi nedeniyle fit işleminde kullanılan  $N$  ve  $n_0$  değerleri de, keyfi değerlerdir ve örnek içindeki tuzak sayısının lus değillerdir [30].

2) Analiz edilen çok-tepeli parıldama eğrisindeki işıma tepe sayısı hakkında net bir yargıya ihtiyaç vardır. Eğer parıldama eğrisindeki tepe sayısı  $g$  ise, kullanılan dağılım fonksiyonuna göre ger bir parıldama eğrisindeki tepe için 4 ya da 5 parametreye ihtiyaç vardır. Bununla birlikte, çok-tepeli bir parıldama eğrisindeki tepe noktalarının sayısını değerlendirmek nadiren kolaydır. Tepe sayısıyla ilgili belirsizlik şüpheli sonuçlara yol açabilmektedir. Fit tekniği ile analiz, genellikle çakışan parıldama eğrisinin tepe noktalarını kaplamak için seçilen denklemin basit doğrusal bir süperpozisyonu kullanılarak ilerler. 4 veya 5 parametrelerinin her birinin (kullanılan denkleme bağlı olarak), bir “en uygun” duruma gelinceye kadar bağımsız olarak değişmesine izin verilir. "En uygun" duruma gelme süreci, deneysel veri noktaları ile fit işlemi için kullanılan fonksiyonun doğrusal süperpozisyonunda elde edilen sabit noktalar arasındaki genel uyumsuzluğun en aza indirilmesini içerir. Hata fonksiyonu, "değer figürü " (FOM – Figure of merit) veya basit bir "ki-kare" olarak adlandırılan fonksiyondur. 'En iyi uyum', hata fonksiyonunun minimuma yakınsadığı şekliyle alınır. Bu prosedürün detaylandırılmış niteliğine rağmen, parıldama eğrisini oluşturan piklerin tepe noktalarının yaklaşık yerin belirlenmesinde bir kesinlik mümkün olmayabilir. Bu nedenle, yukarıda açıklanan analitik teknikler kullanılarak parametre tahminleri yapılması gerekmektedir. Bu değerler daha sonra uydurum işleminde başlangıç değerleri olarak kullanılabilir. İlk adım olarak, parıldama eğrisi piklerinin birinci merteye kinetik olup olmadığı, parıldama eğrisi piklerinin  $T_m$  sıcaklığının doz bağımlılığı test edilerek kolayca bulunabilir. Malzemeye verilen doz değiştirerek elde edilen TL verisinde  $T_m$  değerinde bir kayma olmuyorsa,  $b = 1$  olmalıdır. Kinetik mertebenin bir olduğu durumlar için Randall-Wilkins denklemi kullanılabilir ve  $E$ ,  $s'$  ve  $n_0$  parametreleri pik analizi için yeterli olur. FOM fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$FOM = \left| \frac{\sum (y_i - y_f)}{\sum y_i} \right| \times 100 \quad (2.13)$$

Burada  $y_i$ , deney verilerinden elde edilen çeşitli sıcaklık değerlerinde llen  $I$ , TL şiddetinin değerleridir ve  $y_f$  aynı sıcaklık değerine karşılık gelen fit edilmiş fonksiyonuna ait şiddet değerleridir [22].

### 2.5.3. Pik Şekli ve Eğri Uydurumu Yöntemlerinin Sınırlamaları

Bu iki yöntem TL üzerine çalışanlar arasında, parıldama eğrisi analizi için en popüler yöntemler olmasına rağmen, belirli koşullar altında bu yöntemlerin başarısız olabileceği bulunmuştur. Bu durum, özellikle yeniden tuzaklanma olasılığı katsayısı  $A_n$ , rekombinasyon olasılık katsayısı  $A_h$ 'dan çok daha büyük olduğunda ve aktif tuzaklar doyma noktasına kadar doldurulduğunda ( $n_0 \approx N$ ) meydana gelir [31]. Bununla birlikte, tepe uydurum yöntemi tüm parıldama piklerinin tepe noktalarını çok-pikli bir ışıma eğrisi içinde analiz edebilme avantajına sahipken, pik şekli yöntemi bir seferde sadece bir tepe noktası analiz edebilmektedir.

### 2.5.4. Parıldama Eğrisi Analizinde Dikkat Edilmesi Gerekenler ve Belirsizlikler

1) Sıcaklık ölçümü – Parlama eğrisinin kaydında daha önce belirtildiği gibi, doğru sıcaklık ölçümü önemlidir. Numune ince toz biçimindeyse, ısıtıcı plakanın üzerine sıkıca bırakılmalıdır [32]. Basit bir yöntem, örneği yerleştirmeden önce ısıtıcı plaka üzerine çok hafif bir silikon reçine tabakası sürmek olabilir. Örnek, yaklaşık 0,5 mm veya daha az kalınlıkta ince bir pellet biçiminde olabilir. Numune ince toz formunda ise, ısıtıcı plaka üzerine düzgün şekilde yaklaşık 1 cm<sup>2</sup> alana eşit şekilde yayılabilen <5 mg toz kullanılabilir.

2) Işıma tepe noktasının saflığı – Yukarıda açıklanan yöntemler, analiz edilecek parıldama eğrisi tepe noktalarının incelenecek ışıma pikinin tepe noktasıyla ilişkili herhangi bir komşu pikin olmadığını varsaymaktadır. Daha önce tarif edildiği gibi, düşük sıcaklık tarafındaki düşük şiddetli pikler, titizlikle seçilmiş bir sıcaklığa ön ısıtma yapılarak temizlenebilir.

3) Pik şekli ve eğri uydurum tekniklerine dayalı yöntemlerdeki belirsizlikler – Genel mertebe kinetik ifadesinin parıldama eğrisinin tepe noktalarını karakterize etmek için kullanılmasına, bu ifadenin farklı parıltı tepe noktalarına uygulanabilecek her tür fiziksel olarak izin verilebilir sistemi kapsadığı varsayılmaktadır. Bu algı tam olarak geçerli görünmemektedir, çünkü uyum kalitesinin genel mertebe fonksiyonunun uygulandığı sistemin parametrelerine bağlı olduğu bulunmuştur [33]. Bir “en uygun pik”, her zaman elde edilen sonuçların doğruluğunun bir kanıtı olmayabilir.

4) Genel mertebe kinetiği ifadesindeki boşluğun etkileri – Yukarıdaki paragraflarda tartışılan noktaların dışında, Genel mertebe kinetiği ifadesinin, ***b*** ve ***s*<sub>0</sub>**'ye göre temel bir boşluktan oluştuğu hatırlanmalıdır. ***b*** ve ***s*<sub>0</sub>**, ***b* = 1** veya ***b* = 2** olmadıkça, bütün tuzak işgallerinde ve parıldama eğrisi boyunca tüm sıcaklık değerlerinde sabit olamazlar. Bu durum genel mertebe kinetik denklemleri ile hesaplanan enerji değerleri için  $\pm\%8$  aralığında bir hataya sebep olur [33].





### 3. FOSFORLARIN SENTEZİ VE YAPI KARAKTERİZASYONU

#### 3.1. Giriş

X-ışını görüntüleme, sinyalizasyon veya katıhal aydınlatma uygulaması için hemen hemen tüm fosforlar, yüksek sıcaklıklarda ham maddeler arasında kuru ortam reaksiyonları olarak da adlandırılan geleneksel katıhal reaksiyonları ile sentezlenir. Katıhal ve birlikte çökeltme reaksiyonları ticari fosforlar için en yaygın kullanılan sentez teknikleridir. İstenilen kristal yapılar, kompozisyonlara ve özelliklere sahip katıların sentezi, kimyagerler, malzeme bilimcileri ve mühendisler için bir zorluk olmaya devam etmektedir.

Partikül büyüklüğünü ( $<5 \mu\text{m}$ ), partikül büyüklüğü dağılımını ve fosforların partikül şeklini hassas bir şekilde kontrol etmek için özel sentez teknikleri geliştirilmiştir. Hidrotermal ve solvotermal sentez, tutuşma sentezi ve sprey işleme, bu tekniklerden bazılarıdır. Nanokristallerin üretilmesi için kolloidokimyasal sentez tekniklerinin geliştirilmesi, kuantum dot olarak adlandırılan yeni bir optik cihaz sınıfı için fırsat oluşturmuştur [20].

#### 3.2. Katıhal Reaksiyonu Metodu

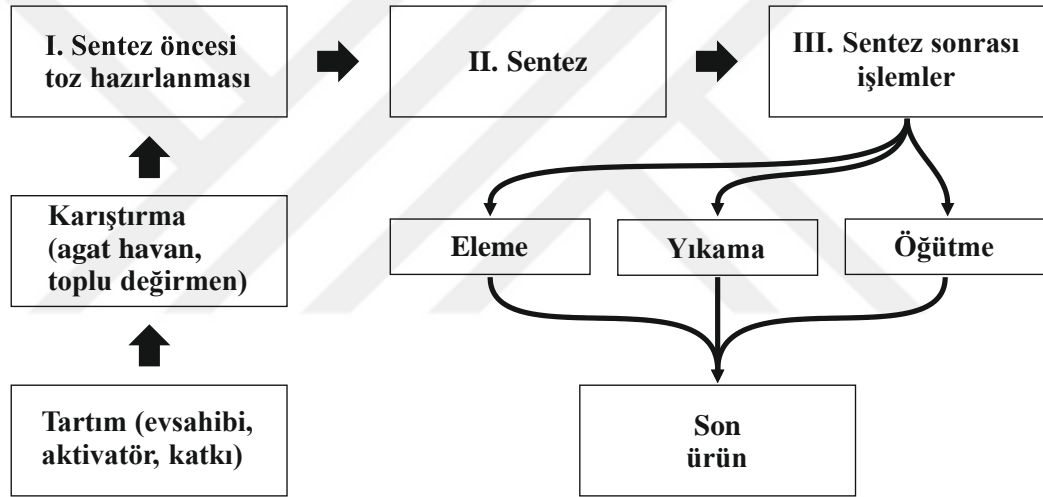
Katıhal reaksiyonu çözücülerin kullanılmadığı bir kimyasal olaydır. Normal bir reaksiyonda tepkime maddeleri reaksiyondan önce bir çözücü içine yerleştirilir. Bu reaktifler yeni bir madde oluşturmak için kimyasal tepkimeye girerler. Reaksiyon bittikten sonra ürün, çözüğenden çıkartılır. Bununla birlikte bir katıhal reaksiyonu çözücü olmadan kimyasal olarak reaksiyona girer. Çözücünün reaksiyondan sonra kalması, hem ürünlerin daha az maliyeti hem de normal bir reaksiyondan daha fazla ürün elde edileceği anlamına gelir. Normal reaksiyonlarda, reaksiyonun tamamlanmasının ardından ortaya çıkan üründen çözüğen çıkartılır. Katıhal reaksiyonundan elde edilen materyallerde ise çözüğen ya da katkı, malzeme içinde kalır saflaştırma işlemi yapılamaz.

Katıhal reaksiyonu sentez metodunun birçok yararı olmasına rağmen birçok dezavantajı da vardır. İdeal süreç, homojen veya tek fazlı bir madde ile sonuçlanmalı ama bazı katıhal reaksiyonlarında bu durum gözlenemez. Tek kristal bir bileşiğin yapımı, geleneksel katıhal yöntemiyle zordur. Bu nedenle, aktivatörün katkısı düşük

konsantrasyonlarda (1-3%'lik oranlarda) her zaman önem taşır. Geleneksel katıhal yöntemlerin dezavantajı aşağıdaki gibidir:

1. Ürünün homojensizliği
2. Küçük yüzey alanlarda büyük parçacıkların oluşumu safsızlıkları ve kusurları ortaya çıkarır
3. Lüminesansa zararlı olan kusurların varlığı

Şekil 3.1'de katıhal reaksiyon sentezi sürecinin genel konsepti gösterilmektedir. Bu geleneksel yöntemde konak kristal, yüksek saflıktaki aktivatörlerle karıştırılıp, uygun atmosfer altında fırında pişirilir. Fırınlanma ile elde edilen ürün sinterlenmiş olduğundan öğütülür. Bazı durumlarda ürünün tozlarındaki faz safsızlıklarını gidermek için yüzey kimyasal işlemlere tabi tutulabilir.



Şekil 3.1. Katıhal reaksiyonu sentez metodu diyagramı [20].

### 3.2.1 Sentez Öncesi Tozların Hazırlanması

Küçük miktarlarda safsızlıklar bazen fosfor özelliklerini büyük ölçüde değiştirdiğinden, hammaddeler mümkün olduğunca saf seçilmeli ya da çok dikkatli bir şekilde saflaştırılmalıdır. Optimum miktarda fosfor materyali seçmelidir (evsahibi, katkı maddesi, yardımcı katkı). Başlangıç malzemeleri istenen miktarlarda doğru şekilde tartılır ve bir agat havan ve tokmak kullanılarak karıştırılır. İyi bir fosforun başarılı bir şekilde hazırlanması için, fırınlamadan önce başlangıç malzemelerinin çok iyi karıştırılması son derece önemlidir.

### 3.2.2. Fırınlama ve Kalsinleme

Fırınlamanın amacı, yalnızca katı hal reaksiyonlarına neden olmak değil, aynı zamanda uygun bir ortalama çapa sahip iyi kristalleşmiş parçacıklar oluşturmaktır. Kristal büyümesine yardımcı olmak için hammadde karışımına eklenen maddeye katkı denir. Katkılar genellikle düşük erime noktalarına sahip olan alkali veya alkalın toprak metallere bileşikleridir. Uçucu ve uçucu olmayan iki çeşit katkı türü vardır. Uçucu katkı, genellikle başlangıç materyali ile reaksiyona girer ve reaksiyon karışımını, ayrışma veya buharlaşma yoluyla kendiliğinden bırakır. Yaygın olarak kullanılan katkılar arasında  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{AlF}_3$  ve borik asit bulunur. Kullanılan katkıların miktarları, yüzde birkaç mol olacak şekilde tipik olarak küçüktür. Katkılar eridiğinde, sıvının yüzey gerilimi ham materyali oluşturan parçacıkların topaklanmasına yardımcı olur. Eriyik ayrıca partiküllerin kaymasını ve dönmesini kolaylaştırır, partikül temas şansını artırır ve kristal büyümesini destekler. Her katkı partikül büyüklüğünü ve şeklini farklı bir şekilde etkiler. Bu nedenle, bazen istenen morfolojiye sahip ürünler elde etmek için katkı kombinasyonları kullanılır. Daha yüksek fırınlama sıcaklıkları ve daha uzun fırınlama süreleri daha büyük parçacıklarla sonuçlanır. Parçacık büyümesi, fırınlamanın ilk aşamasında hızlıdır ve belirli bir süre sonra yavaşlar.

Fosfor fırınlama işlemi, yaklaşık 500 °C ila en az 1400 °C arasında gerçekleştirilir ve yaklaşık 1600 °C'ye kadar olan sıcaklıklara izin veren bir elektrikli fırın gerektirir. İstenilen herhangi bir sıcaklık, ateşleme sırasında otomatik sıcaklık kontrolörü ile  $\pm 10$  °C veya daha iyi bir hassasiyet ile sabit tutulmalıdır.

Çeşitli fosforlar, malzemelere ve istenen reaksiyonlara bağlı olarak havada veya kontrollü farklı atmosferlerde ateşlenir. Oksijen ağırlıklı fosforlar (oksitler, silikatlar, fosfatlar vb.) Oksitleyici (hava,  $\text{O}_2$ ), tepkimesiz ( $\text{N}_2$ , Ar) veya indirgeyici atmosferlerde ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) fırınlanabilir.  $\text{CO}$  gazı, indirgen atmosferde oksijen ağırlıklı bir fosforun fırınlanması için en uygun olanıdır.  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  veya  $\text{Eu}^{3+}$  iyonları ile aktive olan fosforlar hava ortamında sentezlenebilir, fakat  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  veya  $\text{Tb}^{3+}$  iyonları ile aktive olan fosforlar indirgenmiş bir atmosferde fırınlanmalıdır [20].

### 3.2.3. Fırınlama Sonrası İşlemler

Katıhal reaksiyonu ile sentezlenen fosforlar sıklıkla (her zaman değil) istenen ince tozu elde etmek için toz haline getirilmesi gerekir. Sinterlenmiş topaklar şeklinde fırından çıkan fosforlar bir şeyin yanlış olduğunu; büyük olasılıkla yanma sıcaklığın

çok yüksek olduğunun göstergesidir. Toz haline getirme işlemi genellikle yumuşak öğütme ile mümkündür. Çok sert öğütme işleme tabi tutulması fosforun zarar görmesine neden olmaktadır. Zayıf öğütme (diğer bir deyişle topaklanmış partiküllerin primer olanlara ayrılması) verimi çok az değiştirir. Bununla birlikte, primer kristallitlerin parçalanması verimliliği azaltır. Bu duruma yol açan sebepler, fosfor kristalinin parçalanmasının yarattığı hücre kusurlarının, ışımaya yapmayan rekombinasyon merkezleri olarak hareket etmesi veya partiküllerin yüzeyinde fosfor özelliği olmayan, amorf bir tabaka oluşmasıdır.

### 3.3. Tutuşma Reaksiyonu Sentezi

“Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklıkta sentez” (SHS) olarak da bilinen yanma yöntemi, daha fazla kalsinasyon ve tekrarlanan ısıtma gerektirmeyen ıslak kimyasal yöntemlerden biridir. Bu yöntem 1988 yılında Prof. Patil’in Hindistan’daki laboratuvarında tesadüfen ortaya çıkarılmıştır [34, 35]. Ekzotermik bir reaksiyondur ve ısı ve ışığın evrimi ile oluşur. Böyle yüksek bir sıcaklık, fosfor malzemelerinin oluşumuna ve kristalleşmesine yol açar. Herhangi bir yanma için, yakıt ve oksitleyici gereklidir. Yakıt ve oksitleyici karışımı tutuşturulduğunda, yanma meydana gelir.

1980’lerin sonlarından itibaren, tutuşma sentezi, zaman alıcı katı hal reaksiyonu ve sol-gel işleme tekniklerine alternatif olarak homojen, kristalleşmiş, ince oksit tozları üretmek için bir yöntem olarak araştırılmıştır [34, 36, 37]. 1990’lı yılların ortalarında, çeşitli araştırma grupları, oksit fosfor hazırlamak için tutuşma sentezi kullanımını araştırmaya başladılar [38, 39] ve genel olarak fosfor sentezi için ilgi çekici bir teknik buldular. Oksit fosforlar için yanma sentezinin avantajları, yoğun yüksek sıcaklıkta (> 1500 °C) tavlama ve mekanik ayırma (örneğin öğütme ve öğütme) aşamaları olmadan hızlı bir şekilde iyi kristalleşmiş, nano parçacık büyüklüğünde tozları üretme kabiliyetindedir. Öğütme çoğu zaman, fosforun kristallerinin yüzey kusurlarının yaratılması yoluyla ışıldayan emisyon yoğunluğunun bozulmasına neden olmaktadır. “tutuşma” terimi, alev alma (gaz fazı), için yanma (heterojen) ve aynı zamanda patlayıcı reaksiyonları kapsar. Tutuşma yöntemi, çok sayıda teknolojik olarak yararlı oksidin (refrakter oksitler, manyetik, dielektrik, yarı iletken, izolatörler, katalizörler, sensörler, fosforlar, vb.) ve oksit içermeyen (izolatörler, katalizörler, sensörler, fosforlar, vb.) hazırlanmasında başarıyla kullanılmıştır. Son yıllarda, malzemelerin tutuşma sentezine büyük ilgi gösterilmiştir, çünkü basit, hızlı, enerji açısından ekonomik ve bu malzemeleri hazırlamak için kullanılan geleneksel rotalara

kıyasla yüksek saflıkta ürünler vermektedir. Yüksek sıcaklıkta bir işlem olduğundan, yalnızca termodinamik olarak kararlı fazlar hazırlanabilir. Aynı zamanda hızlı ısıtma ve soğutma oranları, yeni ve benzersiz özelliklere sahip metastaz malzemelerin üretimi için potansiyel sağlar. Son on yılda, oksitlerin ve oksitlerin yanma sentezleri üzerine bir dizi inceleme makalesi yayınlanmıştır[40-42]. Moore ve Feng tarafından geliştirilmiş malzemelerin yanma sentezi üzerine yapılan iki bölümlü bir inceleme [41,42], SHS'in tarihsel perspektiflerini, SHS sürecini kontrol eden parametreleri ve hazırlanan malzemeleri ve uygulamalarını açıklar.

### **3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu ile Morfoloji Analizi**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), görüntü oluşturmak için ışık yerine elektron kullanan bir mikroskoptur. SEM'de elektron demeti ile bir malzemenin yüzeyi taranır. Elektronlar malzemenin yüzeyindeki atomlarla etkileşime girerek, malzemenin kompozisyonu ve diğer özellikleri hakkında bilgi verirler. Taramalı mikroskop ilk kez 1938 yılında von Ardenne tarafından elektron mikroskobu için tarama bobinleri eklenerek yapılmıştır. İlk gerçek taramalı elektron mikroskobu 1942 yılında Zworykin ve ekibi tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde taramalı elektron mikroskobunun geleneksel mikroskoba göre birçok avantajı vardır. SEM, bir numunenin daha geniş bir alana odaklanmasını sağlayan bir derinliğe sahiptir. SEM daha yüksek çözünürlüğe sahip olduğu için çok yakın aralıklı örnekler daha detaylı incelenebilir. SEM ile;

- Bölge Anatomisi

Bir nesnenin yüzey özellikleri veya “nasıl görüldüğü”, dokusu gibi özellikleri birkaç nanometre sınırında algılanabilir.

- Morfolojisi

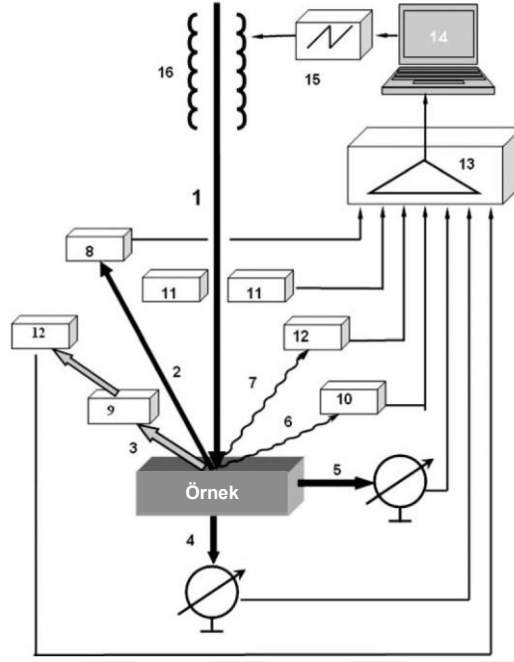
Örneğin yüzeyinde yer alan öğütme veya kimyasal aşındırmaya maruz kalan nesneyi oluşturan parçacıkların şekli, boyutu ve düzeni; algılanabilir özellik birkaç nanometre ile sınırlıdır.

- Kompozisyonu

Çapı yaklaşık 1µm olan alanlarda örneği oluşturan elementlerin kalitatif ve kantitatif analizi

- Kristalografik Bilgiler

Örneğin atom düzenleri ve dereceleri; sadece 20µm üzerindeki tek kristal parçacıklarda faydalıdır.



**Şekil 3.2.** SEM kurulumu. SEM'de görüntü oluşumu: 1 - primer elektron ışını; 2 - geri saçılmış elektronlar; 3 - ikincil elektronlar; 4 - iletilen elektronlar; 5 - soğurulmuş elektronlar (elektron ışını kaynaklı akım); 6 - karakteristik X-ışınları; 7 - katodoluminesans; 8,9,10 - sırasıyla geri saçılmış elektron, ikincil elektron ve X ışını detektörleri; 11 - elektron ışını kaynaklı voltaj detektörü; 12 - foto çoğaltıcı; 13 - video amplifikatörü; 14 -monitör; 15 - tarama üretici; 16 - saptırma bobinleri [20].

### 3.5. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

Farklı elementlerin karakteristik X ışınlarını bir enerji spektrumuna ayırmak için bir enerji dağıtıcı detektör kullanılır ve spesifik elementlerin bolluğunu belirlemek için enerji spektrumunu analiz etmek için EDS sistem yazılımı kullanılır. EDS, malzemelerin kimyasal bileşimini birkaç mikronluk küçük bir alanda bulmak ve çok daha geniş bir yüzey alanı üzerinde element bileşimi haritaları oluşturmak için kullanılabilir. Birlikte, bu yetenekler çok çeşitli malzemeler için temel kompozisyon bilgileri sağlar. EDS sistemleri tipik olarak bir SEM cihazına entegre edilir. EDS sistemleri, hassas bir X-ışını detektörü, soğutma için bir sıvı azot dewar kabı ve enerji spektrumlarını toplamak ve analiz etmek için yazılım içerir. Detektör, ana cihazın örnek odasına, sıvı azotla soğutulan uzun bir kolun ucuna monte edilir. En yaygın kullanılan detektörler, hassasiyeti arttırmak için düşük voltajda çalışan Si(Li) kristallerinden yapılır, ancak detektör teknolojisindeki son gelişmeler, sıvı azot soğutması olmadan daha yüksek sayım hızlarında çalışan silikon sapma detektörlerinin kullanılmasını mümkün kılar. Berilyum penceresi bulunan EDS detektörler tipik olarak sodyum atomundan daha hafif elementleri tespit edemez [20].

## 3.6 X-Işını Kırınım Ölçümleri

### 3.6.1 X-Ray Üretimi ve Özellikleri

X ışınları, 100 eV ila 100 keV aralığında foton enerjilerine sahip elektromanyetik radyasyondur. Difraksiyon ölçümleri için 1 keV – 120 keV aralığında kısa ( $\sim 0,1$  Angstrom) dalga boyu X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının dalga boyu atomların büyüklüğü ile karşılaştırılabilir olduğundan kırınım olayı ile malzemenin atomlarını ve atomların dizilim düzenini incelemek mümkündür. Yüksek enerjili X-ışınları, giricilikleri yüksek olduğu için malzeme yüzeyinin altına da ilerleyip, bulk (hacimli) yapı özelliklerinin ölçülmesini sağlayabilir.

### 3.6.2. Toz Kırınımı

Toz X-ışını kırınımı (XRD), malzemeleri karakterize etmek için kullanılan en yaygın tekniktir. Adından da anlaşılacağı gibi, örnek genellikle çalışılacak tek kristalli malzemeden ince tanelerden oluşan toz halindedir. “Toz” terimi, kristalin alanların örnekte rastgele yönlendirildiği anlamına gelir. Bu nedenle, 2-D kırınım deseni kaydedildiğinde, kristal örgüdeki çeşitli d-aralıklarına karşılık gelen konsantrik saçılma çizgilerini gösterir. Bu yansıma çizgilerinin konumları ve yoğunluğu, malzemenin kristal yapısını (veya fazını) tanımlamak için kullanılır. Örneğin, grafitin kırınım çizgileri, her ikisi de karbon atomlarından yapılmış olsalar bile elmadan farklı olacaktır. Bu faz tanımlama önemlidir, çünkü malzemelerin özellikleri kristal yapıya büyük ölçüde bağlıdır [20].

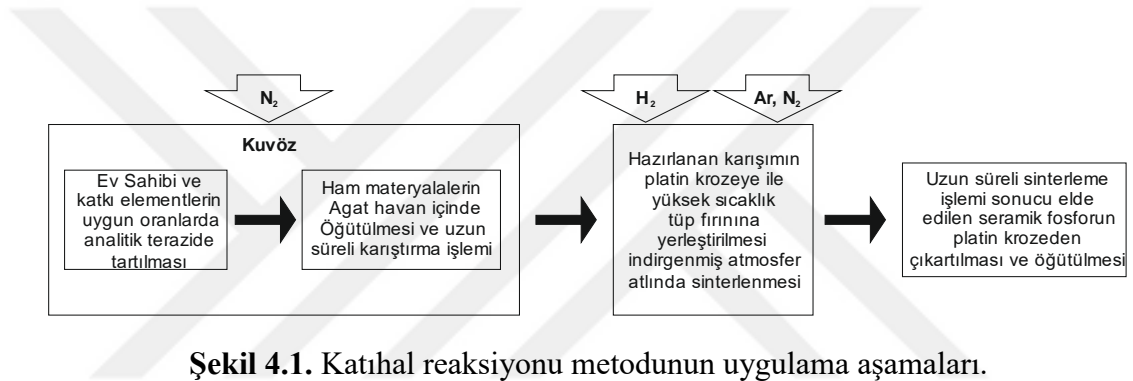
## 4.- MATERYAL VE YÖNTEMLER

### 4.1 Baryum Alüminat Fosforların Sentezi

Tez çalışmasında Kullanılan katkısız ve katkılı (Tb, Sm, Pr) Baryum Alüminat örnekler hem katıhal reaksiyonu metodu hem de tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiştir. Bu sayede farklı metotlar ile sentezlenen aynı örnekler arasında bir karşılaştırma yapılmasına olanak sağlanmıştır.

#### 4.1.1 Katıhal Reaksiyonu ile Baryum Alüminat Örneklerin Sentezi

Katıhal reaksiyonu kullanılacak sentez işleminde Şekil 4.1 de gösterilen işlemler uygulanarak örnekler sentezlenmiştir.



Şekil 4.1. Katıhal reaksiyonu metodunun uygulama aşamaları.

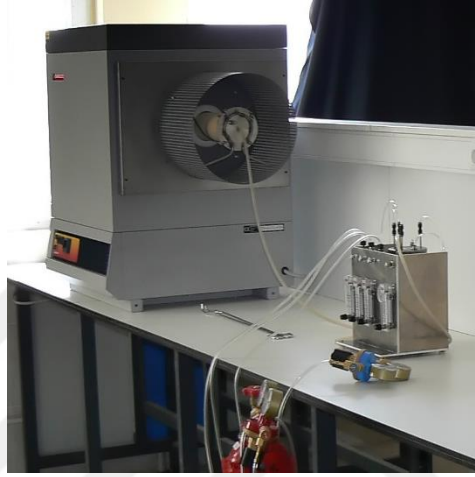
Başlangıç materyalleri olarak; BaCO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich %99,9 saflıkta), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich %99,9 saflıkta) ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (%98,0 saflıkta) BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kimyasal kompozisyonu oluşturmak için Denklem 4.1 de verilen stokiyometriye uygun olarak analitik terazide tartılmıştır. Özellikle BaCO<sub>3</sub> ün nem tutma özelliği olduğu için tartım işlemi azot atmosferi altında kuvözde gerçekleştirilmiştir.



Katkı olarak kullanılan borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) tepkime sıcaklığını düşürmesi ve parçacıkların temas yüzeyini arttırarak daha homojen bir ürün elde edilmesini sağlamıştır. Borik asit katkısı, ürünün molünün %5 olacak şekilde, ham maddeler ile %5 mol olacak şekilde tartılmış ve ilave edilmiştir. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ün lüminesans özelliklerini geliştirmek için Pr, Sm ve Tb nadir toprak elementlerinin oksitleri (Sigma-Aldrich %99,99 saflıkta) kullanılmıştır. Bu elementlerin %2 mol katkısı



olacak şekilde ağırlıkları hassas terazide tartılarak ev sahibi yapı içine katılmıştır. Örneği oluşturacak ham materyaller tartım işleminden sonra agat havana alınarak uzun süreli karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen homojen toz karışımı platin kroze ile Carbolite CTF-17 yüksek sıcaklık tüp fırınında 1350 °C de 2 saat sinterlenmiştir. Fırınlama işlemi sırasında nadir toprak elementi iyonlarının O<sub>2</sub> gazı ile reaksiyona girip ev sahibi yapıya karışmadan oksit formunda kalmalarını önlemek için %90 Argon %10 H<sub>2</sub> gazı karışımından oluşan indirgeyici atmosfer kullanılmıştır. Kullanılan fırın ve Gaz karıştırma sisteminin fotoğrafı Şekil 4.2 de verilmiştir.

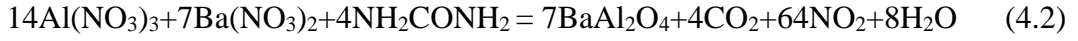


Şekil 4.2 Yüksek sıcaklık tüp fırını ve gaz karıştırma sistemi.

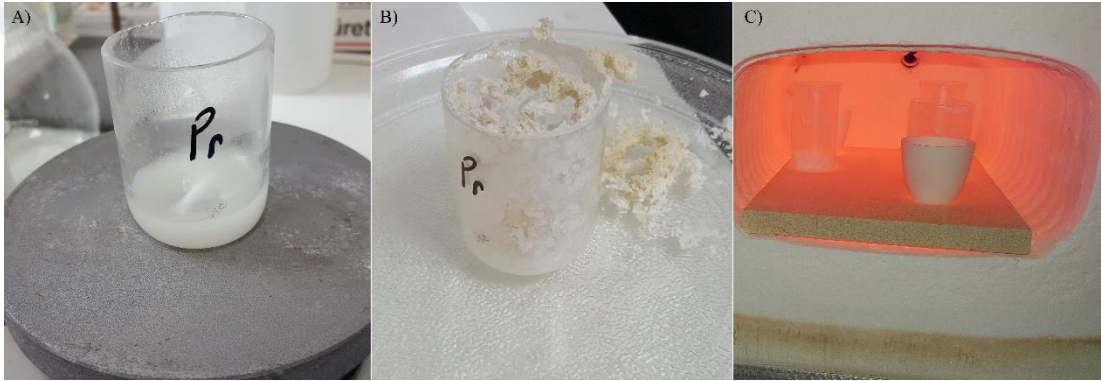
Elde edilen örnekler, sentez işleminin ardından yine agat havanda öğütülerek, istenilen kristal yapıya sahip olup olmadığının belirlenmesi için XRD ölçüme hazırlanmıştır.

#### 4.1.2 Tutuşma Reaksiyonu ile Baryum Alüminat Örneklerin Sentezi

Tutuşma reaksiyonu ile baryum alüminat örneklerin sentezi için oksitleyici olarak baryum ve alüminyum elementlerinin nitrat tuzları, yakıt olarak üre kullanılmıştır. Yine katkı elementlerinin de tutuşma reaksiyonu için nitrat tuzu olması gerekmektedir bunun için oksit formundaki nadir toprak elementlerinin nitrik asit içinde çözülmeleri sağlanarak nitrat tuzları elde edilmiştir. Baryum nitrat Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (>%99 Zag Kimya), Alüminyum nitrat Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (%99,997 Sigma Aldrich) ve yakıt olarak kullanılan üre NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> (%99,5 Sigma Aldrich) Denklem 4.2 de verilen kimyasal eşitliğe göre stokiometrik oranda tartılarak kuvars beher içinde yeterli miktarda deiyonize saf su içinde çözülmesi sağlanmıştır.



Katkısız örnek için sadece ev sahibi malzemelerin karışımında olduğu sulu solüsyon hazırlanırken, nadir toprak elementi iyonları ile katkılandırılmış örneklerin hazırlanması için  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (%99,999 Sigma Aldrich) %2mol oranında olacak şekilde çözeltilere eklenmiştir. Sm ve Tb ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  Sigma-Aldrich %99,999 saflıkta) nitrik asit içinde çözülerek çözeltilere eklenmiştir. Çökelmenin olmadığı berrak sıvı çözeltiler manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C de karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi yaklaşık 90 dakika devam ettirilmiş sonunda suyun buharlaşması ile jel kıvamında doygun bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 4.3.a).



**Şekil 4.3.** Tutuşma reaksiyonu ile sentez aşamalarının fotoğrafları. A) Doymuş jel çözelti manyetik karıştırıcı üzerinden alınmadan önce. B) Fırınlanan örneğin tutuşma reaksiyonu sonrasında elde edilen köpük benzeri kül yapısı. C) Elde edilen örneklerden organik yapıları uzaklaştırmak için kül fırında tavlama işlemi.

Manyetik karıştırıcıdan alınan örnek kuvars beher ile 600 °C de ısıtılmış kül fırına yerleştirilerek sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Örnekler fırına yerleştirildiğinde, jel kıvamındaki karışım içinde su kaynayıp tamamen çözeltilerden uzaklaşmıştır. Suyun ortamdaki uzaklaşmasının ardından üre ile nitrat tuzları arasında yanma reaksiyonu başlamış ve yüksek faz saflığına sahip ürün dakikalar içinde elde edilmiştir (Şekil 4.3.b). Ürün içinde kalan organik yapıların uzaklaştırılması için sentez işleminin ardından örnekler yine kül fırında 2 saat, 1100 °C de tavlama işlemine tabi tutulmuş (Şekil 4.3.c) ve elde edilen toz, yapı tayini ve termoluminesans ölçümleri için ayrılıp tüplere konulmuştur (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Tez çalışmasında sentezlenmiş  $BaAl_2O_4$  örnekler.

## 4.2. Sentezlenen Fosforların Kristal Yapı Karakterizasyonları

### 4.2.1 X-Işını Kırınımı (XRD)

Hazırlanan fosfor malzemelerin XRD Ölçümleri Philips PW-1710/00 kırınım ölçer sistem ile gerçekleştirildi. Bakır için  $K\alpha$  (1.5418 Å) dalgaboyunda X-ışınları ile  $0,06^\circ$  den  $60^\circ$  ye kadar  $2\theta$  aralığında yansıma çizgileri kaydedildi. Elde edilen sonuçlar toz difraksiyon standardı dosyaları (JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ile karşılaştırılarak, yapının istenilen faza sahip olup olmadığı tespit edildi.

### 4.2.2 Elektron Mikroskopisi Ölçümleri (SEM)

Hazırlanan fosfor yapıların biçimsel özelliklerini (parçacık boyutu ve şekli gibi) belirlenmek için taramalı elektron mikroskopisinden yararlanıldı. SEM ölçümleri, Çevresel elektron mikroskobu ile gerçekleştirildi (ESEM). FEI Inspect ESEM mikroskobu altında sentezlenen fosfor örneklerin ölçümleri yapıldı. Düşük vakumda (0.45-0.55 torr) geri saçma görüntülerini yeniden kodlayan ESEM sistemin çözünürlüğü 30 kV'da 4.0nm dir. Hızlanma voltajı 200V ila 30 kV arasında ve 2 mA'ya kadar olan prob akımı sürekli moduna ayarlanmıştır. Çalışma mesafesi 10 mm dir.

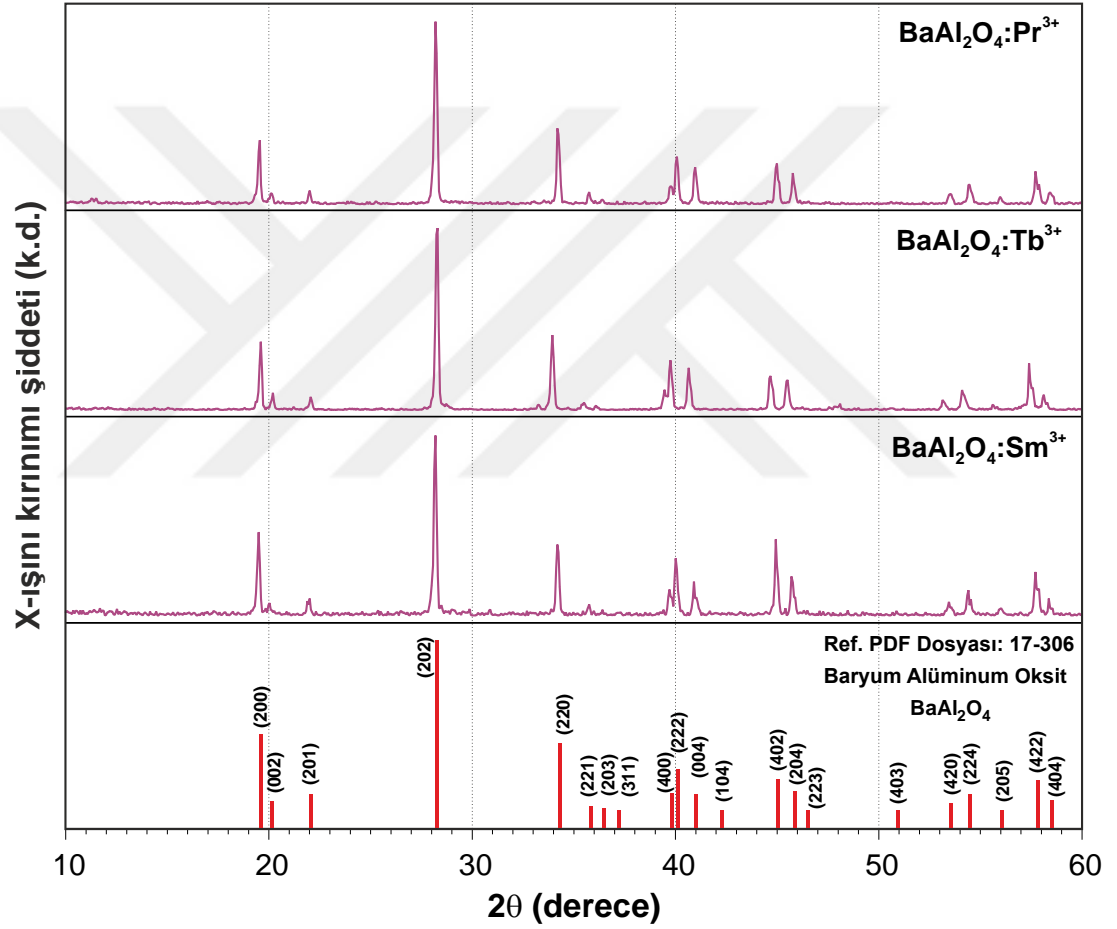
### 4.3. Baryum Alüminat Fosforların Termolüminesans Karakterizasyonu

Tüm termolüminesans ölçümleri, Hamamatsu alkali foto-çoğaltıcı tüpün (PMT) ve  $0.115 \text{ Gy.s}^{-1}$  dozuna sahip dahili  $90\text{Sr}/90\text{Y}$  kaynağı olan Lexsyg Smart TL/OSL okuyucu sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Örnekler  $25 \text{ mg}$ 'lık ince preslenmiş peletler haline getirilerek, termal iletken yapıştırıcı ile TL/OSL sistemin planşetine yapıştırıldı. Bu sayede örnek ile planşet arasında termal iletim mümkün olan en iyi hale getirilmiş oldu. Katkısız ve  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ve  $\text{Sm}^{3+}$  iyonları ile katkılandırılmış  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforları için beta ışını dozu  $0,12\text{-}69 \text{ Gy}$  arasında, ısıtma hızı  $2 \text{ }^\circ\text{C/s}$  ile oda sıcaklığından  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termolüminesans doz cevabı deneyleri incelenmiştir. Isıtma oranı ölçümleri için, beta ışını dozu  $69 \text{ Gy}$  sabit seçilerek ısıtma hızı  $0,5$ 'den  $15 \text{ }^\circ\text{C/s}$  ye kadar değiştirilerek her bir ısıtma hızı değerinde oda sıcaklığından  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  kadar TL verisi kaydedilmiştir.

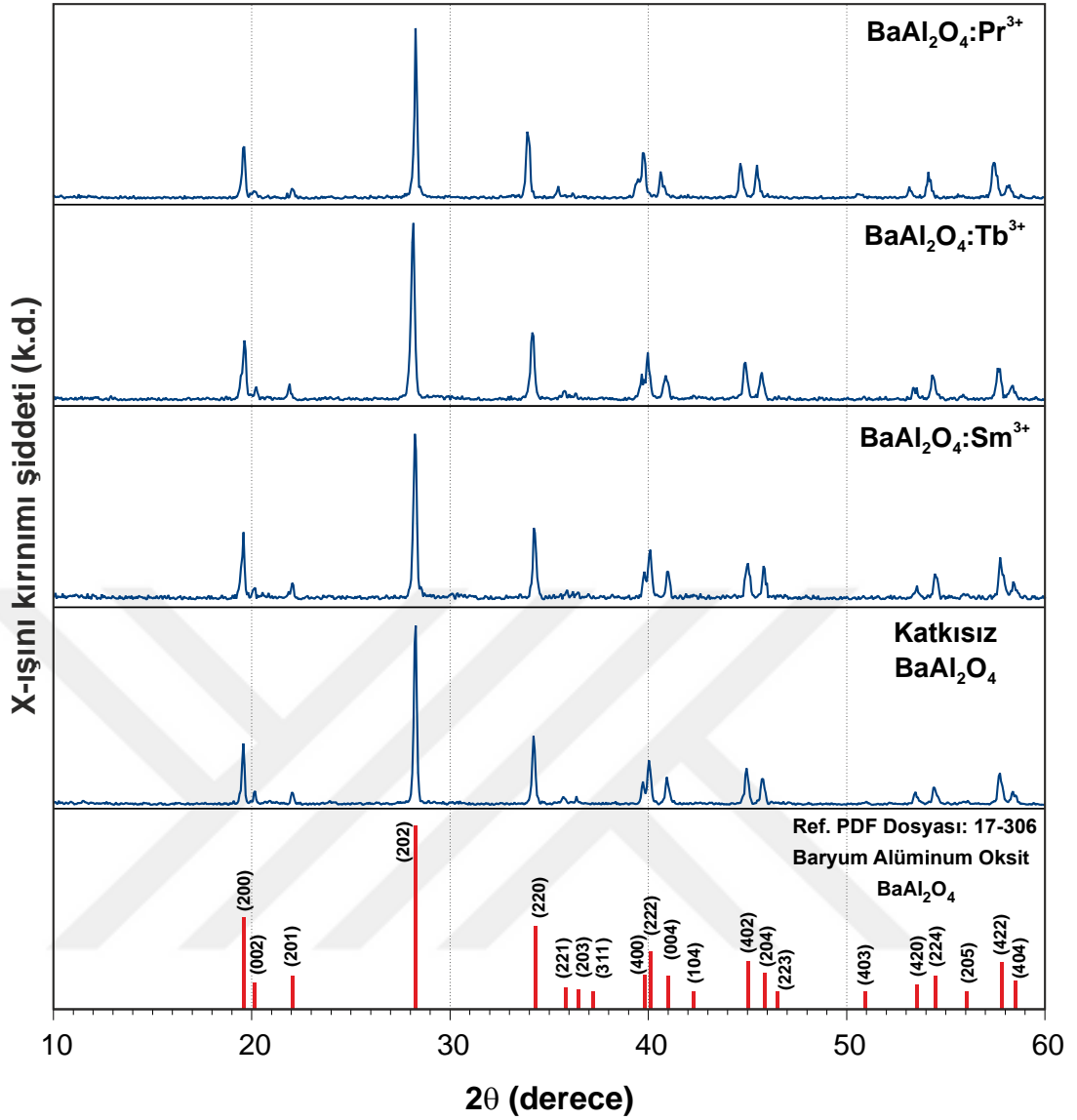
## BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 5.1 Baryum Alüminat Fosforların Kristal Yapı Özellikleri

Baryum Alüminat Fosforların XRD sonuçları incelendiğinde, elde edilen yapıya ait yansıma çizgilerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 5.1 de katihal reaksiyonu metodu ile sentezlenen örneklerin x-ışını kırınımı sonuçları grafik olarak verilmiştir. Şekil 5.2 de ise tutuşma reaksiyonu ile sentezlenen örneklere ait XRD sonuçları görülmektedir.



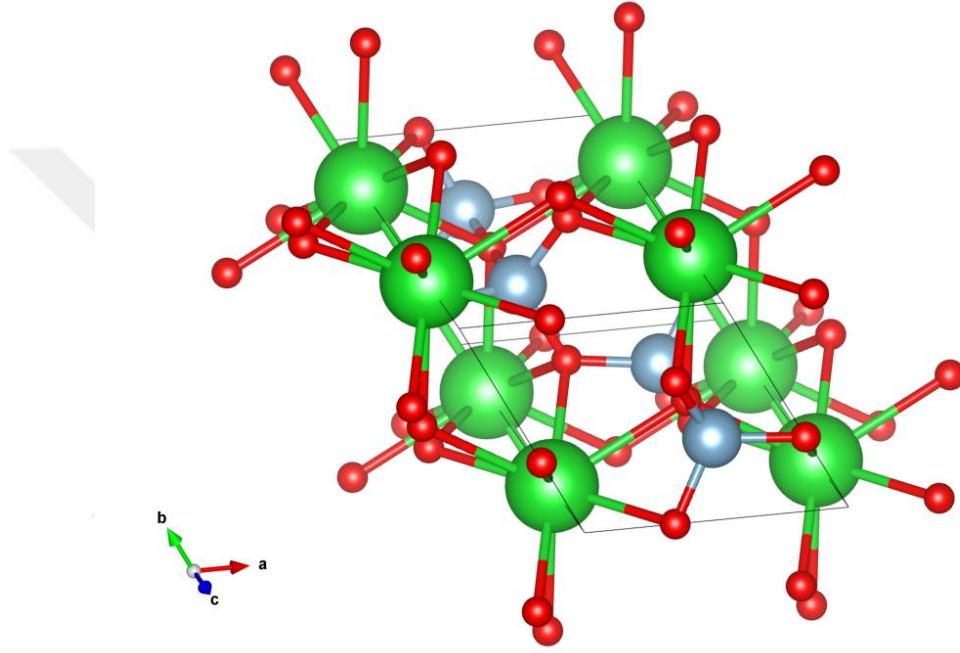
Şekil 5.1 Katihal reaksiyonu metodu ile sentezlenen  $BaAl_2O_4$  fosforların XRD grafiği.



**Şekil 5.2** Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenen BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforların XRD grafiği.

Şekil 5.1 ve 5.2 de görüldüğü gibi hazırlanan fosforların yapısını incelemek ve katkısız BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> katkılandırılmış BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforlarının kristal yapısına olan etkisini görmek için, katıhal reaksiyonu ve yanma yöntemleriyle hazırlanan fosforlarının XRD desenleri görülmektedir. Örneklerin tümünün kırınım desenlerinin, literatürdeki katkısız BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün yapısına ait PDF kartı No. 17-306 ile uyum içinde olduğu açıkça görülmektedir. XRD desenleri, sentezlenen BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazının P6<sub>3</sub>22 (182) uzay grubu ile altıgen yapı oluşumunu onaylar. Ayrıca difraksiyon deseninin, spinel yapı ile örtüştüğü ve JCPDS veri dosyasına (17-0306) göre bir dizi keskin yansıma çizgisi (yani, 2θ = 19.54°, 28.22°, 34.24°) uyum gösterdiği görülmektedir. En

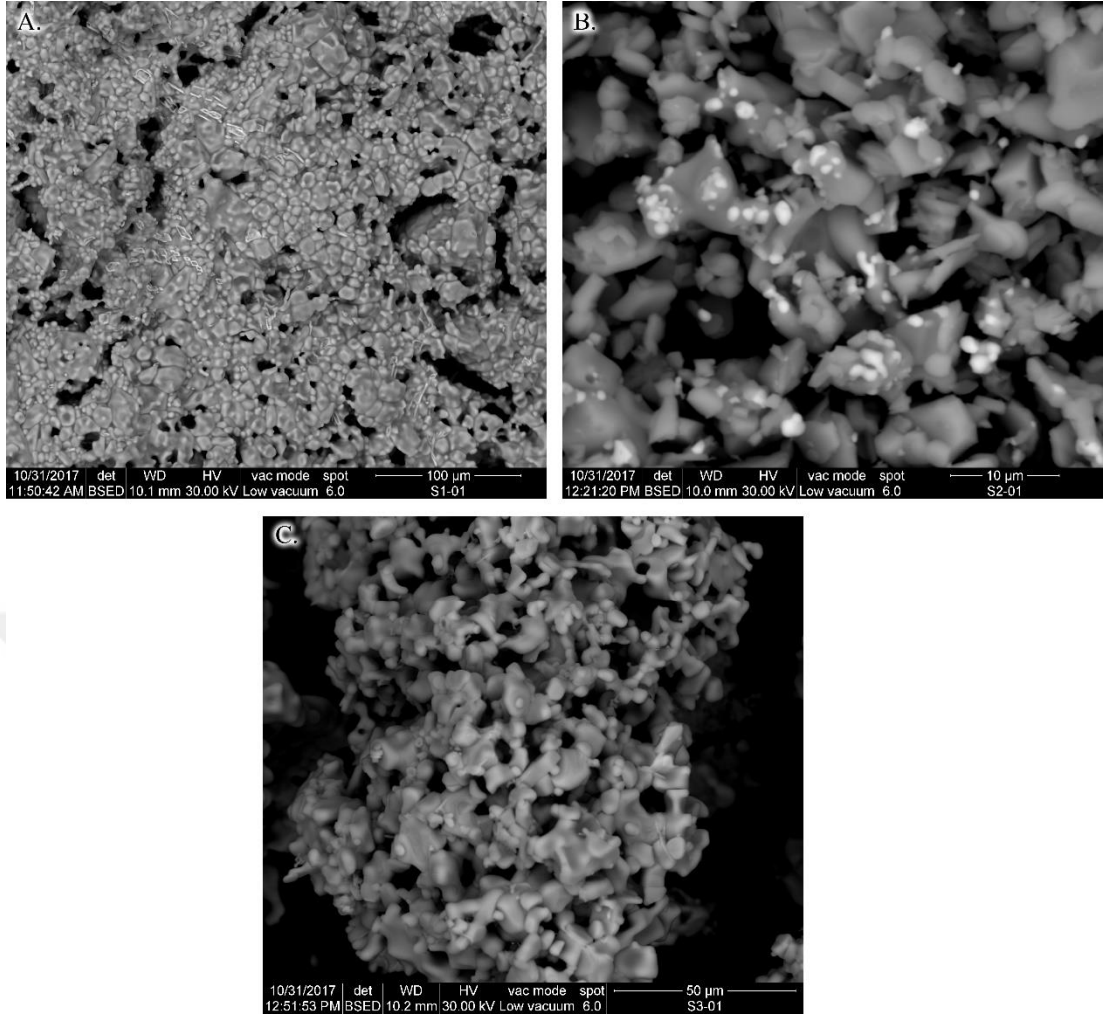
şiddetli yansıma piki  $28.3^\circ$  'de görülmektedir. Az miktarda  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  iyonlarının katkısı, fosfor matrisinin kristal yapısını etkilemediği görülmektedir. Ana yansıma çizgileri  $BaAl_2O_4$ 'ün yapısına karşılık gelse de, sentezlenen tozlarda çok küçük miktarda faz safsızlıkları olduğu görülmektedir.  $BaAl_2O_4$  için örgü parametrelerinin  $a = b = 10.4561 \text{ \AA}$  ve  $c = 8.8032 \text{ \AA}$  olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre sentezlenen  $BaAl_2O_4$  fosforlarının birim hücre yapısı Şekil 5.3'te VESTA yazılımı ile çizilmiştir [43].



Şekil 5.3.  $BaAl_2O_4$  için birim hücre yapısı.

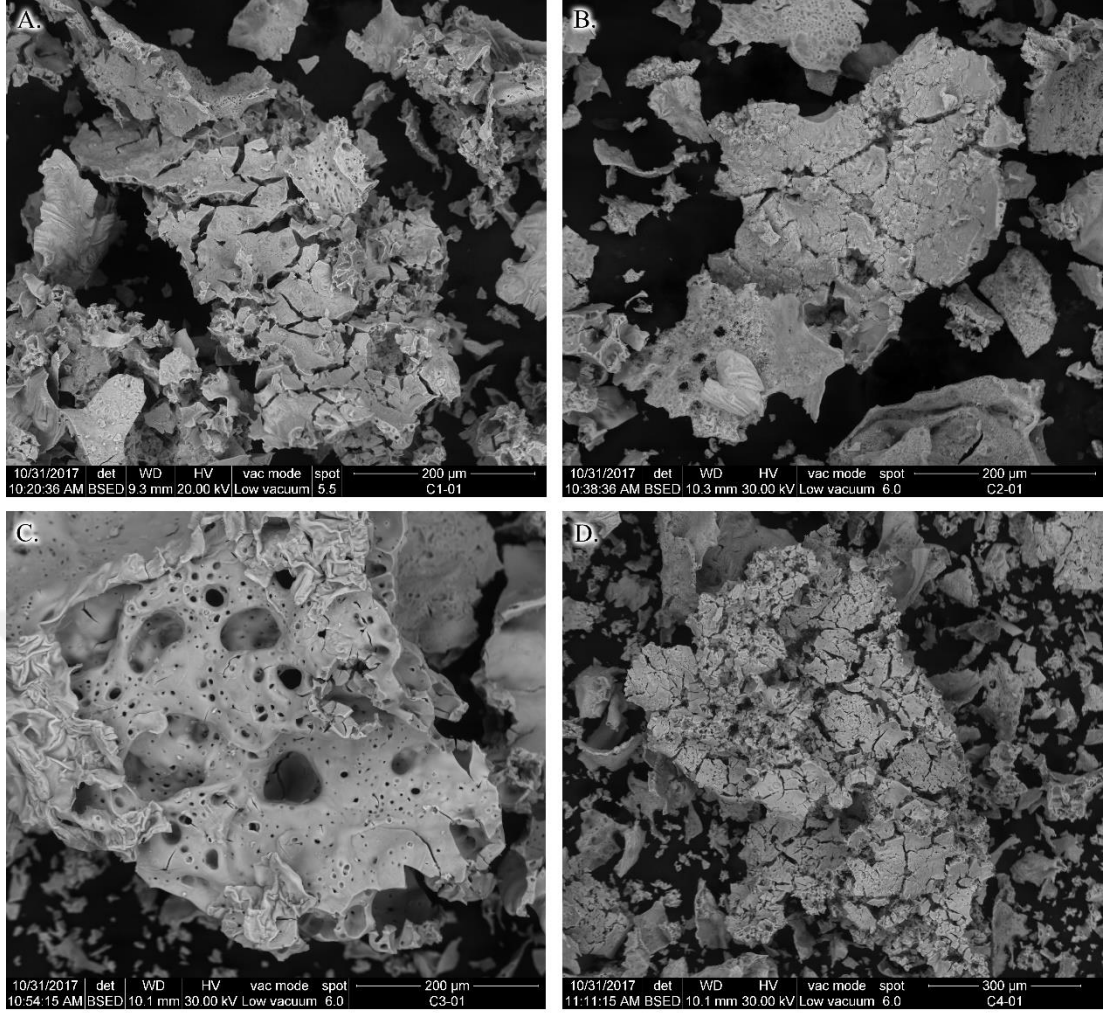
## 5.2. $BaAl_2O_4$ Fosforların Morfolojik Özellikleri

Şekil 5.4 de katıhal sentez yöntemiyle  $1350^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca tavlanan Sm, Pr ve Tb katkılı fosfor tozlarının SEM görüntülerini görülmektedir. Bileşiklerin homojen görünüşleri başarıyla elde edilen katkılama işlemi doğrular. Partiküllerin şekillerinin, bütün fosfor örnekleri için düzensiz olduğu, partiküllerin topaklanması nedeniyle kristal boyutunun tahmin edilmesini zorlaştırdığı görülebilir. Tutuşma sentezi ile sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 5.5 de verilmektedir. Bu örnekler, katıhal reaksiyonu yöntemi ile sentezlenen örneklerle karşılaştırıldığında farklı bir morfoloji göstermektedir. Tutuşma reaksiyonu sonrası  $1100^\circ\text{C}$  de tavlanan örneklerde sentez sırasında oluşan nano partiküller, tavlama işleminde kaynaşarak SEM görüntüsünde görülen rasgele yönelimli düzensiz topaklanmaları oluşturmuştur.



**Şekil 5.4.** Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen  $BaAl_2O_4$  fosforların SEM görüntüleri. **A.**  $BaAl_2O_4:Sm$ , **B.**  $BaAl_2O_4:Tb$ , **C.**  $BaAl_2O_4:Pr$





**Şekil 5.5.** Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenen  $BaAl_2O_4$  fosforların SEM görüntüleri. **A.** Katkısız  $BaAl_2O_4$ , **B.**  $BaAl_2O_4:Sm$ , **C.**  $BaAl_2O_4:Tb$ , **D.**  $BaAl_2O_4:Pr$

### 5.3. $BaAl_2O_4$ Fosforların Termolüminesans Karakterizasyonları

Tez çalışmasında baryum alüminat örneklerin TL özellikleri üç ana başlık altında incelenmiştir. İlk olarak,  $BaAl_2O_4$  fosforlarının doz cevaplarını araştırmak için örnekler oda sıcaklığında  $90Sr/90Y$  kaynağıyla 0,12-69 Gy arasında beta radyasyonu ile ışınıldı ve ışınlamanın ardından sabit ısıtma oranında (HR-Heating rate) TL doz cevabı kaydedildi. Elde edilen bulgular 5.3.1 konusunda verilmiştir.

Termal söndürme (thermal quenching) işlemi, TL ısıtma oranının artırılmasıyla yayınlıyıcı olmayan geçişler ile elektron – boşluk yeniden birleşmesi gerçekleşmektedir. Bu nedenle, termal söndürme problemini önlemek için bu çalışmada hazırlanan fosfor numunenin sabit beta radyasyonu altında çeşitli ısıtma oranlarında TL ölçümleri gerçekleştirilerek, sonuçlar optimize edildi. Konu 5.3.2’de görüldüğü gibi numunenin TL parıltı eğrisinin modelini görmek için çeşitli HR

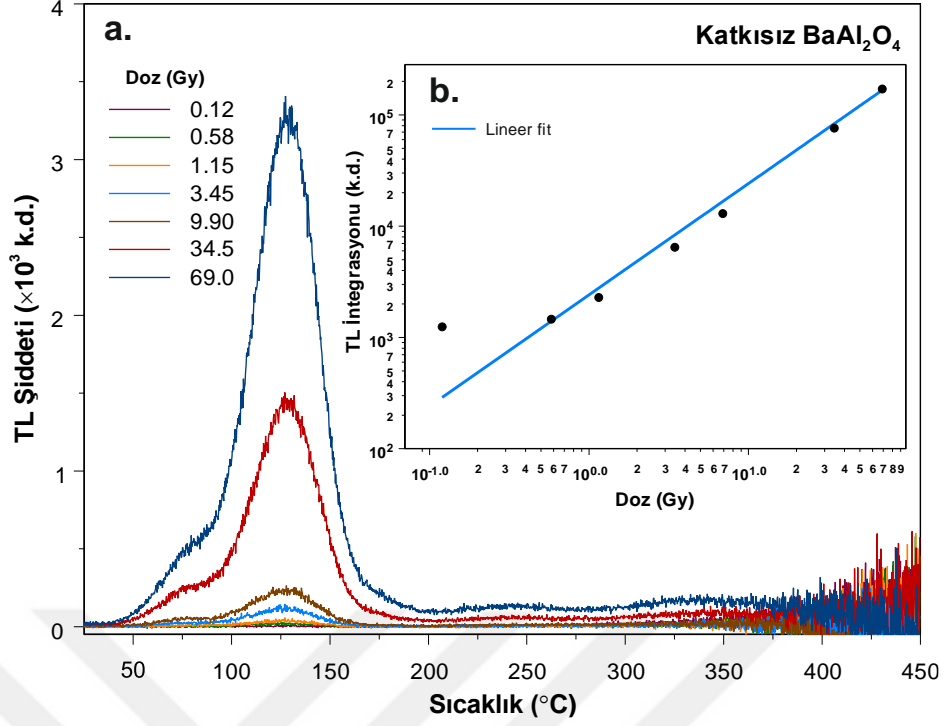
deneyleri gerekleŒmiŒtir.  $0,5-15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  HR aralığı ve 69 Gy'lik lineer beta ıŒması altında TL parıldaama eğrisi kaydedilmiŒtir. TL parlaklık piklerinin sıcaklık gecikmesi etkisinden dolayı artan HR değeri ile daha yüksek sıcaklık pikine doğru kaydđđı grlmŒtir. Termal söndürme olayının, yüksek HR değerlerinde TL parıltı pikinin yoğunluğunun azaltılmasından sorumlu olduğunu söyleyebiliriz. Öte yandan, TL pikinin yoğunluğu azalırken, TL pikinin yarı maksimum tam geniŒlik değerinin arttığını gzlenmiŒtir ve bu durum bize ıŒıma pikinin altındaki toplam alanın aynı kaldđđını göstermektedir.

Son olarak, analitik bir TL karakterizasyonu gerekleŒtirmek ve örnekler için elde edilen parıldaama eğrilerinin kinetik parametrelerini belirlemek amacıyla eğri uydurumu ve pik Œekli metotlarından yararlanılmıŒtır. Detaylı bilgiler 5.3.3 kısımda grafik ve tablo olarak sunulmuŒtur.

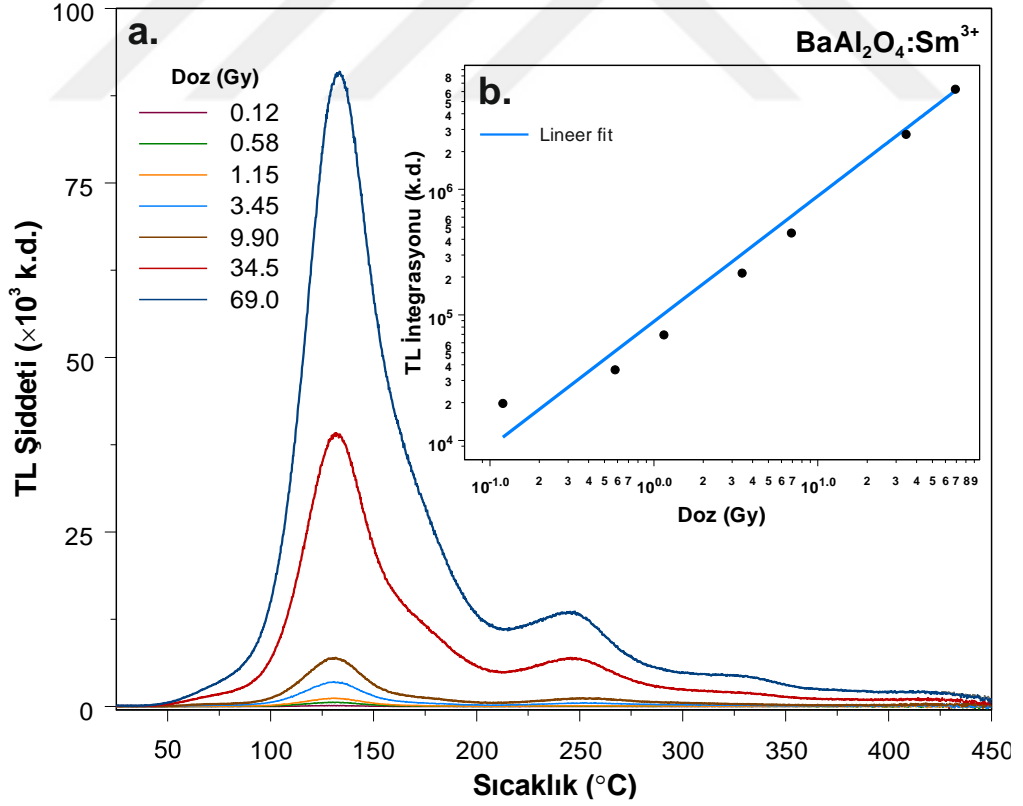
### **5.3.1 Baryum Alüminat Fosforların Doz Cevabı**

eŒitli doz miktarlarında beta ıŒınları kullanarak ıŒınlanan  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforunun TL zellikleri incelenmiŒtir. Sabit ısıtma oranı  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  olarak belirlenmiŒ ve 0,12 ile 69 Gy beta dozu arasında TL parıldaama eğrisi kaydedilmiŒtir. Œekil 5.6'da tutuŒma reaksiyonu ile sentezlenmiŒ katkısız  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforunun parıldaama eğrisi görülmektedir.  $128^\circ\text{C}$ 'de ana bir pik gzlenmiŒtir. 2018 yılında Pandey ve arkadaŒları  $128^\circ\text{C}$  ve  $318^\circ\text{C}$ 'de (100 Gy beta ıŒını,  $1^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) iki ana pik gzlemlemiŒ fakat sonuncusu oldukça zayıf olduğunu belirtmiŒlerdir. Benzer Œekilde katkısız  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforunda  $318 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de geniŒ bir pik gözlendi.  $128^\circ\text{C}$  ana pikin kenarında yaklaŒık  $80^\circ\text{C}$ 'de ikinci bir pik tespit edilmiŒtir.

DŒk sıcaklıkta ( $128^\circ\text{C}$  civarı) TL parıldaama eğrisi pikleri sığ tuzaklardan kaynaklanmaktadır. Beta ıŒınlama dozu arttırılırken ana pikin yoğunluğu giderek artar ama pikin orta pozisyonları aynı kalır (Œekil 5.6). Deneyler, sürekli tuzak seviyelerinin daha yüksek beta dozlarıyla ıŒınlandđđında doldurabileceğini gstermiŒtir. Tersine, eğer fosfor içindeki tuzaklar tamamen doluyrsa, daha yüksek beta bozları TL Œiddetini deđiŒtirmez ve buna doz doygunluğu denir. Bu duruma kadar doz miktarındaki artıŒla doygunluk olmaz. Œekil 5.6.b'de dŒk doz değerleri için doz cevabı lineerlikten uzaklaŒmıŒ, yüksek doz değerleri için lineer bir doz cevabı tespit edilmiŒtir.

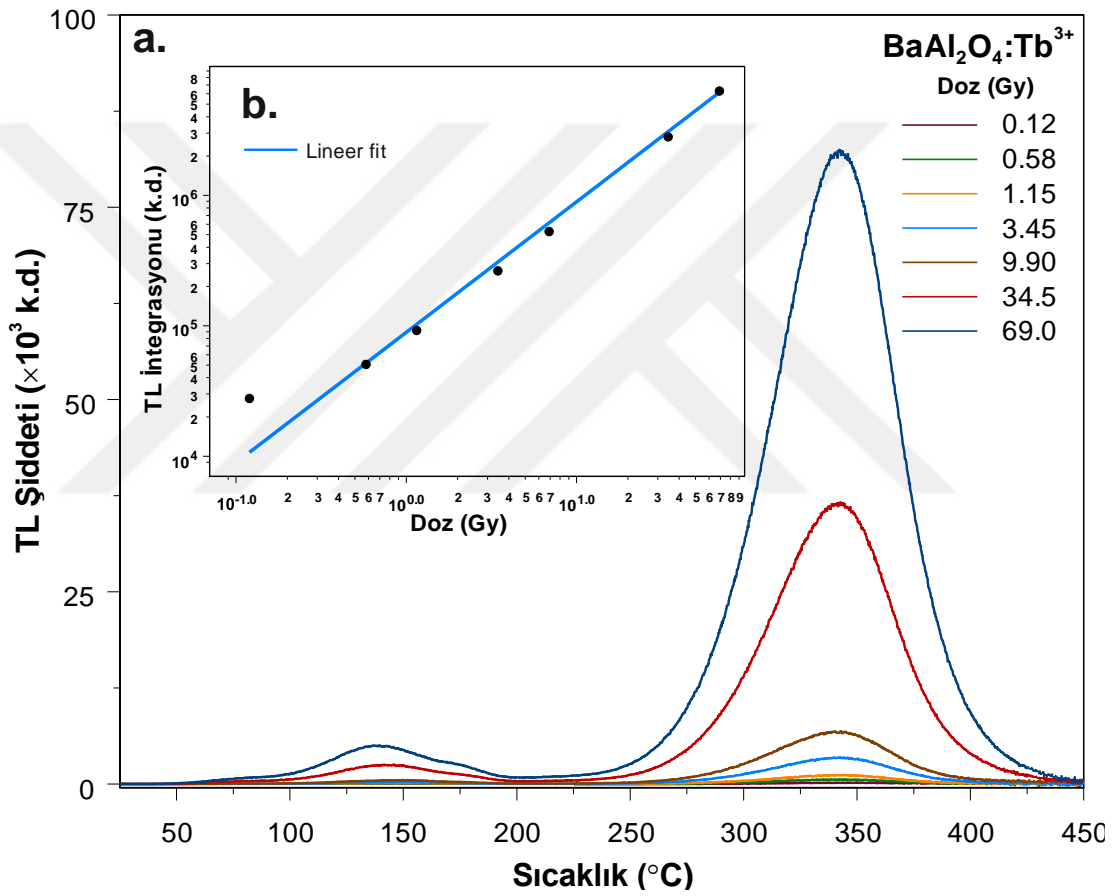


Şekil 5.6. a. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş katkısız  $BaAl_2O_4$  fosforunun farklı dozlarda parıldama eğrisi. b. verilen beta dozuna karşılık TL parıldama eğrisinin altında kalan alanın logaritmik grafiği.



Şekil 5.7. Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş samaryum katkıli  $BaAl_2O_4$  fosforunun a. farklı dozlarda parıldama eğrisi. b. Doz cevabı grafiği.

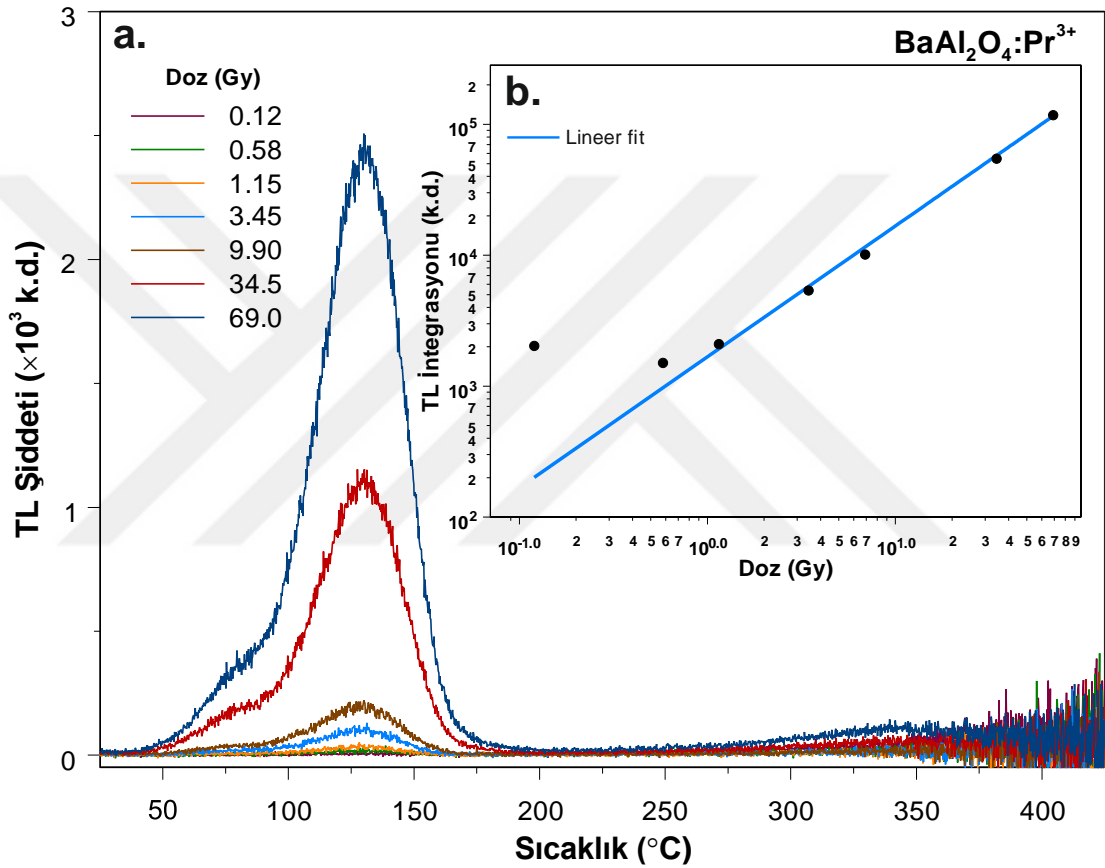
Baryum alüminat fosfora yapılan %2 samaryum katkısının doz yanıtını değiştirmek için önemli rol oynamıştır. TL parıltı eğrisinin pikinin şiddetinin, beta dozunun artmasıyla lineer olarak arttığı görülmektedir (Şekil 5.7a). Bir TL materyal için doz yanıtının doğrusallığı çok önemli bir özelliktir. Şekil 5.7b’de gösterilen doğrusal doz tepkisi, fosforun sergilediği yanıtın doz miktarı ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Bu durum materyal içinde yaklaşık eşit sayıda tuzaklanmış elektron ve boşluk olduğunun bir göstergesidir ve malzemenin dozimetrik amaçla kullanılabilmesi için gerekli özelliklerden biridir.



**Şekil 5.8.** Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  fosforunun **a.** farklı dozlarda parıltama eğrisi. **b.** Doz cevabı grafiği.

Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı baryum alüminat fosforun farklı beta dozları için elde edilen TL parıltama eğrisi grafiği Şekil 5.8.a’da verilmiştir. Grafik incelendiğinde samaryum katkısında olduğu gibi terbiyum katkısının, katkısız baryum alüminata göre parıltama eğrisinin şiddetini 25 kat gibi

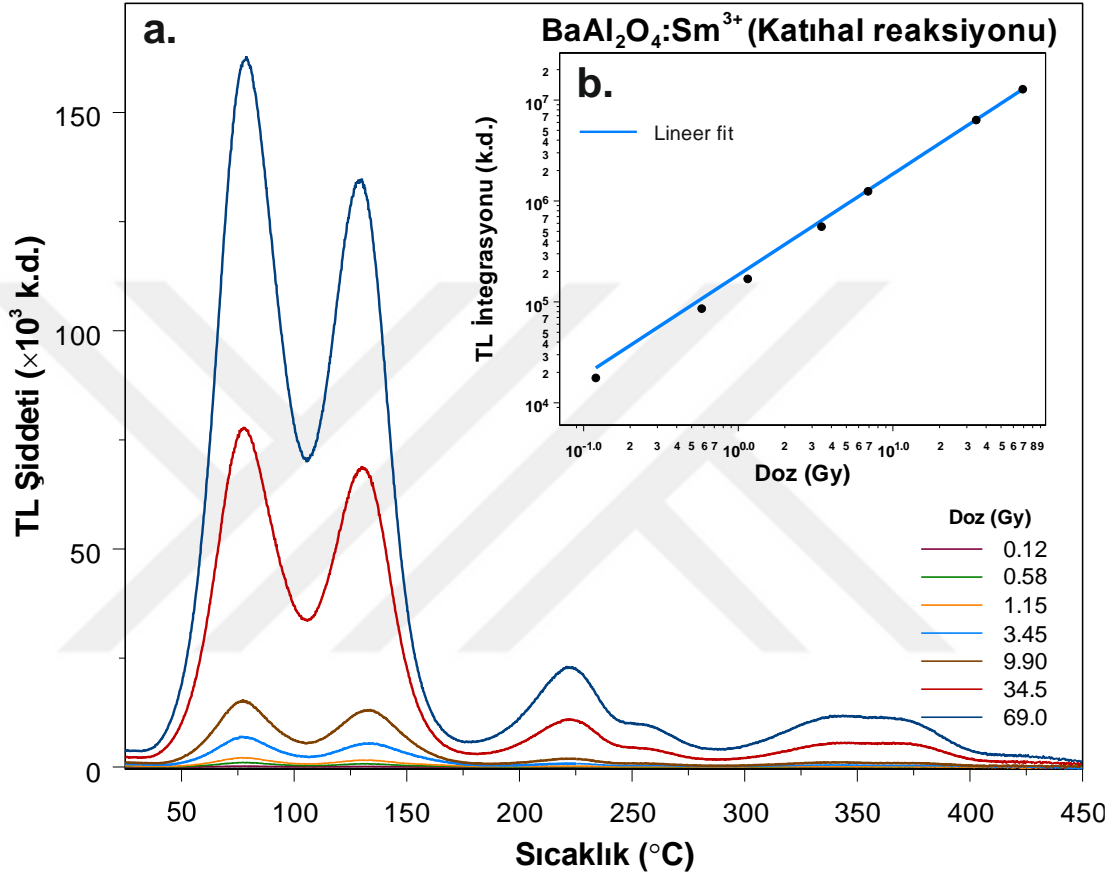
yüksek bir oranda arttırdığı görülmektedir. Samaryumdan farklı olarak terbiyum katkısı yaklaşık 130 C deki düşük sıcaklık piki zayıf kalırken 350 C civarında görülen parıldama piki şiddeti önemli ölçüde artmıştır. Bu durum baryum alüminata %2 mol Tb katkılanmasının derin tuzakların oluşmasına öncülük ettiğini göstermektedir. Şekil 5.8.b’de görülen doz cevap eğrisinin yüksek dozlarda lineer olarak değiştiğini göstermektedir. Tb katkılı fosforun düşük dozlarda lineer üstü bir cevap verdiği gözlenmiştir.



**Şekil 5.9.** Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş praseodim katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun **a.** farklı dozlarda parıldama eğrisi. **b.** Doz cevabı grafiği.

Sm ve Tb katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforun aksine praseodim (Pr) katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforun eşit oranda katkı yapılmasına rağmen TL şiddetinde artışa ya da katkısız örneğe göre pik konumlarında değişime neden olmamıştır. Burada TL şiddetinde artış olmasının ya da tespit edilmemesinin nedeni, Pr katkısından kaynaklı TL parıldaması TL okuma sisteminin okuma aralığı dışında sinyal vermesinden kaynaklı olabilir. Pr<sup>3+</sup> iyonunun özellikle spektrumun morötesi (UV) ve kızılötesi bölgesine denk gelen elektronik geçişleri mevcuttur. Bu geçişlere ait dalgaboyu TL okuma sisteminde

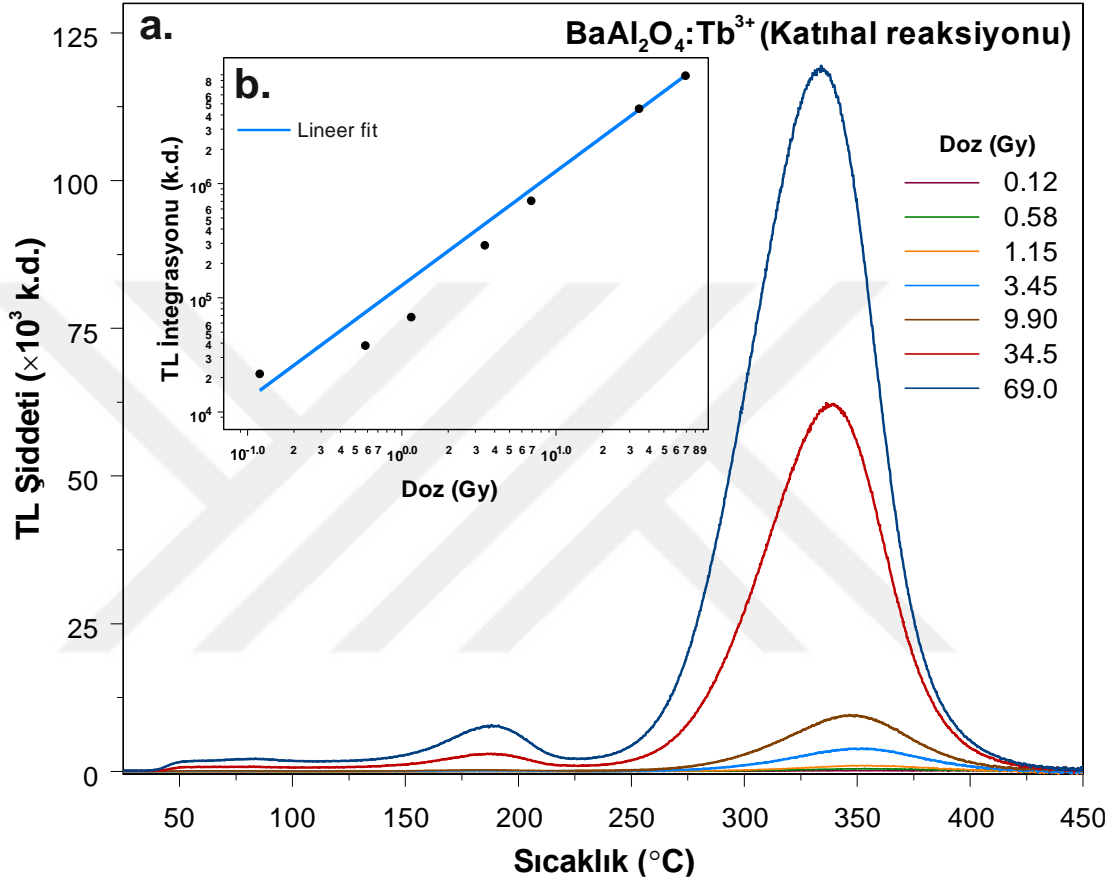
filtrelenmiş olabilir. Bir başka olasılık ise oluşturduğu tuzak yapısı ile yayınlıyıcı olmayan geçiş olasılığını arttırmış yani fosfor içinde lüminesans sönüm merkezi olarak görev almış olabilir. Şekil 5.9.b'de Pr katkılı  $BaAl_2O_4$  fosforunun doz cevabı, katkısız  $BaAl_2O_4$  fosforunun doz cevabına benzer olarak düşük dozlar için lineer üstü yanıt vermiştir. Yüksek dozlarda cevabın lineer olarak kabul edilebileceği görülmektedir.



**Şekil 5.10.** Katihal reaksiyonu ile sentezlenmiş samaryum katkılı  $BaAl_2O_4$  fosforunun **a.** farklı dozlarda parıldama eğrisi. **b.** Doz cevabı grafiği.

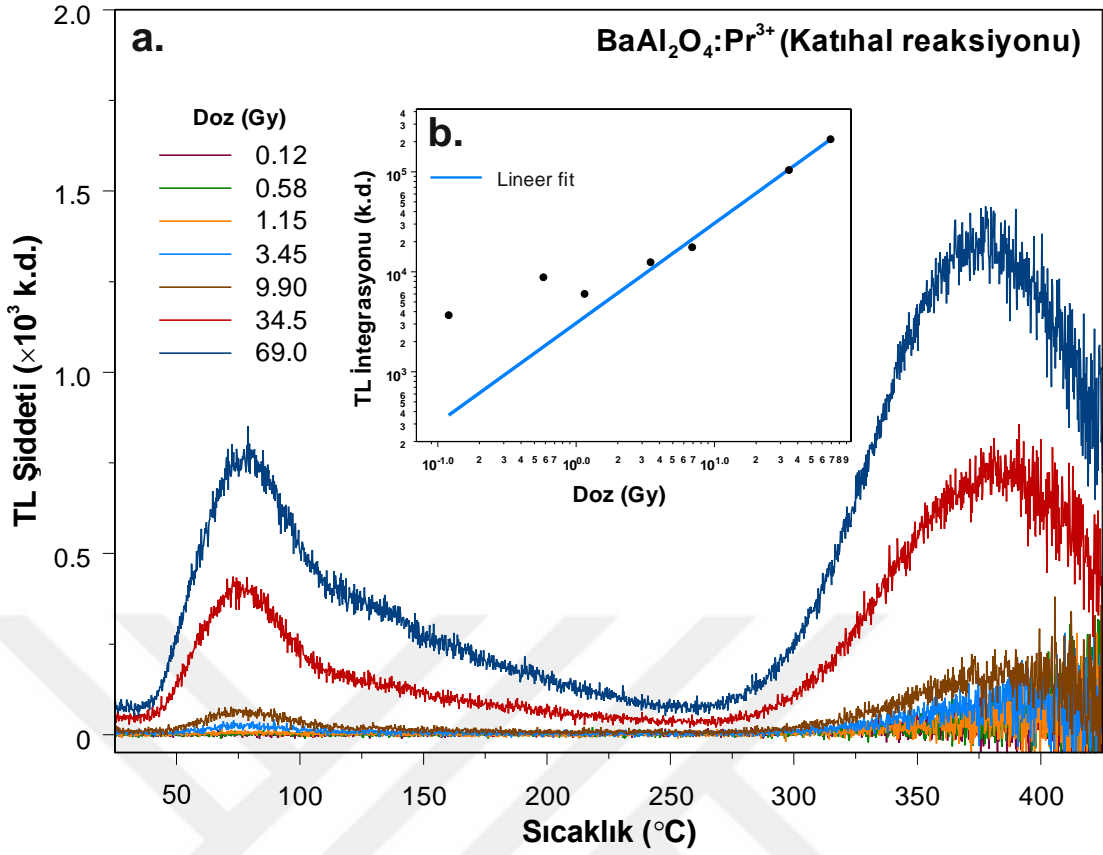
Katihal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş samaryum katkılı  $BaAl_2O_4$  fosforuna ait farklı dozlarda beta ışınına maruz bırakıldıktan sonra elde edilen TL parıldama eğrisi Şekil 5.10.a da verilmiştir. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenen örnekten farklı olarak katihal reaksiyonu ile sentezlenen örnek,  $128^{\circ}C$  deki parıldama pikinin dışında yaklaşık  $80^{\circ}C$  civarında daha şiddetli düşük sıcaklık piki vermektedir. Farklı yöntemlerle (katihal ve tutuşma yöntemi) sentezlenen  $BaAl_2O_4:Sm^{3+}$  fosforun parıldama eğrilerinin karşılaştırması yapılırsa (Şekil 5.7 ve Şekil 5.10), aynı koşullar altında gerçekleştirilen deneylerde katihal reaksiyonu metodu ile sentezlenen  $BaAl_2O_4:Sm^{3+}$  örneğini daha karışık bir parıldama eğrisi vermesi ilgi çekicidir. Bu

durum, katıhal reaksiyonu yöntemi ile sentezlenen malzemede daha çok sayıda tuzak/kusur bulunduğunun bir göstergesidir. Tutuşma reaksiyonu metodu ile örneğin TL şiddetindeki artış, reaksiyon sonucunda malzemenin daha küçük kristalit büyüklüğüne sahip olması ve bu sentez metodunun daha fazla tuzak yoğunluğuna neden olması ile açıklanabilir [cm-ss].



**Şekil 5.11.** Katıhal reaksiyonu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun **a.** farklı dozlarda parıldama eğrisi. **b.** Doz cevabı grafiği.

Katıhal sentezi metodu ile sentezlenen BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> fosforun farklı beta dozları için parıldama eğrisi Şekil 5.11.a'da görülmektedir. Şekil 5.8 de verilen tutuşma reaksiyonuna göre katıhal reaksiyonu ile sentezlenen örneğin pik konumlarında değişim görülmemektedir. Ancak katıhal reaksiyonu ile sentezlenen örneğin pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 5.10.b'de verilen doz cevabı grafiği, düşük dozda beta ışını için lineer üstü değişim göstermektedir.



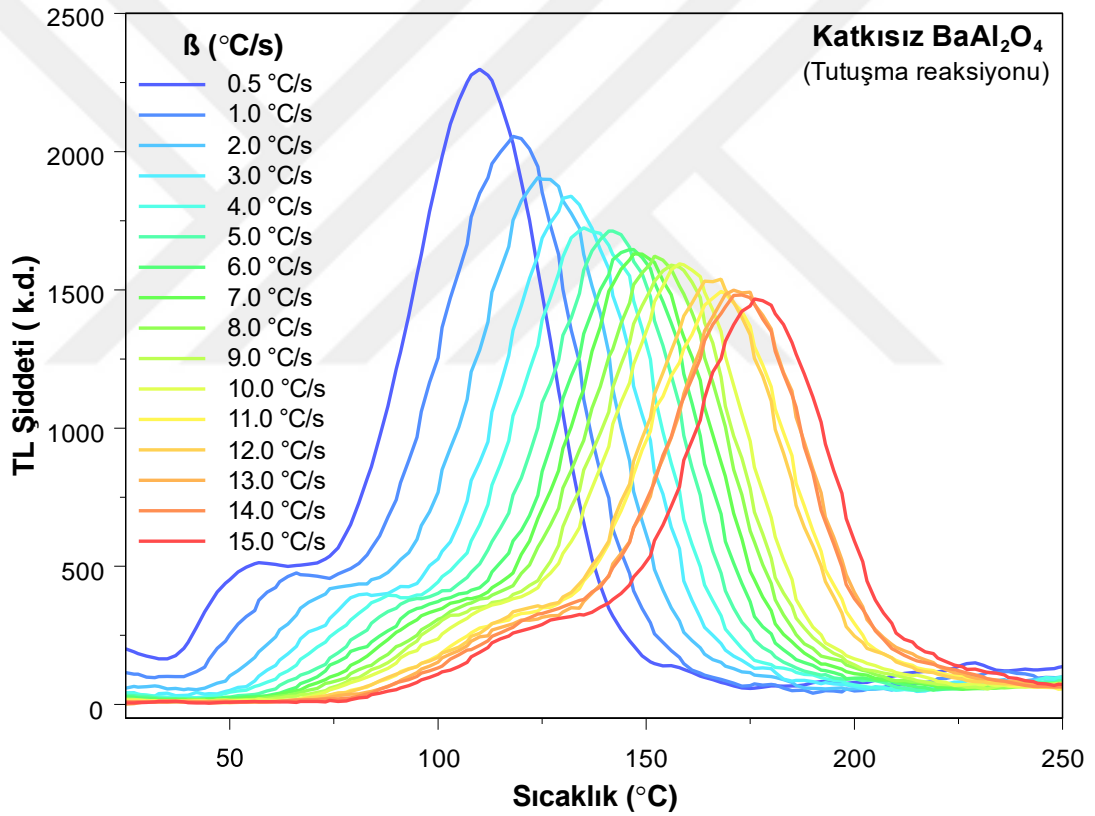
**Şekil 5.12.** Katıhal reaksiyonu ile sentezlenmiş praseodim katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun **a.** farklı dozlarda beta ışını için parıldama eğrisi. **b.** Doz cevabı grafiği.

Pr iyonu ile katkılandırılmış BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun farklı dozlarda beta ışınına maruz bırakıldıktan sonra elde edilen TL parıldama eğrisi Şekil 5.12.a'da görülmektedir. Tutuşma reaksiyonu metodunda olduğu gibi katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen Pr katkılı fosforun TL şiddeti diğer katılara göre oldukça düşüktür. Katıhal reaksiyonu ile sentezlenen örneğin tutuşma reaksiyonu ile sentezlenen aynı oranda Pr iyonu katkısı içeren örneğe göre farklı tuzak mekanizmalarının olduğu parıldama eğrisinin piklerinden görülmektedir. Sm iyonu katkılandırılmış örnekte olduğu gibi bu örnekte de düşük sıcaklık piklerinin şiddetindeki artma, sığ tuzak yoğunluklarının katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen örnekte daha fazla olduğu görülmektedir. Bu örnekte, 80 °C ve 375 °C deki pik şiddetleri artarken, 130 °C de bulunan pikin şiddeti azalmıştır. Şekil 5.12.b'de görülen doz cevabı sadece yüksek dozlarda lineer olarak kabul edilebilir. Fosforun düşük dozlarda manalı bir doz cevabı vermediği görülmektedir.



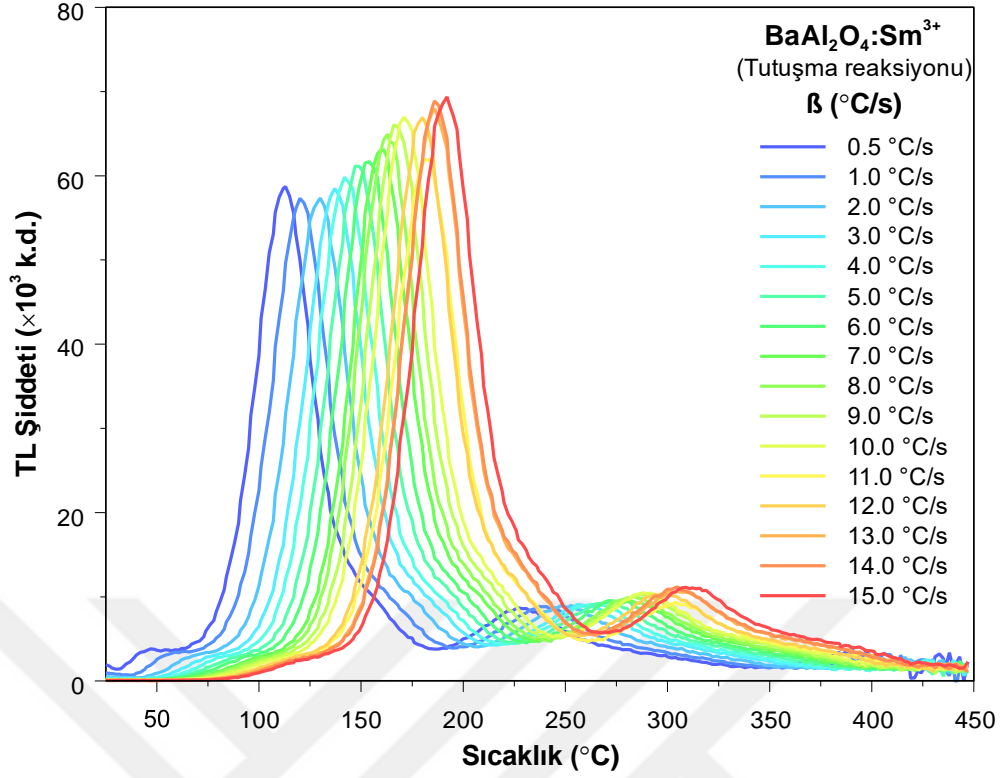
### 5.3.2 Baryum Alüminat Fosforların Değişken Isıtma Hızlarında TL Ölçümleri

Katihal reaksiyonu metodu ve tutuşma metodu kullanılarak hazırlanan saf ve NTE katkıli Baryum Alüminat fosforların beta radyasyonu ile dozlandıktan sonra değişken ısıtma hızları (VHR) kullanılarak alınan termoluminesans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçları yorumlanmıştır. Özellikle üç değerlikli Sm elementinin iyonu ile katkılandırılan örneğin VHR metoduyla elde edilen sonuçlar beklendiği gibi pik maksimumlarının artan hızı ile düşmesi biçiminde değil aksine pik maksimumları her iki sentez metodunda da artması ilgi çekicidir. Bu sıra dışı davranışı gösteren örnek için tez kapsamında bir TL modeli geliştirilmiştir. Sırasıyla, tüm örnekler için elde edilen bulgulara ait grafikler aşağıda verilmektedir.

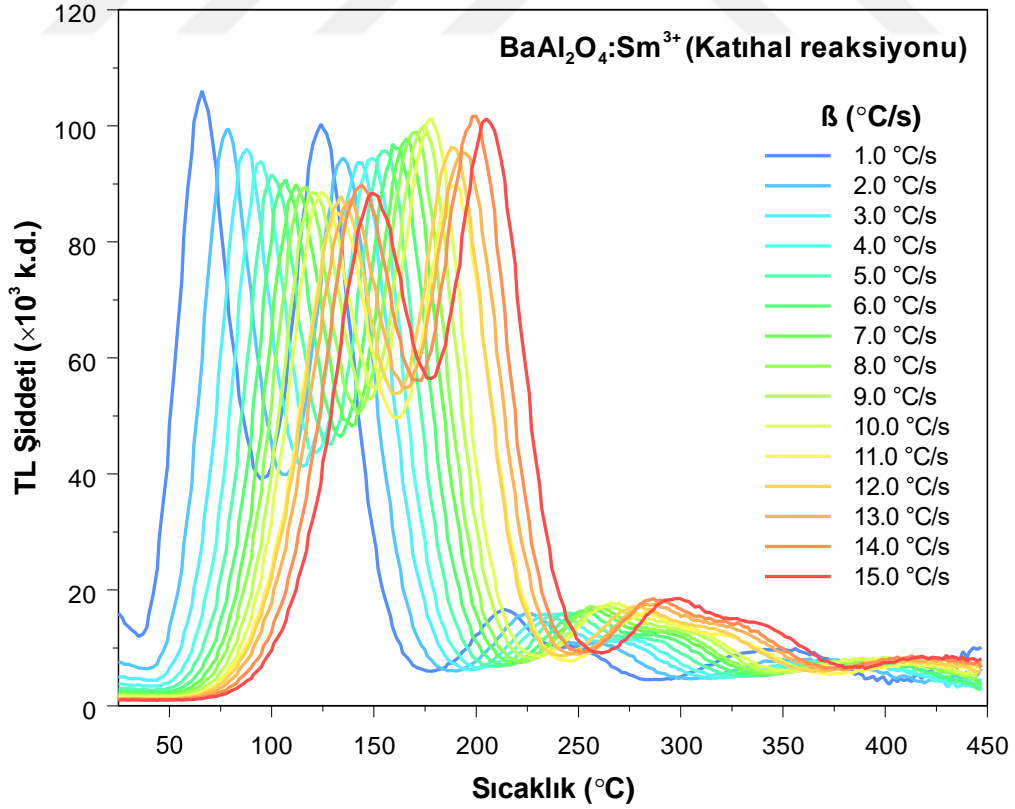


Şekil 5.13. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş katkısız BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi.

VHR metodu ile ölçülen katkısız BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun parıldama eğrileri, artan ısıtma hızı ile şiddeti azalmış ve pik maksimumu yüksek sıcaklığa doğru kaymıştır. Bölüm 2 de belirtildiği gibi bu durum termal gradiyent nedeni ile beklenen bir durumdur (Şekil 5.13).

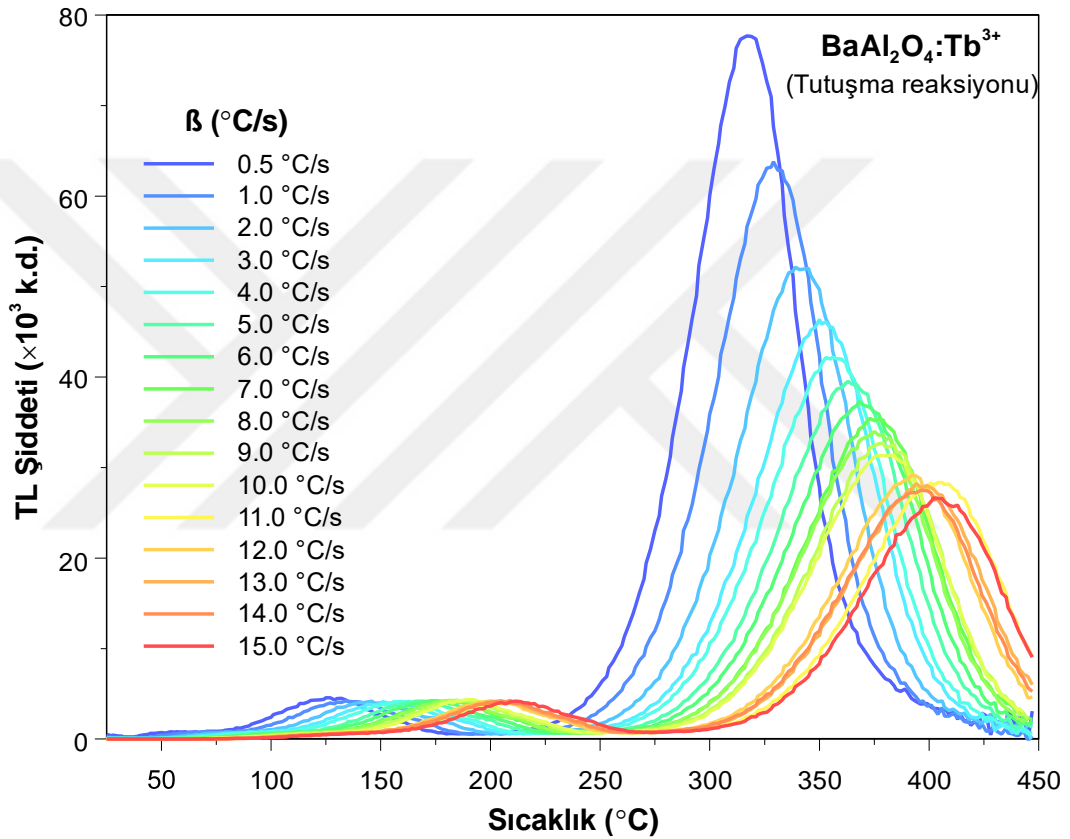


Şekil 5.14. Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş samaryum katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi.



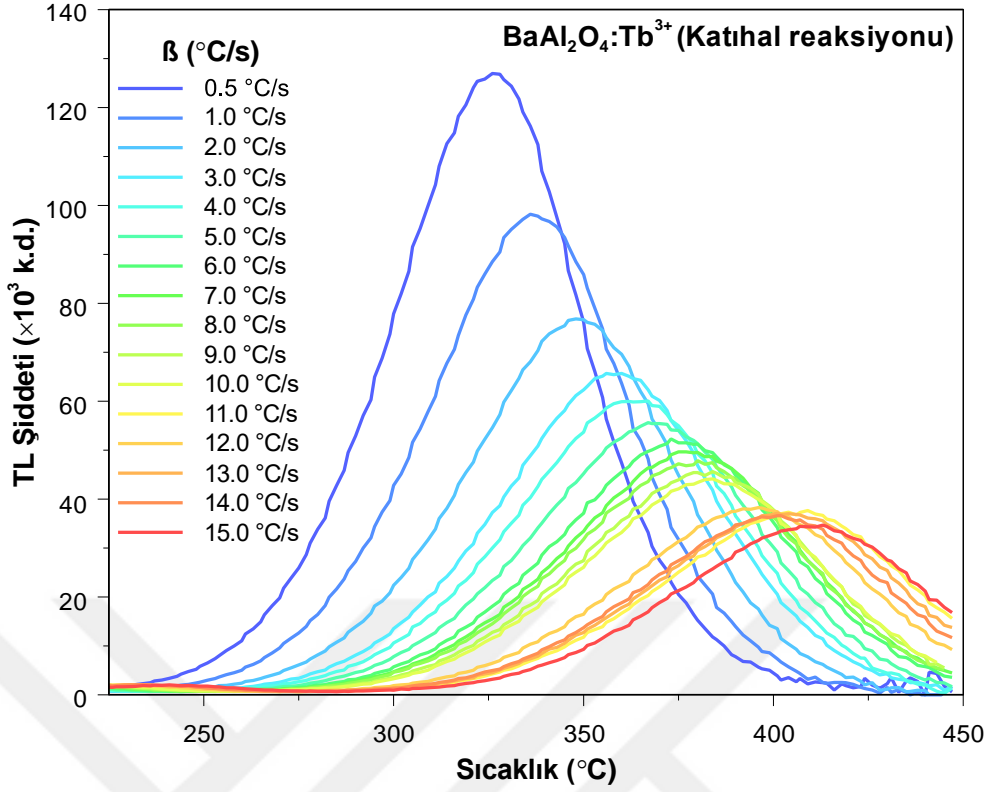
Şekil 5.15. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş samaryum katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi.

Samaryum ile katkılandırılmış örneğin VHR tekniği ile parıldama eğrisi incelendiğinde sıra dışı bir durum olan artan ısıtma hızı ile pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.14 ve Şekil 5.15). Malzemenin bu davranışı samaryum iyonunun enerji seviyelerinin oluşturduğu tuzak seviyelerin, artan ısıtma hızı ile yayınlayıcı olmayan geçiş olasılıklarının azalması olarak literatürde görülmektedir [1, 44]. Sonuç bölümünde hem tutuşma hem de katıhal reaksiyonu ile sentezlenen Sm iyonu ile katkılandırılmış örneklerin bu davranışı ile ilgili detaylı bir model verilmiştir.

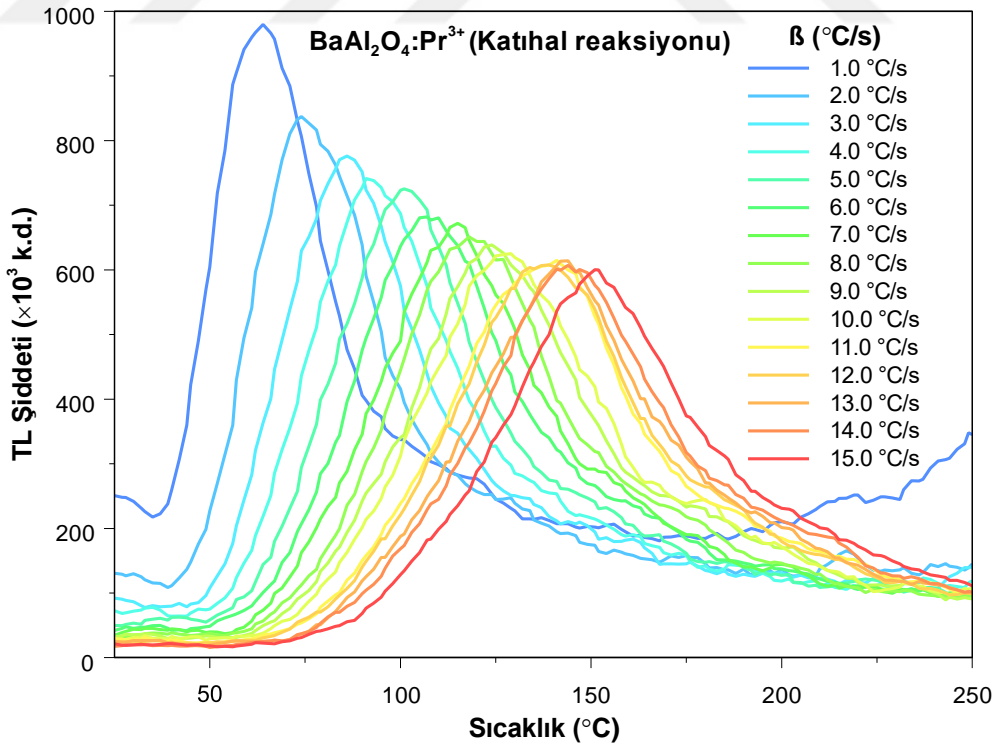


**Şekil 5.16.** Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi.

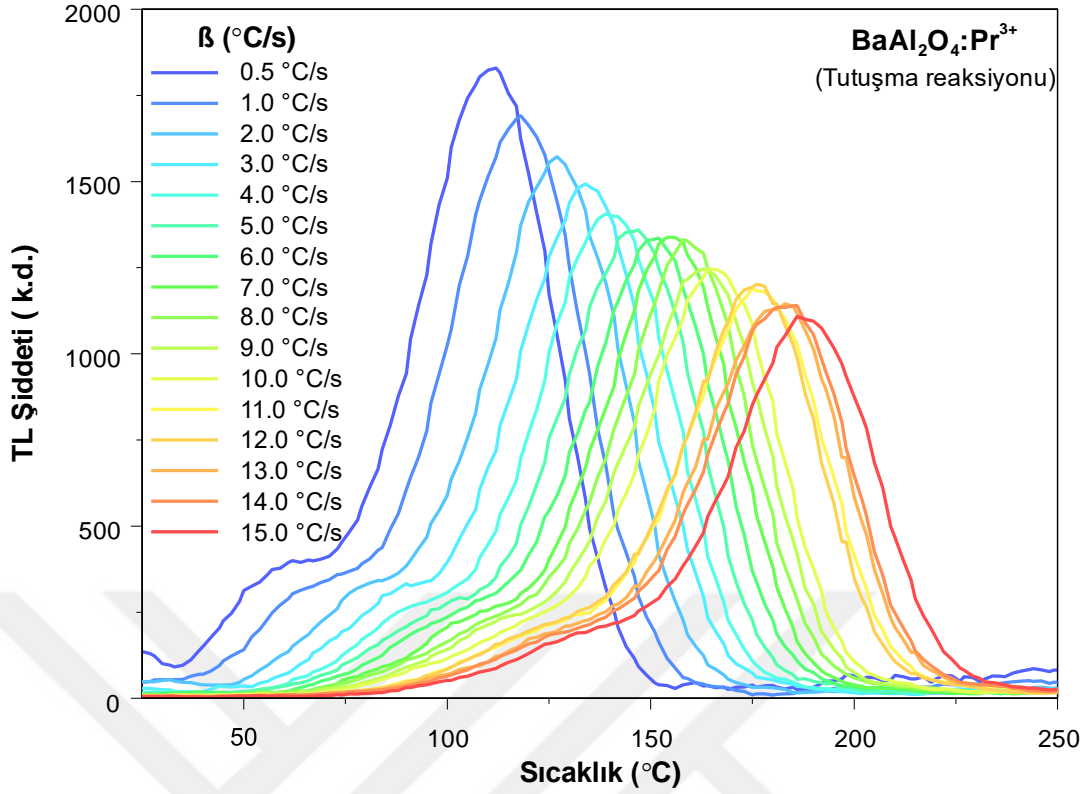
Başka bir NTE olan Tb katkılandırılmış BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunda ise VHR tekniği ile elde edilen ve Şekil 5.16’da sunulan grafikte görüldüğü gibi artan ısıtma hızıyla birlikte pik maksimumu şiddetini kaybederek, yüksek sıcaklık değerlerine kaymıştır. Tutuşma reaksiyonu ile benzer olarak katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen örnekte de aynı sonuç elde edilmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş terbiyum katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi.



Şekil 5.18. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş praseodim katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi.



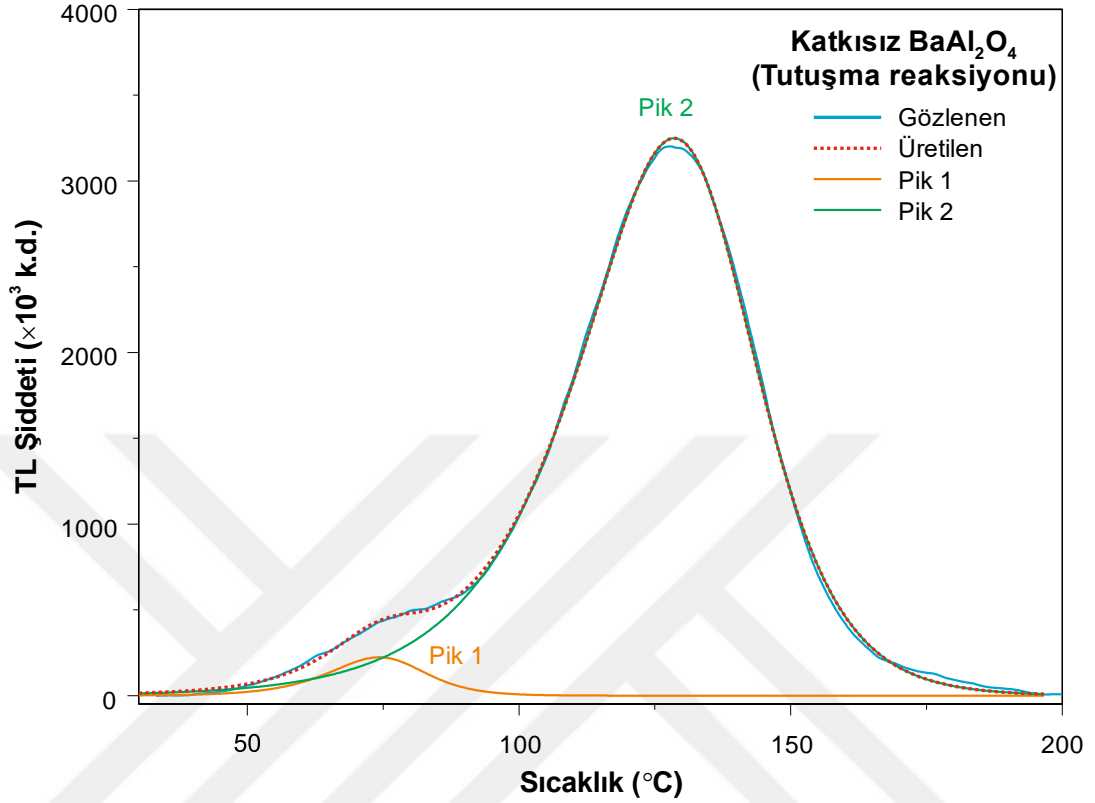
**Şekil 5.19.** Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş praseodim katkılı  $BaAl_2O_4$  fosforunun farklı ısıtma hızlarında elde edilen parıldama eğrisi.

Üç değerlikli Pr iyonu ile katkılandırılmış  $BaAl_2O_4$  fosforunun VHR metodu ile ölçüm sonuçlarının diğer katkı iyonları ile karşılaştırıldığında oldukça düşük şiddette parıldama eğrisi verdiği görülmektedir (Şekil 5.18 ve Şekil 5.19). Bu durum, Pr iyonuna ait olası yüksek şiddetli elektronik seviye geçişlerinin TL okuyucu sistemin duyarlı olduğu dalgaboyu aralığında olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 5.3.4 Pik Şekli Metodu Kullanılarak TL Parıldama Eğrisinin Analizi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen örneklerden  $2\text{ }^\circ\text{C/s}$  ısıtma hızı ve 69 Gy beta ışını ile dozlanması sonrasında elde edilen TL parıldama eğrileri, bilgisayar ortamında asimetrik lojistik dağılım fonksiyonu kullanılarak türetilmiş pikler ile TL eğrisinin simülasyonu elde edildi. Bu aşamada üretilmiş parıldama eğrilerinin  $r^2$  değerinin 0,997 den yüksek olması hedeflendi.  $r^2$  değerinin 0,997'den düşük olması üretilen TL eğrisinin, gözlen TL eğrisi ile uyuşmadığını ifade etmektedir. Elde edilen pik ayrıştırması sonucu üretilen piklerin tepe sıcaklığı ve yarı maksimum – genişlik değerleri Chen pik şekli denklemlerinde (Denklem 2.9) yerine konulup tuzak derinliği

(E) ve frekans faktörü (s) parametreleri hesaplanmıştır. Pik şekli metodu ile elde edilen sonuçlar tablo olarak verilmiştir.

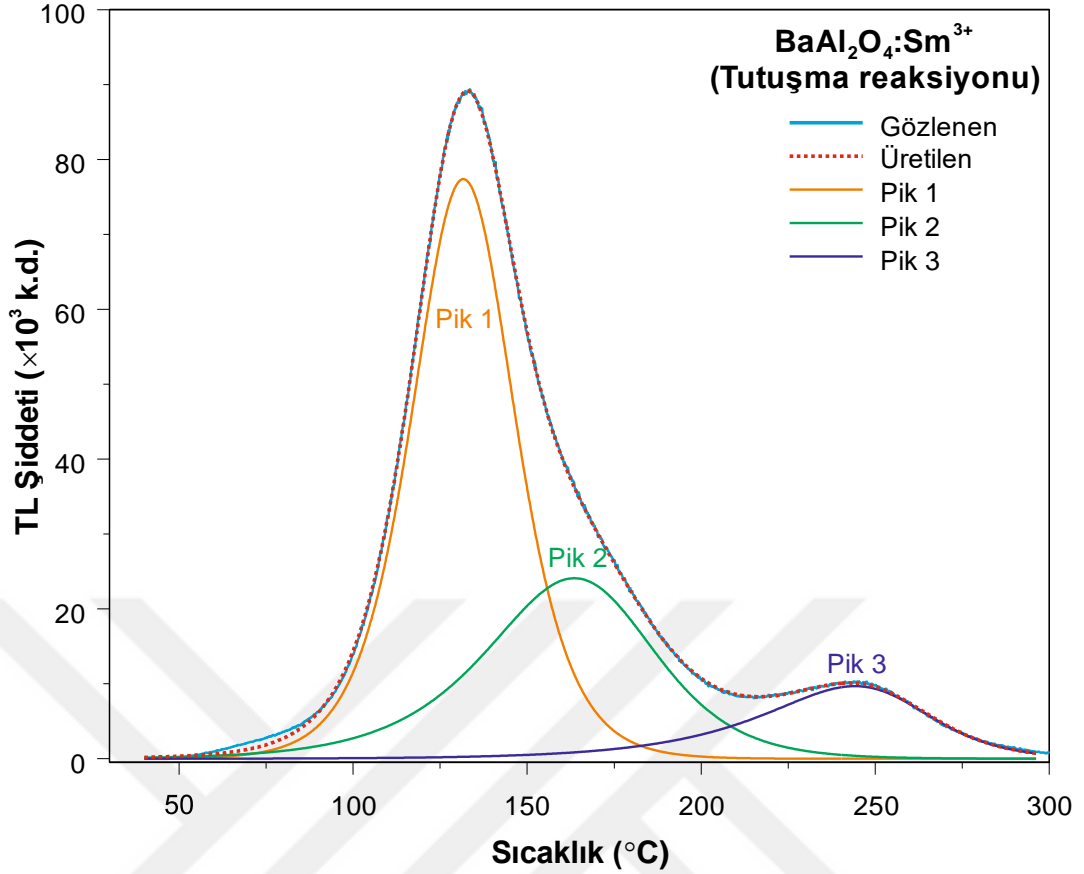


Şekil 5.20. Katkısız BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun pik şekli metodu ile analizi.

Şekil 5.20’de katkısız BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforu iki pik ile oluşturulmuştur. Chen metodu ile bu pikler analiz edildiğinde, maksimumu 128 °C de olan ve şekilde pik 2 olarak gösterilen ana parıldama pikine ait tuzak derinliği 0,97 eV olarak hesaplanmıştır. Her iki pik için elde edilen hesaplama sonuçları Tablo 5.1’de gösterilmektedir.

**Tablo 5.1.** Katkısız BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.

	$T_M$ (°C)	$\beta$ (°C/s)	$\mu_g$	$E_{ort}$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )
<b>Pik 1</b>	74.28	2	0.472	1.45	$3.13 \times 10^{20}$
<b>Pik 2</b>	128.57	2	0.456	0.97	$2.33 \times 10^{11}$

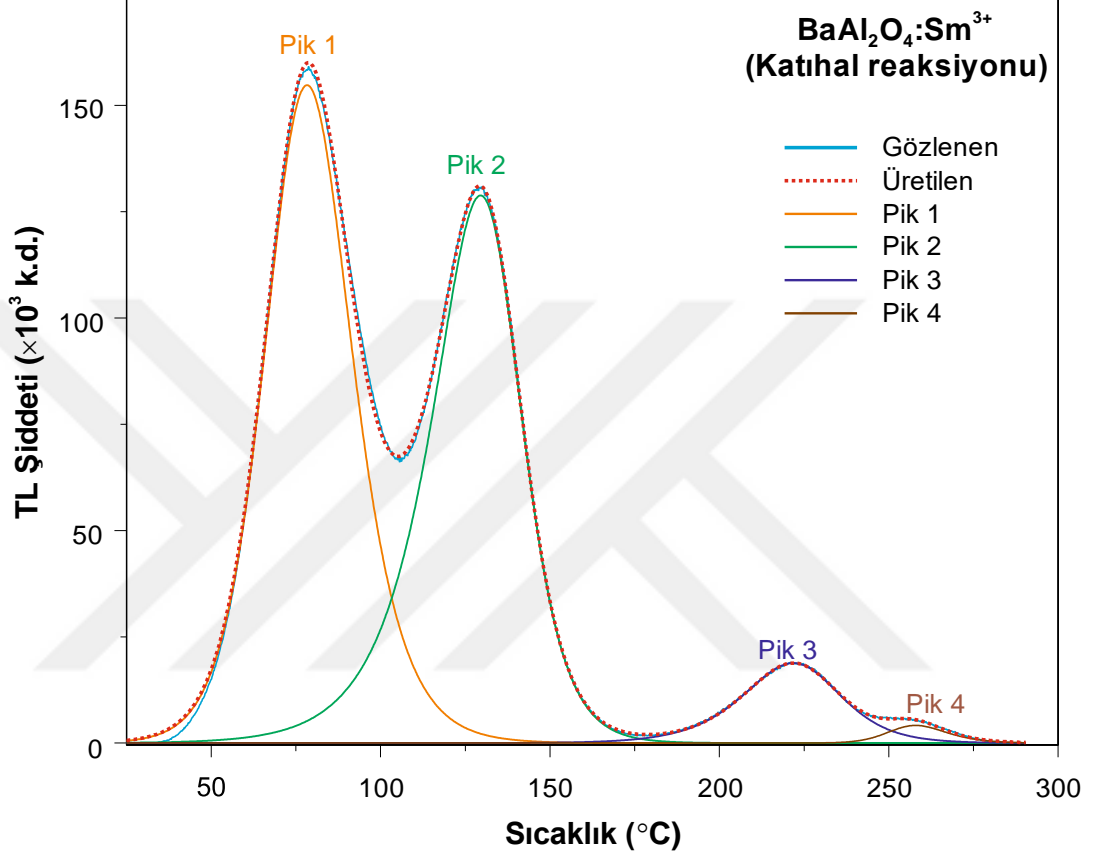


**Şekil 5.21.** Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş Sm katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun pik şekli metodu ile analizi.

Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenen Samaryum iyonu ile katkılanırılmış BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforuna ait pik uydurumu grafiği Şekil 5.21’de görölmektedir. Grafikte, ana pikin sırasıyla 132 ve 164  $^{\circ}\text{C}$  de maksimumları olan iki pikten oluştuğu belirlenmiştir. Yaklaşık 132  $^{\circ}\text{C}$  de maksimum değeri olan Pik 1’in  $\mu_g$  değeri 0.5 olması nedeniyle genel mertebe kinetiğe sahip olduğu ve 1.28 eV tuzak derinliğine sahip olduğu hesaplanmıştır (Tablo 5.2). Şekil 5.22’de verilen katıhal reaksiyonu ile sentezlenen aynı örneğin pik şeklinin ve tuzak parametrelerinin farklı olması iki farklı metot ile sentezin farklı tuzak mekanizmaları oluşturduğunu göstermektedir. Bu açıdan katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen örneğin polikristal yapısının TL parıldama eğrisinde daha fazla tuzak mekanizması oluşturduğu düşünölmektedir.

**Tablo 5.2.** BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri

	$T_M$ (°C)	$\beta$ (°C/s)	$\mu_g$	$E_{ort}$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )
<b>Pik 1</b>	131.70	2	0.499	1.28	$1.44 \times 10^{15}$
<b>Pik 2</b>	163.57	2	0.471	0.80	$1.63 \times 10^8$
<b>Pik 3</b>	244.13	2	0.433	0.98	$3.28 \times 10^8$

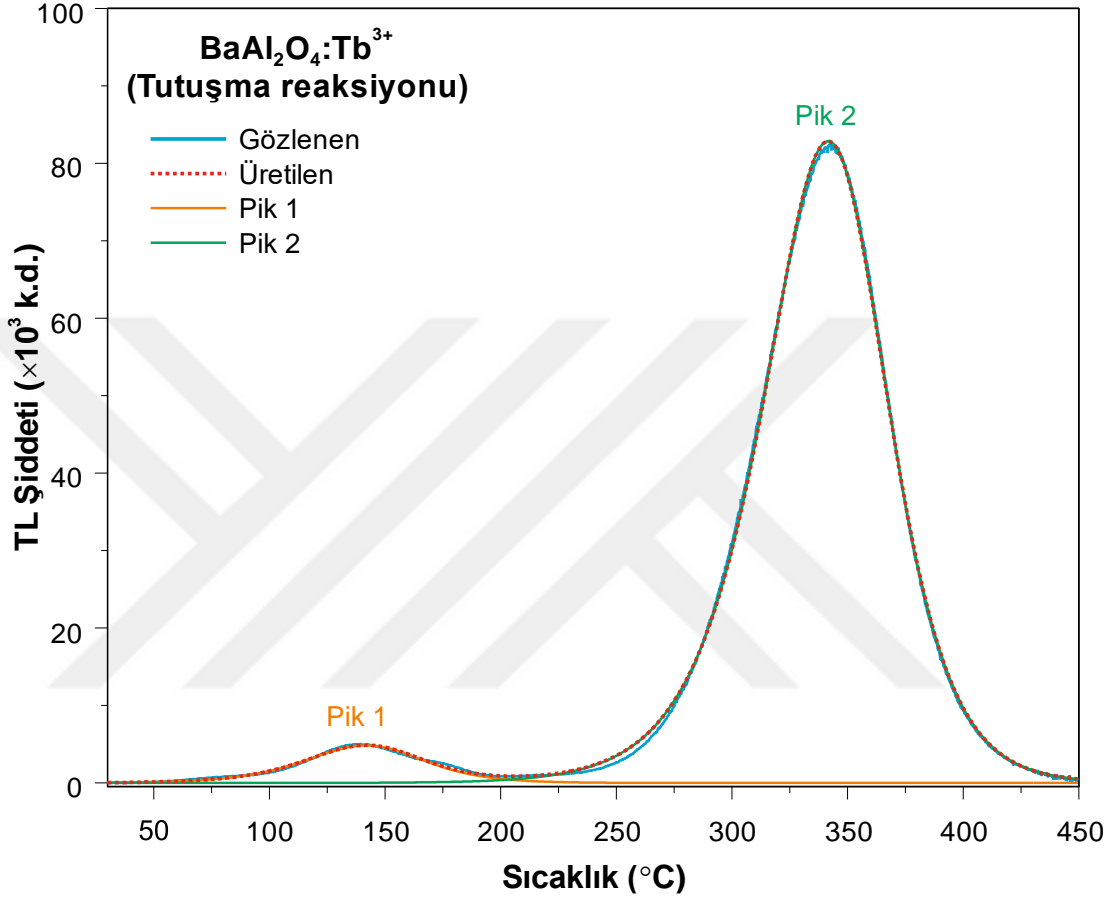
**Şekil 5.22.** Kathal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş Samaryum katkılı BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fosforunun pik şekli metodu ile analizi.**Tablo 5.3.** BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.

	$T_M$ (°C)	$\beta$ (°C/s)	$\mu_g$	$E_{ort}$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )
<b>Pik 1</b>	78.31	2	0.517	1.17	$1.24 \times 10^{16}$
<b>Pik 2</b>	129.52	2	0.453	1.20	$1.85 \times 10^{14}$
<b>Pik 3</b>	183.42	2	0.516	0.95	$3.06 \times 10^9$
<b>Pik 4</b>	221.82	2	0.481	1.86	$1.47 \times 10^{18}$

Tablo 5.3’de katihal reaksiyonu ile sentezlenmiş Samaryum katkılı baryum alüminatın pik şekli metodu ile hesaplanmış tuzak parametreleri görülmektedir. 78 C deki ilk pikin 2. Mertebe kinetiğe uyduğu düşünülmektedir ancak burada pikin, TL



ölçüm sisteminin başlangıç sıcaklığına yakın olması TL tuzak parametrelerinin tayininde problem oluşturmaktadır. Çünkü pikin oda sıcaklığında da bozunuma başlamış olması ihtimali, hesaplanan kinetik parametrelerin değerlerde kayma olmasına neden olabilmektedir.



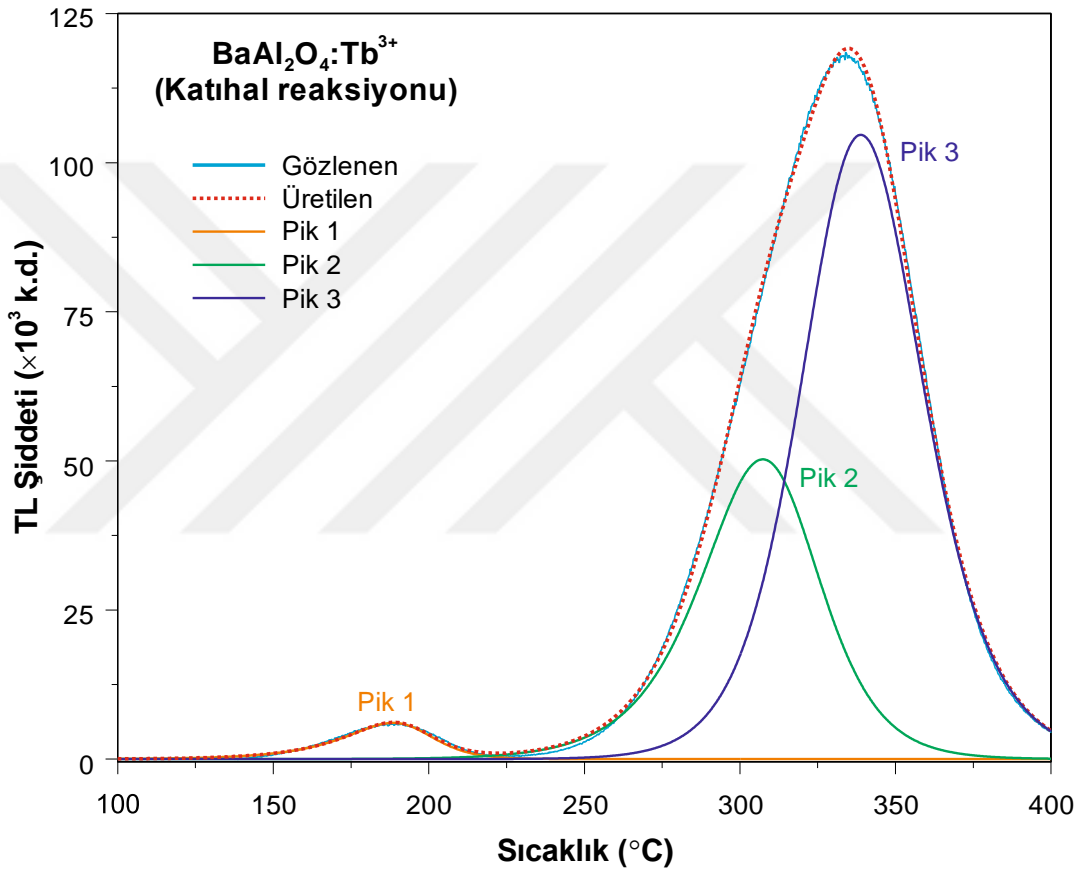
**Şekil 5.23.** Tutuşma reaksiyonu ile sentezlenmiş BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :Tb<sup>3+</sup> fosforunun pik şekli metodu ile analizi.

**Tablo 5.4.** BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.

	$T_M$ (°C)	$\beta$ (°C/s)	$\mu_g$	$E_{ort}$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )
<b>Pik 1</b>	141.69	2	0.488	0.71	$4.09 \times 10^7$
<b>Pik 2</b>	341.59	2	0.473	1.45	$6.78 \times 10^{10}$

Şekil 5.23 ve Tablo 5.4’de Terbiyum iyonu ile katkılandırılmış baryum alüminat fosforunun pik uydurum grafiği ve pik şekli metodu ile elde edilmiş TL kinetik parametrelerin görülmektedir. Yaklaşık 342 C de görülen ana pikin, tek pikten oluştuğu düşünülmektedir. Bu pik için elde edilen tuzak derinliği 1,45 eV ve birinci

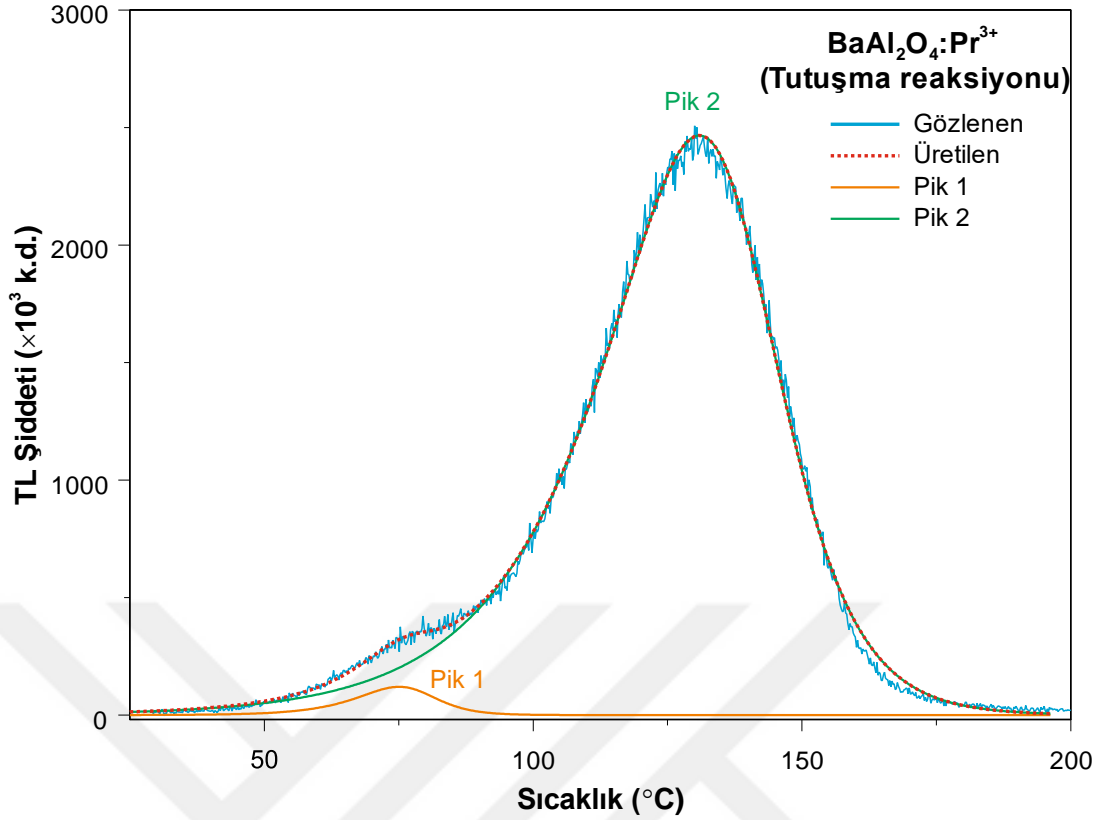
derece kinetiğe uyduğu hesaplanmıştır. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen aynı örneğin TL kinetik parametreleri incelendiğinde (Tablo 5.5) ana pikin, yaklaşık 307 ve 339 C'de bulunan iki tuzaktan oluştuğu hesaplanmıştır. Bu örnekte de, sentez metodunun değişmesinin örneğin tuzak mekanizmasına etki ettiği görölmektedir. Genel görünüm olarak benzer olsalar da, katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen örneklelerin daha karmaşık tuzak yapısına sahip olduğu TL ölçümleri ile açıkça görölmektedir (şekil 5.24).



şekil 5.24. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> fosforunun pik şekli metodu ile analizi.

Tablo 5.5. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.

	$T_M$ (°C)	$\beta$ (°C/s)	$\mu_g$	$E_{ort}$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )
<b>Pik 1</b>	188.54	2	0.434	1.35	$8.97 \times 10^{13}$
<b>Pik 2</b>	307.37	2	0.475	1.88	$2.33 \times 10^{15}$
<b>Pik 3</b>	338.85	2	0.512	2.29	$1.05 \times 10^8$



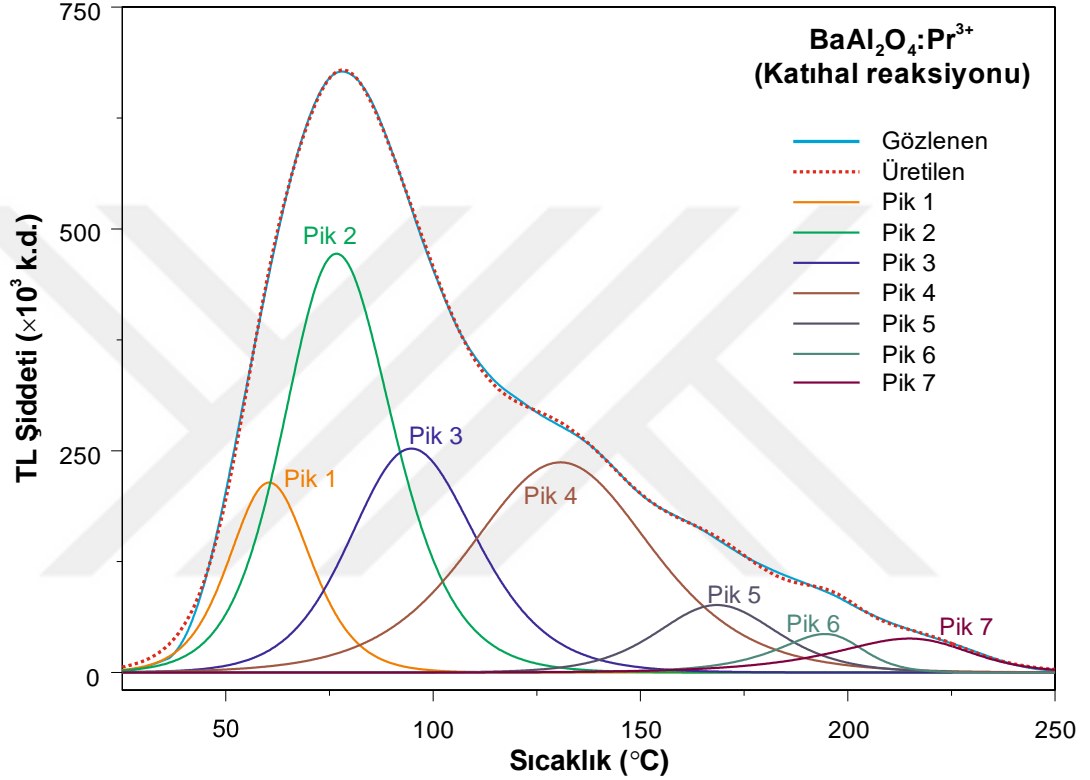
**Şekil 5.25.** Tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş  $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$  fosforunun pik şekli metodu ile analizi.

**Tablo 5.6.**  $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$  fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.

	$T_M$ (°C)	$\beta$ (°C/s)	$\mu_g$	$E_{ort}$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )
<b>Pik 1</b>	75.08	2	0.451	1.62	$8.49 \times 10^{22}$
<b>Pik 2</b>	130.93	2	0.438	0.91	$2.61 \times 10^{10}$

Şekil 5.25’de tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş  $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$  fosforunun TL Parıldama piki ve pik uydurum grafiği verilmiştir. 69 Gy beta ışını ile dozlanan örnek diğer örneklerle kıyasla oldukça düşük bir sinyal vermiştir. Pik yapısına bakılacak olursa, iki pik ile oluşturulan pik uydurum sonuçları Tablo 5.6’da görülmektedir. Bu tabloya göre, ana pikin tepe noktası yaklaşık 131 C’de dir ve pik birinci mertebe kinetiğe uymaktadır. Tuzak derinliği ortalama olarak 0,91 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.26’da görülen katihal reaksiyonu ile sentezlenen aynı örneğe ait TL parıldama eğrisi ise TL parıldama eğrisine uyan yedi adet pik ile oluşturulabilmiştir. Diğer örneklerde de gözleendiği gibi sentez metodunun değişmesi ile birlikte örneğin elde edilen TL parıldama eğrisi bu örnekte çok şiddetli değişime uğramıştır. Bu durumun sebebi polikristal bir örnek olan katihal reaksiyonu ile

sentezlenmiş  $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$  fosforunun çok daha fazla örgü kusuru içermesidir. Farklı kristal bölgeleri arasındaki amorf geçiş bölgelerinde kristal kusurlarının yüksek olduğu bölgelerdir ve TL parıldama eğrisinde bu kusurlara oluşturduğu tuzakların ışımaları görülmektedir. Tablo 5.7’de katihal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş  $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$  fosforunun Chen pik şekli metodu ile hesaplanmış kinetik parametre sonuçları verilmiştir.



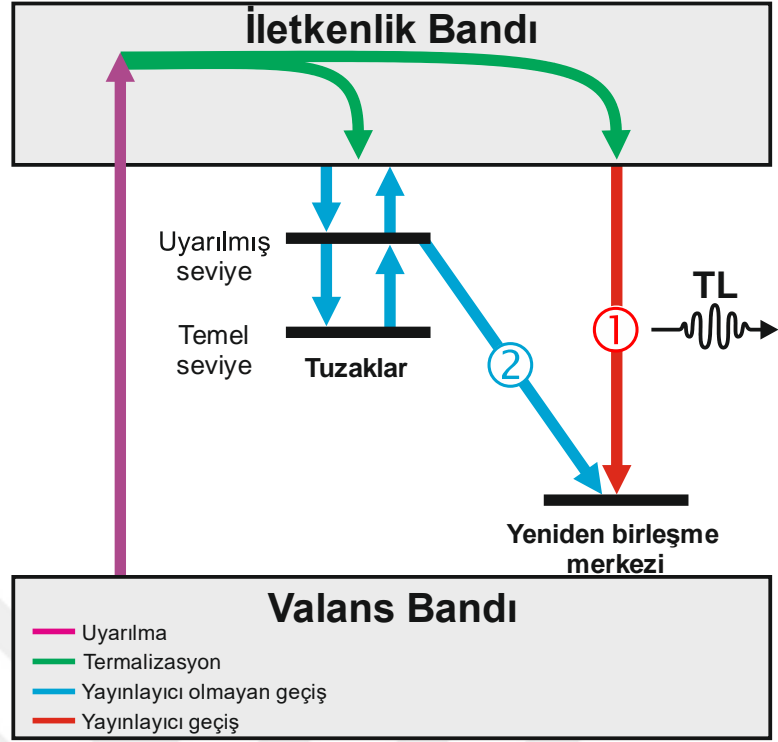
**Şekil 5.26.** Katihal reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş  $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$  fosforunun pik şekli metodu ile analizi.

**Tablo 5.7.**  $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$  fosforunun hesaplanan tuzak parametreleri.

	$T_M$ (°C)	$\beta$ (°C/s)	$\mu_g$	$E_{ort}$ (eV)	$s$ (s <sup>-1</sup> )
<b>Pik 1</b>	58.37	2	0.509	1.34	$5.67 \times 10^{19}$
<b>Pik 2</b>	76.54	2	0.518	1.14	$5.06 \times 10^{15}$
<b>Pik 3</b>	94.76	2	0.518	1.07	$9.22 \times 10^{13}$
<b>Pik 4</b>	130.71	2	0.502	0.85	$4.12 \times 10^{19}$
<b>Pik 5</b>	168.45	2	0.502	1.57	$1.49 \times 10^{17}$
<b>Pik 6</b>	194.50	2	0.426	1.88	$3.66 \times 10^{19}$
<b>Pik 7</b>	214.84	2	0.435	1.32	$5.69 \times 10^{12}$

Katkısız ve  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  ve  $Sm^{3+}$  iyonları ile katkılandırılmış  $BaAl_2O_4:Pr^{3+}$  fosforunun örneklerinden, özellikle samaryum katkılandırılmış olan örneği sıra dışı TL

davranışı ilgi çekicidir. Bölüm 2’de belirtildiği gibi çeşitli ısıtma hızlarında yapılan TL ölçümleri sırasında yayılan fotonların sayısının sabit kalması beklenir. Katkısız,  $Tb^{3+}$  ve  $Pr^{3+}$  katkılı örneklerinin termoluminesansın standart kinetik modeline uygun sonuçlarının aksine  $Sm^{3+}$  katkılı örneğin TL parıldama eğrisi, ısıtma hızı değiştiğinde TL şiddeti artmış ve anormal bir davranış sergilemiştir. Şekil 5.14 ve 5.15 incelendiğinde, farklı ısıtma hızı değerleriyle kaydedilen TL parıldama eğrilerinin ısıtma hızının artmasıyla TL şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, TL cevabının ısıtma hızına bağlı olmadığını ifade eden standart TL kinetik teorisine uymamaktadır. Bu örnekteki bulgular, sıra dışı ısıtma hızı etkisini inceleyen çalışmaları da destekler niteliktedir [44]. TL modelin iki aşamalı bir modeli ile anormal ısıtma hızı davranışı açıklanabilir. Elektronların iletim bandına uyarılması bir ara lokalize uyarılmış durum aracılığı ile gerçekleştiği varsayılırsa. Şekil 5.27’deki basitleştirilmiş enerji diyagramından temsili olarak görüleceği gibi bu ara lokalize tuzaktan elektronlar termal olarak iletkenlik bandına uyarılır. İletkenlik bandına çıkan elektronlar tekrar tuzaklanabileceği gibi rekombinasyon merkezindeki boşluklar ile yeniden birleşerek lüminesans verebilir. TL ışınmasına sebep olan temel etkinin rekombinasyon yolu olan rota-1 olduğu varsayılır. Ancak rota-2 de görülen, tuzak seviyedeki uyarılmış bir elektronun yayınlamayan bir geçişle rekombinasyon merkezindeki boşlukla birleşmesi, sıra dışı davranışın oluşmasında önemli bir rol oynar. Tuzaklardan geçişlerin toplam sayısı, tuzaklanmış elektronların harcadığı toplam süreyle orantılıdır. Yüksek ısıtma hızlarında iletim bandındaki elektronların rekombinasyon olasılığının yükselmesi sebebi ile tuzaktan yayınlamayan geçişlerle elektronun rekombinasyon olasılığının azaldığı, bu durumda yüksek ısıtma hızlarıyla birlikte TL parıldama eğrisinin şiddetinin artmasına neden olduğu düşünülmüştür.



**Şekil 5.27.**  $BaAl_2O_4:Sm^{3+}$  fosforunun ısıtma hızının değişimi ile elde edilen TL parıldama eğrisinde sıra dışı ışınma şiddetinin atışını açıklamak için önerilen band modeli.

## 6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur:

1. Katıhal ve tutuşma reaksiyonu metotları kullanılarak Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarında; katkısız, %2 mol samaryum, %2 mol terbiyum ve %2 mol praseodim katkılandırılmış baryum alüminat fosforları sentezlenmiştir.
2. Sentezlenen fosfor materyallerin X-ışını difraksiyonu tekniği ile kristal yapılarının literatürdeki baryum alüminat yapılarla büyük bir yakınlıkla uyduğu, sentezin başarılı olduğu doğrulanmıştır. Nadir toprak elementleri ile katılanan örneklerde, katkının ev sahibi yapı olan baryum alüminat kristalinin kristal yapısını değiştirmediği XRD ölçümlerinden belirlenmiştir. Belirlenen kristal yapı özelliklerinden yola çıkılarak sentezlenen fosfor evsahibi yapının birim hücre özellikleri de tez çalışmasında sunulmuştur.
3. Kristallerin morfolojik özelliklerinin tayini için taramalı elektron mikroskopisinden faydalanılmıştır. Katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen örneklerin mikroyapı özelliklerinin, tutuşma reaksiyonu ile sentezlenen örneklerden farklı olduğu gözlenmiştir. Örneklerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında katıhal reaksiyonu metodu ile sentezlenen örneklerin polikristal bir yapıda olduğu görülmüştür.
4. Sentezlenen örneklerin 0,5 ile 69 Gy arasında beta ışını ile dozlanması ardından TL ölçümleri alınıp doz cevap grafiği elde edilmiştir. Grafikler incelendiğinde özellikle samaryum ve terbiyum iyonları ile katılanmış örneklerin yüksek dozlarda lineer bir doz cevabı verdikleri görülmüştür. Praseodim katkılı örneğin TL şiddeti diğer katkılı örneklere göre oldukça düşük çıkmıştır. Ayrıca TL parıldama eğrisi altında kalan alan değişen dozla lineer olarak değişmemektedir.
5. Bir diğer TL analiz tekniği olarak ısıtma hızları metodu kullanılmıştır. Bu metot ile 0,5 ile 15 °C/s hızları arasında sabit doz altında örneklerin TL parıldama eğrileri ölçülmüş ve samaryum iyonu katkılı beklenen sonucun aksine ısıtma hızı arttıkça TL parıldama eğrisinin şiddeti de artmıştır. Sıra dışı olan bu davranışın sebebi, ısıtma hızının artmasıyla tuzaktaki

elektronların yayınlayıcı olmayan geçiş olasılıklarının azalıp, iletkenlik bandından yeniden birleşme merkezindeki boşluk ile yayınlayıcı geçiş yapma olasılığının arttığı belirlenmiştir. Bu durum katkı elementinin, malzemenin TL özellikleri üzerine önemli etkileri olduğunu göstermektedir.  $Sm^{3+}$  iyonu için enerji diyagramı üzerinde bir model önerilmiştir.

6. Sadece katkı elementinin niteliği değil aynı zamanda sentez metodunun da TL parıldama eğrisinin üzerinde önemli etkileri olduğu belirlenmiştir. Tez çalışmasının son aşamasında pik uydurumu ve Chen pik şekli metotları kullanılarak 69 Gy'de elde edilen TL parıldama eğrileri analiz edilmiş. Parıldama eğrisinin birçok pikin bir araya gelmesiyle oluştuğu, sentez metodunun değişmesiyle birlikte aynı katkıya sahip örneklerin farklı parıldama eğrileri verdiği, parıldama eğrilerinin bileşenlerinin değiştiği hesaplanmıştır. Özellikle katıhal sentezi metoduyla hazırlanan örneklerin tutuşma reaksiyonu metoduyla hazırlanmış örneklerden daha karışık tuzak yapısına sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun, katıhal reaksiyonu sırasında ham materyal tozlarının difüzyon yoluyla bir araya gelip daha yoğun bir polikristal katıyı oluşturmasının, kristal bölgeleri arasında kusurların artmasına neden olduğu görülmüştür.
7. Genel olarak TL sonuçlarına bakıldığında nadir toprak elementleri ile katkılandırılmış baryum alüminat fosforunun yüksek şiddetli bir lüminesans verdiği, baryum alüminatın nadir toprak elementi iyonları için iyi bir ev sahibi yapı olduğu görülmektedir.

Tez çalışmasında incelenen baryum alüminat ev sahibi yapı başka lüminesans teknikleri kullanılarak özelliklerinin araştırılması ilgi çekici sonuçların elde edilmesini sağlayabilir. Öneri olarak termolüminesansının dışında fotolüminesans, katodolüminesans ve radyolüminesans teknikleri kullanılarak katkılı baryum alüminat fosforun lüminesans özellikleri incelenebilir. Ayrıca bu tez çalışmasında belli başlı kinetik parametre inceleme teknikleri kullanılmış elde edilen bulgular değerlendirilmiştir fakat sönümlenme, kararlılık ve duyarlılık gibi dozimetre olarak kullanımına yönelik özelliklerini belirlemek için bir çalışma yapılmamıştır. Tez çalışmasından elde edilen bulgulara göre, bu fosfor yapıların dozimetrik özelliklerinin incelenmesi de önerilebilir.



## 7. KAYNAKLAR

- [1]. Kaynar, Ü. H., Güvener, E., Ayvacıklı, M., Doğan, T., Balci-Yegen, S., Oğlakcı, M., Topaksu, M., Karabulut, Y., Canımoğlu, A., Benourджа, S., Can, N. Anomalous heating rate response of beta irradiated rare earth doped BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors. *Journal of Alloy and Compounds*. 2018, 764, 523-529.
- [2]. Pandey, A., Chithambo, M.L. Thermoluminescence of the persistent-luminescence phosphor, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; A stuffed tridymite, *Radiation Measurements*. 2018, 120, 73-77.
- [3]. Rai, R.K., Upadhyay, A.K., Kher, R.S., Dhoble, S.J., Mehta, M. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu – Phosphor for mechanoluminescence dosimetry. *Radiation Measurements*. 2011, 46 (12), 1393-1396.
- [4]. Zhaia, B., Ma, Q., Xiong, R., Li, X., Huang, Y. M. Blue–green afterglow of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> phosphors. *Materials Research Bulletin*. 2016, 75, 1-6.
- [5]. Sun, F., Zhao, J. Blue-green BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors synthesized via combustion synthesis method assisted by microwave irradiation. *Journal of Rare Earths*. 2011, 29(4), 326-329.
- [6]. Ryu, H., Singh, B.K., Bartwal, K.S. Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>. *Physica B: Condensed Matter*. 2008, 403(1), 126-130.
- [7]. Ryu, H., Bartwal, K.S. Effect of Ti co-doping on photoluminescence characteristics of Eu:BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, 574, 331-334.
- [8]. Roh, H. S., Cho, I. S., An, J. S., Cho, C. M., Noh; T. H., Yim, D. K., Kim, D. W., Hong, K. S. Enhanced photoluminescence property of Dy<sup>3+</sup> co-doped BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> green phosphors. *Ceramics International*. 2012, 38(1), 443-447.
- [9]. Ryu, H., Bartwal, K.S. Investigations on luminescence characteristics of Eu and Cr codoped BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Materials Chemistry and Physics*. 2008, 111(1), 186-189.
- [10]. Aizawa, H., Komuro, S., Katsumata, T., Sato, S., Morikawa, T. Long afterglow phosphorescent characteristics of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy films. *Thin Solid Films*. 2006, 496(1), 179-182.

- [11]. Jia, D., Wang, X., Kolk, E., Yen, W.M. Site dependent thermoluminescence of long persistent phosphorescence of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>. *Optics Communications*. 2002, 204(1-6), 247-251.
- [12]. Mothudi, B.M., Lephoto, M.A., Ntwaeaborwa, O.M., Botha, J.R., Swart, H.C. Thermoluminescent and structural properties of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Nd<sup>3+</sup>,Gd<sup>3+</sup>phosphors prepared by combustion method. *Physica B: Condensed Matter*. 2012, 407(10), 1620-1623.
- [13]. Ziyauddin, M., Brahme, N., Bisen, D. P., Kher, R.S. Studies on Thermoluminescence (TL) from BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Dy phosphor. *International Journal of Luminescence and Applications*. 2013, 3(1), 76-78.
- [14]. Rodrigues, L.C.V., Hölsä, J., Carvalho, J. M., Pedroso, C. C.S., Lastusaari, M., Felinto, M., C.F.C., Watanabe, S., Brito, H. F. Co-Dopant Influence on the Persistent Luminescence of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,R<sup>3+</sup>. *Physica B: Condensed Matter*. 2014, 439, 67-71
- [15]. Ayvacıklı M. Characterization of a Green-Emitting Copper-Doped Barium Aluminate Phosphor. *Spectroscopy Letters*. 2014, 47(7), 504-511.
- [16]. Kitai, A. *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England, 2008, 286.
- [17]. Shinde, K. N., Dhoble, S. J., Swart, H. C., Park, K. *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*. Springer Series in Materials Science Volume 174, Springer, Heidelberg, Germany, 2012, 274.
- [18]. Kricka, L. J. *Optical Methods: A Guide to the "-escences"*, AACC Press, Washington, USA. 2003, 180.
- [19]. Bhusan, S. *Electroluminescent materials*. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1982, 10 (1-2), 215-224.
- [20]. Nazarov, M., Noh, D. Y. *New Generation of Europium and Terbium Activated Phosphors*. CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, USA, 2012.
- [21]. Chandra, B.P. Squeezing light out of crystals: Triboluminescence. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1982, 10 (1-2), 225-241.
- [22]. Sunta, C. M. *Unraveling Thermoluminescence*, Springer Series in Materials Science 202. Springer, New Delhi, India, 2015, 205.
- [23]. Kasap. S., Capper, P. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Science+Business Media Inc., NewYork, USA, 2006, 1407.

- [24]. McKeever, S. W. S. Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1985, 376.
- [25]. Kitis, G., Gomex-Ros, J.M., Tuyn, J.W. N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, Journal of Physics D: Applied Physics. 1998, 31(19), 2636–2641.
- [26]. Hoogenstraaten, W. Electron traps in ZnS phosphors, Philips Research Reports. 1958, 13, 515-693.
- [27]. Chen R., Mckeever S. W. S. Theory of Thermoluminescence and. Related Phenomena. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Massachusetts, USA, 1997, 535.
- [28]. Chen, R. Glow Curves with General Order Kinetics. Journal of Electrochemical Society. 1969, 116(9), 1254-1257.
- [29]. Singh, S. J., Gartia, R. K., Mazumdar, P. S. A generalized expression for the determination of activation energy of a thermoluminescence peak. Journal of Physics D: Applied Physics. 1989, 22(3), 467-469.
- [30]. Shenker, D., Chen, R. Numerical Solution of the Glow Curve Differential Equations, Journal of Computational Physics. 1972, 10, 272-283.
- [31]. Bräunlich, P., Comment on the Initial-Rise Method for Determining Trap Depths. Journal of Applied Physics. 1967, 38, 2516-2519.
- [32]. Zimmerman, D. W. Thermoluminescence Dating Using Fine Grains from Pottery. Archaeometry. 1970, 12, 29-59.
- [33]. Sunta, C.M., Ayta, W.E.F., Chubaci, J.F.D., Watanabe, S. General order and mixed order fits of thermoluminescence glow curves - a comparison. Radiation Measurements. 2002, 35, 47–57.
- [34]. Kingsley, J.J., Patil, K.C. A. novel combustion process for the synthesis of fine particle alpha-alumina and related oxide materials. Materials Letters. 1988, 6, 427-432.
- [35]. Patil, K.C., Aruna, S.T., Ekambaram, S., Combustion synthesis. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 1997, 2(2): 158-165.
- [36]. Kingsley, J.J., Suresh, K., Patil, K.C. Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates. Journal of Materials Science. 1990, 25, 1305-1312.
- [37]. Chick, L.A., Pederson, L.R., Maupin, G.D., Bates, J.L., Thomas, L.E., Exarhos, G.J. Glycine nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. Materials Letters, 1990, 10, 6-12.

- [38]. Shea, L.E., Mckittrick, J., Lopez, O.A., Sluzky, E. Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxides used an optimized combustion process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, 3257-3265.
- [39]. Zych, E., Deren, P.J., Streck, W., Meijerink, A., Mielcarek, W., Domagala, K. Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ . *Journal of Alloys and Compounds.*, 2001, 8, 323–324.
- [40]. Merzhanov A.G. Theory and practice of SHS: worldwide state of the art and the newest results. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 1993, 2(2), 113-158.
- [41]. Moore, J.J., Feng, H.J. Combustion synthesis of advanced materials:part I. Reaction Parameters. *Progress in Materials Science*, 1995, 39, 243-273.
- [42]. Moore, J.J., Feng H.J. Combustion synthesis of advanced materials: part II. Classification, Applications and Modelling. *Progress in Materials Science*, 1995, 39, 275-316.
- [43]. Momma, K., Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*. 2011, 44, 1272-1276.
- [44]. Delice, S., Bulur, E., Gasanly, N. M. Anomalous heating dependence of thermoluminescence in  $\text{Tl}_2\text{GaInS}_4$  single crystals, *Journal of Materials Science*. 2014, 49, 8294-8300.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Erdal GÜVENER  
**Doğum Yeri ve Yılı** : Tire/İZMİR/08.07.1989  
**Medeni Hali** : Bekar  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : erdal\_guvener@hotmail.com

### Eğitim Durumu

**Lise** : Tire Kutsan Anadolu Lisesi  
**Lisans** : Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü,  
**Yüksek Lisans** : Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Fizik Anabilim Dalı,  
**Mesleki Deneyim** : R-Vent Medikal – Kalite Kontrol Sorumlusu

### Yayınları

#### SCI/SCI-E indekse giren uluslararası hakemli dergilerde yayınları

[1]. Kaynar, Ü. H., Güvener, E., Ayvacıklı, M., Doğan, T., Balci-Yegen, S., Oğlakcı, M., Topaksu, M., Karabulut, Y., Canımoğlu, A., Benourджа, S., Can, N. Anomalous heating rate response of beta irradiated rare earth doped BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors. Journal of Alloy and Compounds. 2018, 764, 523-529.

#### Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında özet basılan bildiriler

[1]. Topaksu, M., Güvener E, Ayvacıklı M., Kaynar, Ü. H., Doğan T, Karabulut Y., Canımoğlu A., Can, N. Thermoluminescence Response of Rare Earth Elements Doped Barium Aluminate Phosphors. 11th International Conference on Luminescence and ESR Dosimetry. 05-07 September, Gaziantep, Turkey 2018, 42. (Özet Bildiri/Poster)