

T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
GENEL FİZİK BİLİM DALI

Gadolinyum Alüminat Fosforların Sentezi ve Lüminesans
Karakterizasyonu

Yasemin KUTLUEL

Danışman: Doç. Dr. Arzu EGE



MANİSA-2019

TEZ ONAYI

Yasemin KUTLUEL tarafından hazırlanan "**Gadolinium Alüminat Fosforların Sentezi ve Lüminesans Karakterizasyonu** " adlı tez çalışması 10/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak savunulmuş ve oy çokluğu / oy birliği ile başarılı olarak kabul edilmiştir.

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

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

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Sermin ÇAM KAYNAR**
Manisa Celal Bayar 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.

Yasemin KUTLUEL



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	3
2. GENEL BİLGİLER	10
2.1. Lüminesans.....	10
2.2. Fosforun Tanımı	14
2.2.1. Stoke lüminesans yasası	15
2.2.2. Aktivatörlerin bir fosfor kafesine girmesi	16
2.2.3. Sensörlerin bir fosfor kafesine girmesi	17
2.2.4. Söndürücülerin bir fosfor kafesine girmesi	19
2.2.5. Uyarma ve emisyon spektrumları	19
2.2.6. Fosforlar ışık yayar	20
2.2.7. Anti Stoke fosforları	22
2.3. Uyarılma Yöntemine Göre Lüminesans Çeşitleri	23
2.3.1. Fotolüminesans	23
2.3.2. Elektrolüminesans.....	24
2.3.3. Katodolüminesans.....	24
2.3.4. Tribolüminesans	24
2.3.5. Biyolüminesans	25
2.3.6. Kemilüminesans	25
2.3.7. Radyolüminesans	25
2.3.8. Optiksel uyartımlı lüminesans	26
2.3.9. Termolüminesans.....	26
2.4. Termolüminesans Dozimetre Malzemesi İçin Genel Şartlar	27
2.4.1. Doz yanıtı	27
2.4.2. Enerji yanıtı	28
2.4.3. Sönümlenme ve Kararlılık.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	32
3.1. Fosfor Malzemenin Sentezi.....	32
3.1.1. Tutuşma sentezi	32
3.1.2. Gadolinyum alüminat fosforların sentezi	33
3.2. X Işını Kırınımı Analizi	36
3.3. Termolüminesans Ölçümleri	38
3.4. Fotolüminesans Ölçümleri	42

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Sentezlenen Gadolinyum Alüminat Fosforların Yapısal Karakterizasyon Sonuçları.....	45
4.2. Gadolinyum Alüminat Fosforların Fotolüminesans Ölçüm Sonuçları.....	47
4.3. Gadolinyum Alüminat Fosforların Termolüminesans Ölçüm Sonuçları.....	50
4.3.1. UV radyasyon kaynağına maruz bırakılan gadolinyum alüminat fosforların ışımaya sonuçları	50
4.3.2. 254 nm UV radyasyon kaynağına maruz bırakılan gadolinyum alüminat fosforların dozimetrik karakteristikleri.....	53
4.3.3. 302 nm UV radyasyon kaynağına maruz bırakılan gadolinyum alüminat fosforların dozimetrik karakteristikleri.....	65
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	74
6. KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	Kinetik mertebe
E	Aktivasyon Enerjisi
GCD	Işıma Eğrisi Analizi
IR	Kızılötesi
LED	Işık Yayan Diyot
OSL	Optik Uyarımlı Lüminesans
PL	Fotolüminesans
BL	Biyolüminesans
EL	Elektrolüminesans
RL	Radyolüminesans
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüp
s	Frekans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TL	Termolüminesans
TLD	Termolüminesans Dozimetre
TSL	Termal Uyarımlı Lüminesans
UV	Morötesi
XRD	X Işını Kırınımı
A	Foto uyarımlı alıcı (Aktivatör)
D	Foto uyarımlı verici (Donör)
REE	Nadir toprak elementleri
GdAlO₃:Tb, B	Terbiyum ve Bor çift katkılı gadolinyum alüminat
GdAlO₃:Tb	Terbiyum katkılı gadolinyum alüminat
GdAlO₃	Gadolinyum alüminat

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.....	10
Şekil 2.2. Lüminesansın enerji bant modeli	11
Şekil 2.3. a) Doğrudan bant aralıklı yarı iletkenler için banttan banda geçiş b) Dolaylı bant aralıklı yarıiletkenler için bantlar arası geçiş	12
Şekil 2.4. Safsızlık merkezi ile yeniden birleşme (bant-akseptör (alıcı))	13
Şekil 2.5. Safsızlık merkezi ile yeniden birleşme (donor (verici)-bant))	13
Şekil 2.6. Safsızlık merkezi ile yeniden birleşme (Donor – Akseptör)	14
Şekil 2.7. a) Ana kafesteki (H) aktivatörün (A) uyarma ve emisyon süreçlerini gösterir. b) Ko-aktivatörün (S) uyarma ve emisyon süreçlerindeki rolünü gösterir.	15
Şekil 2.8. Stoke Lüminesans Yasası	16
Şekil 2.9. Lüminesans emisyonu için enerji modelleri (a) Schon-Klasens modeli (b) Lambe-Klick modeli (c) Prener-Williams modeli	17
Şekil 2.10. Hassaslaştırılmış lüminesans prensibi	18
Şekil 2.11. Bir sensitizör ve aktivatör arasındaki enerji transferi.....	18
Şekil 2.12. Kırmızı $Y_2O_3:Eu$ fosforunun uyarma ve emisyon spektrumları.....	19
Şekil 2.13. Floresans ışıma	20
Şekil 2.14. Fosforesans ışıma	21
Şekil 2.15. Anti-Stoke Süreçlerinin genel mekanizması	22
Şekil 3.1. Ateş Üçgeni	33
Şekil 3.2. Fosforların sentezi için gereken ham maddelerin tartıldığı hassas tartı	34
Şekil 3.3. Sentez aşamasında kullanılan manyetik karıştırıcı	35
Şekil 3.4. Sentez aşamasında kullanılan Kül Fırını	36
Şekil 3.5. Bragg Kırınım Yasası	37
Şekil 3.6. Ölçümlerin alındığı X-Işını Kırınımı sistemi	38
Şekil 3.7. Ölçümlerin alındığı TLD okuyucu sistemi.....	39
Şekil 3.8. TLD okuyucu sisteminin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.9. UV ışınlamada kullanılan ışık kaynağı.....	40
Şekil 3.10. UV kaynağının emisyon spektrumları.....	41
Şekil 3.11. Fluorimetre sistemli Fotolüminesans cihazının genel görünümü.....	44
Şekil 4.1. Sentezlenen $GdAlO_3$, $GdAlO_3:Tb$ ve $GdAlO_3:Tb, B$ fosforlarına ve $GdAlO_3$ referans desene ait X ışını kırınımı analizi.	45
Şekil 4.2. $GdAlO_3$ kristaline ait Vesta programı ile çizilmiş yapı modeli.....	46
Şekil 4.3. $GdAlO_3:Tb$ fosforuna ait uyarma spektrumu.....	47
Şekil 4.4. $GdAlO_3:Tb$ fosforuna ait emisyon spektrumu	48
Şekil 4.5. $GdAlO_3:Tb, B$ fosforuna ait uyarma spektrumu.....	49
Şekil 4.6. $GdAlO_3:Tb, B$ fosforuna ait emisyon spektrumu	49
Şekil 4.7. $GdAlO_3$, $GdAlO_3:Tb$ ve $GdAlO_3:Tb, B$ fosforlarının 254 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrileri	51
Şekil 4.8. $GdAlO_3$, $GdAlO_3:Tb$ ve $GdAlO_3:Tb, B$ fosforlarının 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrileri	52
Şekil 4.9. $GdAlO_3$, $GdAlO_3:Tb$ ve $GdAlO_3:Tb, B$ fosforlarının 365 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrileri	53
Şekil 4.10. $GdAlO_3:Tb, B$ fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri.....	54
Şekil 4.11. $GdAlO_3:Tb, B$ fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışıma eğrileri.....	55

Şekil 4.12. GdAlO ₃ :Tb,B fosforunun 254 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışıma eğrileri.....	56
Şekil 4.13. GdAlO ₃ :Tb,B fosforunun 254 nm ışık altındaki büyütme eğrisi.....	57
Şekil 4.14. GdAlO ₃ :Tb fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri.....	58
Şekil 4.15. GdAlO ₃ :Tb fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışıma eğrileri.....	59
Şekil 4.16. GdAlO ₃ :Tb fosforunun 254 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışıma eğrileri.	60
Şekil 4.17. GdAlO ₃ :Tb fosforunun 254 nm ışık altındaki büyütme eğrisi	61
Şekil 4.18. GdAlO ₃ fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri.....	62
Şekil 4.19. GdAlO ₃ fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışıma eğrileri.....	63
Şekil 4.20. GdAlO ₃ fosforunun 254 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışıma eğrileri.....	64
Şekil 4.21. GdAlO ₃ fosforunun 254 nm ışık altındaki büyütme eğrisi	65
Şekil 4.22. GdAlO ₃ :Tb,B fosforunun 302 nm ışık altında 5 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri.....	66
Şekil 4.23. GdAlO ₃ :Tb,B fosforunun 302 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışıma eğrileri	67
Şekil 4.24. GdAlO ₃ :Tb,B fosforunun 302 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan ışıma TL eğrileri.....	68
Şekil 4.25. GdAlO ₃ :Tb,B fosforunun 302 nm ışık altındaki büyütme eğrisi.....	68
Şekil 4.26. GdAlO ₃ :Tb fosforunun 302 nm ışık altında 5 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20, 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri.....	69
Şekil 4.27. GdAlO ₃ :Tb fosforunun 302 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışıma eğrileri.....	70
Şekil 4.28 GdAlO ₃ :Tb fosforunun 302 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışıma eğrileri	71
Şekil 4.29 GdAlO ₃ :Tb fosforunun 302 nm ışık altındaki büyütme eğrisi	72

Tablo 3.1. Sentezleme aşamasında kullanılan ham malzemeler ve özellikleri **34**



TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yolumu ačan ve lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aşamalarında yanımda olan, tecrübeleri ile beni aydınlatan, kendisi ile çalışmaktan ve öğrencisi olmaktan büyük onur duyduğum sevgili danışman hocam Sayın Doç. Dr. Arzu EGE'ye bütün kalbimle teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim sırasında bilgi ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Mehmet AYWACIKLI'ya, Doç. Dr. Ümit Hüseyin KAYNAR' a çalışmalarım sırasında manevi desteğini her zaman hissettiğim eşim Tanfer KUTLUDEL'e, sevgisiyle yolumu aydınlık kılan annem Gülhan AKBABA'ya, varlığı en büyük gücüm olan babam Mustafa AKBABA'ya ve benim yaşama hep olumlu ve sevgiyle bakmamı sağlayan çocuklarım Arya, Deniz ve Doruk'a yürekten teşekkür ederim.

Yasemin KUTLUDEL

Manisa, 2019

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Gadolinium Alüminat Fosforların Sentezi ve Lüminesans Karakterizasyonu

Yasemin KUTLUEL

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Arzu EGE

Çalışmada katkısız gadolinium alüminat ($GdAlO_3$), terbiyum (Tb) katkılı gadolinium alüminat ($GdAlO_3:Tb$) ve bor (B) katkılı terbiyum gadolinium alüminat ($GdAlO_3:Tb, B$) fosforlar mikrodalga yardımcı tutuşma reaksiyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Fosfor malzemelerin sentezlerinin başarıya ulaşıp ulaşmadıklarının belirlenmesi için X-ışını kırınım analizleri yapılmıştır. Çalışmada sentezlenen fosforların morötesi (UV) ışınlanmasının ardından termolüminesans (TL) özellikleri incelenmiştir. Fosfor malzemelerin radyasyon doz ölçümünde kullanılıp kullanılmayacaklarını belirleyebilmek, ayrıca terbiyum ve bor katkısının gadolinium alüminat malzemelerin termolüminesans özelliklerine etkisini gözlemleyebilmek için malzemelerin termolüminesans (TL) ışına eğrileri kaydedilmiştir. UV ışınlanmasının ardından elde edilen TL sonuçları incelendiğinde terbiyum ve bor katkısının ev sahibi kristalin verdiği TL şiddetini arttırdığı görülmüştür. Özellikle Tb, B katkılı malzemenin doz ölçümünde termolüminesans dozimetre (TLD) olarak kullanılabilceği görülmüş ve bu nedenle sentezlenen malzemelerin sönümlenme, kararlılık ve doz cevabı gibi dozimetrik karakteristikleri araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gadolinium Alüminat, Terbiyum, Termolüminesans, Fotolüminesans

2019, 77 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Synthesis and Luminescence Characterization of Gadolinium Aluminate

Yasemin KUTLUEL

Manisa Celal Bayar University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Arzu EGE

In the study, undoped gadolinium aluminate ($GdAlO_3$), terbium (Tb) doped gadolinium aluminate ($GdAlO_3:Tb$) and boron (B) doped terbium gadolinium aluminate ($GdAlO_3:Tb, B$) were synthesized by microwave assisted combustion reaction method. The X-ray diffraction analysis of the phosphors materials were done in order to determine the success of syntheses. The thermoluminescence properties of the synthesized phosphors in the study were investigated after the ultraviolet (UV) irradiation. Thermoluminescence (TL) glow curves of materials have been recorded to observe the effect of terbium and boron doping on the thermoluminescence properties of gadolinium aluminate materials and also to determine whether phosphorus materials can be used for radiation dosimetry. It was observed that doping of terbium and boron increased the TL intensity of the host crystal, when the TL results obtained after UV irradiation were examined. It was observed that Tb and B doped gadolinium aluminate phosphor could be used as a thermoluminescence dosimeter (TLD) in dose measurement and therefore, the dosimetric characteristics such as fading, stability and dose response of the synthesized materials were investigated.

Keywords: Gadolinium Aluminate, Terbium, Thermoluminescence, Photoluminescence

2019, 77 pages

1. GİRİŞ

Nadir toprak alüminat garnetler çok fonksiyonlu seramik malzemelerin önemli bir ailesidir. Son yıllarda nadir toprak elementleri mükemmel kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde alüminatlar ve diğer nano yapılara katkılanılmaktadır [1]. Transdüserler, kapasitörler, termistörler ve ışık yayan diyot uygulamaları için ev sahibi bileşenler olarak oldukça önemli malzemeler haline gelmiştir. Halen beyaz ışık yayan diyotlar, geleneksel akkor floresan lambaların yerine, katı hal aydınlatma teknolojisinde yüksek talep görmektedir [2]. Genellikle beyaz LED'leri üretmenin iki yolu vardır. Çok çipli LED olarak adlandırılan bir LED'de birkaç çip tarafından yayılan farklı renklerin karışımı sonucu beyaz renk elde edilmektedir. Diğer yolu ise mavi veya ultraviyole (UV) LED'den yayılan ışığı bilgisayarlarda olduğu gibi doğrudan fosfordaki görünür ışığa dönüştürmektir [2].

Gadolinium esaslı malzemeler farklı biyolojik, tıbbi ve katkı malzemesi olarak çeşitli uygulama alanları bulmuşlardır [3]. Gadolinium alüminat ($GdAlO_3$), ABO_3 yapılı perovskite familyası bileşiklerine aittir. Lüminesans arttırıcılar için mükemmel bir konukçu malzeme olarak kabuledilir. Bunun sebebi kimyasal kararlılığının yüksek oluşu, erime noktasının yüksek olması, yüksek termal kararlılığı, düşük temalı genleşme, yüksek termal iletkenliği, düşük kesilmiş fonon enerjisi ($\sim 580 \text{ cm}^{-1}$) ve kızılötesi radyasyondaki iyi şeffaflığıdır [4].

Nadir toprak ($RE=Eu^{+3}, Tb^{+3}, Dy^{+3}$) katkılı nanofosforların gelişimi yaydıkları ışımının görünür dalga boyları nedeni ile opto elektronik uygulamalar için yoğun bir şekilde çalışılmıştır. RE elemanları için keskin ve kararlı ışıldama önde gelen iki önemli faktörden kaynaklanır. Birincisi RE iyonlarının 4f yörüngesi dış kısımlar, çevresindeki ligandlarla bağlarını zayıflatan 5p ve 5d orbitalleri tarafından korunur. İkincisi ise f-f geçişleri teklif için paritedir ve bu nedenle küçük absorpsiyon kesitleri ile sonuçlanır [5].

Terbiyum (Tb) iyonları, görünür spektrumun yeşil bölgesinde keskin bir 4f / 4f emisyon tepe noktasına sahip, özellikle $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ geçişlerine karşılık gelen yaklaşık 543 nm'de merkezlenmiş iyi renk saflığı olan yeşil renkli emisyonu üreten önemli bir aktivatördür [6].

Tezin giriş kısmında tezin amacı, nadir toprak iyonu katkısının fosforlar çalışmalarındaki önemi ve çalışmada sentezlenen gadolinyum alüminat fosforları ile ilgili literatür özeti sunulmuştur.

İkinci bölümde lüminesansın ve fosforun tanımı, Stokes lüminesans yasası, aktivatör, hassaslaştırıcı ve söndürücülerin fosfor kafesine sokulması, uyarma ve emisyon spektrumları, anti stokes fosforları, uyarılma yöntemine göre lüminesans çeşitleri ve termolüminesans dozimetre için genel şartlar aktarılmıştır.

Tezin üçüncü bölümünde fosfor malzemenin sentezi için kullanılan tutuşma reaksiyonu ile ilgili açıklamalar, elde edilen malzemelerin kristal yapısının ortaya konulması için kullanılan X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi, termolüminesans özelliklerin incelendiği termolüminesans sistemi ve laboratuvar çalışmaları sırasında izlenen prosedürler açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde çalışmada sentezlenen katkısız gadolinyum alüminat ($GdAlO_3$), terbiyum (Tb) katkılı terbiyum gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb$), bor (B) katkılı terbiyum gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb, B$) fosforların yapısal özellikleri ile ilgili olarak X ışını kırınımı (XRD) desenleri, fotolüminesans spektrumları ve termolüminesans ölçümlerinden elde edilen bulgular sunulmuş, Tb ve B katkısının lüminesans özelliklerine etkileri karşılaştırılmıştır.

Tezin sonuç kısmında sentezlenen fosfor malzemelerle yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Tez çalışmasında katkısız gadolinyum alüminat fosforunun ve terbiyum (Tb) ve bor (B) katkılı gadolinyum alüminat fosforların tutuşma sentezi yöntemiyle sentezlenerek, malzemelerin yapısal ve termolüminesans özelliklerinin incelenip yeni termolüminesans dozimetre malzemelerinin ortaya çıkarılması hedeflenmiştir. Bu amaçla çalışmada katkısız gadolinyum alüminat ($GdAlO_3$), terbiyum (Tb) katkılı terbiyum gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb$), bor (B) katkılı terbiyum gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb, B$) fosforları mikrodalga yardımcı tutuşma reaksiyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve lüminesans özellikleri

incelenmiş ve özellikle bor katkılı gadolinyum alüminat fosforunun UV duyarlılığının yüksek olması nedeniyle termoluminesans dozimetre için gereken genel şartlara uygunluğu araştırılmıştır.

1.1. Literatür özeti

Tez çalışmasında katkısız, nadir toprak elementi olan terbiyum katkılı ve terbiyum ve bor katkılı gadolinyum alüminat sentezlenmesi, sentezlenen fosfor malzemenin yapısal ve lüminesans özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu nedenle literatürde daha önce geliştirilen ve incelenen gadolinyum alüminat fosforları araştırılmıştır.

Marcela ve arkadaşları 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada farklı fazlara sahip alüminyum-gadolinyum oksitleri, katı hal reaksiyonu ve Pechini yöntemi gibi yöntemlerde kullanılanlardan daha düşük sıcaklıklar kullanarak, hidrolitik olmayan sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır [7]. Çalışmada ısıtma işleminin örnek yapı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Örneklemin yapısal özellikleri, X ışını difraksiyonu, fotoluminesans (PL) spektroskopisi ve kızıl ötesi spektroskopisi analizleri temelinde tartışılmıştır. İlk kristalizasyon ve $GdAlO_3$ fazı $400\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenmiştir. Tüm örneklerde 275, 393 ve 467 nm ile en yüksek uyarım altında $^5\text{Do} \rightarrow ^5\text{F}_j$ ($J=0,1,2,3,4$) manifoldlarından kaynaklanan karakteristik geçiş bantları ortaya çıkmıştır. $^5\text{Do} \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişi genellikle emisyon spektrumlarına egemendir, bu da Eu^{3+} iyonunun inversiyon merkezi olmayan bir alanı kapladığını gösterir.

Kamada ve arkadaşları 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada Pr katkılı $Gd_3(\text{GaAl})_5\text{O}_{12}$ tekli kristallerini mikro-çekme yöntemi ile oluşturmuşlardır [8]. Oluşan tüm kristallerin yeşilimsi, şeffaf ve 3 mm çapında, 15-30 mm uzunluğunda olduğu belirlenmiştir. Ne görünür kapanımlar ne de çatlaklar gözlemlenmemiştir. Lüminesans ve sintilasyon özellikleri ölçülmüştür. Granül yapısındaki Ga^{3+} iyonlarının Al^{3+} sahalarındaki yerleşimleri incelenmiştir. Bu kristallerde 340 nm dalga boyunda Pr^{3+} 5d-4f emisyonu gözlenmiştir. $Gd_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}$ %1 en yüksek emisyon yoğunluğunu göstermiştir. $Gd_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Pr}$ numunesinin 3 mm*1 mm boyutundaki ışık verimi yaklaşık 4500 foton/MeV, sintilasyonda bozulma süresi 7,9 ns (%0,5), 46 ns (%0,7) ve 214 ns (%98,8) olduğu görülmüştür.

Li ve arkadaşları 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada kırmızı emisyonlu fosfor olarak Eu^{+3} katkılı $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (GdAM), GdAlO_3 (GdAP), ve $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (kafes stabilizasyonu için %10 Lu içeren GdAG) geliştirmişlerdir [9]. Kümülatif karbonat öncüleri ile, faz evrimi çalışmaları, üç fosforun sırasıyla saf fazlar olarak kristalleşmesi için 1000 °C, 1100 °C ve 1300 °C minimum işlem sıcaklıkları gerektiğini göstermiştir. İtiryum alüminat muadilleri ile karşılaştırıldığında, gadolinyum bazlı fosforlar Gd'nin düşük elektronegatifliğinden ve verimli $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ enerjisinin ortaya çıkması nedeniyle fotolüminesansın önemli ölçüde daha yüksek kuantum verimlerine bağlı olarak kırmızı kaymalı $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{+3}$ yük aktarım uyarma bandı (CTB) merkezleri sergiler. Transfer: Optimal Eu, içerik GdAM için %75 ve GdAG için %5 olarak belirlenmiş ve değişim etkileşimlerine bağlı olarak lüminesans konsantrasyonunun söndürülmesi önerilmiştir. Floresans bozunma analizinde daha yüksek sıcaklıkta veya daha yüksek Eu^{+3} içeriğine sahip fosfor tozu için daha kısa yaşam süresi bulmuş ve bunun altında yatan mekanizma tartışılmıştır. Floresans ömürleri, baskın emisyonlar için itiryum ve gadolinyum fosfor sistemleri arasında da karşılaştırılmıştır.

Merkushkin 2013 yılında yaptığı çalışmada nadir toprak elementlerinin (REE) alüminatlarının ince tozlarını ıslak tutuşma yöntemi ile elde etmiştir [10]. Lantan-Gadolinyum alüminatın katı faz sentezi incelenmiştir. İstenilen fazın 750 °C'ye kadar sıcaklıklara ulaşabileceği gösterilmiştir. REE alüminat seramiklerin düşük açık gözeneklilik ve nispi yoğunluk ile teorik değerlerin %99'una ulaşmasını sağlayan ateşleme rejimleri belirlenmiştir.

Guang Li ve arkadaşları 2015 yılındaki derleme yazısında Tb^{+3} ve Lu^{+3} stabilize gadolinyum alüminat granat katı çözeltilerinin fotolüminesans ve katodolüminesans performanslarını, gadolinyum alüminat granatın ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, GAG) metastabl kafesinin stabilizasyonunu, aşağı ve yukarı dönüşümlü fosforları, saydam seramikler ve tek kristaller gibi ileri optik malzemelerle ilgili gelişmeleri özetlemişlerdir [11]. Malzemeler GAG konağının yararlarını göstermek için daha iyi bilinen YAG ve LuAG muadilleri ile karşılaştırılmıştır. Daha fazla kovalent GAG kafesi ve Gd^{+3} 'den aktivatöre verimli enerji transferine sahip olan bir dizi fosfor sistemi için yeni emisyon özelliklerine ve önemli ölçüde iyileştirilmiş lüminesansa

ulaşabileceği gösterilmiştir. Ce^{+3} katkılı GAG bazlı tek kristaller ve saydam seramiklerin aynı zamanda yüksek teorik yoğunluk, hızlı sintilasyon çürümesi ve yüksek ışık verimlerinin avantajlarına sahip oldukları ve geniş bir uygulama yelpazesi için sintilatör olarak büyük bir potansiyele sahip olduklarına işaret edilmiştir.

Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Yb/Er katkılı $Gd_3Al_5O_{12}(GdAG: Yb/Er)$ 'ın metastabil gamet örgüsü, $(GdLu)AG:Yb/Er$ katı çözeltileri oluşturmak için önemli ölçüde daha küçük olan Lu^{+3} dopingi ile etkili bir şekilde stabilize edilmiştir [12]. Saf faz $(GdLu)AG:Yb/Er$ gamet partikülleri, karbonat çökeltme yoluyla sentezlenen ilgili prekürsörlerinin kalsine edilmesiyle başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Gd^{+3} 'yü kısmen Lu^{+3} ile %50'ye değiştirmek, gamet kristalizasyon sıcaklığını düşürmekle kalmaz, aynı zamanda malzemenin teorik yoğunluğunu da artırır. Ortaya çıkan $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{0.948}Yb_{0.05}Er_{0.002}]AG(x^{1/4}0.1-0.5)$ iyi dispersiyon ve oldukça muntazam partikül morfolojisi ile, güçlü yeşil (510-590 nm, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ geçişi Er^{3+}) ve kırmızı (635-700nm, $^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$ geçişi Er^{3+}) emisyonları 978 nm lazer altında sergilenir. Çalışmada Er^{+3} 'nın uyardırma görünür emisyon renk ve yoğunluğu üzerindeki etkisi ve emisyon yoğunluğunun pompalama gücüne olan bağımlılığı ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Yb / Er katkılı $(GdLu)AG$ fosforu yeni bir lüminesans malzeme olarak kullanılabileceği çalışmada belirtilmiştir.

Li ve arkadaşları Lu^{+3} ile etkili bir şekilde stabilize edilen $Gd_3Al_5O_{12}:Tb/Ce$ ($GdAG:Tb / Ce$) granat solüsyonlarını 1300 °C'de kalsine ederek prekürsörleri (ön madde) elde etmişlerdir [13]. XRD, FE-SEM, BET, PL/PLE ve flüoresans bozunma analizi açısından malzemelere detaylı karakterizasyonlar verilmiştir. Ce^{+3} sarı emisyonunu izleyen fotolüminesans uyarım spektrumundan Gd^{+3} ve Tb^{+3} geçişlerinin meydana gelmesi verimli $Gd^{+3} \rightarrow Ce^{+3}$ ve $Tb^{+3} \rightarrow Ce^{+3}$ enerji transferini güçlü bir şekilde doğrulamıştır. İyi dispersiyon ve muntazam partikül büyüklüğü olan $[(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_{0,99-x}Ce_{0,01}Tb_x]AG$ ($x=0-0,1$) fosforları sırasıyla 275, 338, 457 nm'lik farklı uyarım dalga boyu altında çeşitli ışıltama özellikleri sergiler. Fotolüminesans karşılaştırması $Gd^{+3} \rightarrow Ce^{+3}$ ve $Tb^{+3} \rightarrow Ce^{+3}$ enerji transferinden dolayı, en iyi lüminesans fosfor $[(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_{0,89}Ce_{0,01}Tb_{0,1}]AG$ 'nin, iyi bilinen YAG:Ce ile hemen hemen aynı olduğunu, emisyonda LuAG:Ce'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. Yoğunluğu ve sıcak beyaz ışıltandırma için istenen büyük ölçüde kırmızıya kayan bir emisyon bandına sahiptir. Floresans bozunma analizi, Ce^{+3} emisyonunun kullanım

ömrünün Tb^{+3} birleşmesi ile pek değişmediğini tespit etmiştir. Bu çalışmada geliştirilen $[(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_{0,99-x}Ce_{0,01}Tb_x]AG$ ($x=0-0,1$) garnetleri, çeşitli aydınlatma, optik disk ve sintilasyon uygulamalarının gereksinimlerini karşılayan yeni bir fosfor tipi olarak hizmet edebilir.

Teng ve arkadaşları katı hal sentezi ile elde ettikleri $(Gd_{1-x}Tb_x)_3Al_5O_{12}$ ($GdAG:Tb^{+3}$) tozlarından karbonat çökeltmesi yoluyla öncü maddeyi elde etmişler ve $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon yapmışlardır [14]. $GdAG:Tb^{+3}$ fosforların performansı, XRD, FE-SEM, HR-TEM PLE/PL ve floresans bozunma analizlerinin kombine teknikleri ile karakterize edilmiştir. Düşük Tb^{+3} dopingi $GdAG$ granatın kimyasal yapısını termal ayrışmasına karşı stabilize edebilir. $GdAG:Tb^{+3}$ iyi dispersiyon ve oldukça muntazam bir partide morfolojiye sahip Tb^{+3} fosforları 277 nm 'de ($4f^8-4f^75d^1$ geçişinde) UV uyarımı altında 544 nm ($5D^4 \rightarrow 7F^5$ geçişlerinde) en güçlü yeşil emisyonu sahip bir dizi geçişler sergiler. Daha sonra $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ geçişi ile örtüşür. Gd^{+3} 'ün iç içe geçmesi dolaylı olarak Gd^{+3} 'den Tb^{+3} 'ya kadar enerji transferinin varlığını gösterir. $Gd^{+3}-Tb^{+3}$ enerji transferiyle, daha yüksek Tb^{+3} emisyonu ve kuantum verimliliği bilinmektedir. Bu çalışmada $YAG:Tb^{+3}$ ve $LuAG:Tb^{+3}$ elde edilmiştir. Tb^{+3} içeriğinin fosforun lüminesans özelliği üzerindeki etkileri, özellikle de PLE/PL özellikleri, floresan ömrü ve kuantum açısından etkili olduğu, Tb^{+3} ile aktive edilmiş YAG ve $LuAG$ bileşiklerindeki ile karşılaştırılmıştır. $GdAG:Tb^{+3}$ 'ün CIE kromatiklik koordinatları ve söndürme konsantrasyonları (0,37; 0,56) ve %10 olarak belirlenmiştir. Optimum Tb^{+3} 'ü %10'da tutarak elde edilen $(Gd_{0,9}Tb_{0,1})AG$ fosforu, yüksek lüminesans özelliği ve yüksek teorik yoğunluğu sayesinde, 277 nm uyarım altında %88,7 ve %73,6 yüksek iç ve dış kuantum verimine sahip olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada geliştirilen $(Gd_{1-x}Tb_x)AG$ granat fosforların yeni bir fotolüminesans malzemesi olarak kullanılması beklenmektedir.

Jisha ve arkadaşları çalışmalarında yeni bir yeşil ışık yayan nanofosfor olan $GdAlO_3:Tb^{+3}$ (%1-11 mol), tutuşma yöntemiyle sentezlenmiş ve nihai ürünler karakterize edilmiştir [15]. Örneklerin enerji bandı boşluğu, dağınık yansıma spektrumlarından 5,13-5,88 eV aralığında tahmin edilmiştir. Eklenen Tb^{3+} iyonlarının elektronik yapı üzerindeki etkisi, mutlak elektronegatifliğe dayalı olarak incelenmiştir. 378 nm uyarımı altında, Tb^{3+} iyonlarının $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$) geçişine karşılık

gelen karakteristik fotoluminesans emisyonu, 500-650 nm dalga boyunda gözlenmiştir. Optimize edilmiş nanofosfor, gizli parmak izi tespitindeki uygulamalar için uygun bulunmuştur. Fotometrik karakterizasyon, mükemmel renk kromozisite koordinatlarını ve ilişkili renk sıcaklığı seviyelerini ortaya çıkarmıştır. Çalışmada elde edilen fosfor, yeşil WLED' ler, katı hal ekranları ve adli tıp uygulamaları için oldukça yararlıdır.

Saji ve arkadaşları tek fazlı nanokristal gadolinyum alüminatı ($GdAlO_3$), oto ateşleme sitrat kompleksi tutuşma prosesi ile gadolinyum oksit ve alüminyum nitrattan sentezlemiştir [16]. Prekürsörün termal ayrışımı ve ardışık faz oluşumu X-ışını difraksiyon analizi (XRD), Termo-Gravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA) ve Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi analizi kullanılarak incelenmiştir. XRD, Pbnm uzay grubundaki ortorombik perovskit yapılı $GdAlO_3$ oluşumunu ortaya çıkarmıştır. Partikül büyüklüğü analizi için TEM kullanılmıştır. Nanopartikül büyüklüğü 30-50 nm aralığındadır. Sinterlenmiş paletin yüzey morfolojisi yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopisinden (HR-SEM) elde edilmiştir. $GdAlO_3$ nano partiküllerinin absorpsiyon spektrumu 3,15 eV enerjili bant aralığında doğrudan geçiş olduğunu göstermiştir. 1 Hz – 1 MHz frekans aralığında numune üzerinde, sıcaklığın fonksiyonu olarak dielektrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Dielektrik sabiti ve kayıp teğet tanjant değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olduğu bulunmuştur. 100 KHz'de dielektrik sabiti 8,62 ve kayıp tanjant değeri -0,02 olarak belirlenmiştir.

Zhang ve arkadaşları Alüminat garanat malzemeleri arasında, seryum katkılı gadolinyum galyum alüminyum granat seramikler (GGAG:Ce)'in büyük performans avantajları gösterdiğini belirlemiştir [17]. Bu da tıbbi görüntüleme, yüksek enerji ışınları tespiti ve güçlü LED aydınlatması gibi uygulamalarda ümit verici olmuştur. Bu çalışmanın amacı GGAG:Ce'nin termikliğini, kısmi Y^{+3} süstitüsüyonuyla yükseltmek ve kristal yapı ile optik özellikler arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktır. GGAG:Ce⁺³, XY⁺³ seramikleri kimyasal çökeltme yoluyla elde edilmiştir ve sinter kombinasyonu oksijen atmosferi ve sıcak isostatik presleme ile yapılmıştır. Ayrıntılı kristal yapı bilgisini tanımlamak için, Rietveld arıtmaları ilk olarak XRD desenlerinde alınmıştır. Kristal yapı incelemeleri, Y ve Ga atomlarının 12 ve 8 yüzölçümlü bölgeler arasındaki karşılıklı ikame yeteneğini doğrular. Malzemenin optik ve luminesans

özellikleri araştırılmıştır. Sonuçlar, örneklerin geçirgenliğinin emisyon dalga boyunda %77'ye ulaşabileceğini, spektral olarak düzeltilmiş ışık verimi değerinin ise 61000 ± 1200 foton/MeV değerine ulaştığını göstermektedir.

Zhanga ve arkadaşları seryum katkılı gadolinyum galyum garnet prekürsörlerini, bir ultrasonik kimyasal çökeltme metodu (UCC) ile ve geleneksel kimyasal çökeltme yöntemiyle (TCC) karşılaştırılmak üzere sentezlemişlerdir [18]. Ultrasonikasyonun tozların morfolojisi üzerindeki etkisi ve GGAG:Ce seramiğinin geçirgenliği üzerinde çalışılmıştır. Sonuçlar, UCC yönteminin yüksek şeffaflık elde edilmesine katkıda bulunduğu, GGAG:Ce tozlarının homojenleşmesini ve sinterabilitesini etkili bir şekilde geliştirebileceğini göstermektedir. GGAG seramiklerinin sahip olduğu en yüksek geçirgenlik %81'dir.

Li ve arkadaşları bu çalışmada, manyetik rezonans ve uzun süre kalıcı ışıltama özelliklerine sahip olan bir çeşit gözenekli nanopartiküller $GdAlO_3:Cr^{+3}, Sm^{+3}$ sentezlemiştir [19]. Küresel morfoloji ve dar boyut dağılımı, GAO:Cr,Sm nano parçacıklarının bir ilaç taşıyıcı olarak kullanılmasına izin verir ve ilaç salım sonuçları GAO:Cr,Sm ilaç taşıyıcılarının mükemmel ve sürekli bir uyuşturucu özellikleri olduğunu gösterir. Bu nano partikülle, 254 nm UV ışınması altında 732 nm de mükemmel NIR kalıcı, yaklaşık yarım saallik lüminesans sergiler. Ayrıca bu nanopartiküllerin kontrast ajan olarak MR görüntüleme için uygulanabileceği anlamına gelen $4,75 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ uzunlamasına rahatlama değerine sahiptirler. Carboxymethyl Chitosan, mükemmel biyolojik uyumluluğa ve düşük toksisiteye sahip olmasını sağlamak için $GdAlO_3:Cr^{+3}, Sm^{+3}$ nanopartiküllerin yüzeyinde modifiye edildi ve bu nanopartiküller vücut içi görüntülemeyi gerçekleştirmede başarılı oldu. Bu nedenle $GdAlO_3:Cr^{+3}, Sm^{+3}$ 'nin iyi tanımlanmış nanoborları, çift modelli görüntüleme özelliği nedeniyle izlenebilir ilaç taşıyıcıları ve vücut içi görüntüleme maddesi olarak biyomedikalde büyük bir potansiyel sergiler.

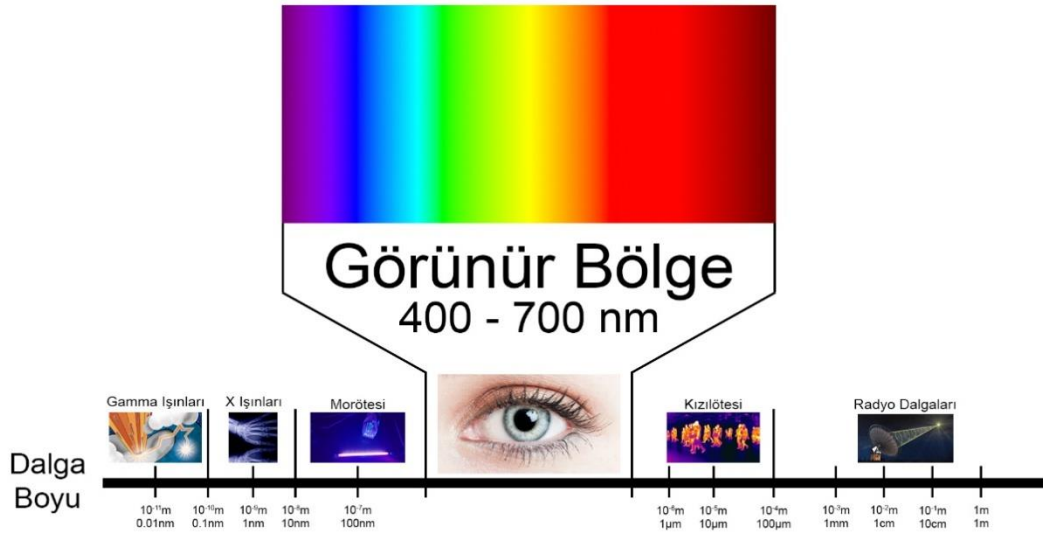
Chen ve arkadaşları ($Gd_{0,97-x}Eu_xTb_{0,03}$) AlO_3 ($x \frac{1}{4} 0.005e0.07$) fosforlarını, bir çökeltici olarak amonyum bikarbonat kullanarak çökeltme yöntemiyle sentezlemiştir [20]. FT-IR, XRD, FESEM, PLE/PL ve fotolüminesans azalma analizlerinin kombine teknolojileri, faz evrimi, morfolojileri ve lüminesans özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. Dispersiyonlu fosforlar, 617 nm'de (Eu^{+2} 'nin $^5D_0-^7F_2$ geçişi) 275

nm'lik optimum uyarım altında (Tb^{+2} 'nin $4f^8-4f_75d_1$ geçişi, Gd^{+3} 'nin $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_7$ geçişi) altında güçlü canlı kırmızı emisyon sergilemiştir. Eu^{+3} emisyonunu izleyen PLE spektrumları üzerindeki Gd^{+3} ve Tb^{+3} uyarma bantlarının varlığı, doğrudan $Tb^{+3} \rightarrow Eu^{+3}$ ve $Gd^{+3} \rightarrow Eu^{+3}$ enerji transferinin bir kanıtıdır. Emisyon yoğunluğunun, Eu^{+3} miktarına göre değiştiği ve söndürme konsantrasyonunun, hesaplanan değere yakın olan %5 olduğu görülmüştür. Sıcaklığa bağlı PL analizi ($Gd_{0,92}Eu_{0,05}Tb_{0,03}$) AlO_3 numunesinin çok iyi termal kararlı özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada yer alan tüm ($Gd_{0,97-x}Eu_xTb_{0,03}$) AlO_3 fosforları $0,65 \pm 0,02$; $0,35 \pm 0,02$ CIE kromatiklik koordinatlarına ve 2558 K renk sıcaklığına sahiptir. Floresans bozunma analizi, 617 nm emisyonu için kullanım ömrünün Eu^{+3} içeriği ve sıcaklık artışı ile azaldığını göstermektedir. $Tb^{+3} \rightarrow Eu^{+3}$ enerji aktarımı sayesinde ($Gd_{0,92}Eu_{0,05}Tb_{0,03}$) AlO_3 fosforlar katı hal ekran ve ışık yayan cihazlarda kullanılabilir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Lüminesans

Malzemeden yayılan lüminesans ışık, elektromanyetik spektrumun üç spektral bölgesinde görünebilir; 1-görünür bölge, 2-yakın kızılötesi bölge, 3-ultraviyole bölgesi (Şekil 2.1).

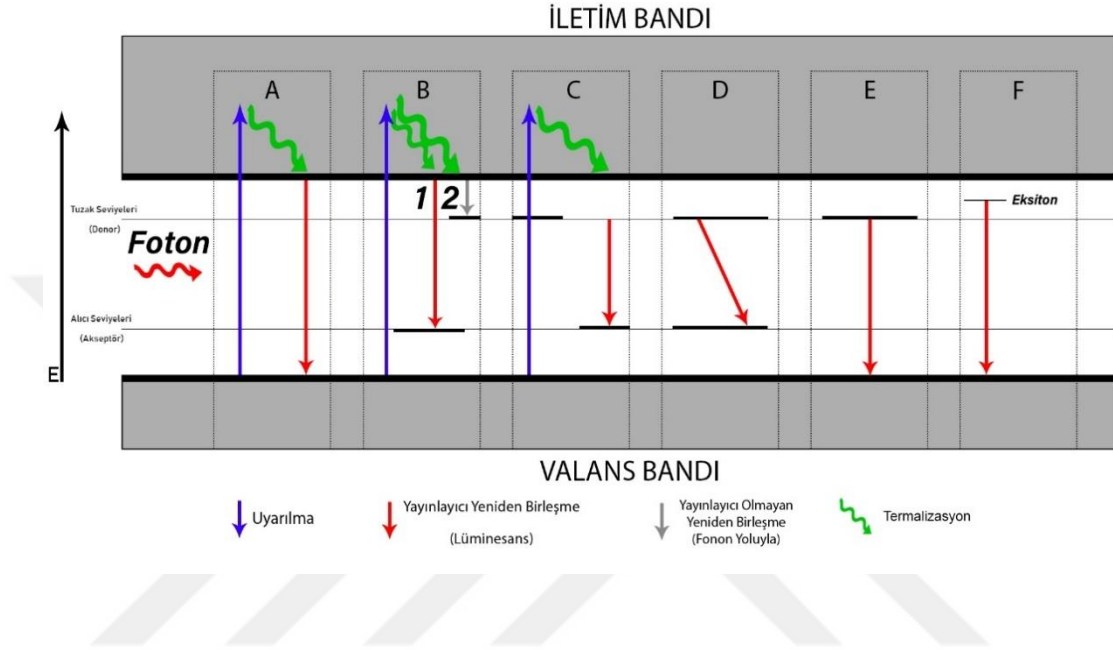


Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum

Bazı organik ve inorganik bileşiklerin sıvı, katı veya gaz fazlarında lüminesans gözlenir. Işıldama olarak da bilinen lüminesans; sıcaklık artışı olmadan bazı maddelerin ışık çıkarmasıdır. Lüminesans olayı, yanmakta olan odun ve kömür, akkor hale gelmiş metallerin ışık yayınlamasından tamamen farklıdır. Işıldama olayı örneğin; neon lambalar, televizyon, radar ve radyoskop ekranları, saat kadranları, sokak reklamları ve kıyafetlerde kullanılan bazı boyalarda, yıldırım ve kuzey ışıkları denilen doğa olayları ve hatta ateşböceği ve kandil böceği gibi yapısında lüminal ve lüsiferin enzimleri bulunan canlılarla karşımıza çıkmaktadır. Lüminesans; oluşumu sırasında ışıldayan cismin sıcaklığının oda sıcaklığının üstüne çıkması gerekmediğinden soğuk ışık olarak da adlandırılır.

Fosfor maddelerin atomları, ışık (morötesi ya da X ışını), elektron veya alfa parçacıkları, elektrik alan, kimyasal tepkimeler, basınç etkisi sonucu ortaya çıkan enerjiyi alarak uyarılmış enerji düzeylerine yükselirler. Uyarılmış enerji düzeyleri

kararsız olduğundan atomlar aldıkları enerjiyi; ışık, ısı veya hem ışık hem de ısı olarak salıp temel enerji düzeyine dönerler. Uyarılma; atomların en dış kabuğunda bulunan elektronların çeşitli yollarla enerji alarak kararsız olan üst enerji düzeylerine çıkmasıdır. Lüminesans sürecinde uyarılma için atoma verilen enerjinin ışığa dönüştürülebilir miktarı ışıldama verimi olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. Lüminesansın enerji bant modeli.

A: soğurma: banddan banda

B: 1. yayımlama: banddan merkeze (elektron-hol tuzaklanması.) 2. depolama

C: doğrudan geçiş (iletim bandından direkt olarak valans bandına geçiş) tuzaktan elektron-hol kurtulması

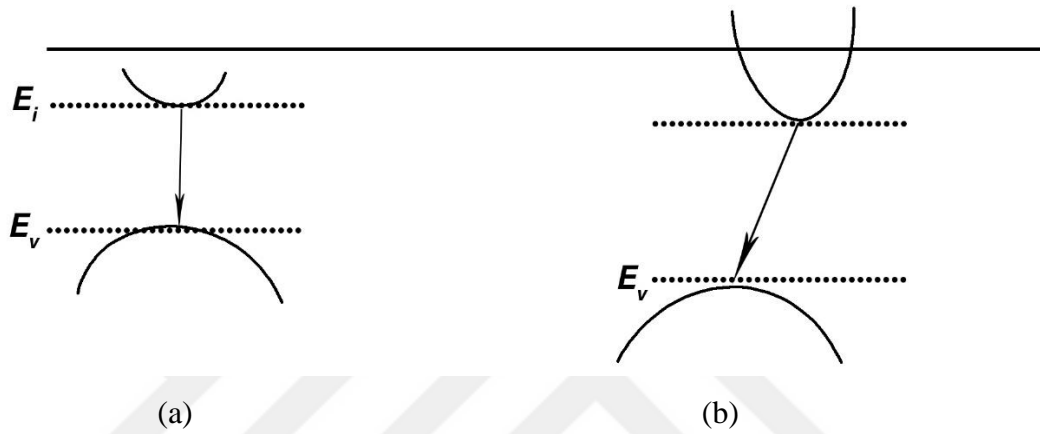
D: indirekt geçiş (dolaylı yeniden birleşme) merkezden merkeze geçiş

E: tuzaktan değerlik bandına geçiş

Işıldama olayları enerji alan atomun dış yörüngelerinde bulunan elektronun üst enerji düzeyine uyarılması soğurma (Şekil 2.2.a), yayımlama ve depolama (Şekil 2.2.b) ve sonra kararsız yüksek enerjili düzeyden temel düzeye inerken düzeyler arasındaki enerji farkını ışık, ısı veya hem ışık hem de ısı olarak salması emisyon (Şekil 2.2 c, 2.2.d, 2.2.e, 2.2.f.) olarak üç temel aşamada gerçekleşir. Temel düzeydeki elektron yüksek enerji düzeyine çıktığında kararlı düzeyde oluşan boşluk (hol) daha yüksek enerjili elektronlar tarafından doldurulur ve böylece boşluk diğer enerji

düzeyine taşınmış olur. Uyarılan elektron temel seviyeye inerken hol ile yeniden birleşerek lüminesans ışıdamayı oluşturur.

Yarıiletkenlerde yeniden birleşme olayları; bantlar arası geçişler, safsızlık merkezleri yoluyla yeniden birleşme, eksiton yeniden birleşmesi olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşebilir. Banttan banda yeniden birleşmeye doğrudan geçiş ve merkezle ilgili düzeyler arasında olan geçişe dolaylı geçiş denir.



Şekil 2.3. a) Doğrudan bant aralıklı yarı iletkenler için banttan banda geçiş b) Dolaylı bant aralıklı yarıiletkenler için bantlar arası geçiş.

Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde iletim bandı ve valans bandındaki elektronlar aynı dalga vektörüne sahiptir. Bu nedenle geçiş momentum transferi olmaksızın gerçekleşir (Şekil 2.3.a).

$$E_g = hc/\lambda$$

Bantlar arası geçişte elektron ve holün birleşme ihtimali;

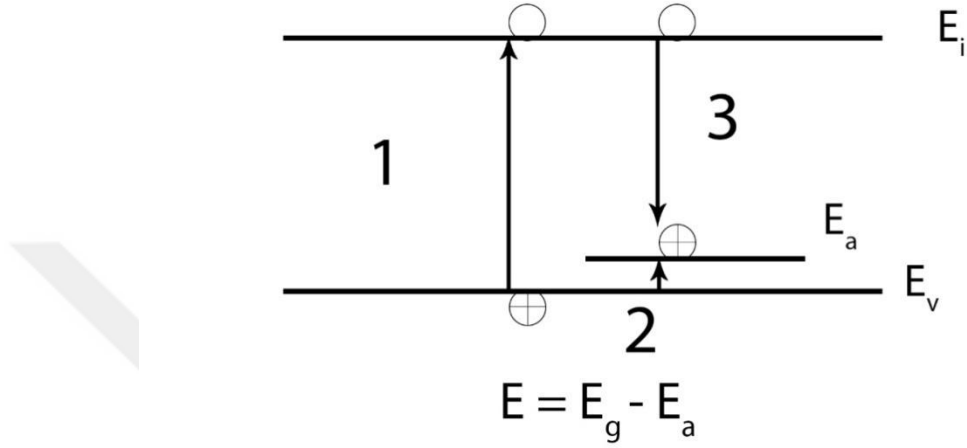
$$r = Bnp$$

bağıntısı ile belirlenir. B sabiti, dolaylı bant aralıklı yarıiletkenler için doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerden yaklaşık 100 bin kat daha azdır. Bu nedenle doğrudan geçişin gerçekleşme olasılığı dolaylı geçişten daha fazladır. Doğrudan geçiş yüksek sıcaklıklarda ve Si, Ge, GaAs gibi çok saf kristallerde görülür. Işık yayan diyotlar ve yarıiletken lazerlerde banttan banda direkt geçişler görülür.

Dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerde banttan banda geçiş olabilmesi için dalga vektörünün korunması gerekir (Şekil 2.3.b). Bu yüzden bir fonon oluşturulmalı veya yok edilmelidir.

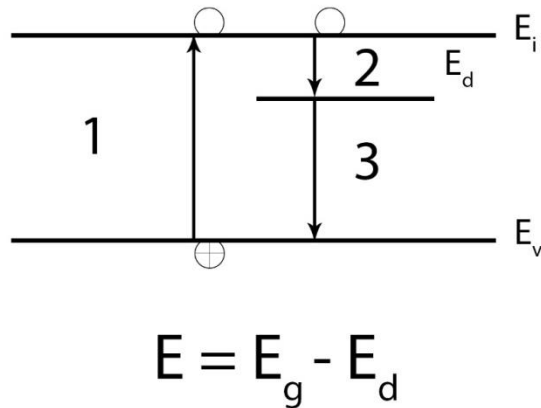
$$E_g \pm E_p = hc/\lambda$$

Band maksimumunun farklı bir dalga vektörüne sahip olması durumunda momentum transferi gerçekleşir. Bu durum banddan banda geçiş olasılığını düşürür ve banddan merkeze ya da merkezden banda dolaylı geçiş olur.



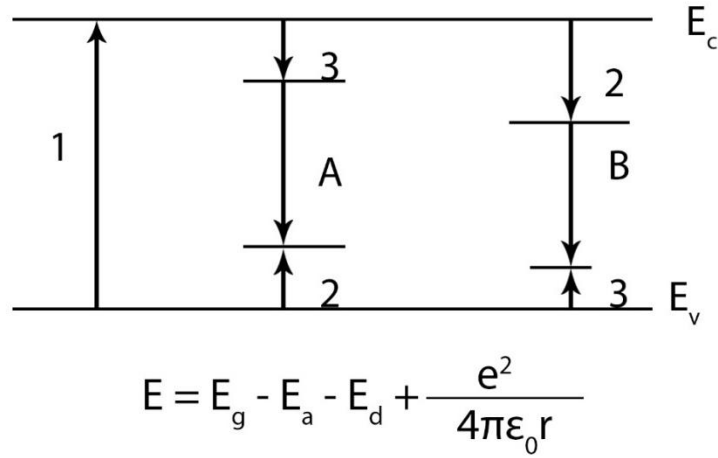
Şekil 2.4. Safsızlık merkezi ile yeniden birleşme (bant-akseptör (alıcı)).

Valans bandının biraz yukarısına yerleşen seviyenin deşik yakalama ihtimali yüksektir (Şekil 2.4).



Şekil 2.5. Safsızlık merkezi ile yeniden birleşme (donor (verici)-bant).

Enerji seviyesi iletim bandına çok yakın bir yerde yerleşir. Elektron yakalama ihtimali valans bandındaki hollerin yakalanma ihtimalinden daha fazladır (Şekil 2.5).



Şekil 2.6. Safsızlık merkezi ile yeniden birleşme (Donor – Akseptör)

Bir safsızlık merkezi ile yeniden birleşmede iki enerji seviyesi söz konusudur. A ve B geçişlerinde ışımali birleşme gerçekleşir (Şekil 2.6).

Bağlı elektron-hol çiftine eksiton denir ve saf yarıiletkenlerde iletim bandının altında enerji seviyelerine sahiptir. Oldukça yüksek sıcaklıklarda elektron ve holün ortak çekim merkezlerinde Bohr benzeri daire çizdikleri durumlar gibi düşünülebilir.

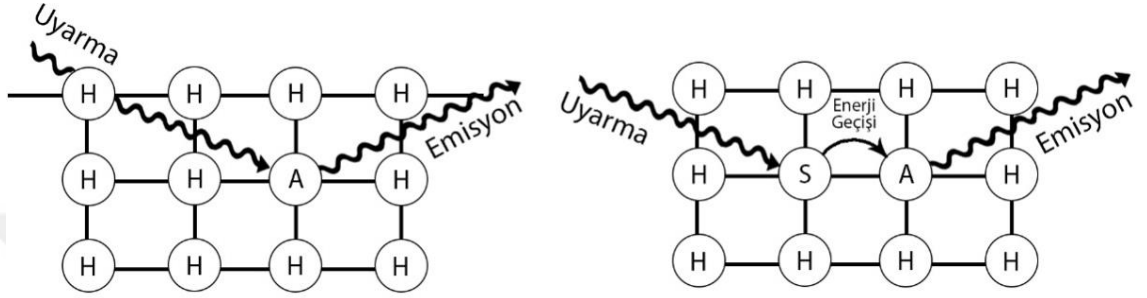
$$E_e = 13.6 m_r / m_e (1 / \epsilon_r)^2 eV$$

2.2. Fosforun Tanımı

Fosforlar veya lümenforlar lüminesans gösteren katı malzemeler olarak tanımlanabilir. Fosforlar, esas olarak, aktivatörler olarak adlandırılan uygun iyonlarla takviye edilmiş çok saf inorganik malzemelerden oluşurlar. Fosforlar örneğin televizyon tüplerinde geniş kullanım alanı bulmuştur.

- Aktivatörler genellikle, konakçı kafesin milyonda bir ile beş arasında değişen konsantrasyon seviyelerinde bulunur.
- Sıklıkla, ek iyonlar kafes içinde yük dengeleyicileri veya donörler olarak hareket eder. Bunlar ortak aktivatörler olarak adlandırılır. Aktivatörler ana

kafes içine sokulduğunda lüminesans üretilir. Aktivatörler lüminesans üretmek için uyarılabilecek yerel merkezler yaratır (Şekil 2.7.a)). İstenen emisyonla sahip bir aktivatör, mevcut uyarma enerjisi için gerekli emilime sahip olmadığında, eksitasyon enerjisini emen ve daha sonra komşu aktivatöre aktaran bir ko-aktivatörün dahil edilmesi mümkün olabilir. Bu durum Şekil 2.7.b' de açıklanmaktadır.

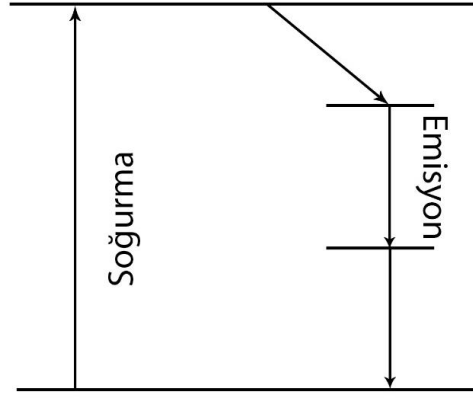


Şekil 2.7. a) Ana kafesteki (H) aktivatörün (A) uyarma ve emisyon süreçlerini gösterir. b) Ko-aktivatörün (S) uyarma ve emisyon süreçlerindeki rolünü gösterir.

Normal olarak fosforlar, ev sahibi kristaller olarak görev yapan kristal yapı malzemelerinden yapılırlar. Bunlar, lüminesansı üreten, aktivatör olarak adlandırılan, x miktarda kontrollü safsızlıklar içerir.

2.2.1. Stoke lüminesans yasası

George Stoke 1852'de ilk lüminesans yasasını belirtti. Yayılan ışığın dalga boyunun emilen ışığın dalga boyundan daha uzun olması gerektiğini söyledi (Şekil 2.8). Bilim dünyası bu ifadeyi lüminesansın ilk yasası olarak değerlendirdi. Fotolüminesans için; uyarma enerjisi, emisyon enerjisinden daha büyük ($E > E_e$) dolayısıyla uyaran ışığın dalga boyu, salınan ışığın dalga boyundan daha küçüktür ($\lambda_e < \lambda$).



Şekil 2.8. Stoke Lüminesans Yasası

Yukarı dönüştürücüler olarak bilinen fosforlar Stokes'in yasasını takip etmez. Bunlar Anti-Stokes fosforları olarak adlandırılır ve uyarma için iki veya daha fazla foton kullanarak kızılötesi ışığı görünür ışığa dönüştürebilir.

2.2.2. Aktivatörlerin bir fosfor kafesine girmesi

Kafes kusurları parlaklık üretir. Işıldama, toplama veya çıkarma yoluyla oluşabilir.

a) Işıldama oluşturmak için kafeslere atom eklenmesi

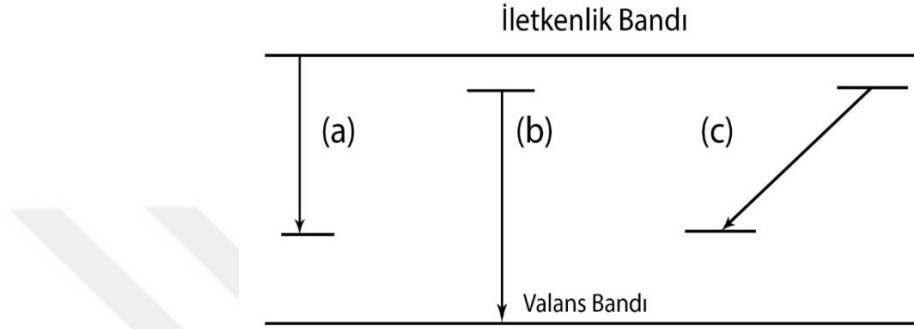
b) Lüminesans oluşturmak için kafeslerden atomların çıkarılması

gibi iki durumda (a, b) lüminesansı arttırmayı hedefleyen aktivatörler olarak tanımlanabilir. Bir aktivatör herhangi bir malzemeye sokulduğunda, kristal stokiyometrisinin ışıldama üretmede daha iyi veya daha kötü olması için yeniden düzenlenen yeni bir malzeme formudur. Bu kristal ya da malzeme örgüsü, kristale daha fazla aktivatör sokmak için kimyasal işlemler kullanılarak yeniden düzenlenmesi ile elde edilebilir. Fosfor konakçı kafesine aktivatör ilave etmek için iki farklı yöntem vardır:

a) Fosforun çökeltmesinden önce reaksiyon çözeltisine aktivatör eklenmesi, prekürsör daha sonra aktivatör ve konakçı kafesini aynı anda çökelterek gerçekleşir. Bu metod koaktivatör çökeltmesi olarak adlandırılır.

b) Aktivatör çözeltisini kuru fosfor kafesine ekleyerek ve ardından kurutulmuş katı maddeyi ateşleyerek konakçı kafese aktivatör eklemek.

Lüminesans emisyonu üç genel modelle sunulabilir. Şekil 2.9' da yasak enerji açığında aktivatör ve koaktivatör seviyelerinin yeri ve lüminesans emisyonunu oluşturan enerji geçişleri gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Lüminesans emisyonu için enerji modelleri (a) Schon-Klasens modeli (b) Lambe-Klick modeli (c) Prener-Williams modeli.

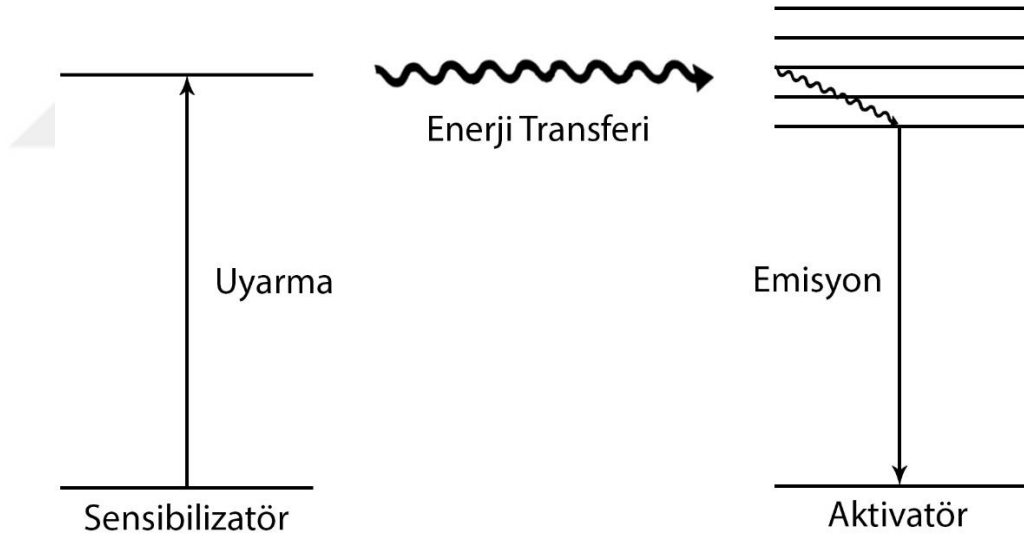
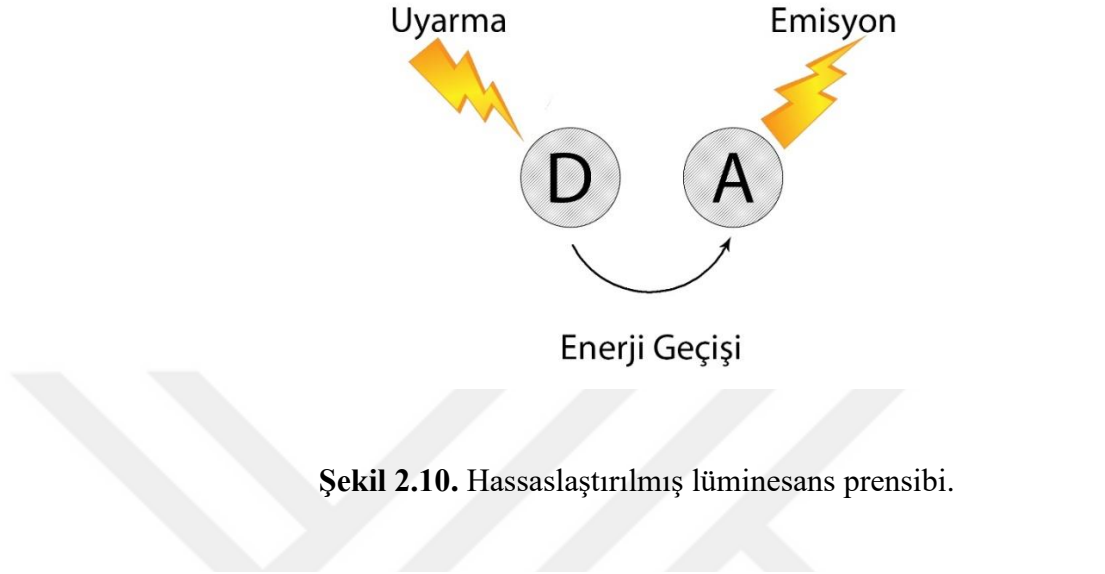
Schon-Klasens modeli (Şekil 2.9.a); lüminesansın bir elektron iletim bandından, valans şeridinin üzerinde bulunan lokal bir alıcı seviyesinde radyasyonla yeniden birleşmesinden kaynaklandığını gösterir. Lambe-Klick modeli (Şekil 2.9.b); İletim bandının altında yer alan bir seviyede sıkışmış bir elektron ile birleşen bir serbest boşluk olarak ışıldayan geçişi temsil eder. Prener-Williams modeli (Şekil 2.9.c); aktivatör ve ortak aktivatörün lokalize bir bağlantısının lüminesans emisyonunu vermek için gerekli olduğunu düşündür.

İyi bir inorganik fosfor, bir konakçı ve bir aktivatörden oluşur. Malzemelerin yüksek saflıkta olması gerekir. Aktivatör, fosfor kafese çeşitli yollarla (örneğin birleştirme, aktivatörü reaksiyon çözeltisine çökeltme olmadan eklemek gibi) sokulabilir.

2.2.3. Sensirizörlerin bir fosfor kafesine girmesi

Sensitize edilmiş (hassaslaştırılmış) fotolüminesans, belirli bir spektral alanda kayda değer bir ışık absorpsiyon kabiliyetine sahip olmayan bir safsızlık türünün

(aktivatör veya alıcı) başka bir yabancı madde türünden (sensitizör veya vericiden) emilim ve aktarım sonucu uyarma üzerine radyasyon yaydığı bir süreç olarak tanımlanır. Aktivatör (A), foto uyarımlı vericiden (D) enerji transferi ile uyarıldıktan sonra ışık yayar (Şekil 2.10.).



Şekil 2.11. Bir sensitizör ve aktivatör arasındaki enerji transferi

Uyarma ve yayma süreçleri, bir kuantum enerjisini emerek uyarılmış duruma geçen aktivatöre bağlıdır. İki durumun potansiyel eğrileri simetrik olmadığından başlangıçta çıkış halindeki faz, en düşük titreşim seviyesine kadar rahatlar. Sistemin kendi elektroniği durumuna dönerek, lüminesans olarak enerji farkını verir. Uyarma enerjisinin emisyon enerjisinden daha yüksek olduğuna dikkat ediniz. Enerji transfer

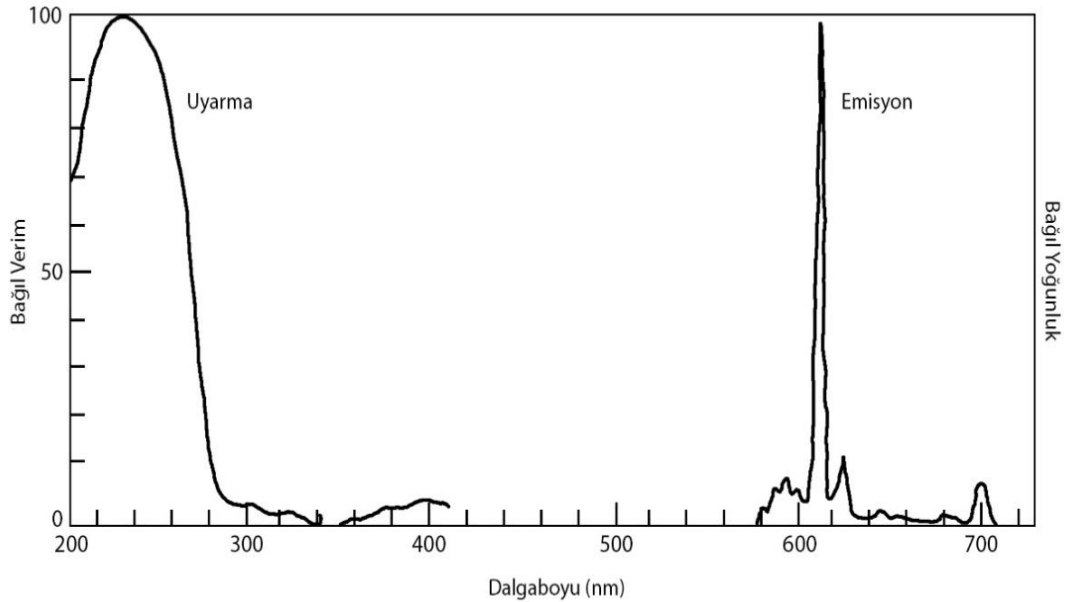
işlemi Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Ko-aktivatör ilk olarak, gelen radyasyonun emilmesiyle bir üst enerji durumuna uyarılmaktadır. Bu uyarma enerjisi, bir komşu aktivatör tarafından aktarılır ki, bu daha sonra ışıldayan emisyon yoluyla kendi temel durumuna geri döner. Aktarma işlemi ise radyal olmayan enerji transferi olarak adlandırılır. Bunun gerçekleşmesi için, aktivatör ve komşu aktivatörün eşit enerji seviyelerine uyarılmış olması ve ayrıca konukçu kafesinde 4 Å ile 30Å arasında değişebilen yakın bir mesafede olmaları gerekir.

2.2.4. Söndürücülerin bir fosfor kafesine girmesi

Kobalt, nikel, demir gibi metallere söndürücü denir. Normal olarak, her mol fosfor için küçük miktarlarda 10^{-6} ile 10^{-8} gram atom kullanılır. Söndürücülerin fosforda kullanılması; tepki hızını artırır, fosforu tekrar hazırlar ve aktivatörün fosfor ışıldamasını arttırmasına yardımcı olur.

2.2.5. Uyarma ve emisyon spektrumları

Bir fosforun dalga boyu değişimleri uyarma ve emisyon spektrumlarına yol açar. Spektrumlar uyarım enerjisinin aktivatör ve host kafes ile etkileşimini gösterir (Şekil 2.12.).



Şekil 2.12. Kırmızı Y₂O₃:Eu fosforunun uyarma ve emisyon spektrumları

2.2.6. Fosforlar ışık yayar

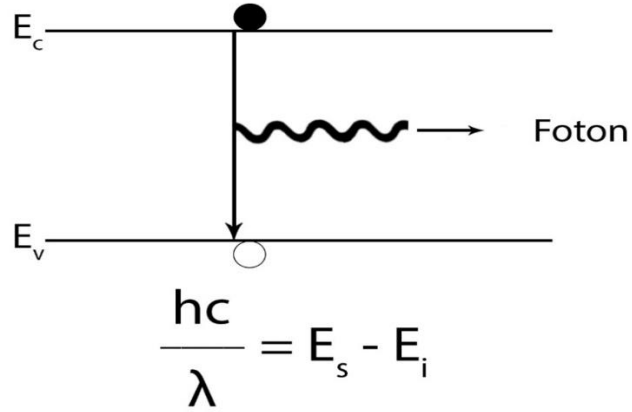
Temel olarak, bir iyon uyarılmış bir durumda iken; foton (görünür ışık) ya da kafes titreşimleri ile ısı (yüksek enerji) yayar.

Saniye cinsinden bazı aktivatör iyonlarının tipik yaşam süreleri;

- Mn^{2+} ($3d \rightarrow 3d$) $\sim 10^{-2}$
- Cu^+ ($4s \rightarrow 3d$) $\sim 10^{-3}-10^{-4}$
- Ag^+ ($5s \rightarrow 4d$) $\sim 10^{-6}-10^{-5}$
- Eu^{3+} ($4f \rightarrow 4f$) $\sim 10^{-4}-10^{-2}$
- Tb^{3+} ($4f \rightarrow 4f$) $\sim 10^{-4}-10^{-2}$
- Ce^{3+} ($5d \rightarrow 4f$) $\sim 3 \times 10^{-7}$
- Eu^{2+} ($5d \rightarrow 4f$) $\sim 8 \times 10^{-7}$

İnorganik katılardan gelen ışığın emisyonu genellikle aktivatörün ömrüne bağlı olarak ikiye ayrılır.

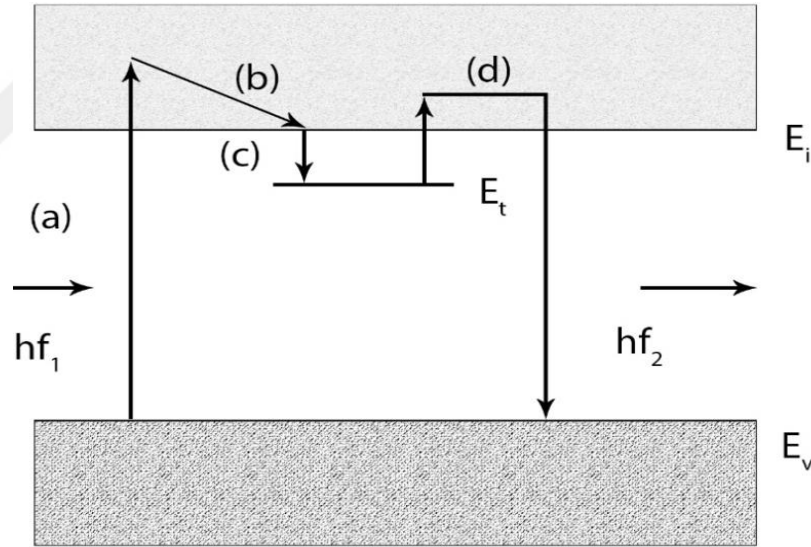
Floresans; ışığın algılanabilir emisyonunun eksitasyonun durmasıyla sona erdiği ışımadır. Floresans; mineralin algılanmaz kısa süreli ışımalarını belirtmek için kullanılan terimdir. Yeniden birleşme olayı ara geçiş düzeyi olmaksızın doğrudan ve hızlı bir şekilde gerçekleşirse, iki enerji düzeyi arasındaki fark ışık olarak işlem boyunca dışarı verilir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Floresans ışıma.

Fosforesans; uyarmadan sonra ışığın algılanabilir emisyonunun devam ettiği ışımadır. Bazı maddeler uyarma işlemi tamamlandıktan sonra da ışık yaymaya devam eder. Bu ışımaya Fosforesans, fosforesans ışımayı gerçekleştirebilen maddelere de fosfor maddeler denir. Fosforesans yavaş gerçekleşen bir olaydır. Flüoresans ışıma sıcaklık değişiminden etkilenmez iken aksine fosforesans ışıma sıcaklık değişimlerine duyarlıdır. Flüoresans ışımının bozunma süresi genel olarak 10^{-8} saniyeden kısa sürerken, fosforesans ışımının bozunum süresi daha uzundur. Bu nedenle flüoresans ve fosforesans ışımaları belirlemek için sıcaklığa bağlı bozunma süreleri karşılaştırılabilir.

Fosforesansın varlığı elektronun uyarıldığı kararsız seviyelerin altında daha düşük enerjiye sahip kararsız seviyelerin varlığına bağlıdır (Şekil 2.14). Bu seviyelere safsızlık seviyeleri denir.



Şekil 2.14. Fosforesans ışıma.

Safsızlık seviyesi; kristal yapıdaki düzgün periyodik örgüden herhangi bir sapma (kusur) olarak tanımlanabilir. Kristal yapıda; kimyasal safsızlıklar, örgü noktalarındaki boşluklar, ara konumlara yerleşmiş atomlar safsızlık seviyelerinin sebebi olabilir. Fosfor maddeler içindeki safsızlıklara aktivatör denir. Aktivatörler kristal örgü iyonlarıyla yer değiştirebilir. Aktivatör iyonunun yükü kristal örgü

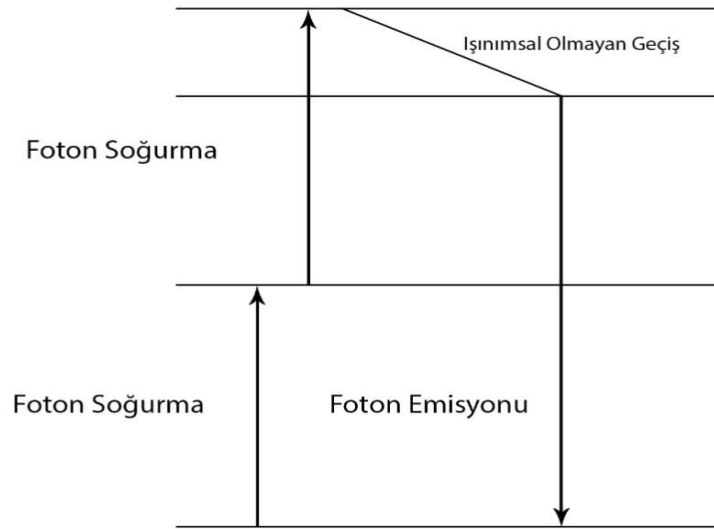
iyonunun yükü ile aynı değilse farklı iyonik yüklü safsızlık atomlarının oluşmasına sebep olur. Bu safsızlık atomlarına aktivatör yardımcısı (ortağı) denir. Lüminesans ışına karakteristik ve karakteristik olmayan lüminesans olarak iki farklı şekilde gerçekleşebilir.

Karakteristik Lüminesansa; safsızlık enerji seviyelerini aktivatör iyonu oluşturur. Uyarma enerjisi aktivatör iyonuna aktarılır.

Karakteristik Olmayan Lüminesans; aktivatör iyonlarının oluşturduğu geçici kristal örgü ile ilgilidir. Aktivatör ve aktivatör ortakları birlikte alıcı (akseptör) ve verici (donör) seviyelerini oluştururlar. Bu seviyelere elektron ve deşik tuzakları denir.

2.2.7. Anti -Stoke fosforları

Düşük enerjili iki veya daha fazla fotonun, daha yüksek enerjili bir foton elde etmek üzere bir araya getirildiği durumda emilen radyasyondan daha yüksek enerjili bir radyasyon yayılır (Şekil 2.15.). Bu tür ışıldama için birçok mekanizma önerilmiştir. Şekil 2.15'te enerji düzeyleri ve temel durum gösterilmektedir. Aşağıdan yukarıya doğru üç yatay seviye; birinci, ikinci ve üçüncü çıkış seviyeleridir.



Şekil 2.15. Anti-Stoke Süreçlerinin genel mekanizması.

Anti Stoke fosforları kısa dalga boyunda (0.8-1.02 μm) ve IR aralığı 0.9-1.07 μm radyasyona kadar çeşitli renklerin görünür ışığında yukarı dönüşümlü uzun dalga IR ışınması (1.5-1.6 μm) için geliştirilmiştir. Elektron-optik görüntü dönüştürücülerinin (1.6 μm 'e kadar), çeşitli tiplerdeki ışık yayan diyotların (LED), IR ışınması ve lazer ayarının görselleştirilmesi için spektral hassasiyet genişletilmesi için gece görüntüleme cihazlarında faydalıdır. Anti-Stokes fosforları genellikle, itriyum (ve diğer bazı elementler) oksitleri, florürler, oksisülfidler ve oksiklorürler temelinde nadir toprakla aktive olmuş bileşiklerden oluşan tozlardır. Bu tür fosforlar, 100000 saatin üzerinde ve -60°C ile 70°C sıcaklık aralığında stabil emisyon sağlayabilir.

2.3. Uyarılma Yöntemine Göre Lüminesans Çeşitleri

Farklı yöntemler ve uyarma türü çeşitli lüminesanslara sebep olur.

2.3.1. Fotolüminesans

Fotonların (ışığın) soğrulmasıyla elde edilen lüminesansa fotolüminesans (PL) denir. Foton soğuran atom uyarılarak üst enerji düzeyine ulaşır (emisyon) ve temel düzeye inişi sırasında lüminesans oluşur. Aydınlatmada kullanılan floresan lambalar ve lazer ışığı fotolüminesans olayının gerçekleştiği örneklerdendir. Lazer, eş fazlı ve monokromatik ışık elde edilen optik sistemdir. Lazer ışığı fotolüminesansın koherent bir türüdür. Yayınlanan ışık koharenttir, yani fotonlar birbiri ile senkronizedir. Bir başka deyişle yayınlanan ışınma yoğunluğu yükseltmek üzere konumlanarak dalgalar oluşturur. Lazer dört temel bileşenden oluşur. Bir dış enerji kaynağından yapılan etkiyle elektronları yüksek enerji düzeyine uyarılabilecek olan atomlardan oluşan aktif ortama göre lazer isimlendirilir. Örneğin, aktif ortam CO_2 ise karbondioksit lazer, yakut ise yakut lazer gibi adlandırılır. Aktif ortamda kullanılan madde atomlarının enerji düzeylerine bağlı olarak elde edilen lazer ışığının dalga boyu değişir. Uyarma mekanizması, aktif ortam atomlarının üst enerji düzeyine uyarılması için gereken enerjiyi temin eder. Uyarma kimyasal, elektriksel veya optik yani fotonlarla gerçekleştirilebilir. Mükemmel yansıtıcı ayna lazer ışığının yüzde yüzünü yansıtarak aktif ortama geri gönderen ve bu fotonların da yeniden atomları uyarmakta kullanılmasını sağlayan mekanizmadır. Aktif ortamda uyarılan atomlar eşik değere ulaştığında enerji emmeyi bırakır ve elde edilen ışığın bir kısmı yarı saydam ayna tarafından dış ortama lazer ışığı olarak verilir.

2.3.2. Elektrolüminesans

Elektrik akımları veya elektrik alanların (A.C. veya D.C.) uygulanmasıyla elde edilen lüminesansa Elektrolüminesans (EL) denir. Aydınlanma amaçlı geliştirilen LED' ler elektrolüminesans uygulamalarındandır. Bir LED yongası genel olarak N ve P tipi yarıiletken katmanlar arasına yerleştirilmiş aktif katman tabakasından ve bunların elektriksel bağlantılarından oluşmuş opto elektronik bir malzemedir. LED'den doğru yönde bir akım geçirildiğinde elektronlar aktif katman atomlarını üst enerji düzeyine uyarır. Uyarılan atomların kararlı düzeylere inişi sırasında ışık yayılır. Yayılan ışık aktif katman malzemesine bağlı olarak farklı renklerde olabilir. Aktif katmanda GaAs, GaP, GaN, AlInGaP ve InGaN gibi farklı malzemeler kullanılır. LED'lerde beyaz ışık üretmenin iki farklı yolu vardır. Kırmızı, mavi, yeşil LED yongalarını bir kılıf içinde kullanarak veya mavi LED yongasında üretilen ışığın bir fosfor tabakasını uyarmasını sağlayarak beyaz LED ışık elde edilebilir. Ayrıca sanayide güneş enerji santrallerinde kullanılan panellerin, depolama, taşıma, montaj aşamalarında zarar görüp görmediğini anlamak, verim kaybına sebep olan hücrelerdeki çatlakların tespiti için EL testi yapılmaktadır.

2.3.3. Katodolüminesans

Elektron demeti ile bombardıman sonucu oluşan lüminesansa Katodolüminesans (CL) denir. Yüksek enerjili elektron demeti yarıiletkene çarptığında % 90 civarında katıya girerek atomdan elektron kopmasına sebep olur. Serbest kalan elektronlar başka elektronların kopmasını sağlar. Üretim işleminin son aşamasında valans bandının üst seviyesindeki elektronlar iletim bandının dibindeki seviyelere uyarılır. Üretilen elektron-boşluk çifti sayısı $E_B / \beta E_g$ ile verilir.

2.3.4. Tribolüminesans

Basınç etkisiyle oluşan lüminesansa tribolüminesans denir. Bazı bilim insanlarınca mekanik ışılda olarak tanımlanır. Sürtünen yüzeylerin mekanik olarak birbirinden ayrılması sırasında ortaya çıkan pozitif ve negatif elektrik yüklerinin kristal moleküllerinde veya ortamdaki havada yol açtığı elektriksel boşalma tribolüminesansın sebebidir.

2.3.5. Biyolüminesans

Biolüminesans (BL); bazı canlıların vücudunda ürettiği Lusiferin pigmenti, yine kendi ürettiği Lusiferaz enzimi sayesinde oksitlenirken oluşan kimyasal enerji atomik uyarıyı gerçekleştirir ve soğuk ışık ortaya çıkar. Biyolüminesans tepkimeleri için gereken enerji adenzin trifosfat (ATP)'den karşılanır. Söz konusu enerji bir çift tepkime sonucu ortaya çıkar. Öncelikle adenzin trifosfat-lusiferin-lusiferaz çifti arasında bir tepkime oluşur. Sonrasında ortaya çıkan kompleks, oksijenle tepkimeye girer ve aynı anda ışık yayınlanır. Hayvanlar biyolüminesans; düşmanlarını kör etmek, avlarını ya da karşı cinsi çekmek gibi durumlarda yararlanır. Işıklı olayların büyük duyarlılıkla belirlenmesi biyolüminesansın geniş alanlarda kullanımına olanak sağlar. Örneğin, hücre düzeyinde enerji olaylarının belirtisi, insanda bazı zehirler ve morfin, esrar gibi birçok maddelerin varlığının belirlenmesinde önemli bir göstergedir. Ayrıca optik iletim sistemlerinin yapımı için sanayi alanında da biyolüminesans kullanılmaktadır.

2.3.6. Kemilüminesans

Kemilüminesans; madde atomlarının kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan kimyasal enerji ile uyarılması sonucu gerçekleşir. Bütün kimyasal reaksiyonlarda ışıldaama oluşur ancak yayınlanan ışık genellikle çok zayıftır. Bazı kimyasallar ise tepkimelerinde güçlü ışık yayınlarlar. Bunlar arasında en çok bilineni Luminoldür. 1902 yılında ilk kez Almanya'da sentezlenen Luminol, hidrojen peroksit gibi tepkime sırasında elektron alan bir molekül ve tepkimeyi hızlandıran bir katalizörün bulunduğu bazik bir ortamda mavi renkte ışık saçar. Bu reaksiyon çeşitli metal iyonları katalizörlüğünde hızlanabilir. Kan hücrelerinde bulunan demir de bu etkiyi gösterir. Luminolün hidrojen peroksitle reaksiyonu sonunda oluşan aminofitalat uyarılmış haldedir. Aminofitalattaki uyarılmış elektronlar temel hale dönerken mavi renkte ışık yayınlar. Bu yönüyle Luminolün adli olaylarda kan tespitinde kullanılması 1942'de tavsiye edilmiştir.

2.3.7. Radyolüminesans

Uyartım yüksek enerjili X ışınları, δ ışınları veya β ve α parçacıkları ile gerçekleşiyorsa bu tür lüminesansa radyolüminesans (RL) denir. Yüksek enerji madde atomlarını iyonize eder. Pozitif yüklü bu iyonlar serbest elektronlarla yeniden birleşerek ışıldaama oluştururlar. Radyoskopide flüoroskop ekranında, δ ışınlarının

varlığının ve şiddetinin belirlenmesinde kullanılan sintilasyon sayacında radyolüminesans olayından yararlanılır. İlk çekirdekli atom modelini ortaya koyan Ernest Rutherford, α parçacıkları ile altın levhayı bombardıman ederek modelini kanıtlamaya çalışmıştır. Önceden saat kadranlarında fosfor bir madde ile trityum ya da radyum gibi radyoaktif bir maddenin karışımı kullanarak radyolüminesans ışıltama sağlanmakta iken günümüzde radyoaktif içeriğinden dolayı kullanılmamaktadır. Bunun yerine günümüzde saat kadranlarında ve radar ekranlarında, çinko sülfür ve kadmiyum sülfüre etkinleştirici olarak bakır karıştırılmasıyla uyaran ışınım kesildikten sonra da ışık salınımının uzun süre devam etmesinin sağlandığı karışımlar tercih edilmektedir. Doğada gözlenen kutup ışıkları Radyolüminesansın en çarpıcı örneğidir. Güneşte gerçekleşen radyoaktif olaylar sonrası ortaya çıkan çok büyük miktarda elektron ve iyon Güneş rüzgarları ile uzaya yayılır. Dünya'ya yaklaştıklarında Dünya'nın manyetik alanının etkisiyle kutuplar çevresinde yoğunlaşan bu parçacıkların atmosferde oluşturdukları boşalma süreçleri kutup ışığı olarak adlandırılan radyolüminesansı oluşturur.

2.3.8. Optiksel uyartımlı lüminesans

Lüminesans malzemeler çeşitli yollarla maruz kaldıkları enerjiyi, iletkenlik ve valans bandı arasında oluşan optik ve termal tuzaklarda sıkışan elektronlar sayesinde depolayabilen kristal malzemelerdir. Tuzaklarda depolanan enerji bu elektronların termal veya optiksel olarak uyarılması sonucu valans bandına dönmesi sırasında soğuk ışık olarak yayınlanır. Uyartım optiksel olarak fotonlarla yapılıyorsa bu lüminesansa optiksel uyartımlı lüminesans (OSL) denir. Doz ölçümü ve tarihleme çalışmalarında son yıllarda kullanımı oldukça yaygındır.

2.3.9. Termolüminesans

Lüminesans malzeme X ışıması veya iyonize radyasyona (radyoaktif maddelerden salınan yüksek enerjili ışınlar) maruz bırakıldığında üst enerji düzeyine uyarılan elektronlar temel düzeye inişi sırasında tuzaklanır. Tuzaklanan elektronlar malzeme yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında enerjilerini soğuk ışık olarak salıp temel düzeye inerler. Tuzaklanan elektronların uyartımı için ısı enerjisi kullanarak gerçekleşen bu lüminesansa termal uyartımlı lüminesans (TSL veya TL) denir. Termolüminesans yöntemi doz ölçümünde ve tarihleme çalışmalarında kullanılmaktadır. Malzemenin maruz kaldığı radyasyonun belirlenmesinde

termolüminesans yöntemini ilk kez kullanan Daniels ve arkadaşları (1953) olmuştur. Doz ölçümünde termolüminesans kullanımı günümüze kadar oldukça ilerlemiş olup birçok fosfor birçok dozimetrik uygulamada rutin olarak kullanılmaktadır. Yeni bir termolüminesans dozimetri malzemesinin (TLD) kalitesini belirlemek için bazı özelliklerine bakılması gerekir.

2.4. Termolüminesans Dozimetre Malzemesi İçin Genel Şartlar

Bir termolüminesans dozimetre (TLD) için fosfor seçimi dozimetrenin kullanım alanına bağlı olarak değişir, her uygulamada malzemedan beklenen belirli özelliklere sahip olması gerekir. Genellikle uygulamalar; tıbbi uygulamalar, rektör dozimetreleri, canlı dokuda doz tahmini için kişisel dozimetreler ve havadaki doz tahmini için çevresel izleme olarak sıralanabilir. Bu uygulamalarda ölçümlerin kabul edilebilir belirsizlik sınırları içinde olabilmesi için dozimetrenin doğru seçilmesi gerekir.

Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO, 1982) Uluslararası Sınırlı Radyolojik Koruma Komisyonu'nun (ICRP,1977) doz sınırlamaları ile ilgili tavsiyelerini karşılayabilmek amacıyla çevresel ve kişisel dozimetreler için gerekli performans belirleyicileri oluşturmaya çalışmaktadır. TLD fosforları için gereken diğer standartlar Avrupa Toplulukları Komisyonu (CEC,1975), Amerikan Ulusal Standartlar Enstitüsü (ANSI, 1978) ve Sağlık Fiziki Toplum Standartları Komitesi (HPSSC,1977) tarafından belirlenmektedir. Bir termolüminesans dozimetrenin performansı, doğruluk, doz aralığı, enerji tepkisi, tekrarlanabilirlik, depolanmış bilginin stabilitesi, izotropi, dozaj performansı üzerindeki ortamın elverişsizliği, parti uyumsuzluğu gibi özellikler incelenerek değerlendirilir.

2.4.1. Doz yanıtı

Bir termolüminesans dozimetreden istenen önemli özelliklerden biri, termolüminesans şiddeti (I) ile absorbe ettiği dozun (D) arasında doğrusal (lineer) bir ilişki göstermesidir. Bir dedektörün doz tepkisindeki çizgisel olmayan bölgelerin oluşumu, termolüminesans dozimetre olarak kullanımını engellemez. Ancak dikkatli bir kalibrasyon ve ek hataların tahakkuk edebileceği dikkatli bir düzeltme gerektirir. Düzeltme faktörleri dozajcı yoğunluğa yaklaşırken, alt çizgi bölgesinde kullanıldığında özellikle büyük olabilir. Lineer üstü (Supralinearite) ve doygunluk

hem radyasyona maruz kalmaktan hem de termal uygulamalardan etkilenebilir. Böylece bir dozimetrenin yeniden kullanılması, ikinci kullanımda fosforun farklı bir doz tepkisi gösterebileceği şekilde problemleri ortaya çıkarabilir. Bu duyarlılaşma ve lineerüstü problemlerinin üstesinden gelmek için, birçok fosforun yeniden kullanılabilir olması için karmaşık tavlama prosedürlerinden geçmesi gerekmektedir. Lineerüstüve sensitizasyon özelliği aynı zamanda farklı lineer enerji transferi için farklı dozlarda meydana gelen lineerüstü olmanın başlangıcı ile lineer enerji transferine de bağlıdır.

Malzeme tarafından tespit edilebilen en düşük doz, ışınlanmamış bir örnekten gelen yoğunluğa göre önemli ölçüde daha büyük olan termolüminesans yoğunluğuna karşılık gelir. Standardizasyon amacıyla bu sıfır doz okumasının standart sapmasının üç katı olarak alınır. Bu minimum tespit edilebilir doz malzemenin kendi içsel hassasiyetine bağlı olduğu gibi, dedektörün büyüklüğüne ve okuma ekipmanının duyarlılığına bağlı olarak ta değişir. Örneğin sıfır dozu artabilir. Çünkü termolüminesans genellikle ışımayı takiben ve ışıma tabi tutulmadan sonra yeniden üretilebilir. Malzemenin radyoaktivite içeriğinden kaynaklanan kendiliğinden doz, özellikle dedektör uzun süreli izlemede kullanıldığında kayda değer bir arka plan sinyali verebilir [21].

Radyasyon dedektörünün gerektirdiği önemli bir özellikte yanıtının doz oranından bağımsız olmasıdır. Yüksek dozlarda bile genel olarak doza bağımlılığa bağlı etkilerin termolüminesans dozimetrede henüz bir problem olmadığı kanıtlanmıştır.

2.4.2. Enerji yanıtı

Maddeden yayılan termolüminesansın yoğunluğu başlangıçta bu malzeme tarafından emilen enerji miktarıyla orantılıdır. Bundan dolayı malzemenin radyasyon enerjisi ile emilim katsayısındaki çeşitliliği değerlendirmek önemlidir. γ ve X ışınlamaları için, bu değerlendirme, kütle enerjisinin oranı olarak tanımlanan, sistemin foton enerji yanıtı $S(E)$ üzerinden yapılır. Foton enerji yanıtı malzeme için soğurma katsayısı $(\mu_{en}/\rho)_m$ ve referans malzemenin kütle enerji emme katsayısına (hava veya doku) $(\mu_{en}/\rho)_{ref}$ bağlıdır. Burada μ_{en} doğrusal emme katsayısı ve ρ yoğunluktur.

$$S(E) = (\mu_{en}/\rho)_m / (\mu_{en}/\rho)_{ref}$$

$(\mu_{en}/\rho)_m$ terimi çoğu zaman birkaç elementten oluşan bir bileşik veya bileşik karışımına atıfta bulunur.

$$(\mu_{en}/\rho)_m = \sum_i (\mu_{en}/\rho)_i W_i$$

Burada W_i elementin malzemedeki ağırlıkça oranıdır.

Enerji absorpsiyonu sırasında enerji kaybı süreçleri; çift oluşum, Compton saçılması, fotoelektrik etkileşim olarak sıralanabilir. Gerçekleşen sürecin türü, emilen radyasyonun enerjisine, malzemenin izotopik içeriğine ve atom numarası Z 'ye bağlıdır. Örneğin 15 keV'tan düşük foton enerjisi için fotoelektrik etki, 15 keV ile 10 MeV arasındaki enerjiler için Compton saçılması atom numarası düşük olan malzemelerde baskındır. Yüksek atom numarasına sahip malzemelerde fotoelektrik etki yaklaşık 10^2 keV'a kadar baskın kalır. Bu nedenle radyasyon kalitesini belirlemede yüksek ve düşük atom numarasına sahip dedektörlerin karışımı olan bir dozimetre kullanılabilir. Bu uygulama yüksek atom numarasına sahip uygun TLD malzemelerinin eksikliğinden dolayı kısıtlıdır [21].

Foton enerji tepkisi genellikle verilen enerjiden gelen tepkiyle ilgilidir. Genellikle ^{60}Co γ -ışınının enerjisi 1,25 MeV olduğundan bir göreceli enerji tepkisi (RER) tanımlanır.

$$(RER)_E = S(E) / S(1.25 \text{ MeV } ^{60}\text{Co})$$

Dozimetrenin çok çeşitli enerjiler üzerinde sabit bir tepki sergilemesi beklenir. Bu nedenle atom numarası düşük malzemeler seçilir. Ayrıca vücut dokusuna verilen dozu değerlendirmek için doku eşdeğeri olarak adlandırılan dozimetreler istenir. Lityum boratın efektif atom numarası $Z_{eff} = 7,4$ olup bunun için uygun bir fosfordur. Gerekirse enerji tepkisi filtrelerin uygun kullanımıyla değiştirilebilir. Örneğin, dozu 30 keV'lik foton enerjilerinden ölçmek için LiF gerekirse bu enerji bölgesindeki aşırı tahmin kaynak ve dedektör arasına bir filtre (1.5 mm Al) eklenerek azaltılabilir. SzaboFelszerfalvi ve Lenart (1980), LiF ve CaSO için bazı uygun filtre örnekleri vermektedir. Pradhan ve Bhatt (1979), filtrelenmemiş CaSO'nun, 80 keV'nin altında

doğru olduğunu göstermektedir. Fakat 0,55 mm Sn ve 0,35 mm paslanmaz çelik ile filtrelendiğinde, 80 keV'in üzerinde de doğru olur. Normal olarak filtrelerin seçimi tamamen ampiriktir, ancak önceden optimum filtre özelliklerini hesaplamak mümkündür. Enerji kompanzasyonunu yön bağımlılığı için bir düzeltmeyle birleştiren bir filtre son zamanlarda Trousil ve Kokta (1982) tarafından tarif edilmiştir.

Bir fosforun enerji bağımlılığı uygun, ışınlama öncesi işlemlerle değiştirilebilir ve lineer üstü davranış foton enerjisine bağlıdır.

Beta parçacıklarına cevap daha karmaşıktır ve emilen dozun ölçümü kolay değildir. Beta parçacıkları enerjilerine bağlı olarak tüm mesafeleri bir ortama iletir ve bu nedenle enerji tepkisi, dedektörün fiziksel şekline, özellikle kalınlığına veya toz halinde ise tane boyutuna bağlıdır. Genel olarak bir TLD malzemesinin nispi tepkisi β enerjisi ile artar.

2.4.3. Sönümleme ve kararlılık

Bir TLD dedektörü seçiminde, dozajın çalıştığı ortamda sinyalin ne kadar kararlı olduğu konusunda önemli bir husustur. Bu nedenle malzeme içindeki okumadan önce kapana kısılmış yükün, ısı (termal solma), ışık (optik solma) veya başka herhangi bir yolla (anormal solma) kaybedilip kaybedilmeyeceğini değerlendirmek gerekir. Ana nokta eğer enerji tuzak derinliği E çok küçükse hem ışınlama sırasında hem de radyasyon ve okuma arasında sinyal şiddeti solacaktır. Bu nedenle dozimetre içinde dektörün yaklaşık 200-250 $^{\circ}\text{C}$ ' de bir tepe noktası olan parlı eğrisi ile karakterize edilmesi gerekir. Bu sıcaklık aralığı, kayda değer bir tuzak boşalmasının gerçekleşmemesi için enerji derinliğinin yeterince büyük olmasını ($E > kT$) sağlar. Ancak aynı zamanda siyah arka plan sinyalinden gelen girişimin ihmal edilebileceği kadar düşüktür.

Malzemedeki sinyal kaybı kusur reaksiyonları yanı sıra basit tuzak boşaltma ile de gerçekleşebilir. Bu etkileri doğru bir şekilde değerlendirebilmek için, termal bozunma deneyleri yapılmalıdır. Işınım eğrisindeki pikler için hesaplanan yarı ömürlerin E ve s değerlerine göre saptanması sadece sınırlı kullanım içindir. Bazen yüksek sıcaklıklarda çalışması gereken bir dedektör gerekebilir. Bu durumlarda özellikle yüksek sıcaklıklardaki tepe noktalarının yani piklerin seçilmesi gerekir. Bu aynı zamanda, dozeter etkinin dikkatsizce işlenmesiyle sinyalin yanlışlıkla

silinmesinin üstesinden gelmeye yardımcı olacaktır. Birincil okuma sırasında boşaltılmamışsa, bir fosforda derin tuzakların olması, foto transfer aracının mekanizması ile termolüminesans sinyalini yeniden tahmin etmek için kullanılabilir. Bir TLD dedektörünün yeniden okunabilme yeteneği, dozimetre çalışmalarında kullanımını için büyük bir avantajdır.

Optik uyarma ile boşaltılan tuzaklar, optik solma sorununu gündeme getirmektedir. Sürekli olarak güneş ışığına veya flüoresan lambalara veya diğer yapay enerji kaynaklarına maruz kalan bir dozimetre, fotonlar tarafından yüklenen sinyalinin bir kısmını kaybedebilir. Dozimetre uygulamaları için, bir malzeme normal olarak ışınlanmış bir numunenin bilinen dalga boyunda bir ışık kaynağına maruz bırakılmasıyla ve belli bir süre karanlıkta depolanan benzer bir örnekle karşılaştırılarak test edilir.

İdeal olarak optik efekt istenmez. Buna karşılık bazı uygulamalarda yüksek bir optik hassasiyet istenmektedir. Eğer sinyal anormal şekilde kaybolursa, verilen dozun çok daha az tahmin edilmesi ile sonuçlanabilir. Anormal solmanın gerçekleşmesi, termal veya optik solmadan daha zordur, çünkü genellikle çok daha yavaş gerçekleşir. Muhtemelen bu sebeple henüz modern TLD malzemelerinde bir sorun olduğu kanıtlanmamıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Tez çalışmasında mikrodalga yardımcı tutuşma reaksiyonu metodu ile katkısız gadolinyum alüminat ($GdAl_2O_3=GAG$), terbiyum (Tb) nadir iyonu katkılı gadolinyum alüminat ($GAG:Tb$) ve terbiyum (Tb) ve bor (B) katkılı gadolinyum alüminat ($GAG:Tb,B$) fosforları sentezlenmiş ve söz konusu tüm malzemelerin morfolojik ve lüminesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aşağıda bu malzemelerin sentezleri ve karakterizasyonları aşamasındaki izlenen yöntemler ve kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1. Fosfor Malzemelerin Sentezi

Bir kimyasal reaksiyon, kısaca bir veya birkaç saf maddenin belli koşullarda değişime uğrayarak başka madde veya maddelere dönüşmesi olarak tanımlanabilir. Kimyasal reaksiyonlar kimyasal bağların oluşumuna ve kırılmasına yol açan elektron hareketleriyle ilgilidir. Çok çeşitli kimyasal reaksiyon türü bulunmaktadır. Çalışmada kullanılan fosforlar laboratuarda mikrodalga fırında gerçekleştirilen tutuşma sentezi yöntemiyle elde edilmiştir.

3.1.1. Tutuşma sentezi

Tutuşma sentezi, birçok ileri malzeme üretiminde kullanılan alternatif bir yöntemdir. Tutuşma sentezinde ortaya çıkan yüksek ekzotermik ısı, tepkimenin dalga şeklinde ilerlemesini sağlayarak ham maddeyi ürüne dönüştürmektedir. Tutuşma sentezi kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS) olarak da bilinir. Ateş üretmek için bir oksitleyici, bir yakıt ve doğru sıcaklığa ihtiyaç vardır. Bu üç unsur bir yangın üçgeni oluşturur. Ateş, ısı, ışık ve kül üreten kontrolsüz bir tutuşma olarak tanımlanabilir (Şekil 3.1). Bu işlemde yüksek oranda ekzotermik reaksiyonlardan yararlanır.



Şekil 3.1. Ateş Üçgeni

Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklıkta sentez reaksiyonları redoks reaksiyonlarıdır. Ancak tüm redoks reaksiyonlarının kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentez (SHS) reaksiyonları olması gerekmez. Reaksiyonun kendiliğinden ilerlemesi için oluşan ısı, tutuşmanın başlatılması için gereken ısıdan daha fazla olmalıdır. Bir redoks reaksiyonu, eş zamanlı oksidasyon ve indirgeme işlemlerini içerir. Klasik oksidasyon tanımı, oksijen veya başka bir elektronegatif elementin (metal olmayan) ilavesiyken, indirgeme hidrojen veya başka herhangi bir elektro-pozitif elementin (metal) ilavesidir. Tutuşma alevlemesi; doğrusal tutuşma veya hacimli tutuşma olabilir. Doğrusal tutuşma, tutuşma yüzeyinin katlar halinde yukarıdan aşağıya doğru çekilmesine neden olurken hacminin tutuşması durumunda tüm reaksiyon karışımı yanmak için tutuşur.

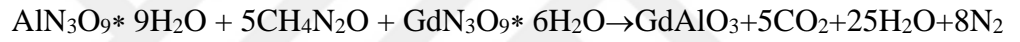
3.1.2. Gadolinyum alüminat fosforların tutuşma sentezi ile elde edilmesi

Katkısız ve nadir toprak iyonu katkılı fosfor malzemelerin sentez aşamasında kullanılan ham malzemelerin tümü yüksektir. Tablo 3.1’de çalışmada sentezlenen fosforların hazırlanmasında kullanılan ham malzemes ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler verilmektedir.

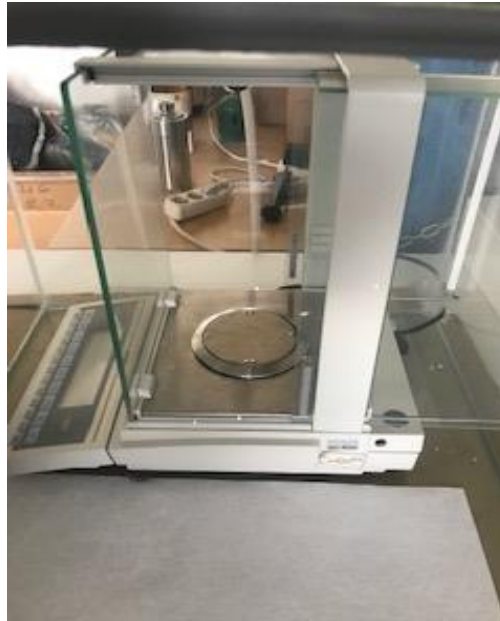
Tablo 3.1. Çalışmada sentezleme aşamasında kullanılan ham malzemeler ve özellikleri

Kimyasal	Molekül ağırlığı g/mol	% Saflık	Marka
Al(NO ₃) ₃	212,99	>98	Sigma-Aldrich
CH ₄ N ₂ O	60,06	99,0	Sigma-Aldrich
Gd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	451,36	99,999	Sigma-Aldrich
Tb ₂ O ₃	365.848	99,999	Sigma-Aldrich

Ham malzemeler aşağıda verilen denkleme göre belirlenen stokiometriye uygun miktarda tartılarak ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Katkısız evsahibi gadolinyum alüminat fosforunun sentezine ait reaksiyon denklemi aşağıda sunulmuştur.



Kuvars beher içerisine stokiometrisine uygun miktarda Şekil 3.2’de görülen hassas tartı ile tartılarak alınan ham maddelere 10 ml ultra saf su eklenmiştir.



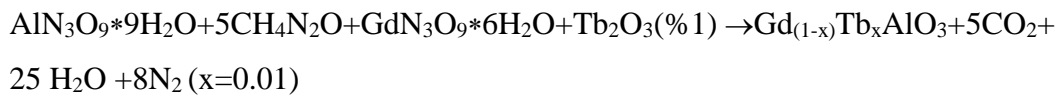
Şekil 3.2. Fosforların sentezi için gereken ham maddelerin tartıldığı hassas tartı.

Beher 70°C sıcaklıkta ağzı kapalı olarak homojenliğin devamını sağlamak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda bir saat süreyle karıştırılmıştır. Kullanılan manyetik karıştırıcı Heidolph marka MR 3001 model olup, dakikada 1250 devire kadar elektronik hız kontrolü ve 50°C ve 300°C aralığında yüksek hassasiyetle sıcaklık ayarı yapılabilen bir araçtır (Şekil 3.3).

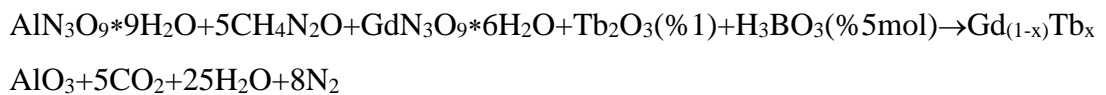


Şekil 3.3. Sentez aşamasında kullanılan manyetik karıştırıcı.

Evsahibi gadolinyum alüminat fosforuna %1 mol terbiyum oksit (Tb₂O₃) eklenerek aynı koşullar altında terbiyum (Tb) katkılı gadolinyum alüminat (GdAlO₃:Tb) fosforu ve aşağıdaki reaksiyon kullanılarak sentezlenmiştir.



Daha sonra ev sahibi gadolinyum alüminat üzerine borik asit (H₃BO₃) etkisinin incelenmesi için %1 mol Tb₂O₃'e ilave olarak %5 mol H₃BO₃ eklenerek aynı koşullarda bor katkılı malzeme elde aşağıdaki reaksiyon kullanılarak elde edilmiştir.



10 ml ultra saf su eklenmiş karışımın manyetik karıştırıcıda buharlaşması ve jel oluşumu sağlanmıştır. Mikrodalga fırına alınan jel ile tutuşma sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemelerin kül fırında 900 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle bekletilerek sinterleşmesi sağlanmıştır. Çalışmada Protherm marka PLF 110/8 model kül fırın kullanılmıştır (Şekil 3.4). Kül fırın 1050°C – 1100°C sıcaklık aralığında çalışabilmektedir. Sinterleme işeminin ardından malzemenin yüksek soğutma hızında soğuması, moleküler yapıda bozulmaya sebep olabileceğinden, malzeme 24 saat fırın kapalı olarak soğumaya bırakılmıştır. Fırın içi sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesiyle örnek çıkartılıp ependorf tüpler içine yerleştirilerek, nem almaması için desikatör içinde saklanmıştır.



Şekil 3.4. Sentez aşamasında kullanılan kül fırını.

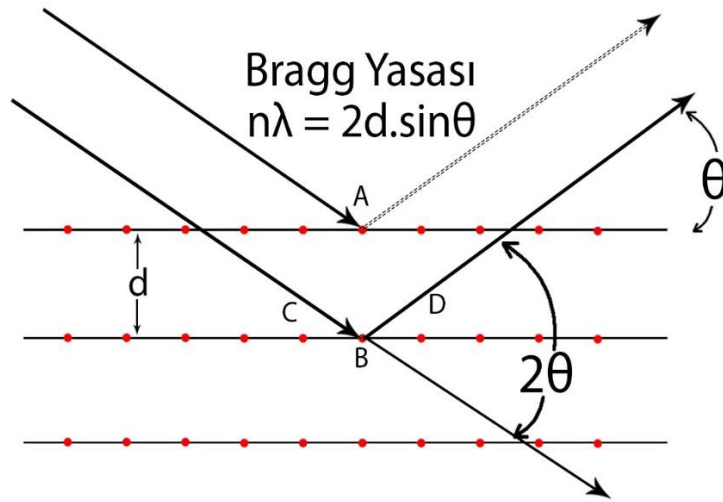
Çalışmada sentezlenen bütün malzemeler için ısıtma hızı, maksimum sıcaklık ve soğutma hızlarında herhangi bir değişim yapılmaksızın aynı işlemler uygulanmıştır. Elde edilen malzemenin bir kısmı ile kristal yapının oluşup oluşmadığının belirlenmesi amacı ile X- ışını kırınımı analizi (XRD) yapılmıştır.

3.2. X-Işını Kırınımı Analizi

Kristal yapıların analizi genellikle X- ışını kırınımı ile yapılır. X-ışını kırınım yöntemi (XRD) farklı kristal fazların kendine özgü atomik yapılarına bağlı olarak gönderilen X-ışınlarını farklı bir düzen içerisinde kırmasına dayanır. Bu yöntemle

kayaçların, ince filmlerin, polimerlerin ve kristal yapıların nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmektedir. İnceleme sırasında örneğe zarar vermemesi ve az miktarda örnekle çalışmanın gerçekleştirilebilmesi yöntemin üstün yanlarındandır.

İncelenecek örnek üzerine yoğun X-ışını demeti gönderilerek kristal atomlarına çarpması sağlanır. X ışınları çok kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyu atomik düzlemler arası uzaklığa yakın olduğundan kristal atomlarıyla etkileşir. Görünür bölgedeki ışığın dalga boyu atomik etkileşim için çok büyüktür. Malzeme atomlarına çarparak yansıyan X-ışınlarının girişimi sonucu bazı bölgelerde ışınlar birbirini yok ederken (yıkıcı girişim), belirli açılarda gelen dalgalar bir faz içinde birleşerek dalga yoğunluğunu artırır (yapıcı girişim). Bu olay X- ışını kırınımı olarak bilinir. Kırınımın olduğu bu yönler kristal hücresinin boyutuna ve şekline bağlı olarak değişmektedir. Kırınımın şiddeti ise kristalin bazı yapısal özelliklerine bağlıdır. Oluşan girişim deseninden yararlanarak kristalin atomik katmanları arasındaki mesafe hesaplanır (Şekil 3.5. Bragg Kırınım Yasası). Analiz sonuçları grafiksel olarak alınır ve bu grafik üzerinden tüm kristal yapı yarı kantitatif olarak hesaplanabilir.



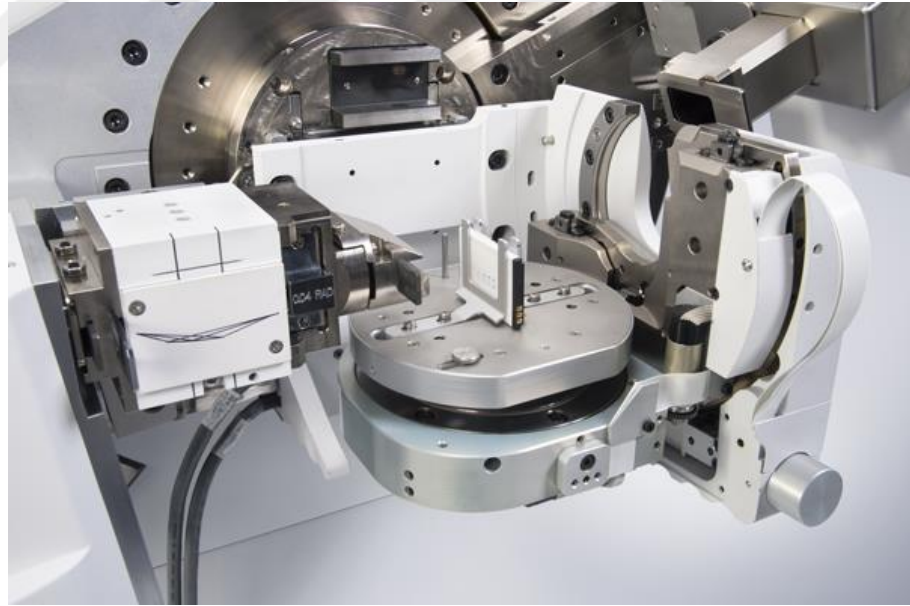
Şekil 3.5. Bragg Kırınım Yasası.

Bragg tarafından ortaya çıkarılan teori, X- ışınları kırınım teorileri arasında en yaygın olarak kullanılanıdır. Aralarında d kadar uzaklık bulunan kristal düzlemlerinden saçılan λ dalga boylu X- ışınları θ açısını oluştururlar. Deneysel

parametre olan 2θ değeri ise saçılan ve geldiği doğrultusunda devam eden X-ışınları demeti arasındaki açıdır. Birbirine paralel bütün kristal düzlemler arasındaki mesafe d kadardır.

X- ışınları analiz sonuçlarının yorumlanmasının zorluğu ya da kolaylığı elde edilen veri miktarı dışında, kristalin yapısında bulunan fazların sayısına ve karmaşıklığına da bağlıdır. En kolay yorumlama yöntemi, elde edilen verilerin daha önceden çalışılmış bir referans numunenin değerleriyle karşılaştırılması yoluyla yapılan yorumlamadır. Bununla birlikte çalışılan örneğin her bir faza ait kırınimleri için Miller indisleri hesaplanarak faz yapısı ile ilgili bilgiler elde edilebilir.

Hazırlanan fosforların yapısal analizlerini belirlemek amacı ile X-ışını kırınımı analizleri (XRD) Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel ve Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) da bulunan Panalytical Empyrean XRD sisteminde yapılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Ölçümlerin alındığı X-ışını Kırınımı sistemi.

3.3. Termoluminesans Ölçümleri

Çalışmada sentezlenen fosfor malzemelerin termoluminesans ölçümleri Harshaw 3500 TLD okuyucusu ile yapılmıştır (Şekil 3.7). Sistemde manuel çalıştırılan

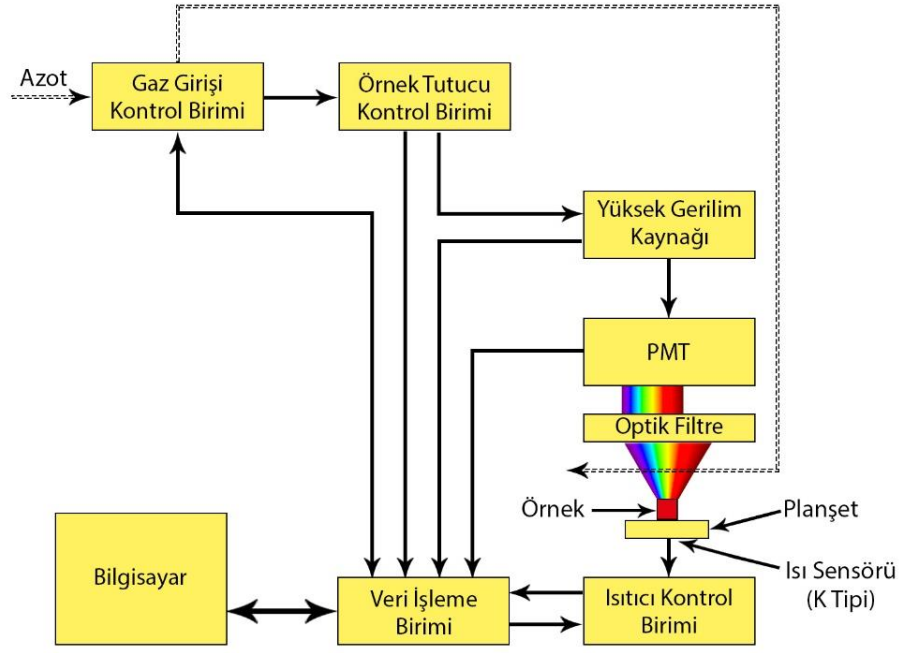
bilgisayar bağlantılı Harshaw 3500 TLD okuyucusu ile seri iletişimli portla bağlantılı WinREMS (Windows Radiation Evaluation Measurement System) programı birlikte çalışmaktadır.



Şekil 3.7. Ölçümlerin alındığı TLD okuyucu sistemi.

Genellikle TLD okuyucusu; TLD içerisinde soğurulan dozu, ısı yolu ile açığa çıkaran, temelde TLD fırını, fotoçoğaltıcı tüp (PMT) ve yazıcı (ekran)' dan oluşan bir sistemdir. Örnek malzeme, belirli bir sıcaklıktan seçilen bir sıcaklığa kadar yine seçilen ısıtma hızı ile lineer olarak ısıtılır. Bu sırada örneğin üzerinde depolanan doz ısı uyarımı sonucu serbest kalır ve salınan ışımaya TLD okuyucu içindeki fotoçoğaltıcı tüp tarafından kaydedilerek görüntüye dönüştürülür.

Harshaw 3500 TLD okuyucu sistemi bir plâşet alabilecek kapasitededir. Bu nedenle ölçümler her bir örnek için ayrı ayrı yapılmıştır. Sistemde örnekler oda sıcaklığından başlayarak 600°C sıcaklığa kadar seçilen bir ısıtma hızında ısıtılabilir. Isıtma etkisiyle uyarılan tuzaklarda depolanan enerji ışık olarak malzemeden yayınlanır ve bu ışık EMI-9235QA model bir fotoçoğaltıcı tüp (PMT) ile belirlenerek bilgisayar aracılığıyla (WinREMS) görüntülenir ve kaydedilir (Şekil 3.8).



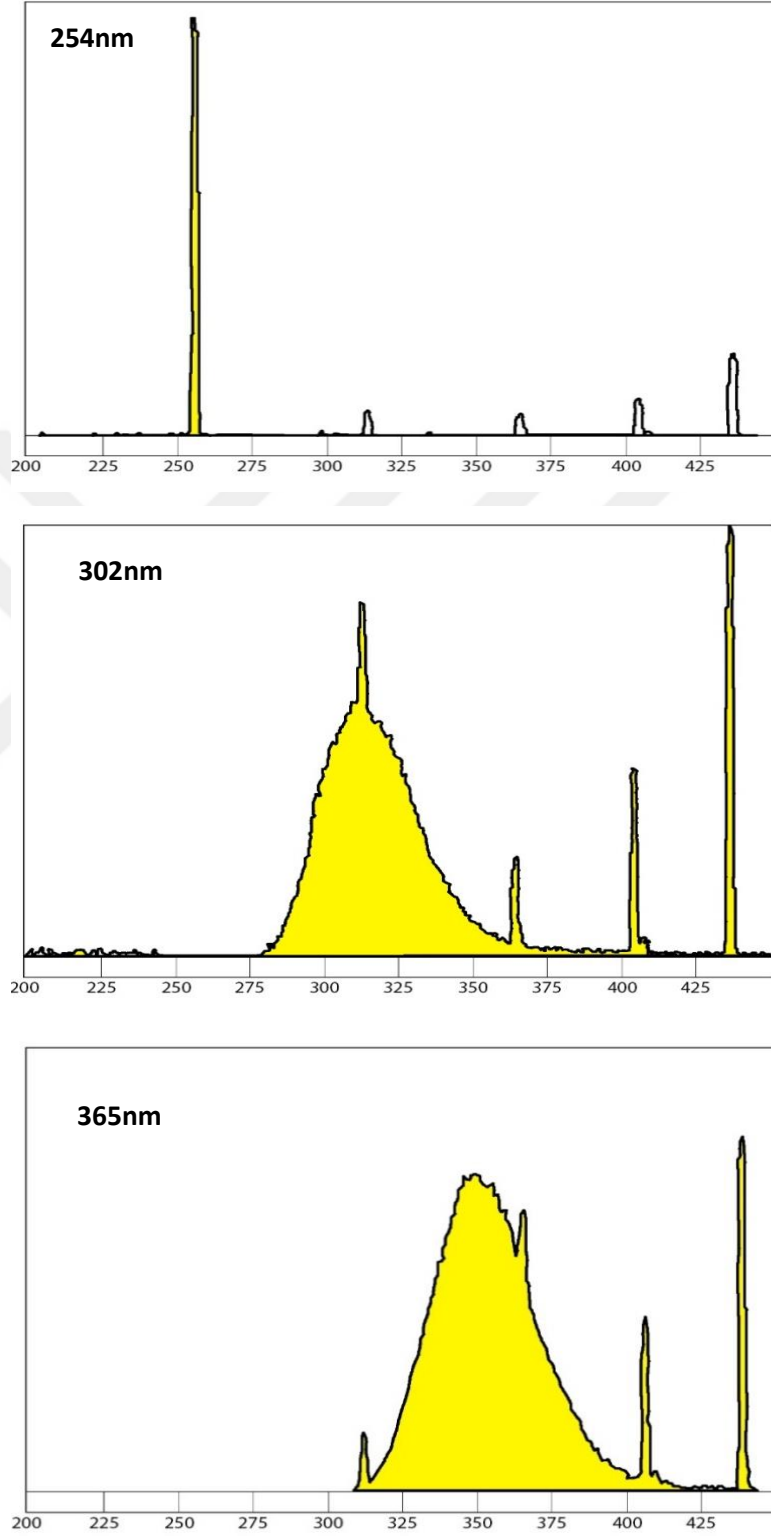
Şekil 3.8. TLD okuyucu sisteminin şematik gösterimi.

UVP marka 3UV38 ışık kaynağı ile malzemelerin UV ışınlanması gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. UV ışınlamada kullanılan ışık kaynağı.

Bu ışık kaynağının saldığı ışık spektrumuna bakıldığında 254 nm, 302 nm ve 365 nm dalga boylarında ışık veren emisiyona sahip olduğu gör÷lmektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. UV kaynağının emisyon spektrumları.

3.4. Fotolüminesans Ölçümleri

Fotolüminesans, yarı iletken bir malzemenin yapısı, bileşimi ve kalitesi hakkında yararlı bilgiler sağlayabilir. Çeşitli lokalize enerji seviyeleri tipik olarak hem sığ hem de derin seviyelerde bant boşluğunda bulunur. Sığ seviyeleri, iletken bandın alt kısmından küçük enerji farklılıklarına sahipken, derin seviyeler bant kenarlarından gelen enerjide daha geniş bir şekilde ayrılır. Yük taşıyıcıların radyasyonlu rekombinasyonu, sadece taşıyıcılar iletim veya valans bandına transfer edildiğinde gerçekleşir. Hiçbir yük taşıyıcısı, bant boşluğunda lokalize bir enerji seviyesinde tutulurken radyal olarak yeniden birleştirilemez. Yük taşıyıcısının iletim veya değerlik bandına aktarılması, elektrik alanı, ışık maruziyeti veya termal uyarma gibi farklı uyarmı işlemleriyle gerçekleştirilebilir. Önceden uyarılmış bir malzeme, ısıtıldıktan sonra bir lüminesans etkisi gösterdiğinde, bu depolanmış enerjinin elektromanyetik radyasyondan salınmasıdır ve buna termolüminesans denir. Boş örgü kusurlarının veya başka herhangi bir kusurun varlığı, yük taşıyıcıları için radyal olmayan yeniden birleşmeyi kolaylaştıran ve ışınımsal birleşmeyi azaltan yakalama merkezleri sağlayabilir.

Katı maddenin elektron durumları ışık tarafından uyarıldığında ve uyarmı enerjisi yeniden bir birleşme işlemi ile bir foton emisyonu yoluyla serbest bırakıldığında, fotolüminesans katı malzemelerde meydana gelir. Stoke yasası, bu süreci yöneten ilk yasadır ve buna göre yayılan foton, her zaman uyarma enerjisine eşit veya daha az bir enerjiye sahiptir. Başka bir deyişle, yayılan foton her zaman, eksitasyon fotonuna eşit veya daha uzun dalga boylarına sahiptir. Bu iki seviye arasındaki fark, katıdaki ışınım dışı enerji transferlerinden kaynaklanmaktadır.

Genel olarak, bir fotolüminesans spektroskopisi işlemi, incelenen malzemenin yüzeyini, bant boşluğundan daha yüksek bir foton enerjisi olan bir monokromik ışık ışını ile ortaya çıkarmaya başlar. Emilen foton bir elektron boşluğu çifti yaratır ve iletim bandındaki veya boşluğun içindeki durumlara hareket ederler. Bu uyarılmış taşıyıcılar boşluk veya valans bandı içinde daha düşük enerji seviyelerine transfer yapabilir ve depolanmış enerjiyi bir foton şeklinde yayabilirler. Bu yayılan fotonlar daha sonra spektroskopi amacıyla toplanır ve incelenir. Bu fotonlar, kusurlar ve malzeme yapısı nedeniyle malzemede mevcut olan farklı seviyelerin enerji imzasını taşırlar. Bu fotonları incelemek, malzemedeki nokta kusurları ve her bir mevcut

kusurun veya yapısal özelliğın spesifik tipine dair kapsamlı bir genel bakış sağlar. Genellikle, yeniden birleşme işleminde yayılan fotonlar, valans bandı geçişlerine iletim bandı içerir, fotolüminesans spektrumlarında bulunmaz. Çünkü bu fotonların bazıları malzemeden geri emilir. Sadece bant boşluklarından daha düşük enerjiye sahip fotonlar, kristalden kaçabilir ve fotolüminesans spektrumlarında gözlenebilir.

Coulomb yasasında belirtildiğı gibi, zıt elektrik yükü taşıyan herhangi bir çift nesne bir Coulomb kuvveti tarafından birbirine çekilecektir. İletim bandında serbest bir elektron ve valans bandında serbest bir boşluk olması durumunda, bu yük taşıyıcıların Coulomb etkileşimi onları zayıf bir şekilde birbirine bağlar. Zayıf bağ içermeyen elektronsuz boşluk çiftinden oluşan bu varlık eksiton olarak adlandırılır. Eksitonlar, bir mobil enerji paketi olarak kabul edilebilirler ve herhangi bir kusur veya safsızlıktan hapsedilmedikleri zaman, onun enerjisi bir hidrojen modeli ile şu şekilde ifade edilebilir:

$$E_x = E_g - \frac{2\pi^2 m_r^* q^4}{h^2 \epsilon^2}$$

Burada E_x eksitonların enerjisi, E_g bant boşluğu enerjisi, h Planck sabiti, ϵ dielektrik sabiti ve m_r^* aşağıdaki gibi tanımlanan elektron-boşluk çiftinin azaltılmış etkili kütesidir:

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

m_e^* ve m_h^* sırasıyla elektron ve boşluk için etkin kütlelerdir.

Fotolüminesans, sabit bir durum, geçici uyarılma kaynağı ve bir fotoçoğaltıcı tüpten oluşur. Uyarma kaynağı, elektromanyetik spektrumun görünen kısmının tamamını kapsayan geniş spektral emisyonu sahip bir ksenon lambadır. Numune haznesinden önce yerleştirilen bir monokromatör, numuneyi uyararak için kullanılan dalgaboyunu seçer. Uyarma dalgaboyu genellikle uyarılmış malzemenin absorpsiyon spektrumundan seçilir ve maksimum absorpsiyon yoğunluğu için dalgaboyuna karşılık gelir. Uyarılma üzerine, malzeme içindeki elektronlar daha yüksek bir uyarım duruma geçer ve en düşük titreşim durumuna geçerler. Belirli bir gecikme süresinden sonra, elektron bir foton yayarak taban duruma geçiş yapar. Bu gecikme zamanı, zamanla çözülen PL ölçümleri kullanılarak ölçülen, uyarılan madde ömrü olarak adlandırılır. Zamanla çözülen PL ölçümlerinde, malzemeyi daha yüksek uyarımlı duruma

getirmek için küçük puls süresi (genellikle birkaç ps) olan ışık kullanılır ve daha sonra PL yoğunluğu zaman fonksiyonu olarak algılanır. Bu yoğunluk zamanla bozulur ve bu bozulma uyarılmış hal ömrünün bir ölçüsüdür.

PL sistemi bir uyarma kaynağı, uyarma monokromatörü, örnek odası, emisyon monokromatörü ve dedektörden oluşur. PL spektrumunda kararlı durum uyarma kaynağı, çözünen zamanı ölçmek için 1,2 ns puls ile 327 nm dalgaboyu, 1 ps puls genişliği ile 405 nm, 1,2 ns puls genişliği ile 460 nm ve 1,3 ns puls genişliği ile 560 nm ksenon lamba Nano-LED kullanılır.



Şekil 3.11. Fluorimetre sistemli fotolüminesans cihazının genel görünümü.

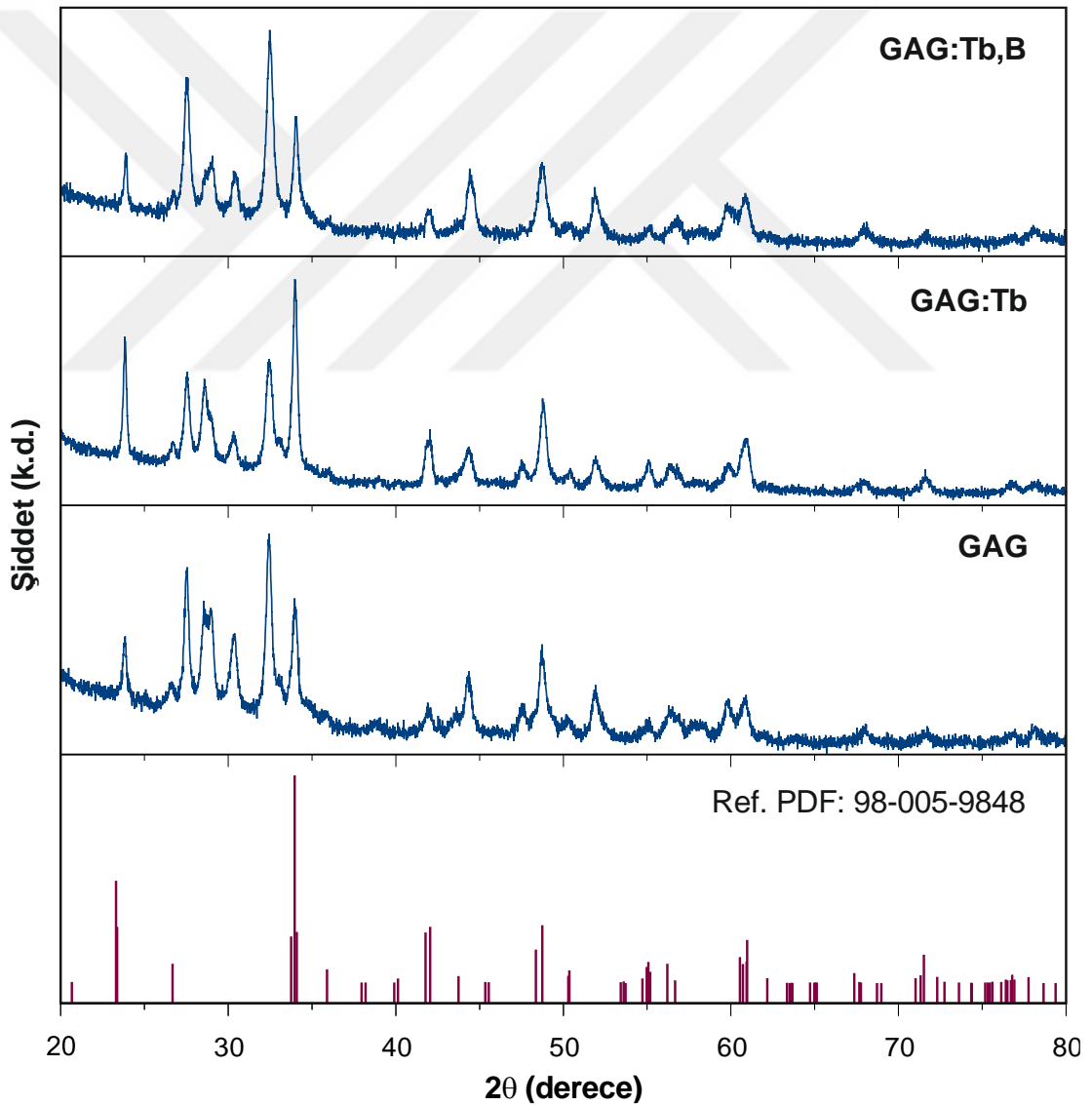
Fotolüminesans, foton uyarımıyla (genellikle bir lazer) elde edilen optik emisyon olup, yaygın olarak III-V yarıiletken malzemeler ile gözlemlenir. Bu tür analiz, yarı iletkenlerin tahribatsız karakterizasyonuna (malzeme bileşimi, nitel araştırmalar, vb.) olanak tanır. Bir argon lazer ışını örnek bölmesinin merkezinde bulunan numuneye odaklanır. Lazer kaynağından gelen fotonların enerjisi yarı iletkenin enerji aralığından büyükse, numune fotonlar yayar. Bunlar, çift düz alan spektrograf ile toplanır ve analiz edilir. İki algılayıcı, bir CCD ve bir InGaAs dedektör kullanılır. Bu sistem 0,75 ile 2,4 eV arasında inceleme yapılmasına olanak tanır. Fotolüminesans ölçümleri yarıiletkenler için niteliksel araştırmalar ve üçlü bileşiklerdeki (GaAlAs, GaInAs, AlInAs...) alaşım bileşiminin tayininde kullanılır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Gadolinyum Alüminat Fosforların Yapısal

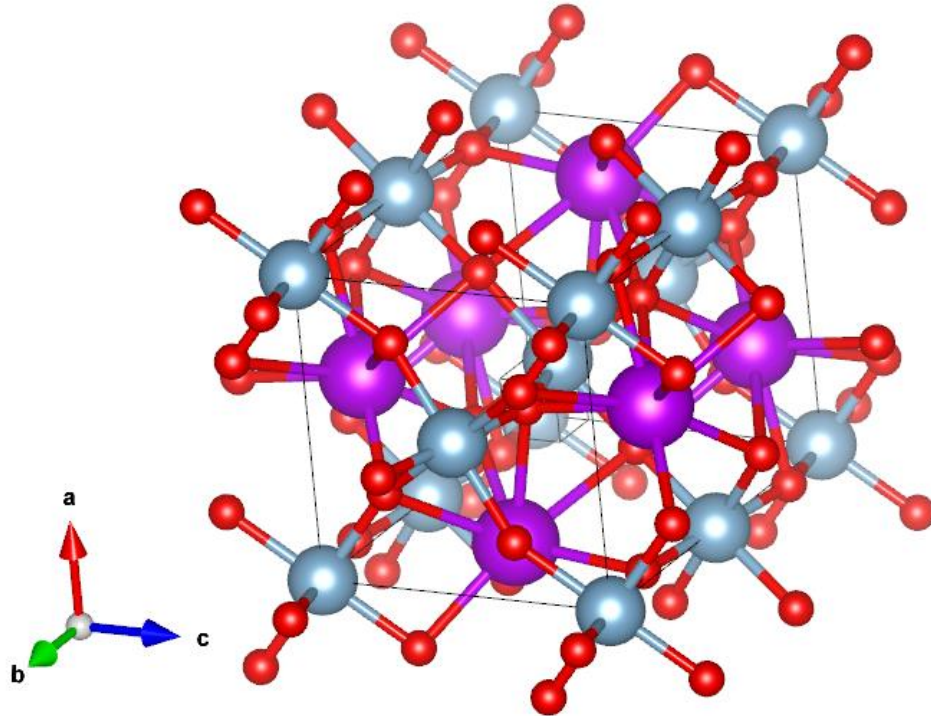
Karakterizasyon Sonuçları

Tutuşma reaksiyonu yöntemiyle ilk olarak ev sahibi katkısız gadolinyum alüminat ($GdAlO_3$) fosforu sentezlenmiştir. Ham madde sentezi ile aynı şartlar altında ve aynı yöntemle %1 mol terbiyum oksit (Tb_2O_3) eklenerek terbiyum (Tb) katkılı gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb$) ve terbiyum oksit (Tb_2O_3) ve %5 mol borik asit (H_3BO_3) eklenerek terbiyum (Tb) ve bor (B) katkılı gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb, B$) fosforları sentezlenmiştir.



Şekil 4.1. Sentezlenen $GdAlO_3$, $GdAlO_3:Tb$ ve $GdAlO_3:Tb, B$ fosforlarına ve $GdAlO_3$ referans desene ait X ışını kırınımı analizi.

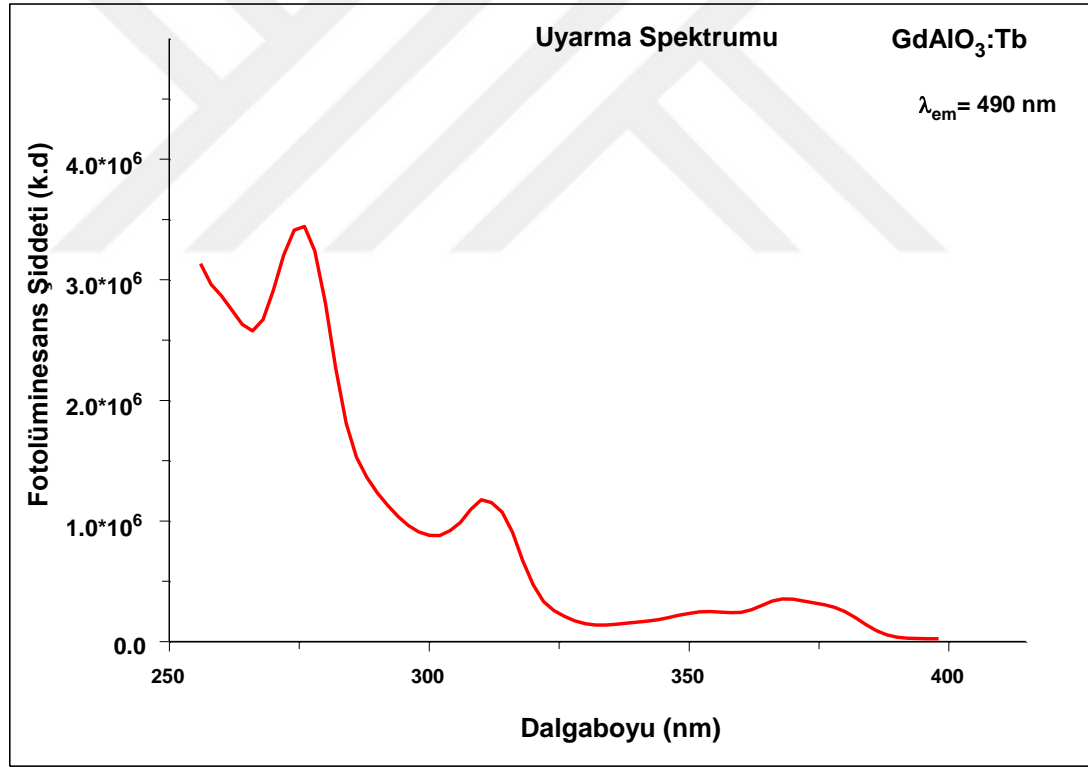
Lüminesans özelliklerini etkileyen kritik faktörlerden biri de kristal yapının oluşup oluşmadığıdır. Bu amaçla çalışmada sentezlenen fosfor örneklerin XRD analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Araştırma Merkezinde (DEFAM) bulunan X ışını kırınım sistemiyle yapılmıştır. Çalışmada tutuşma reaksiyonu metodu ile sentezlenmiş olan katkısız gadolinyum alüminat ($GdAlO_3$), terbiyum katkılı gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb$) ve bor ve terbiyum katkılı gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb, B$), fosforlarına ait ölçülen X ışını kırınım analizleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Elde edilen XRD desenlerinin Jisha ve arkadaşlarının 2017 yılındaki çalışmalarındaki JCPDS No. 46-0395 referans deseniyle uyum içinde olduğu görülmüştür [15]. Sonuçlar ayrıntılı olarak incelendiğinde terbiyum nadir toprak elementi ve bor katkısının XRD deseninde anlamlı bir farklılık oluşturmadığı belirlenmiştir. XRD analiz sonucunda sentezlenen fosfor malzemelerin ortorombik yapıda ve Pna21 uzay grubunda olduğu, kristal hücre parametrelerinin $a = 5,25 \text{ \AA}$, $b = 5,30 \text{ \AA}$, ve $c = 7,44 \text{ \AA}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ olduğu belirlenmiştir. Ortorombik $GdAlO_3$ kristal yapısına ait Vesta programı ile çizilmiş yapı modeli Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. $GdAlO_3$ kristaline ait Vesta programı ile çizilmiş yapı modeli.

4.2. Gadolinyum Alüminat Fosforların Fotölüminesans Ölçüm Sonuçları

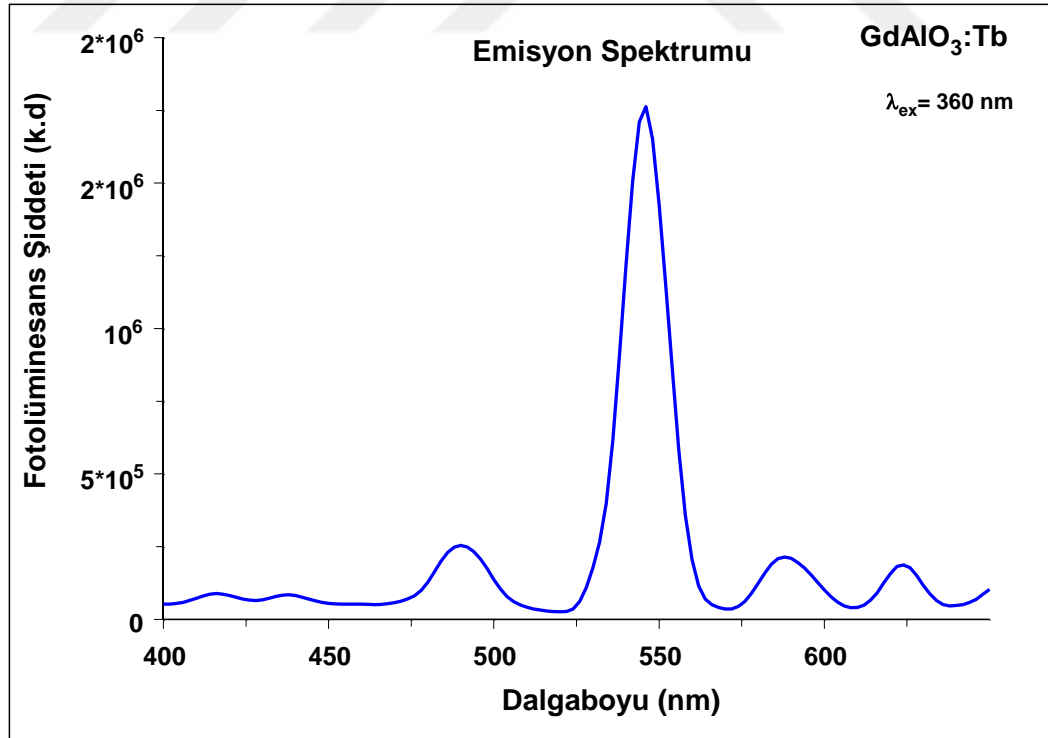
Çalışmada sentezlenen fosforlardan terbiyum ve terbiyum bor katkı gadolinyum alüminat fosforların lüminesans özelliklerinin incelenmesiyle ilgili bir diğer ölçüm fotölüminesans ölçümüdür. PL ölçümlerinde oda sıcaklığında uyarma ve emisyon ölçümleri alınmıştır. Terbiyum katkı gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb$) fosforunun 490 nm emisyon dalga boyunda elde edilen uyarma spektumu Şekil 4.3’de görülmektedir. Tb iyonu ile katkılandırılmış $GdAlO_3$ evsahibi yapının PL uyartım spektrumları bor katkısı ile önemli ölçüde değişmiştir. Şekil 4.3’de görülen $GdAlO_3:Tb$ fosforuna ait PL uyartım spektrumunda 270 nm civarında, Gd iyonuna $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_7$ elektronik seviye geçişine ait soğurma piki net olarak görülmektedir. 310 nm civarında ise yine Gd^{3+} iyonuna ait $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_7$ elektronik seviye geçişinden kaynaklandığı düşünülen geniş soğurma piki, daha düşük şiddette görülmektedir [22].



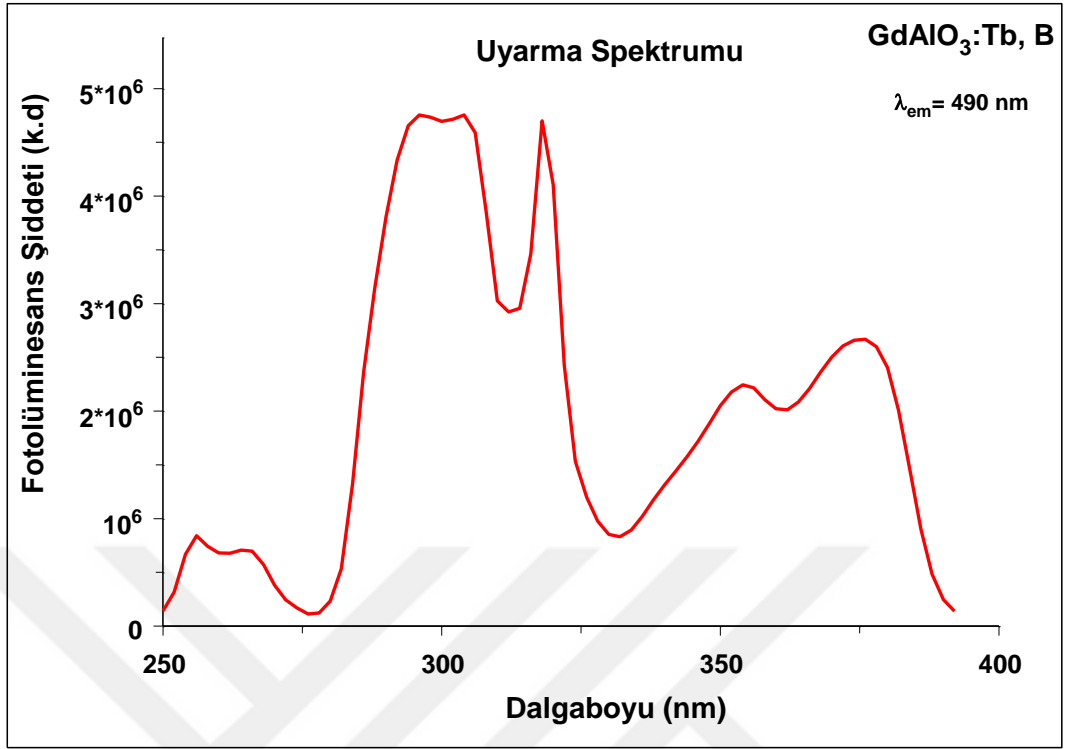
Şekil 4.3. $GdAlO_3:Tb$ fosforuna ait uyarma spektumu.

PL Uyartım grafiğinde Tb^{3+} iyonuna ait soğurma pikleri iki ana grupta incelenebilir. Tb^{3+} iyonunun, 225-300 nm arasındaki soğurma pikleri $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ elektronik seviyeleri arasındaki geçişlerden, 300 nm nin üstündeki soğurma piklerinin ise sadece $4f^8$ kabuğu içindeki geçişlerden kaynaklandığı düşünülmektedir [23]. Gd iyonun en

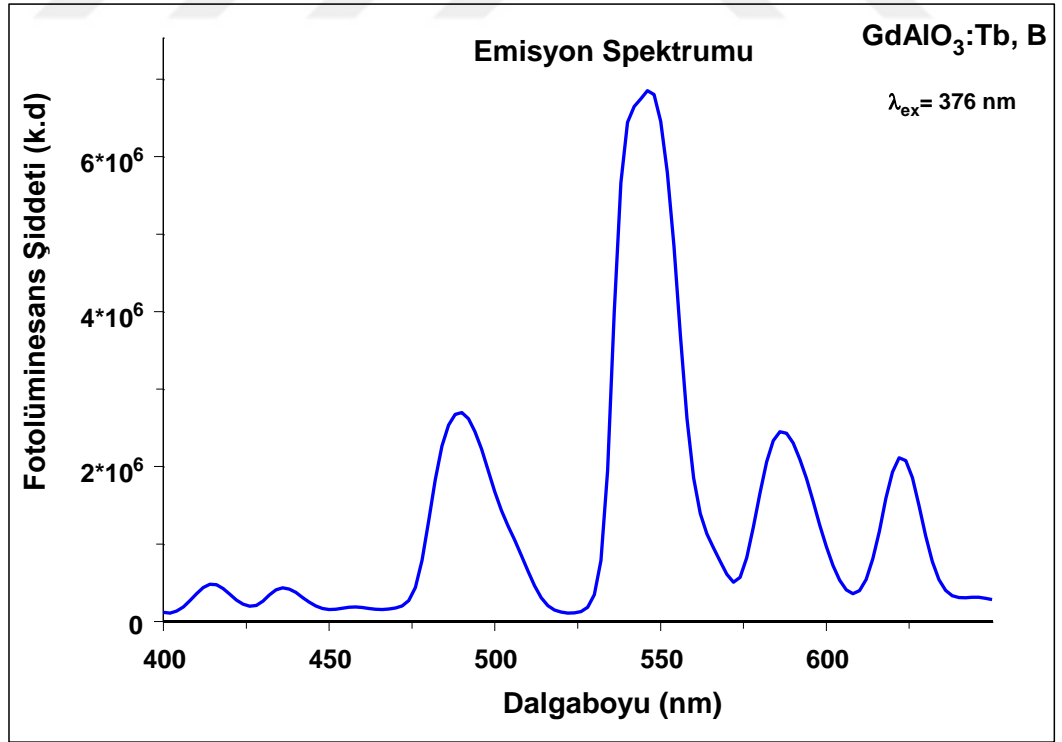
düşük uyarılmış seviyesinin, Tb iyonun uyarılmış yüksek seviyelerine yakın olması Gd ile Tb arasında enerji transferini mümkün kılmaktadır. Bu durum sayesinde GdAlO₃:Tb fosforunda Gd³⁺ iyonunun soğurma dalgaboyunda gelen fotonun soğrularak, Tb iyonun karakteristik ⁵D₄ ve ⁵F_J seviyeleri arasında emisyon vermesini sağlar. Şekil 4.5 incelendiğinde bor katkısıyla bu enerji transferini şiddetli ölçüde değiştiği, özellikle Gd iyonuna ait soğurma piklerinin yükseldiği görülmektedir. 270 ve 310 nm de görülen Gd³⁺ soğurma pikleri net olarak görülmekte ve Tb³⁺ ya ait, yaklaşık 320 nm de ⁷F₆-⁵H₇, 350 nm de ⁷F₆-⁵L₉ ve 375 nm de ⁷F₆-⁵G₆ elektronik geçişlerine ait soğurma pikleri görülmüştür. Bu piklerin şiddetlerinin yükselmesi, bor katkısının sentezlenen kristallerde Gd ile Tb iyonları arasındaki enerji transferi olasılığını artırması olduğu düşünülmektedir. Bor katkısı, lüminesansı şiddetli etkileyen kristal yapıya etkisi olduğu ve malzemenin sentezi ve tavlanması aşamasında difüzyonu arttırdığı, dolayısıyla katkı elementlerinin fosfor içinde daha homojen dağılmasına neden olduğu düşünülmüştür. Bu durum evsahibi yapıdaki Gd ile aktivatör olarak kullanılan Tb iyonu arasındaki enerji transferini arttırmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.4. GdAlO₃:Tb fosforuna ait emisyon spektrumu.



Şekil 4.5. GdAlO₃:Tb, B fosforuna ait uyarma spektrumu.



Şekil 4.6. GdAlO₃:Tb, B fosforuna ait emisyon spektrumu.

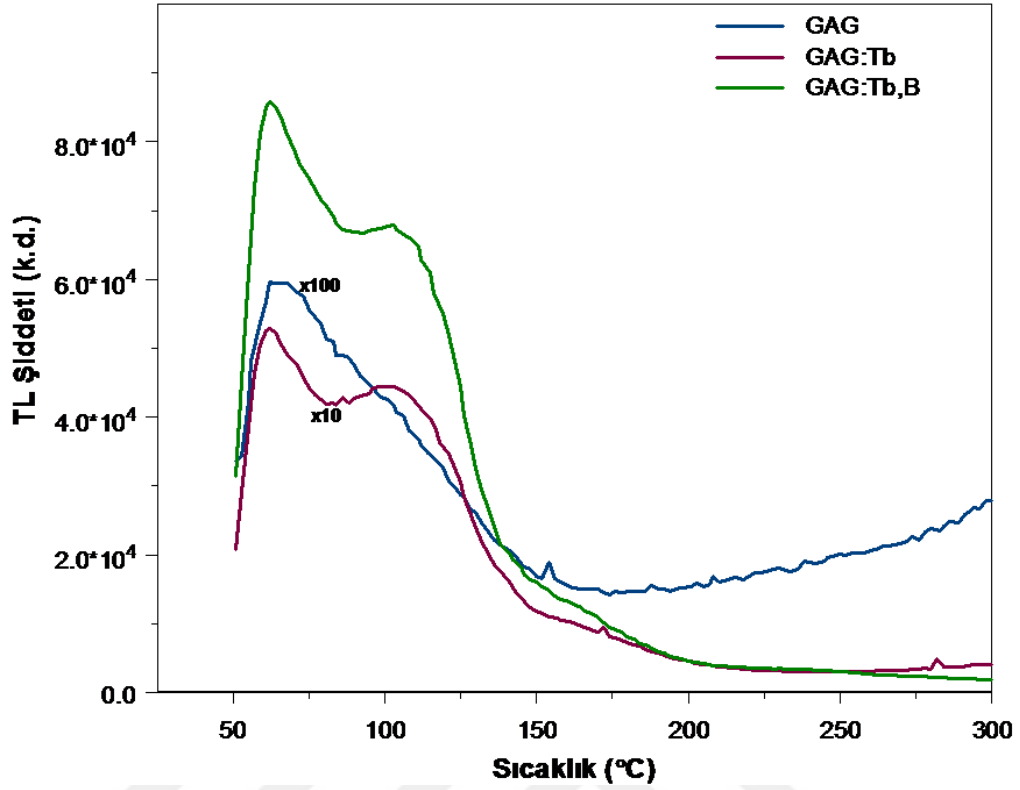
Şekil 4.4 ve 4.6 da görülen $GdAlO_3:Tb$ ve $GdAlO_3:Tb, B$ fotolüminesans emisyon spektrumlarında Tb^{+3} 'in uyarılmış $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 6, 4, 3, 2, 1$ ve 0) seviyelerinden geçişlerle bağlantılı 400 ile 700 nm arasında değişen keskin çizgilerden oluşan bir spektrum görülmüştür. En önemli yeşil renk yayan geçiş $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm), manyetik dipol geçiş seçimi kurallarına uymaktadır [24]. $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ geçişi elektrik dipoller olarak yasaklıdır. Ancak manyetik dipoller olarak izin verilir. Spektrumu $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (mavi 490 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (yeşil 590 nm) ve $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (yeşil 625 nm) kaynaklı iyi bilinen mavi-yeşil emisyon hatlarıdır. Bor katkısının ilavesiyle fotolüminesans şiddetinin arttığı görülmüştür. Bor katkısıyla şiddetteki bu artış termolüminesans mekanizmasında da aynı etkiyi gösterdiği bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

4.3. Gadolinyum Alüminat Fosforların Termolüminesans Ölçüm Sonuçları

4.3.1. UV radyasyon kaynağına maruz bırakılan gadolinyum alüminat fosforların ışıma sonuçları

Sentezlenen örneklerin termolüminesans ölçümleri için Harhsaw 3500 TLD okuyucu kullanılmıştır. Işıma eğrileri 50-450°C sıcaklık aralığında ve 2°C/s ısıtma hızı ayarlanarak kaydedilmiştir. Ölçümler sırasında termal boşluk ve termal gradiyenti azaltmak amacıyla TLD okuyucu sistem içerisinde yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiştir. Sentezlenen tüm malzemeler ön temizleme yapılarak üzerinde biriken dozdan arındırıldıktan sonra UV ışık altında belirli süreler bekletilerek radyasyona maruz bırakılmış ve ardından termolüminesans ölçümleri alınmıştır. Malzemelerin UV ışınlanması için 254, 302 ve 365 nm dalga boylarında ışık yayınlayan UV kaynağı kullanılmıştır. Sentezlenen ev sahibi gadolinyum alüminat ($GdAlO_3$), terbiyum katkılı gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb$) ve bor ve terbiyum katkılı gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb,B$), fosforlarına ait 254, 302 ve 365 nm UV ışığa maruz bırakılmalarının ardından elde edilen TL ışımaya eğrileri Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da verilmiştir. Fosforlar için TL ışımaya eğrileri kütle normalizasyonu yapılarak çizilmiştir. Yani eşit miktarlarda fosforların aynı doza verdiği sinyaller karşılaştırılacaktır.

302 nm UV ile Işınlanmış

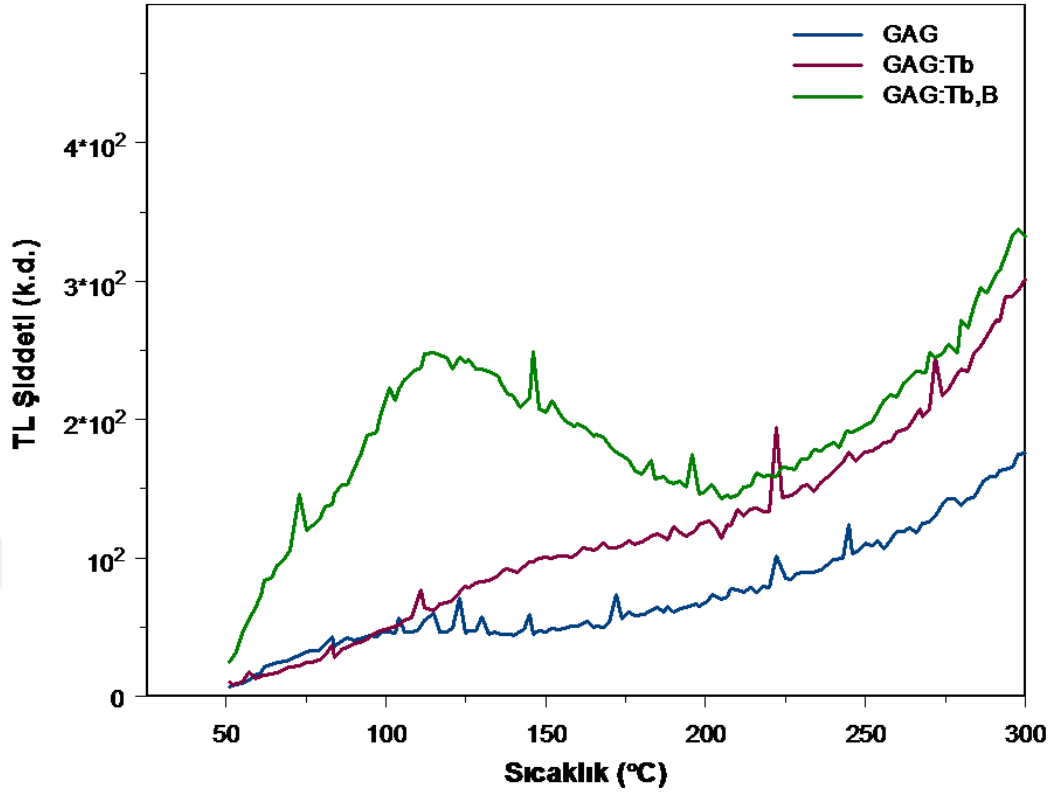


Şekil 4.8. GdAlO₃, GdAlO₃:Tb ve GdAlO₃:Tb,B fosforların 302 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışımaya eğrileri.

Fosforların aynı koşullarda ön temizleme işleminden sonra yine beş dakika süreyle 302 nm UV radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından termolüminesans ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen TL sinyallerine bakıldığında ev sahibi katkısız gadolinyum alüminat (GdAlO₃) fosforuna 60°C ve 120°C sıcaklık piklerinde Tb ve B katkısının ışımaya şiddetini yüz kattan fazla arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 4.8).

Sentezlenen fosforların aynı koşullarda ön temizleme işlemi ardından aynı koşullarda yine beş dakika süreyle 365 nm UV radyasyonu ile ışınlanması sonucu termolüminesans ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen TL ışımaya eğrileri incelendiğinde GdAlO₃:Tb, B fosforunun sinyal verdiği, GdAlO₃, GdAlO₃:Tb fosforlarının herhangi anlamlı bir TL ışımaya sinyal vermedikleri gözlenmiş bu nedenle 365 nm UV ışığa duyarlı olmadıkları belirlenmiştir (Şekil 4.9).

365 nm UV ile Işınlanmış



Şekil 4.9. $GdAlO_3$, $GdAlO_3:Tb$ ve $GdAlO_3:Tb,B$ fosforlarının 365 nm UV ışık kaynağı ile ışınlanmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrileri.

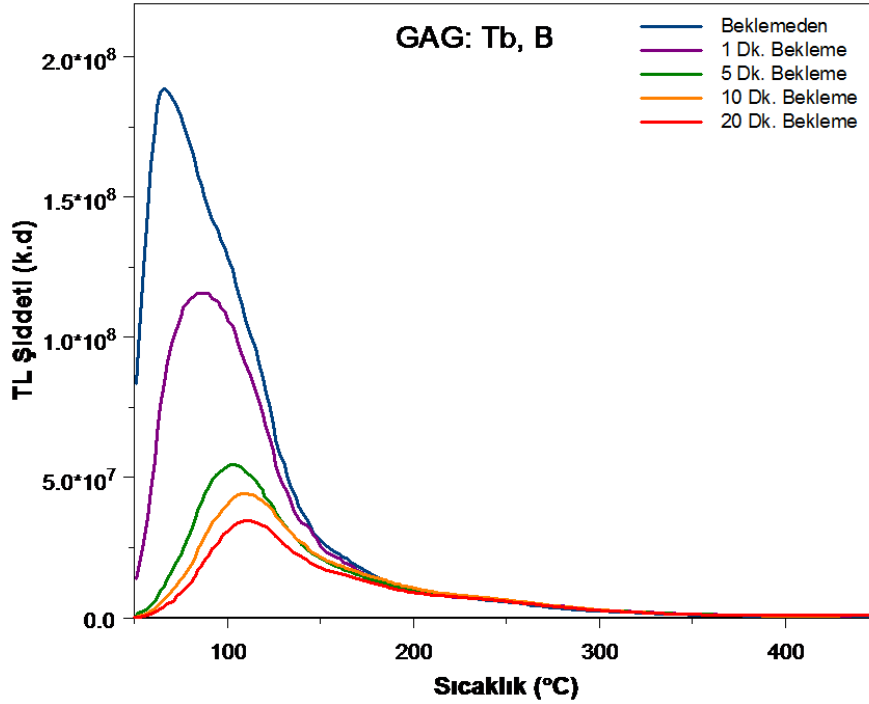
Sentezlenen fosforların her biri için sönmüleme, kararlılık ve doz cevabı gibi dozimetrik özellikleri 254 ve 302 nm için ayrı ayrı incelenmiştir.

4.3.2. 254 nm UV radyasyon kaynağına maruz bırakılan gadolinyum aluminat fosforların dozimetrik karakteristikleri

4.3.2.1. Bor ve terbiyum katkılı gadolinyum aluminat ($GdAlO_3:Tb,B$)

İlk olarak bor ve terbiyum katkılı gadolinyum aluminat ($GdAlO_3:Tb,B$) fosforunun sönmüleme özelliği araştırılmıştır. Bu amaçla malzeme 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, hiç beklemeden, 1 dakika bekledikten sonra, 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 40 dakika bekledikten sonra TL ölçümleri alınarak Şekil 4.10'da görülen ışıma eğrileri elde edilmiştir.

254 nm UV ile Işınlanmış

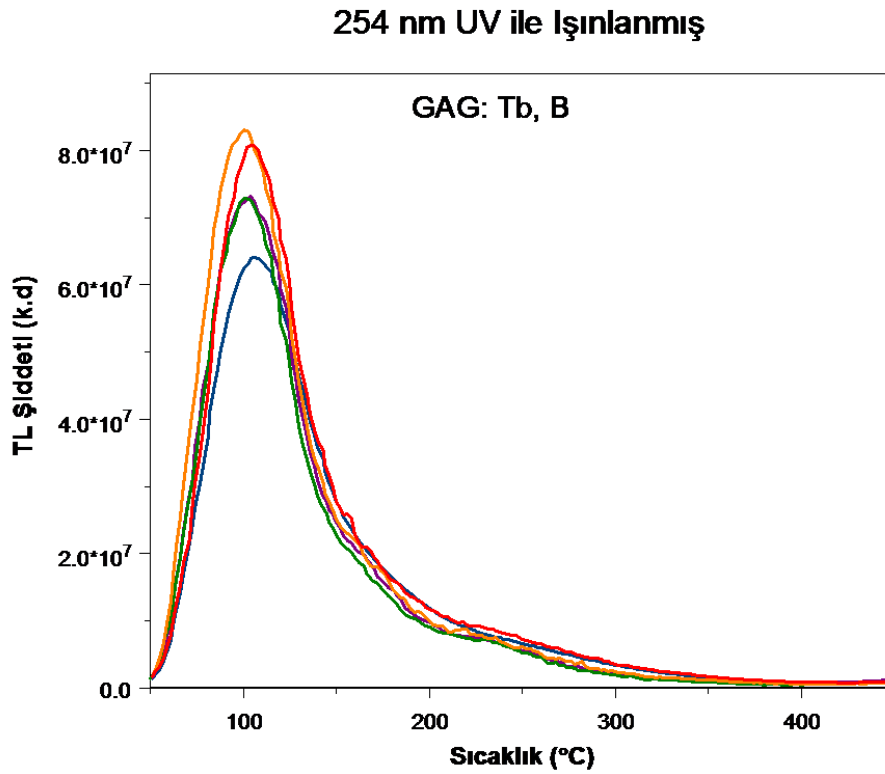


Şekil 4.10. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri.

Çalışılmak istenen pikler 200 °C'nin üzerindeki sıcaklık pikleridir. Çünkü düşük sıcaklık pikleri oda sıcaklığında bile sinyal kaybedebileceğinden dozimetrik ölçümlerde çalışılmaz. Bor ve terbiyum katkılı gadolinyum aluminat fosforu için 5 dakikanın üzerinde beklemek düşük sıcaklık piklerinde yaklaşık % 50 şiddet kaybına sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra ölçümlerde uzun süre beklemek deney sürecini uzatmaktadır. Bu nedenle GdAlO₃:Tb,B fosforu için 254 nm dalga boyunda yapılan çalışmalarda 5 dakika bekleme süresi seçilmiştir. Ardından GdAlO₃:Tb,B fosforunun 254 nm UV ışık altında verdiği TL sinyalinin kararlı olup olmadığı araştırılmıştır.

GdAlO₃:Tb,B fosforu 0,0254 gram hassas terazide tartılarak üzerine almış olabileceği dozlardan arındırmak amacıyla 50-450°C aralığında, 2°C/s ısıtma hızı ile ısıtılarak ön temizlemeye tabi tutulmuştur. Sonrasında fosforun 254 nm UV kaynakla 1 dakika ışınlanıp 5 dakika beklenecek TL ölçümü yapılmış, malzemenin ışıma eğrisi alınmıştır. Fosforun aynı doz ve sönmüleme süreçleri sonrası, aynı termoluminesans

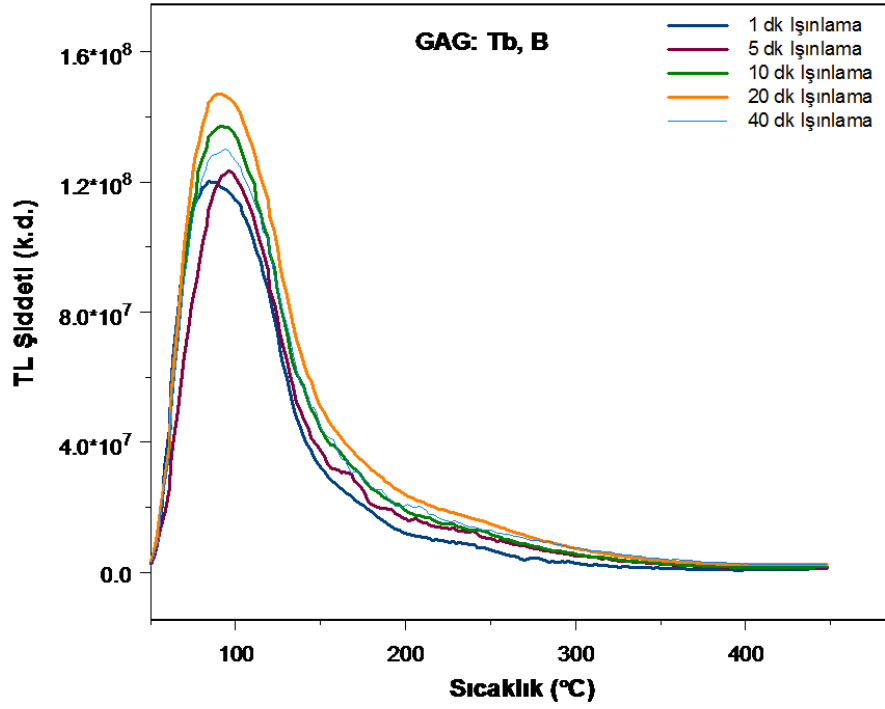
tepkiiyi verip vermediğini yani kararlılığını araştırmak amacı ile malzemenin ön temizleme sonrası aynı dozla ışınlama ve 5 dakika bekleme sonrası TL ölçümleri tekrarlanarak Şekil 4.11’de görülen ışınma eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden GdAlO₃:Tb,B fosforunun kararlı TL tepkiler verdiği, 230 °C’de verdiği pikin yerinin ve şiddetinin her ölçümde aynı kaldığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklık piklerindeki sinyal kaybı ise, bu sıcaklıklarda malzemenin oda sıcaklığında kendiliğinden ışınma yapmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.11. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışınma eğrileri.

Malzemenin verilen dozla orantılı lineer sinyal vermesi dozimetrik malzeme olarak kullanılmasında aranan çok önemli bir özelliktir. Bu amaçla fosforun 254 nm UV ışık altında 1 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 40 dakika radyasyona maruz bırakılıp, 5 dakika sabit bekleme süresinin ardından termoluminesans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen TL ışınma eğrileri şekil 4.12’ de verilmiştir.

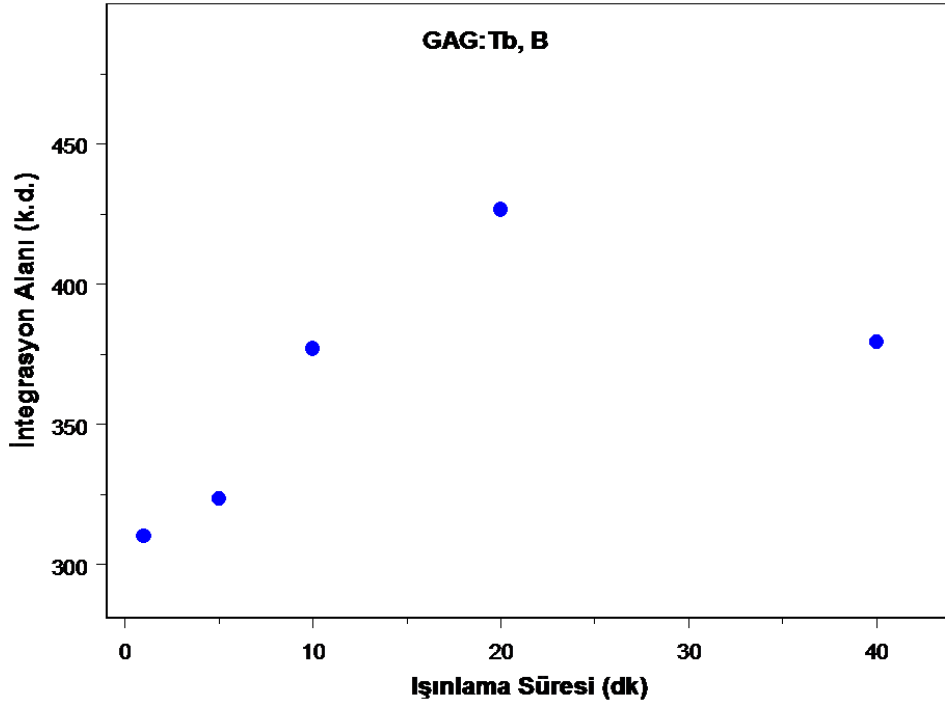
254 nm UV ile Işınlanmış



Şekil 4.12. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 254 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışıma eğrileri.

Fosforun 20 dakika radyasyona bırakılmasına kadar alınan sinyal şiddetinde bir artış olurken, 40 dakika radyasyona bırakılmasının ardından elde edilen TL şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Malzemenin doyuma ulaşınca kadar doz cevap ilişkisi lineer iken, sonrasında malzeme lineer altı sinyal sergilemiştir. Şekil 4.12’de görülen doz-cevap eğrilerinin integrasyon alanı alınarak oluşturulan büyütme eğrisi incelendiğinde fosforun 20 ve 40 dakika arasında bir doz değerinde doyuma ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.13).

254 nm UV ile Işınlanmış

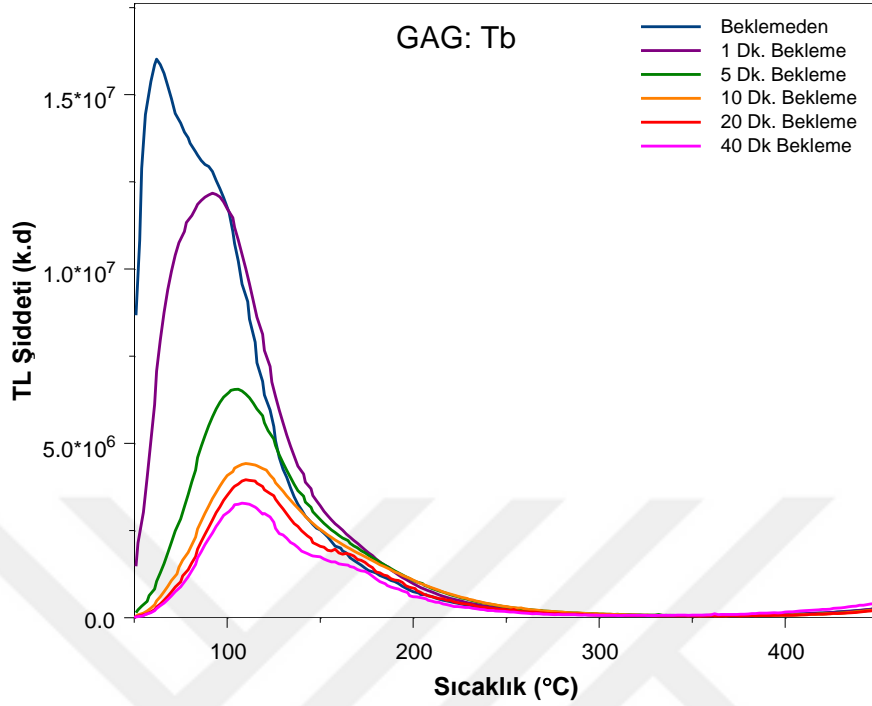


Şekil 4.13. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 254 nm ışık altındaki büyütme eğrisi.

4.3.2.2. Terbiyum katkılı gadolinyum aluminat (GdAlO₃:Tb)

Terbiyum katkılı gadolinyum aluminat (GdAlO₃:Tb) fosforunun sönümlenme özelliğini araştırmak amacıyla malzeme 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılmıştır. Sonrasında hiç beklemeden TL ölçümü yapılmıştır. 1 dakika ışınlanan malzeme 1 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 40 dakika bekletildikten sonra TL ölçümleri tekrarlanarak Şekil 4.14' te görülen ışımaya eğrileri elde edilmiştir.

254 nm UV ile Işınlanmış

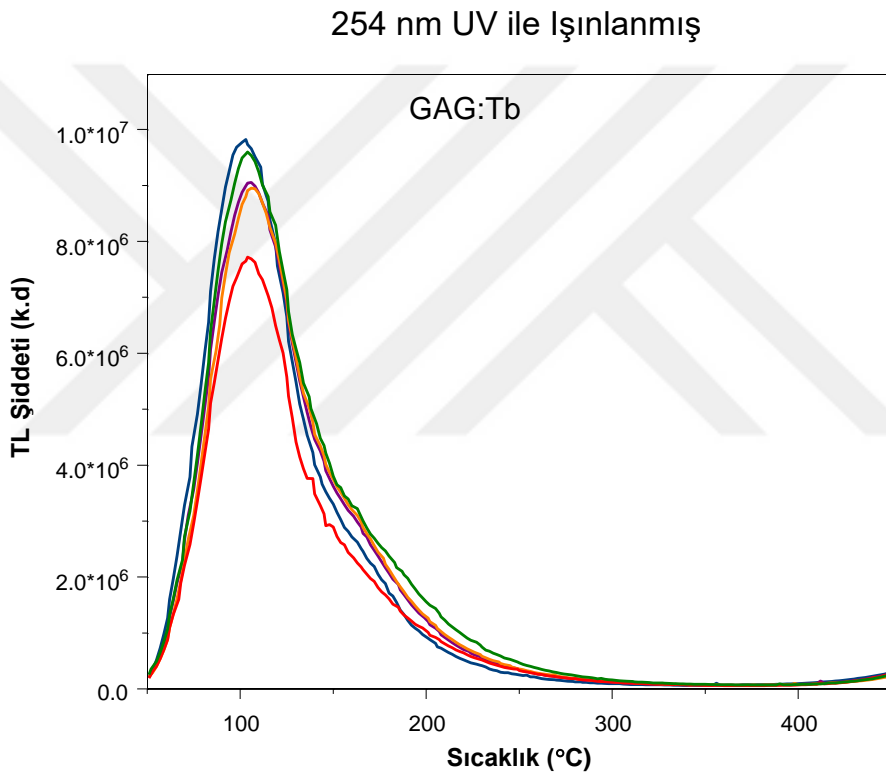


Şekil 4.14. GdAlO₃:Tb fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılmasının ardından beklemeden ve 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri.

Fosforun düşük sıcaklık pikleri için enerji tuzağı derinliği çok küçük olduğundan hem ışınlama sırasında hem de radyasyona maruz bırakma ve okuma arasında sinyal şiddeti solacaktır. Bu nedenle dozimetre için dedektörün yaklaşık 200-250 °C'de bir tepe noktası olan parıltı eğrisi ile karakterize edilmesi gerekir. Bu sıcaklık aralığı, kayda değer bir tuzak boşalmasının gerçekleşmemesi için enerji derinliğinin yeterince büyük olmasını ($E > kT$) sağlar. Bu nedenle GdAlO₃:Tb fosforu için 254 nm dalga boyunda yapılan çalışmalarda 5 dakika bekleme süresi seçilerek düşük sıcaklık pikleri çalışma dışı bırakılmıştır.

Sonrasında GdAlO₃:Tb fosforunun 254 nm UV ışık altında verdiği TL sinyalinin kararlı olup olmadığı araştırılmıştır. GdAlO₃:Tb fosforu 0,0240 gram hassas terazide tartılarak üzerine almış olabileceği çevresel dozlardan arındırmak amacıyla 50-450°C aralığında, 2°C/s ısıtma hızı ile ısıtılarak ön temizlemeye tabi tutulmuştur. Sonrasında fosforun 254 nm UV kaynakla 1 dakika ışınlanıp 5 dakika beklenecek TL

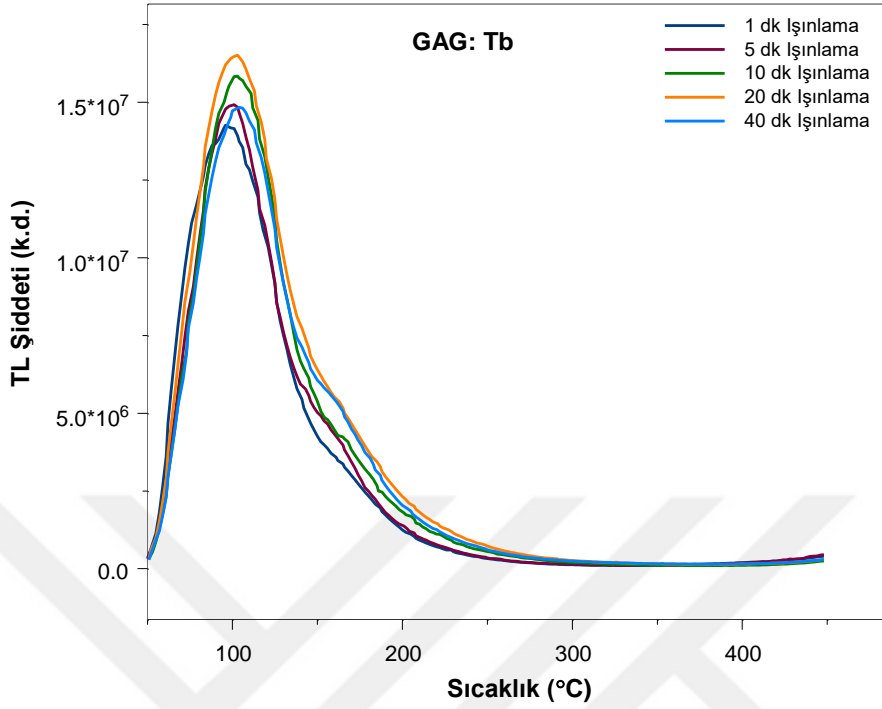
ölçümü yapılmış, ölçümler aynı koşullarda 5 kez tekrar edilerek malzemenin ışımaya eğrileri alınmıştır (Şekil 4.15). Eğrilerden fosforun aynı doz ve sönmülme süreçleri sonrası, aynı termoluminesans tepkiyi verdiği, 130 °C’de verdiği pikin yerinin değişmediği, şiddetindeki az miktarda değişikliğin TL cihazının manuel olması ve malzemenin ışılama cihazına yerleştirme aralığında oda sıcaklığında doz kaybetmesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. 180 °C’de verdiği pikin ise yerinin ve şiddetinin tüm ölçümlerde aynı kaldığı görülmüştür. Sonuç olarak GdAlO₃:Tb fosforunun kararlı TL tepkiler verdiği söylenebilir.



Şekil 4.15. GdAlO₃:Tb fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışımaya eğrileri

GdAlO₃:Tb fosforunun 254 nm’de, verilen dozla orantılı lineer sinyal verip vermediğini araştırmak amacıyla, ön temizleme sonrası 1 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 40 dakika UV radyasyona maruz bırakılıp, 5 dakika sabit bekleme süresinin ardından termoluminesans ölçümleri alınmıştır. Ölçümler sonucu elde edilen TL ışımaya eğrileri Şekil 4.16’ da verilmiştir.

254 nm UV ile Işınlanmış

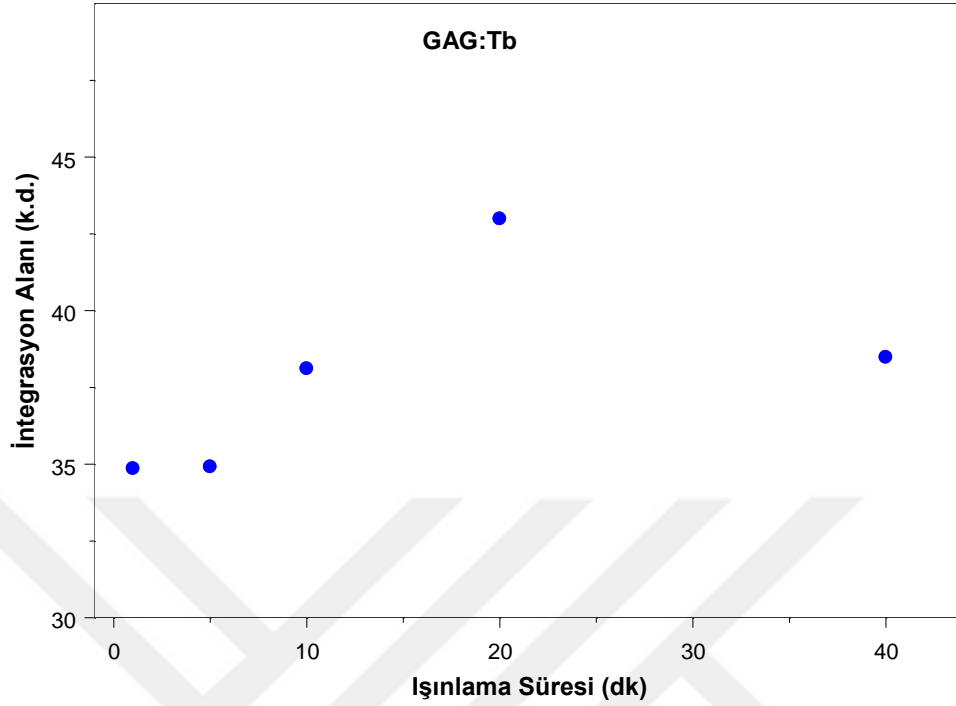


Şekil 4.16. GdAlO₃:Tb fosforunun 254 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışınma eğrileri.

Malzeme 20 dakika ışınlamaya kadar aldığı dozla orantılı lineer bir sinyal vermiştir. Örneğin; 20 dakika ışınlanma sonrası verdiği sinyal şiddetinin 40 dakika ışınlanma sonrası verdiği sinyal şiddetinden daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu da terbiyum ve bor katkılı malzemede olduğu gibi GdAlO₃:Tb fosforunun da 20 ve 40 dakika arasında bir doz değerinde satürasyona ulaştığını göstermektedir. Satürasyona ulaştığı dozun belirlenebilmesi için 20 ve 40 dakika aralığında, sık aralıklarla malzeme ışınlanarak TL eğrileri alınabilir.

Şekil 4.16'da elde edilen doz cevap eğrilerinin altında kalan integrasyon alanları hesaplanarak GdAlO₃:Tb fosforu için büyütme eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.17). Büyütme eğrisi incelendiğinde, fosforun 20 ve 40 dakika aralığında doyuma ulaştığı, doyuma ulaşıncaya kadar aldığı dozla orantılı lineer sinyal verdiği, doyuma ulaştıktan sonra verdiği sinyalin lineer altı olduğu görülmektedir.

254 nm UV ile Işınlanmış

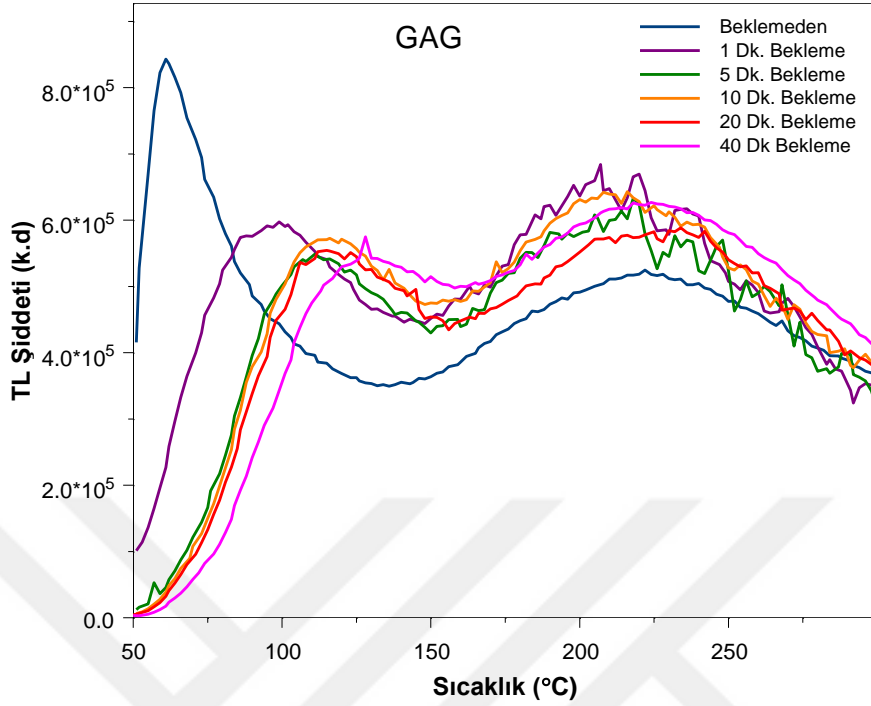


Şekil 4.17. GdAlO₃:Tb fosforunun 254 nm ışık altındaki büyütme eğrisi.

4.3.2.3. Gadolinyum aluminat (GdAlO₃)

İlk olarak katkılı malzemelerde olduğu gibi, gadolinyum aluminat (GdAlO₃) fosforunun da sönümlenme özelliği araştırılmıştır. Ev sahibi fosfor ön temizleme işleminden sonra 254 nm ışık altında 1 dakika UV radyasyona maruz bırakılmıştır. Sonrasında hiç beklemeden TL ölçümü yapılmıştır. Ardından her seferinde ön temizleme yapılarak malzeme 1 dakika ışılandıktan sonra 1 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 40 dakika karanlık ortamda bekletilerek TL ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen verilerle Şekil 4.18' de görülen ışınma eğrileri çizilmiştir.

254 nm UV ile Işınlanmış

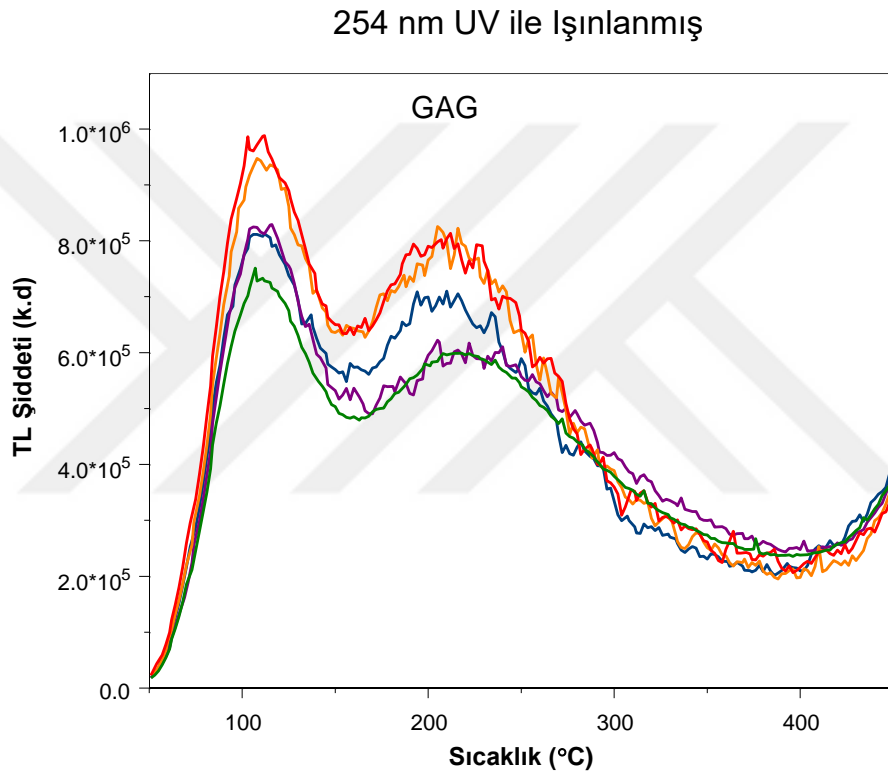


Şekil 4.18. GdAlO₃ fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışınma eğrileri.

Sönümlenme eğrisi incelendiğinde gadolinyum aluminat fosforu için 5 dakikanın üzerinde beklemek düşük sıcaklık piklerinde yaklaşık % 50 şiddet kaybına sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra ölçümlerde uzun süre beklemek deney sürecini uzatmaktadır. Bu nedenle GdAlO₃ fosforu için 254 nm dalga boyunda yapılan çalışmalarda 5 dakika bekleme süresi seçilmiştir. Böylece oda sıcaklığında kendiliğinden sinyal kaybedebilen düşük sıcaklık pikleri çalışma dışı bırakılmıştır. Bu pikler sığ tuzaklara karşılık gelir ve dozimetrik çalışmalarda kullanılmaz.

Ev sahibi fosforun kararlılık özelliği araştırılmıştır. GdAlO₃ fosforu hassas terazide 0.0295 gram tartılarak 50-450°C aralığında, 2°C /s ısıtma hızı ile ısıtılmış ve ön temizlemeye tabi tutulmuştur. Örnek 254 nm UV kaynakla 1 dakika ışınlanıp 5 dakika karanlık ortamda bekletilerek TL ölçümü yapılmış, ışınma eğrisi alınmıştır.

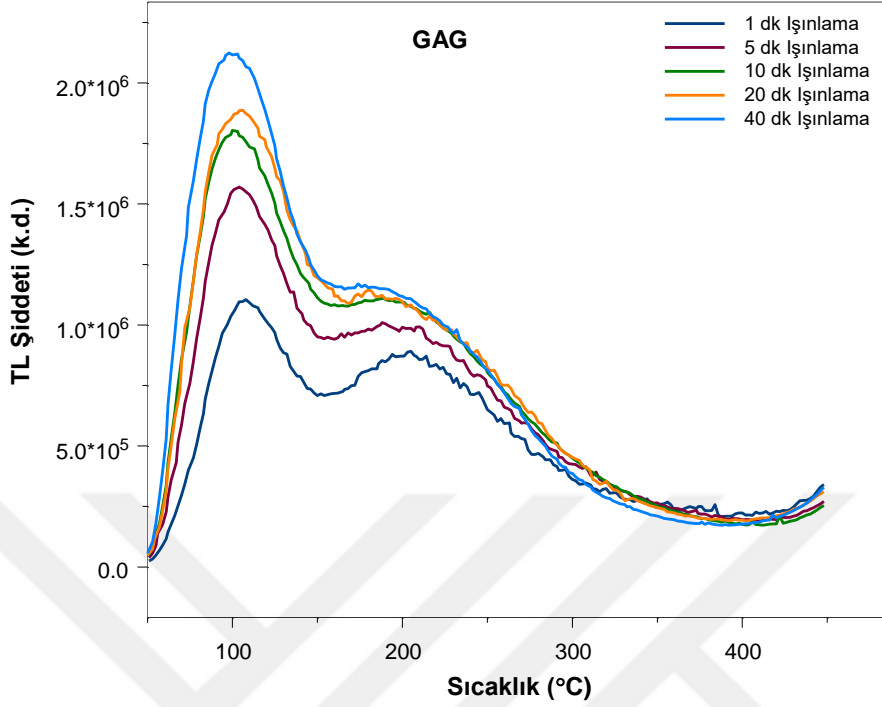
Fosforun kararlılığını araştırmak amacı ile malzemenin ön temizleme ardından, aynı dozla ışınlama ve 5 dakika bekleme sonrası TL ölçümleri tekrarlanarak Şekil 4.19’ da görülen ışınma eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden GdAlO₃ fosforunun kararlı TL tepkiler verdiği, 130 °C ve 230 °C de verdiği pikin yerinin her ölçümde aynı kaldığı gözlenmiştir. Bu piklerin şiddetindeki az miktarda değişikliğin TL cihazının manuel olması ve malzemenin ışınlama cihaza yerleştirme sırasında doz kaybetmesinden kaynaklanabileceği düşünölmüştür.



Şekil 4.19. GdAlO₃ fosforunun 254 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışınma eğrileri.

GAG için son olarak 254 nm’de doz cevap ilişkisi araştırılmıştır. Dozimetrenin çok çeşitli enerjiler üzerinde sabit bir tepki sergilemesi beklenir. Yani malzemenin aldığı doza bağlı olarak lineer bir ışıldama yapması dozimetrik malzeme olarak kullanılabilmesinde aranan en önemli özelliklerden biridir.

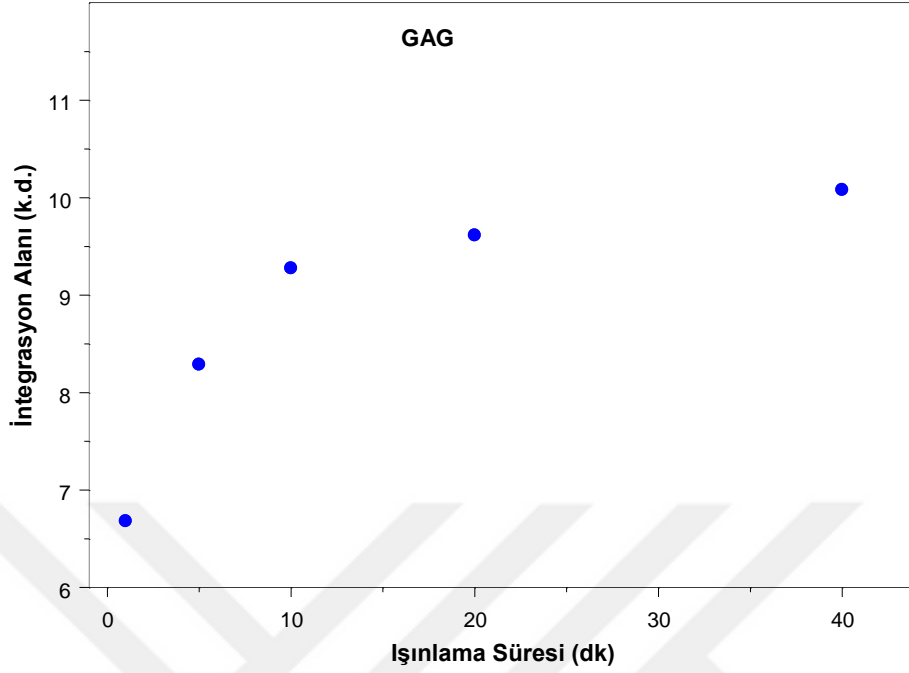
254 nm UV ile Işınlanmış



Şekil 4.20. GdAlO₃ fosforunun 254 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışıma eğrileri.

TL eğrileri incelendiğinde malzemenin 115 °C ve 210 °C de verdiği piklerin şiddetinin aldığı dozla orantılı olarak arttığı görülmektedir. Doz cevap eğrilerinin altında kalan integrasyon alanları hesaplanarak GdAlO₃ fosforu için büyütme eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.21). Büyütme eğrisinde, fosforun 40 dakikaya kadar aldığı dozla orantılı lineer sinyal verdiği ve katkılı malzemelerde olduğu gibi bu aralıkta doyuma ulaşmadığı görülmektedir.

254 nm UV ile Işınlanmış



Şekil 4.21. GdAlO₃ fosforunun 254 nm ışık altındaki büyütme eğrisi.

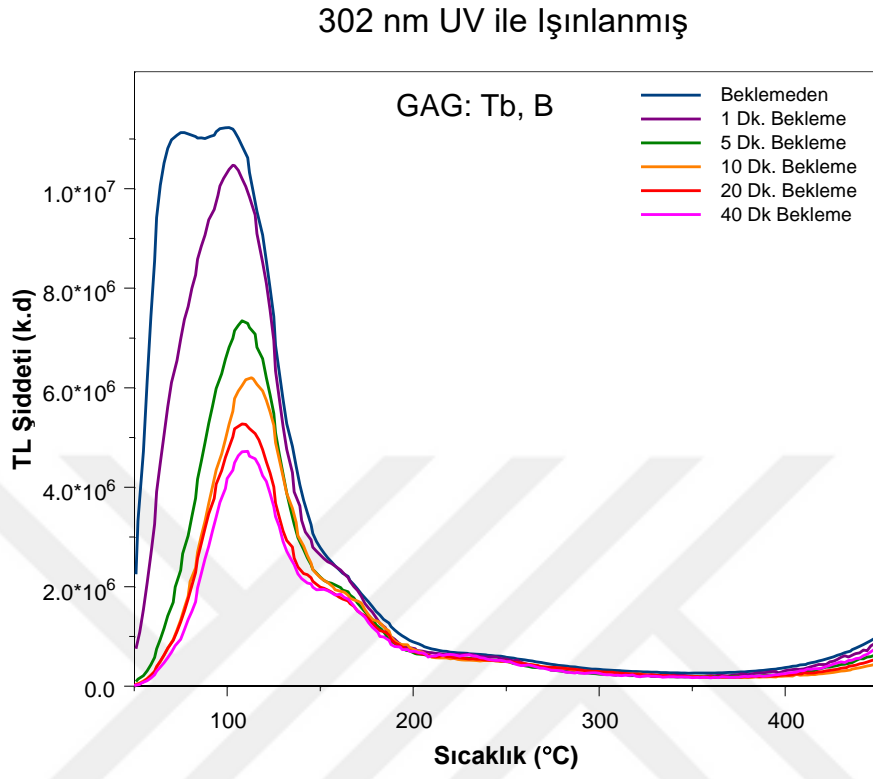
4.3.3. 302 nm UV radyasyon kaynağına maruz bırakılan gadolinyum aluminat fosforların dozimetrik karakteristikleri

Malzemelerin 302 nm UV ışınlama sonucu elde edilen ışımaya eğrileri (Şekil 4.8) incelendiğinde katkısız malzemenin sadece 60 °C’de pik verdiği gözlenmiş, Tb ve Tb, B katkılı malzemenin 60 °C ve 120 °C’de pik verdiği görülmüştür. 60 °C’de gözlenen pik, sığ tuzaklara karşılık geleceğinden kendiliğinden oda sıcaklığında sinyal kaybedebilir. Bu pik dozimetre çalışmalarında kullanılamayacaktır. Bu nedenle 302 nm dalga boyunda GdAlO₃:Tb,B ve GdAlO₃:Tb malzemelerinin dozimetrik özellikleri araştırılırken, GdAlO₃ fosforunun dozimetrik özellikleri araştırılmamıştır.

4.3.3.1. Bor ve terbiyum katkılı gadolinyum aluminat (GdAlO₃:Tb,B)

302 nm UV ışık ile çalışmaya bor ve terbiyum katkılı gadolinyum aluminat (GdAlO₃:Tb,B) fosforunun sönümleme özelliği araştırılarak başlanmıştır. Malzeme ön temizleme işleminden sonra 302 nm ışık altında 5 dakika radyasyona bırakılmıştır. Ardından, hiç beklemeden, 1 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 40 dakika

bekledikten sonra TL ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.22'de görülen ışımaya eğrileri çizilmiştir.

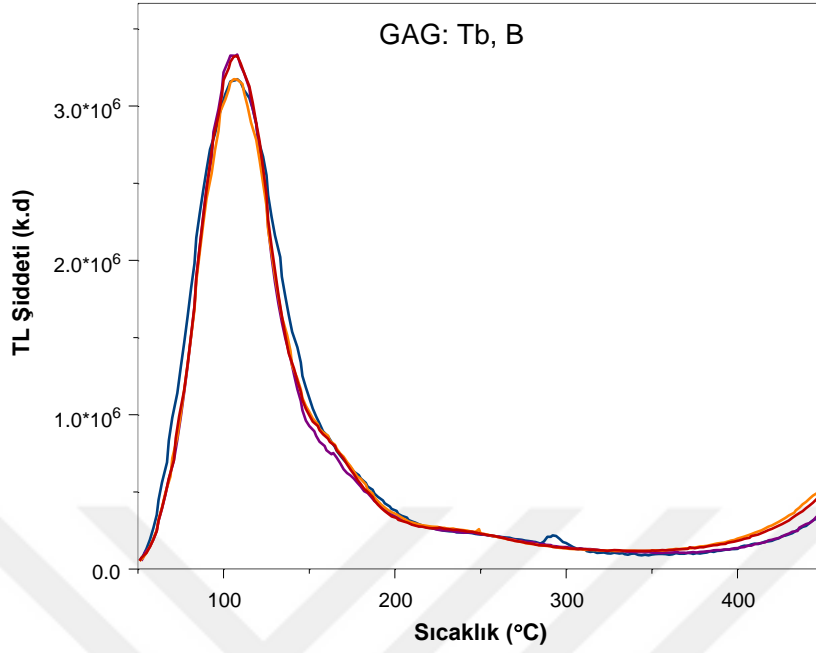


Şekil 4.22. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 302 nm ışık altında 5 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL ışımaya eğrileri.

Terbiyum ve bor katkılı gadolinyum aluminat fosforunun 302 nm ışık altında yapılacak olan çalışmalarda 5 dakika bekleme süresi seçilmiştir. 5 dakika bekleme süresinin düşük sıcaklık piklerinde yaklaşık %35 sinyal kaybına sebep olduğu görülmüştür.

GdAlO₃:Tb,B fosforunun 302 nm dalga boyunda UV radyasyona kararlı TL tepkiler verip vermediğini araştırmak amacıyla 0.0202 gram malzeme hassas terazide tartılarak ön temizlemeye maruz bırakılmıştır. Ardından 1 dakika ışınlanıp 5 dakika karanlıkta bekletildikten sonra TL ölçümü yapılmıştır. Aynı ön temizleme, aynı dozda ışınlama ve sönmüleme süreçleri ile ölçümler tekrarlanmış ve Şekil 4.23 te görülen TL eğrileri çizilmiştir.

302 nm UV ile Işınlanmış

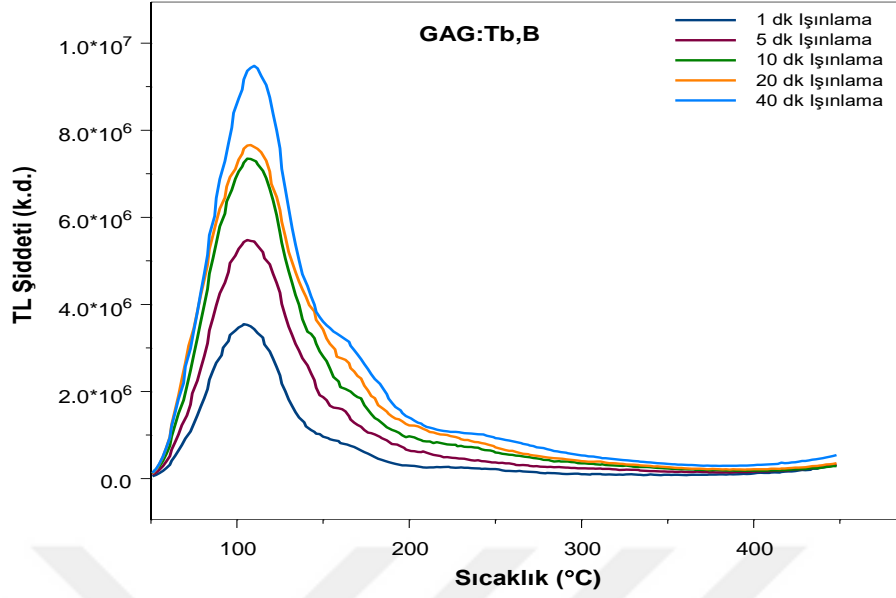


Şekil 4.23. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 302 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışıma eğrileri

Şekil 4.23'deki ışıma eğrileri incelendiğinde GdAlO₃:Tb,B fosforunun 302 nm dalga boyunda kararlı TL tepkiler verdiği görülmüştür.

Sonrasında GdAlO₃:Tb,B fosforunun enerji yanıtı incelenmiştir. Bu amaçla malzeme her ölçüm öncesi ön temizleme işlemi yapılarak 1, 5, 10, 20, 40 dakika radyasyona bırakılmış ve TL ölçümü tekrarlanmıştır. Elde edilen ışıma eğrileri Şekil 4.24 te görülmektedir.

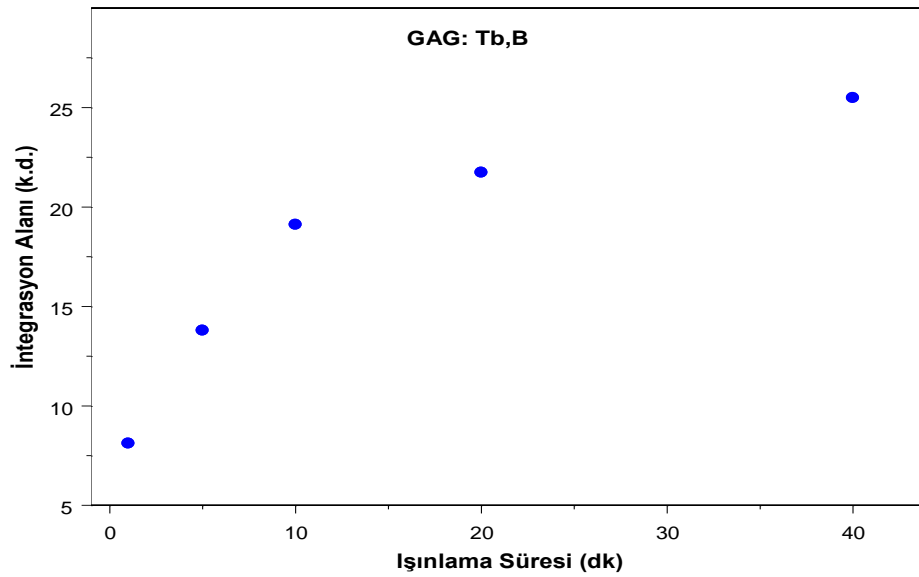
302 nm UV ile Işınlanmış



Şekil 4.24. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 302 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışıma eğrileri.

Fosforun 115 °C ve 160 °C sıcaklıklarda verdiği piklerin şiddetinin zamanla birlikte artan doza bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Enerji yanıtındaki bu doğrusallık fosforun dozimetrik malzeme olarak kullanılabilceğini düşündürmüştür. Doz cevap eğrilerinin altında kalan integrasyon alanları hesaplanarak fosfor için büyütme eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.25).

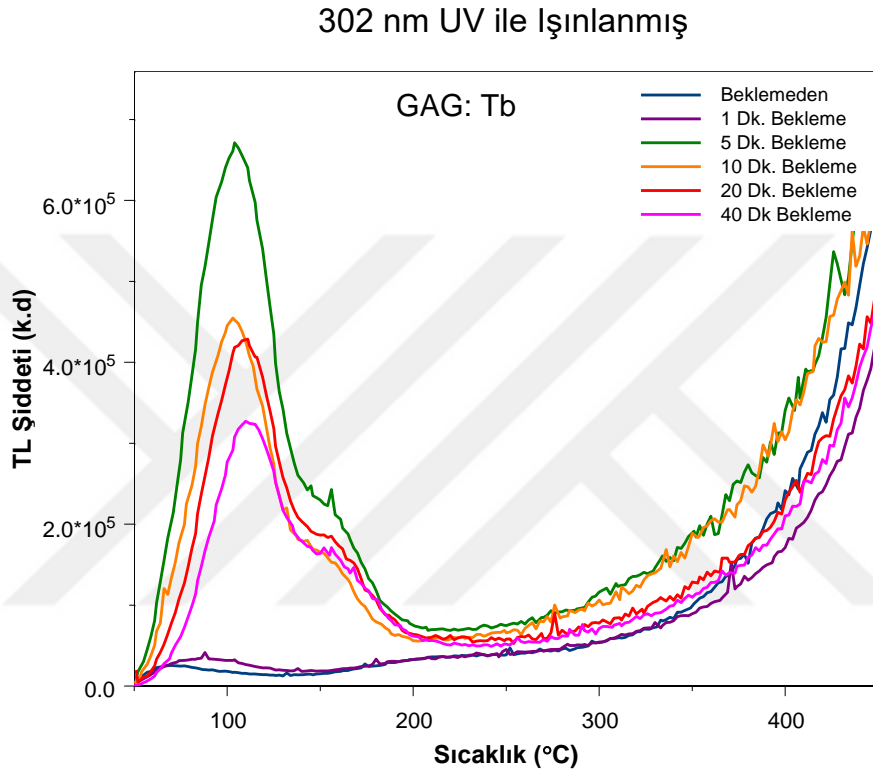
302 nm UV ile Işınlanmış



Şekil 4.25. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 302 nm ışık altındaki büyütme eğrisi.

4.3.3.2. Terbiyum katkılı gadolinyum aluminat (GdAlO₃:Tb)

Terbiyum katkılı gadolinyum aluminat fosforunun sönmleme özelliğini araştırmak için ön temizleme işleminden sonra malzeme 302 nm UV işık altında 5 dakika radyasyona bırakılmıştır. Ardından, hiç beklemeden, 1 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 40 dakika bekleddikten sonra TL ölçümleri alınmış ve Şekil 4.26'da görülen işıma eğrileri çizilmiştir.



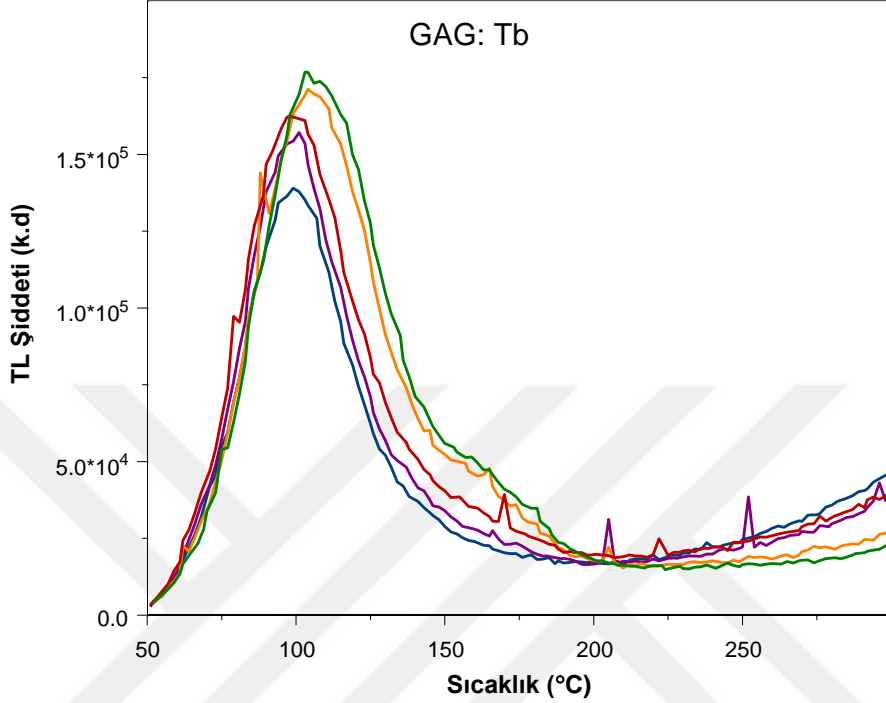
Şekil 4.26. GdAlO₃:Tb fosforunun 302 nm işık altında 5 dakika radyasyona bırakılmasının ardından, beklemeden ve 1, 5, 10, 20, 40 dakika bekleyerek yapılan ölçümler sonucu elde edilen TL işıma eğrileri

Şekil 4.26'da görülen işıma eğrileri incelendiğinde 5 dakika bekleme süresinin, düşük sıcaklık piklerinde yaklaşık %38 sinyal kaybına sebep olduğu görülmektedir. Uzun bekleme süresi deney sürecini uzatacağından GdAlO₃:Tb fosforu için 302 nm UV işık altında yapılacak olan çalışmalarda 5 dakika bekleme süresi seçilmiştir.

Sonrasında GdAlO₃:Tb fosforunun kararlılık özelliği araştırılmıştır. Bu amaçla hassas terazide 0.0200 gram GdAlO₃:Tb fosforu tartılarak, ön temizleme işlemi sonrası malzeme 5 dakika 302 nm UV işığa maruz bırakılmış, 5 dakika karanlık ortamda bekletilerek TL ölçümü yapılmıştır. Her ölçüm sonrası malzeme ön

temizleme yapılarak aynı doz ve sönümlenme koşullarında TL ölçümü 5 defa tekrar edilmiştir. Elde edilen verilerle çizilen ışımaya eğrileri Şekil 4.27’de görülmektedir.

302 nm UV ile Işınlanmış

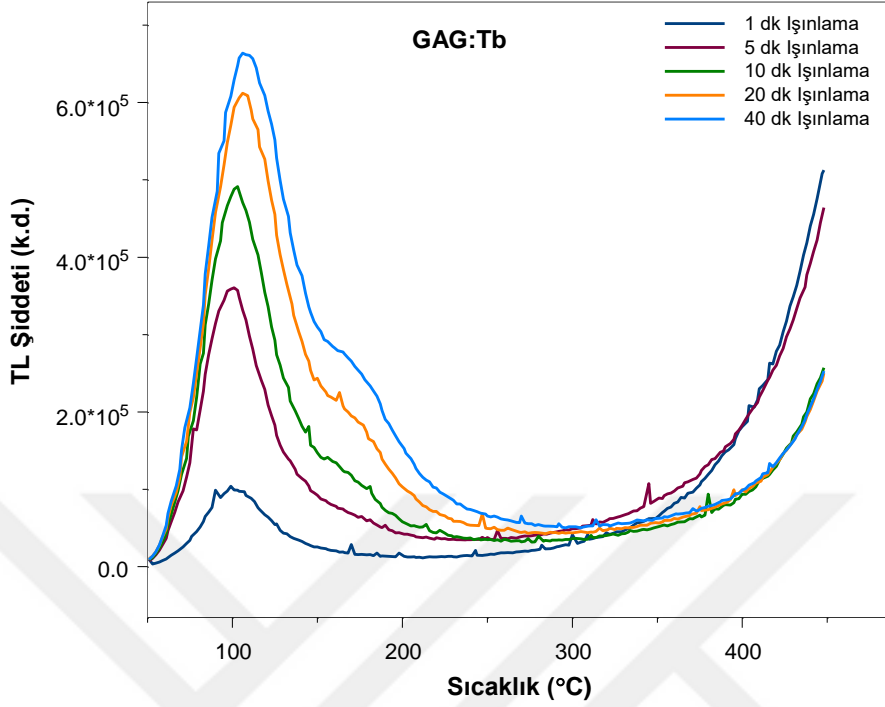


Şekil 4.27. GdAlO₃:Tb fosforunun 302 nm ışık altında 1 dakika radyasyona bırakılıp 5 dakika bekletilerek yapılan ölçümler sonucu alınan TL ışımaya eğrileri.

Şekil 4.27’de ışımaya eğrileri incelendiğinde GdAlO₃:Tb fosforunun 302 nm dalga boyunda kararlı TL tepkiler verdiği görülmüştür. 115 °C ve 170 °C’de verdiği pikin yerinin her ölçümde aynı kaldığı gözlenmiş, piklerin şiddetindeki az miktarda değişikliğin TL cihazının manuel olması ve malzemenin ışınlama cihazına yerleştirme sırasında gecikme zamanına bağlı olarak farklı miktarda doz kaybetmesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

GdAlO₃:Tb fosforunun 302 nm UV ışınlamada enerji yanıtını araştırmak amacıyla, malzeme her ölçüm öncesi ön temizleme işlemi yapılarak 1, 5, 10, 20, 40 dakika radyasyona bırakılmış, 5 dakika karanlık ortamda bekletilerek TL ölçümü tekrarlanmıştır. Elde edilen ışımaya eğrileri Şekil 4.28’de görülmektedir.

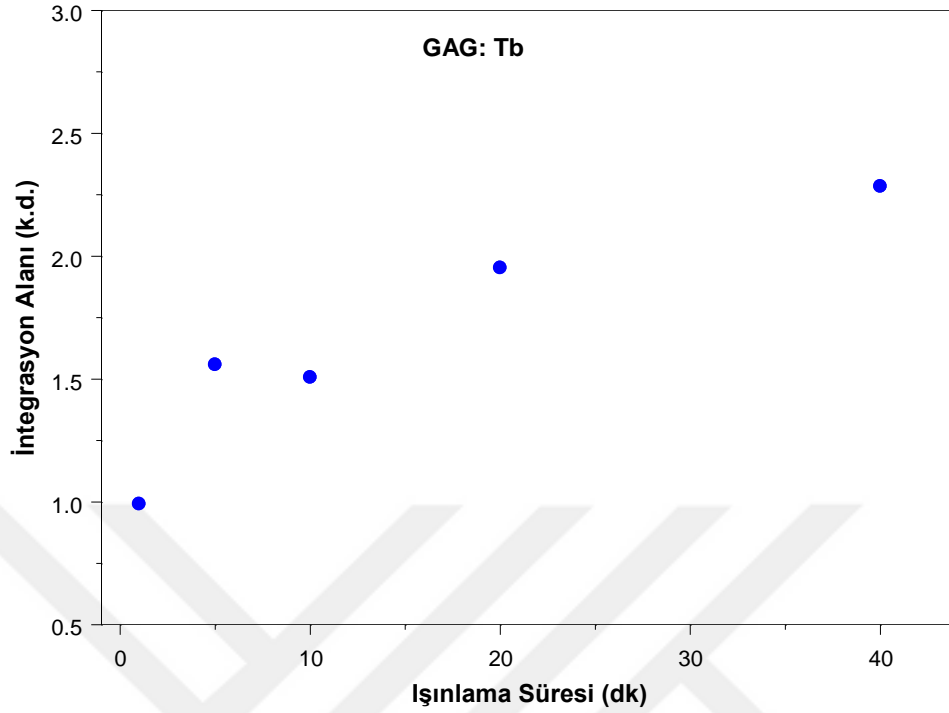
302 nm UV ile Işınlanmış



Şekil 4.28. GdAlO₃:Tb fosforunun 302 nm ışık altında 1, 5, 10, 20 ve 40 dakika ışınlanmasının ardından alınan TL ışıma eğrileri.

Fosforun 115 °C ve 160 °C sıcaklıklarda verdiği piklerin şiddetinin malzemenin aldığı dozla birlikte arttığı gözlenmektedir. Doz cevap eğrisindeki lineerlik fosforun dozimetrik malzeme olarak kullanılabilceğini düşündürmüştür. Doz cevap eğrilerinin altında kalan integrasyon alanları hesaplanarak fosfor için büyütme eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.29).

302 nm UV ile Işınlanmış



Şekil 4.29. GdAlO₃:Tb,B fosforunun 302 nm ışık altındaki büyütme eğrisi.

Büyütme eğrisinde, fosforun 40 dakikaya kadar ışınlama süresince süreyle birlikte aldığı artan doza lineer olarak artan bir sinyal verdiği ayrıca 40 dakikalık ışınlama süresince satürasyona uğramadığı görülmektedir. Malzemenin aldığı doza bağlı lineer sinyal vermesi dozimetre olarak kullanılabilmesinde aranan en önemli özelliklerden bir tanesidir.

Çalışmada tutuşma reaksiyonu kullanarak sentezlenen ev sahibi gadolinyum alüminat, terbiyum katkılı gadolinyum alüminat, terbiyum ve bor katkılı gadolinyum alüminat fosforlarının 254 nm, 302 nm ve 365 nm UV ışığa duyarlılıklarını belirlemek amacıyla termoluminesans ölçümleri yapılmış ve Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9'da görülen termoluminesans eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde sentezlenen malzemelerin 254 nm ve 302 nm UV ışığa duyarlı sinyal verdikleri görülmüş ve bu dalga boylarında dozimetre olarak kullanılabilirliklerini araştırmak amacıyla sönümleme, kararlılık ve doz cevap tepkileri araştırılmıştır.

Termolüminesans dozimetre olarak kullanıma en uygun olan fosfor olarak Tb ve B katkılı gadolinyum alüminat belirlenmiştir. Bu malzemenin 254 nm UV ışığa verdiği sinyalin kararlı olduğu, 230 °C’de verdiği pikin yerinin ve şiddetinin tekrarlanan her ölçümde aynı kaldığı gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.23’de çizilen ışımaya eğrileri incelendiğinde GdAlO₃:Tb, B fosforunun 302 nm dalga boyunda da kararlı TL tepkiler verdiği görülmüştür.

Malzemenin verilen dozla orantılı lineer sinyal vermesi dozimetrik malzeme olarak kullanılmasında aranan çok önemli bir özelliktir. Tb ve B katkılı gadolinyum alüminat fosforunun 254 nm’de artan dozla TL ölçümleri yapılmış, gram normalizasyonu yapılarak ışımaya eğrileri çizilmiş ve son olarak da Şekil 4.12’de görülen doz-cevap eğrilerinin integrasyon alanı alınarak büyütme eğrisi çizilmiştir. Büyütme eğrisi incelendiğinde fosforun 20 ve 40 dakika arasında aldığı bir doz değerinde doyuma ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.13). GdAlO₃:Tb fosforunun 20 dakika radyasyona bırakılmasına kadar alınan sinyal şiddetinde bir artış olurken, 40 dakika radyasyona bırakılmasının ardından elde edilen TL şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Malzemenin doz cevap ilişkisi doyuma ulaşıncaya kadar lineer iken, sonrasında malzeme lineer altı sinyal vermiştir. GdAlO₃:Tb, B fosforunun 302 nm dalga boyundaki UV ışığa maruz bırakılmasının ardından elde edilen doz cevap eğrileri (Şekil 4.24) incelendiğinde 115 °C ve 160 °C sıcaklıklarda verdiği piklerin şiddetinin zamanla birlikte artan doza bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Doz cevap eğrilerinin altında kalan integrasyon alanları hesaplanmasıyla elde edilen büyütme eğrisi (Şekil 4.25) incelendiğinde fosforun 40 dakikaya kadar ışınlama süresince süreyle birlikte aldığı artan doza lineer olarak artan bir sinyal verdiği ve doyuma ulaşmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak GdAlO₃:Tb fosforu 254nm ve 302 nm UV ışık sonrası verdiği sinyalin kararlı olması, ayrıca TL şiddetinin maruz kaldığı radyasyon dozuna olan lineer bağımlılığı nedeniyle UVC ve UVB radyasyonları için dozimetre olarak kullanılabilirliği konusunda olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın gayesi katkısız gadolinyum alüminat ($GdAlO_3$), terbiyum (Tb) katkılı terbiyum gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb$), bor (B) katkılı terbiyum gadolinyum alüminat ($GdAlO_3:Tb,B$) fosforların mikrodalga yardımlı tutuşma sentezi yöntemiyle sentezlenmesi ve lüminesans karakterizasyonun yapılarak fosfor malzeme olarak teknolojik kullanılabilirliğinin araştırmasıydı.

Bu amaçla sentezlenen $GdAlO_3$, $GdAlO_3:Tb$ ve $GdAlO_3:Tb, B$ fosfor malzemelerin yapısal özellikleri ile ilgili olarak XRD analizi yapılmış, elde edilen XRD desenlerinin Jisha ve arkadaşlarının 2017 yılındaki çalışmalarındaki JCPDS No. 46-0395 referans deseniyle uyum içinde olduğu görülmüştür [15]. Terbiyum nadir toprak elementi ve bor katkısının XRD deseninde anlamlı bir farklılık oluşturmadığı görülmüştür. Sentezlenen fosforların ortorombik yapıda ve Pna21 uzay grubunda olduğu, kristal hücre parametrelerinin $a = 5,25 \text{ \AA}$, $b = 5,30 \text{ \AA}$, ve $c = 7,44 \text{ \AA}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ olduğu XRD sonuçlarında belirlenmiştir.

Sentezlenen fosforların 254 nm, 302 nm ve 365 nm UV ışığa duyarlılıkları incelendiğinde 254 nm ve 302 nm dalga boylarına duyarlı oldukları görülmüştür. Örneklerin sönmüleme, kararlılık ve doz cevap karakteristikleri araştırılmış ve termolüminesans dozimetre olarak kullanıma en uygun olan fosfor olarak Tb ve B katkılı gadolinyum alüminat belirlenmiştir.

Çalışmada sentezlenen $GdAlO_3$ ve $GdAlO_3:Tb$ fosforlarının literatürde daha önceden termolüminesans özellikleri araştırılmış ancak fosforlar tutuşma sentezi kullanarak ilk defa sentezlenmiştir. Ayrıca terbiyum katkılı gadolinyum alüminat fosforuna bor katkısı ilk defa bu çalışmada yapılmış ve bu katkının lüminesans şiddetini güçlü bir şekilde arttırdığı görülmüştür. Ev sahibi malzemeye farklı nadir toprak elementlerinin katkılarının lüminesans ömrüne ve şiddetine etkisinin araştırılması ilgi çekici olabilir. Yine bu malzemelerin farklı radyasyon kaynaklarına olan lüminesans duyarlılıkları ve fotolüminesans özelliklerinin incelenmesi de ilerleyen süreçte yapılması planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Kai, L.. Guang, L.. Xiaodong, L.. Xudong, S. Photoluminescence properties of phosphors based on Lu^{+3} - stabilized $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{+3} / \text{Ce}^{+3}$ garnet solid solutions, *Opt. Mater.* 62, 2016, 328-334.
- [2] Jisha, P.K.. Prashantha, S.C.. Nagabhushana, H. Luminescent properties of Tb doped gadolinium aluminate nanophosphors for display and for ensicapplications, *Journal of Science: Advanced Materialsand Devices*, 2, 2017, 437-444.
- [3] Chan, W.C.W.. Nie, S. Quantum dotbio conjugates for ultra sensitive nonisotopicdetection, *Science*, 28, 1998, 2016-2018.
- [4] Shilpa, C.J.. Jayaram, A.K.. Dhananjaya, N.. Nagabhushana, H.. Prashantha, S.C Sunitha, D.V.. Sharma, S.C. Shivakumara, C. Nagabhushana, B.M. $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{+3}:\text{Bi}^{+3}$ nanophosphor: synthesis and enhancement of redemission for WLEDs, *Spectr. Acta A Mol. Bio. Spectr.* 133, 2014, 550-558.
- [5] Jisha, P.K. Prashantha, S.C. Nagabhushana, H. Luminescent properties of Tb doped gadolinium aluminate nanophosphorsfor display and for ensicapplications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2, 2017, 437-444.
- [6] Raju, G.S.R. Park, J.Y. Jung, H.C. Balakrishnaiah, R. Moon, B.K. Jeong, J.H. Synthesis, structural and luminescent properties of Pr^{+3} activated GdAlO_3 phosphors by solvo thermal reaction method, *Curr. Appl. Phys.* 11, 2011, 292-295.
- [7] Matos, M.G. Calefi, P.S. Ciuffi, K.J. Nassar, E.J. Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors, 201, CEP 14404-600.
- [8] Kamada, K. Yanagida,T. Pejchal, J. Nikl, M. Endo, T. Tsutumi, K. Usuki,Y. Fujimoto,Y. Fukabori, A. Yoshikawa, A. Growth and scintillation properties of Pr doped $\text{Gd}_3(\text{GaAl})_5\text{O}_{12}$ single crystals, *Journal of Crystal Growth*, 352, 2012, 84–87.
- [9] Li, J. GuangLi, J. Li, J. Liu, S. Li, X. Sun, X. Sakka, Y. Development of Eu^{+3} activated mono clinic, perovskite and garnet compounds in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ phase diagram as efficientred-emitting phosphors, *Journal of Solid State Chemistry*, 206, 2013, 104–112.
- [10] Merkuskin, A.O. Rare- Earth Aüminate Based Ceramic, *Glass and Ceramics*, 69, 2013, 9 – 10.
- [11] Li, J. Sakka, Y. Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), *Advanced Materials Processing Unit, National Institute for Materials Science*, 16, 2015, 014902
- [12] Li, J. Li, J.G. Li, X. Sun, X. Up-conversion luminescence of new phosphors of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}/\text{Er}$ stabilized with Lu^{+3} , *Ceramics International*, 42, 2016, 3268–3274.

- [13] Li, J. Li, J.G. Li, X. Sun, X. Photo luminescence properties of phosphors based on Lu⁺³-stabilized Gd₃Al₅O₁₂:Tb⁺³/Ce⁺³ garnet solid solutions, Science Direct, Optical Materials, 62, 2016, 328-334.
- [14] Teng, X. Li, J. Duan, G. Liu, Z. Development of Tb⁺³ activated gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂) as highly efficient green-emitting phosphors, Journal of Luminescence, 179, 2016, 165–170.
- [15] Jisha, P.K. Prashantha, S.C. Nagabhushana, H. Luminescent properties of Tb doped gadolinium aluminate nano phosphors for display and for ensicapplications, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2, 2017, 437-444.
- [16] Saji, S.K. Vinodkumar, R. Eappen, S.M. SobhanaWariar, P.R. Optical and dielectric characterization of gadolinium aluminate ceramic nano particles synthesized by combustion technique, Science Direct, Materials Chemistry and Physics, 193, 2017, 189-195.
- [17] Zhang, J. Luoa, Z. Liua, Y. Jianga, H. Jianga, J. Cation-substitution in duced stable GGAG:Ce⁺³ ceramics with improved optical and scintillation properties, Journal of the European Ceramic Society, 37, 2017, 4925–4930.
- [18] Zhanga, J. Luoa, Z. Jianga, H. Jianga, J. Chen, C. Zhangd, J. Guia, Z. Xioa, N. Highly transparent cerium doped gadolinium gallium aluminum garnet ceramic prepared with precursors fabricated by ultrasonic enhanced chemical co-precipitation Ultrasonics – Sonochemistry, 39, 2017, 792–797.
- [19] Li, J. Wang, C. Shi, J. Li, P. Yua, Z. Zhanga, H. Porous GdAlO₃: Cr⁺³, Sm⁺³ drug carrier for real-time long after glow and magnetic resonance dual-mode imaging, Journal of Luminescence, 199, 2018, 363–371.
- [20] Chen, Q. Li, J. Wang, W. Synthesis and luminescence properties of Tb³⁺→Eu³⁺ co-doped GdAlO₃ phosphors with enhanced red emission, Journal of Rare Earths, 36, 2018, 924-930.
- [21] McKeever, S. W. S. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, Cambridge, 1983, 392 s.
- [22] He, J., Shi R., Brik M. G., Dorenbos P., Huang Y., Tao Y., Liang H. Luminescence and multi-step energy transfer in GdAl₃(BO₃)₄ doped with Ce³⁺/Tb³⁺, Journal of Luminescence, 161, 2015 257–263.
- [23] Grzyb, T., Runowski M., Szczeszak A., Lis S., Influence of Matrix on the Luminescent and Structural Properties of Glycerine-Capped, Tb³⁺, Doped Fluoride Nanocrystals, The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116, 17188–17196.
- [24] Dinçer, O., Ege, A., Synthesis and luminescence of Tb³⁺ doped lithium borate (LiBO₂), Journal of Luminescence. 2013, 138, 174-178.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yasemin KUTLUEL
Doğum Yeri ve Yılı : Mersin, 1979
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : yasemin_kutluel@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Mersin Mut Çok Programlı Lisesi
Lisans Bölümü, 2001 : Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi
Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Mesleki Deneyim

Alahıdır İlköğretim Okulu (Ahmetli- Manisa) Fen Bilimleri Öğretmenliği
Turgutlu Lisesi (Turgutlu-Manisa) Fizik Öğretmenliği
Hasan Ferdi Turgutlu Mesleki Teknik Anadolu Lisesi (Turgutlu-Manisa) Fizik Öğretmenliği
Halil Kale Fen Lisesi (Turgutlu-Manisa) Fizik Öğretmenliği