

**TC.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
GENEL FİZİK BİLİM DALI**

**BORAT TABANLI FOSFORLARDA FARKLI BORİK ASİT
KONSANTRASYONUNUN TERMOLÜMINESANS CEVABINA
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Vesile KARAKOYUN

**Danışman
Doç. Dr. Arzu EGE**



MANİSA-2019

**Vesile
KARAKOYUN**

**BORAT TABANLI FOSFORLARDA FARKLI BORİK ASİT
KONSANTRASYONUNUN TERMOLÜMİNESANS CEVABINA
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

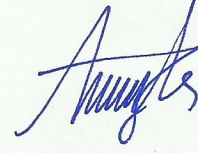
2019

TEZ ONAYI

Vesile KARAKOYUN tarafından hazırlanan "**Borat Tabanlı Fosforlarda Farklı Borik Asit Konsantrasyonunun Termolüminesans Cevabına Etkilerinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması 10/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak savunulmuş ve oyçokluğu / oybirliği 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. Mehmet AYVACIKLI
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.

Vesile KARAKOYUN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
TABLO DİZİNİ	V
TEŞEKKÜR.....	VI
ÖZET.....	VII
ABSTRACT	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Boratların Lüminesans Özelliklerine Genel Bakış	2
1.2. Literatür Özeti.....	3
2. GENEL BİLGİLER	14
2.1. Lüminesans: Genel Kavram	14
2.2. Lüminesans Çeşitleri	16
2.3. Termolüminesans Genel Bilgi.....	17
2.4. TL Fosforların Dozimetrik Özellikleri	19
2.4.1. Lineer Doz cevabı	19
2.4.2. Duyarlılık	19
2.4.3. Sönümlenme	20
2.4.4. TL Fosforların Diğer İstenilen Özellikleri.....	20
2.5. TL Dozimetresi İçin Fosfor Malzemeleri.....	21
2.6. Termolüminesans Işıma Eğrileri İçin Kinetik Parametreler	22
2.7. Termolüminesansın Kinetik Analizi	23
2.7.1. Birinci Derece Kinetikler.....	23
2.7.2. İkinci Derece Kinetikler	24
2.7.3. Genel Derece Kinetikler	26
2.8. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler	27
2.8.1. Başlangıç Artış Metodu	27
2.8.2. Çeşitli Isıtma Hızları Metodu	27
2.8.3. Pik Şekli Metodu	28
2.8.4. İzotermal Bozunma Metodu	29
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	32
3.1. Tulyum Katkılı Lityum Borat Fosforların Sentezi	32
3.2. Sentezlenen Lityum Borat Fosforların Karakterizasyonunda Kullanılan Sistemler.....	33
3.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD)	33
3.2.2. Termolüminesans (TL)	35
3.2.3. X-ışını ile Işınlamalarda Kullanılan Sistem.....	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	39
4.1. XRD Sonuçları	39
4.2. Termolüminesans Sonuçları	41
4.2.1. Ultraviyole Işın ile Işınlanan Malzemelerin Termolüminesans Sonuçları	41
4.2.2. X-ışını ile Işınlanan Malzemelerin Termolüminesans Sonuçları	44
4.2.3. Beta ışını Işınlanan Malzemelerin Termolüminesans Sonuçları	52
4.3. Kinetik Parametre Analizi	54
4.3.1. Bilgisayarlı Pik Ayırıştırma Metodu ile Kinetik Parametre Analiz Sonuçları	54

4.3.2. Chen Pik Şekli Metodu ile Kinetik Parametre Analiz Sonuçları.....	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	70



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Geçiş olasılıkları
b	Kinetik düzen
CL	Katodoluminesans
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
E	Aktivasyon enerjisi
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonansı
GCD	Glow Curve Deconvolution (Işıma Eğrisi ile Ters Evrişim Yöntemi)
GFA	Soğutmada oksit sıvılarının cam oluşturma yeteneği
GS	Cam Kararlılığı Parametresi
IR	Kızılötesi
LED	Işık Yayan Diyot
LET	Lineer Enerji Transferi
m	Eğim
ML	Mekanoluminesans
NLO	Doğrusal olmayan optik
OSL	Optik Uyarımlı Lüminesans
PL	Fotoluminesans
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüp
s	Frekans faktörü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T	Sıcaklık
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TL	Termoluminesans
TLD	Termoluminesans Dozimetre
TSL	Termal Uyarılmış Lüminesans
UV	Morötesi
W_r	Emisyon olasılıkları
XRD	X Işını Kırınımı
β	Dallanma oranları
τ_R	Ömür süresi
η	Kuantum verimliliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Termolüminesansın bant modeliyle şematik gösterimi	15
Şekil 3.1. Panalytical Empyrean marka X-ışını Kırınım (XRD) cihazı	34
Şekil 3.2. Harshaw TLD 3500 cihazının genel görüntüsü	36
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan UV ışık kaynağının 254 nm’de yaydığı emisyon- ların spektrumları	36
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan UV ışık kaynağının 302 nm’de yaydığı emisyon- ların spektrumları	37
Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan UV ışık kaynağının 365 nm’de yaydığı emisyon- ların spektrumları	37
Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan X-ışını üreticinin genel görüntüsü.....	38
Şekil 4.1. Sentezlenen Tulyum ile katkılı lityum metaboratın ($\text{LiBO}_2:\text{Tm}$) X-ışını kırınım deseni ile literatürde verilen referans kırınım deseni	39
Şekil 4.2. Sentezlenen Tulyum ile katkılı lityum triboratın ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) X-ışını kırınım deseni ile literatürde verilen referans kırınım deseni	40
Şekil 4.3. Sentezlenen Tulyum ile katkılı lityum tetraboratın ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) X- ışını kırınım deseni ile literatürde verilen referans kırınım deseni	40
Şekil 4.4. Sentezlenen Tulyum katkılı lityum metaborat ($\text{LiBO}_2:\text{Tm}$) fosforunun 254 nm UV ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.....	42
Şekil 4.5. Sentezlenen Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosforunun 254 nm UV ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.....	42
Şekil 4.6. Sentezlenen Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosforunun 10 dakika ve 40 dakika 254 nm UV ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri	43
Şekil 4.7. Sentezlenen Tulyum katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosforunun 254 nm UV ile 1 saat ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrisi.	44
Şekil 4.8. X-ışını ile 1 dakika ışınlanan Tm katkılı lityum metaborat (LiBO_2).. fosfor malzemesinin ışımaya eğrisi.	45
Şekil 4.9. X-ışını ile 1 dakika ışınlanan Tm katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin ışımaya eğrisi.	46
Şekil 4.10. X-ışını ile 1 dakika ışınlanan Tm katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin eğrisi.....	47
Şekil 4.11. Tulyum katkılı lityum meta boratın ($\text{LiBO}_2:\text{Tm}$) 1, 2, 5 ve 10 dakika X-ışını ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.....	48
Şekil 4.12. ($\text{LiBO}_2:\text{Tm}$) örneğine ait doz-cevap eğrisi	49
Şekil 4.13. Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin... 1, 2, 5 ve 10 dakika X-ışını ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.....	49
Şekil 4.14. ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) örneğine ait doz-cevap eğrisi	50
Şekil 4.15. Tulyum katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin 1, 2, 5 ve 10 dakika X ışını ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri	51
Şekil 4.16. ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) örneğine ait doz-cevap eğrisi.....	51
Şekil 4.17. Tulyum katkılı lityum metaborat (LiBO_2) malzemenin beta radyayo- nuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ışımaya eğrisi.....	52
Şekil 4.18. Tulyum katkılı lityum triborat malzemenin (LiB_3O_5) malzemenin beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ışımaya eğrisi	53
Şekil 4.19. Tulyum katkılı lityum tetraborat malzemenin ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) malzemenin beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ışımaya eğrisi.....	53

Şekil 4.20. LiBO ₂ :Tm fosforunun bilgisayarlı pik ayrıştırma ve pik şekli analizi metodunda kullanılan 1 dakika X-ışını ile uyarımı sonucu kaydedilen TLışım eğrileri	55
Şekil 4.21. LiB ₃ O ₅ :Tm fosforunun bilgisayarlı pik ayrıştırma ve pik şekli analizi metodunda kullanılan 1 dakika X-ışını ile uyarımı sonucu kaydedilen TLışım eğrileri	56
Şekil 4.22. Li ₂ B ₄ O ₇ :Tm fosforunun bilgisayarlı pik ayrıştırma ve pik şekli analizi metodunda kullanılan 1 dakika X-ışını ile uyarımı sonucu kaydedilen TLışım eğrileri	57



TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Lüminesans çeşitleri ve uyartım kaynakları	17
Tablo 3.1. LiBO_2 , LiB_3O_5 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fosforlarının sentezinde kullanılan ham malzemeler	32
Tablo 4.1. Tulyum katkılı lityum metaborat (LiBO_2) fosforu için bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri	55
Tablo 4.2. Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosforu için bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri... ..	56
Tablo 4.3. Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosforu için bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri... ..	57
Tablo 4.4. Lüminesans $\text{LiBO}_2:\text{Tm}$ fosforunun Chen Pik Şekli (PS) metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.....	59
Tablo 4.5. Lüminesans $\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$ fosforunun Chen Pik Şekli (PS) metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.....	60
Tablo 4.6. Lüminesans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ fosforunun Chen Pik Şekli (PS) metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.....	61
Tablo 4.7. $\text{LiBO}_2:\text{Tm}$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ve bilgisayarlı pik ayrışım metodu ile hesaplanan kinetik parametrelerinin karşılaştırılması. ...	62
Tablo 4.8. $\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ve bilgisayarlı pik ayrışım metodu ile hesaplanan kinetik parametrelerinin karşılaştırılması. ...	62
Tablo 4.9. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ fosforunun Chen Pik Şekli metodu ve bilgisayarlı pik ayrışım metodu ile hesaplanan kinetik parametrelerinin karşılaştırılması. ...	63

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi ve deneyim ve önerileriyle yol gösteren, lisansüstü öğrenim hayatımda bilgi ve tecrübesi ile bütün zorlu aşamalarda her yönden yardımcı olan, tecrübeleri ile ışık tutan, çok sevdiğim sevgili danışman hocam Sayın Doç. Dr Arzu Ege'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve laboratuvar çalışmalarında her türlü desteği sağlayan Sayın Doç. Dr. Mehmet Ayvacıklı'ya, tüm içtenliği ve desteğinden dolayı Sayın Arş. Gör. Sibel Uysal'a, beni her konuda motive eden ve yine desteğini esirmeyen tüm Yaşar Üniversitesi'ndeki değerli hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım. Tüm yaşamım boyunca bana her konuda yardımcı olan ve maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babama, ablama, kardeşlerime ve ne olursa olsun hep yanımda olan anneme yürekten teşekkürler ediyorum.

VESİLE KARAKOYUN

Manisa, 2019



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Borat Tabanlı Fosforlarda Farklı Borik Asit Konsantrasyonunun Termolüminesans Cevabına Etkilerinin İncelenmesi

Vesile KARAKOYUN

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Arzu EGE

Bu tez çalışmasının amacı, tulyum (Tm) nadir toprak iyonu katkılı lityum borat fosforlarının termolüminesans cevapları üzerinde farklı borik asit etkilerini incelemektir. Tulyum (Tm) nadir toprak iyonu katkılı lityum borat fosforları geleneksel yüksek sıcaklık katıhal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi 1150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup farklı borik asit miktarları kullanılarak üç ayrı malzeme sentezlenmiştir. Sentezlenen yapıların oluşup oluşmadıklarını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Üç farklı borik asit konsantrasyonu kullanılarak sentezlenen %1 mol Tm katkılı lityum borat fosforlarının termolüminesans cevapları Harshaw 3500 TLD okuyucu kullanılarak belirlenmiştir. Örneklerin termolüminesans ışıma eğrileri X-ışını, UV ve beta radyasyonlarına maruz bırakılmasının ardından ayrı ayrı ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar ışıma eğrilerinin şekli ve pik maksimumlarında farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılığın nedeni farklı uyartım kaynaklarına maruz kalmalarının yanı sıra özellikle farklı borik asit konsantrasyonlarının etkisiyle kristal yapıda oluşan değişikliklerdir. Bu çalışma tulyum katkılı lityum borat fosforlarının termolüminesans ışıma eğrilerine farklı borik asit konsantrasyonlarının etkilerinin incelenmesine yönelik olarak yapılan ilk çalışmadır. Bu çalışmada sentezlenen fosforların fotolüminesans ve radyolüminesans spektrumları üzerinde borik asit konsantrasyonunun etkilerinin de incelenmesi hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Lityum borat, termolüminesans, tulyum

2019, 70 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Investigation of EffectsonThermoluminescence Response of Different Boric Acid Concentrations in Borate Based Phosphors

Vesile KARAKOYUN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Arzu EGE

The purpose of this study is to investigate the effects of different boric acid concentrations on thermally stimulated luminescence (TSL) response of thulium (Tm) rare earth ion doped lithium borate phosphors. Thulium rare earth doped lithium borate phosphors were synthesized by conventional high temperature solid-state method. The synthesis was carried out at a temperature 1150 °C and three different materials were synthesized using different amounts of boric acid concentration. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed to determine if the synthesized structures were formed. Thermally stimulated luminescence glow curves of the synthesized thulium doped lithium borate phosphors doped with 1 mol % Tm ions was carried out using Harshaw 3500 TLD reader. The TSL of the phosphors were investigated after X ray, beta, UV irradiation. Since it is apparent that there are changes in the form of the glow curves and peak temperatures with not only different boric acid concentrations, but also with the type of excitation, a great deal of more investigation is required. Hence, this work is the start point of the investigations of the TSL properties of thulium doped lithium borate phosphors. The continuation of this study is to targeted examine the effects of boric acid concentration on photoluminescence and radioluminescence spectra of these phosphors.

Keywords: Lithium borate, thermoluminescence, Thulium

2019, 70 pages

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında farklı borik asit konsantrasyonu kullanılarak katihal sentez yöntemiyle yapılan lityum borat fosforlarının yapısal ve optik karakterizasyonu incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen borat tabanlı fosfor malzemelerin termolüminesans dozimetrik karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar sunulmuştur.

Giriş bölümünde ilk olarak lüminesans tarihçesi ile ilgili bilgilerin ardından tez konusu olan lityum borat fosforlarıyla ilgili literatür özeti sunulmuştur.

Tezin ikinci bölümünde lüminesans çeşitleri hakkında kısaca bir bilginin ardından termolüminesansın ayrıntılı açıklaması ve matematiksel modellemeleri hakkında bilgiler verilmiştir.

Tezin üçüncü bölümünde termolüminesansın kinetik analizi ayrıntılı olarak verilmiş ve kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan yöntemler hakkında açıklamalar sunulmuştur.

Tezin dördüncü bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan katihal sentez yöntemiyle ilgili bilgiler, çalışmada kullanılan X-ışını kırınımı (XRD) ve termolüminesans (TL) okuyucu sistemleri hakkında bilgiler ve deneysel verilerin elde edilmesinde izlenen yol hakkında bilgiler aktarılmıştır.

Tezin dördüncü bölümünde farklı borik asit konsantrasyonu kullanılarak sentezlenen lityum borat fosforlarının yapısal karakterizasyonu ile ilgili olarak X ışını kırınımı (XRD) desenleri, termolüminesans ışımaya eğrileri ve bunların analizleri ve elde edilen bulgular sunulmuştur.

Sonuç bölümünde farklı borik asit konsantrasyonu kullanılarak sentezlenmiş olan nadir toprak iyonu katkılı lityum metaborat (LiBO_2), lityum triborat (LiB_3O_5) ve lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) fosfor malzemelerinin X-ışını, UV ve beta radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışımaya eğrilerinin sonuçlarının literatürde benzer katkı ve/veya benzer evsahibi yapılarla elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması yapılmıştır.

1.1 Boratların Lüminesans Özelliklerine Genel Bakış

Lityum tetraborat ve magnezyum tetraborat gibi borat tabanlı fosfor malzemeleri hemen hemen doku eşdeğerdir. Bu malzemeler, personel dozimetresindeki uygulamaları için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Manganez ile lityum katkılı tetraborat, boratları temel alan ilk TL dozimetre malzemesidir. Bununla birlikte, bu malzemenin kırmızı emisyonunun (600 nm) fotoçoğaltıcı tüplerin spektral etkisi ile uyumsuzluğuna atfedilenin aksine daha az bir duyarlılığa sahiptir. Duyarlılık, katkı maddesi olarak bakır kullanılarak emisyon dalgaboyunu kırmızı bölgeden morötesi bölgeye (360 nm) kaydırarak 10 kat geliştirilmiştir. Bunları takiben, boratların TL özelliklerini geliştirmek için hazırlama tekniğini değiştirerek veya değişik katkı maddesi veya aktivatörler kullanarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, tek kristaller, polikristalin tozlar ve camlar olmak üzere üç formdaki fosfor materyalinin hazırlanmasını içerir. Değiştiricilerle ilgili olarak, borat camının kararlılığını güçlendirmek için katkı maddesi olarak birkaç alkali/alkalin metali kullanılmıştır. Aktivatörler ile ilgili olarak, çeşitli parlak katkı maddeleri ve yardımcı katkılar ya lüminesansın artırılması için geçiş metalleri ya da nadir toprak elementleri eklenmiştir. Bu iyileştirme, elektron tuzakları veya tuzak merkezlerinin değiştirilmesine dayanır. Son zamanlarda, kullanım ve hazırlanma kolaylığı, çeşitli katkı maddeleri için iyi ev sahibi, düşük maliyetli ve termal kararlılık gibi seçkin özelliklerinden dolayı borat camlarının termolüminesansına ilgi yoğunlaşmıştır. Öte yandan, saf borat camlarının higroskopik yapısı hâlâ bir dezavantaj olup direkt olarak tekrarlanabilirlik ve sönümlenme özelliklerini etkilemektedir [38].

Bakır ve magnezyum katkılı lityum potasyum borat camları, 220-240 °C civarında tek izole TL ışına pikine neden olmuştur. Önceki ışınlamaların etkisini silmek için (tavlama) en uygun koşulun, 30 dk 400 °C olduğu bildirilmiştir. TL duyarlılığı, TLD-100'ün yaklaşık 3 katından fazladır [50]. Nadir toprak katyonları ile katkılanmış SrB_4O_7 , özellikle yüksek güç, optik özellikler ve higroskopik olmaması nedeniyle avantajlıdır. Malzemenin tekrar kullanılabilirliği düşünülürse, bu özellikler geçerlidir. Dy katkılı stronsiyum tetraboratlar, ticari fosfor TLD-700 ile karşılaştırıldığında gösterdiği yüksek verim nedeniyle TL dozimetre olarak umut vericidir [38]. Erime yöntemiyle sentezlenen seryum katkılı baryum tetraborat fosforun, TLD-100'ün 1,8 katı kadarlık bir TL duyarlılığı olduğu bildirilmiştir [85]. Bir diğer borat sınıfı, bakır katkılı alkali boratlardır. Bu borat sınıfında bakır örgü içine

Cu^{2+} yerine Cu^+ girdiğinde emisyonun yüksek olduğu gözlemlenmiştir [86]. Son zamanlarda yüksek derecede hassasiyet ve düşük sönüm özelliklerinden dolayı dozimetrik uygulamalar için nadir toprak katkıli borat tabanlı malzemeler incelenmektedir [54].

Lityum tetraborat, magnezyum tetraborat, çinko metaborat ve kadmiyum tetraborat gibi türe göre çalışılan dört ana borat tabanlı fosfor ailesi incelenmiştir. Bu borat fosforların her birinde bulunan literatür bu bölümde gözden geçirilmektedir.

Dozimetrik uygulamalarda özel bir malzeme kullanmak için, önemli gereksinimlerden biri, malzemenin toplu miktarlarda sentezlenme kolaylığıdır. Bu kriterlere göre, borat tabanlı fosforlar çok kolay sentezlenebilir ve bu fosforların sentezlendiği çeşitli teknikler vardır. Dozimetrik uygulamalar için araştırılan ilk lityum tetraborat, mangan katkılidir [1]. Bu malzeme, eritme yöntemiyle sentezlenmiştir. Burada, gereken ham maddeler erime noktasından daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılmış ve daha sonra oda sıcaklığına hızla soğutulmuştur. Meydana gelen camsı madde daha sonra ısıtılarak kristalleştirilmiş ve dozimetrik uygulamalar için kullanılmıştır. Bu tekniğin, lityum tetraborat katkıli fosforları geliştirmek için kullanıldığı literatürde görülmektedir [2,3].

1.2 Literatür Özeti

Garrett ve arkadaşları 1977 yılında ilk defa Czochralski tekniğini kullanarak lityum tetraboratın tek kristallerini kızılötesi bölgede optik geçirgenlik çalışmalarında kullanmak için üretmişlerdir. Daha sonra birçok araştırmacı tarafından yapısal özellikleri incelemek ve lityum tetraborat fosforlarının mekanizmasını anlamak için lityum tetraborat fosforlarının tek kristallerini sentezleme çalışmaları yapılmıştır [4].

Adamiv ve arkadaşları, basit Czochralski tekniği ile normal atmosfer altında hammaddelerin eriyiğinden elde edilen Cu ve Ag katkıli lityum tetraborat fosforlarının tek kristallerini geliştirmiş ve sinkrotron radyasyonu kullanarak yapı üzerinde çalışmışlardır [5].

Czochralski yöntemi ile büyütülen Mn katkıli lityum tetraborat tek kristallerinin termolüminesans dozimetrik özellikleri, Ignatovych tarafından

incelenmiştir [6]. Ag katkılı lityum tetraborat tek kristallerinin termoluminesans dozimetrik özellikleri Holovey ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [7].

Lityum tetraborat katkılı fosforların polikristalin toz örnekleri 1980 yılında ilk kez katıhal sentezleme yöntemi ile sentezlenmiştir [8]. Daha sonra bu teknik lityum tetraborat fosforları geliştirmek için kullanılmış ve dozimetrik özellikleri araştırılmıştır [9, 10, 11]. Katıhal sentezleme yöntemi, tek adımlı bir süreç olduğundan genel olarak Czochralski eritme yöntemine kıyasla daha basittir ve Pt kroze gerektirmemektedir. Nadir olarak toprak elementi katkılı lityum tetraborat fosforları sentezlenmiştir, ancak düşük dozlara karşı az duyarlılık göstermesi nedeniyle çalışmalara daha fazla devam etmemişlerdir [12].

Lityum tetraborat, Schulman ve arkadaşları tarafından 1967'de tıbbi tedavi dozimetresi olarak kullanımı önerilmiştir [13]. Bunun nedeni, lityum tetraborat fosforunun etkili atom numarası (Zeff), insan dokusu ile neredeyse aynı olan 7,3 olmasıdır. Lityum borat fosforların dozimetrik özelliklerini iyileştirmek için literatürde; bakır [8], gümüş [14], manganez [15], indiyum [16], magnezyum [17] vb. gibi katkılandırılmış lityum tetraborat fosforların incelendiği görülmektedir.

Bakır katkılı lityum tetraborat fosfor, 10^3 Gy'ye kadar olan dozda TL cevabında mükemmel doğrusallık göstermiş ve bu aralıkta son derece kullanışlı bir TL dozimetre olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Daha yüksek dozlarda lineer olmayan bir doz cevap davranışı sergilemiştir [18].

LTB: Cu emisyon dalgaboyu 360 nm civarında olup, bu dalgaboyu TL okuyucularda bulunan foto-çoğaltıcı tüplerin çoğunun spektral emisyonuyla uyumaktadır. Lityum tetraborat fosforunda katkı maddeleri olarak bakır, gümüş ve fosfor [19] ile bakır ve indiyumun [15] bir kombinasyonu da incelenmiştir. LTB: Mn'nin ticari LiF'den (Harshaw markalı TLD-100) 595 kat daha düşük bir hassaslığa sahip olduğu bildirilmiştir [2]. Lityum tetraborat Prokic tarafından sentezlenen Cu fosforu, neredeyse LiF'ye (Harshaw marka) eşit TL duyarlılığı göstermiştir [15]. Daha sonra sentezlenmiş lityum tetraborat, Cu, In gibi birkaç katkı elementi ile (Cu, In, Ag; Mg, Cu, P) katkılandırılmış ve daha iyi dozimetrik özelliklere sahip TL malzemeler

üretmek için incelenmiştir [15, 7]. Bu malzemelerden LTB:Cu'nun dozimetrik tepe noktasının TL yoğunluğunun iki kat arttığı bildirilmiştir [7].

LTB: Mn, LTB: Cu, LTB: Cu, Ag'nin termoluminesans dozimetrik özellikleri Driscoll ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [20] ve TL parıldama eğrisi, malzeme ışığa maruz kaldıkça sönümlenme göstermesine rağmen LTB: Cu'nun 20 µGy'nin altındaki dozlar için gerçekleştirilen dozimetrik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir. Lityum tetraborat tabanlı fosforların doz cevabı ışığa karşı oldukça duyarlıdır. Doğrudan güneş ışığına maruz kalma önemli derecede optik solmaya neden olur ve 3 saat boyunca güneş ışığına maruz kaldıktan sonra parıldama eğrisinin şiddeti neredeyse beş kat düştüğünü bildirmiştir [7]. Oda ışığına maruz kalma, 6 saat içinde yaklaşık %10 oranında sönümlenmeye neden olur. Çalışmada ayrıca, Mn katkılı lityum tetraborat tek kristallerinin ve camların spektral özellikleri incelenmiş ve LTB: Mn'de tek kristaller ve Mn³⁺ durumunda Mn'nin Mn²⁺ durumunda mevcut olduğu bulunmuştur.

Fernandes ve arkadaşları Cu katkılı ve katkısız lityum tetraborat fosforunun farklı enerjilerde gama ve termal nötron ile dozlanmasının ardından TL doz cevaplarını araştırmış ve katkılı lityum tetraborat fosforunun, TLD 100'e kıyasla, termal nötronlara göre yaklaşık 5 kat daha az duyarlı olduğunu ve LTB: Cu'ya kıyasla 5 kat daha duyarlı olduğunu tespit etmiştir. Yüksek termal nötron duyarlığına sahip düşük gama hassasiyeti, dozimetrik amaçlı lityum tetraborat ve LTB:Cu çiftlerinin kullanılabileceğini göstermektedir [21].

Katkılı ve katkısız lityum tetraborat fosforların kinetik parametrelerinin belirlenmesi araştırmacıların ilgisini çekmiş ve standart yöntemler ile LTB materyallerin kinetik parametreleri üzerine literatürde çalışmalar gerçekleştirilmiştir [22, 23].

Brant ve arkadaşları, EPR ve ENDOR teknikleriyle gümüş katkılı lityum tetraborat fosforlarındaki elektron ve boşluk tuzaklarını tespit etmişlerdir [24]. Boşluk tuzakları, paramanyetik Ag²⁺ iyonları oluşturan Ag⁺ iyonları olarak tanımlanır ve elektron tuzakları da dokular arasındaki Ag⁺ iyonları olarak tanımlanır. İntersitiyel iyon ve komşu iyon tarafından paylaşılan, eşlenmeyen spine sahip kusurlar oluşturur.

Lityum tetraborat TL'nin mekanizması: A, (A = Cu, Ag) tek kristalleri, ışınlama üzerine oluşan elektronun Ag^+ iyonu ile çabucak yakalanarak A^0 merkezinin oluşumuna ve boron-oksijen kompleksinin yakınında biriktiğine işaret eder [5]. Serbest bırakılan elektron ve boşluğun ısınması üzerine kendiliğinden tuzaklanmış eksiton (STE) oluşur ve STE'nin radyasyonla yok edilmesi TL'de sonuç verir.

TL materyali olarak magnezyum borat kullanımı birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Disporsiyum katkılı polikristal magnezyum boratın hazırlanması ilk kez 1974 yılında bildirilmiştir [25].

Bu fosfor yakın doku eşdeğerliliği nedeniyle önem kazanmaktadır. O zamandan beri, magnezyum borat tabanlı fosforların dozimetrik özelliklerini geliştirme konusunda sürekli çaba gösterilmiştir. Dy/Tm katkılı magnezyum tetraborat ve bir sensitizör 1980 yılında geliştirilmiştir [26].

Bu malzemenin TL hassasiyeti TLD-100'ün neredeyse 7 katıdır. Bununla birlikte aktifleştirici, fosforun spektral dağılımını etkilememiştir. Ancak göreceli emisyon verimliliğini arttırmıştır. Bu malzeme 1982 yılında Yugoslavya'da geniş kapsamlı TL dozimetre ölçümlerinde kullanılmıştır [27]. Magnezyum tetraborat foton, beta ve nötron dozimetresi için kullanılabilir [28]. Malzemenin kimyasal bileşimi, bir albedo nötron dozimetresi yapımına izin verir. Fosforun hassaslığı sentez için kullanılan kimyasalların (hammaddelerin) kalitesine bağlıdır. Bakır, nikel, demir, potasyum, manganez, kalsiyum vb. gibi önemli miktardaki yabancı maddelerin ana dozimetrik pik şiddetinde önemli bir azalmaya neden olduğu bildirilmiştir [28].

Dy/Tm'nin hassaslaştırıcılar ile birlikte dozimetrik ışımaya pik değeri yaklaşık 200 °C dır. Bu fosforun duyarlılığı yapılan tüm çalışmalarda aynı olmadığı görülmektedir. Mangan katkılı magnezyum tetraborat, Prokic tarafından geliştirilmiştir [29]. Bu fosfor 270 °C civarında dozimetrik bir pik göstermiş, ancak fosforun duyarlılığı ölçüm için kullanılan alete göre değişkenlik göstermiştir. Bunun nedeni, TL emisyon spektrumu maksimumlarının göreceli şiddetlerinin katkı maddelerinin kimyasal formuyla değişmesidir. 2000 TL Analizörü ve Alnor TLD okuyucu için TL duyarlılığının TLD-100'e kıyasla 6 ile 12 kat daha fazla olduğu ve değişkenlik gösterdiği bildirilmektedir [29].

Magnezyum tetraborat fosforun doğrusallık aralığı mevcut raporların hepsinde aynı değildir. Furreta, MgB₄O₇: Dy, Na'nın doz cevabının 100 µGy'den 7 Gy'ye lineer olduğunu ve duyarlılığın TLD-100'ün neredeyse iki katı kadar olduğunu bildirmiştir [30]. Fakat depolama sonrası pik sıcaklığında bir kayma ve güçlü bir sönümlenme gözlemlenmiştir. Işıma eğrisi ters evrişim tekniği ile analiz edildiğinde, tuzak derinliğinin ve ayrıca düzen kinetiklerinin pik sıcaklığı ile aynı şekilde değiştiği görülmektedir. Tuzak derinliği ve kinetik düzeninin analizine dayanarak, magnezyum boratta TL emisyonunun, tuzakların sürekli dağılımına neden olan karmaşık tuzak yapısından kaynaklandığı bulunmuştur. Bu materyal dozimetre uygulamaları için kullanılmak zorundaysa, doğru kalibrasyon yapılmalıdır ve doz değerlendirmesi yapılırken dikkate alınmalıdır. MgB₄O₇: Dy'nin parıldama eğrisinin yapısı ayrıca Souza ve diğerleri [31] tarafından incelenmiştir ve en azından 11 adet birinci dereceden kinetiklerden oluşmuş bir pik kombinasyonunun ışımaya eğrisi davranışını tanımlamak için gerekli olduğu bildirilmiştir. Sentezleme yöntemi ile 900 °C'de sentezlenen Tm katkılı magnezyum tetraborat üzerine yapılan bir başka raporda, doz cevabının 45 Gy'ten 6 kGy'ye [32] doğrusal ve 45 günde %30'luk sönümlenme olduğu doğrulanmıştır. Hem radyodiyagnostik hem de tedavisel amaçlar için tıbbi alanda iyonize radyasyonun artan kullanımı nedeniyle son zamanlarda, sağlıklı dokulara gereksiz ışınlamalar yapmaktan kaçınmak için sıkı kalite kontrolü gereklidir. Bu dozimetrik uygulamalar için doku eşdeğer veya neredeyse doku eşdeğer dozimetrelerin kullanılmasına neden olmuştur. Bu durum, bir kez daha MgB₄O₇ bazlı fosfor geliştirmeye yönelik ilginin oluşmasına neden olmuştur. Cano ve arkadaşları [33] tarafından sentezlenen MgB₄O₇:Dy,Na'nın doz doğrusallığı 0,2 mGy'den 50 Gy'ye kadar olduğu ve doz algılama alt limitinin TLD-100'den daha düşük olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle malzeme, çevresel ve klinik dozimetre için idealdir.

Tm katkılı magnezyum tetraborat fosforda TL mekanizması EPR tekniği ile incelenmiştir [32]. BO₃²⁻, boşluk ve O₂⁻ bir elektron tuzağı oluşumunu belirlemiştir. EPR sinyallerinin sıcaklık bağımlılığı, BO₃²⁻ 'nın 197 °C civarında termal dekompozisyonu olduğunu ortaya koymuştur. Isıtma üzerine, BO₃²⁻ 'ten termal olarak salınan boşluk, O₂⁻ 'deki bir elektron ile yeniden birleşir ve yenidenbirleşme enerjisi, Tm²⁺ iyonu uyarır. Tm²⁺ 'nin enerjisi TL cinsinden sonuçlanmıştır.

TL fosforları ZnB_2O_4 ve CdB_4O_7 dozimetrik amaçlar için ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Terbiyum ve Dispersiyum katkılı ZnB_2O_4 fosforun polikristalin toz örnekleri katıhal tekniği ile sentezlenmiştir ve bunların fotolüminesans ve termolüminesans dozimetre özellikleri Li ve arkadaşları [34, 35.] tarafından bildirilmiştir. Onlara göre, bu fosfordaki PL ve TL emisyonu, nadir toprak katkı maddesinin karakteristiğiydi. TL ışınım pikinin $135\text{ }^\circ\text{C}$ ile $240\text{ }^\circ\text{C}$ arasında geniş bir dağılım gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, fosforun klinik dozimetre için uygun olan 1 ile 100 Gy doz aralığında ^{60}Co gama ışınlarına lineer bir tepki verdiğini bildirmişlerdir. Nil Küçük ve arkadaşları, nitrik asit yöntemi ile sentezlenen beta ile ışınlanmış Lantan katkılı ZnB_2O_4 fosforun termolüminesans dozimetrik özelliklerini bildirmişlerdir [36]. TL ışınım pikinin şeklinin katkı maddesinin konsantrasyonundan bağımsız olduğunu gözlemlemişlerdir. Ancak ana ışınım piki artan katkı konsantrasyonu ile hafifçe yüksek sıcaklığa kaymıştır. Doz tepkisinin, 143 mGy ile 60 Gy aralığında beta dozu için doğrusal olduğu gözlenmiştir. Minimum ölçülebilen dozun (MMD) katkı konsantrasyonuna göre değiştiği rapor edilmiştir ve %10 La katkılı ZnB_2O_4 için 4 mGy olarak bulunmuştur. Bu fosforun TL mekanizması henüz tam olarak anlaşılammıştır. Dittmann ve arkadaşları, Mn ile katkılanırılan CdB_4O_7 'un, 248 nm ile 312 nm arasındaki dalgaboyu bölgesinde katot ışınları ve UV radyasyonu ile uyarılmasından sonra kırmızı bölgede (630 nm) TL emisyonu sergilediğini bildirmiştir [37]. Belli bir uyarım dalgaboyu için, lüminesans çıkışının sıcaklığa bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Senguttuvan ve arkadaşları 2002 yılında $Li_2B_4O_7$ (LBO) bileşiminde bulunan Li ve B'nin büyük nötron yakalama kesiti izotoplarını içermesi sebebi ile bu malzemenin nötron deteksiyonu için kullanılabileceğini öngörmüşlerdir. Yaptıkları çalışmalarda Ce, In, Ni, Cu ve Ti iyonlarıyla katkılı $Li_2B_4O_7$ tek kristallerinin kristal büyümesi ve lüminesans özelliklerini araştırmışlardır. In_2O_3 , NiO, CuO ve TiO_2 ile elde edilen LBO kristalleri Bridgman metodu ile büyütülmüştür. Ağırlıkça % 0,1, 1 ve 2 oranında CeO_2 ile katkılanırılan LBO karışımında kristal içerisinde bazı safsızlıklara rastlansa da, 270 ve 320 nm'de iki uyarılma piki, 375 nm'de güçlü bir emisyon sergilediği görülmüştür. Bunun yanı sıra Ce karışıma iyi nüfuz etmemiş ve kristalin katkısız bölgelerinin emisyon vermediği tespit edilmiştir. In_2O_3 ve TiO_2 ile katkılanırılan kristallerin optik özellik olarak saydama yakın olduğu görülmüş, NiO ve CuO ile katkılanırılan malzemelerin ise optik olarak oldukça geçirgen ve berrak

kristaller olduğu görülmüştür. Ni katkılı $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ kristali 440, 500 ve 560 nm'de ve Cu katkılı $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ kristali 240, 255 ve 310 nm'de soğurma pikine sahiptir [38].

Ishii ve arkadaşları (2004) katkılı lityum tetraboratın tek kristalleri ile camı yapıdaki örneklerinin lüminesansı üzerine araştırmalar yapmışlardır. Ce katkılı lityum tetraborat tek kristalinin nötron deteksiyonu için kullanılabilir yeni bir materyal olarak görmüşler ve bunun üzerine yoğunlaşmışlardır. Nadir toprak iyonu olan Ce iyonunun yanı sıra IA, IB, IIIA, IVA ve VA gruplarında bulunan 14 farklı katkı maddesi daha kullanmışlardır. Bu katkılandırılan tek kristaller Bridgman yöntemi kullanılarak büyütülmüşlerdir. Büyütülen kristaller optik geçirgenlik ve uyarma emisyonu çalışmalarının sonuçları kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Ayrıca çalışmalarda lityum borat camın emisyon ve optik geçirgenlik özelliklerini de bildirmişlerdir [39].

Lineer olmayan optik (NLO) aygıtlar alanında yapılan araştırmalar, lazer ev sahibi materyaller tarafından sağlanan emisyon frekans aralığını genişletebilen yeni borat bileşiklerine artan bir ilgi göstermektedir. Nadir toprak katkılı boratlar, lineer olmayan optik uygulamalarda üstün özellikler sergilemeleri nedeniyle oldukça ilgi çekicidir. Lityum triboratlar; lazer kristalleri, endüstriyel kaynak, optik radarlar işaretleyiciler, medikal uygulamalar ve kominikasyongibi sürekli gelişen teknolojik alanlar için ideal, lineer olmayan optik kristallerdir. Ardiçoğlu ve arkadaşları (2006) nadir toprak katkılı lityum triboratın üretimi ve karakterizasyonu konusu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında, nadir toprak katkılı lityum triborat sentezlenmiştir. Lityum triborat katıhal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen lityum triborat, farklı konsantrasyonda Gd, La, Y, vb. nadir toprak elementleri ile katkılandırılmıştır. Çalışmalarında, Gd ile katkılı lityum borat örnekleri sunulmuştur. Sentezlenen özgün fosforların karakteristik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) ve kızılötesi (IR) analizi ile incelenmiştir. Lityum borat malzemelerin termal özelliklerinin incelenmesinde Diferansiyel Termal Analiz (DTA) kullanılmıştır ve fosforların morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiştir. Sentezlenen lityum borat fosforlar termolüminesans (TL) çalışmaları için de kullanılmıştır. XRD çalışmalarının sonucunda, nadir toprak elementleri ile katkılandırılan bileşiklerde herhangi bir kristal yapı değişikliği gözlenmemiştir. IR analizi, nadir toprak elementleri ile katkılandırılması sonucunda B-O bağında herhangi

bir değişikliğin olmadığını göstermiştir. DTA çalışmaları, lityum boratın erime noktasının nadir toprak elementlerinin katkılandırılması sonucu azaldığını göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde, nadir toprak elementleri ve lityum triborat kristalitleri açıkça görülmüştür [40].

Sangetaa ve arkadaşları (2007), lityum borat örneğinin farklı bölgelerinden termal uyartım yoluyla uyarılan lüminesansın incelenmesi ve kristal karakterizasyonunda uygulanması konusunda araştırmalar yapmışlardır. LiB_3O_5 'in (135) tek kristalleri, kristal büyütme tekniği ile büyütülmüştür. Büyütme işlemi sırasında seed örneğinin platin telle sabitlenmesi, opak bir merkezi bölgeye ve saydam dış kısma sahip kristallerin büyümesini sağlar. Toz XRD ölçümleri, yarı saydam olan kısımda az oranda $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ varlığını ortaya çıkarmıştır. Her iki bölgede de safsızlık durumuna bağlı olarak, emisyonu UV bölgede olan lüminesans gözlenmiştir. 135'den termal uyartım yoluyla uyarılan lüminesans (TSL) ve $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ sisteminde 135 fazı ile bir arada bulunan $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (247) ve $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ (2813) olan diğer iki faz incelenmiştir. Polikristalin 2813 ve 247'nin ışımaya eğrileri, iki farklı karakteristik ışımının olduğunu göstermiştir fakat farklı sıcaklıklarda, 135 için sadece bir ışımaya piki verdiği görülmüştür. Numunede büyükçe bir parçanın farklı bölgelerinden alınan 135 tek kristal örneği için yapılan ölçümler, kristalin saf kısmının, XRD ölçümünün algılama limitlerinin altında olan, çok küçük bir safsızlık fazı içerdiğini göstermiştir. Bu çalışma sonucunda, 135 kristal içinde bir miktar safsızlık fazının bulunması ile TSL'nin verimli bir şekilde kullanılabileceği görülmektedir [41].

Depci ve arkadaşları (2008), alüminyum katkılı lityum triboratın (LiB_3O_5) termolüminesans (TL) dozimetrik özelliklerini incelemek için çalışmalar yapmışlardır. Alüminyum katkılı Lityum triboratın toz örnekleri katıhal sentezleme tekniği ile sentezlenmiştir. X-ışını kırınımı ile bileşiklerin oluşumu gözlenmiş ve teyit edilmiştir. Katkisız ve Al katkılı LiB_3O_5 örneklerinin TL çalışmalarında ışımaya eğrilerinin yapıları benzer sonuçlar vermiştir. $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 'lik sabit ısıtma hızı ile ısıtma işleminden sonra yaklaşık $60\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$ ve $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olmak üzere üç ışımaya piki meydana gelmiştir. TL çalışmalarında, ağırlıkça %5 Al katkılı lityum triborat bileşiğinin, katkisız bileşikten yaklaşık 240 kat daha duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. Al katkılı LiB_3O_5 'ün TL emisyon spektrumu yaklaşık 520 nm 'de maksimum bir bant göstermiştir. TL doz cevabı, TL duyarlılığı, sönümlenme, minimum saptanabilir doz, tekrarlanabilirlik, doz

ölçümünün hassasiyeti ve tavlama gibi ana dozimetrik özellikler, Al-katkılı LiB_3O_5 fosforunun dozimetrik uygulamalarda kullanıma uygun olduğunu göstermiştir. Beta ışını ile ışınlanmış katkısız ve Al katkılı LiB_3O_5 fosfor örneklerin ışınma pikleri ile ilişkili tuzak parametreleri, yani kinetik mertebesi (b), aktivasyon enerjisi (E) ve frekans faktörü (s) Glow Curve Deconvolution (GCD) programı ile elde edilmiştir [42].

Anishia ve arkadaşları (2011), lityum magnezyum borat fosforların termoluminesans (TL) özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada, nadir toprak elementi katkılı lityum magnezyum borat polikristal fosforun termoluminesans (TL) özelliklerini araştırmışlardır. Lityum magnezyum borat fosfor kristali, yüksek sıcaklıkta katıhal difüzyon tekniği ile sentezlenmiştir. Çeşitli nadir toprak elementleri ile katılandırılmış lityum magnezyum borat fosforlar arasında terbiyum katkılı olan fosfor $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'de geniş bir dozimetrik ışınma piki ile maksimum TL hassaslığını göstermiştir. Doku eşdeğeri olan terbiyum katkılı TL fosforun TLD-100'den yaklaşık dört kat daha fazla TL duyarlılığına sahip olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada, ışınma eğrisi kararlılığı, soğurmaya karşılık TL cevabı, ışınlama sonrası depolama kararlılığı ve tekrar kullanılabilirlik gibi temel dozimetrik özellikler incelenmiştir. Bu TL materyali, 10^3 Gy 'e kadar lineer bir doz cevabı, ihmal edilebilir depolama sönümlemesi ve basit bir tavlama işlemi ile tekrar kullanılabilir. Tb^{3+} katkılı lityum magnezyum boratın TL emisyon spektrumu 544 nm 'de yeşil renkte geniş bir emisyon göstermiş ve bu da ev sahibi yapıdan gelen emisyon ile birleşmiştir. Karakteristik Tb^{3+} emisyonları, fotoluminesans (PL) spektrumunda görülmüştür [43].

Annalakshmi ve arkadaşları (2013), nadir toprak katkılı magnezyum tetraborat fosforlarda termoluminesans mekanizması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Nadir toprak elementleri (RE) katkılı magnezyum tetraborat, katıhal sentezleme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu fosforda incelenen farklı RE katkı maddeleri arasında, gadolinyum katkılı fosforlar diğer katkılara göre daha yüksek bir sıcaklıkta dozimetrik bir pik vermiştir. RE katkılı magnezyum tetraboratın termoluminesans (TL) emisyon spektrumu, karakteristik RE^{3+} emisyonları göstermiştir. Elektromanyetik rezonans ölçümleri, bu fosforlarda, gama ışınlaması sırasında oluşan kusur merkezlerini belirlemek ve TL işlemi için bir mekanizma oluşturmak için gerçekleştirilmiştir. $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlama kaybolan ışınlama sonucunda $(\text{BO}_3)^{2-}$, O_v^- karşılık gelen sinyaller, bu merkezlerin TL işlemindeki rolünü göstermiştir. Termal aktivasyon enerjileri,

TL'nin mekanizmasının geçerliliğini gösteren klasik metot esas alınarak hesaplanan sinyaller ile çakışan bu kusur merkezlerine dayanarak hesaplanmıştır [44].

Patra ve arkadaşları (2016), gümüş ile katkılandırılan lityum tetraboratı ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) çeşitli nükleer radyasyonlara maruz bırakarak Ag katkılı $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB: Ag) 'nin tek kristalleri üzerine çalışmışlardır. Ag katkılı $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin tek kristalleri optik uyarımlı lüminesans (OSL) ölçümleri yapılmış olup; bunun sonucunda katkılandırılan fosfor örneklerin 0,1 Gy ve 500 Gy aralığında lineer bir doz cevap davranışı sergilediği gözlemlenmiştir. OSL sinyalinin sönümlenmesi 48 saat içerisinde %36 olarak ölçülmüştür. ^6Li ve ^{10}B 'nin varlığı, termal nötron dozlarını ölçmede yararlı bir şekilde kullanılmıştır. Ag katkılı lityum tetraboratın termal nötronlara karşı yüksek hassasiyet göstermiş olması, farklı alanlarda kişisel dozimetre ve nötron radyografisi için görüntüleme cihazları da dâhil olmak üzere birçok uygulamada yararlı olacağını göstermiştir [45].

Soheilian ve arkadaşları (2016), yeni bir yaklaşım ortaya atarak bakır parçacıklarının termolüminesans cevabına etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, lityum tetraborata katkı maddesi olarak bakır kullanılmış ve sentezleme işlemini üç farklı metot kullanarak gerçekleştirmiştir. Bu metotlar, yüksek sıcaklık katıhal sentezi, ıslak-kimyasal ve tutuşmadır. 850 °C'de presleme ve sentezleme işlemi ile lityum tetraborat tanecikleri üretmişlerdir. Sentezlenen lityum tetraborat parçacıklarını 5-20 Gy doz aralığında ^{60}Co kaynağının gama ışınlarına maruz bırakarak, ışımaya eğrilerini ve doz cevap eğrilerini elde etmişlerdir. Kullanılan katkı maddesinin kristalit boyutu ve parçacık morfolojileri gibi özelliklerinin termolüminesansa etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri bulgularda, yanma yöntemi ile sentezlenen lityum tetraboratın (katkısız örneklerde) diğer yöntemlerden daha yüksek termolüminesans duyarlılığına sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bununla beraber lityum tetraboratın nanokristal bir yapıya sahip olması sebebi ile 5 Gy için zayıf bir ışımaya pikine rastlanmıştır. Lityum tetraboratın bu özelliği, düşük dozlarda TL ışımaya şiddetinin azalmasına ve daha yüksek dozlarda fosforun doyuma ulaşmasına yol açar. Örneğin sönümleme özelliği diğer örneklerle göre göre daha az olup çok daha iyi tekrarlanabilirlik özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Bakır katkılı lityum tetraboratın ışımaya sonucunda, çalışmadaki başka fosforlara göre daha fazla tuzak ve lüminesans merkezleri oluşturması sebebi ile daha

yüksek termolüminesans cevabı göstermiş olup, doz cevap lineerliği ve sönümlenme bakımından umut vaat eden özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır [46].



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Lüminesans: Genel kavram

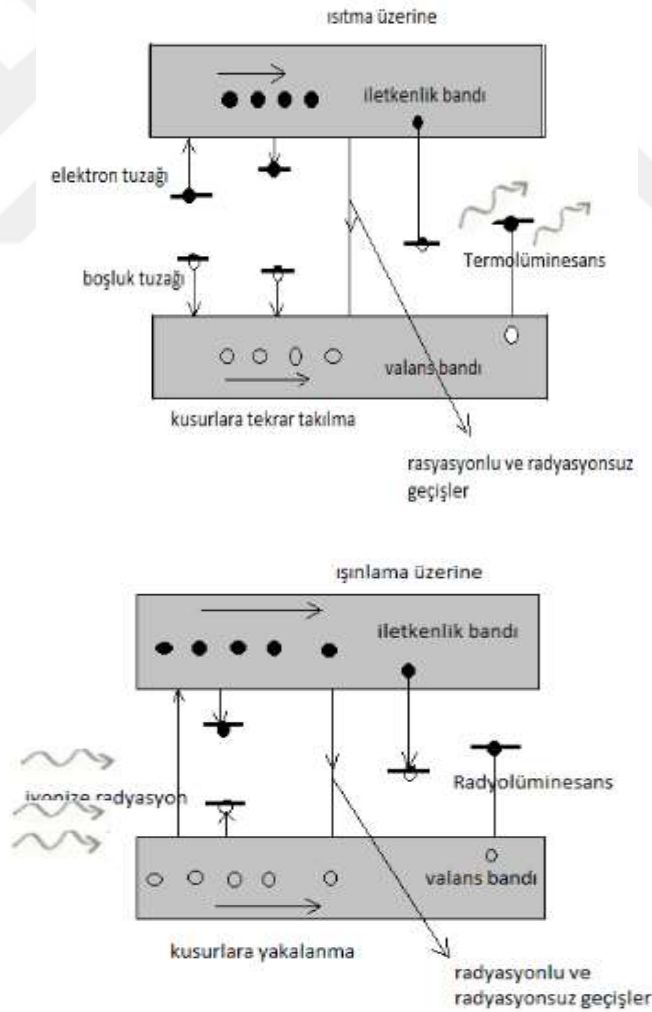
Lüminesans, bir maddenin enerjisi emmesi sonrasında görünür veya görünür bölgedeki radyasyon emisyonunu ifade eder (uyarma). Işınımın uyarma ve emisyon arasındaki karakteristik zaman ölçeğine (τ) dayanarak, lüminesans geniş olarak iki tipe, yani flüoresans ve fosforesans olarak sınıflandırılabilir. Flüoresanla ilgili zaman ölçekleri, izole edilmiş bir gaz halindeki iyonun gevşeme süresi ile hemen hemen aynı olan 10^{-8} saniyeden çok azdır, oysa fosforesans için milisaniye cinsindedir. Fosforesans durumunda, eksitasyon (uyartım) durduktan sonra bile emisyon (yayınlama) oluşur ve ayrıca ışımaya sonrası olarak da adlandırılır. Fosforasyon için bozunma süresinin artması, ışığın yayılmasına yol açan geçişin yarıkararlı bir durum boyunca ilerlemesidir. Uyarım kaynağına bağlı olarak, uyarılma iyonlaştırıcı radyasyon ise radyolüminesans, eğer uyarım kaynağı kimyasal reaksiyonlar ise kemilüminesans gibi lüminesansın ileri sınıflandırılması, lüminesans için bir ön ek olarak kullanılır.

Termolüminesans (TL) ön ekin bir uyarılma kaynağı olmadığı, fakat bir uyarı kaynağı olduğu anlamda, diğer ışımaya olaylarından farklıdır. Açıkça, TL, radyasyon termal uyartımlı lüminesans olarak da adlandırılır; burada uyarım kaynağı iyonlaştırıcı radyasyon ve termal enerji emisyonu teşvik etmek için kullanılır. Işınlama esnasında materyal iyonlaştırıcı radyasyondan enerjiyi emer ve uyarma esnasında soğurulan enerji elektron-boşluk çift üretimi, eksitasyon yaratımı veya doğrudan yer değiştirme kusuru ile depolanır ve bunu örgünün içinde bulunan kusurlarda yük lokalizasyonu (tutma) izler. Malzemenin ısıtılması üzerine, numune sıcaklığı arttıkça depolanan enerji lüminesans formunda bırakılır. Bu lüminesans, elektron-boşluk yenidenbirleşmesinden veya boşluk-intersitijel yeniden birleşmesinden kaynaklanır. Her iki durumda da elektronlar, yarıkararlı haldeki uyarılmış hallerden taban durumuna yeniden uyartıma uğrarlar ve böylece yük dengesini yeniden kazanırlar. Tutulan elektron ve örgü arasındaki fonon birleşmesi elektrona bir miktar termal enerji aktarmasıyla süreç başlatılır. Enerji miktarı, yakalanan elektronun lokalize halinden (yani, enerji seviyesi E 'nin üstüne gelmek ve iletim bandına geçmek için) yeterli olacak kadar saniyede olasılığı,

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

denklemlerle hesaplanır. s frekans faktörüdür ve lokal örgü titreşim frekansı ve yük boşaltma ile ilgili entropi değişikliği ile ilgilidir. Sıcaklık arttıkça ve elektronun engelden geçmesi için yeterince yüksek seviyeye ulaştığında, elektron iletim bandına bırakılacak ve tekrar sıkıştırılacak veya sıkışmış boşluklarla yenidenbirleşme serbest olacaktır. Yeniden birleşme işlemi, fononların (radyasyonsuz yeniden birleşme) veya fotonların (radyasyonlayeniden birleşmesi) emisyonuna neden olabilir. TL emisyonu kaydedilirken izlenen sonuncusudur. Bu durumda, sistem, ışık olarak yayılan fazla enerjinin bir kısmı ile denge durumuna döner.

Termolüminesansın şematik bir çizimi Şekil 2.1.'de verilmiştir. İlk uyarılmayı takiben TL oluşması 'tek atış' etkisidir. Numunenin soğutulması ve normal ısıtılması TL emisyonuyla sonuçlanmaz.



Şekil 2.1. Termolüminesansın bant modeliyle şematik gösterimi.

TL kaydetmek için, iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılan malzeme sabit oranda ısıtılır. Yayılan yoğunluğa bağlı bulunan ışığın yoğunluğu, sıcaklığın (zamanın) bir fonksiyonudur, elde edilen eğri ışımaya eğrisi olarak adlandırılır. Tipik bir ışımaya eğrisi, bir veya daha fazla izole edilmiş / çakışan tepe noktasından oluşur. Işıma eğrisi, spektrum ve spektral özelliklerini kaydetmek için kullanılan ışığa duyarlı detektörüne bağlıdır. Işıma eğrisindeki bir pik, izole edilmiş veya iyi çözölmüş bir dozimetrik tepe olarak kabul edilir. TL dozimetresinde, dozimetrik pikin TL yoğunluğu, soğurulan doz ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla, dozimetrenin uygun bir kalibrasyonu ile, malzemenin soğurulduğu bilinmeyen dozlar TL ölçülerek tahmin edilebilir.

2.2 Lüminesans Çeşitleri

Bir malzemenin lüminesans verebilmesi için kristal bir yapıya sahip olması gerekir. Kristal malzeme içerisindeki atom veya moleküllerin taban durumundan daha üst seviyedeki durumlara termal olmayan yollarla uyarılması sonucu lüminesans gerçekleşir. Lüminesans flüoresans ve fosforesans olmak üzere iki çeşittir.

Bohr atom teorisine göre taban durumunda bulunan bir elektron başka bir seviyeye geçerken ışık yayımı gerçekleşir. Taban durumundaki bu elektron uyarılma sonucu uyarılmış seviyeye geçiş esnasında enerji depolar. Uyarılan elektron tekrar taban durumuna geçiş sırasında depoladığı enerjini geri verir. Bu enerji çıkışında ışık yayımı meydana gelir. Işık yayımı 10^{-8} saniyeden daha kısa sürede gerçekleşiyorsa flüoresans olarak adlandırılır. Bu süre pikosaniye veya milisaniye gibi daha uzun zaman aralıklarında da olabilir. Bir başka deyişle yalnızca uyarılma devam ettiği süre içerisinde gerçekleşen bir lüminesans çeşididir. Uyarılma bittiğinde ışık yayımı da biter. Işık yayımı 10^{-8} saniyeden daha uzun süre gerçekleşiyorsa fosforesans olarak adlandırılır. Fosforesansta uyarılma bittikten sonra da ışık yayımı belli bir süre daha devam eder.

Uyarım kaynaklarına bağlı olarak gerçekleşen birçok lüminesans çeşidi mevcuttur. Bunlar; termolüminesans, radyolüminesans, biyolüminesans, katodolüminesans, fotolüminesans, elektrolüminesans, piezolüminesans, tribolüminesans, sonolüminesans, kemilüminesanstır. Bu diğer lüminesans çeşitlerinin uyarım kaynakları Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Lüminesans çeşitleri ve uyartım kaynakları.

LÜMİNESANS ÇEŞİTLERİ	UYARTIM KAYNAKLARI
Biyolüminesans	Biyokimyasal reaksiyon enerjisi
Radyolüminesans	İyonize radyasyon
Fotolüminesans	Optik veya morötesi ışık
Katodolüminesans	Katot ışınları
Sonolüminesans	Ses dalgaları veya fonon
Piezolüminesans	Basınç
Tribolüminesans	Sürtünme
Elektrolüminesans	Elektrik alan
Kemilüminesans	Kimyasal elektron enerjisi
İyonlüminesansı	İyon demeti
Termolüminesans	İyonize radyasyon
Optik uyartımlı Lüminesans	İyonize radyasyon

2.3. Termolüminesans Genel Bilgi

Termolüminesans, iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldıktan sonra ısıtıldığında kristal veya camı bir materyal tarafından yayılan ışıktır. Bu olay, nicel olarak katıların bant modeli yardımıyla açıklanabilir. İyonlaştırıcı radyasyona maruz kalmış kristalde serbest elektronlar ve boşluklar oluşur. Elektronlar valans bandından iletim bandına iletilir. Tüm kristalin materyallerde, örneğin negatif veya pozitif iyon boşluklarının oluşumu veya örgü içindeki safsızlık atomlarının bulunması gibi birçok yapısal kusurlara sahiptir. Bunlar ya negatif ya da pozitif yük açıklarıdır. Bu kusurlar ya da tuzaklar genellikle elektronların ya da boşlukların önemli zamanlar için yakalanıp muhafaza edilebildiği yarı kararlı durumlardır. Böyle bir alanda yakalanan bir elektron veya bir boşluk, kendi belirli enerji seviyelerine sahip olan bağlı bir hidrojen atomuna benzer bir sistem olarak görülebilir. İyonlaştırıcı radyasyon ile elde edilen serbest elektronların ve boşlukların bir kısmı, yeniden birleştirmek yerine bu yarı kararlı seviyelerde sıkışıp kalmaktadır. Belirli bir tuzak türü için, bu gibi yarı kararlı seviyelerin τ ortalama ömrü, tuzak derinliği E'ye ve mutlak sıcaklık T'ye bağlıdır ve

$$\tau = s \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (2.2)$$

s sabit, k ise Boltzmann sabitidir [47]. Böylece tuzak ne kadar derin olursa (yani daha fazla enerji), yaşam süresi o kadar uzar.

Bir elektron ya da bir boşluk, bir fotonun enerjisinin emilmesi ile bir tuzaktan ya da fononun çevreyle etkileşiminden gerekli aktivasyon enerjisini (E) elde ederek çıkartabilir. TL'de bu aktivasyon enerjisi malzeme ısıtılarak sağlanır. Çıkarılan elektron, kristal boyunca dolaşabilir ve görünür ışık veren sıkışmış bir boşlukla yeniden birleşebilir. Serbest bırakılan bir boşluk benzer bir işlemde geçebilir. Serbest bırakılan boşluk, yakalanan bir elektron ve lüminesans ile yeniden birleşene kadar valans bandı üzerinden geçebilir. İki süreç birbirine benzemediğinden, TL'yi genellikle kaybı olmaksızın elektron veya boşluk olarak tartışabiliriz.

Işıma spektrumları, yeniden birleşme merkezinin türüne bağlı olmamakla birlikte, iletim bandının altındaki derinliğe bağlıdır. Bu merkezleri oluşturan iyonların bir özelliğidir. Örneğin, bilinen lüminesans merkezlere (veya aktivatörlere) sahip katkılı alkali tozların TL spektrumları bu merkezlerin özellikleridir.

Bir kristal ısıtıldığında, sıkışmış elektronların belirli bir dağılımını serbest bırakma olasılığı artar ve belirli bir sıcaklıkta salınımlarının sanal kesinliği yoktur. Böylece yayılan ışık (TL) zayıf başlayacak, maksimum seviyeye geçecek ve tekrar sıfıra düşecektir. TL'nin zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak grafiğine ışıma eğrisi denir.

Tek bir tuzak için ışıma eğrisinin şekli teorik olarak tahmin edilebilir [48]. Tuzak ne kadar derin olursa, ilişkili ışığın yaydığı sıcaklık o kadar yüksek olur.

Fotonlardan yayılan sıcaklık, önceki ışınlamaya bağlı olarak tuzaklarda biriken enerji seviyesine karşılık gelir. Bu durum, gözlenen TL pikiyle ilişkili termal aktivasyon enerjisini tahmin etmek için Randall ve Wilkins yaklaşımı kullanılarak kolayca hesaplanabilir ve

$$E \approx 25kT_m \quad (2.3)$$

Burada T_m tepe sıcaklığıdır ve k Planck sabitidir [49].

2.4. TL Fosforların Dozimetrik Özellikleri

Termolüminesans dedektörleri (TLD'ler), tıbbi, personel ve çevre dozimetrelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dozimetrik uygulama, fosfor kullanmak için aşağıdaki önemli özelliklere sahip olmalıdır.

2.4.1. Lineer Doz Cevabı

Bu, bir fosforu TL'lik dozimetre olarak nitelemek için en çok istenilen özelliklerinden biridir. Yani, fosforun TL çıktısı (ya pik ya da pik yüksekliği arasındaki alan) ve emilen doz (D) arasında doğrusal bir ilişki göstermesi gerekir. Emilen dozun bir fonksiyonu olarak TL çıktısı, yalnızca bir doz aralığında doğrusal olan doz cevap eğrisi olarak bilinir. Doğrusal doz cevabı fonksiyonu (veya süper lineerlik indeksi) $f(D)$ ile ifade edilir ve bu [50],

$$f(D) = \frac{[S(D) - S_0]/D}{S[D_L - S_0]/D_L} \quad (2.4)$$

s_0 doz cevap eğrisinin çizgisel bölgesinin ekstrapolasyonunun TL eksenindeki kesişimi olup, $s(D)$ ve $s(D_L)$ dozlardaki TL yoğunluğudur. D_L dozu, cevabın doğrusal olduğu bölgededir. Bir fosforun ideal bir dozimetre olması için, $f(D) = 1$ 0 Gy doz düzeyinden birkaç MGy doz seviyesine kadar değişir. Fakat pratik durumlarda, $f(D) = 1$, TL fosforların çoğunda sadece çok dar bir alanda gözlenmiştir. $f(D) > 1$ ve $f(D) < 1$ sırasıyla üst lineerlik ve alt lineerliğe karşılık gelen doğrusal olmayan doz cevabını tarif etmek için kullanılan terimlerdir. Doz cevap fonksiyonu, doz, doz hızı, fosforun termal gelişimi, fosforun radyasyona maruz bırakıldığı ışınım alanının tipi, enerjisi ve ölçüm sırasında ısıtma prosedürüne bağlıdır [51].

2.4.2. Duyarlılık

Herhangi bir TL fosforun genel duyarlılığı birim emilen doz başına TL sinyal gücüdür. TL sinyali TL gösterim sisteminde kullanılan birçok araç parametresine, kullanılan ısıtma oranına ve ölçüm yöntemine (tepe yüksekliği veya zirveye yakın alan) bağlı olduğu için hassasiyetle ilgili bu mutlak tanımlama pratik olarak yetersizdir. Dolayısıyla, bu deneysel zorlukların üstesinden gelmek için, normal olarak, ilgili fosforun TL sinyalini, tarafından verilen standart fosforun (Normalde

TL-100 veya CaSO₄: Dy standart olarak kullanılır) TL sinyali ile karşılaştırarak göreceli duyarlılık olarak tanımlar.

$$R(D) = \frac{S(D)_{\text{test edilen fosfor}}}{S(D)_{\text{standart fosfor}}} \quad (2.5)$$

s(D) test edilen fosfor ve s(D) standart fosfor TL sinyallerinin, test edilen fosforun D dozundaki gücü ve aynı ölçüm sistemi kullanılarak ölçülen standart fosfordur. Bu göreceli duyarlılık doz, doz oranı, Lineer Enerji Transferi (LET) ve ısıtma oranına da bağlıdır.

2.4.3 Sönümlenme

Sönümlenme, zamanla TL sinyal kaybıdır. Bunun nedeni, elektronların termal veya optik olarak uyarılmış salınmasına veya ikisinin bir kombinasyonuna bağlı olabilir. Işıma eğrisi düşük sıcaklık pikleri içerdiğinde yüksek termal sönümlenme gözlenir. Tuzak derinliği E çok düşükse hem radyasyon sırasında hem de ışınlama ve okuma arasında şiddetli sönümlenme meydana gelecektir. Dozimetri amaçlı kullanılacak fosforlar, 200 °C - 250 °C aralığında bir dozimetrik pike sahip bir ışımaya eğrisine sahip olmalıdır. Genellikle bu sıcaklık aralığında tuzak derinliği daha fazladır ve önemli bir tuzak boşalması gerçekleşemez. TL sinyalinin istenmeyen sönümlenmesi, tuzaktan yük taşıyıcılarının optik uyarımı ile de gerçekleşebilir. Enerjinin fotonlarının \geq optik tuzak derinliğinde emilmesi, tuzak yükünün serbest kalmasına ve TL sinyalinde buna karşılık gelen bir azalmaya neden olacaktır. TL sinyalinde optik sönümlenme, UV ışığına maruz kalma nedeniyle oluşur [52].

2.4.4. TL Fosforların Diğer İstenilen Özellikleri

Bir fosforun dozimetrik uygulamalar için sahip olması gereken diğer önemli özellikler,

- Fosforlu materyallerin sentezi kolay, basit, ucuz, ölçeklenebilir ve toksik olmamalıdır.
- Fosforlar, tek veya iyi çözümlenmiş bir dozimetrik pike sahip basit ışımaya eğrisi yapısını göstermelidir.
- Sıcaklık ve nem gibi aşırı iklim koşullarında kimyasal kararlılık göstermelidir.

- TL emisyon spektrumu detektör sistemi için uygun olmalıdır. Fosforların karakteristik ışık emisyonları, standart fotoçoğaltıcı tüpün yüksek verimli bölgeye (300-500 nm) sahip olmalıdır.
- Fosfor, makul ölçüde kesin bir doz cevabına sahip olmalıdır. Yani, TL sonuçları emilen radyasyonun bir dizi enerjisinde aynı olmalıdır.
- Fosfor materyalinden ihmal edilebilir veya düşük radyasyona bağlı olmayan sinyal.
- Tercihen doku eşdeğerine yakın.
- Yeniden kullanım için basit tavlama işlemi ve yeniden kullanım ve tekrarlanan tavlama ile duyarlılık kaybı yoktur.
- Çok iyi ömürsüresi olmalıdır. Fosforun uzun süre kullanılmadan depolanması halinde duyarlılığı herhangi bir düşüş göstermemelidir.
- Mekanik, elektriksel veya başka türden herhangi bir dış etkiden etkilenmemelidir.
- Duyarlılığında veya diğer dozimetrik özelliklerinde herhangi bir değişiklik yapılmaksızın fosfordan herhangi bir biçimde, boyutta ve biçimde dozimetre yapmak mümkün olmalıdır.

2.5. TL Dozimetresi İçin Fosfor Malzemeleri

Bilinen doğal minerallerin yaklaşık üçte ikisinin termal lüminesans sergilediği bilinmektedir. CaF_2 gibi bazı doğal mineraller, en verimli TL maddeleri olarak düşünülür. Termolüminesans keşfi ile ilgili ilk resmi rapor Robert Boyle tarafından 28 Ekim 1663'te Londra Kraliyet Cemiyeti'ne sunulmuş ve karanlıkta elmasın ısıtılmasından gözlemlenen bir 'parıltılı ışık' olarak TL'yi açıklamıştır [53]. Doğal ve sentetik malzemelerdeki TL'nin ilk kontrollü ve kapsamlı araştırması, Wiedmann ve arkadaşları [54], Urbach [55], Randall ve Wilkins [56] tarafından çeşitli malzemelerin TL ışımaya eğrileri kaydedilmiş ve aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri gibi tuzak parametreleri araştırılmıştır. Daniels ve arkadaşları, termal lüminesansın jeolojik stratigrafi, jeolojik yaş tayini ve radyasyon dozimetresi gibi alanlarda uygulanmasını önermiştir [57]. TL'nin radyasyon dozimetresi uygulamaları, 1950'lerin başında 131I ile tedavi edilen bir kanser hastası tarafından LiF'nin içe yutulması ile 60 R maruziyetinin ölçülmesini içerir. LiF topraklarını kullanarak saha testi 1952'de atom bombası patlamalardan gelen radyasyonu izleyen farklı istasyonlara yerleştirilerek ve birkaç bin ile birkaç Roentgene değişen pozları ölçerek gerçekleştirilmiştir. Daha önce

TL kullanan radyasyon dozimetresi girişimleri esasen LiF'e odaklanmış ancak karmaşık ışınma eğrisi yapısı ve ısıl tavlama prosedürü pek umut vaat etmemiştir [58]. Daha sonra dozimetrik uygulamalar için Al_2O_3 ve $CaSO_4:Mn$ gibi birkaç yeni malzeme çalışılmıştır [59, 60]. Daha az TL verimliliği ve ışınlama kararlılığının düşük olması nedeniyle başarılı olmamıştır. Dozimetrik uygulamalar için TL kullanımı, daha iyi TL verimliliğine ve tuzak merkezlerinin basit dağılımına sahip personel izleme için kapalı $CaF_2:Mn$ dozimetrelerinin gelişimini bir kez daha başlatmıştır [61, 62]. Yıllar içinde geliştirilen önemli TL malzemelerden bazıları; boratlar $Li_2B_4O_7:Mn$, $Li_2B_4O_7:Cu$, LiB_3O_5 , SrB_4O_7 , $LiSrBO_3:RE$, $LiCaBO_3:RE$, $NaSr_4(BO_3)_3:RE$, $KSr_4(BO_3)_3:RE$, $LiKB_4O_7$, $LiBa_2B_5O_{10}:RE$, $NaSrBO_3$, $MgB_4O_7:Dy/Tm$, BaB_4O_7 ve $SrB_6O_{10}:Tb$, Sülfatlar – $CaSO_4:Dy/Tm$, $SrSO_4:Tb$, $BaSO_4:Eu$, Florürler - $LiF:Mg$, Cu,P , $LiF:Mg, Ti$, $CaF_2:Dy$, $CaF_2:Tm$, $BaF_2:Dy$, $MgF_2:RE$, Oksitler – BeO , $Al_2O_3:Si,Ti$, $Al_2O_3:C$ ve Silikatlar – $Mg_2SiO_4:Tb$ [63]. Termolüminesans uygulaması radyasyon dozimetresi, arkeoloji, jeoloji, tıp, katıhal fiziği, biyoloji ve organik kimya gibi farklı olduğundan yeni fosforların geliştirilmesi veya mevcut fosforların özelliklerinin geliştirilmesi sürekli bir araştırmanın konusu olmuştur.

2.6. Termolüminesans Işınma Eğrileri İçin Kinetik Parametreler

Termolüminesans malzemelerinin dozimetrik özellikleri esas olarak tuzak derinliği, frekans faktörü ve kinetik düzen gibi kinetik parametrelere bağlıdır. Bu bölümde borat bazlı fosforların kinetik parametreleri farklı standart metotlar kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel olarak belirlenen kinetik parametreler, genel kinetik denklemleri Uyarlamalı Kareleme Algoritması kullanılarak sayısal olarak bütünleştirilerek TL ışınma eğrilerini oluşturmak için kullanılmıştır:

Bir TL deneyinde genellikle farklı ölçüm koşulları elde edilir. Bu TL ışınma eğrilerini ölçmenin ve analiz etmenin temel amacı, materyaldeki TL sürecini tanımlamak için kullanılacak parametrelerin çıkartılmasıdır. Herhangi bir TL maddesinin dozimetrik özellikleri ağırlıklı olarak TL'den sorumlu olan bu parametrelere bağlıdır [22]. Önemli parametreler TL tuzaklarının aktivasyon enerjisi (E), tuzak derinliği, frekans faktörü (s) ve TL işleminin kinetiği (b), tuzaklar ve yeniden birleşme merkezleri için yakalama kesitleri ve bu tuzakların ve merkezlerin konsantrasyonları da denilir. Bu parametreler esas olarak tuzakların kararlılığını ortaya koyacaktır. Eğer tuzak derinliği düşükse, ışınma tepe noktası buna bağlı olarak daha

düşük bir sıcaklıkta oluşur ve buna karşılık gelen tuzak dengesizdir. Bu ortam sıcaklığında TL sinyalinin sönümlenmesine neden olabilir. Frekans faktörü yüksekse sönümlenme telafi edilebilir. Kinetiklerin sırası, tuzağa düşürülen yük taşıyıcılarının yeniden takılıp takılmayacağı hakkında bilgi verir. Bunlar, bu parametrelerin belirlenmesi için literatürde bildirilen çeşitli yöntemlerdir. Bu bölüm, değişken ısıtma hızı yöntemi, başlangıç artış yöntemi, pik şekli yöntemleri, izotermal bozunum yöntemi ve bilgisayarlı ışıma eğrisi ters evrişim yöntemi gibi standart yöntemlerle belirlenen borat tabanlı TL fosforun kinetik parametrelerini sunmaktadır. Tahmini kinetik parametrelerin doğrulanması için aynı parametreler kullanılmış ve genel düzen kinetik denklemi uyarlanabilir Simpson karesel kuralı kullanılarak sayısal olarak entegre edilmiştir.

2.7. Termolüminesansın Kinetik Analizi

Termolüminesansın kinetik analizini belirleyen birinci, ikinci ve genel dereceden kinetik denklemler sırasıyla Randall-Wilkins, Garling-Gibson ve May-Patridge tarafından verilmiştir.

2.7.1. Birinci Dereceden Kinetikler

Birinci dereceden kinetik, Randall ve Wilkins tarafından verilen TL işlemini tanımlayan en basit yöntemdir [64, 65]. Onlara göre, bir TL pikinin meydana gelmesi, tuzaklardan gelen elektronların termal olarak salınması ve ardından yeniden birleşme merkezlerinde tuzaklanmış boşluklarla yeniden birleşmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu durumun elektron tuzakları ve boşluk merkezleri olduğu basit varsayımlar ile açıklanmakta ve bunun tersi matematiksel düzeltmede başka bir karışıklık olmadan ortaya çıkma olasılığı daha yüksektir. Bu varsayımlar: (1) Sadece bir yakalama durumu ve bir yeniden birleşme merkezi söz konusudur (2) tuzaklardan termal olarak salınan elektronlar sıkışmış boşluklarla oldukça çabucak birleşiyorlar (aynı tuzaklara yeniden tuzaklanma / diğer herhangi bir tuzak veya herhangi bir başka yeniden birleşme merkezinde birleşmesine izin verilmez) (3) iletim bandında elektron birikimi imkânsız kabul edilir. Bu varsayımlar, elektronun termal salınım oranına neden olur. Bu serbest bırakma oranı, belirli bir sıcaklıkta (T), tuzağa düşürülmüş elektronların konsantrasyonu ve Boltzmann üssel faktörü $\exp(-E/kT)$ ile orantılı olmalıdır. Işık emisyonunun yoğunluğu yeniden birleşme oranına orantılıdır. Bu varsayımlar ışığında temel birinci derece kinetik denklem,

$$I = -\frac{dn}{dt} = ns \exp(-E/kT) \quad (3.1)$$

Tuzak, elektronların örgünün duvarlarına vurduğu frekansın ve yansımaya katsayısının çarpımı olarak 's' ile potansiyel bir kutu olarak düşünülebilir. Negatiflik, zaman arttıkça n (t) 'nin azaldığını gösterir. Isıtma fonksiyonunu $T = T(t)$ varsayarak, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 'n' ifadesini elde edebiliriz. Basit doğrusal ısıtma fonksiyonunu göz önünde bulundurursak,

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.2)$$

Burada T_0 başlangıç sıcaklığı ve β ısıtma oranıdır. n(T) için şu şekilde çözebiliriz:

$$n(T) = n_0 \exp \left[(-s / \beta) \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (3.3)$$

Dolayısıyla, TL yoğunluğunun sıcaklık bağımlılığı,

$$I(T) = n_0 s \exp(-E/kT) \exp \left[(-s/\beta) \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (3.4)$$

Üstel $\exp(-E/kT)$ T, T_0 'ın biraz üstünde olduğunda hâkimdir ve ışıma eğrisinin ilk yükselişle sonuçlanır. İkinci üstel terim, yüksek sıcaklık bölgesinde hâkimdir. Böylece ışıma eğrisi bir pike ve bazı sıcaklıklara sahiptir. Birinci merteye kinetiğin ana özelliği, dozimetrik pikin asimetrik olması; Asimetrik, yüksek sıcaklıktaki düşüşün başlangıç konsantrasyonunu da değiştirmesinin eğrinin şeklini değiştirmedeği şekildedir.

2.7.2. İkinci Dereceden Kinetikler

İkinci dereceden kinetik Garlick ve Gibson'a bir tuzak ve bir yeniden birleşme merkezi modeli için verilmiştir [66]. İki varsayım üzerine kuruludur. Serbest yük taşıyıcıları, tuzaklanma ve yeniden birleşme için eşit olasılığa sahiptir. Tuzakların ve yeniden birleşme merkezindeki boşlukların elektron konsantrasyonu, tüm süreç

boyunca eşittir. Verilen türün toplam tuzak (serbest veya boş) sayısının N olduğu bir durumu düşünelim. Kinetik denklem,

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{s}{N} n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.5)$$

Burada s/N , m^3/s birimlerine sahiptir ve s' ile gösterilebilir. Bu nedenle,

$$I = -\frac{dn}{dt} = s' n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.6)$$

Şimdi, birinci derece kinetik durumunda olduğu gibi doğrusal bir ısıtma fonksiyonu varsayarak ve aldığımız ikinci mertebeden diferansiyel denklemi çözerek,

$$I(T) = n_0^2 s' \exp(-E/kT) \left[1 + (n_0 s' / \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right]^{-2} \quad (3.7)$$

Bu denklemin ana özelliği, ışıma eğrisinin neredeyse simetrik olması ve eğrinin yüksek sıcaklık pikinin düşük sıcaklık pikinden biraz daha geniş olmasıdır. Birinci dereceye benzer şekilde, ilk yükseliş üstel $\exp(-E/kT)$ 'ye bağlıdır. Bu özellik herhangi bir kinetik düzen için genel ve dolayısıyla tuzak derinliğini veya aktivasyon enerjisini belirlemek için 'başlangıç artış yönteminde' kullanılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ikinci fonksiyon (azalan) baskındır ve dolayısıyla ürün fonksiyonu da azalır. Birinci ve ikinci dereceden kinetik arasındaki önemli fark, başlangıç konsantrasyonunun sadece çarpımsal bir sabit olmadığı ve dolayısıyla onun değişiminin tüm eğrisinin şeklini etkileyeceğidir. Pik sıcaklığı, birinci derece kinetikler durumunda başlangıç konsantrasyonuyla aynı kalırken, pik ikinci derece kinetikler durumunda başlangıç konsantrasyonunda artışla birlikte daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. TL emisyonunun yüksek sıcaklık tarafında hafif yayılması, serbest bırakılan elektronların, yeniden birleşmeden önce anlamlı bir konsantrasyonunun yeniden eğitilmesinden kaynaklanıyor ve bu da TL'de gecikmeye neden oluyor [67].

2.7.3. Genel Derece Kinetikler

Uygulamalarda şimdiye kadar geliştirilen TL materyallerin çoğu, yeniden tuzaklama ve yeniden birleşme olasılıkları için özellikli değerlerin varsayımlarına dayanan birinci veya ikinci dereceden kinetik özelliklerini tam olarak açıklayamamaktadır. Dolayısıyla, TL'nin genel derece kinetiği için deneysel bir ilişki ilk olarak May ve Patridge tarafından önerilmiştir [68].

$$I = n^b s' \exp(-E/kT) \quad (3.8)$$

s' nin $m^{3(b-1)}s^{-1}$ boyutlarına sahip olduğu ve b , 1 veya 2 olmaması gereken kinetik sıralamasıdır. Deneysel denklem, boyutları kinetiklerin sırasına göre değişen s' parametresinin fiziksel anlamını içermektedir. Bu problem, Rasheedy tarafından yukarıdaki denklem formunda ele alınmıştır [69].

$$I = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^b}{N^{b-1}}\right) s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.9)$$

Bu eşitlik $b = 1$ için birinci dereceden kinetik denklemi ve $b = 2$ için ikinci dereceden kinetik denklemi verir. 4.9 denklemine entegre edersek,

$$I = n_0^b s \exp(-E/kT) N^{1-b} \left[1 + \frac{s^{(b-1)}(n_0/N)^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.10)$$

Bu denklem deneysel olmasına rağmen, s 'nin anlamını anlamadaki zorluğu ortadan kaldırır.

Işıma pik değerinin maksimumuna karşılık gelen sıcaklık, denklemlerin türevi alınarak elde edilir. (4.4), (4.7), (4.10) sıfıra eşittir. T_M , maksimum TL'ye karşılık gelen sıcaklık ise, birinci, ikinci ve genel derece kinetiği için sırasıyla aşağıdaki eşitlikler,

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \quad (3.11)$$

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \left[1 + \left(\frac{2kT_M}{E}\right)\right] \quad (3.12)$$

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \left[1 + (b-1) \left(\frac{2kT_M}{E}\right)\right] \quad (3.13)$$

2.8. Kinetik Parametrelerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler

2.8.1. Başlangıç Artış Yöntemi

Başlangıç artış yöntemi, ilk olarak Garlick ve Gibson tarafından TL'lerin tuzak derinliklerini belirlemek için önerilen en basit deney yöntemlerinden biridir ve kinetik sıralamadan bağımsızdır [66]. Bu yöntem, TL ışımaya eğrisinin yükselen kısmında (ışımaya eğrisinin düşük sıcaklık piki) tuzağa giren elektronların sayısı yaklaşık sabit ve $n(T)$ 'nin T sıcaklığına bağımlılığı önemsiz olduğu varsayımına dayanmaktadır. Bu, altında yoğunlukların pik yoğunluğunun %15'inden daha düşük olduğu sıcaklık için uygulanabilir. Bu varsayımına dayanarak, bu bölgedeki TL emisyonu,

$$I(T) \propto \exp(-E/kT) \quad (3.14)$$

Bundan dolayı, başlangıçtaki yükselme bölgesinde ters sıcaklığa karşı yoğunluk logaritmasının bir çizimi, eğimi (E/k) ile orantılı olan ve tuzak derinliği E 'nin elde edilebildiği düz bir çizgi verir. Genel derece kinetik denkleminin başlangıç artış planının kesit alanı, $\text{kesişim} = \ln C s n_0 \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1}$ verir; buradan frekans faktörü s , ilişki kullanılarak elde edilebilir: $s = \text{antilog}(\text{kesişim} - \ln(A))$, burada $A = C n_0$, ışımaya pikinin altındaki alandır [70]. Burada $n_0 \approx N$, doyma dozu içindir. Bu yöntem sadece çakışmayan ve iyi tanımlanmış, izole edilmiş TL pikleri için geçerlidir.

2.8.2.Çeşitli Isıtma Hızları Metodu

Isıtma hızı, herhangi bir kinetik sıralamanın TL okunması sırasında TL ışımaya eğrilerinin pik konumunu etkileyen önemli bir parametredir. Doğrusal ısıtma hızı değiştiğinde tepe noktasının maksimum TL yoğunluğuna karşılık gelen sıcaklık da değişir. Birinci, ikinci ve genel derece kinetiği için ısıtma hızını ve maksimum pik sıcaklığı T_M ile ilgili denklem 3.11 ile 3.13 denklemlerinde verilmektedir. Isıtma hızı ile ışımaya tepe sıcaklığındaki bu kayma özelliğini kullanarak ve iki farklı ısıtma hızını kullanarak, aktivasyon enerjisi (E) ve frekans faktörü (s), aşağıdaki şekilde elde edilebilir [71]:

$$E = k \frac{T_{M1} T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln \left[\frac{\beta_1}{\beta_2} \left(\frac{T_{M2}}{T_{M1}} \right)^2 \right] \quad (3.15)$$

$$s = \frac{E}{k} \exp \left\{ \left[\left(T_{M2} \ln \frac{T_{M2}^2}{\beta_2} - T_{M1} \ln \frac{T_{M1}^2}{\beta_1} \right) / (T_{M1} - T_{M2}) \right] \right\} \quad (3.16)$$

Sembollerin her zamanki anlamı mevcuttur. Aktivasyon enerjisini ve frekans faktörünü belirlemek için farklı ısıtma oranları çiftleri ve bunlara karşılık gelen pik sıcaklıkları kullanıldı. $T_M, \pm 1K$ 'lık bir doğrulukta ölçülebiliyorsa, bu yöntem %5'lik bir hassasiyetle E'yi verir. 4.11 eşitliğinden farklı ısıtma oranları için Hoogenstraaten tarafından önerilen ilk doğrusal ilişki elde edilebilir [72].

$$\ln \left(\frac{T_M^2}{\beta} \right) = \frac{E}{kT_M} + \ln \left(\frac{E}{s_k} \right) \quad (3.17)$$

$\ln \left(\frac{T_M^2}{\beta} \right)$ ve $\frac{1}{T_M}$ arasındaki doğrusal bir çizim, E/k eğimine sahip düz bir çizgi ve E ve s'nin hesaplanabileceği $\ln \left(\frac{E}{s_k} \right)$ kesitini verir. Bu denklem, termolüminesansın birinci dereceden kinetik denkleminden türetilmiş olsa da Chen tarafından önerilen birinci dereceden olmayan denklemlere kadar uzatılabilir [73].

2.8.3 Pik şekli metodu

Işıma pikinin şekli veya geometrik özellikleri, TL işleminde yer alan kinetik sıraya bağlıdır. İkinci dereceden kinetiklere karşılık gelen ışımaya pikleri neredeyse simetrik, buna karşı birinci derece kinetiklere karşılık gelenler, asimetrik. Bu nedenle, ışımaya pikinin şekli ile tuzak derinliği, frekans faktörü ve tepe sıcaklığı ve ışımaya eğrisinin yükselen tarafı ve düşen tarafında pik yoğunluğunun yarısına karşılık gelen iki sıcaklıktan yararlanarak kinetiklerin sırası hakkında bilgi edinilebilir. Maksimum yoğunluk ($\omega = T_2 - T_1$)'in yarısında toplam pik genişliği, alt sıcaklık yarı genişliği ($\tau = T_M - T_1$) ve üst sıcaklık yarı genişliği $\delta = T_2 - T_M$ simetri faktörü $\mu_g = \delta/\omega$ 'ün belirlendiği şekilde hesaplanır. Simetri faktörünü kullanarak kinetik düzen elde edilir [74]. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü, Chen tarafından formüle edilen ilişkiler kullanılarak belirlenmiş ve verilen herhangi bir kinetik sıralamada [75],

$$E_\alpha = c_\alpha \frac{kT_M^2}{\alpha} - b_\alpha(2kT_M) \quad (3.18)$$

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) [1 + (b - 1) \Delta_M]^{-1} \quad (3.19)$$

Burada α ; δ , τ ve ω 'yı temsil eder. İşte,

$$c_\tau = 1.51 + 3.0(\mu_g - 0.42), \quad b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42),$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42), \quad b_\delta = 0$$

$$c_\omega = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42), \quad b_\omega = 1$$

$$\Delta_M = \frac{2kT_M}{E} \quad (3.20)$$

Bu, fosforların TL piklerinin basit olduğunu ve düşük sıcaklıkta diğer piklerden iyi ayrıldığını ve dolayısıyla dozimetre uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir. $E_\delta, E_\tau, E_\omega$ varyasyonu çok önemli olmasa da, E_τ değeri biraz daha yüksektir, bu da karışık düzen kinetiklerine bağlı tepelerin asimetrik doğasını yansıtmaktadır. Ters zamanlı ünitelere sahip olan frekans faktörü, s yerine, birinci derece olmayan kinetik durumunda, yakalanan yüklerin veya emilen dozun konsantrasyonuna bağlı olan s'' birimlere sahip olur ve ön üslü faktör olarak adlandırılır. Önceden üstel faktörün bu değeri belirli bir doz için sabittir ve doz ile değişir. Bununla birlikte, ölçüm doygunluk dozuna daha yakın veya eşit dozda gerçekleştirilirse, üstel öncü faktör frekans faktörü ile eşleşir. Pik şekli yöntemiyle parametrelerin belirlenmesi için, fosforlar doygunluk dozu ile neredeyse eşdeğer bir doza ışınlanırlar. Bu nedenle, elde edilen ön-üstel faktörün değeri frekans faktörü olarak kabul edilir.

2.8.4. İzotermal Bozunma Metodu

İzotermal bozunma metodu, kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan en genel yöntemlerden biridir. Bu metod, önceden ışınlanmış fosfor üzerinde sabit sıcaklıkta lüminesans bozunumunun kaydedilmesi ile yapılır. Garlick ve Gibson, birinci dereceden kinetiklerin kinetik parametrelerini belirlemek için izotermal bozunma yönteminin kullanımını önermişlerdir [66]. Birinci derece kinetiğinde, T_i

sıcaklığında izotermal bozunma eğrileri zamanın üstel fonksiyonudur ve aşağıdaki şekilde verilir:

$$I = I_0 \exp\left(-s \exp\left(-\frac{E}{kT_i}\right)t\right) \quad (3.21)$$

Eşitlikten (4.21) eşitliğinden, $\ln(I)$ ile 't' arasındaki bir çizginin doğrusal olacağı ve eğim tarafından verildiği açıktır,

$$\text{Eğim} = m_i = -s \exp(-E/kT_i) \quad (3.22)$$

Kaydedilen tüm izotermal bozunma eğrileri için eğimler elde edilebilir. (3.22) eşitliği için doğal logaritma alarak,

$$\ln(|\text{eğim}|) = \ln s - \frac{E}{kT_i} \quad (3.23)$$

Dolayısıyla, $\ln(|\text{eğim}|)$ 'in $\frac{1}{T_i}$ 'e karşı bir çizimi, $(-E/k)$ eğimine ve $\ln s$ kesitine sahip düz bir çizgi verir; buradan, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü tahmin edilebilir. Genel derece kinetiği için, izotermal bozunma eğrileri sıcaklık sabit tutularak (3.28) integral eşitliği elde edilebilir. Genel derece kinetiği için izotermal bozunma eğrileri [76],

$$I = I_0 \left[1 + s' n_0^{b-1} (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^{1-b} \quad (3.24)$$

$$I_0 = s' n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.25)$$

Burada I_0 ve n_0 , başlangıç TL yoğunluğu ve tuzak yüklerin başlangıç yoğunluğudur ve I_t , t zamanındaki TL yoğunluğudur. Eşitlik 4.24'ü yeniden düzenleyerek,

$$\left(\frac{I_0}{I_t}\right)^{\frac{b-1}{b}} = \left[1 + s' n_0^b (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (3.26)$$

$$\left(\frac{I_0}{I_t}\right)^{\frac{b-1}{b}} - 1 = \left[s' n_0^b (b-1) t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (3.27)$$

4.26 eşitliği zaman bakımından b doğru kinetik sıralamasını seçmek için düz çizgilerle sonuçlanır. Düz çizgi eğrisinin eğimi,

$$m(T) = [s' n_0^b (b - 1)t \exp(-\frac{E}{kT})] \quad (3.28)$$

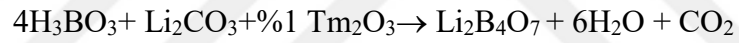
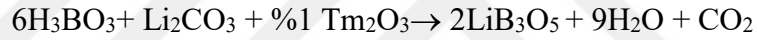
Son olarak, aktivasyon enerjisinin değeri, $\ln(m\{T\})$ ile $\frac{1}{t}$ arasındaki çizginin eğiminden elde edilir. Sabit sıcaklıktaki t'ye karşı TL yoğunluğunun grafikleri izotermal bozunma eğrileri olarak adlandırılır.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu bölümde çalışmada kullanılan Tulyum (Tm) katkılı lityum borat fosforların sentez aşaması ve örneklerin karakterizasyonunda kullanılan sistemler hakkında ayrıntılı bilgiler verilecektir.

3.1. Tulyum Katkılı Lityum Borat Fosforların Sentezi

Tulyum katkılı lityum borat fosfor malzemesi katıhal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentez aşamasında kullanılacak malzemeler nem tutmaması için desikatörde tutulmuştur. Malzemelerin tartma işlemini gerçekleştirmek için önceden içerisinden 15 dakika boyunca azot gazı geçirilmiş küvöze malzemeler yerleştirilmiştir. Fosforların sentezinde kullanılan ham malzemeler Tablo 3.1’de verilmiştir.



Sentez aşamasında, borik asit (H_3BO_3), lityum karbonat (Li_2CO_3) ve tulyum oksit (Tm_2O_3) ham malzemeleri yukarıda verilen denklemlere göre uygun stokiometrik oranlarda kullanılarak tartımları yapılmıştır. Nadir toprak elementi katkı oranı %1 mol olarak belirlenmiştir. Tablo 3.1’de tulyum katkılı borat tabanlı fosfor malzemelerin sentezinde kullanılan ham malzemelerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1. LiBO_2 , LiB_3O_5 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fosforlarının sentezinde kullanılan ham malzemeler.

Ham malzemeler	Kimyasal Formülü	Molekül ağırlığı g/mol	% Saflık
Lityum Karbonat	Li_2CO_3	73,89	99,995
Borik Asit	H_3BO_3	61,83	99,5
Tulyum Oksit	Tm_2O_3	147.63	99.99

Tartma işleminden sonra malzemeler agat havana aktarıldı. Katıhal sentezinin başarıyla gerçekleşmesi için gerekli homojen bir karışımı elde etmek için yaklaşık bir saat boyunca agat havanda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hazırlanan karışım sentezin gerçekleşeceği platin krozeeye aktarıldı.

Platin krozeeye alınan malzeme sentezleme işlemi için yüksek sıcaklık fırınına yerleştirildi. Sentezlenecek malzemeler için yüksek sıcaklık fırınının ısıtma hızı 5°C/dk ve hızlı soğumanın camsı yapıya ne olabileceği dikkate alınarak soğutma hızı da 3 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

Çalışmada sentezlenen her bir malzeme için farklı borik asit miktarı kullanılmıştır. Borik asit miktarı artırılarak üretilen tulyum katkılı lityum triborat malzemede borik asit konsantrasyonunun artırılması ile birkaç aşamada camsı yapı elde edildi. Yapılan çalışmalar doğrultusunda çalışmanın sonraki aşamalarında borik asit miktarının ayarlanması sonucu kristal yapı elde edilmiştir. Tüm numunelerin sentez aşamasında ısıtma hızı, maksimum sıcaklık, soğutma hızı gibi diğer parametreler aynı şekilde uygulanmıştır. Katıhal sentez yönteminde uygulanan maksimum sıcaklık 1150 °C olarak ayarlanmıştır. Sentez işleminde tulyum katkılı lityum triborat malzemesi için maksimum sıcaklık 750 °C olarak ayarlanmıştır.

3.2. Sentezlenen Fosforların Karakterizasyonlarında Kullanılan Sistemler

3.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını difraktometreleri bir X-ışını tüpü, bir numune tutucu ve bir X-ışını detektörü olmak üzere üç temel elementten oluşur. X-ışınları bir katot ışın tüpünde, elektron üretmek için bir filament ısıtarak daha sonra voltaj uygulayarak elektronları bir hedefe doğru hızlandırılması ve hedef maddenin elektronlarla bombardımanı sonucu meydana gelir. Elektronlar, hedef maddenin iç kabuk elektronlarını çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduklarında, karakteristik X-ışını spektrumu üretilir. Bu spektrumlar en yaygın olanı K_{α} ve K_{β} 'dir. K_{α} kısmen $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ 'den oluşan birkaç bileşen içerir, $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 'den biraz daha kısa bir dalgaboyuna ve iki kat daha fazla yoğunluğa sahiptir. Spesifik dalga boyları hedef materyalin (Cu, Fe, Mo, Cr) karakteristikleridir. Kırınım için gerekli olan monokromatik X-ışınları üretmek için folyolar veya kristal monokrometrelerle filtreleme yapılması gereklidir. $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ X-

ışınlarının dalgaboyları oldukça yakındır bu nedenle ağırlıklı ortalamaları alınır. Bakır tek kristal kırınım için kullanılan Cu K_{α} radyasyonuna ait dalgaboyu 1.5418 Å olup en yaygın hedef malzemedir. Bu X-ışınları paralelleştirilir ve numuneye yönlendirilir. Örnek ve dedektör döndürülürken, yansıyan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Olayı etkileyen X ışınlarının geometrisi Bragg Denklemine sağladığında, yapıcı girişim oluşur ve bir tepe oluşur. Bir dedektör, bu X-ışını sinyalini kaydeder. Sinyali, daha sonra bir yazıcı veya bilgisayar monitörü gibi bir aygıta aktarılarak sayım hızına çevirir. Bir X-ışını kırınım ölçerinin geometrisi, numunenin, paralelleştirilmiş X-ışını demeti yolunda bir θ açısıyla dönmesi ve X-ışını detektörünün, kırınımına uğramış X-ışınlarını toplamak üzere 2θ açısı ile bir kola monte edilmiştir. Açığı korumak ve numuneyi döndürmek için kullanılan araç, gonyometre olarak adlandırılır. Veriler tipik toz desenleri için, X-ışını taramasında önceden ayarlanmış açılarda yaklaşık $\sim 5^{\circ}$ ile 70° arasında 2θ cinsinden toplanır. Şekil 3.1’de çalışmada kullanılan Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Araştırma Merkezi’nde bulunan Panalytical Empryan marka X-ışını Kırınım (XRD) cihazı görülmektedir.



Şekil 3.1. Panalytical Empryan marka X-ışını Kırınım (XRD) cihazı.

X-ışını toz difraksiyonu, bilinmeyen kristal malzemenin (örneğin mineraller, inorganik bileşikler) tanımlanması için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bilinmeyen katıların saptanması, jeoloji, çevre bilimleri, malzeme bilimleri, mühendislik ve biyoloji alanlarındaki çalışmalar için kritik önem taşır. Ayrıca kristal malzemelerin karakterizasyonu, optik olarak tespit edilmesi zor kil ve karışık katmanlı killeri gibi ince

taneli minerallerin tanımlanması, birim hücre boyutlarının belirlenmesi ve numune saflığının ölçülmesi gibi yapısal karakterizasyonda da kullanılan bir yöntemdir.

XRD tekniği ayrıca; özel tekniklerle Rietveld analizi kullanarak kristal yapılarının belirlenebilmesinde minerallerin tipik miktarlarının belirlenmesinde (kantitatif analiz), ince film örneklerini karakterize etmekte ve bir polikristalin numunede tane boyutları gibi dokusal ölçümleri yapmakta kullanılabilir.

Güçlü yönleri; homojen ve tek fazlı materyal, bilinmeyenlerin tanımlanması için en iyisidir. Çoğu durumda, belirgin bir mineral tayini sağlar. Minimum numune hazırlığı gereklidir. XRD üniteleri yaygın olarak mevcuttur. Verilerin yorumlanması nispeten açıktır.

Sınırlamaları; homojen ve tek fazlı malzemenin içeriğinin tanımlanması için en iyisidir. İnorganik bileşiklerin standart bir referans dosyasına erişebilmesi gerekir (d-aralıkları, hkl's). Toz haline getirilmesi gereken en az 0,1 gram malzeme gerekir. Karışık malzemeler için, saptama limiti örneklemin ~%2 civarındadır. Ünite hücre tayinleri için, izometrik olmayan kristal sistemler için desen indeksleme karmaşıktır. Yüksek açılı "yansımalar" için pik kaplaması oluşabilir ve kötüleşebilir.

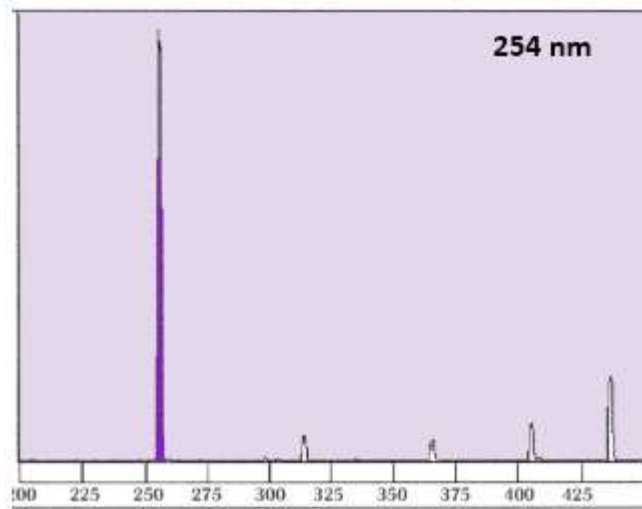
3.2.2. Termoluminesans (TL)

Bu çalışmada, örnekler mevcut TL cihazında ölçülmüştür. TL okuyucu iki ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar numunelerin sabit bir ısıtma hızında ısıtıldığı TL numune haznesi ve numunenin foton sayımını ölçen ışık algılama sistemidir.

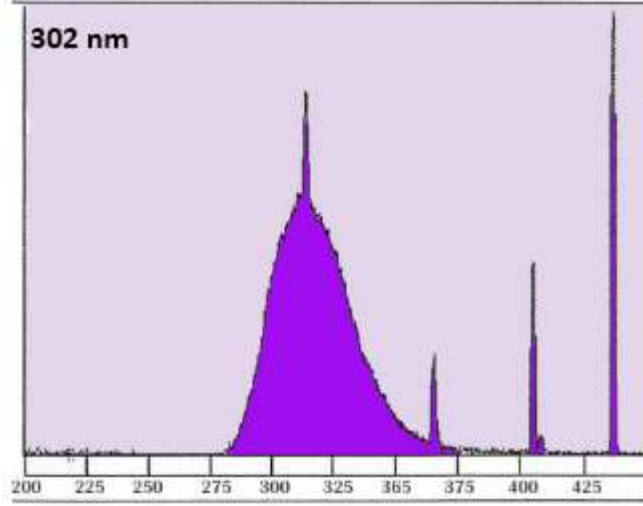


Şekil 3.2. Harshaw TLD 3500 cihazının genel görüntüsü.

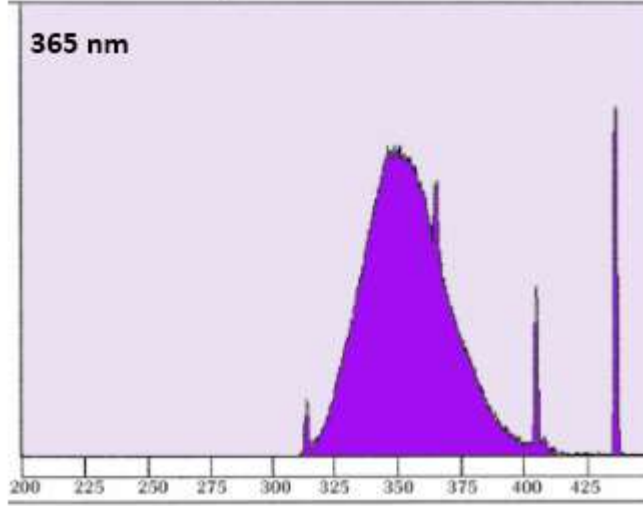
Malzemeler ilk olarak UV radyasyonuna duyarlı olup olmadığını belirlemek amacıyla ultraviyole ışık (UV) altında ışınlandı. Işınlanan malzemelerin termoluminesans ışımaya eğrileri Harshaw TLD 3500 cihazı ile ölçüldü. Burada elde edilen ışımaya eğrileri ile malzemelerin UV radyasyonuna duyarlı olmadığı görüldü. Daha sonra farklı malzemeler 15 mA'lık bir akım ve 30 kV luk potansiyel farkına ayarlanmış yaklaşık dakikada 30 Gy doz hızına sahip X-ışını tüpü (Machlett OEG-50A) kullanılarak ışınlamaları yapılmıştır. X-ışını ile ışınlanmış tüm malzemeler için ölçümler ışınlandıktan yaklaşık 15 dakika sonra ölçülebilmektedir. Ölçümler azot atmosferi altında yaklaşık 50 ile 400 °C sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. Örneklerin UVB ışınlaması için Philips TL 01 UVB ışık kaynağı kullanılmıştır. Kullanılan UVB kaynağının spektrumu Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan UV ışık kaynağının 254 nm'de yaydığı emisyonların spektrumları.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan UV ışık kaynağının 302 nm’de yaydığı emisyonların spektrumları.



Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan UV ışık kaynağının 365 nm’de yaydığı emisyonların spektrumları.

3.2.3. X-ışını ile Işınlamalarda Kullanılan Sistem

X-ışınlarını soğuran ve lüminesans olarak verimli bir şekilde soğurulan enerjiyi dönüştüren malzemeler fosfor olarak tanımlanabilir.

Oluşturulan lüminesansın, ultraviyole veya görünür ışık tarafından uyarılmış lüminesans ile karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. Çünkü yüksek enerjili X-ışınlarının etkisiyle, aktivatörün kendisinin ve ev sahibi örgünün tüm seviyelerini

uyarılması ihtimali vardır. Herhangi bir malzemede genellikle boş enerji seviyelerinin bulunması lüminesansı artırmada bir avantaj sağlar.



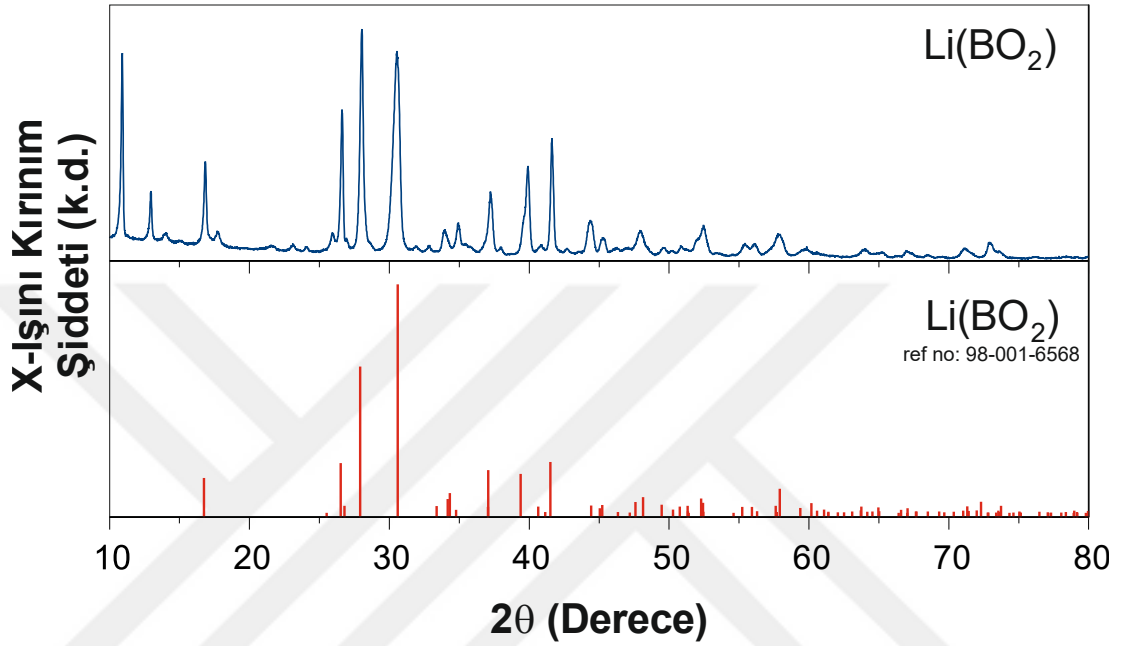
Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan X-ışını üreticinin genel görüntüsü.

Çalışmada sentezlenen tulyum katkılı lityum borat fosforların X-ışını ile ışınlanmasının ardından termolüminesans ölçümleri alınmıştır. Işınlama için kullanılan X-ışını üretici tungsten (W) hedefe sahip olan bir Machlett OEG-50A X-ışını tüpünden oluşmaktadır. Şekil 6.6'da cihazın genel görüntüsü verilmiştir. X-ışını üreticinin potansiyel farkı 30 kV ve akımı 15 mA ayarlanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. XRD Sonuçları

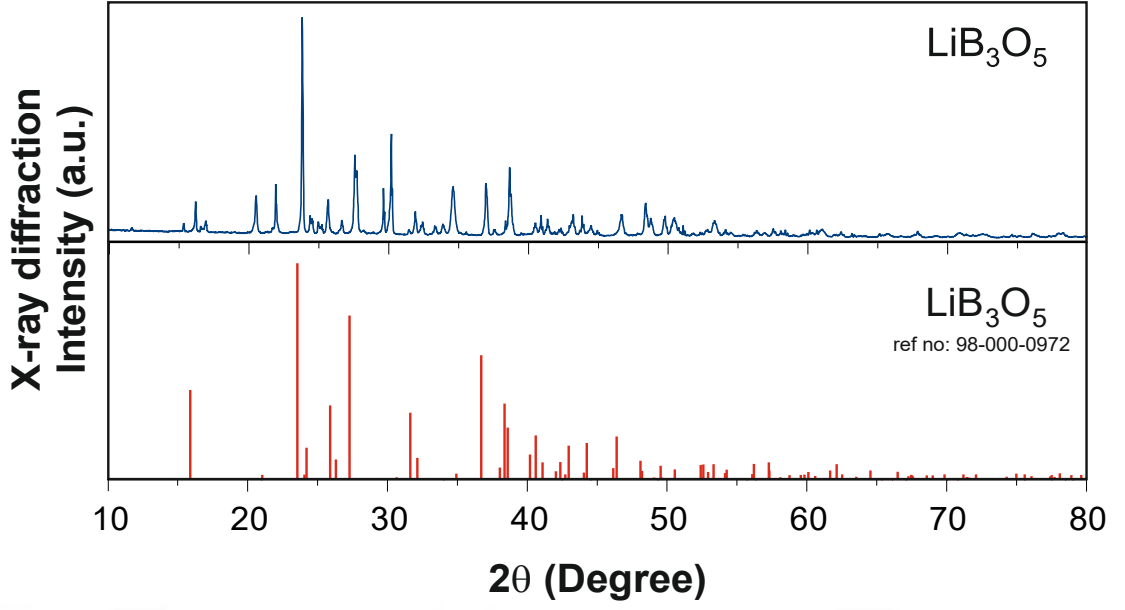
Tulyum katkılı lityum borat fosforların sentezlenmesinin ardından ilk olarak kristal yapısını ve saflığını doğrulamak için X-ışını kırınımı analizi yapılmıştır.



Şekil 4.1. Sentezlenen tulyum ile katkılı lityum metaboratın (LiBO₂:Tm) X-ışını kırınım deseni ile literatürde verilen referans kırınım deseni.

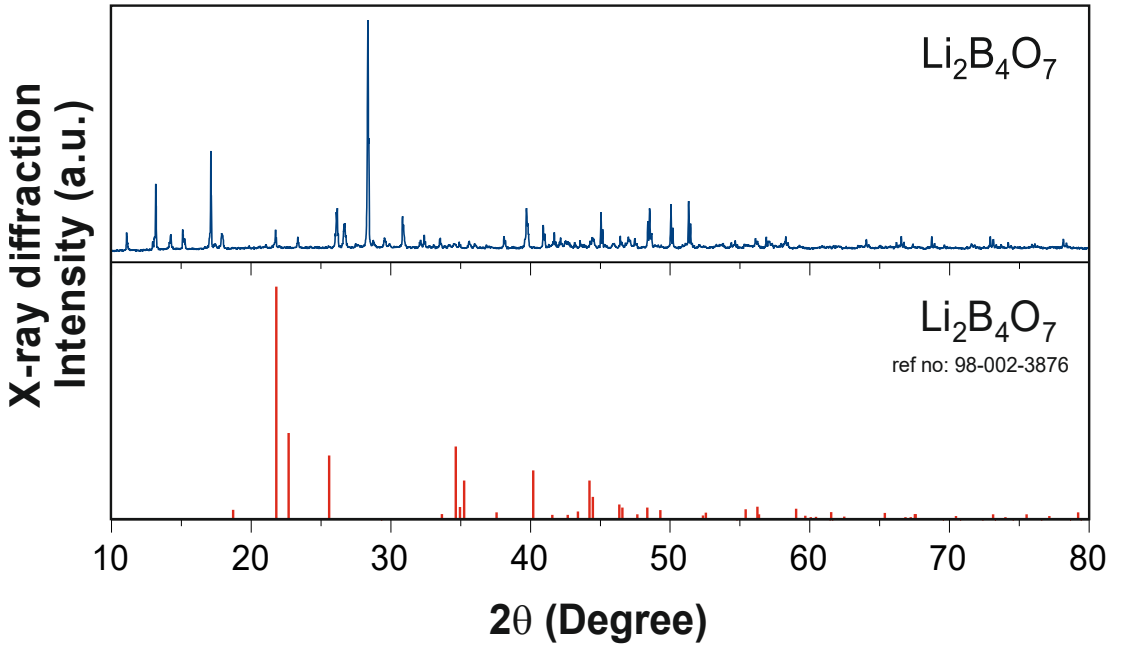
XRD analiz incelendiğinde, kırınım piklerinin No: 98-001-6568 referans alınarak indekslendikten sonra oluşan fazın LiBO₂ olduğu bulunmuştur (Şekil 4.1).

Sentezlenen LiBO₂ fosforunun kristal yapısının, $a=5,8380\text{Å}$; $b=4,348\text{Å}$; $c = 6,4490\text{Å}$ ve $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ve $\beta=115^\circ$ hücre parametrelerine sahip monoklinik bir yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Sentezlenen tulyum ile katkılı lityum triboratın ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) X-ışını kırınım deseni ile literatürde verilen referans kırınım deseni.

Borik asit miktarının artırılarak sentezlenen tulyum katkılı lityum borat fosfor ikinci örneğine ait XRD deseni Şekil 4.2’de görülmektedir. Kırınım pik noktalarının 98-000-1585 sayılı referansa göre karşılaştırıldığında oluşan fazın, lityum triborat (LiB_3O_5) olduğu anlaşılmıştır. Sentezlenen LiB_3O_5 ’in yapısının kristal örgü parametrelerinin $a=8,460\text{Å}$; $b=7,3860\text{Å}$; $c=5,1330\text{Å}$ ve $\alpha=\gamma=90^\circ$ ve $\beta=115^\circ$ olduğu ve ortorombik yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Sentezlenen tulyum ile katkılı lityum tetraboratın ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) X-ışını kırınım deseni ile literatürde verilen referans kırınım deseni.

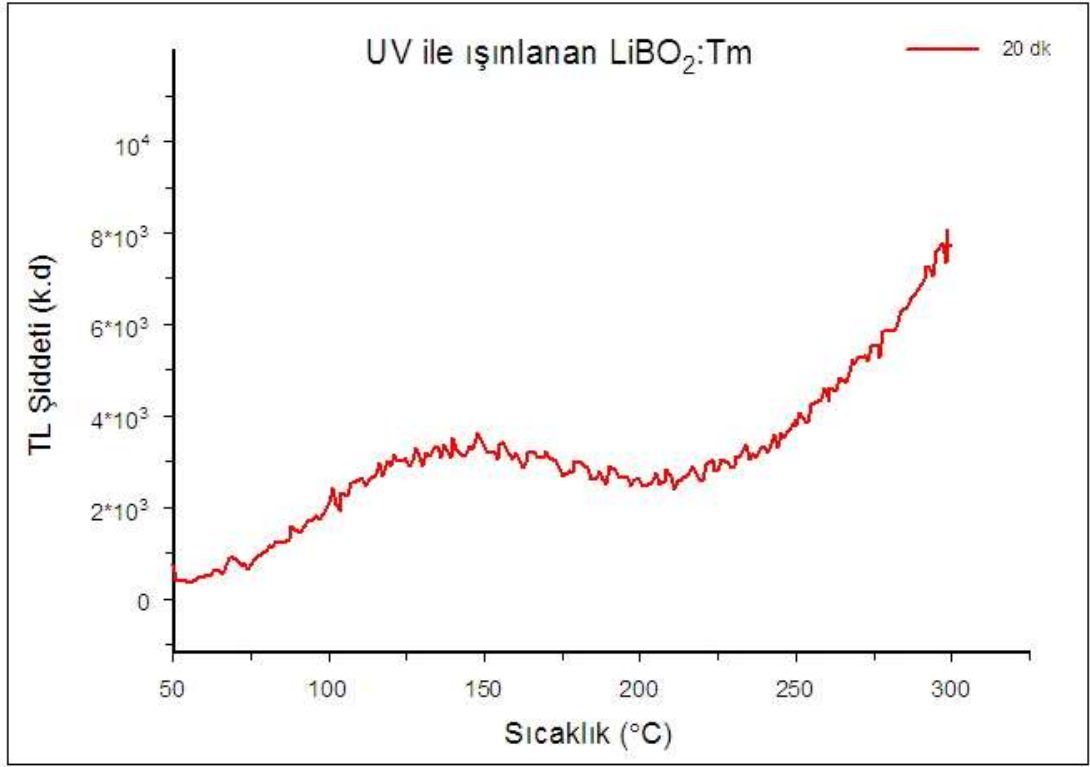
Şekil 4.3'te borik asit miktarının ilk örneğe göre yaklaşık iki katına çıkarılmasıyla elde edilen tulyum katkılı lityum borat fosforuna ait XRD deseni verilmiştir. Örneğin, kırılma piklerinin referans no: 98-002-3876 ile verilen $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ yapısına uyduğu ve $a=9,470\text{Å}$; $b=9,470\text{Å}$; $c=10,260\text{Å}$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ hücre parametrelerine sahip olan tetragonal yapıda olduğu belirlenmiştir.

4.2. Termolüminesans Sonuçları

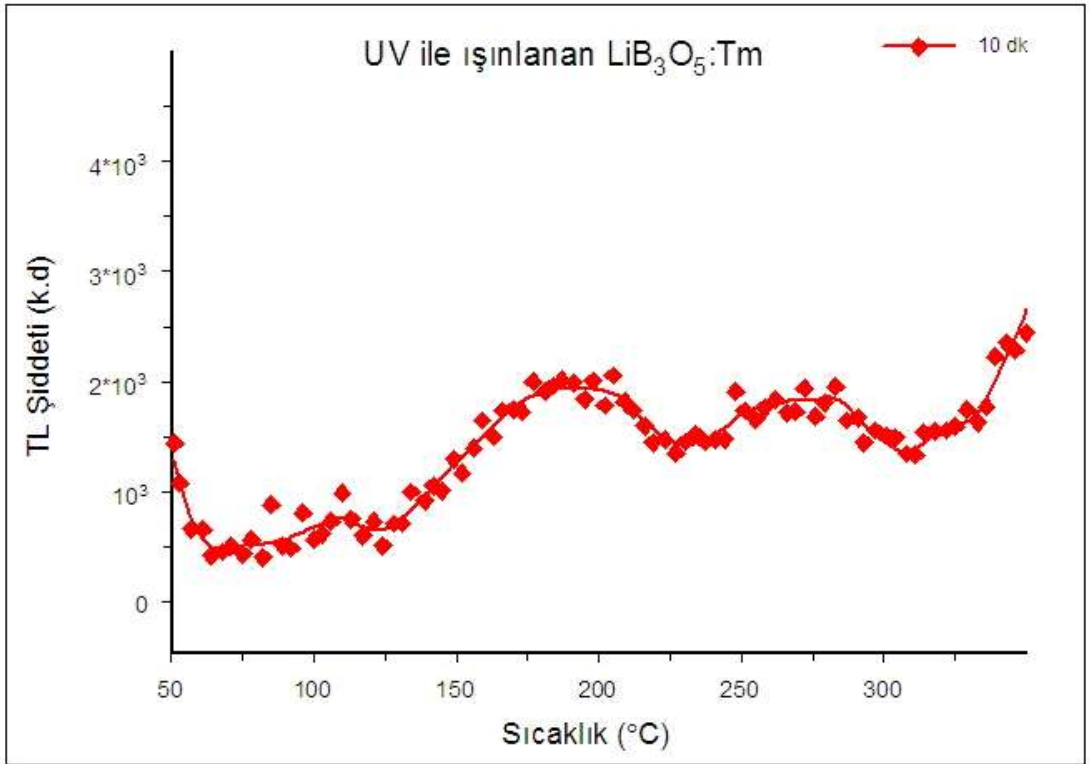
Katıhal sentez yöntemi ile sentezlenen farklı borik asit konsantrasyonlarına sahip tulyum katkılı lityum borat fosfor malzemelerinin ultraviyole (UV) ışığına duyarlı olup olmadığını belirlemek amacıyla belli sürelerde 254, 302 ve 365 nm dalga boyuna sahip UV ışık kaynağına maruz bırakılmıştır. UV ışınına maruz bırakılan malzemelerin TLD okuyucu yardımıyla ışıma ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde sentezlenen lityum borat fosforların 302 ve 365 nm UV radyasyonuna maruz bırakılmasının ardından elde edilen ışıma eğrileri incelendiğinde kayda değer bir sonuca rastlanmamıştır. Bu nedenle sentezlenen tulyum katkılı lityum borat fosforların 302 ve 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna TL duyarlı olmadıkları sonucuna varılmıştır.

4.2.1. Ultraviyole Işın ile Işınlanan Malzemelerin Termolüminesans Sonuçları

Tulyum katkılı lityum metaborat ($\text{LiBO}_2:\text{Tm}$) fosfor malzemesi Şekil 4.4.'de gösterildiği gibi 20 dakika boyunca 254 nm UV ışın kaynağı ile ışınlanmıştır. Işınlama sonrası malzemenin Harshaw TLD 3500 TL okuyucu ile ışıma eğrileri elde edilmiştir. Grafikte görülen ışıma eğrisinde elde edilen sinyal çok düşük seviyede geniş bir banda sahip olup ve yaklaşık 130° de bir ışıma piki mevcuttur. Bu sonuca göre tulyum katkılı lityum metaborat malzemenin 254 nm UV radyasyonuna olan duyarlılığının oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir.

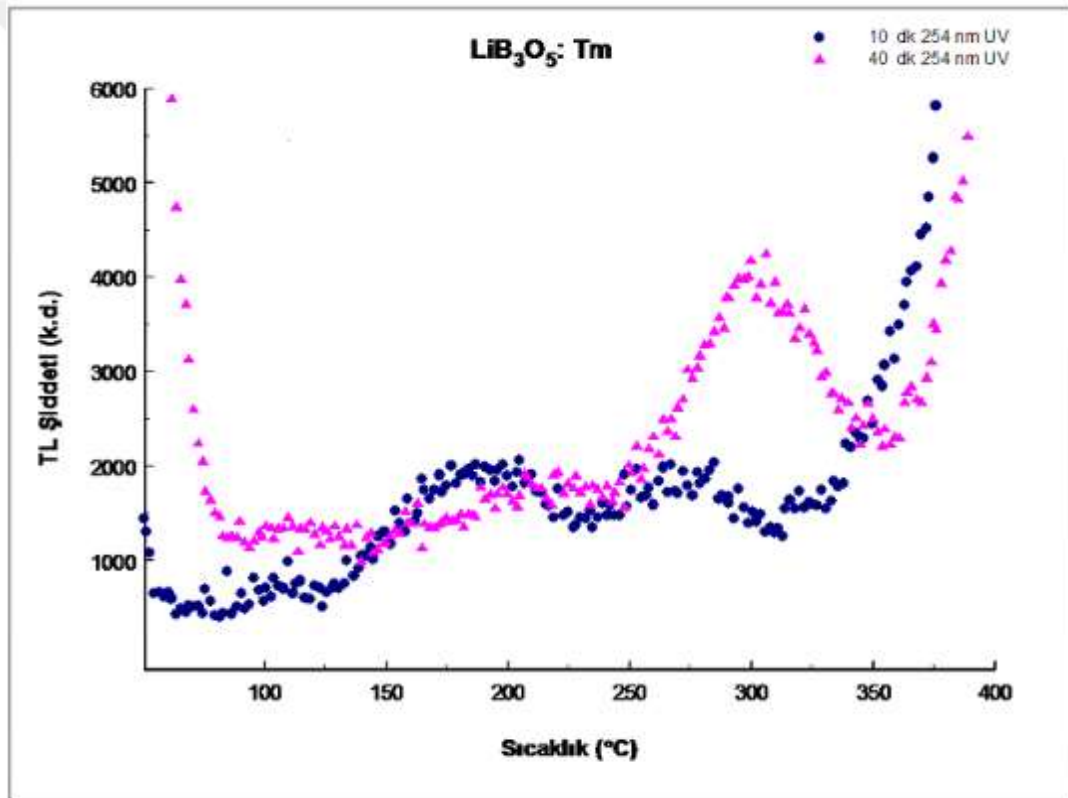


Şekil 4.4. Sentezlenen Tulyum katkılı lityum metaborat (LiBO₂:Tm) fosforunun 254 nm UV ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.

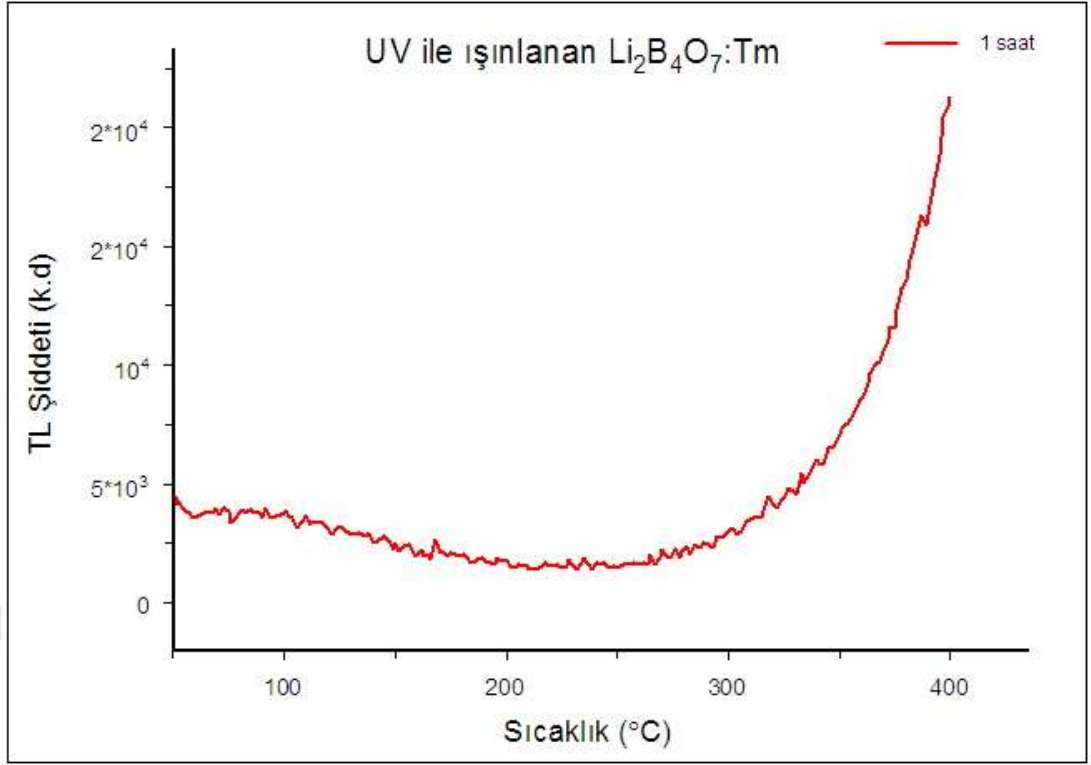


Şekil 4.5. Sentezlenen Tulyum katkılı lityum triborat (LiB₃O₅:Tm) fosforunun 254 nm UV ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.

Borik asit miktarı artırılarak elde edilen tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosfor malzemesi 10 dakika boyunca 254 nm UV ışınına maruz bırakılmıştır. Elde edilen ışımaya eğrisinin yaklaşık 190 ve 220°C de iki pikten oluştuğu görülmüştür. Sinyalin çok düşük olması sebebiyle aynı malzeme temizleme işleminden sonra 40 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda 40 dakika boyunca ışınlama sonucu elde edilen ışımaya pikini 10 dakika boyunca ışınlama sonucu elde edilen ışımaya pikinden daha yüksek çıkmasına rağmen artan dozla ışımaya sinyalindeki artışın orantılı olmaması 254 nm UV radyasyonu için bu malzemenin de dozimetrik amaçla kullanılmasının mümkün olmayacağını göstermiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Sentezlenen Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosforunun 10 dakika ve 40 dakika 254 nm UV ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.



Şekil 4.7. Sentezlenen Tulyum katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosforunun 254 nm UV ile 1 saat ışınlanmasının ardından elde edilen ışınma eğrisi.

Tulyum katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosfor malzemesi diğer iki malzemenin UV ışığına duyarlılığının çok az olması nedeniyle ve 10 dk'lık ışınlama sonrası belirgin bir sinyal gözlemlenmesi nedeniyle bir saat boyunca ışınlanmıştır. Bir saat boyunca UV ışını ile ışınlanmasına rağmen ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin ışınma eğrisinde art ortam seviyesinde ışınma sinyali gözlenmiştir (Şekil 4.7).

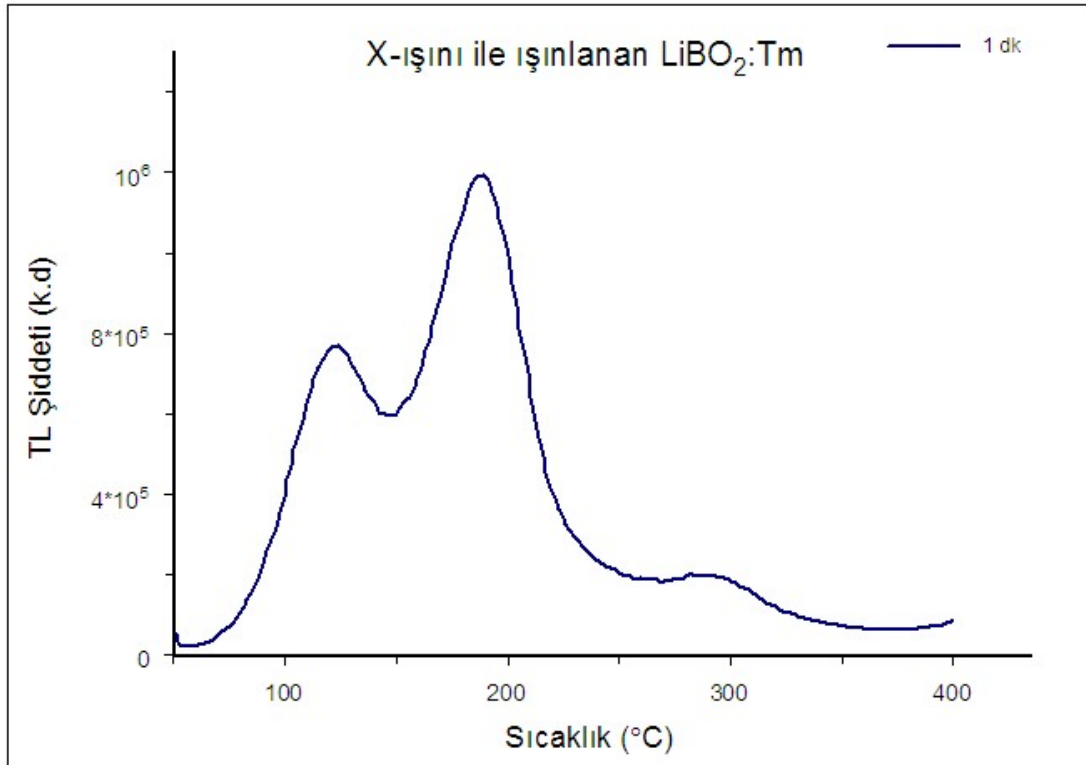
Çalışmada sentezlenen tulyum katkılı lityum metaborat, triborat ve tetraborat fosforlarının üçünün de UV radyasyonu ile ışınlamalarının sonucunda elde edilen ışınma pikleri bu malzemelerin UV radyasyonu için dozimetrik amaçlı olarak kullanılmasının uygun olmadığını göstermiştir. Bundan sonraki termolüminesans çalışmaları radyasyon kaynağı olarak X ışını kullanılarak devam etmiştir.

4.2.2. X-ışını ile Işınlanan Malzemelerin Termolüminesans Sonuçları

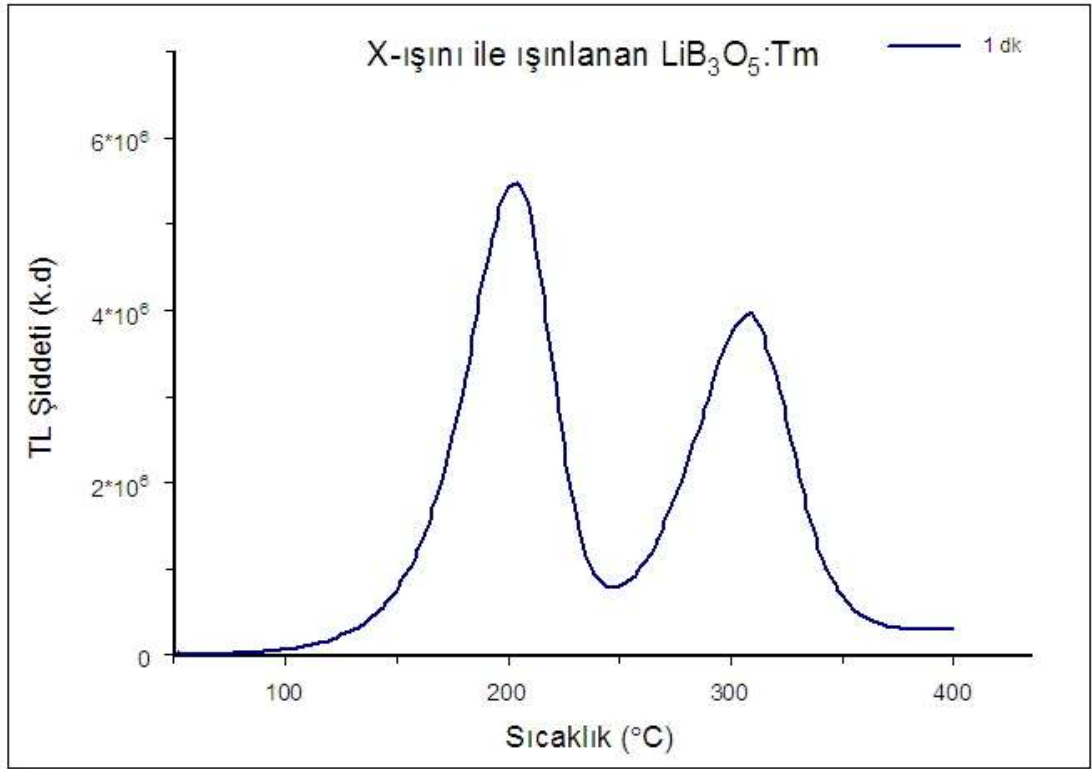
İlk olarak tulyum katkılı metaboratla çalışmalar yapılmıştır. Tulyum katkılı lityum metaborat fosfor malzemesini 1 dakika boyunca X-ışınına maruz bıraktıktan sonra elde edilen ışınma eğrisi şekil 4.8'de gösterilmiştir. Işınma eğrisinde yaklaşık 125

°C ve 170 °C’de olmak üzere iki tane ışına piki elde edilmiştir. Tulyum katkılı lityum metaborat fosfor malzemesinin X-ışınına duyarlı olduğunu gözlemledikten sonra doz cevap çalışmalarına devam edilmiştir.

Dinçer ve Ege 2012 yılında terbiyum (Tb^{3+}) iyon katkılı lityum metaborat ($LiBO_2:Tb$) fosfor malzemesinin termolüminesansı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Termolüminesans ışına eğrilerini belirlemede pik şekli metodu ve çeşitli ısıtma hızları metodunu kullanmışlardır. Terbiyum (Tb^{3+}) katkılı lityum metaborat ($LiBO_2:Tb$) malzemesinin 10 dakika X-ışınına maruz bırakarak alınan ışına eğrilerinde 80 °C ve 155 °C’de olmak üzere iki pik noktası elde etmişlerdir [46]. Yapılan çalışma doğrultusunda tulyum katkılı lityum metaborat ($LiBO_2:Tm$) fosfor malzemesinin X-ışınına maruz bırakılmasının ardından kaydedilen ışına eğrisinde yine iki ışına piki vermesine rağmen piklerin yerlerinin Dinçer ve Ege’nin çalışmasındakinden farklı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak katkı olarak terbiyum yerine bu çalışmada tulyum nadir toprak iyonunun kullanılması olduğu düşünülmektedir.

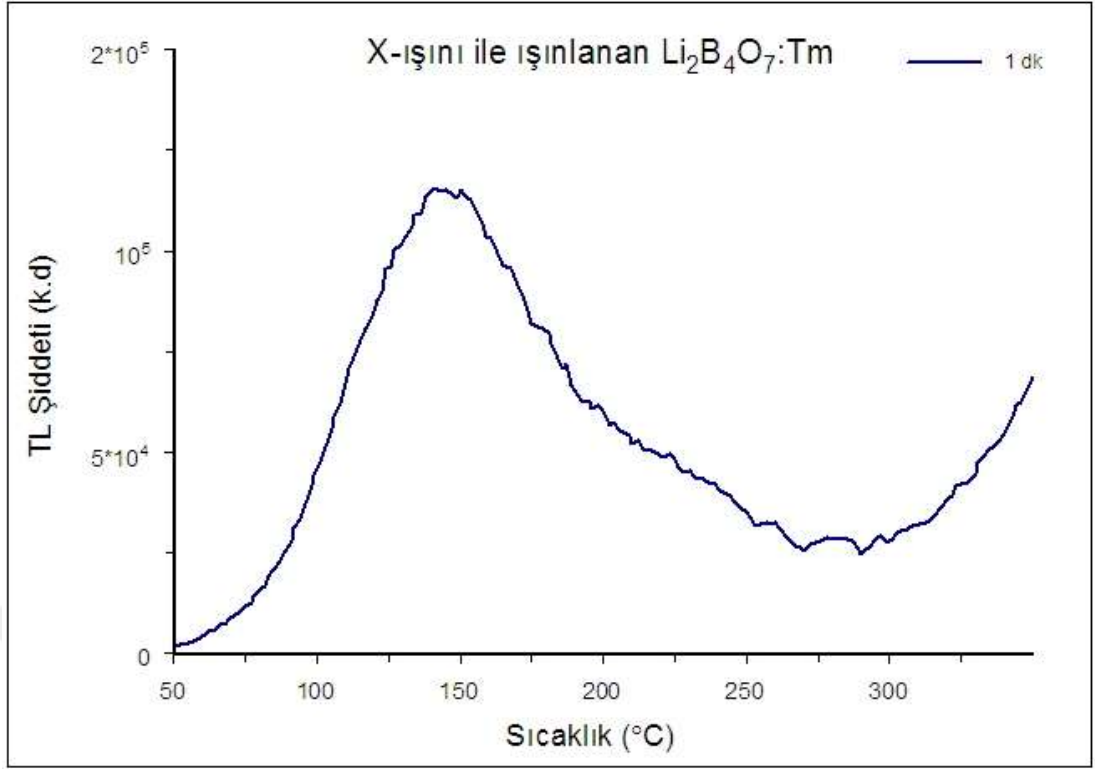


Şekil 4.8. X-ışını ile 1 dakika ışınlanan Tm katkılı lityum metaborat ($LiBO_2:Tm$) fosfor malzemesinin ışına eğrisi.



Şekil 4.9. X- ışını ile 1 dakika ışınlanan Tm katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin ışıma eğrisi.

Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin X-ışını ile bir dakika ışınlanmasının ardından kaydedilen ışıma eğrisi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Işıma eğrisinde yaklaşık 210 °C ve yaklaşık 290 °C'de belirgin iki ışıma piki gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre $\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$ fosforunun X-ışınına duyarlı olduğu belirlenmiş ve bu malzeme ile ilgili olarak da doz cevap ölçümleri yapılmasına karar verilmiştir.



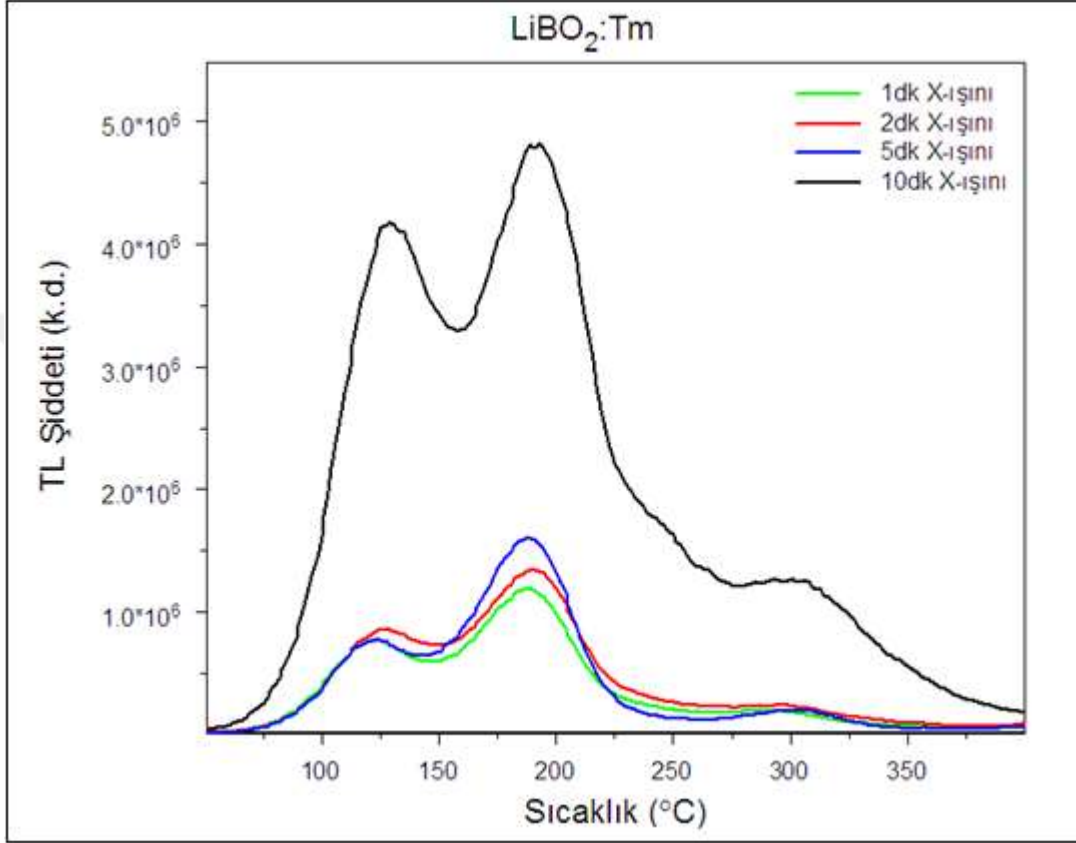
Şekil 4.10. X-ışını ile 1 dakika ışınlanan Tm katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin eğrisi.

Tiwari ve arkadaşları 2010 yılında Czochralski büyütme tekniği ile sentezlediği Cu nadir toprak iyonu ile katkılandırılmış lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$) tek kristallerin termolüminesans ışıma eğrilerini incelemişlerdir. Termolüminesans ışıma eğrisinde 129°C ve 240°C 'de birbirinden ayrı iki pik gözlenmiştir [78].

Erdemli tarafından 2019 yılında yapılan çalışmada farklı oranlarda Mn iyonu ile katkılandırılmış lityum tetraborat örneklerinde TL ışıma eğrileri elde edilmiştir. İncelenen örneklerin ışıma eğrileri için; LTB:Mn No:1131 (%0,30) örneğinde yaklaşık 125°C ve 205°C 'de, LTB:Mn No:1161 (%0,68) örneğinde yaklaşık 100°C ve 215°C 'de, LTB:Mn No:1192 (%0,53) örneğinde ise yaklaşık 90°C 'de düşük sıcaklık piki ile yaklaşık 235°C 'de ana TL ışıma piki elde edilmiştir [79].

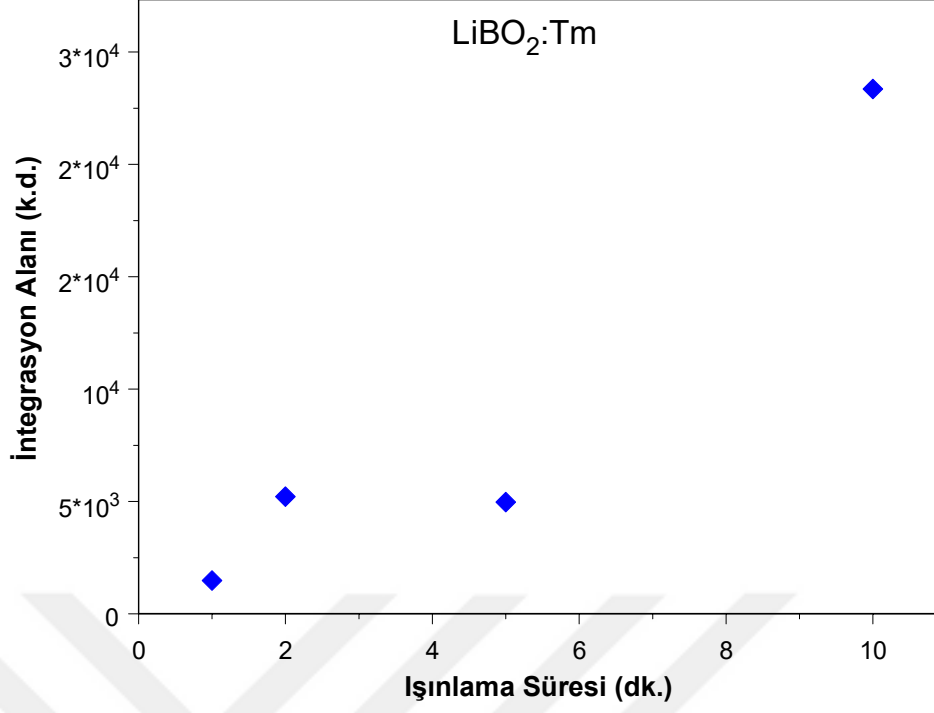
Tulyum katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosfor malzemesi X-ışını ile uyarıldıktan sonra elde edilen ışıma eğrisinde yaklaşık 140°C ve 220°C 'de düşük sinyalde ve iç içe piklerden oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.10).

Bu aşamadan sonra X-ışınına duyarlı üç farklı borik asit konsantrasyonu ile sentezlenmiş olan $\text{LiBO}_2:\text{Tm}$, $\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$ ve $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ fosfor malzemelerinin X-ışını radyasyonu için doz cevaplarına ilişkin deneysel çalışmalar yapılmıştır.

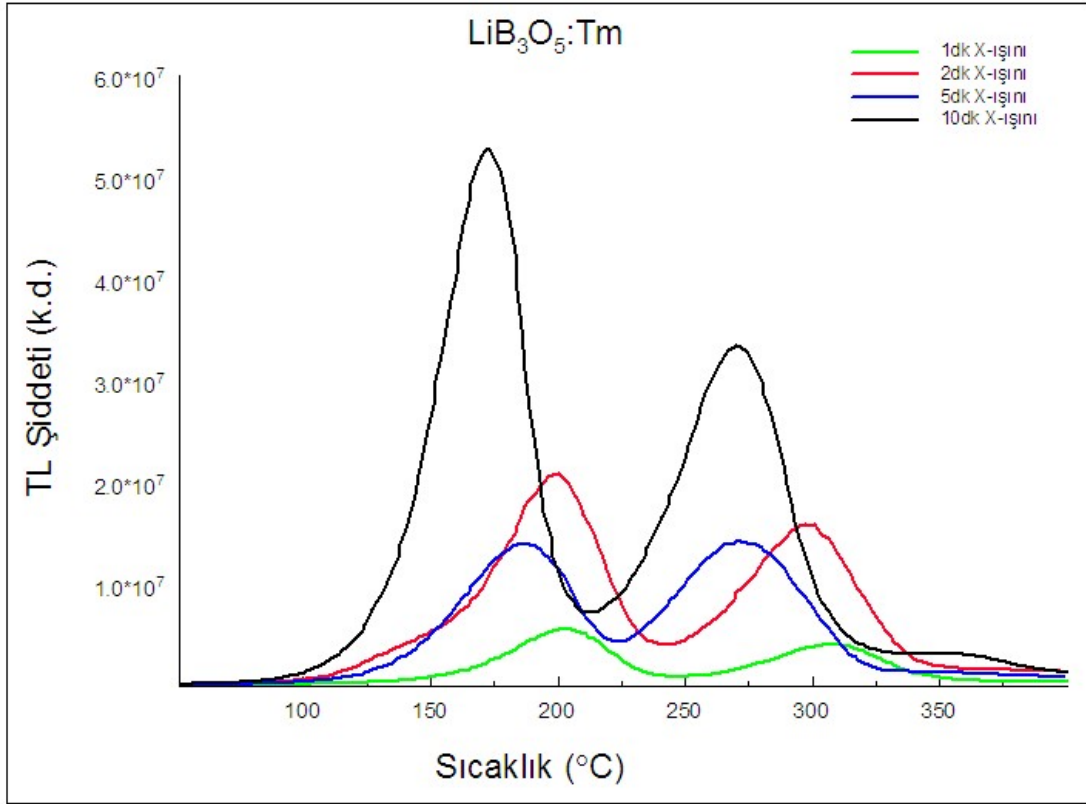


Şekil 4.11. Tulyum katkıli lityum metaboratın ($\text{LiBO}_2:\text{Tm}$) 1, 2, 5 ve 10 dakika X-ışını ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.

Şekil 4.11’de tulyum katkıli lityum metaborat fosfor malzemesi 1, 2, 5 ve 10 dakika X-ışına maruz bırakıldıktan sonra yapılan dört ölçümün ışımaya eğrileri karşılaştırılmıştır. Burada malzemenin X ışınına maruz kalma yani ışınlama süresi arttıkça ışımaya eğrilerinde doza bağlı olarak piklerde yükselme gözlemlenmiştir fakat tüm pikin integrasyon alanı dikkate alındığında doz cevabında tam bir lineerlik olmadığı Şekil 4.12’de görülmektedir.

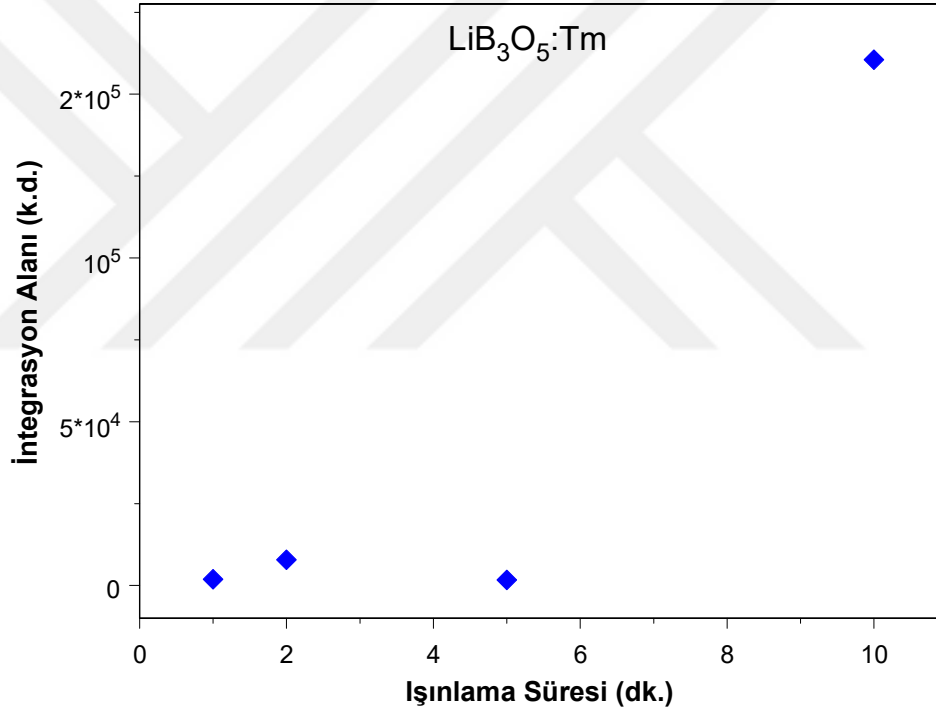


Şekil 4.12. LiBO₂:Tm örneğine ait doz cevap eğrisi.



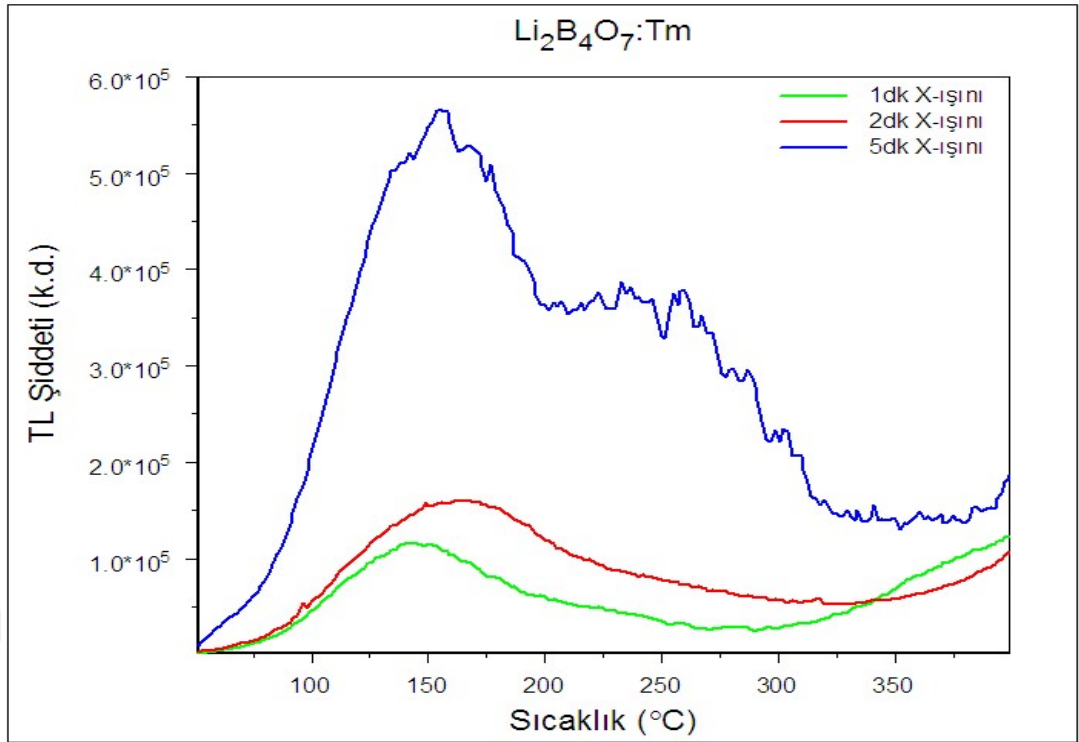
Şekil 4.13. Tulyum katkılı lityum triborat (LiB₃O₅:Tm) fosfor malzemesinin 1, 2, 5 ve 10 dakika X- ışını ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.

Şekil 4.13’de Tm katkılı lityum triborat fosfor malzemesi 1, 2, 5 ve 10 dakika ışılandıktan sonraki ışımaya eğrileri verilmiştir. Işıma piklerinin şiddetinde ve integrasyon alanlarında radyasyon miktarına bağlı olarak bir artış gösterdiği saptanmış fakat bu doz cevabının lineer olup olmadığı belirlenmesi için farklı integrasyon alanları için büyütme eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.14). Doz cevabı incelendiğinde 5 dakikaya kadar olan ışınlamalarda integrasyon alanı artarken 5 dakikalık ışınlamada azalmış, 10 dakikalık dozlamada ise şiddetli bir artış gözlemlenmiştir. Burada ayrıca artan dozla birlikte ışımaya piklerinin yerinin sola yani düşük sıcaklık tarafına kaydığı görülmüştür.

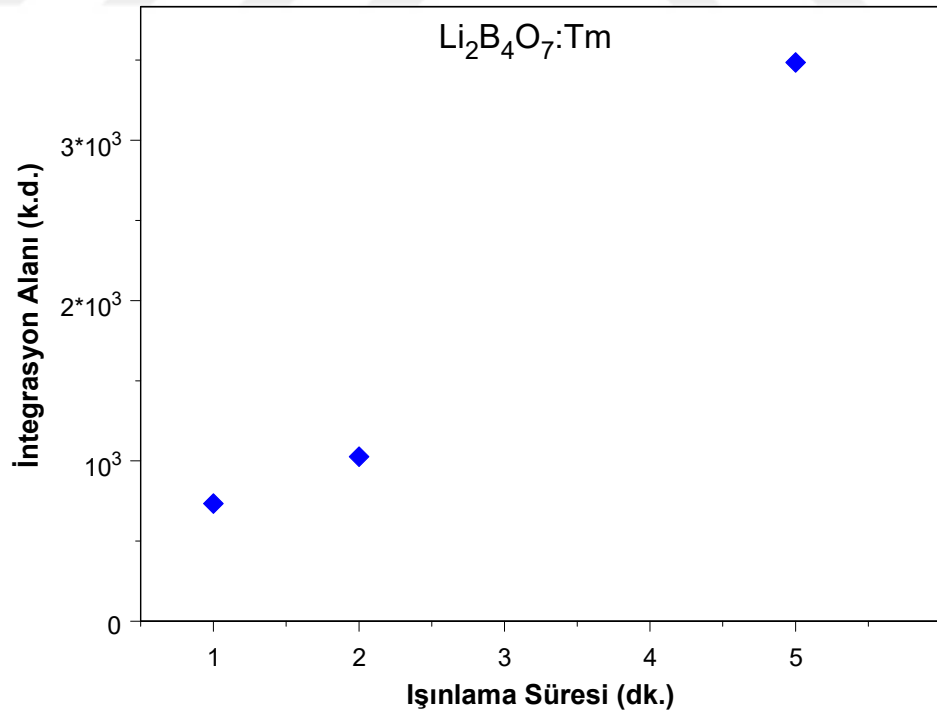


Şekil 4.14. LiB₃O₅:Tm örneğine ait doz-cevap eğrisi.

X-ışınına duyarlı olduğu saptanan tulyum katkılı lityum tetraborat fosfor malzemesinin artan X-ışını dozuna karşılık cevabının belirlemek amacıyla daha uzun zaman aralıklarında ışınlamalar yapılmıştır (Şekil 4.15). Ölçümler sonucunda elde edilen ışımaya eğrileri kullanılarak bu fosfor malzemesinin büyütme eğrisi çizilerek lineer doz cevabı vermediği Şekil 4.16’da görülmektedir.



Şekil 4.15. Tulyum katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosfor malzemesinin 1, 2 ve 5 dakika X-ışını ile ışınlanmasının ardından elde edilen ışımaya eğrileri.

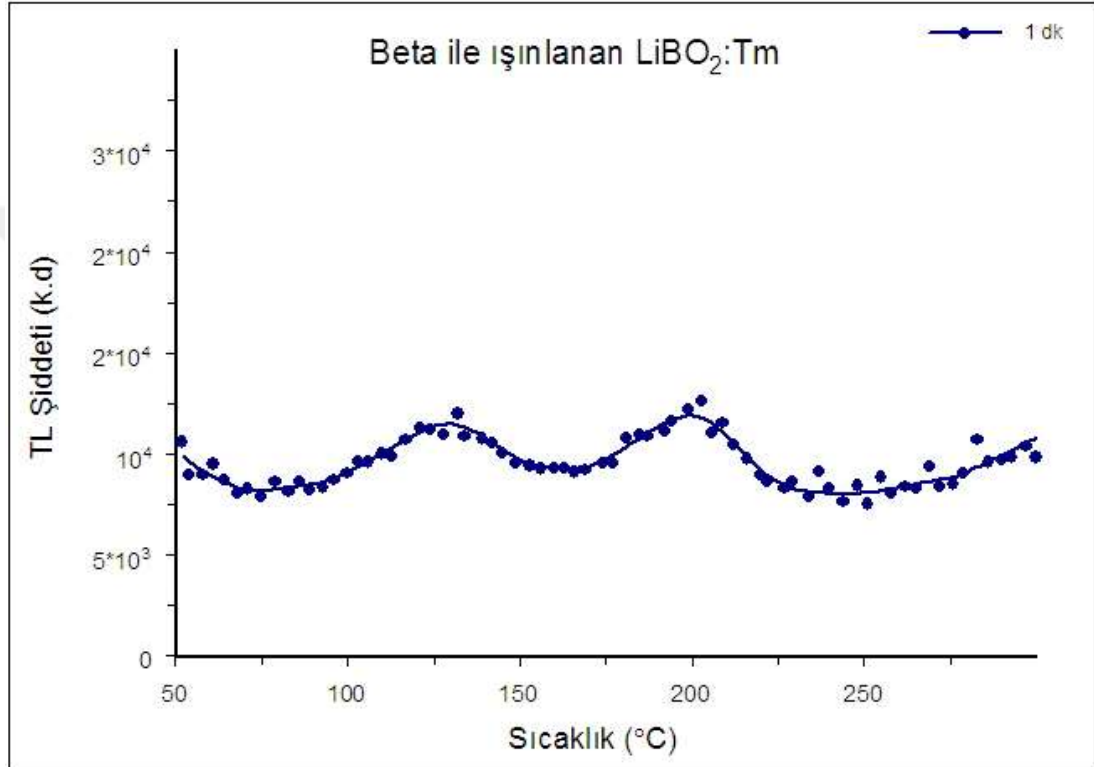


Şekil 4.16. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ örneğine ait doz-cevap eğrisi.

4.2.3. Beta Radyasyonu ile Işınlanan Malzemelerin Termolüminesans

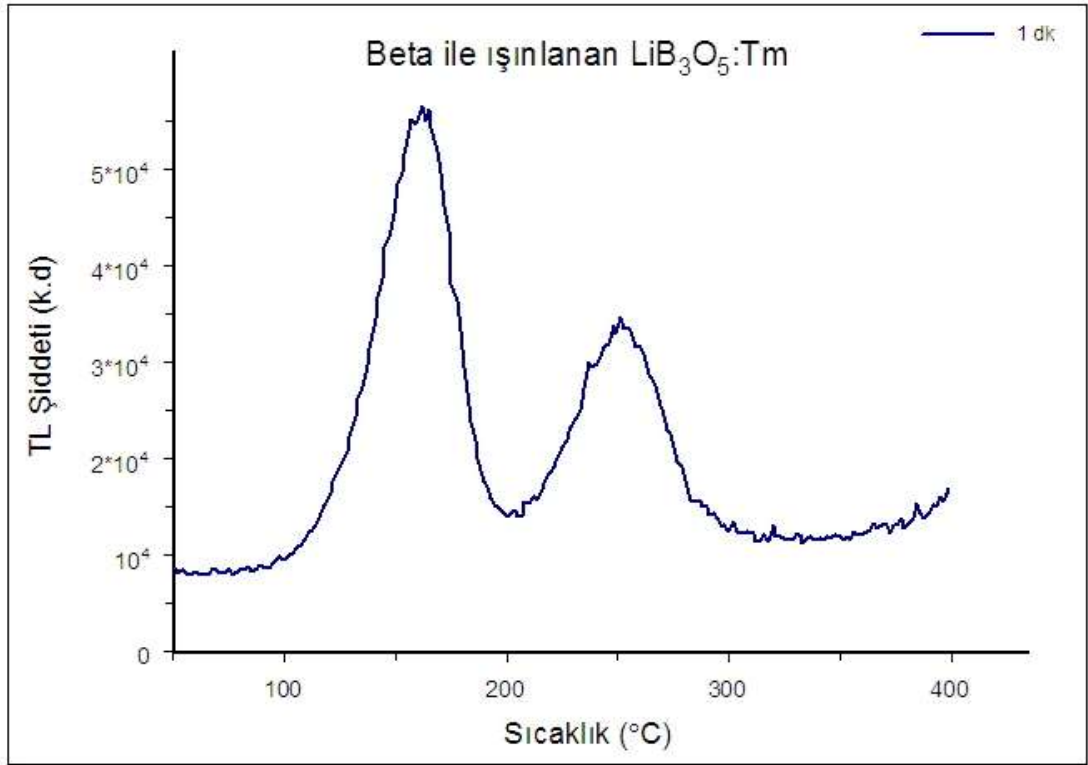
Sonuçları

Tulyum katkılı lityum metaborat (LiBO_2) malzemesi Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde bulunan $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta radyasyon kaynağına maruz bırakılarak ışıma eğrisi elde edilmiştir (Şekil 4.17). Işıma eğrisinde yaklaşık $128\text{ }^\circ\text{C}$ ve yaklaşık $205\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çok belirgin olmamakla beraber iki ışıma piki gözlenmiştir.

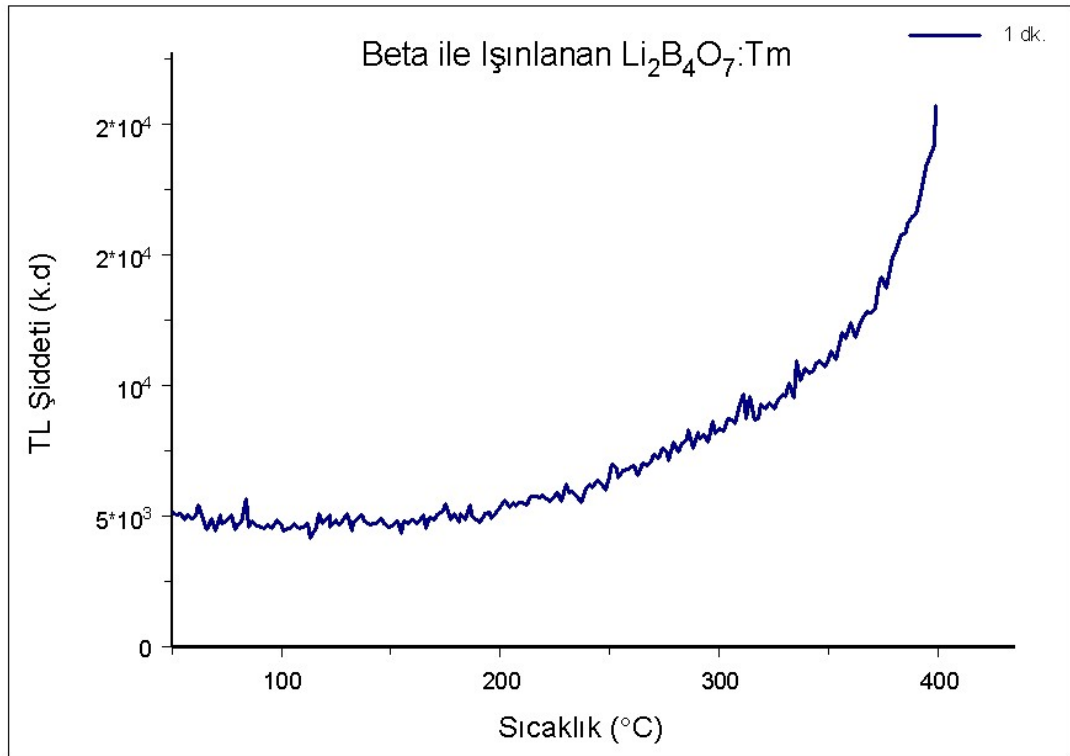


Şekil 4.17. Tulyum katkılı lityum metaborat ($\text{LiBO}_2:\text{Tm}$) malzemenin beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ışıma eğrisi.

Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) malzemesi $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta radyasyonuna maruz bırakılarak termolüminesans ışıma eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen eğride yaklaşık $180\text{ }^\circ\text{C}$ ve yaklaşık $210\text{ }^\circ\text{C}$ 'de belirgin iki ışıma piki meydana gelmiştir. Sonuç olarak, bu ışıma eğrisinden lityum triborat malzemenin beta radyasyonuna duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.18). Bildiğimiz üzere, katkı malzemesi olarak tulyum kullanılan LiB_3O_5 fosfor malzemesi için ilk termolüminesans incelemesidir.



Şekil 4.18. Tulyum katkılı lityum triborat ($\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$) malzemenin beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ışıma eğrisi.



Şekil 4.19. Tulyum katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) malzemenin beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ışıma eğrisi.

Tulyum katkılı lityum tetraborat malzemenin beta radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra termoluminesans ışımaya eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen ışımaya eğrisinde belirgin olmayan ışımaya piklerinin olduğu Şekil 4.19'de görülmektedir. Lityum tetraborat malzemenin beta radyasyonuna duyarlı olmadığı gözlemlenmiştir.

4.3. Kinetik Parametre Analizi

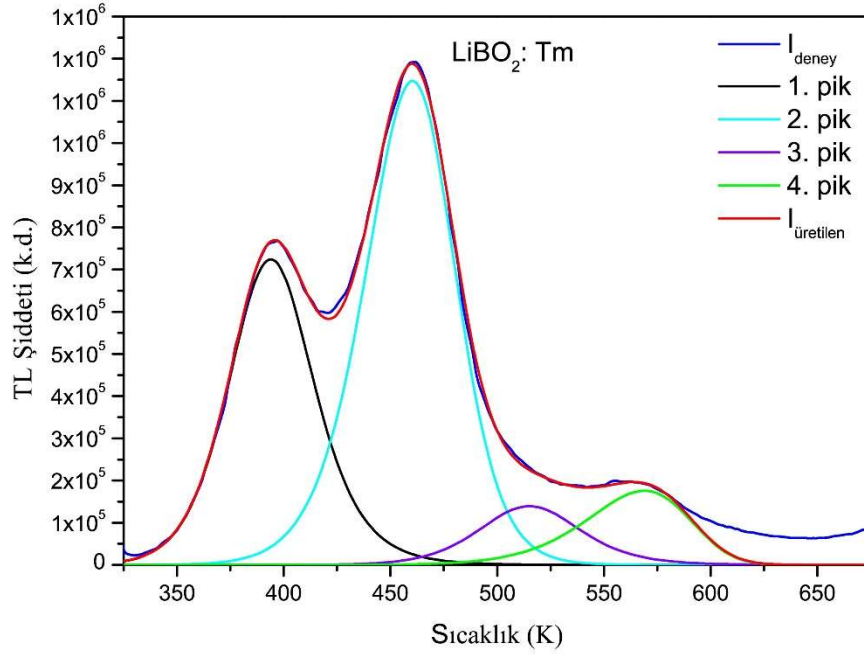
Bir dozimetrik malzemenin ışımaya piklerine ait aktivasyon veya tuzak enerjisi (E), frekans faktörü (s) ve kinetik merteye (b) gibi parametrelerin belirlenmesi malzemenin karakterizasyonunda büyük önem taşımaktadır.

Kinetik parametre analizi için X-ışını ile 1 dakika ışınlanan $\text{LiBO}_2:\text{Tm}$ (Şekil 4.20), $\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$ (Şekil 4.21) ve $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ (Şekil 4.22) malzemelerinin termoluminesans ışımaya eğrileri kullanılmıştır. Kinetik parametreleri belirlemede ilk olarak bilgisayarlı pik ayrıştırma analizi ardından Chen pik şekli metodu uygulanmıştır. Yapılan hesaplamalarla her bir malzeme için farklı T_m ve μ değerlerine karşılık gelen aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri hesaplanmıştır.

4.3.1. Bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile kinetik parametre analiz sonuçları

Parametrelerin hesaplanması sürecinde deneylerden aldığımız sonuçlar çeşitli programlar yardımı ile grafiklere dökülüp incelenmesi ve değer düzleştirme işlemleri yapıldıktan sonra elde edilebilmektedir. Bazen alınan deneysel parametrelerin artması deneyin sonucundaki başarıyı arttırmasına rağmen işlemlerin sayısını ve karmaşıklığını arttırmaktadır. Bu yüzden bu gibi ifadelerin çözümlenmesinde bilgisayar ve yazılımlardan faydalanmak hem sonucun doğruluğunu hem de işlem hızını arttırmada yararlı olacaktır [80]

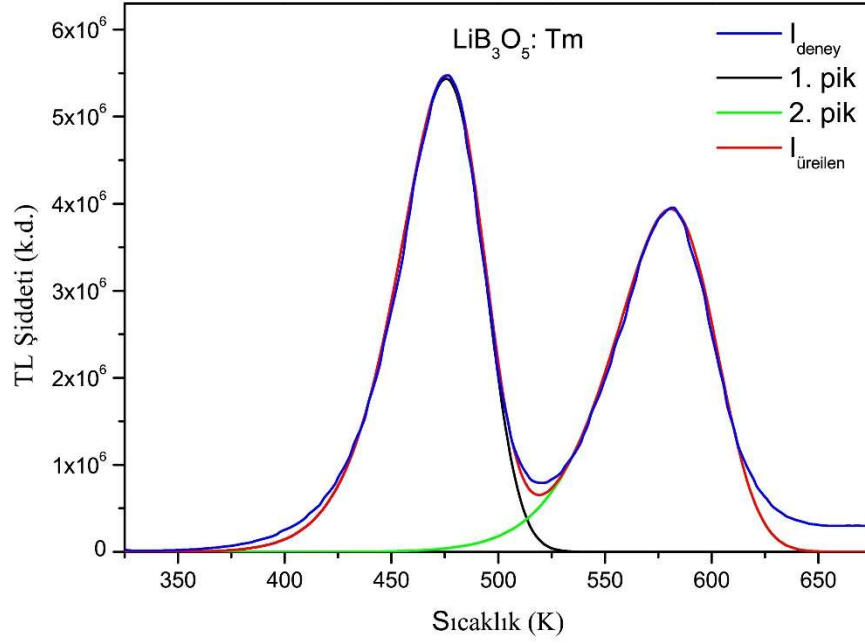
Bilgisayarlı pik ayrıştırma metodunda X-ışını ile 1 dakika ışınlanan $\text{LiBO}_2:\text{Tm}$, $\text{LiB}_3\text{O}_5:\text{Tm}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ malzemelerinin TL ışımaya eğrileri üzerine çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.20). Hesaplanan E, s, b değerleri Tablo 4.1'de gösterildiği gibidir. 393 °C ışımaya piki için aktivasyon enerjisi 0,91 eV, 460 °C ışımaya piki için 1,03 eV, 514 °C ışımaya piki için 1,3 eV, 568 °C ışımaya piki için ise 1,19 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.20. LiBO₂:Tm fosforunun bilgisayarlı pik ayrıştırma ve Pik şekli analizi metodunda kullanılan 1 dakika X-ışını ile uyarımı sonucu kaydedilen TL ışıma eğrileri.

Tablo 4.1. Tulyum katkılı lityum metaborat (LiBO₂:Tm) fosforu için bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

TL Şiddeti (I _m)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Kinetik düzen (b)	Frekans Faktörü (s ⁻¹)
725114	393	0,91	1,8	4,71×10 ¹⁰
1148340	460	1,03	1,4	2,19×10 ¹⁰
139191	514	1,30	1,8	4,58×10 ¹¹
175844	568	1,19	1,1	2,52×10 ⁹

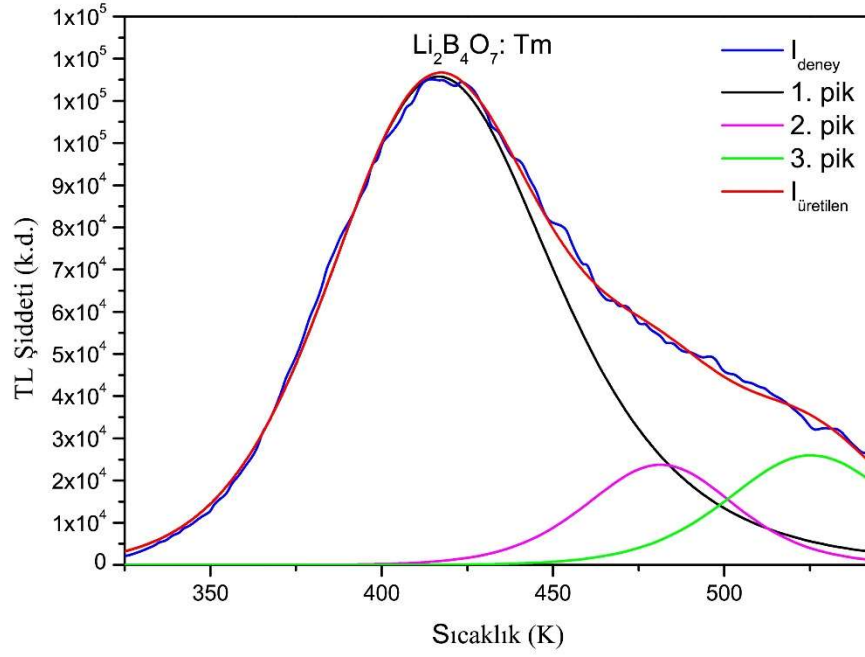


Şekil 4.21. LiB₃O₅:Tm fosforunun bilgisayarlı pik ayrıştırma ve Pik şekli analizi metodunda kullanılan 1 dakika X-ışını ile uyarımı sonucu kaydedilen TL ışıma eğrileri.

LiB₃O₅:Tm fosforunun TL ışıma eğrisinde görülen her iki pik için de aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri hesaplanmıştır (Şekil 4.21). Bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Tulyum katkılı lityum triborat (LiB₃O₅:Tm) fosforu için bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

TL Şiddeti (I _m)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Kinetik düzen (b)	Frekans Faktörü (s ⁻¹)
5442154	475	1,0	1,1	3,64 × 10 ⁹
3942703	581	1,2	1,1	6,96 × 10 ⁹



Şekil 4.22. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ fosforunun bilgisayarlı pik ayrıştırma ve Pik şekli analizi metodunda kullanılan 1 dakika X-ışını ile uyarımı sonucu kaydedilen TL ışıma eğrileri.

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ fosforunun TL ışıma eğrisinde görülen her iki pik için de aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri hesaplanmıştır (Şekil 4.22). Bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Tulyum katkılı lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$) fosforu için bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

TL Şiddeti (I_m)	Maksimum Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Kinetik düzen (b)	Frekans Faktörü (s^{-1})
115783	415	0,6	1,9	$1,60 \times 10^6$
23770	481	1,2	1,7	$3,38 \times 10^{11}$
26001	525	1,3	1,8	$2,50 \times 10^{11}$

4.3.2. Pik Şekli (PS) Metodu ile Kinetik Parametre Analiz Sonuçları

Bir TL ışımaya eğrisinin kinetik parametreleri belirlemede pikin şekil veya geometrik özellikleri bakımından Chen pik şekli metodu en yaygın olarak kullanılan metodlardan biridir. Chen tarafından, aktivasyon enerjisi (E), frekans faktörü (s) ve kinetik düzenin (b) hesaplanabileceği bir yöntem olarak ortaya çıkarılmıştır [81]. TL ışımaya eğrisinde elde edilen pikler için maksimum pik sıcaklığı, buna bağlı olarak pikin yarı yüksekliğindeki pik sıcaklıkları belirlenerek aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri hesaplanabilir.

T_1 - T_2 : Maksimum pik sıcaklığının yarı şiddetini baz alarak pikin sağında ve solunda okunan sıcaklık değerleridir. τ ; düşük sıcaklık pikinin yarı genişliği, δ ; artan sıcaklık pikinin yarı genişliği, ω ; pikin toplam yarı genişliğini verir. μ ise pikin yarısında yüksek sıcaklık tarafındaki yarı genişliktir. μ değerine bağlı olarak kinetik (b) düzen belirlenebilir. Bu değer 0,42 olduğu durumda pikin birinci derece kinetik, 0,52 olduğu durumda ise ikinci derece kinetik olduğu sonucuna varılır. Kinetik parametreler belirlenirken kullanılan c_a ve b_a ' nin değerleri $\alpha = \tau, \delta$ ya da ω için şu şekildedir [80]:

- $c_\tau = 1,510 + 3,0(\mu - 0,42)$ $b_\tau = 1,5804,2(\mu - 0,42)$
- $c_\delta = 0,9760 + 7,3(\mu - 0,42)$ $b_\delta = 0$
- $c_\omega = 2,52 + 10,2(\mu - 0,42)$ $b_\omega = 1$

Buna bağlı olarak Şekil 4.20'de verilen LiBO₂ fosfor malzemesi için TL ışımaya piklerinin maksimum pik sıcaklığı (T_m), yarı yükseklikteki düşük sıcaklık değeri (T_1) ve yarı yükseklikteki yüksek sıcaklık değerleri kullanılarak ışımaya pikleri için aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri belirlenmiş ve Tablo 4.4'te verilmiştir. LiBO₂: T_m fosfor malzemesi için geometrik şekil faktörü her bir pik için yaklaşık 0,42 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu piklerin birinci dereceden kinetiğe uyduğu sonucuna varılmıştır. Bilgisayarlı pik ayrıştırma yöntemi sonucunda elde edilen veriler ile kıyaslandığında, her iki metodda da yakın değerler elde edildiğinden sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 4.4. LiBO₂:Tm fosforunun Chen Pik Şekli (PS) metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

Maksimum Sıcaklık (°C)	Aktivasyon Enerjisi (E)	(eV)	Frekans Faktörü (s)	s ⁻¹
T _M =191°C	E _δ	0,90	s _δ	5,37 × 10 ¹⁰
	E _τ	0,88	s _τ	1,42 × 10 ¹⁰
	E _ω	0,90	s _ω	2,15 × 10 ¹⁰
T _M =187°C	E _δ	1,05	s _δ	4,13 × 10 ¹⁰
	E _τ	1,01	s _τ	6,85 × 10 ⁹
	E _ω	1,03	s _ω	1,31 × 10 ¹⁰
T _M =243°C	E _δ	1,25	s _δ	1,97 × 10 ¹¹
	E _τ	1,22	s _τ	4,21 × 10 ¹⁰
	E _ω	1,24	s _ω	7,28 × 10 ¹⁰
T _M =295°C	E _δ	1,28	s _δ	2,38 × 10 ¹⁰
	E _τ	1,23	s _τ	4,07 × 10 ⁹
	E _ω	1,26	s _ω	7,66 × 10 ⁹

Şekil 4.21’da LiB₃O₅ fosfor malzemesinin 1 dakika X-ışınına maruz bırakılmasının ardından elde edilen TL ışıma eğrisi kullanılarak elde edilen her pik için T_m, T₁ ve T₂ sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Piklere ait aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri Tablo 4.5’te görüldüğü gibidir. Chen pik şekli metodu ile her iki pikin geometrik şekil faktörü 0,42 olarak hesaplanmıştır. Buradan LiB₃O₅:Tm fosfor malzemesinin birinci dereceden kinetiğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Pik şekli metoduna bağlı olarak 202 °C ve 308 °C’de bulunan piklerin aktivasyon enerjileri

sırasıyla 1,03 eV ve 1,27 olarak hesaplanmıştır. Piklere ait frekans faktörleri de sırasıyla $3,63 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ve $6,67 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Chen pik şekli metodunda elde edilen sonuçlar, bilgisayarlı pik ayrışım analizi kıyaslandığında sonuçların oldukça yakın olduğu sonucuna ulaşılmış ve her iki yöntemde de birinci dereceden kinetik olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.5. LiB₃O₅:Tm fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

Maksimum Sıcaklık (°C)	Aktivasyon Enerjisi (E)	(eV)	Frekans	
			Faktörü (s)	s ⁻¹
T _M =308°C	E _δ	1,27	s _δ	9,63×10 ⁹
	E _τ	1,23	s _τ	2,23×10 ⁹
	E _ω	1,26	s _ω	3,63×10 ⁹
T _M =202°C	E _δ	1,06	s _δ	2,08×10 ¹⁰
	E _τ	1,02	s _τ	3,55×10 ⁹
	E _ω	1,04	s _ω	6,67×10 ⁹

Tulyum katkılı lityum tetraborat malzemesinin kinetik parametreleri hesaplanmış ve Tablo 4.6’da sunulmuştur. Li₂B₄O₇:Tm fosfor malzemesinin Chen metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjileri, bilgisayarlı pik ayrışım metodu ile bulunan sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu ve hesaplanan frekans faktörlerinin de elde edilen sonuçlar ile paralel olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.6. Li₂B₄O₇:Tm fosforunun Chen Pik Şekli metodu ile hesaplanan kinetik parametreleri.

Maksimum Sıcaklık (°C)	Aktivasyon Enerjisi (E)	(eV)	Frekans Faktörü (s)	s ⁻¹
T _M =144°C	E _δ	0,63	s _δ	3,83 × 10 ⁹
	E _τ	0,57	s _τ	3,38 × 10 ⁹
	E _ω	0,60	s _ω	8,14 × 10 ⁹
T _M =209°C	E _δ	1,15	s _δ	1,34 × 10 ¹¹
	E _τ	1,11	s _τ	2,66 × 10 ¹⁰
	E _ω	1,14	s _ω	4,74 × 10 ¹⁰
T _M =253°C	E _δ	1,26	s _δ	1,35 × 10 ¹¹
	E _τ	1,24	s _τ	4,710 × 10 ¹⁰
	E _ω	1,26	s _ω	6,26 × 10 ¹⁰

Tulyum katkılı lityum borat fosforlarının Chen pik şekli metodu ve bilgisayarlı pik ayrışım metodunun uygulanması sonucu elde edilen kinetik parametrelerin karşılaştırılması Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.7. LiBO₂:Tm fosforunun Chen Pik Şekli metodu ve bilgisayarlı pik ayrışım metodu ile hesaplanan kinetik parametrelerinin karşılaştırılması.

LiBO ₂ :Tm	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Frekans Faktörü (s ⁻¹)
Pik Şekli	0,91	4,71×10 ¹⁰
	1,03	2,19×10 ¹⁰
	1,30	4,58×10 ¹¹
	1,19	2,25×10 ⁹
Bilgisayarlı Pik Ayrıştırma	1,19	2,52×10 ⁹
	0,89	2,31×10 ¹⁰
	1,03	2,04×10 ¹⁰
	1,23	4,48×10 ¹⁰

Tablo 4.8. LiB₃O₅:Tm fosforunun Chen Pik Şekli metodu ve bilgisayarlı pik ayrışım metodu ile hesaplanan kinetik parametrelerinin karşılaştırılması.

LiB ₃ O ₅ :Tm	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Frekans Faktörü (s ⁻¹)
Pik Şekli	1,0	3,64×10 ⁹
	1,2	6,96×10 ⁹
Bilgisayarlı Pik Ayrıştırma	0,96	4,10 ×10 ⁹
	1,25	5,24×10 ⁹

Tablo 4.9. Li₂B₄O₇:Tm fosforunun Chen Pik Şekli metodu ve bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile hesaplanan kinetik parametrelerinin karşılaştırılması.

Li ₂ B ₄ O ₇ :Tm	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Frekans Faktörü (s ⁻¹)
Pik Şekli	0,6	1,60 × 10 ⁶
	1,2	3,38 × 10 ¹¹
	1,3	2,50 × 10 ¹¹
Bilgisayarlı Pik Ayrıştırma	0,6	5,11 × 10 ⁹
	1,13	2,91 × 10 ¹⁰
	1,25	4,10 × 10 ¹⁰

Bilgisayarlı pik ayrıştırma metodu ile elde edilen E_δ, E_τ, E_ω değerlerinin ortalamaları alınmış ve hesaplanan aktivasyon enerjilerinin Chen metodu ile elde edilen enerji değerleri ile yakın değerler olduğu görülmüştür.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tulyum katkılı lityum borat fosforları, katıhal sentezleme tekniği ile başarıyla sentezlenmiştir. Bu tez çalışmasında, farklı borik asit miktarları kullanılarak lityum borat ev sahibi yapıya katkılanırılan Tm^{+3} nadir toprak iyonlarının termolüminesans cevabına etkileri incelenmiştir. XRD için hazırlanan toz örneklerinden; lityum metaborat malzemenin monoklinik, lityum triborat malzemenin ortorombik ve lityum tetraborat malzemenin tetragonal yapıda olduğu, elde edilen sonuçlara dayanarak malzemelerin istenilen fazda elde edildiği görülmüştür.

Lityum borat fosfor malzemeleri beta kaynağı ile ışınlanarak termolüminesans ölçümleri alınmıştır. Lityum metaborat malzemesinin ışımaya eğrisinden, beta kaynağına duyarlı olmadığı ortaya çıkmıştır. Lityum triborat malzemenin ışımaya eğrisinde belirgin iki ışımaya pikinin meydana gelmesi, bu malzemenin beta kaynağına duyarlı olduğu gözlemlenmiş ve bu malzemenin umut vaat eden bir malzeme olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Buna bağlı olarak, lityum triborat fosfor malzemesi için beta kaynağı kullanılarak ayrı bir çalışma yapılması planlanmaktadır. Lityum tetraboratın ışımaya eğrisinden ise göreceli ışımaya pikleri vermediğinden, bu malzemenin beta kaynağına duyarlı olmadığı gözlemlenmiştir.

Sentezlenen lityum borat fosfor malzemeleri UV kaynağına maruz bırakılarak termolüminesans ölçümleri alınmıştır. Her bir malzeme için elde edilen ışımaya eğrilerinden malzemelerin UV kaynağına duyarlılığı çok düşük olduğundan ve istenilen sonuca ulaşamadığı için çalışmalara X-ışını radyasyon kaynağı ile devam edilmiştir.

X-ışını ile ışınlanan lityum borat malzemelerinin TL ölçümleri alınmıştır. Tulyum katkılı lityum metaborat örneği ışılandıktan sonra TL ışımaya eğrisinde düşük sıcaklık piki yaklaşık 125 °C, ikinci pik ise 170 °C’de gözlenmiştir. Örneğe artan doz miktarları uygulanarak ışımaya eğrileri elde edilmiş ve artan doza bağlı olarak ışımaya eğrisinde üçüncü bir pik belirmiş ve ışımaya piklerinde tam olarak lineer bir artış olmadığı görülmüştür. İlk örneğe göre daha fazla borik asit miktarına sahip olan tulyum katkılı lityum triborat malzemesinin X-ışınına maruz bırakılmasının ardından

ışığa eğrisinde yaklaşık 210 °C'de düşük sıcaklık piki ve 290 °C'de dozimetrik çalışmalar için önemli olan ana TL piki gözlemlenmiştir.

TL ışığa eğrilerinden yararlanılarak malzemelerin dozimetre olarak kullanım alanlarına uygun doz aralığı tespit edilebilmektedir. İyon katkılı LTB malzemelerin düşük dozlarda lineer doz-cevap eğrisine sahip olmaları nedeniyle kişisel dozimetride, katkısız LTB tek kristalinin ise daha yüksek dozlarda lineer davranış göstermesi nedeniyle klinik dozimetride TLD olarak kullanılabilme potansiyeli vardır.

TL eğrileri ve artan doz miktarları uygulanarak doz aralıkları belirlendikten sonra malzemelerin ışığa eğrilerinin altında kalan alanlardan yararlanarak malzemelerin lineer bir davranış gösterip göstermediğini belirlemek için farklı integrasyon alanlarından her bir malzemeye ait doz-cevap eğrileri çizilmiştir. Daha fazla borik asit konsantrasyonuna sahip olan tulyum katkılı lityum tetraborat örneği X-ışınına maruz bırakıldıktan sonra düşük sıcaklık piki 140 °C'de ve ikinci pikin de 220 °C'de küçük bir pik olduğu görülmüştür. Elde edilen verilerden tulyum katkılı lityum tetraborat örneğinin diğer örnekler kadar iyi pikler vermediği gözlemlenmiştir. Bu örnek için de artan doz miktarları uygulanarak tam olarak lineer bir davranış sergilemediği fakat uygulanan doz miktarı arttıkça pik alanlarının da arttığı görülmüştür. Sonuç olarak her bir örnekte, uygulanan doz miktarı arttıkça TL şiddeti de artmıştır. Tüm bu verilerden X-ışınına duyarlı lityum borat fosforlarının dozimetrik uygulamalar için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tulyum nadir toprak iyonu katkılı malzemeler ile ilgili çalışmalar bildiğimiz üzere, termal uyartımlı lüminesans araştırması hakkındaki ilk rapordur. Çalışmalar, bu malzemelerin beta radyasyonu ile uyartımı sonucu elde edilen ışığa eğrilerinin umut vaat edici olmasından dolayı bu konuda çalışmalar laboratuvarımızda devam etmektedir. Tulyum katkılı lityum borat fosforlarının fotolüminesans ölçümleri için de ayrı bir çalışma yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Schulman, J. H., Kirk, R.D. and West, E.J., USAEC Symposium series 650637, Luminescence dosimetry, (1967) 113.
- [2] Abubakar, R., Untung, S. and Oberhofer M., Radiation Protection Dosimetry, 33 (1990) 95.
- [3] Chandra, B., and Bhatt, R.C., Nuclear Instruments and Methods in Physics, 184 (1980) 557.
- [4] Garrett, J.D., Natrajan-Iyere M., and Greedan, Journal of Crystal Growth, 41 (1977) 225.
- [5] Adamiv, V. T., Antonyak, O.T., Ya.V. Burak, Pidzyrailo M.S. and Teslyuk, I.M., Functional Materials, 12 (2005) 278.
- [6] Ignatovych, M., Holovey, V., Watterich, A., Vidoczy, T., Baranyai, P., Kelemen, A., and Chuiko, C, Radiation Measurements, 38 (2004) 567.
- [7] Holovey, V.M., Sidey, V.I., Lyamayev, V.I., and Puga, P.P., Journal of Luminescence, 126 (2007) 408.
- [8] Takenaga, M., Yamamoto, O. and Yamashita, T., Nuclear Instruments and Methods, 175 (1980) 77.
- [9] El-Faramawy, N.A., El-Kameesy, S.U., El-Aframy, A. and Metwally, G., Radiation Physics and Chemistry, 58 (2000) 9.
- [10] Furetta, C., Prokic, M., Salamon, R., Prokic, V. and Kitis, G., Nuclear Instruments and Methods Physics Research Section A, 456 (2001) 411.
- [11] Huy, B.T., Quang, V.X., and Chau, H.T. B., Journal of Luminescence. 128 (2008) 1601.
- [12] Rzyski, B.M. and Morato, S.P., Nuclear Instruments and Methods, 175 (1980) 62.
- [13] Schulman, J. H., Kirk, R.D. and West, E.J., USAEC Symposium series 650637, Luminescence dosimetry, (1967) 113.
- [14] Mohammadi, H. and Ziemer P. L. Nuclear Instruments and Methods, 155 (1978) 503.
- [15] Ignatovych, M., Holovey, V., Vidoczy, T., Baranyai, P. and Kelemen, A, Radiation Physics and Chemistry. 76 (2007) 1527.
- [16] Prokic, M, Radiation Measurements. 33 (2001) 393.
- [17] Park, K.S., Ahn, J.K., Kim, D.J., Kim H.K., Hwang, Y. H., Kim, D.S., Park, M.H., Yumi, Park, Yoon, J. J., Leem, J. Y., Journal of Crystal Growth, 249 (2003) 483.
- [18] Srivastava, J.K., and Supe, S. J, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 1537.
- [19] Can, N, Karali, T., Townshend, P.D. and Yildiz, F., J. Phys.D: Appl. Phys. 39 (2006) 2038.
- [20] Driscoll, C.M.H, Fisher, E.S., Furetta, C., and Padovani, R., Radiation Protection Dosimetry, 6 (1983) 305.
- [21] Fernandes, A.C., Osvay, M., Santos, J.P., Holovey, V., Ignatovych, M., Radiation Measurements. 43 (2008) 476.
- [22] Kitis, G., Furetta, C., Prokic, M. and Prokic, V., J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 1252.
- [23] Manam, J., and Sharma, S.K., Radiat. Eff. Defects solids, 163 (2008) 813.
- [24] Brant, A.T., Kananan, B.E., Murari, M.K., McClory, J.W., Petrosky, J.C., Adamiv, V.T., Ya V. Burak, Dowben, P.A., and Halliburton, L.E., J. Appl. Phys, 110 (2011) 093719.
- [25] Kazankaya, V. A., Kuzmin, V.V., Minaeva, E.E., Sokolov, A.D., Proc. 4th Int. Conf. Luminescence Dosimetry, Kracow, Poland, 1974, 581.
- [26] Prokic, M., Nuclear Instruments and Methods, 175 (1980) 83.

- [27] Prokic, M., *Health Phys.* 42 (1982) 849.
- [28] Prokic, M., *Radiation Protection Dosimetry*, 17 (1986) 393.
- [29] Prokic, M., *Radiation Protection Dosimetry*, 47 (1993) 191.
- [30] Furetta, C., Kitis, G., Weng, P.S. and Chu, T.C., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 420 (1999) 441.
- [31] Souza, J.H., Ferrari, V.A. and de Freitas, L.C., *Radiation Protection Dosimetry*, 47 (1993) 239.
- [32] Porwal, N.K., Kadam, R.M., Seshagiri, T.K., Natarajan, V., Dhohale, A.R. and Page, A.G., *Radiation Measurements*. 40 (2005) 69.
- [33] Cano, A., Gonzalez, P.R. and Furetta, C., *Mod. Phys. Lett. B*, 22 (2008) 1997.
- [34] Li, J., Zhang, C.X., Tang, Q., Zhang, Y.L., Hao, J.Q., Su, Q. and Wang, S. B., *J. phys. Cem. solids*, 68 (2007) 143.
- [35] Li, Juan, Zhang, C. X., Tang, Q., Hao, J. Q., Zhang, Y., Yanli, Su, Q. and Wang, S. B, *J. rare earths*, 26 (2008) 203.
- [36] Kucuk, N., Kucuk, İ., Cakir, M. and Keles, S. K. *Journal of Luminescence*, 139 (2013) 84.
- [37] Dittman, R., Hahn, D. and Muller, U., *Journal of Luminescence*, 3 (1970), 230.
- [38] Senguttuvan, N., Ishii, M., Shimoyama, M., Kobayashi, M., Tsutsui, N., Nikl, M., Dusek, M., Shimizu, H.M., Oku, T., Adachi, T., Sakai, K., Suzuki, J., *Crystal growth and luminescence properties of Li₂B₄O₇ singlecrystals doped with Ce, In, Ni, Cu and Ti ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2002, 486, 264–267.
- [39] Ishii, M., Kuwano, Y., Asaba, S., Asai, T., Kawamura, M., Senguttuvan, N., Hayashi, T., Kobayashi, M., Nikl, M., Hosoya, S., Sakai, K., Adachi, T., Oku, T., Shimizu, H.M., *Luminescence of doped lithium tetraborate single crystals and glass. Radiation Measurements*. 2004, 38, 571 – 574.
- [40] Ardiçoğlu, B., Özbayoğlu, G., Özdemir, Z., Yilmaz, A., *Production and identification of rare-earth doped lithium triborate. Journal of Alloys and Compounds*. 2006, 418, 77–79.
- [41] Sangeeta, Sabharwal, S.C., *Study of thermally stimulated luminescence from different phases of lithium borate and its application in crystal characterization. Journal of Crystal Growth*. 2006, 289 703–707.
- [42] Depci, T., Özbayoğlu, G., Yilmaz, A., Yazıcı, A.N., *The thermoluminescent properties of lithium triborate (LiB₃O₅) activated by aluminium. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2008, 266, 755–762.
- [43] Anishia, S.R., Jose, M.T., Annalakshmi, O., Ramasamy, V., *Thermoluminescence properties of rare earth doped lithium magnesium borate phosphors. Journal of Luminescence*. 2011, 131, 2492–2498.
- [44] Annalakshmi, O., Jose, M.T., Madhusoodanan, U., Sridevi, J., Venkatraman, B., Amarendra, G., Mandal, A.B., *Thermoluminescence mechanism in rare-earth doped magnesium tetra borate phosphors. Radiation Effects and Defects in Solids. Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2015, 150, 1029-4953.
- [45] Patra, G.D., Singh, S.G., Tiwari, B., Singh, A.K., Desai, D.G., Tyagi, M., Sen, S., Gadkari, S.C., *Optically stimulated luminescence in Ag doped Li₂B₄O₇ single crystal and its sensitivity to neutron detection and dosimetry in OSL mode. Radiation Measurements*. 2016, 88, 14-19.
- [46] Soheilian, S., Movahedi, B., Nasrabadi, M.N., Jabbari, I., *A different approach to fabricate nanocrystalline LTB:Cu pellets with thermoluminescence response. Radiation Measurements*. 2016, 89, 14-22.
- [47] McKeever, 1998.

- [48] Randall & Wilkins, 1945.
- [49] Randall, J. T. and Wilkins, M. H. F. "Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions." Proceedings of the Royal Society of London A184, no. 999 (1945): 365-389.
- [50] Chen, R. and McKeever, S.W.S., Radiat. Meas. 23 (1994) 667.
- [51] Goldstein, N. Health Phys. 22(1972) 90.
- [52] Chen, R. and McKeever, S. W. S. (1997), World Scientific Publishing Co. Pvt. Ltd, Singapore.
- [53] Becker, K., CRC Press, Inc., Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio 44128, U.S.A. (1973).
- [54] Wiedemann, E. and Schmidt, G.C., Ann. Phys. Chem. Neue Folge, 54 (1895) 604.
- [55] Urbach, F., Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Math. Naturwiss. Kl. Abt. 2A, 139 (1930) 349.
- [56] Randall, J.J. and Wilkins, M.H.F., Proc. R. Soc. London Ser. A. A184 (1945) 366.
- [57] Daniels, F., Boyd, C.A. and Saunders, D.F., Science 117 (1953) 343.
- [58] Kelly, S.P. and Clemmons, J.J., J. Phys. Chem. 23 (1958) 586.
- [59] Daniels, F. and Rieman, W.P., Final Report Project No. 4-12-80-001, U.S. Army Procurement Agency, Washington D.C., 1954.
- [60] Kossel, W., Mayer, U. and Wolf, H.C., Naturwissenschaften, 41 (1954) 209.
- [61] Schulman, J.H., Attix, F.H., West, E.J. and Ginther R.J., Proc. Symp. Personnel Dosimetry Techniques, OECD/ENEA, Paris, (1963) 319.
- [62] Ginther, R.J. and Kirk, R.D., J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 365.
- [63] Annalakshmi, O. Dosimetric Characteristics of Borate Based Thermoluminescent Materials. Homi Bhabha National Institute, Indira Gandhi Atom Research Center, Kalpakkam – 603102, Tamil Nadu, India, 2013, 7-8 s. (Doktora Tezi).
- [64] Randall, J.T. and Wilkins, M.H.F., Proc. Roy. Soc. London, 184 (1945) 365.
- [65] Randall, J.T. and Wilkins, M.H.F., Proc. Roy. Soc. London 184 (1945) 390.
- [66] Garlick, G.F.J. and Gibson, A.F., Proc. Phys. Soc. 60 (1948) 574.
- [67] Bos, A.J.J. Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B 184 (2001) 3.
- [68] Swinney, M.W., McClory, J.W., Petrosky, J.C., Yang, Sh., Brant, A.T., Adamiv, V.T., Burak Ya. V., Dowben P.A. and Halliburton, L. E. J. Appl. Phys 107 (2010) 113715.
- [69] Rasheady, M.S., J. Phys.: Condens. Matter 5 (1993) 633.
- [70] May, C.E. and Patridge, J.A., J. Chem. Soc. 40 (1964) 1401.
- [71] Porfianovitch, I.A., J. Exp. Theor. Phys. USSR 26 (1954) 696 &&& Booth A.H., Canad. J. Chem. 32 (1954) 214.
- [72] Hoogenstraaten, Philips Res. Rep. 13 (1958) 515.
- [73] Chen, R., Winer, S. A. A. J. Appl. Phys. 41 (1970) 5227, R. Chen, Y. Krish, Pergamon Press (1981).
- [74] Chen, R. and Winer, A. A. A. Appl. Phys. 41 (1970) 5227.
- [75] Chen, R., J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1254.
- [76] May, C.E. and Patridge, J. A. J. Chem. Soc. 40 (1964) 1401, Takeuchi, N., Inabe, K. and Nanto, H., J. Mater. Sci. 10 (1975) 159.
- [77] Stokes, G. G. "On the Change of Refrangibility of Light," Philosophical Transactions of the Royal Society of London, vol. 142, pp. 463–562, Jan. 1852.
- [78] Tiwari, B., Rawat, N. S., Desai, D. G., Singh, S. G., Tyagi, M., Ratna, P., Kulkarni, M. S. (2010), Thermoluminescence studies on Cu-doped Li₂B₄O₇ single crystals, Journal of Luminescence, 130, 11, 2076–2083p.
- [79] Erdemli, D., Farklı İyon Katkılı Lityum Tetraborat Fosforların Optiksel Özelliklerinin ve Termoluminesans Mekanizmalarının İncelenmesi. Ege Üniversitesi,

Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir, 2019, 89 s. (Doktora Tezi).

[80] Türkler, T., Farklı Termoluminesans Malzemelerin Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi. Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Manisa, 2019, 44 s. (Yüksek Lisans Tezi).

[81] Chen, R. J. Glow Curves with General Order Kinetics. Journal of The Electrochemical Society. 1969, 116(9), 1254-1257.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Vesile KARAKOYUN

Doğum Yeri ve Yılı :KONAK/1992

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : vtkarakoyun@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Şehit Erkan Özcan Lisesi

Ön Lisans : Atatürk Üniversitesi, İş Sağlığı ve Güvenliği

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Fizik Bölümü,

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Fizik Anabilim Dalı,

Mesleki Deneyim

Avni Gemicioğlu Ortaokulu (Sözleşmeli Öğretmenlik) 2016-2017

Yaşar Üniversitesi (Yarı Zamanlı Araştırma Görevlisi) 2018- halen