



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SERAMİK SİNTİLATÖRLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Tolga TAYLI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Gökhan ORHAN**

**II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Behiye YÜKSEL**

Ağustos, 2018

İSTANBUL

Bu çalışma 10/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliğı Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliğı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

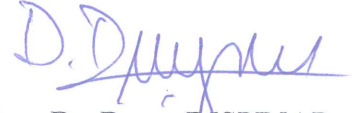
Tez Jürisi



Prof. Dr. Gökhan ORHAN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpařa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Servet TİMUR
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



Doç. Dr. Derya DİŞPINAR
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpařa
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. İlven MUTLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpařa
Mühendislik Fakültesi



Dr. Öğr. Üyesi Gökçe HAPÇI
AĞAOĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpařa
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 31044 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, TÜBİTAK'ın 113E985 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, hoş görülerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bana bu çalışmayı yapma şansını veren danışman hocalarım Prof. Dr. Gökhan Orhan ve Doç. Dr. Behiye Yüksel'e, bu çalışmada bana her alanda yardımcı olan Y. Müh. Berk Alkan'a, her durumda yanımda olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Gökçe Hapçı Ağaoğlu'na, her adımda beni destekleyen sevgili arkadaşlarım Dr. Hamdi Ekici ve Y.Müh. Muhammet Recep Soran'a , hayatım boyunca attığım her adımda, iyi ve kötü günlerim de yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ağustos 2018

Tolga TAYLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1. SİNTİLATÖRLER.....	2
2.1.1 Organik Kristal Sintilatörler	2
2.1.2 Organik Sıvı Sintilatörler	2
2.1.3 Polimer Matrisli Sintilatörler.....	3
2.1.4 İnorganik Kristal Sintilatörler.....	3
2.1.5 Seramik Sintilatörler.....	3
2.2 LÜMİNESANS	4
2.3 SİNTİLATÖR SERAMİK MALZEME SENTEZLEME YÖNTEMLERİ.....	7
2.4 SOL-JEL YÖNTEMİ	7
2.4.1 Sol Jel Proses Adımları	8
2.4.1.1 Hidroliz ve Kondenzasyon	8
2.4.1.2 Jelleşme.....	9
2.4.1.3 Yaşlandırma.....	9
2.4.1.4 Kurutma	10
2.4.1.5 Sinterleme	10
2.4.2 Pechini Sol – Jel Yöntemi	10
2.5 LİTERATÜR ÖZETİ	12
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	15
3.1 HAMMADDE VE ÜRETİM YÖNTEMİ.....	15
3.2 KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	17
4. BULGULAR.....	19

5. TARTIŞMA VE SONUÇ	39
KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ	43



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Farklı sintilatör malzemeler	4
Şekil 2.2: Jablonski Diyagramı [10]	5
Şekil 2.3: Metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu [15]	8
Şekil 2.4: Alkol kondenzasyonu [15].....	9
Şekil 2.5: Su kondenzasyonu [15].....	9
Şekil 2.6: Sitrik asit ve etilen glikol transesterifikasyon reaksiyonu [17].....	11
Şekil 2.7: Pechini sol-jel yöntemi [17].....	11
Şekil 3.1: Numune sentez adımları. a)Sol hazırlama b) Jelleşmiş numuneler kalsinasyon sonrası c) Tozlar termal işlem sonrası d) Peletlenmiş, sinterlenmiş numune.....	16
Şekil 3.2: Karakterizasyon akış şeması.....	18
Şekil 4.1: Gd ₂ O ₃ : Eu ₂ O ₃ Numunelerinin Toplu XRD Grafiği	19
Şekil 4.2: Gd ₂ O ₃ : Tb ₄ O ₇ Numunelerinin Toplu XRD Grafiği	20
Şekil 4.3: Lu ₂ O ₃ : Eu ₂ O ₃ Numunelerinin Toplu XRD Grafiği	20
Şekil 4.4: Lu ₂ O ₃ : Tb ₄ O ₇ Numunelerinin Toplu XRD Grafiği	21
Şekil 4.5: Gd ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃ numunelerinin SEM görüntüleri, a) GE2, b) GE4, c) GE5, d) GE7	21
Şekil 4.6: Gd ₂ O ₃ :Tb ₄ O ₇ numunelerinin SEM görüntüleri, a)GT0.05, b) GT0.3, c) GT0.5, d) GT1	22
Şekil 4.7: Lu ₂ O ₃ : Tb ₄ O ₇ Numuneleri SEM Görüntüleri, a) LE1, b)LE2, c) LE5, d) LE7	23
Şekil 4.8: Lu ₂ O ₃ : Tb ₄ O ₇ Numuneleri SEM Görüntüleri, a) LT0.05, b) LT0.2, c) LT0.5, d) LT3	23
Şekil 4.9: GE3 Numunesi RAMAN Analizi (632,8 nm dalgaboyunda).....	24
Şekil 4.10: GT0.3 Numunesi RAMAN Analizi (532 nm dalgaboyunda).....	26
Şekil 4.11: LE3 Numunesi RAMAN Analizi (632,8 nm dalgaboyunda)	26

Şekil 4.12: LT0.4 Numunesi RAMAN Analizi (532 nm dalgaboyunda)	27
Şekil 4.13: Lu ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃ Numunelerinin Toplu RAMAN Analizleri (532 nm dalgaboyunda)	28
Şekil 4.14: Lu ₂ O ₃ :Tb ₄ O ₇ Numunelerinin Toplu RAMAN Analizleri (532 nm dalgaboyunda)	28
Şekil 4.15: Gd ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃ Numuneleri XPS Analizleri	29
Şekil 4.16: Gd ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃ Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizleri	30
Şekil 4.17: Gd ₂ O ₃ :Tb ₄ O ₇ Numuneleri XPS Analizleri	31
Şekil 4.18: Gd ₂ O ₃ :Tb ₄ O ₇ Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizleri	31
Şekil 4.19: Lu ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃ Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizleri.....	32
Şekil 4.20: Lu ₂ O ₃ :Tb ₄ O ₇ Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizleri.....	33
Şekil 4.21: GE4 Numunesinin Emisyon Spektrumu.....	34
Şekil 4.22: GT0.4 Numunesinin Emisyon Spektrumu.....	35
Şekil 4.23: Lu ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃ Numunelerinin Emisyon Spektrumları	36
Şekil 4.24: Lu ₂ O ₃ :Tb ₄ O ₇ Numunelerinin Emisyon Spektrumları	36
Şekil 4.25: a) Gd ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃ ve b) Gd ₂ O ₃ :Tb ₄ O ₇ kompozisyonlarının radyolüminesans şiddetlerinin karşılaştırılması.....	37
Şekil 4.26: a) Lu ₂ O ₃ :Eu ₂ O ₃ ve b) Lu ₂ O ₃ :Tb ₄ O ₇ kompozisyonlarının radyolüminesans şiddetlerinin karşılaştırılması.....	38

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1: Gd ₂ O ₃ : Eu ₂ O ₃ numune bileşimleri.....	16
Tablo 3.2: Gd ₂ O ₃ : Tb ₄ O ₇ numune bileşimleri.....	16
Tablo 3.3: Lu ₂ O ₃ : Eu ₂ O ₃ numune bileşimleri.....	17
Tablo 3.4: Lu ₂ O ₃ : Tb ₄ O ₇ numune bileşimleri.....	17



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
-----------------	-----------------

Eu	: Evropiyum
Gd	: Gadolinyum
Lu	: Lutesyum
Tb	: Terbiyum

Kısaltmalar	Açıklama
--------------------	-----------------

CL	: Cathodoluminescence
PL	: Photoluminescence
SCS	: Solution Combustion Synthesis
XRD	: X-Ray Diffraction Analysis
FE-SEM	: Field Emission Scanning Electron Microscopy
TEM	: Transmission Electron Microscopy
HRTEM	: High Resolution Transmission Electron Microscopy
XEL	: X-Ray Excited Luminescence Analysis
BGO	: Bizmut Germanat
WAXD	: Wide Angle X-Ray Diffraction
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERAMİK SİNTİLATÖRLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Tolga TAYLI

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gökhan ORHAN

II. Danışman : Doç. Dr. Behiye YÜKSEL

Sintilatörler bir enerji tarafından uyarıldıktan sonra, absorbladıkları bu enerjiyi görünür ışık olarak yayımlayan malzemelerdir. Bu tez kapsamında Gadolinyum ve Lutesyum oksitlerinin konak, Evropiyum veya Terbiyum oksitlerin katkı olarak seçildiği seramik oksit sintilatörlerin optik özelliklerinin katkı oranına bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Pechini sol-jel yöntemiyle sentezlenen malzemeler XRD, SEM, Raman ve XPS analizleri ile karakterize edilmiş ve emisyon spektroskopisi ile optik özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, katkı oranının tezde belirtilen oranlarda artırılması konak malzemenin kristal yapısını bozmamıştır. Ancak artan katkı oranıyla malzemelerin tane boyutlarında küçülme gözlenmiştir. Ayrıca katkı oranları optik özellikler bakımından malzemeleri belirli bir orana kadar iyileştirmiş, optimum orandan fazla miktarlarda katkı durumunda emisyon sonuçları olumsuz etkilenmiştir.

Ağustos 2018, 55 sayfa.

Anahtar kelimeler: Seramik Sintilatör, Radyolüminesans, Nadir Toprak Oksitleri.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

IMPROVEMENT OF OPTICAL PROPERTIES OF CERAMIC SCINTILLATORS

Tolga TAYLI

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gökhan ORHAN

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Behiye YÜKSEL

Scintillators are materials that emit this energy as visible light after they are stimulated by an energy. In this study, the effect of additive ratios of Europium and Terbium in Gadolinium and Lutetium on optical properties was investigated. Samples synthesized via Pechini sol-gel method were characterized by XRD, SEM, Raman and XPS analyzes and their optical properties were investigated by emission spectroscopy.

According to the results obtained, the increase of the additive ratio at the rates indicated in the study did not change the crystal structure of the host material. However the particle size of the materials decreased with increased additive ratios. In addition, the additive ratios enhanced the optical properties to a certain extent and emission results affected negatively from higher additive ratios.

August 2018, 55 pages.

Keywords: Ceramic Scintillators, Radioluminescence, Rare Earth Oxides.

1. GİRİŞ

Sintilatörler yüksek enerjili fotonlar tarafından uyarıldıktan sonra bu enerjinin bir kısmını absorbe edip görünür ışık olarak yayan malzemeler olarak tanımlanırlar. 1895 yılında Willhelm Conrad Röntgen'in X-ışınlarının keşfiyle, X-ışınları tespiti ve araştırılması için farklı malzemeler kullanılmaya başlandı. İlk sintilatörler olarak nitelendirilebilecek olan ZnS Crookes ve Rutherford tarafından, uranil tuzları Becquerel tarafından X-ışınlarının yapısını daha iyi inceleyebilmek için kullanıldı. Bunların sonucu olarak insanlık yeni ve daha verimli sintilatör malzemeler aramaya başladı. İlerleyen yıllarda fotoçoğaltıcı lambaların (PMT) keşfiyle görsel ışıldama sayımı yerini fotonların elektronik olarak sayımına bıraktı. Aynı dönemde Robert Hofstadter talyum katkılandırılmış sodyum iyodürü üretti. Bu malzeme patenti alınan ilk sintilatör malzeme olarak tarihe geçti. NaI(Tl) günümüzde bile geniş kullanım alanı bulan bir sintilatördür. Sintilatör malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar ile günümüzde sintilatör seramik malzemeler öne çıkmaktadır. Bu alanda özellikle nadir toprak elementleri özel elektronik özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedirler [1]. Sintilatörler günümüzde tıbbi teşhislerde kullanılan radyasyon dedektörlerinde, nükleer tıpta, yüksek enerji fiziğinde, dozimetride kullanılmaktadırlar [2]. Görüntüleme teknolojilerinin, nükleer tıbbın, astrofiziğin hızla geliştiği günümüzde sintilatörlerin bu alanlardaki rolü büyüktür. Bu nedenle mevcut sintilatörlerin geliştirilmesi ve yeni malzemelerin keşfedilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Bu tez kapsamında nadir toprak elementleriyle katkılandırılan seramik sintilatörlerin özellikleri incelenecektir. Sintilatörlerin sentezi Pechini sol-jel yöntemi ve takibinde sinterleme prosesleri ile yapılmıştır. Sentezlenen numunelerin XRD, Raman, XPS gibi karakterizasyon analizleriyle birlikte emisyon spektroskopisi ile de optik özellikleri incelenmiştir. Işık yayımında elde edilebilecek en yüksek verimliliği sağlamak amacıyla sentezde kullanılan nadir toprak elementlerinin optimum oranları hesaplanmaya çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. SİNTİLATÖRLER

Sintilatörler X-ışınlarını görünür ışığa dönüştüren genellikle yüksek yoğunluklu lüminesans malzemelerdir. Lüminesans olayı ilk olarak 1888'de Alman fizikçi Eilhardt Wiedemann tarafından tanımlanmıştır. Wiedemann luminesans terimini maddeden, ısıdan kaynaklı olmayan ışık emisyonu olarak tanımlamıştır. Günümüzde lüminesans olayı maddenin dış bir enerji kaynağı tarafından uyarılması ve bu absorblanan uyarılma enerjisinin ışık olarak yayılması olarak tanımlanır [3]. Yayınlanan bu enerji yalnızca görünür ışık olarak değil yakın ultraviyole ve yakın infrared ışınlar olarak da yayılabilir. Günümüzde sintilatörler tıbbi teşhis cihazlarında, dozimetride, nükleer tıp yüksek enerji fiziği gibi alanlarda kullanılmaktadır. Sintilatör malzemeler genel olarak yapılarına göre farklı kategorilerde incelenirler. Aşağıda farklı sintilatör malzemeler yapılarına göre sınıflandırılarak detaylı olarak anlatılmıştır.

2.1.1 Organik Kristal Sintilatörler

Organik kristal sintilatörler benzen halka yapısı barındıran aromatik hidrokarbonlardan oluşur. Bu malzemelerin lüminesans süresi en çok birkaç nanosaniyedir. Mekanik olarak iyi özelliklere sahip olmalarına rağmen enerjiye tepkileri anizotropiktir. Yapılarında C, H, O gibi hafif elementlerin yüksek oranda bulunması nedeniyle enerji absorpsiyon oranları düşüktür. Ayrıca kolayca işlenemez, büyük boyutlarda sentezlenemezler. Bu sebeplerden dolayı çok fazla tercih edilmemektedirler. Naftalin, antrasen, trans-stilben gibi hidrokarbonlar bu gruba örnektir [4].

2.1.2 Organik Sıvı Sintilatörler

Organik sıvı sintilatörler bir ya da birden fazla organik sintilatör barındıran organik solventlerdir. Genel olarak çözünenler flüorlar ve dalga boyu değiştiren sintilatörlerdir. Bu sıvıların büyük çoğunluğunda çözünmüş olarak bulunan oksijen sönmüleyici katkı olarak davranır ve yayınlanan ışık şiddetini düşürür. Organik kristal sintilatörlerde olduğu gibi hızlı floresans gerçekleştirirler. Sıvı fazda bulunmalarından dolayı istenilen detektör tasarımına uyarlanabilirler [4].

2.1.3 Polimer Matrisli Sintilatörler

Polimer matrisli sintilatörler içerisinde floresans gösteren katkıyı barındıran katı plastik esaslı malzemeleri tanımlar. Bu malzemelerde lüminesans özelliği yapıya katılan aktivatörler ile sağlanır. Polimer matrisli sintilatörler yüksek şiddette ışık emisyonu, hızlı floresans gibi iyi optik özellikler gösterir. Ancak malzemenin yapısı itibariyle şekillendirilip istenilen tasarıma uyarlanabilmesi plastik sintilatörlerin en önemli avantajıdır.

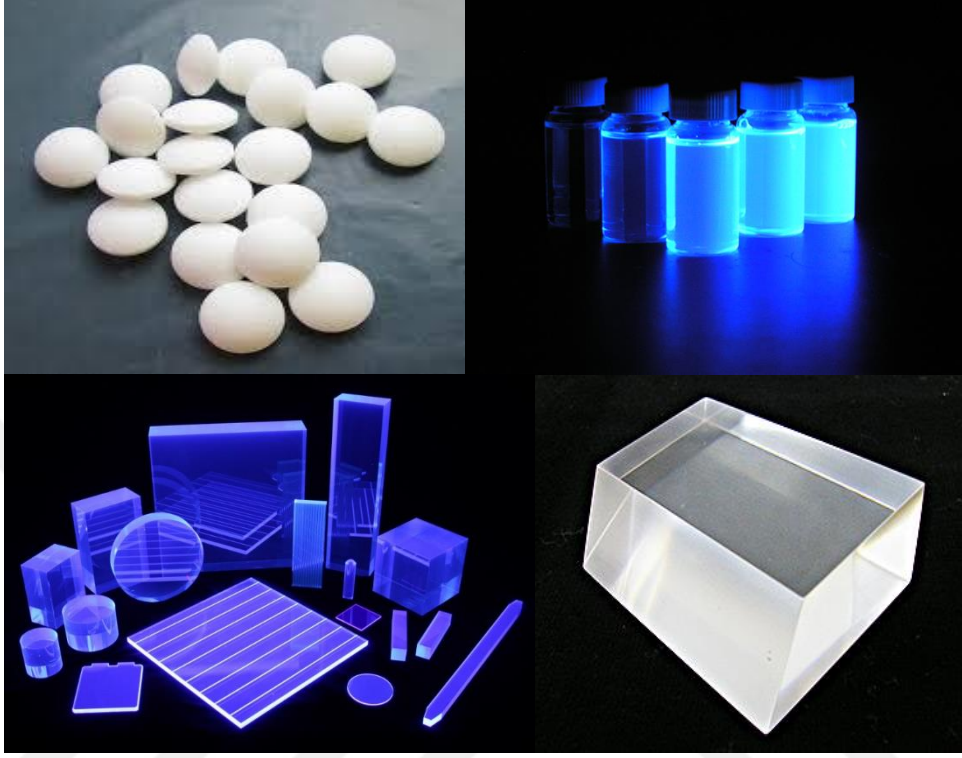
2.1.4 İnorganik Kristal Sintilatörler

Saf kristal yapıda ya da az miktarda aktivator impürite içeren sintilatör kristaller bu kategoride toplanır. İnorganik kristal sintilatörler yüksek enerjili gama ışınlarını yakalamada yüksek performans gösterirler. Yüksek yoğunlukludurlar, yüksek şiddette ışık yayımlarlar ve kısmen radyasyon direnci gösterirler. Sintilasyon mekanizması malzemelerde kristal kafesin yapısına bağlıdır. NaI benzeri saf bir inorganik kafes yapısında elektronlar sadece belirli enerji bantlarında bulunabilirler. Saf kristallerde elektronlar yasak enerji bantlarında veya bant aralığında bulunamazlar. Saf kristallerde absorblanan enerji valans bandındaki elektronları iletim bandına taşır. Bu elektronlar düşük enerjili konuma dönmek için foton yayımlarlar [5]. NaI(Tl), CsI(Tl), BGO, CdWO₄, GSO:Ce gibi sintilatörler bu grubun en çok bilinen üyeleridirler.

2.1.5 Seramik Sintilatörler

Genellikle inorganik kristal sintilatörlerin içerisinde tanıtılan bu grup yakın geçmişe kadar inorganik tek kristal sintilatörlerin gölgesinde kalmıştır. Ancak basit proseslerle üretilebildikleri ve optik özelliklerinin özellikle X-ışını absorblama konusunda yüksek yoğunluklarından ötürü çok iyi sonuçlar vermesi sonucunda seramik sintilatör malzemeler arasında son dönemde üzerine en çok çalışılan sintilatör gruplarından biri olmuştur. Klasik bir inorganik yapıda tek kristalli sintilatör üretiminde kullanılan sentez yöntemleri, pahalı olmalarının yanı sıra uzun süren sentez süreleri ve üretilen kristalin boyutunun kısıtlı olması yönünden verimsizdir. Bu sintilatör malzemelerin yerine saydam seramikler ve camların kullanılması ile sentezdeki bu olumsuzluklardan uzaklaşmıştır. Ancak cam sintilatörler ışık emisyonu açısından kristalin yapıdaki malzemelere oranla daha zayıf özelliktedirler. Diğer yandan çok kristalli seramik sintilatörler kristalin özelliklerini koruyabilen, yüksek

çözünürlüklü radyasyon detektörlerinde kullanılabilir kadar verimli ve üretimi daha kolay olan malzemelerdir [6]. Şekil 2.1’de farklı sintilatör malzemeleri verilmiştir [7,8].

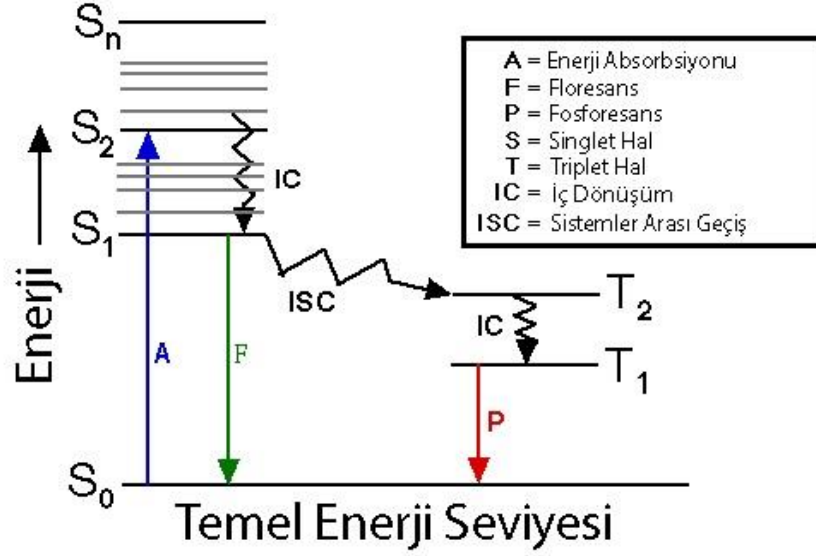


Şekil 2.1: Farklı sintilatör malzemeler [7,8].

2.2 LÜMINESANS

Belirli bir kaynak tarafından uyarılmış elektronun absorbladığı enerji ile daha yüksek enerjili bir banda geçişi ve ardından absorbladığı bu enerjiyi yakın UV, yakın IR veya görünür ışık olarak yayımlayarak daha düşük enerjili bir banda geçişi olayına lüminesans denir. Tarihin farklı dönemlerinde farklı milletler tarafından yazılmış kaynaklar insanlığın uzun süredir lüminesansın varlığından haberdar olduğunu göstermektedir. İnsanlığın lüminesans ile tanışıklığı eski olmasına rağmen bu olayı ilk tanımlayan Eilhardt Widemann (1888) olmuştur. Wiedemann lüminesans gösteren malzemeleri Yunanca’da ‘ışık taşıyan’ anlamına gelen ‘fosfor’ olarak tanımlamıştır [9]. Şekil 2.2’de Jablonski Diyagramı üzerinden lüminesansın oluşum mekanizması gösterilmiştir. İlk olarak uyarılan elektronlar absorbladıkları enerji miktarına bağlı olarak temel enerji seviyelerinden daha yüksek enerji seviyelerine taşınırlar. Bu noktada elektronlar iç dönüşüm yaparak S1 enerji seviyesine düşerler. İç dönüşüm olayı

herhangi bir foton yayımlamadan, elektronun titreşim yaparak enerjisini düşürmesi olarak tanımlanır. Bu noktada S_1 seviyesindeki elektron absorblamış olduğu enerjiyi ışık olarak yayımlayarak temel enerji seviyesine döner. Bu olay ‘floresans’ olarak tanımlanır.



Şekil 2.2: Jablonski Diyagramı [10].

Bu seviyede uyarılmış bir elektronun spinin ters dönmesiyle ‘sistemler arası geçiş’ gözlenebilir. Şekilde singlet durumdan titreşim seviyeleri uygun olan bir triplet duruma geçiş gösterilmiştir. Geçiş gerçekleştikten sonra uyarılmış elektron tekrar iç dönüşüm geçirir ve ardından absorbladığı enerjiyi yayımlayarak temel enerji seviyesine geri döner. Bu olaya ise fosforesans denir. Luminesans olayı malzemenin uyarılma enejsi kesildikten sonra ışık emisyonuna devam edip etmeyeceğine göre iki farklı durum göstermektedir:

- Floresans: Normal durumda elektronlar düşük titreşim halleri ile enerji seviyesi olarak temel halde bulunurlar. Enerji absorbladıkları durumlarda daha yüksek seviyelere taşınırlar. Uyarılmış durumda bulunan elektron titreşimsel enerjisini kaybederek uyarılmış enerji seviyeleri arasından en düşük enerji olan seviyeye iner. Bu noktada elektron enerjisini floresans yaparak temel hale geri döner [11].

- Fosforesans: Uyarılmış halden temel hale dönüş durumu esnasında fosforesans görülebilir. Sistemler arası geçiş esnasında elektron spin değiştirerek triplet hale geçebilir. Bu durumda daha düşük enerjili temel hale geçiş iç dönüşüm veya fosforesansla sağlanabilir. Ancak triplet halden singlet hale geçiş ihtimali singlet – singlet geçiş ihtimalinden çok daha azdır. Triplet haldeki elektron bu seviyede singlet halden daha uzun süre kalır. Bu nedenle elektronu uyaran enerji kesilse bile emisyon devam eder [12].

Lüminesansın uyarılma enerjisine ya da luminesansı oluşma yöntemine göre farklı türleri bulunmaktadır. Bunlar;

- Fotolüminesans: Uyarılma elektromanyetik radyasyon tarafından yapıldığı zaman ortaya çıkan emisyon olarak tanımlanır. Günümüzde floresans maddenen uyarılma süresince emisyon olması durumundaki olaya, fosforesans ise uyarılma enerjisi kesildikten sonra da insan gözüyle görülebilen lüminesans olayıdır.
- Radyoluminesans: Malzemenin bir X-ışını kaynağı ile uyarılmasıyla ışımaya geçme durumuna denir.
- Biyoluminesans: Lüminesansın canlı bir organizma tarafından açığa çıkarıldığı olaydır. Bazı canlılar yapılarında buldukları ışık yayıcı molekülleri kimyasal reaksiyonlarla uyararak lüminesans yaparlar. Ateşböceği gibi böcekler, bazı mantarlar, fenerbalıkları ve hatta bazı bakteriler bile bu reaksiyonu kontrol edebilirler.
- Triboluminesans: Mekanik bir olay veya mekanik olay sonucu ortaya çıkan elektrik enerjisi ile oluşan fosforesans türüdür. Bazı mineraller çizildikleri ya da darbe aldıkları zaman parlamlar.
- Katodoluminesans: Madde bir elektron demeti tarafından uyarıldığı zaman yayımlanan ışığı tanımlamak için kullanılır. Katodoluminesans taramalı (SEM) ve taramalı geçirimsiz (STEM) elektron mikroskoplarında malzemenin bileşimini ve optik özelliklerini incelemeye kullanılan bir olaydır.

2.3 SİNTİLATÖR SERAMİK MALZEME SENTEZLEME YÖNTEMLERİ

Bu çalışma kapsamında sentez yöntemi olarak kullanılan Pechini sol-jel metodu detaylı olarak anlatılacaktır. Benzer çalışmalarda kullanılan sol-jel yöntemine alternatif olabilecek farklı sentez prosesleri aşağıda gösterilmiştir.

- **Melt Quenching Yöntemi:** Genellikle cam ve saydam seramik üretiminde kullanılır. İstenilen bileşimde hazırlanmış tozlar öğütülüp karıştırıldıktan sonra karışım ergiyik haline gelene kadar termal işleme tabi tutulur. Ergiyik preslenip soğutulularak ilk haline gelmesi sağlanır. Ardından termal işlem ve parlatma kademeleri ile malzeme sentezi tamamlanmış olur.
- **Spin Coating Yöntemi:** Bir altlık üzerine sintilatör malzemenin kaplanması istenilen durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Kaplama malzemesi önce uygun bir çözücüde çözülerek solvent hazırlanır. Bu solvent altlık merkezine uygulanır ve ardından sistem döndürülmeye başlanır. Dönme etkisiyle birlikte uçucu özellikteki çözücü ortamdan uzaklaştırılır ve kaplama tamamlanmış olur [13].
- **Solution Combustion Synthesis Yöntemi:** Bu yöntem özellikle seramik oksit tozlarının nano boyutta sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu oksit tozlar metal nitratların belirli yakıtlarla oluşturduğu çözeltiler kullanılarak sentezlenmektedir. Yöntem sıcaklığın etkisi ile gerçekleşen reaksiyonun yapıda ekzotermik bir reaksiyon oluşturması sonucu kendi kendine devam etmesi ve buna bağlı kendiliğinden devam eden reaksiyon sonucunda toz malzemenin oluşumuna dayanmaktadır [14].

2.4 SOL-JEL YÖNTEMİ

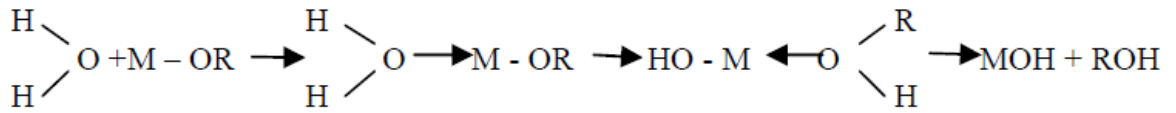
Sol – jel yöntemi malzemenin bilinen üretim yöntemlerine göre daha düşük bir sıcaklıkta çözelti oluşturup, bu çözeltilerden malzemenin katı halini üretmeyi esas alır. Bu yöntem ile işlenebilmeleri için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyan malzemelerin eritme işlemine tabi tutulmadan istenilen özelliklerde üretilebilmesi mümkündür. Yöntem, oda sıcaklığına kadar düşen sıcaklıklarda uygulanabilirliği ve son ürüne şekil vermedeki kolaylığı [15] gibi nedenlerden dolayı günümüzde birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır. 19.yy sonunda Ebelmen'in SiCl_4 ve alkol ile ilk metal alkoksidi üretilen bileşimin açık hava atmosferinde

jelleştiğini bulmasıyla ilk sol-jel malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. O dönemde beklenildiği kadar dikkat çekmeyen sol-jel yöntemi 20.yy'da tam anlamıyla keşfedilmiştir. Yöntem sayesinde alkoksitler ile oksit filmlerin üretilebileceği anlaşılmıştır. Sol – jel yöntemi temel olarak inorganik polimerlerin veya seramiklerin çözelti halinden başlayıp bir sıvı öncü oluşturmasıyla sole dönüşmesi ve ardından ağırlı bir yapıya sahip olan jelin oluşmasına dayanmaktadır. Yöntemde ilk olarak malzemenin uygun bir çözücü içerisinde (ör. alkol) çözülerek kolloidal bir çözelti hazırlanır. Bu çözelti içerisinde meydana gelen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla yapı jelleşmeye başlar. Bu yapı viskozitesi giderek artan bir biçimde dönüşümüne devam eder. Jelleşme tamamlandığında yapı kurutma ve ardından termal işleme tabi tutularak son ürün elde edilir.

2.4.1 Sol Jel Proses Adımları

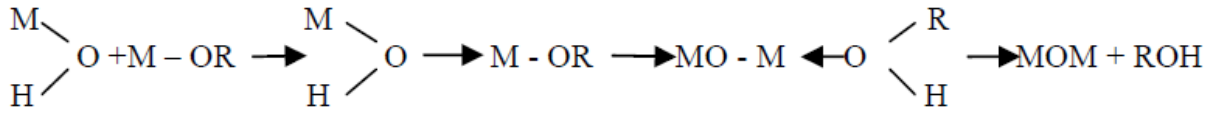
2.4.1.1 Hidroliz ve Kondenzasyon

Prosesin ilk adımı olan homojen çözelti hazırlama aşamasında başlangıç malzemesi uygun çözücü yardımıyla çözülür. Bunlar metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoldür. Çözelti hazırlandıktan sonra alkoksitlere su eklenerek hidroliz işlemi başlatılır. Çözeltinin pH değerinin 7'den farklı olması bu aşamada reaksiyonu hızlandıracığından ortama katalizör olarak asit ya da baz ilavesi yapılır. Hidroliz tamamlandıktan sonra solün pH değeri 7 ye çekilerek jelleşme başlatılır. Bu aşamada ıslak jel olarak adlandırılan yapı meydana gelmeye başlar [16]. Bu adımın reaksiyonları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

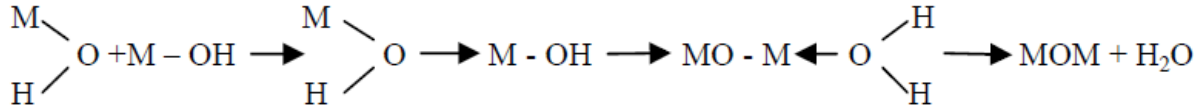


Şekil 2.3: Metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu [15].

Hidroliz aşamasını alkolün ve suyun kondenzasyon reaksiyonları takip eder.



Şekil 2.4: Alkol kondenzasyonu [15].



Şekil 2.5: Su kondenzasyonu [15].

2.4.1.2 Jelleşme

Jelleşme solün viskozitesinin artmasıyla elastik bir katı gibi davranmasına neden olan adım olarak tanımlanabilir. Hidroliz ve kondenzasyon adımları sonucunda metal bileşikleri kümeler halinde büyüyerek jeli oluştururlar. Bununla birlikte jel oluşumu sırasında bir kısım sol hala ortamda bulunacaktır. Son sol kümesi ile birleşmeyi tamamlamış jel yapı birleştiğinde jelleşme aşaması tamamlanmış olur. Jelleşme ile gerçekleşen reaksiyonların hızına bağlı olarak son ürünün mikroyapısı kontrol edilebilmektedir [16].

2.4.1.3 Yaşlandırma

Jelleşme adımının tamamlanması ile birlikte yapı akışkanlığını kaybederek elastik bir katı gibi davranmaya başlar. Yaşlanma adımında önceki adımlardaki gibi görsel bir değişim olmamasına rağmen jel yapısında halen aktiflik devam etmektedir. Bu aşamada yapıda polimerizasyon, kabalaşma ve faz dönüşümü olmaktadır. Polimerizasyon sırasında yapıda hapsolmuş sıvılarda kondenzasyon devam etmekte ve yapı içerisindeki bağlanma sayısı artmaktadır. Ayrıca oluşan jelin büzülmesi sonucunda sıvı atılması olayı da meydana gelmektedir. Bu durum sineriz olarak tanımlanmaktadır. Kabalaşma ya da diğer adıyla olgunlaşma prosesi ise yapı içerisindeki parçalanma, tekrar çökme reaksiyonlarıdır. Yaşlandırma sırasında meydana gelen bir diğer durum kristalizasyondur. Yapı bu aşamada ayrışıp tekrar çökme gösterdiği için tekrar organize olabilmektedir [16].

2.4.1.4 Kurutma

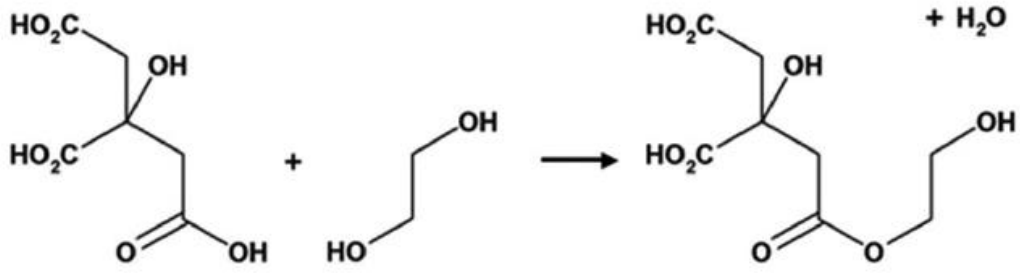
Poroz yapıdaki jelin kurutma prosesi birkaç aşamadan oluşmaktadır. Başlangıçta, buharlaşan sıvıdan dolayı açılan boşluk katı iskelette çekme meydana gelmesine neden olur. Böylece sıvı – buhar arafaz bölgesi katı iskeletin dışına taşınır. İskelet çekilme olayına direnecek kadar sertleştiği zaman ise sıvı iskelet içine girerek yüzeye yakın kısımlarda boşlukların oluşumuna neden olacaktır. Bu boşluklar hava ile dolsa bile buharlaşma bu boşluklardan devam eder. Son olarak yapıda kalan sıvı, iskelet içine hapsolür. Kuruma işlemi yapıda sıkışmış sıvının buharlaşması ve dış kısımda bulunan buharın difüzyonu ile gerçekleşmektedir [16].

2.4.1.5 Sinterleme

Son olarak, katılaştıran yapı sinterleme ile tamamen yoğunlaştırılır. Jellerde sinterleme sıcaklığı, hızı, atmosferi gibi değişkenler son ürünün yapısı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Farklı uygulama parametreleriyle son üründe farklı tane boyutu ve kristal yapılar elde edilebilmektedir [16].

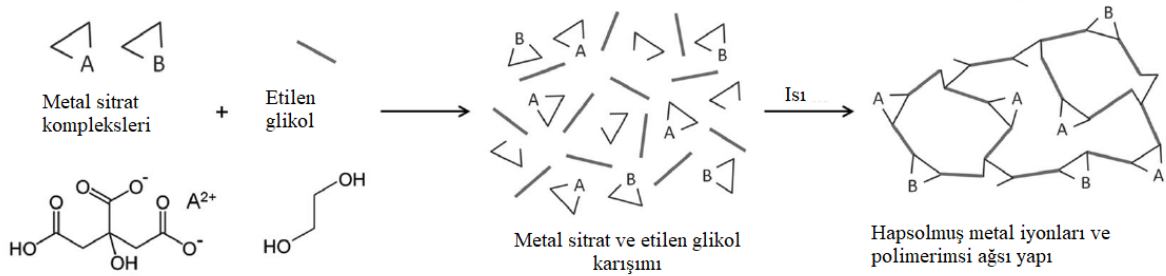
2.4.2 Pechini Sol – Jel Yöntemi

Pechini metodu klasik sol gel metodundaki homojen metal/sitrat komplekslerin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Ancak yöntem, bileşimi değiştirmek suretiyle yapıdaki metal iyonlarını polimer yapı içerisine hapsedmektedir. Yöntemin amacı, organik matriksin termal etkiyle bozunmasını geciktirerek son ürünün üzerinde daha çok kontrol sağlanmasıdır. Pechini metodundaki en önemli reaksiyon sitrik asit ve etilen glikol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonudur. Sentezleme aşamasının başlangıcında, metal tuzu su içerisinde etilen glikol ve sitrik asit birlikte çözülerek homojen bir çözelti hazırlanır. Solüsyonun ısıtılması ile birlikte sitrik asit ve etilen glikol arasında reaksiyon başlar. Bu reaksiyonun sonucunda yapıyı kaplayan geniş bir ağısı yapı oluşur [17].



Şekil 2.6: Sitrik asit ve etilen glikol transesterifikasyonu [17].

Polimer ağ yapısının oluşmasının ardından malzeme içerisindeki organik kalıntılar fırın atmosferinde yakılarak uzaklaştırılır. Bu işlem sonucunda seramik ürün elde edilmiş olur. Bu yöntemin en önemli avantajlarından biri iki veya daha fazla metalin yapıda homojen bir şekilde dağılmasına olanak vermesidir. Şekil 2.7’de Pechini sol-jel yönteminin adımları kısaca özetlenmiştir.



Şekil 2.7: Pechini sol-jel yöntemi [17].

2.5 LİTERATÜR ÖZETİ

Ramírez, A. d. J. M ve arkadaşları [18], Eu^{+3} ve Tb^{+3} dop edilmiş nano boyutta Gd_2O_3 tozları sol-jel yöntemi kullanarak üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, termal işlemin yapı, morfoloji ve optik özellikler üzerindeki etkisi TGA, XRD, TEM ve X-ray emisyon spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Üretilen nanopartiküllerin termal işlem parametrelerine bağlı olarak tane boyutları 12 ila 46 nm arasında değişmektedir. 600 - 1000°C sıcaklık aralıkları arasında üretilen tozlarda kübik yapı elde etmişlerdir. Termal işlem sıcaklığının artmasıyla tane boyutunda büyüme gözlenirken emisyon şiddetinde düşüş gözlemlenmiştir. Elde edilen nano seramikler tıbbi görüntüleme sistemlerinde kullanılması adına iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Xiangyang Chen ve arkadaşları [19], spin coating yöntemi ile yüksek kalitede, ince $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ film sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sentezleme aşamasında iki farklı tür spin coating metodu denemişlerdir. Çalışmada sentezlenen filmleri XRD, PL, FE-SEM analiz yöntemleri kullanarak karakterize etmişlerdir. Alternatif olarak sunulan spin coating ile sentezlenen numuneler daha yoğun ve kalın film kaplamalar elde etmişlerdir. Bunun sonucu olarak da emisyon şiddetlerinde iyileşme tespit etmişlerdir.

JiangKun Cao ve arkadaşları [20], melt quenching yöntemi kullanarak BaLuF_5 içeren Tb^{+3} dop edilmiş oksifluoride camları nanokompozit olarak sentezlemişlerdir. Numuneler XRD, TEM, HRTEM, PL, XEL analizleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında sentezlenen sintilatörün ağır çekim x-ışını uygulamalarında kullanılabileceği görülmüştür.

Zhaohua Luo ve arkadaşları [21], $\text{Ce}:\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ seramik sintilatörünü ultrason yardımlı kimyasal çöktürme metodu ile sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Numuneler floresans spektrometrisi, SEM analizleri yardımıyla karakterize edilmiştir ve ticari BGO sintilatörüyle karşılaştırılmıştır. Üretilen numunelerin homojen bir tane boyutuna sahip, geçirgenliği yüksek, lüminesans ve sintilasyon açısından bir bilgisayarlı tomografi detektörü uygulaması için uygun olduğu belirtilmiştir.

L. Hernández-Adame ve arkadaşları [22], $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ nanoparçalarını üretilen malzemeleri hidrotermal çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Ürettikleri bu sintilatör malzemeleri çözelti sıcaklığı, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı gibi parametreleri değiştirerek incelemişlerdir. Çalışmada WAXD TEM ve FTIR analizleri sintilatörlerin kristal yapısını ve

morfolojisini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Analizler sonucunda başlangıç konsantrasyonu ve sürenin son ürünün boyut kontrolü ve morfolojisinde önemli rol oynadığı gösterilmiştir. Ayrıca sentezlenen numuneler UV ışık altında yeşil renk emisyon vermiştir.

Pingfan Du ve arkadaşları [23], Tb^{+3} dop edilmiş sintilatör nanofiberleri electrospinning yöntemi ile sentezlemişler ve lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Fiberlerin karakterizasyonu TGA, FESEM, XRD ve FTIR analizleri ile yapılmıştır. Nanofiberler seçilen yöntem ile 80nm ortalama çapta üretilmiştir. %3 Tb^{+3} dop konsantrasyonunda en yüksek emisyon şiddetleri elde edilmiştir.

N. Dhananjaya ve arkadaşları [24], solution combustion synthesis (SCS) kullanarak $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nano fosforlarını sentezleyip fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Sintilatör tozların karakterizasyonları XRD, SEM, FTIR, PL analizleri yapılarak tamamlanmıştır. Analizler sonucunda başlangıçta saf kübik yapıda olan Gd_2O_3 tozlarının kristal yapılarının dop malzemesi olan Eu oranı arttıkça monoklinik yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. En yüksek PL emisyon değerleri ise molce %4 Eu katkısı ile elde edildiği belirtilmiştir.

L.G. Jacobsohn ve arkadaşları [25], SCS ile ürettikleri $Gd_2O_3:Eu$ sintilatör malzemelerin farklı termal işlem sıcaklıkları altında PL emisyonlarındaki değişimi incelemişlerdir. Sintilatörler XRD, SEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiş ve fotolüminesans emisyon şiddetleri ölçülmüştür. Farklı termal işlem sıcaklıklarının malzemenin tane boyutundaki etkisi gösterilmiş ve sıcaklığın emisyon şiddetlerinde önemli bir rol oynadığı vurgulanmıştır.

E. Zych ve arkadaşları [26], üre ortamında yanma reaksiyonu ile $Lu_2O_3 : Tb$ sintilatörünü sentezlemişlerdir. Bu sintilatörleri XRD ve SEM analizleri ile karakterize edip, malzemelerin yansıtma ve lüminesans spektrumları incelenmiştir. Tb dop edilmiş numuneler yeşil renk emisyon gösterirken, katkılandırma yapılmayan numunelerden mavi renkte emisyon gözlemlenmiştir. Tb iyonları Lu konak malzemesine Tb^{+3} ve Tb^{+4} olarak dop edilebildiği belirtilmiştir.

A. García Murillo ve arkadaşları [27], sol-jel yöntemiyle ürettikleri $Gd_2O_3:Eu^{3+}, Tb^{3+}$ sintilatörleri daldırılmalı kaplama ile silis yüzeylere kaplamışlardır. Karakterizasyon için SEM, TEM ve XRD analizleri kullanılmış, ayrıca malzemelerin emisyon spektrumları ve kırılma indeksleri incelenmiştir. Seçilen yöntem ile 600 nm kalınlığında film üretilmiştir. Filmler kübik yapıda olup homojen bir morfolojiye sahiptirler. Sentezlenen bu filmlerin lüminesans

uygulamalarında yüksek verimlilikte kırmızı fosfor olarak kullanılabilmesine vurgu yapılmıştır.

Zhenhe Xu ve arkadaşları [28], hidrotermal sentez prosesi ve bunu takip eden bir kalsinasyon adımıyla $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ve $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ mikro çubukları sentezlemişlerdir. Numuneler XRD, FTIR, TGA, EDX, TEM, SEM, HRTEM, SAED analizleriyle karakterize edilip PL ve CL spektrumları incelenmiştir. İnce taneli ve homojen olarak sentezlenmiş mikro çubuklar, barındırdıkları Tb sebebiyle UV uyarımı altında yeşil ışık emisyonu gösterdiği tespit edilmiştir. Böylece bu malzemelerin alan emisyonu görüntüleme cihazlarında ve floresans lambalarda kullanılabilmesi belirtilmiştir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 HAMMADDE VE ÜRETİM YÖNTEMİ

Bu çalışmada %99.999 saflıkta Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 ve Tb_4O_7 nadir toprak elementi oksitleri kullanılmıştır. Sentez prosesi için kullanılan sitrik asit ve nitrik asit analitik saflıkta Alfa Aesar marka kullanılmıştır. Toz sentezi için Pechini sol-jel yöntemi tercih edilmiştir. Kullanılan tüm cam ekipmanlar sırası ile alkol ve saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Sentezleme işleminde öncelikle konak olarak kullanılan malzemeler ısıtılmalı manyetik karıştırıcı kullanılarak nitrik asit içerisinde çözündürülmüştür. Konak malzemenin çözünmesini müteakip ortama katkı malzemesi eklenmiş ve karıştırma işlemi devam ettirilmiştir. Bu aşamadan sonra çözeltiyeye sitrik asit eklenerek jelleşme adımı başlatılmıştır. Çözelti jelleşme aşamasında ilk olarak kahverengine dönmüştür. Bu adımda çözeltiden nitroz gazı çıkışı gözlenmektedir. Böylece sitrik asit ve nitrik asit reaksiyona girerek jel yapıyı oluşturmaya başlamıştır. Çözelti tamamen jel haline geldikten sonra yapıda mevcut organiklerin uzaklaştırılması ve malzemenin toz halini kazanması için kalsinasyon yapılmıştır. Kalsinasyon adımı açık hava atmosferinde $200^\circ C$ 'de 12 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu adım sonucunda jel yapı koyu renkli tozlara dönüşmüştür. Etüvden çıkarılan tozlar havanda öğütüldükten sonra açık hava atmosferinde $900^\circ C$ de 6 saat boyunca termal işleme tabi tutulmuştur. Bu adım ile birlikte yapıda kalan son empüriteler uzaklaştırılmış ve daha açık renkli, istenilen kompozisyona uygun tozlar elde edilmiştir. Çözeltinin başlangıç aşamasından toz elde edilmesine kadarki süreçler Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Elde edilen tozlar tek eksenli pres ile 1cm kalınlık ve 2.5cm çap olacak şekilde 250 bar basıncı altında peletlenmiştir. Bu peletler son olarak $1200^\circ C$ de 12 saat boyunca açık hava atmosferinde sinterlenmişlerdir. Numunelerin sinterleme sonrasındaki görünüşleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Numune sentez adımları. a) Sol hazırlama b) Jelleşmiş numuneler kalsinasyon sonrası c) Tozlar termal işlem sonrası d) Peletlenmiş, sinterlenmiş numune

Konak olarak kullanılan Gd_2O_3 ve Lu_2O_3 yapıları Eu ve Tb katkılandırılarak seramik sintilatör bileşimleri hazırlanmıştır. Üretilen numunelerin kompozisyonları aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 3.1: Gd_2O_3 : Eu_2O_3 numune bileşimleri.

Numune Bileşimi	Eu_2O_3 Bileşim Oranı (%mol)								
	%1	%2	%3	%4	%5	%6	%7	%9	%12
Gd_2O_3 : Eu_2O_3									
Numune Kodu	GE1	GE2	GE3	GE4	GE5	GE6	GE7	GE9	GE12

Tablo 3.2: Gd_2O_3 : Tb_4O_7 numune bileşimleri.

Numune Bileşimi	Tb_4O_7 Bileşim Oranı (%mol)								
	%0.05	%0.1	%0.2	%0.3	%0.4	%0.5	%0.7	%1	%2
Gd_2O_3 : Tb_4O_7									
Numune Kodu	GT0.05	GT0.1	GT0.2	GT0.3	GT0.4	GT0.5	GT0.7	GT1	GT2

Tablo 3.3: Lu₂O₃ : Eu₂O₃ numune bileşimleri.

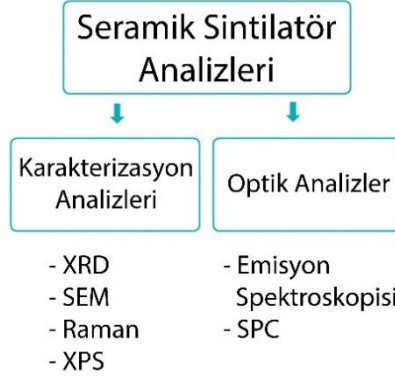
Numune Bileşimi	Eu ₂ O ₃ Bileşim Oranı (%mol)					
Lu ₂ O ₃ : Eu ₂ O ₃	%1	%2	%4.5	%5	%6	%7
Numune Kodu	LE1	LE2	LE4.5	LE5	LE6	LE7

Tablo 3.4: Lu₂O₃ : Tb₄O₇ numune bileşimleri.

Numune Bileşimi	Tb ₄ O ₇ Bileşim Oranı (%mol)							
Lu ₂ O ₃ : Tb ₄ O ₇	%0.05	%0.1	%0.2	%0.4	%0.5	%1	%2	%3
Numune Kodu	LT0.05	LT0.1	LT0.2	LT0.4	LT0.5	LT1	LT2	LT3

3.2 KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Üretilen seramik sintilatörlerin yapısal özellikleri ve emisyon karakteristiklerinin incelenmesi amacı ile bir dizi analiz gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon adımları Şekil 3.2’de akış şeması olarak verilmiştir. Sentezlenen seramik sintilatör tozlarının kristal yapılarının incelenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, PANalytical marka Empyrean model X-ray difraktometresi ile Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radyasyonu altında gerçekleştirilmiştir. Seramik sintilatörlerde artan katkı oranları ile tane boyutu ve morfolojisinin incelenmesi amacıyla sinterlenmiş numunelerin Zeiss marka Sigma 300 model FEG elektron mikroskobu kullanılarak ikincil elektron mikrografları elde edilmiştir. Mikrografların oluşturulmasında hem ikincil elektronlar hem de geri saçılan elektronlar katkı sağlamaktadır. Üretilen seramik sintilatörlerin kristal yapı analizlerini doğrulamak amacıyla RAMAN spektroskopisine başvurulmuştur. Analizler WITech marka Alpha 300R model mikro RAMAN spektrometresi ile 532 nm dalgaboyunda ve Horiba Jobin Yvon marka mikro RAMAN spektrometresi ile 632,8 nm dalgaboyunda lazer kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

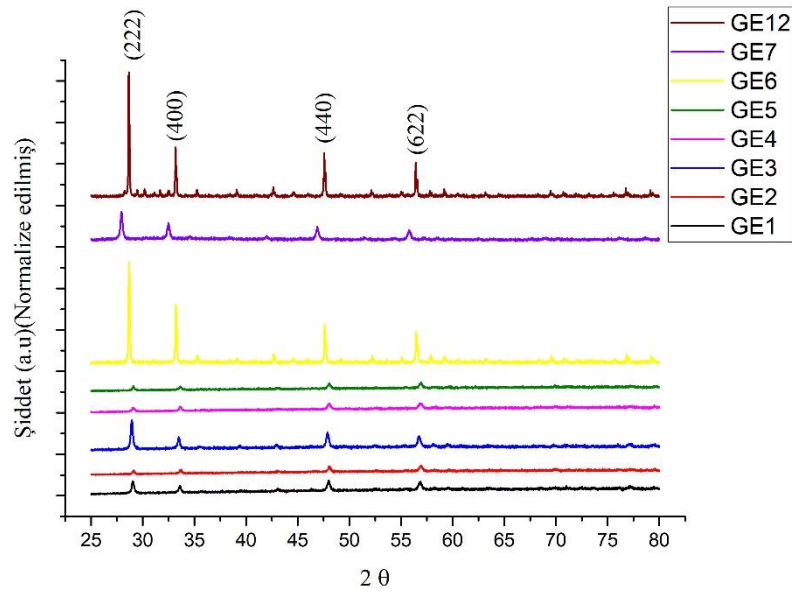


Şekil 3.2: Karakterizasyon akış şeması

Numunelerin radyolüminesans karakterizasyonu özel tasarlanan düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler esnasında numuneler Edmund Optics marka 4” çapında entegrasyon küresi içerisine yerleştirilmiştir. Oxford Instruments marka maksimum 50W gücünde kapalı ve korumalı bir X-ışını kaynağı tarafından üretilen radyasyon numune yüzeyine düşürülmüştür. Kullanılan X-ışını kaynağı bakır anotlu olup Be pencere ile donatılmıştır. Analizlerde 50 kV hızlandırma potansiyeli ve 1mA tüp akımı uygulanmış ve tüp havayla soğutulmuştur. Numunenin X-ışınları altındaki emisyonu Ocean Optics marka USB2000+ model CCD spektrometre kullanılarak karakterize edilmiştir. Numunelerin emisyon şiddetlerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması için ise ThorLabs marka SPCM20A model tek foton sayacı kullanılmıştır. Numunelerin emisyon şiddetleri arasındaki farklılıkların açıklanması amacıyla X-ışınları fotoelektron spektrumları analiz edilmiştir. Analizler Specs Marka XPS cihazı ile monokromatik Al K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin genel spektrumları, Gd4d, Lu4d, O1s, Tb4d ve Eu3d bölgelerinin yüksek çözünürlüklü spektrumları elde edilmiştir.

4. BULGULAR

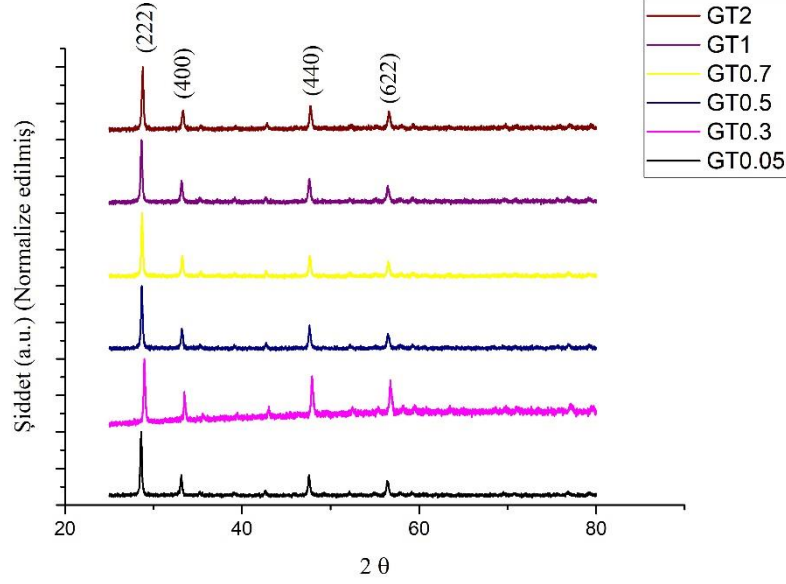
Sinterlenmiş numuneler öğütülerek toz haline getirilmiş ve X-ışınları toz difraksiyonu yöntemi kullanılarak kristal yapıları incelenmiştir. Tüm Gd_2O_3 ve Lu_2O_3 örneklerinin C-tipi kübik kristal kafesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de tüm $Gd_2O_3:Eu_2O_3$ ve $Gd_2O_3:Tb_4O_7$ kompozisyonlarının difraksiyon paternleri gösterilmiştir. Tüm numunelerin 043-1015 JCPDS kart numarası ile verilen kübik Gd_2O_3 ile uyumlu pikler görülmektedir. %7 ve daha yüksek atomik oranda Eu katkılandırılmış numunelerde 73-2652 JCPDS kart numarası ile verilen monoklinik Gd_2O_3 fazı ile uyum içerisinde olan minör difraksiyon pikleri gözlemlenmiştir. Bu numuneler kübik fazın baskın olduğu iki kristal fazın karışımını sergilemektedir. Monoklinik faz Tb katkılandırılmış numunelerde gözlemlenmemiştir.



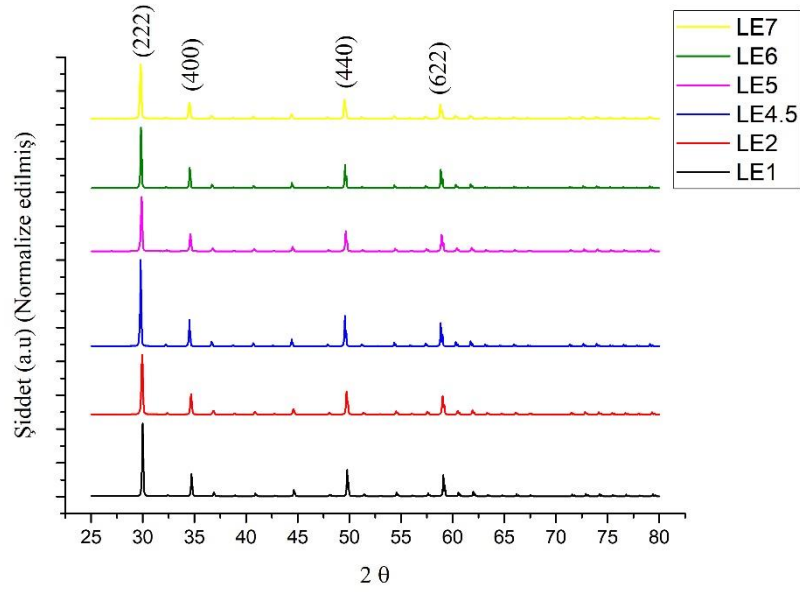
Şekil 4.1: $Gd_2O_3 : Eu_2O_3$ Numunelerinin Toplu XRD Grafiği.

$Lu_2O_3:Eu_2O_3$ ve $Lu_2O_3:Tb_4O_7$ numunelerine ait XRD diyagramları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verilmiştir. Difraksiyon paternleri 12-078 JCPDS kart numarası ile tanımlanan kübik Lu_2O_3 kafes yapısı ile uyumludur. Artan Eu_2O_3 katkısıyla beraber pik pozisyonlarında bir miktar kayma gözlemlenmiştir. Bu kaymalar kristal yapının Lu atomlarından daha ufak olan Eu atomları nedeniyle deforme olduğunu göstermektedir. Ancak bu katkı miktarları konak Lu_2O_3 ’ün kübik

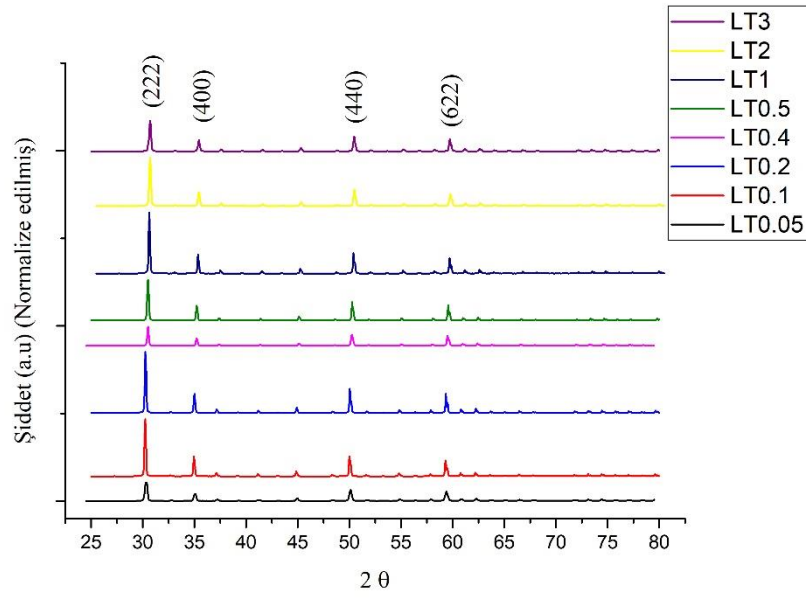
kafes yapısını değiştiren miktarda değildir. Ayrıca herhangi bir ikincil kristalin faz gözlenmemiştir.



şekil 4.2: Gd₂O₃ : Tb₄O₇ Numunelerinin Toplu XRD Grafiği.

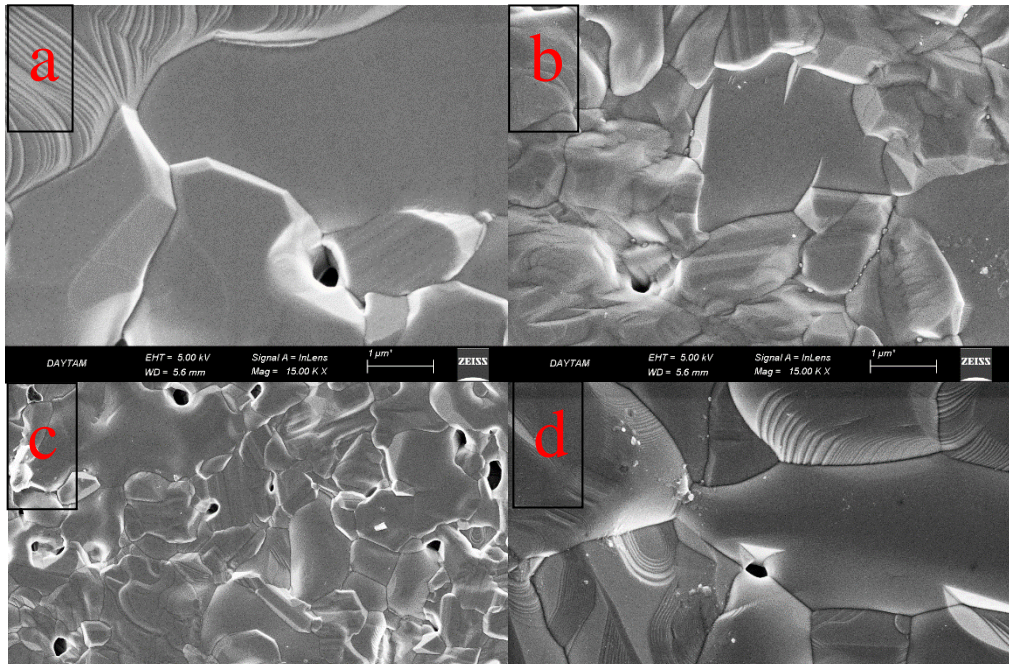


şekil 4.3: Lu₂O₃ : Eu₂O₃ Numunelerinin Toplu XRD Grafiği.



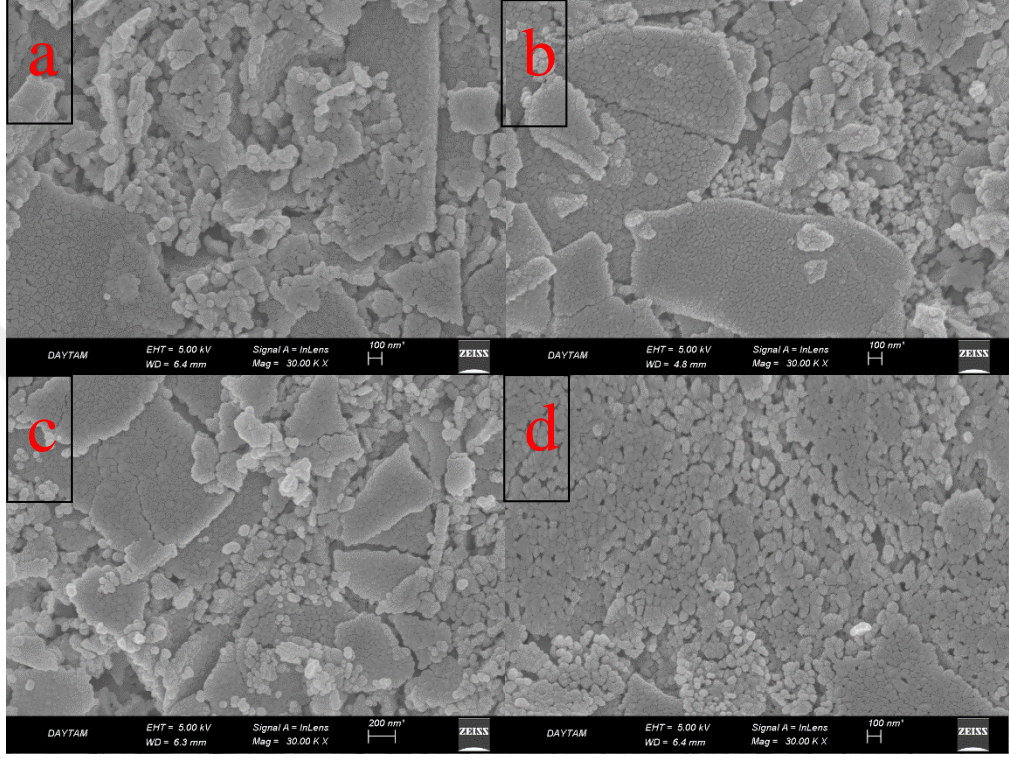
Şekil 4.4: Lu₂O₃: Tb₄O₇ Numunelerinin Toplu XRD Grafiği.

Şekil 4.5’de Gd₂O₃:Eu₂O₃ numunelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Sentezlenmiş seramik sintilatörlerin tane boyutları artan Eu katkı oranına rağmen değişmemiştir. Yapı poroziteli halini korumuş ve tane yapılarında değişim gözlenmemiştir.



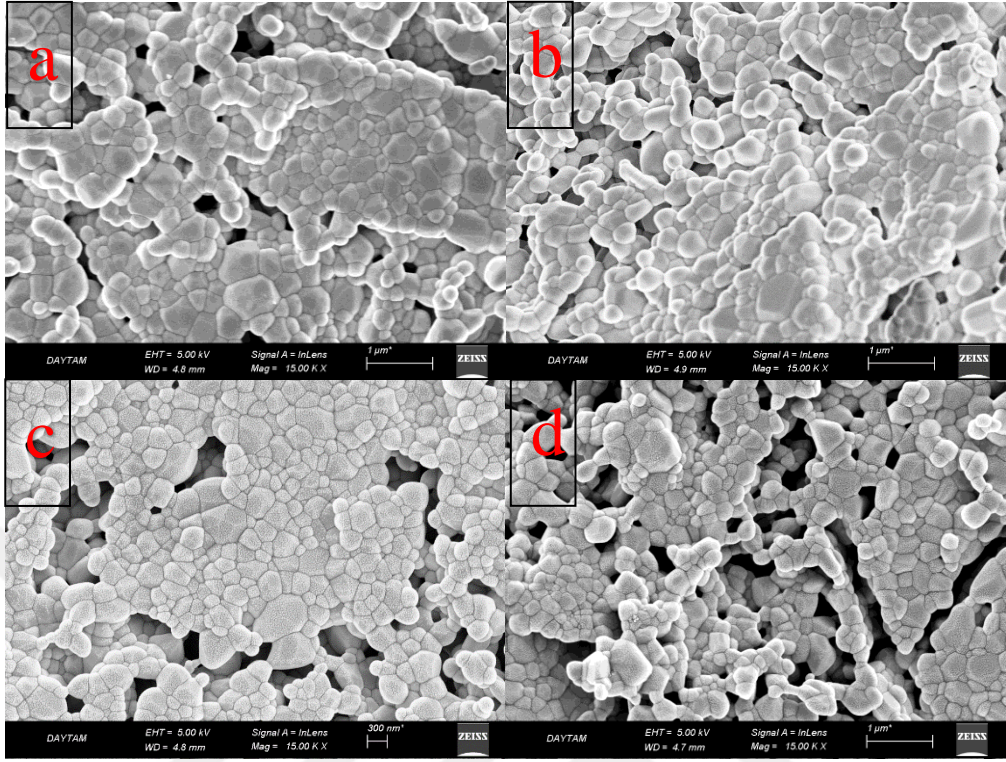
Şekil 4.5: Gd₂O₃:Eu₂O₃ numunelerinin SEM görüntüleri, a) GE2, b) GE4, c) GE5, d) GE7.

Şekil 4.6’da $Gd_2O_3:Tb_4O_7$ numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Yapıda Tb oranının artmasıyla tane boyutlarının azaldığı gözlenmiştir. Malzeme poroziteli yapısını korumuş ve tane şekilleri poligonal olarak kalmıştır.

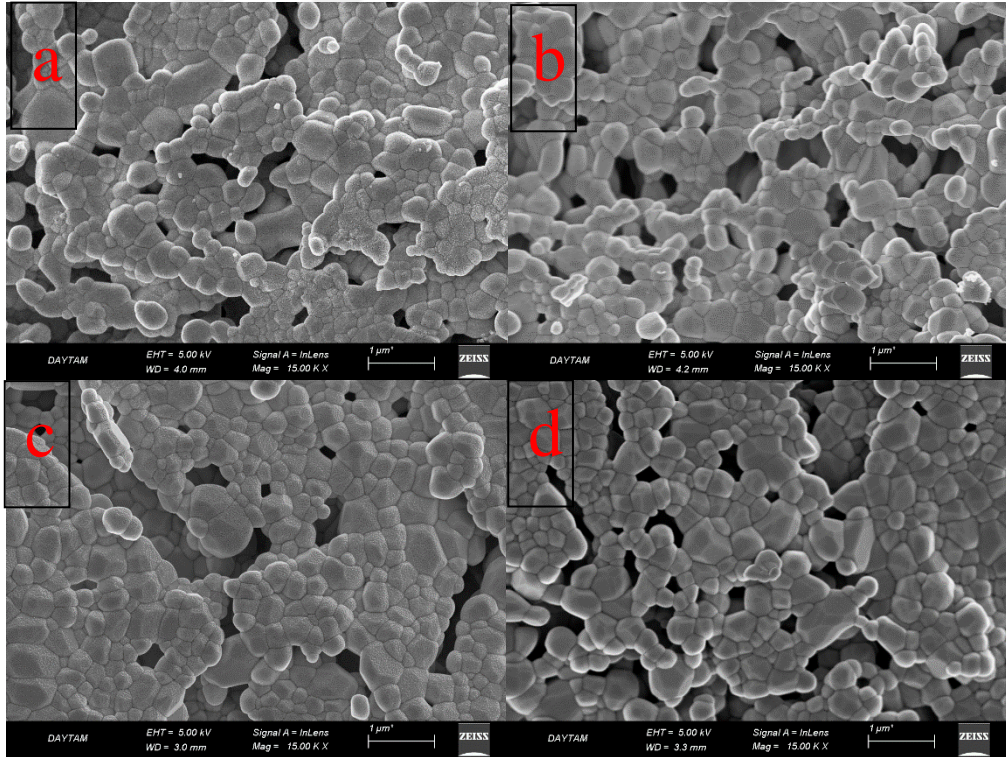


Şekil 4.6: $Gd_2O_3:Tb_4O_7$ numunelerinin SEM görüntüleri, a)GT0.05, b) GT0.3, c) GT0.5, d) GT1.

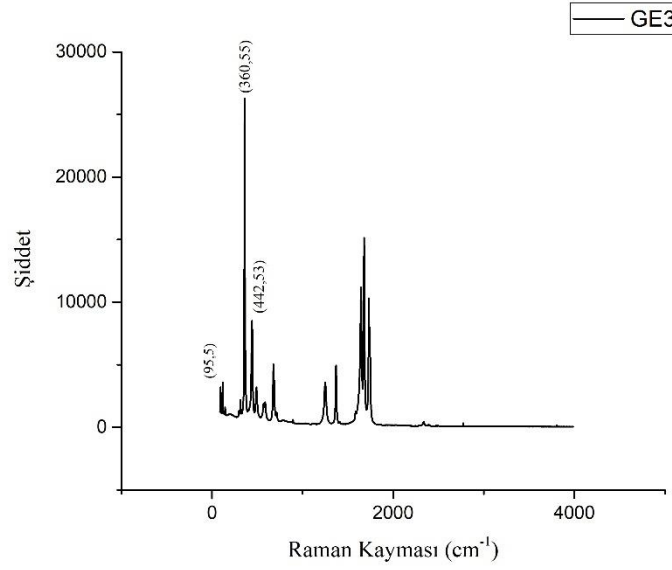
Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 sırasıyla $Lu_2O_3:Eu_2O_3$ ve $Lu_2O_3:Tb_4O_7$ numune gruplarından SEM görüntülerini göstermektedir. Katkı oranlarına bağlı olmamakla birlikte tüm numunelerde porozite gözlenmiştir. Yüksek katkılı numunelerde dahi tane seramik sintilatör tozların tane boyutu 100 – 700 nm arasındadır. Ancak Tb içeren numunelerin tane boyutları Eu içeren numunelerde biraz daha büyüktür. Her iki gruptaki numuneler de poligonal taneler içermektedir.



Şekil 4.7: $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Tb}_4\text{O}_7$ Numuneleri SEM Görüntüleri, a) LE1, b) LE2, c) LE5, d) LE7.



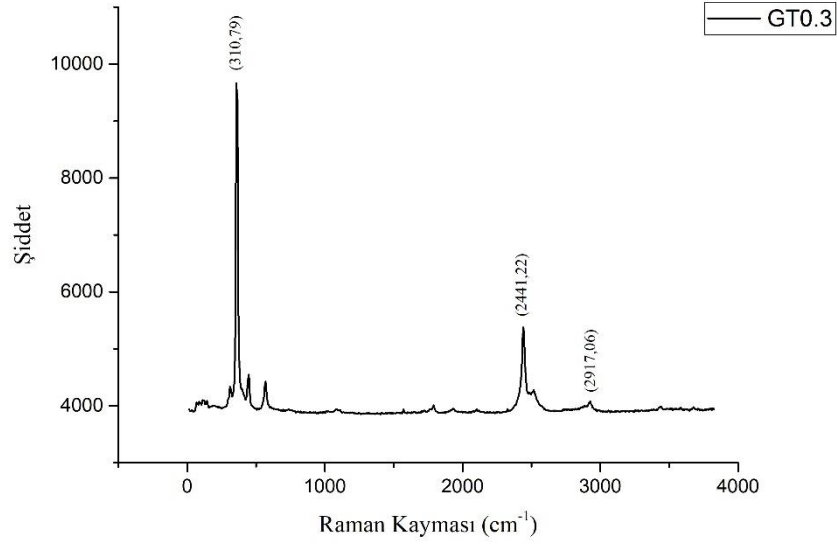
Şekil 4.8: $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Tb}_4\text{O}_7$ Numuneleri SEM Görüntüleri, a) LT0.05, b) LT0.2, c) LT0.5, d) LT3.



Şekil 4.9: GE3 Numunesi RAMAN Analizi (632,8 nm dalgaboyunda).

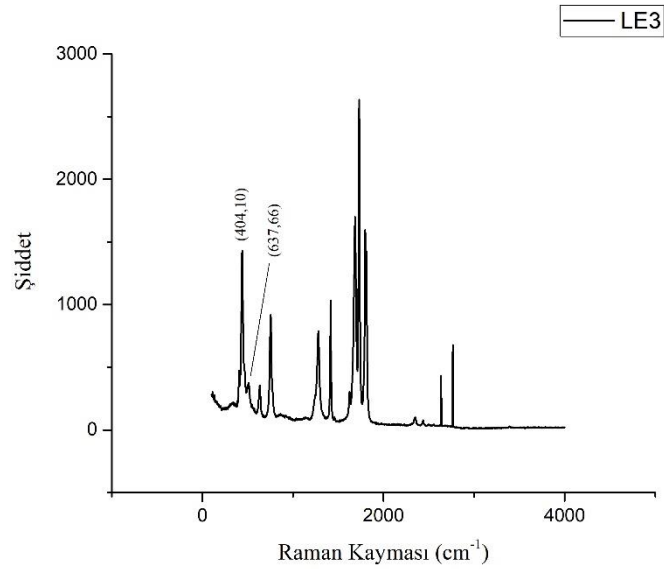
$Gd_2O_3:Eu_2O_3$, $Gd_2O_3:Tb_4O_7$, $Lu_2O_3:Eu_2O_3$ ve $Lu_2O_3:Tb_4O_7$ numunelerinin RAMAN analizleri 632,8 nm ve 532 nm dalgaboylarındaki lazer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da %3 Eu katkılandırılmış (GE3) kübik kristal yapıdaki Gd_2O_3 numunesinin RAMAN kayması spektrumları verilmiştir. Bunlardan 632,8 nm lazer kullanılarak alınan spektrumda 14 adet pik belirlenmiştir. Kübik kristal yapıdaki Gd_2O_3 ve Lu_2O_3 gibi üç oksijen ve 2 metal atomundan oluşan katıların optik fononlardan kaynaklı RAMAN kaymaları genellikle düşük frekanslardadır. Yüksek frekanslardaki RAMAN kaymaları ise latis titreşimleri ile değil 3 değerlikli lantanid iyonlarının valans (f kabuğundaki) elektronlarının lazer ışığı ile uyarılması ve bu elektronik geçişlerin neden lüminesanstan kaynaklanmaktadır. Düşük frekans bölgesinde tespit edilen $95,5\text{ cm}^{-1}$, $109,36\text{ cm}^{-1}$, $144,15\text{ cm}^{-1}$, $312,88\text{ cm}^{-1}$, $360,55\text{ cm}^{-1}$ ve $442,53\text{ cm}^{-1}$ pozisyonlarındaki pikler kübik Gd_2O_3 ile uyumaktadır. $360,55\text{ cm}^{-1}$ pozisyonunda majör RAMAN kayması piki saptanmıştır. Özellikle $1250-1750\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan alanda yoğunlaşan diğer pikler kristaldeki Eu^{+3} katkısı ve konak kristalin Gd^{+3} iyonlarının 632,8 nm dalga boyundaki lazer ile uyarılabilen $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ve $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ elektronik geçişleri ile ilişkilidir. 532 nm lazer kullanılarak elde edilen spektrumda ise $2438,83\text{ cm}^{-1}$ pozisyonunda, 632,8 nm dalgaboyundaki lazer ile uyarılamayan Eu^{+3} iyonları ile ilişkilendirilen elektronik geçişlerden kaynaklanan pikler ve 1700 cm^{-1} frekansı yakınlarındaki diğer elektronik geçişler belirlenilememiştir. 532 nm dalgaboyu, $18796,99\text{ cm}^{-1}$ frekans değerine karşılık gelmektedir.

Elde edilen majör pik ve lazer frekansı arasında $16358,16 \text{ cm}^{-1}$ frekansına karşılık gelecek kadar enerji farkı bulunmaktadır. Bu değerin dalgaboyu cinsinden karşılığı $611,32 \text{ nm}$ olarak Eu^{+3} iyonlarının ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ışıldar elektronik geçişine karşılık gelmektedir. Eu^{+3} iyonlarının lazer ile uyarılmış lüminesansının şiddeti düşük frekanslardaki RAMAN aktif fonon kiplerinin gözlemlenmesini engellemektedir. Tüm $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ numuneleri benzer spektrumları sergilemiş olup katkı iyonlarına bağlı piklerin Gd_2O_3 piklerine olan oranının katkılama oranı ile arttığı tespit edilmiştir. RAMAN piklerinde çok küçük bir kayma meydana gelmiş olup majör pikte bu miktar maksimum 2 cm^{-1} kadardır. Aynı duruma Şekil 4.11’de verilen, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ numunelerinde de rastlanmıştır. $632,8 \text{ nm}$ lazer kullanılarak alınan spektrumda 13 adet pik belirlenmiştir. Bunlardan $325,93 \text{ cm}^{-1}$, $404,10 \text{ cm}^{-1}$, $501,34 \text{ cm}^{-1}$, $440,33 \text{ cm}^{-1}$ ve $637,66 \text{ cm}^{-1}$ pozisyonlarındaki pikler kübik Lu_2O_3 ile uyumdadır. Diğer pikler kristal yapıdaki Eu^{+3} safsızlığından kaynaklanmaktadır. 532 nm lazer kullanılarak elde edilen spektrumda düşük frekanslardaki fonon kiplerine dair pikler $2437,61 \text{ cm}^{-1}$ pozisyonunda şiddetli lazer ile uyarılmış lüminesans piki tarafından gölgelenmiştir. Hazırlanan Tb katkılandırılmış Gd_2O_3 ve Lu_2O_3 numunelerinde sadece 532 nm lazer kullanılarak RAMAN analizleri gerçekleştirilmiştir. $632,8 \text{ nm}$ dalgaboyundaki lazer Tb^{+3} iyonlarını uyararak f-f elektronik geçişlerine sebep olabilecek enerjiye sahip değildir. Şekil 4.10’da %0,3 atomik oranda Tb katkılandırılmış Gd_2O_3 numunesine (GT0.3) dair RAMAN kayması spektrumu verilmiştir. Spektrumda 9 adet pik belirlenmiş olup düşük frekans bölgesinde bulunan $310,79 \text{ cm}^{-1}$, $361,26 \text{ cm}^{-1}$ ve $447,69 \text{ cm}^{-1}$ pozisyonlarındaki pikler kübik Gd_2O_3 kristalinin optik fonon kipleri ile uyumdadır. Diğer pikler ise $1645,00 \text{ cm}^{-1}$, $1739,14 \text{ cm}^{-1}$, $1884,67 \text{ cm}^{-1}$, $2053,62 \text{ cm}^{-1}$, $2441,22 \text{ cm}^{-1}$, $2508,04 \text{ cm}^{-1}$ ve $2917,06 \text{ cm}^{-1}$ pozisyonlarındaki belirlenmiş olup, Gd_2O_3 kristalinin Gd^{+3} iyonlarından kaynaklanan öz lüminesansı ile ilişkilidir. Tb^{+3} iyonlarının lazerle uyarılmış lüminesansına ait piklere rastlanmamıştır. Tüm $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ numunelerinin RAMAN spektrumları incelendiğinde majör piklerde önemli bir değişim olmadığı ve $400\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenmesi beklenen katkı iyonlarının lüminesansına rastlanmamıştır. Şekil 4.12’de %0,4 atomik oranda Tb katkılandırılmış Lu_2O_3 numunesine dair RAMAN kayması spektrumu verilmiştir. $397,47 \text{ cm}^{-1}$ pozisyonunda belirlenen majör pik, $504,32 \text{ cm}^{-1}$ ve $618,21 \text{ cm}^{-1}$ pozisyonlarında tespit edilen minör pikler kübik Lu_2O_3 kristali ile uyum içindedir. $1700\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında tespit edilen pikler ise Lu_2O_3 kristalinde Lu^{+3} iyonlarının 532 nm lazer ile uyarılan öz lüminesansına aittir.

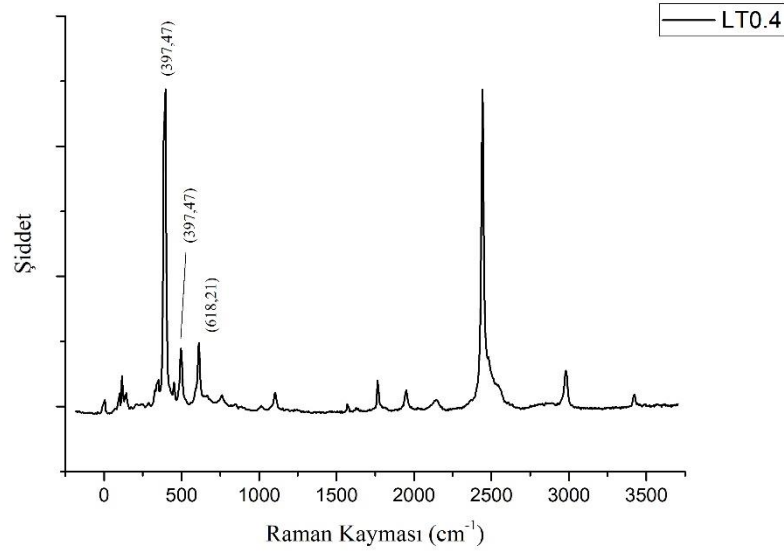


Şekil 4.10: GT0.3 Numunesi RAMAN Analizi (532 nm dalgaboyunda).

RAMAN spektroskopisi sonuçları XRD sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Üretilen tüm Gd₂O₃ ve Lu₂O₃ tabanlı seramik sintilatör kompozisyonlarının kübik kristal yapıda olduğu veya farklı değerlikli katkı iyonlarının yapılarında bulunmadı belirlenmiştir.

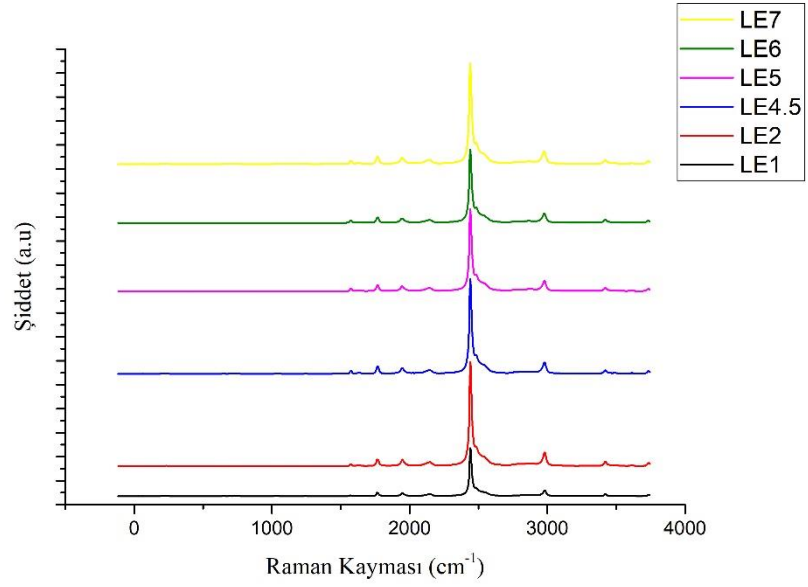


Şekil 4.11: LE3 Numunesi RAMAN Analizi (632,8 nm dalgaboyunda).

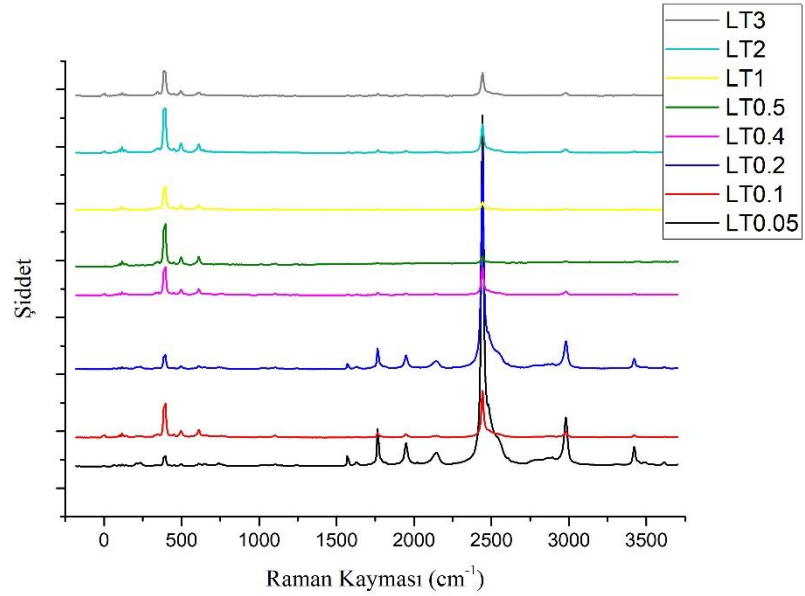


Şekil 4.12: LT0.4 Numunesi RAMAN Analizi (532 nm dalgaboyunda).

$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ sintilatör malzemelerinin RAMAN Spektroskopisi analizleri sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir. Eu içeren numunelerin RAMAN grafiklerinde yüksek katkı oranlarında bile bir değişiklik görülmemiştir. Bu sonuçlar XRD paterninde herhangi bir değişim olmamasını da desteklemektedir. Ancak bu durum Tb içeren numunelerde farklılık göstermektedir. XRD paternleri aynı kalmasına rağmen, Tb içeren numunelerin raman analizleri incelendiğinde pik şiddetlerinde değişim olduğu görülmektedir.

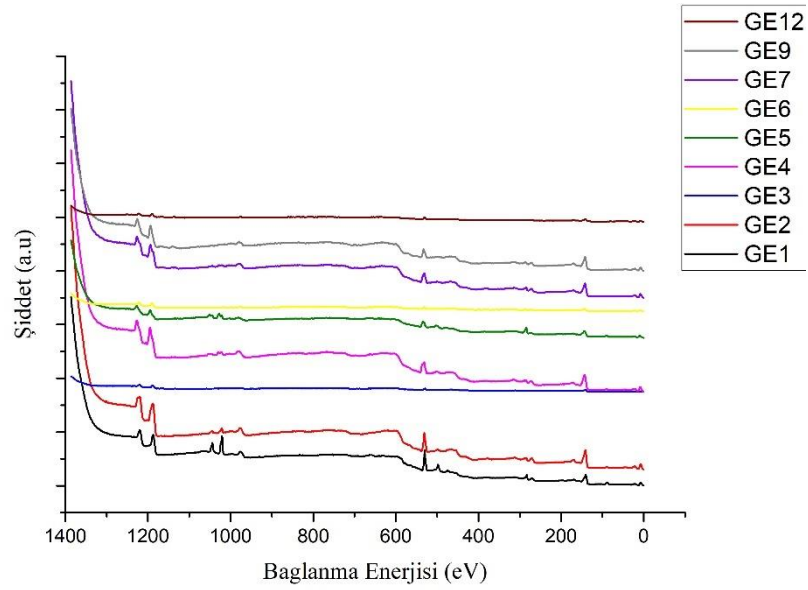


Şekil 4.13: Lu₂O₃:Eu₂O₃ Numunelerinin Toplu RAMAN Analizleri (532 nm dalgaboyunda).



Şekil 4.14: Lu₂O₃:Tb₄O₇ Numunelerinin Toplu RAMAN Analizleri (532 nm dalgaboyunda).

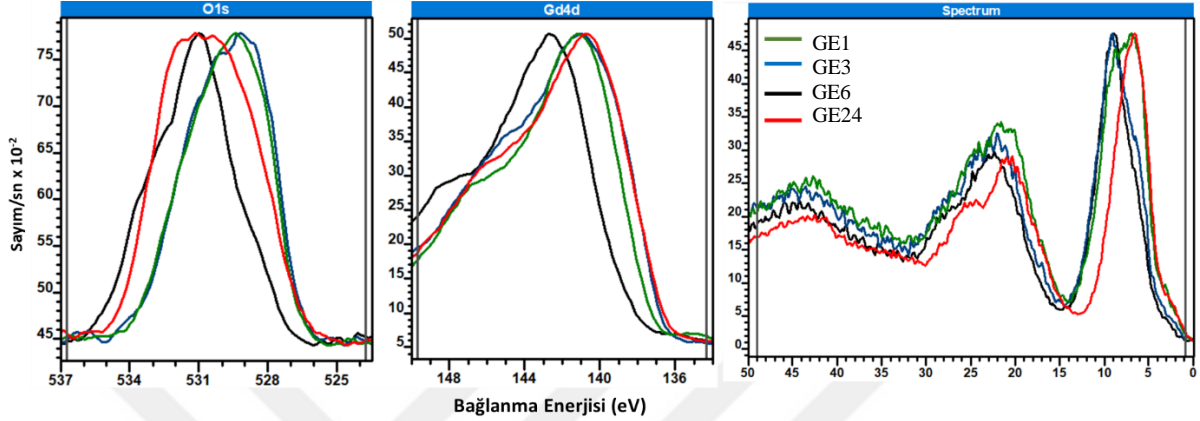
Farklı kompozisyonlardaki Gd₂O₃:Eu₂O₃ numunelerinin XPS analizleri Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.15: Gd₂O₃:Eu₂O₃ Numuneleri XPS Analizleri.

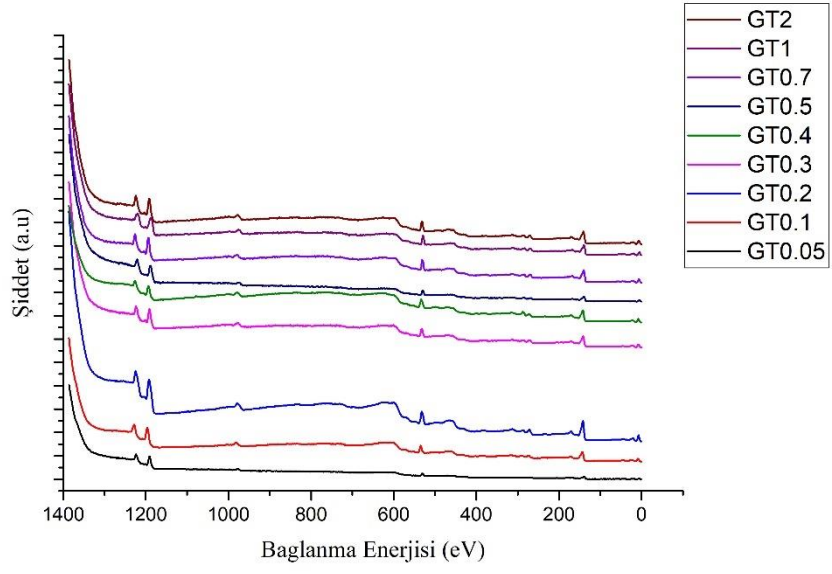
Şekil 4.16'da yüksek çözünürlüklü O1s, Gd4d ve valans banda dair XPS spektrumları verilmiştir. O 1s spektrumu incelendiğinde pik zarfları düzgün bir çan şekli sergilemekten uzak olduğu, daha yüksek bağlanma enerjilerindeki omuz benzeri çıkıntılarıyla birden fazla komponenti kapsadıkları görülmektedir. Bu komponentler arasında, Eu⁺³ iyonları ve Gd⁺³ iyonları ile etkileşen O⁻² iyonlarının atomları neden olması beklenen iki ayrı pik bulunmaktadır. Gd⁺³ iyonlarının elektronegativitesi atom numarası sayesinde Eu⁺³ iyonlarına göre daha yüksektir. Bu durum, Gd⁺³ iyonlarından elektron kopartılmasını Eu⁺³ iyonlarına kıyasla daha zor kılar. Bu sayede Gd⁺³ iyonları ile etkileşen O⁻² iyonlarına dair pikin daha düşük bağlanma enerjilerinde oluşması beklenmektedir. Bu durum, safsızlık miktarı artışı ile O1s pik pozisyonunda yüksek bağlanma enerjisi tarafına doğru kayma meydana getirmiştir. Gd 4d pik pozisyonlarında yüksek konsantrasyonlara kadar kayma görülmemektedir. Gd pikinde gözlenen daha yüksek bağlanma enerjisine kayma, daha yüksek bir elektronik değerliğin alındığı veya Gd iyonunu çevreleyen metal iyonlarının daha düşük değerlik aldıkları farklı bir kimyasal durumun ortaya çıkışı ile ilgili olabilir. Bu durumda yüksek katkılama konsantrasyonlarında XRD veya RAMAN analizleri ile tespit edilememiş Eu iyonlarının (-2)

değerlik aldığı bir fazın yapıda bulunma olasılığı bulunmaktadır. Bu muhtemel yapı yüksek safsızlık konsantrasyonlarında emisyon şiddetinin azalmasında etmen olabilir.

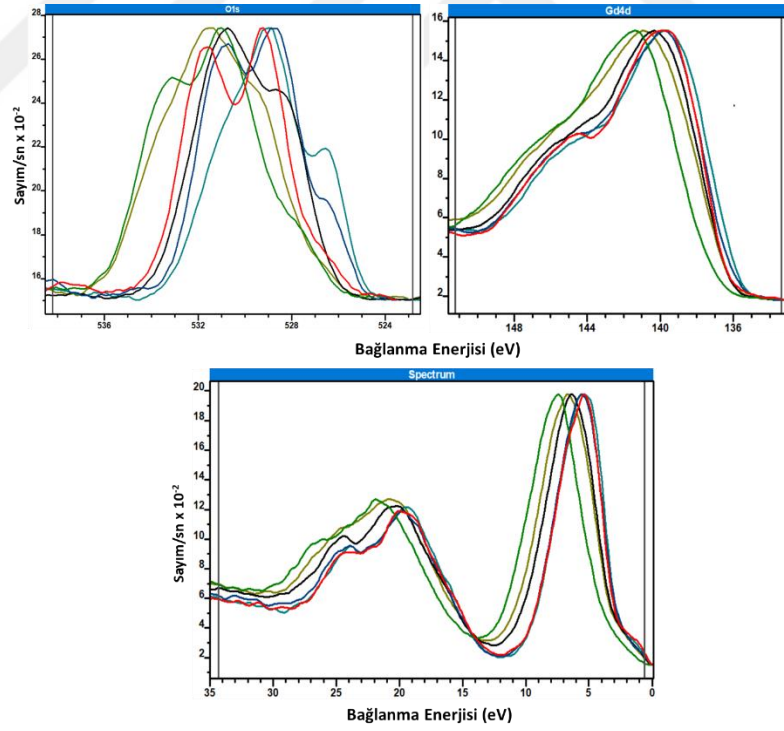


Şekil 4.16: Gd₂O₃:Eu₂O₃ Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizleri.

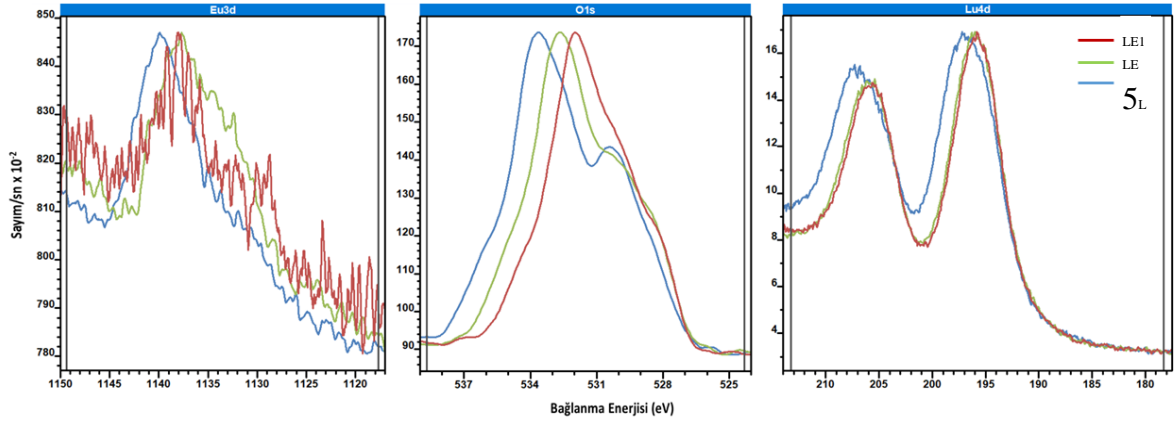
Farklı kompozisyonlardaki Gd₂O₃:Tb₄O₇ numunelerinin XPS spektrumları Şekil 4.17’de verilmektedir. Tb dışında farklı safsızlıklara rastlanmamıştır. Tb ve Gd XPS pikleri birbirine çok yakın olduğundan incelemeye tabi tutulamamıştır. Bununla beraber O1s, Gd4d ve valans bandın yüksek çözünürlüklü spektrumları Şekil 4.18’de verilmiştir. O1s spektrumları incelendiğinde elektronegativite farkı sebebi ile O1s piki altında kalan komponentlerden yüksek bağlanma enerjisinde olan Gd atomları tarafından çevrelenmiş O⁻² iyonlarından, daha düşük bağlanma enerjilerinde olanların ise Tb atomları ile etkileşimde olan O⁻² iyonlarından kaynaklanmaktadır. Yüksek katkı konsantrasyonlarında +3 ve farklı değerliklerde Gd iyonlarını içeren kimyasal yapıların oluştuğu O1s spektrumu incelenilerek söylenebilir.



Şekil 4.17: $Gd_2O_3:Tb_4O_7$ Numuneleri XPS Analizleri.

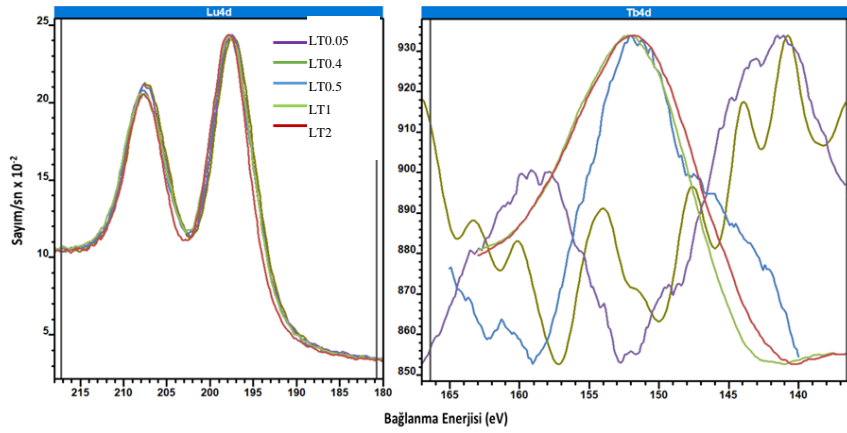


Şekil 4.18: $Gd_2O_3:Tb_4O_7$ Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizleri.



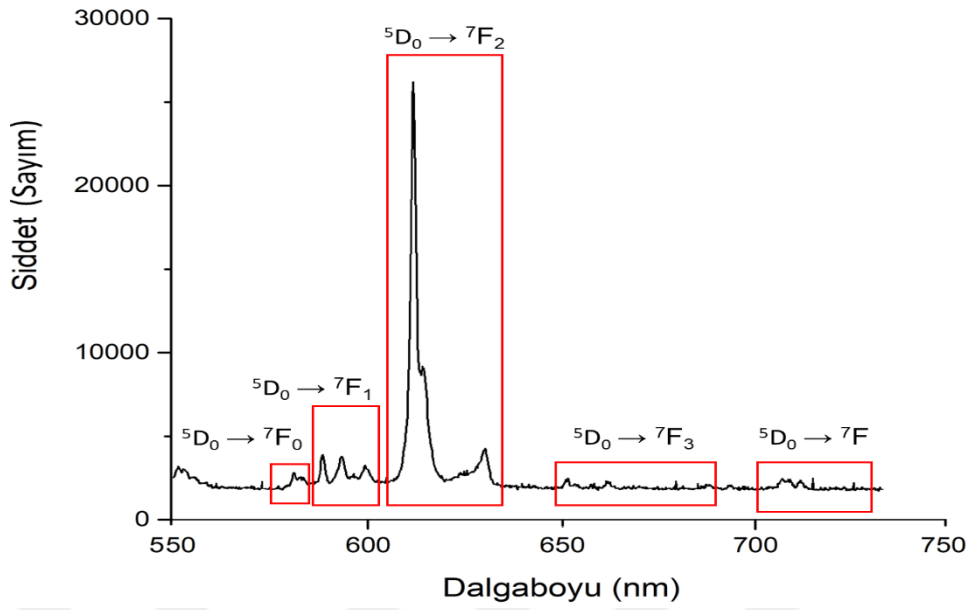
Şekil 4.19: $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizleri.

Şekil 4.19’da $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ numunelerinin yüksek çözünürlüklü O1s, Lu4d ve Eu3d bölgelerine dair XPS spektrumları verilmiştir. %1 - 5 atomik oran aralığındaki numunelerde bağlanma enerjisi piklerinin pozisyonları çakışmaktadır. Bunun daha üstündeki katkılandırma oranlarında ise tüm elementlerin bağlanma enerjisinin daha yüksek değerlere kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum %5 katkılama oranı aşıldığında emisyon şiddetinde gözlemlenen düşüş ile orantılıdır. Bu durum XRD ve RAMAN analizlerinde tespit edilemeyen, ışımsız veya ışımaya verimi çok düşük ikincil bir bileşiğin yapıdaki varlığına işaret etmektedir. Simetrik bir çan eğrisi şeklini göstermeyen O 1s piki içerisinde en az iki komponent bulunmaktadır bunlardan biri Lu ve diğeri Eu ile etkileşen O atomlarına aittir. Eu katkılama miktarındaki artış ile bu O1s piki içerisinde omuz olarak gözlenen komponentin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. XPS analizleri Tb katkılı numuneler için farklı sonuçlar ortaya çıkartmıştır. Şekil 4.20’de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ numunelerinin yüksek çözünürlüklü Lu4d ve Tb3d bölgelerine dair XPS spektrumları verilmiştir. Lu4d piklerinin lokasyonlarının yüksek katkılama oranlarında dahi birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Ancak Tb3d piklerinde ise 0,5 ve daha yüksek katkılama oranları için yüksek bağlanma enerjilerine doğru kayma olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum Tb katkılı numunelerin radyolüminesanslarındaki keskin düşüş ile uyumludur. Kristale katkılanan Tb iyonlarının farklı değerlikler aldıkları anlaşılmaktadır.



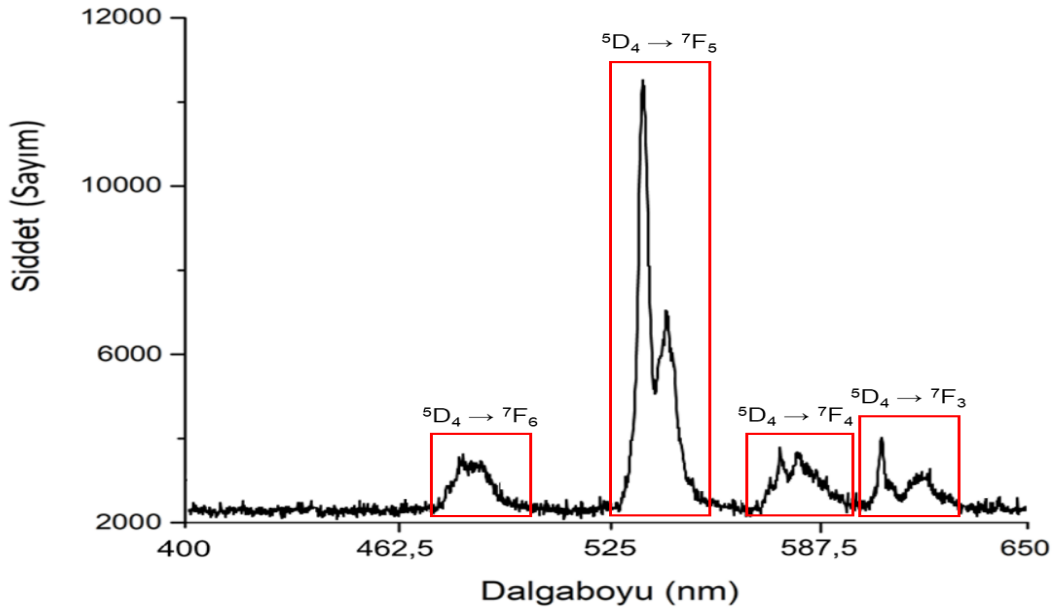
Şekil 4.20: Lu₂O₃:Tb₄O₇ Yüksek Çözünürlüklü XPS Analizleri.

Gd₂O₃:Eu₂O₃ ve Gd₂O₃:Tb₄O₇, Lu₂O₃:Eu₂O₃ ve Lu₂O₃:Tb₄O₇ numunelerinin X-ışınları aydınlatması altındaki emisyon spektrumları incelendiğinde her iki konak malzeme için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Eu katkılı numunelerde pembe, Tb katkılı numunelerde ise yeşil renkte emisyon gözlemlenmiştir. Üretilen Gd₂O₃:Eu₂O₃ numunelerinden %4 atomik oranda (GE4) katkılanmış seramik sintilatörün belirlenen emisyon spektrumu Şekil 4.21’de verilmiştir. Hazırlanan tüm numunelerde aynı spektrum elde edilmiştir. Majör emisyon piki 613 nm dalga boyunda belirlenmiş ve bu pik $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ışıldar geçişi ile ilişkilendirilmiştir. Kübik Gd₂O₃ kristalinin nadir toprak elementleri ile katkılanırılmak üzere uygun C2 ve S6 bölgelerinin bulunduğu bilinmektedir [1]. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ışıldar geçişinin majör olarak gözlenmesi Eu⁺³ iyonlarının C2 bölgelerine yerleştiğini göstermektedir [29-31]. Diğer minör pikler ise diğer $^5D_0 \rightarrow ^7F$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Farklı katkı oranlarındaki numuneler için majör ve minör piklerin arasındaki şiddet oranlarında önemli bir değişimin gözlenmemesi Gd₂O₃ matris içerisine yerleşen Eu⁺³ iyonlarının etrafında bir değişimin oluşmadığının bir göstergesidir. Tüm numunelerde kübik kristal yapının korunması ve latis parametresinde küçük oynamaların olması bu sonuç ile ilişkilidir.



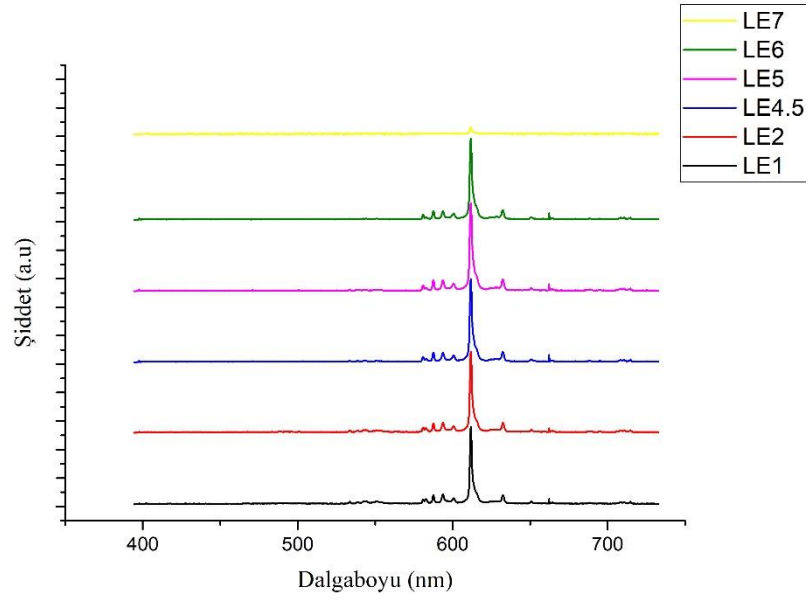
Şekil 4.21: GE4 Numunesinin Emisyon Spektrumu.

Üretilen $Gd_2O_3:Tb_4O_7$ numunelerinden %0,4 atomik oranda (GT0.4) katkılanmış seramik sintilatöre ait emisyon spektrumu Şekil 4.22’de verilmiştir. Hazırlanan tüm $Gd_2O_3:Tb_4O_7$ numunelerinde aynı spektrum elde edilmiştir. Spektrumlarda 480-510 nm, 535-560 nm, 575-600 nm ve 615-630 nm bölgelerinde emisyon pikleri elde edilmiştir. Bunlar sırası ile $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ve $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ışıldamalı geçişleri ile ilişkilidir. Majör emisyon piklerinin, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ışıldar geçişlerine karşılık gelen 545 nm ve 555 nm dalgaboylarında oluştuğu tespit edilmiştir [32].

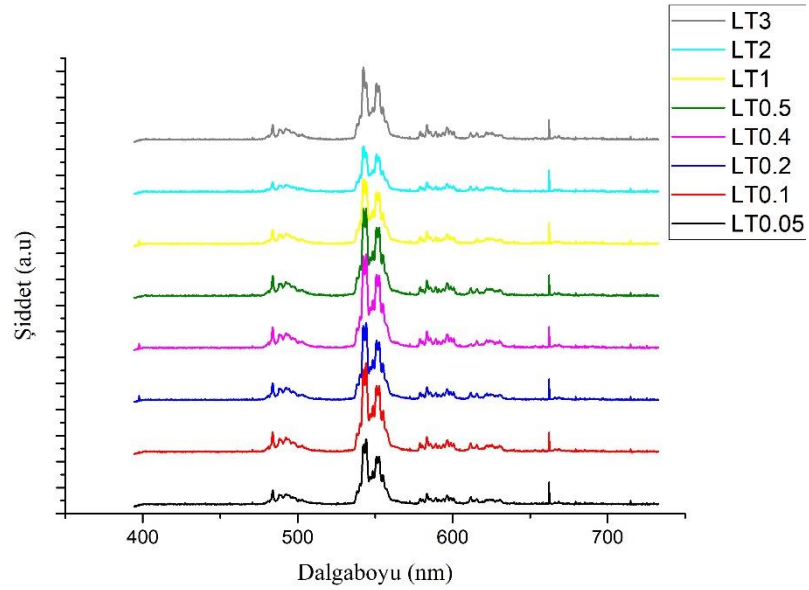


Şekil 4.22: GT0.4 Numunesinin Emisyon Spektrumu.

$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ seramik sintilatörlerinin emisyon spektrumları Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de verilmiştir. Şekil 4.23'de Eu^{+3} iyonlarının karakteristik kırmızı renkli emisyonu görülmektedir. Emisyon spektrumundaki piklerin 580 – 720 nm dalgaboyları aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Piklerde katkı oranı %7'ye ulaşana kadar değişim gözlenmemiştir. Analizde temel emisyon piki 611 nm dalgaboyu seviyesinde olup ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ geçişini belirtmektedir. Bu geçişe kübik Lu_2O_3 konak kristalinin C2 lokasyonuna yerleşmiş Eu^{+3} iyonun neden olduğu iyi bilinmektedir [33]. Diğer minör pikler ise ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ve ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ışıldar geçişleri temsil etmektedir. Farklı oranlarda katkılандırılmış tüm numunelerde kübik kristal yapının korunması ve farklı kristal yapıda emisyon verebilir ikincil fazların gözlemlenmemesi yine $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ numunelerinde de olduğu gibi majör ve minör emisyon pikleri arasındaki şiddet oranının sabit kalması ile ilintilidir.



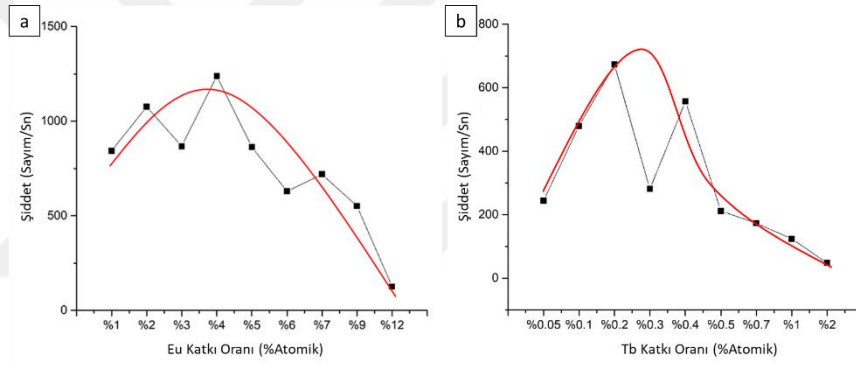
Şekil 4.23: $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ Numunelerinin Emisyon Spektrumları.



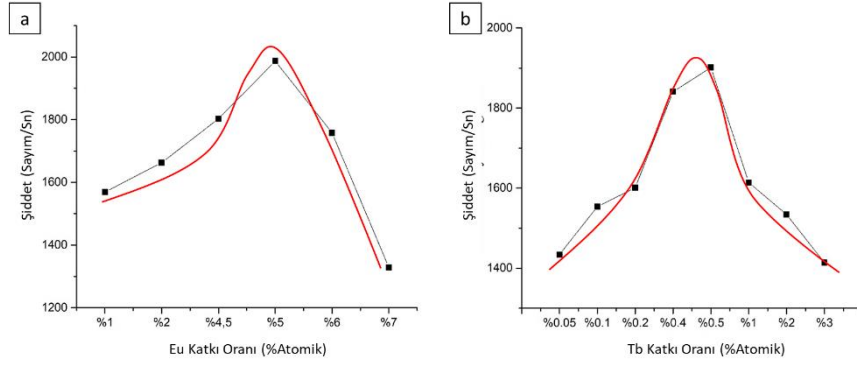
Şekil 4.24: $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ Numunelerinin Emisyon Spektrumları.

Üretilen $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ ve $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ seramik sintilatör kompozisyonlarının tek foton sayacı tekniği ile belirlenen radyolüminesans şiddetleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.25’de verilmiştir. En yüksek emisyon şiddeti Eu katkısı için %5, Tb katkısı için %0,3 atomik oranlarında gözlemlenmiştir. Eu katkılı numunelerde emisyon şiddetindeki değişim geniş bir eğri şeklinde

iken Tb katkılı numunelerde maksimum emisyon şiddetinin elde edildiği katkı oranından sonra keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Benzer durum karşılaştırılmalı emisyon şiddetleri Şekil 4.26'da verilen $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ numuneleri için de gözlemlenmiştir. Eu katkısı için %5, Tb katkısı için %0,3 atomik oranlarında gözlemlenmiştir. Her iki grupta da en yüksek emisyon şiddeti ölçülmüş kompozisyonlardan daha fazla katkılı olan numunelerde, ışık şiddetlerinde hızlı bir düşüş görülmüştür. Aynı iyon ve atomik oranda katkılılandırılmış Lu_2O_3 ve Gd_2O_3 numuneleri kendi aralarında karşılaştırıldığında Lu_2O_3 numunelerinin daha yüksek emisyon şiddetleri sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum Lu_2O_3 konak malzemesinin daha yüksek yoğunluğu ve buna bağlı olan yüksek kütleli soğurulması ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.25: a) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3$ ve b) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ kompozisyonlarının radyölüminesans şiddetlerinin karşılaştırılması.



Şekil 4.26: a) Lu₂O₃:Eu₂O₃ ve b) Lu₂O₃:Tb₄O₇ kompozisyonlarının radyölüminesans şiddetlerinin karşılaştırılması.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Deneysel çalışmalar kapsamında geniş aralıklarda Eu ve Tb ile ayrı ayrı katkılandırılmış Gd_2O_3 ve Lu_2O_3 seramikleri üretilmiştir. Sol-gel yöntemi ile toz üretiminden klasik sinterleme proseslerine kadar uzanan üretim yöntemi takip edilmiştir. Tüm numunelerin c-tipi kübik kristal kafes yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek oranlarda katkılanmış $Gd_2O_3:Eu_2O_3$ numunelerinde minör oranda monoklinik Gd_2O_3 kristal fazına rastlanmıştır, ancak bu durum RAMAN analizlerinde tespit edilememiştir. Gerçekleştirilen radyolüminesans analizleri sonucunda elde edilen emisyon spektrumlarında katkı iyonlarının kübik kristal içerisinde spesifik bölgelere yerleşmesinden kaynaklanan majör ışıldar geçişlerin gözlemlenmesi ve minör piklerin majör piklerine oranlarının katkılama ile değişmemesi XRD ve RAMAN çıktılarını desteklemektedir. Işıldar geçişler hem Gd_2O_3 hem de Lu_2O_3 için nadir toprak elementi katkı iyonlarının kristal içerisindeki pozisyonuna ve kristalin bu iyonun elektronik geçişleri üzerindeki alan etkisine oldukça bağımlı olduğu tespit edilmiştir. $Gd_2O_3:Eu_2O_3$ ve $Lu_2O_3:Eu_2O_3$ numuneleri üzerinde 532 nm lazer kullanılarak gerçekleştirilen RAMAN analizlerinde yüksek katkılama oranlarında Eu^{+3} iyonlarının lüminesansı ile ilişkili piklerin şiddetlerinin düşük frekanslardaki fonon piklerinin şiddetlerine oranının artmaya devam etmesi ve muhtemel Eu_2O_3 fazına ait fonon kiplerinin gözlemlenmemesi Eu_2O_3 katkısının yüksek katkılama oranlarında dahi bu kristallerde çözündüğünü göstermektedir. Elde edilen önemli sonuçlardan biri Lu_2O_3 ve Gd_2O_3 konak kristalleri arasında bir değerlendirme yapıldığında kütleli soğurma ve yoğunluk farkı sebebi ile Lu_2O_3 numunelerinin Eu katkı iyonları için 1,5 kat ve Tb katkı iyonları için ise 2,2 kat daha yüksek radyolüminesans verimi sergilemiş olmasıdır. Lu_2O_3 konak malzemesinin seçildiği numunelerde maksimum radyolüminesansın belirlendiği katkılama oranlarında bir miktar kayma meydana gelmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). *Luminescent materials*. Berlin; New York: Springer-Verlag.
- [2]. Greskovich, C. and Duclos, S. (1997). Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Science*, 27(1), pp.69-88.
- [3]. Weber, M. (2002). Inorganic scintillators: today and tomorrow. *Journal of Luminescence*, 100(1-4), pp.35-45.
- [4]. Study of Organic Scintillators. (1956). *The Journal of Chemical Physics*, 24(4), 670-715
- [5]. Lecoq, P., Gektin, A., & Korzhik, M. (2006). *Inorganic scintillators for detector systems*. Cham: Springer.
- [6]. D. J. Wisniewski *et al.*, "Development of Novel Polycrystalline Ceramic Scintillators," in *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 55, no. 3, pp. 1501-1508, June 2008.
- [7]. http://www.amcrys.com/details.html?cat_id=146&id=4278, [Ziyaret Tarihi: Mayıs 2018]
- [8]. <https://eljentechnology.com/products/plastic-scintillators>, [Ziyaret Tarihi: Mayıs 2018]
- [9]. Virk, H. (2015). *History of Luminescence from Ancient to Modern Times* (Vol. Vol. 361 (2015) pp 1-13).
- [10]. http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_I/jablonsk.htm, [Ziyaret Tarihi: Mayıs 2018]
- [11]. T., R. W. (1981). *An introduction to fluorescence spectroscopy*. Beaconsfield: Perkin-Elmer.
- [12]. Skoog, Holler, & Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 2007, pp. 399-411.
- [13]. F. Taylor, J. (2001). *Spin coating: An overview* (Vol. 99).
- [14]. Mukasyan, A. S., Epstein, P., & Dinka, P. (2007). Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 1789-1795.
- [15]. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y. (2013). *General principles of sol-gel* (Vol. 31).
- [16]. Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Acad. Pr.
- [17]. Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.

- [18]. Ramírez, A. d. J. M., et al. (2010). Properties of Gd₂O₃:Eu³⁺, Tb³⁺ nanopowders obtained by sol–gel process. *Materials Research Bulletin* 45(1): 40-45.
- [19]. Chen, X., Xiang, G., Chai, F., Zhang, Z., Shi, S., Xu, F., & Zhao, J. (2016). An alternate spin-coating strategy toward high-quality polycrystalline thin Lu₂O₃: Eu³⁺ film fabrication. *Surface and Coatings Technology*, 302, 523-527.
- [20]. Cao, J., Chen, W., Chen, L., Sun, X., & Guo, H. (2016). Synthesis and characterization of BaLuF₅: Tb³⁺ oxyfluoride glass ceramics as nanocomposite scintillator for X-ray imaging. *Ceramics International*, 42(15), 17834-17838.
- [21]. Luo, Z., Jiang, H., Jiang, J., & Mao, R. (2015). Microstructure and optical characteristics of Ce:Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ ceramic for scintillator application. *Ceramics International*, 41(1, Part A), 873-876.
- [22]. Hernandez-Adame, L., Medellín-Rodríguez, F., Méndez-Blas, A., Vega-Acosta, R., & Palestino, G. (2013). *Synthesis of Gd₂O₃:Tb nanoparticles and optical characterization* (Vol. 8626).
- [23]. Pingfan, D., Lixin, S., Jie, X., Zhenqiang, X., Dalai, J., Longcheng, W. (2011). Preparation and the luminescent properties of Tb³⁺-doped Gd₂O₃ fluorescent nanofibers via electrospinning. *Nanotechnology*, 22(3), 035602.
- [24]. Dhananjaya, N., Nagabhushana, H., Nagabhushana, B. M., Chakradhar, R. P. S., Shivakumara, C., Rudraswamy, B. (2010). Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Gd₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors prepared by solution combustion method. *Physica B: Condensed Matter*, 405(17), 3795-3799.
- [25]. Jacobsohn *ve diğ.*, (2010). Annealing effects on the photoluminescence yield of Gd₂O₃:Eu nanoparticles produced by solution combustion synthesis. *Radiation Measurements*, 45(3), 611-614
- [26]. Zych, E., Dereń, P. J., Stręk, W., Meijerink, A., Mielcarek, W., Domagala, K. (2001). Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured Lu₂O₃:Tb. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324, 8-12.
- [27]. Murillo, A. G., Ramírez, A. d. J. M., Romo, F. d. J. C., Hernández, M. G., & Crespo, M. A. D. (2009). Synthesis, structural and optical studies of sol–gel Gd₂O₃:Eu³⁺, Tb³⁺ films. *Materials Letters*, 63(18), 1631-1634.
- [28]. Xu, Z., Yang, J., Hou, Z., Li, C., Zhang, C., Huang, S., & Lin, J. (2009). *Hydrothermal synthesis and luminescent properties of Y₂O₃:Tb³⁺ and Gd₂O₃:Tb³⁺ microrods* (Vol. 44).
- [29]. Yang, J., Li, C., Cheng, Z., Zhang, X., Quan, Z., Zhang, C., & Lin, J. (2007). Size-Tailored Synthesis and Luminescent Properties of One-Dimensional Gd₂O₃:Eu³⁺ Nanorods and Microrods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(49), 18148-18154.

- [30]. Vetrone, F., Boyer, J.-C., Capobianco, J. A., Speghini, A., & Bettinelli, M. (2003). Concentration-Dependent Near-Infrared to Visible Upconversion in Nanocrystalline and Bulk $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. *Chemistry of Materials*, 15(14), 2737-2743.
- [31]. Buijs, M., Meyerink, A., & Blasse, G. (1987). Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and Eu_2O_3 . *Journal of Luminescence*, 37(1), 9-20.
- [32]. Chen, F., Chen, M., Yang, C., Liu, J., Luo, N., Yang, G., Li, L. (2015). Terbium-doped gadolinium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in liquid for use as a fluorescence and magnetic resonance imaging dual-modal contrast agent. *Phys Chem*
- [33]. Zych, E. (2002). Concentration dependence of energy transfer between Eu^{3+} ions occupying two symmetry sites in Lu_2O_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(22), 5637.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Tolga Taylı
Doğum Yeri	Edremit
Doğum Tarihi	29.07.1992
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05068051573
E-Posta Adresi	tolgatayl@gmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Metaller ve Malzeme Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Metaller ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Tezli Yüksek Lisans

Makale ve Bildiriler	
Taylı, T. 2017, Influence of Eu^{+3} and Tb^{+3} Doping Content on Scintillation Properties of Gd_2O_3 Produced by Pechini Sol – Gel Method, 17-22 September 2017 Thessaloniki, Greece.	