Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi

Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering

AKÜ FEMÜBİD **17** (2017) 011104 (56-65) AKU J. Sci. Eng. **17** (2017) 011104 (56-65)

DOI: 10.5578/fmbd.54009

Araştırma Makalesi / Research Article

Sodyum Sülfat Kristallerinin Beta Doz Yanıt Özelliklerinin Termolüminesans Yöntemi Kullanılarak Belirlenmesi

Mehmet Yüksel[1]

[1] *Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adana.*

e-posta: myuksel@cu.edu.tr, mehmetyuksel1980@gmail.com

Geliş Tarihi:14.07.2016 ; Kabul Tarihi:04.04.2017

Anahtar kelimeler
Lüminesans; Na_2SO_4; XRD, SEM-EDX, FTIR, Doz-yanıt; Yeniden kullanılabilirlik.

Özet

Bu çalışmanın amacı, termolüminesans (TL) yöntemi kullanılarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) kristallerinin beta doz yanıt özelliklerinin ve yeniden kullanılabilirliklerinin belirlenmesidir. Bu amaç ışığında, ilk olarak Na_2SO_4 örnekleri X-ışını kırınım (XRD), taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını (SEM-EDX) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Na_2SO_4 örneklerinin TL ışıma eğrileri, azot gazı ortamında, oda sıcaklığından 250^{o}C sıcaklığa kadar 5°C/s'lik sabit ısıtma hızı kullanılarak elde edilmiştir. Beta ışınlamasından sonra Na_2SO_4 kristallerinin ışıma eğrileri, 112°C civarında belirgin bir tepe ile birlikte 160°C civarında omuz şeklinde bir tepe göstermiştir. Na_2SO_4 örneklerinin doğrusal doz yanıt aralığını ve yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için doz yanıt ve yeniden kullanılabilirlik deneyleri de gerçekleştirilmiştir.

Determination of Beta Dose Response Properties of Sodium Sulfate Crystals Using Thermoluminescence Method

Abstract

The aim of this study are to determine beta dose response properties and reusability of Na_2SO_4 crystals using thermoluminescence (TL) method. In the light of this purpose, Na_2SO_4 samples were firstly characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray (SEM-EDX) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy methods. TL glow curves of Na_2SO_4 samples were obtained using a constant heating rate of 5°C/s from room temperature (RT) to 250^{o}C in N_2 atmosphere. TL glow curves of Na_2SO_4 crystals showed a prominent glow peak at around 112°C along with a shouldered peak at around 160°C after beta-irradiation. The dose response and reusability experiments were also carried out in order to determine linear dose response range and reusability of Na_2SO_4 samples.

Keywords
Luminescence; Na_2SO_4; XRD, SEM-EDX, FTIR, Dose response; Reusability.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Bazı yalıtkan ya da yarıiletken maddeler iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldıklarında radyasyon enerjisinin bir kısmını soğururlar. Soğurulan bu enerji daha sonra ultraviyole, görünür ya da kızıl ötesi ışık şeklinde serbest bırakıldığında meydana gelen olaya "lüminesans" adı verilmektedir. Enerjinin serbest bırakılması olayı, maddenin ısısal olarak uyarılması yoluyla sağlanıyorsa bu olaya termolüminesans (TL), ışıkla uyarılması yoluyla sağlanıyorsa bu olaya da optik uyarmalı lüminesans (OSL) denir.

Literatürde yer alan araştırmalardan da anlaşılacağı gibi TL yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda doğal ya da sentetik malzemelerin radyasyon dozlarına verdikleri yanıtlar, yeniden kullanılabilirlikleri, kristal yapılarında yer alan kusurlar, bu kusurlardan kaynaklı elektron tuzakları ve bu tuzakların derinlikleri (aktivasyon enerjileri) gibi birçok özellik tespit edilebilmektedir (Rowlands ve ark., 2002; Ekdal ve ark., 2014; Rani ve Lakshmanan, 2016; Abdel-Razek 2016; Gaikwad ve ark., 2016). Benzer şekilde radyasyon çalışanlarının maruz kaldıkları radyasyon dozlarının takibinde kullanılan TLD-100 (LiF:Mg,Ti) ve TLD-800

($Li_2B_4O_7$:Mn) gibi termolüminesans dozimetrelerin (TLD) üretimi sırasında, bu TLD'lerin dozimetrik özelliklerine ait testler de TL yöntemi kullanılarak yapılmaktadır.

Termolüminesans (TL) yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalara konu olan ve doğal ya da katkılanmış formları kullanılan sodyum sülfat (Na_2SO_4) minerali, "Tenardit" adıyla da bilinmektedir. Tenardit olarak doğal halde bulunan sodyum sülfat, buharlaşmanın çok yoğun olduğu kurumuş tuz göllerinde boratlarla birlikte bulunan nadir bir evaporit mineralidir. Mineralin özgül ağırlığı 2,664 g/cc ve kristal sistemi ortorombik olup levhamsı kristalli, dipiramidal veya nadiren prizmatik kristal biçimlerinde bulunmaktadır (Int Kyn. 1; Garrett, 2001).

Literatürde, sodyum sülfat mineralinin TL özellikleri üzerine yapılan çalışmaların az sayıda olduğu görülmektedir. Correcher ve ark. (2004) yaptıkları çalışmalarda Na_2SO_4'ün belirlenmiş bazı sıcaklık aralıklarında yapısal faz geçişlerine bağlı lüminesans emisyon spektrumları üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmaların sonucunda, Na_2SO_4'ün dozimetrik çalışmalar için uygun özellikler göstermediğini ancak TL okuyucuların sıcaklık kalibrasyonlarının yapılmasında kullanılmasının uygun olacağını rapor etmişlerdir. Miranda ve ark. (2006), "Mekanik alaşımlı tripotasyum sodyum sülfat ($K_3Na(SO_4)_2$-KNS)'ın XRD ile karakterizasyonu" başlıklı çalışmalarında, mekanik alaşımlama yöntemini kullanarak 30 dakika ile 60 saat arasında değişen sürelerde öğütme yapmışlar ve elde ettikleri KNS'leri XRD yöntemi kullanarak karakterize etmişlerdir. Çalışmanın sonunda mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak yapılan malzeme üretiminde 120 dakikalık öğütme süresinin nano boyutlu KNS üretmek için yeterli olacağını rapor etmişlerdir. Vidya ve Lakshminarasappa (2015) Li^+ ve Dy^{+3} iyonlarının sodyum sülfatın yapısal ve termolüminesans özelliklerine etkisini çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada yavaş buharlaşma yöntemini kullanarak ürettikleri nano yapılı parçacıklardan oluşan Na_2SO_4, Na_2SO_4:Dy^{+3}, $LiNaSO_4$ ve $LiNaSO_4$:Dy^{+3} malzemeleri üzerinde çalışmışlar ve elde ettikleri sonuçları ayrıntılı bir şekilde rapor etmişlerdir. Gaikwad ve ark. (2016), "Katkılanmış Na_2SO_4'ün farklı fazlarında termolüminesans ve optik uyarmalı lüminesans" başlıklı araştırma makalelerinde, bakır (Cu) ve hem bakır hem de magnezyum (Mg) katkılı Na_2SO_4 örneklerinin kristal fazlarının OSL ve TL yanıtlarına etkisini çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmanın sonunda, Na_2SO_4:Cu ve Na_2SO_4:Cu,Mg örneklerinin TL ve OSL özelliklerinin malzemelerin fazından etkilendiğini, bu nedenle üretilmesi planlanan fosforların hangi fazlarda üretilmesi gerektiği ile ilgili tespitin önemli olduğunu rapor etmişlerdir.

Termolüminesnas (TL) yöntemi kullanılarak yapılan bu çalışmada, sentetik olarak üretilmiş olan sodyum sülfat (Na_2SO_4) kristallerinin TL ışıma eğrilerinin analiz edilmesi yoluyla beta doz yanıtlarının ve yeniden kullanılabilirliklerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu araştırma makalesine konu olan toz formundaki sodyum sülfat (Na_2SO_4) Sigma-Aldrich firması tarafından sentetik olarak üretilip 7757-82-6 CAS numarası ile ticari olarak satılmaktadır.

Araştırmanın ilk aşamasında Na_2SO_4 örneklerinin yapısal ve kimyasal karakterizasyonları XRD, SEM-EDX ve FTIR yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin XRD desenleri, Rigaku SmartLab marka X-ray kırınım ölçer cihazında Cu-K_α radyasyonu (λ=1.5406 Å) ile 40 kV potansiyel ve 30 mA akımda, 5°/dakika tarama hızıyla $10° \leq 2\theta \leq 90°$ aralığında kaydedilmiştir. Sodyum sülfat örneğine ait SEM görüntüleri ve SEM-EDX analizleri Zeiss Supra 55 SEM cihazı ve bu cihaza bağlı Bruker marka dedektör kullanılarak elde edilmiştir. Son olarak örneklerin Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizleri, 450 cm^{-1}-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında Perkin Elmer FTIR spektrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Araştırmanın ikinci aşamasında, toz formundaki sodyum sülfattan hassas terazide 40±0,2 mg ağırlığında 3 örnek seti tartılarak paslanmaz çelikten üretilmiş olan kenarlıklı disklere yerleştirilmiştir. Yapılan ölçümler üçerli gruplar

halinde hazırlanan bu örnek setleri ile yapılmış ve grafikler bu üç örnek setinden elde edilen verilerin birlikte değerlendirilmesi ile çizilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında termolüminesans (TL) ölçümlerinin tamamı, bir Risø TL/OSL-DA-20 model TL/OSL okuyucu kullanılarak yapılmıştır. Bu TL okuyucu, EMI 9235 QA foto çoğaltıcı tüp (PMT), bu PMT'nin önüne yerleştirilmiş 290-370 nm dalgaboyu aralığında geçirgenliğe (340 nm'de maksimum) sahip olan Hoya U-340 filtre paketine sahiptir. Ayrıca bu okuyucu, örnekleri oda sıcaklığından 700°C sıcaklığa kadar ısıtabilen bir ısıl çift, bir kontrolör ve cihaz üzerinde yerleşik olarak bulunan 1,48 GBq (40 mCi) aktiviteye sahip maksimum 2,27 MeV enerjili elektronlar yayabilen ^{90}Sr-^{90}Y beta kaynağından oluşmaktadır (Yüksel, 2013). Beta kaynağının kuvars örnekleri için ortalama doz hızı dakikada 6,689 Gy'dir.

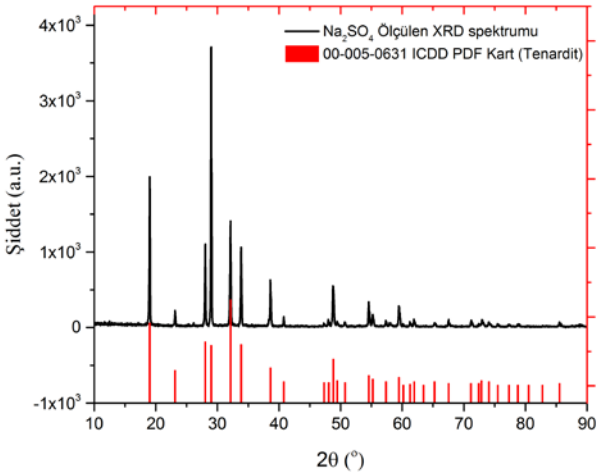
Sodyum sülfatın TL ışıma eğrilerini elde etmek için 5°C/s'lik ısıtma hızı kullanılmış ve ölçümler şu şekilde yapılmıştır: İlk olarak örnekler, herhangi bir ışınlama işlemi yapılmadan oda sıcaklığından 450°C'ye kadar ısıtılmış ve fon (background) eğrisi elde edildiğinden herhangi bir TL ışıma tepesi gözlenmemiştir. Fon eğrisinin elde edilmesinin ardından örnekler 100 cGy'lik beta dozu ile ışınlanıp benzer şekilde TL ölçümleri yapılmış ve TL ışıma eğrileri kaydedilmiştir. Elde edilen eğriler göz önüne alınarak örneklerin bu aşamadan sonraki TL ölçümleri oda sıcaklığından 250°C'lik sıcaklığa kadar 5°C/s'lik ısıtma hızı kullanılarak azot (N_2) atmosferinde yapılmış ve her ölçüm sonrasında elde edilen eğriden fon (background) değerleri çıkarılmıştır.

Doz-yanıt deneyleri için örnekler 10 cGy ile 900 cGy aralığında seçilen farklı dozlarda beta ışınlamasına maruz bırakılmış ve TL ölçümleri yapılmıştır. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri ise örnekler 100 cGy beta ışınlamasına maruz bırakıldıktan sonra her bir örneğe aynı doz tekrar uygulanarak 10 defa okunması yoluyla yapılmıştır (10 defa ışınlama-okuma çevrimi).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sodyum sülfat örneklerinin karakterize edilmesi

Sodyum sülfatın XRD ölçümlerinden elde edilen kırınım desenleri ve Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) veri tabanından alınan kırınım desenleri Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Sodyum sülfata ve 00-005-0631 ICDD PDF kartına (Tenardit, Na_2SO_4) ait XRD desenleri.

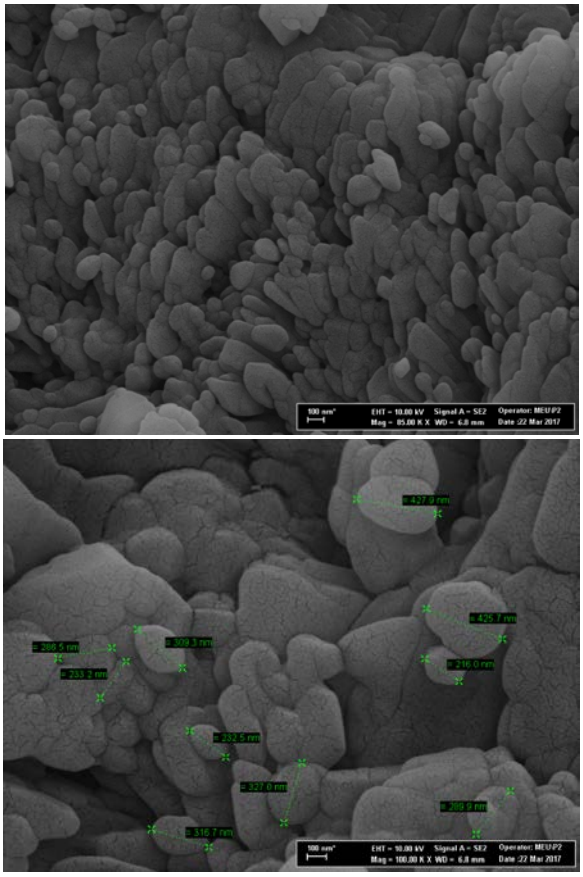
Şekil 1'de de görüldüğü gibi Na_2SO_4 örneklerinden elde edilen XRD kırınım deseni, ICDD veri tabanından alınan 00-005-0631 PDF kart numaralı Na_2SO_4 (Tenardit) mineraline ait olan desenle uyum içerisindedir.

XRD sonuçlarından elde edilen verilerin analiz edilmesi yoluyla belirlenen ve 00-005-0631 PDF kart numaralı Na_2SO_4 (Tenardit) mineraline ait birim hücre parametreleri Tablo 1'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Sodyum sülfatın birim hücre parametreleri.

Bileşik adı	Na_2SO_4 (Tenardit)	Na_2SO_4 ölçülen
PDF no	00-005-0631	00-005-0631 ile uyumlu
Kimyasal formül	Na_2SO_4	Na_2SO_4
Kristal sistemi	Ortorombik	Ortorombik
Uzay grubu	Fddd (70)	Fddd (70)
a (Å)	5.8630	5.8610
b (Å)	12.3040	12.3035
c (Å)	9.8210	9.8157
α	90	90
β	90	90
γ	90	90
Z	8	8
Yoğunluk (g/cm^3)	2.664	2.663
Hacim (abc)^3	708.471	707.831

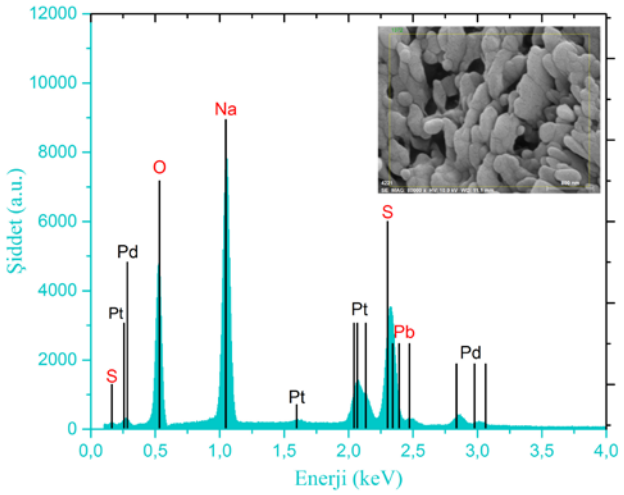
Tablo 1'de verilen değerler incelendiğinde sodyum sülfat mineralinin birim hücre parametrelerinin uluslararası veri tabanı ile uyum içerisinde olduğu ve Na_2SO_4'ün kristal sisteminin ortorombik ve uzay grubunun Fddd (70) olduğu görülmektedir.
Sodyum sülfat örneklerinin 85.00 KX ve 100.00 KX büyütme oranlarında çekilmiş olan SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Sodyum sülfat örneklerine ait SEM görüntüleri.

Şekil 2'deki Na_2SO_4 örneklerine ait SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi çalışmada kullanılan örnekler nano boyutta parçacıklardan oluşmaktadır. Ancak yapılan ölçümler malzeme içerisinde parçacık boyutlarına göre homojen bir dağılımın olmadığını ve parçacık boyutlarının 216 nm ile 427,9 nm arasında değiştiğini göstermiştir.

Sodyum sülfat örneklerine ait EDX analizlerinden elde edilen spektrum, analizin yapıldığı bölgenin SEM fotoğrafı ile birlikte Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 3. Sodyum sülfat için EDX analizi.

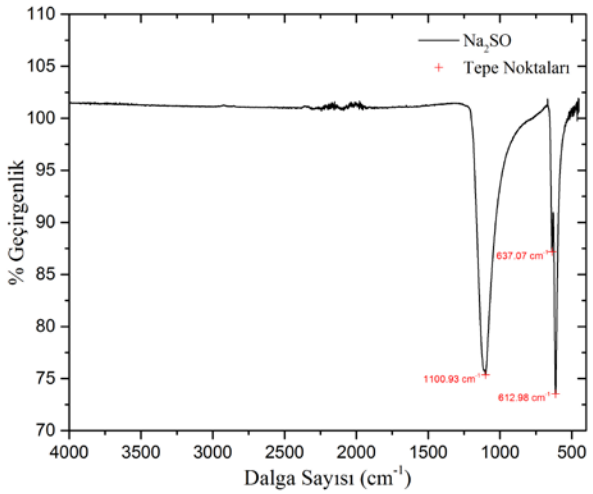
Şekil 3'te verilen spektrum incelendiğinde, Na_2SO_4 örneklerinin belirli enerji bölgelerinde, sodyum (Na), kükürt (S), oksijen (O), kurşun (Pb), platin (Pt) ve paladyum (Pd) tepeleri gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen Pt ve Pd'ye ait tepeler, SEM-EDX analizi öncesinde kaplanan örneklerin kaplama malzemesinden kaynaklanmaktadır. Kaplamadan kaynaklı olan Pt ve Pd elementleri analiz sonuçlarından çıkarılıp kantitatif element analizi yapıldığında Tablo 2'de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 2. Sodyum sülfatın EDX kantitatif element analizi.

Element	Atom No	% Atom	Hata (%)
Oksijen (O)	8	51,99	2,91
Sodyum (Na)	11	32,74	1,33
Kükürt (S)	16	12,99	0,47
Kurşun (Pb)	82	2,28	0,53

Tablo 2'de verilen sonuçlar göz önüne alındığında, sodyum sülfatın ana bileşen elementleri olan Na, S ve O dışında bir safsızlık olarak Pb elementi de içerdiği görülmektedir. Pb elementinin bir safsızlık olarak yapıda mevcut olması, malzemenin üretici firmasının kataloğunda da belirtildiği için beklenen bir durumdur.

450 cm^{-1}-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında kaydedilen Na_2SO_4 örneğine ait FTIR spektrumu Şekil 4'te görülmektedir.

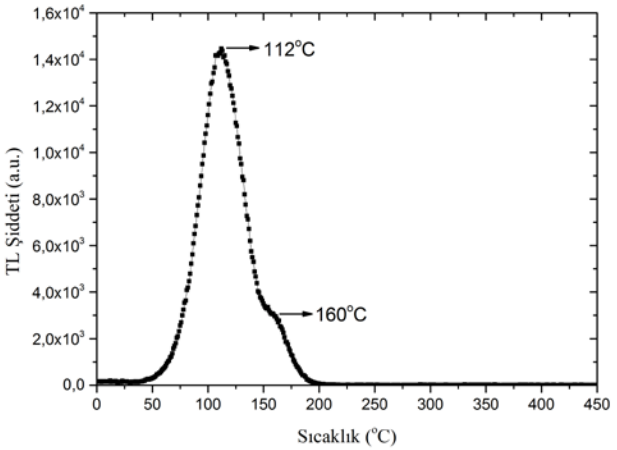


Şekil 4. Sodyum sülfata ait FTIR spektrumu.

Şekil 4'te görülen FTIR spektrumu incelendiğinde, 1100,93 cm^{-1}, 637,07 cm^{-1} ve 612,98 cm^{-1} civarlarında üç adet tepe gözlenmektedir. Bu tepeler, birçok molekülün titreşimlerinin görüldüğü 4000–200 cm^{-1} dalga sayısı (2,5–50 µm dalga boyu) aralığında yer almakta olup literatürde bu bölge, orta IR bölgesi olarak tanımlanmaktadır. 1100,93 cm^{-1} civarında yer alan tepe, SO_4 grubunun simetrik gerilme titreşimlerine (Khandpekar ve Patil, 2014), 637,07 cm^{-1} ve 612,98 cm^{-1} civarlarında gözlenen tepeler ise SO_4 grubunun asimetrik eğilme titreşimlerine (Periasamy ve ark., 2009) aittir.

3.2. Sodyum sülfata ait TL ışıma eğrilerinin elde edilmesi

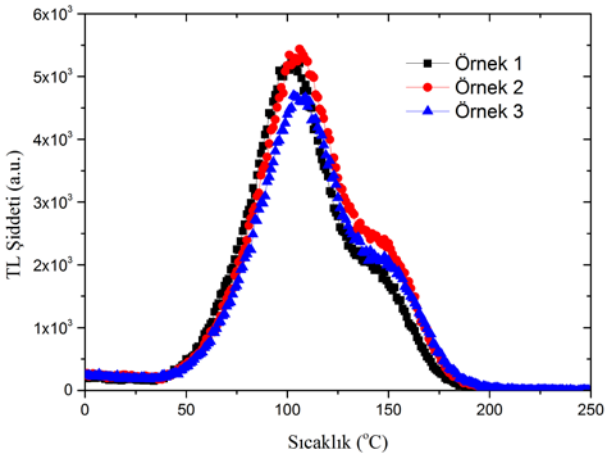
Na_2SO_4'ün TL ışıma eğrilerini elde etmek için hazırlanan örnekler, ilk olarak 100 cGy'lik beta dozu ile ışınlanıp 5°C/s'lik ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 450°C'ye kadar ısıtılarak TL ışıma eğrisi elde edilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Sodyum sülfata ait termolüminesans (TL) ışıma eğrisi. (Doz: 100 cGy)

Elde edilen TL ışıma eğrisi Şekil 5'te de görüldüğü gibi 112°C civarında keskin bir tepe ile birlikte 160°C civarında omuz şeklinde bir tepeden oluşmaktadır. Şekilde görülen her bir tepe sodyum sülfatın kristal yapısında yer alan elektron tuzaklarına karşılık gelmektedir ve 112°C civarında gözlenen tepenin bir sığ tuzak, 160°C civarındaki tepenin ise bir derin tuzak olduğu katıların bant teorisine dayanarak söylenebilir.

Üç farklı Na_2SO_4 örneğinin 50 cGy'lik beta dozu ile ışınlanıp 5°C/s'lik ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 250°C'ye kadar ısıtılması sonucu elde edilen TL ışıma eğrileri Şekil 6'da görülmektedir.



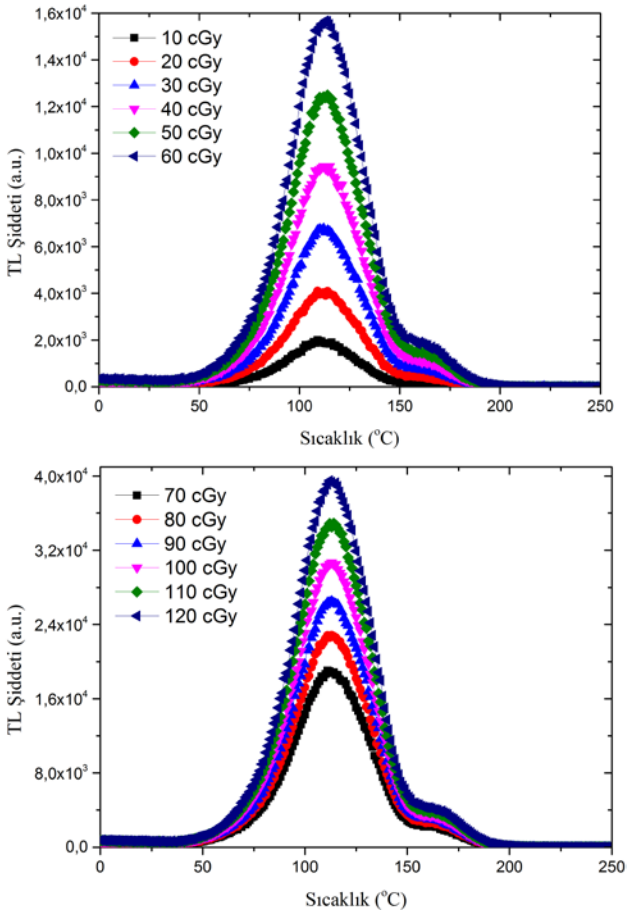
Şekil 6. Üç farklı Na_2SO_4'e ait termolüminesans (TL) ışıma eğrileri. (Doz: 50 cGy)

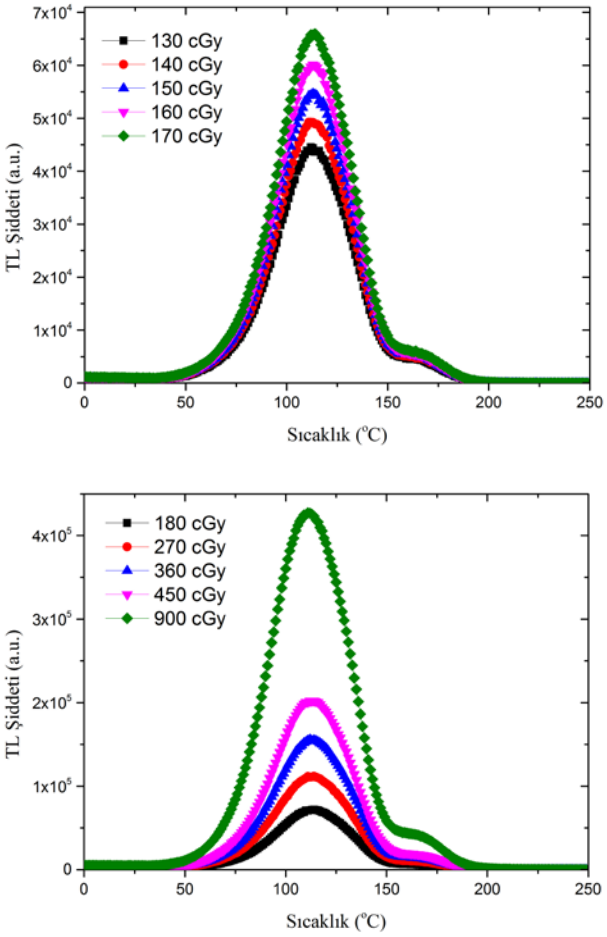
Şekil 6'da da görüldüğü gibi üç farklı Na_2SO_4 örneğinden elde edilen TL ışıma eğrilerinin benzer özellikler gösterdiği söylenebilir. Şekil 5 ve Şekil

6'da görülen ışıma eğrileri karşılaştırıldığında 200°C'lik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda TL ışıma tepeleri gözlenmediği açıkça görülmektedir. Bu sıcaklığın üzerinde ışıma tepesi gözlenmemesi fiziksel olarak 160°C'de gözlenen elektron tuzağından daha derin tuzakların mevcut olmadığı anlamına gelmektedir. Bu nedenle çalışmanın sonraki aşamalarında TL ölçümleri, örnekler oda sıcaklığından 250°C'ye kadar ısıtılarak yapılmıştır.

3.3. Sodyum sülfatın beta doz yanıtı

Na_2SO_4'ün artan beta dozlarına karşılık TL yanıtını test etmek ve örneklerin doğrusal beta doz yanıt aralığını belirlemek için Na_2SO_4 örnekleri 10 cGy'den 900 cGy'e kadar adım adım arttırılan farklı beta dozları ile ışınlanarak her bir doza karşılık TL ışıma eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen TL ışıma eğrileri Şekil 7'de görülmektedir.





Şekil 7. 10 cGy ile 900 cGy aralığında farklı beta dozlarıyla ışınlanmış sodyum sülfat örneklerinden elde edilen doz yanıt eğrileri.

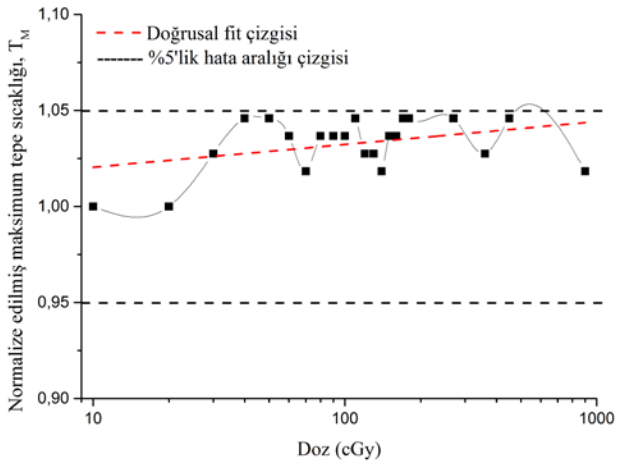
Şekil 7'deki grafiklerden de görüldüğü gibi örneklere uygulanan beta dozu arttıkça elde edilen TL ışıma eğrilerinin altında kalan alanlar ve tepe yükseklikleri artmaktadır.

Doğal ve katkılanmış malzemelerin TL özellikleri ile ilgili yapılan önceki çalışmalar incelendiğinde artan doza karşılık elde edilen TL ışıma eğrilerine ait tepe yüksekliklerinin ve eğri altında kalan alanların arttığı görülmektedir (Kucuk ve ark., 2016; Vidya ve Lakshminarasappa, 2015; Dogan ve ark., 2015; Yüksel ve ark., 2015). Bu artış beklenen bir durumdur ve artan dozla birlikte tuzaklara yakalanan elektronların sayısının arttığının fiziksel bir göstergesidir. Örneğin 10 cGy'lik bir doza karşılık tuzaklanan elektron sayısı N ve buna karşılık eğri altında kalan alan (ya da tepe yüksekliği) herhangi bir birimde A ise 100 cGy'lik bir doza karşılık

tuzaklanan elektron sayısı ve alan (ya da tepe yüksekliği) sırasıyla 10N ve 10A olmalıdır.

Şekil 7'deki grafikler incelendiğinde artan doza karşılık 112°C'deki TL tepesinin daha düşük ya da daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymadığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 7'deki grafiklerden anlaşılacağı üzere, düşük sıcaklık bölgesine ait yarı genişliğin yüksek sıcaklık bölgesine ait yarı genişlikten büyük olduğu ve bu durumda 112°C'deki tepenin asimetrik olduğu söylenebilir. Bu durum 112°C'deki TL tepesinin birinci dereceden TL kinetiklerine sahip olduğunun kanıtıdır. Randall ve Wilkins (1945) TL Teorisine göre, TL ölçümü sırasında kullanılan doğrusal ısıtma hızı sabit olduğu müddetçe malzemenin maruz kaldığı radyasyon dozunun arttırılması sadece tuzaklara yakalanan elektronların sayısının artmasına neden olur ve ısıtma hızı değişmedikçe tepenin konumu (deneysel hata sınırları içerisinde) değişmez. TL teorisi için çok önemli olan bu durum, o TL tepesinin birinci dereceden bir kinetiğe sahip olduğunun göstergesidir.

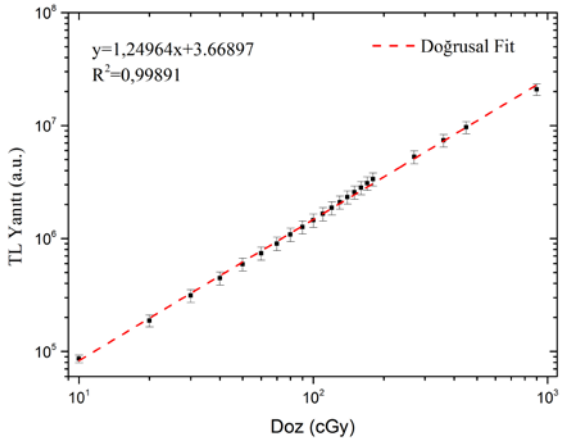
Şekil 8'de farklı doz değerlerinde elde edilmiş olan 112°C civarındaki TL tepesine ait maksimum tepe sıcaklığının değişimi görülmektedir. Şekil 8'deki grafik 10 cGy'de elde edilen maksimum TL tepe sıcaklığına (112°C) göre daha yüksek dozlarda elde edilen tepe sıcaklıklarının normalize edilmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 8. Na_2SO_4 örneklerine ait 112°C civarındaki TL tepesinin farklı doz değerlerinde gözlenen durumu.

Şekil 8'de de görüldüğü gibi 10 cGy'lik doz değerinde elde edilen maksimum tepe sıcaklığı değeri (112°C) artan dozla birlikte ilk değerinin maksimum %5'i kadar değişmektedir. Bu değişim deneysel hata sınırları içerisinde kabul edilebilir olduğundan tepe sıcaklığının artan doz ile değişmediği söylenebilir.

Yapılan çalışmanın beta doz yanıtı ile ilgili bu bölümünde ayrıca Na_2SO_4 örneklerinin doğrusal doz yanıt aralığını belirlemek için Şekil 7'de yer alan TL eğrilerinin altında kalan alanlar her bir doz değeri için TL yanıtı olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalardan sonra örneklere verilen dozlara karşılık TL yanıtları grafiği logaritmik eksenler kullanılarak çizdirilmiş ve doğrusal yanıt aralığının hata sınırları içerisinde belirlenebilmesi için elde edilen veriler doğrusal fit işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 9).



Şekil 9. Na_2SO_4 örneklerine ait TL ışıma eğrilerinin altında kalan alanlar kullanılarak elde edilen beta doz yanıt grafiği.

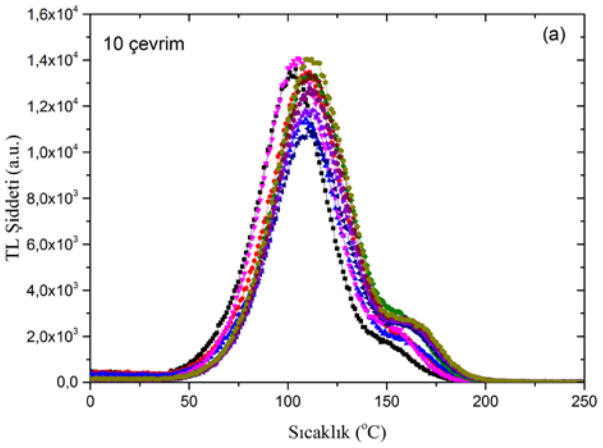
Şekil 9'da da görüldüğü gibi örneklere uygulanan doz aralığının (10 cGy-900 cGy) tamamında Na_2SO_4 örnekleri deneysel hata sınırları içerisinde doğrusal beta doz yanıtına sahiptir. Grafiğin logaritmik eksen kullanılmadan yapılan çiziminde doğrusal fit işlemi uygulanarak elde edilen denklemden faydalanılarak çalışılan bu doz aralığında beta kaynakları ile yapılabilecek doz hesaplamaları için aşağıdaki doz denklemi elde edilmiştir:

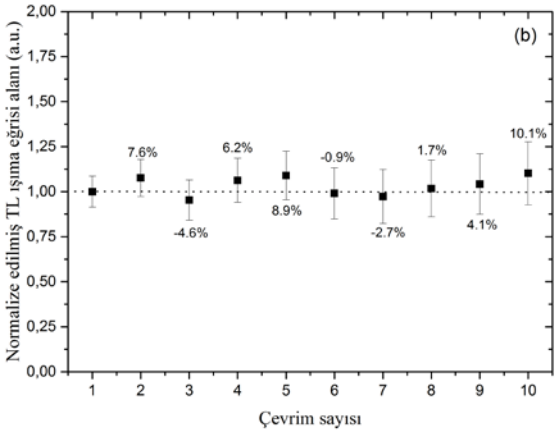
$$\beta\ dozu\ (cGy) = \frac{TL\ yanıtı + 7{,}59x10^5}{2{,}35x10^4} \quad (1)$$

3.4. Sodyum sülfatın yeniden kullanılabilirliği

Yeniden kullanılabilirlik, bir malzemenin TL özelliklerinin ya da dozimetrik özelliklerinin detaylı olarak çalışılmasında çok önemli bir parametredir. Yalıtkan ya da yarıiletken bir malzemenin TL hassasiyetinin, tekrar eden TL ölçümleriyle deneysel hata sınırları içerisinde değişmemesi, o malzemenin tekrar kullanılabilirliğinin ölçüsüdür. Tekrar kullanılabilirliği bulunmayan bir malzeme yapılan her ölçümde farklı TL hassasiyetleri göstereceğinden tutarlı hesapların yapılması mümkün olmayacak ve dozimetrik kullanımlarda radyasyon dozunun yanlış hesaplanmasına sebep olabilecektir.

Na_2SO_4'ün tekrar kullanılabilirliğini test etmek için hazırlanan üç adet örnek 100 cGy beta dozu ile ışınlandıktan sonra TL ölçümleri oda sıcaklığından 250^{o}C'ye kadar yapılmıştır. Işınlama-okuma çevrimi örneklere on defa uygulanmış ve TL ışıma eğrileri her çevrimde kaydedilmiştir. Örnek 1 kullanılarak on adet ışınlama-okuma çevrimi sonucunda kaydedilen TL ışıma eğrileri Şekil 10a'da verilmektedir. Ayrıca her üç örnekten elde edilen ışıma eğrilerinin altında kalan alanların, ilk ölçülen eğrinin alanına göre normalize edilmesi sonucu elde edilen grafik ise Şekil 10b'de görülmektedir.





Şekil 10. Na_2SO_4 örneklerinden ışınlama-okuma çevrimi sonunda elde edilen a) TL ışıma eğrileri ve b) TL hassasiyetinin çevrim sayısı ile değişimi.

Şekil 10a ve Şekil 10b'de de görüldüğü gibi TL hassasiyeti ışınlama-okuma çevrimlerinde farklı hassasiyet değişimleri göstermiştir. Bu değişim %0,9 ile altıncı çevrimde en az iken %10,1 ile onuncu çevrimde en fazladır. Eğer örnekler dozimetrik olarak kullanılacaksa TL hassasiyetindeki bu değişimlerin en aza indirilmesi önemlidir. Bu nedenle yapılacak olan ileri düzey çalışmalar ile uygun tavlama sıcaklığı ve bu sıcaklık için belirlenecek olan en uygun tavlama süresinin tespit edilmesi uygun olacaktır. Bu durumda örnekler için yapılan çalışmanın, bu tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi de kullanılarak test edilmesi ve tavlama işlemi uygulanmadan yapılan bu çalışma ile karşılaştırma yapılması da ayrı bir çalışmanın konusu olabilir.

4. Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada, ilk olarak sodyum sülfatın yapısal ve kimyasal özellikleri XRD, SEM, EDX ve FTIR analizleri ile tespit edilmiştir. Bu analizlerden elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, örneklerle ilgili aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

i) Örnekler sodyum sülfat (Tenardit) formunda olup (Şekil 1) ortorombik kristal sistemine ve Fddd (70) uzay grubuna sahiptir. Örneklere ait yapısal analiz sonuçları Tablo 1'de sunulmuştur.

ii) Örnekler nano boyutta parçacıklardan oluşup parçacık boyutları 216 nm ile 427,9 nm arasında değişen değerlere sahiptir (Şekil 2).

iii) Sodyum sülfatın EDX kantitatif analizinden elde edilen veriler, sodyum sülfatın yapısında ana bileşen elementler dışında kurşun (Pb) safsızlığının da bulunduğunu göstermektedir (Tablo 2).

iv) Sodyum sülfatın, orta IR bölgede, SO_4 grubunun simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklı bir adet (1100,93 cm^{-1}) ve yine aynı bölgede SO_4 grubunun asimetrik eğilme titreşimlerinden kaynaklı iki adet (637,07 cm^{-1} ve 612,98 cm^{-1}) tepeye sahip olduğu FTIR analizleri sonucunda belirlenmiştir (Şekil 4).

Çalışmanın ikinci aşamasında, beta radyasyonu ile ışınlanan sodyum sülfatın, TL tepelerinin sayısı ve konumları, artan doza karşılık 112°C civarındaki TL tepesinin konumundaki değişim ve kinetik derecesi, beta doz yanıt özellikleri, beta dozuna karşılık doğrusal doz yanıt aralıkları ve yeniden kullanılabilirlik özellikleri çalışılmıştır.

Beta radyasyonu ile ışınlanan sodyum sülfatın 112°C civarında keskin bir TL ışıma tepesine (sığ elektron tuzağı) ve 160°C civarında omuz şeklinde bir TL ışıma tepesine (derin elektron tuzağı) sahip olduğu belirlenmiştir. 112°C civarındaki keskin TL ışıma tepesinin, McKeever (1985)'in kitabında da değindiği gibi oda sıcaklığı, anormal sönüm ve optik solma gibi etmenlerden çok çabuk etkilenip tuzaklanmış elektronların bekleme sırasında da kolayca boşalacağı söylenebilir.

Benzer şekilde çalışmalar yapan ve sodyum sülfat örneklerini gama radyasyonu ile ışınlayan Vidya ve Lakshminarasappa (2015) yaptıkları çalışmada 104°C ve 180°C'de, Correcher ve ark. (2004) Foret S.A. firmasının madenlerinden temin ettikleri ve beta radyasyonu ile ışınladıkları doğal sodyum sülfatın mavi filtre paketi kullanarak yaptıkları TL ölçümlerinden 100°C ve 230°C'de ve Gaikwad ve ark. (2016) ise farklı elementlerle katkıladıkları sodyum sülfat örnekleri ile yaptıkları TL ölçümleri sonucunda 93-105°C ve 150-160°C sıcaklık aralıklarında TL ışıma tepelerine sahip olduklarını belirlemişlerdir. Yapılan çalışmalarda da görüldüğü gibi 100°C civarında gözlenen TL ışıma tepesi verilen çalışmalarda ortaktır. Daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen TL tepelerinin tepe konumlarındaki uyuşmazlığın araştırmacıların kullandıkları örneklerin safsızlıklarının farklı olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Malzemenin yapısında yer alan safsızlık türülerinin hatta aynı türden olsa dahi safsızlık oranlarının değişmesi farklı kristal kusurlarına sebep olduğundan TL ışıma tepelerinin konumları da değişebilmektedir.

Artan beta dozu ile TL ışıma tepelerinin altında kalan alanların ve TL tepe yüksekliklerinin TL teorisine uygun olarak arttığı ve 112°C'deki TL ışıma tepesinin konum olarak daha düşük ya da daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymadığı belirlenmiştir. Bu nedenle artan doz ile tepe konumunun değişmemesi Randall ve Wilkins (1945) Birinci Dereceden Kinetik Teorisine uymaktadır ve 112°C'deki TL ışıma tepesinin birinci dereceden kinetiğe sahip olduğu söylenebilir.

Örneklerin ışınlandığı 10-900 cGy'lik beta doz aralığının tamamında doz yanıtlarının doğrusal olduğu söylenebilir. Doz yanıtının doğrusal olduğu bu doz yanıt aralığında yapılacak olan çalışmalarda (1) numaralı doz denklemi kullanılarak beta ışınlamaları için doz hesabı yapılabilir.

100 cGy'lik beta radyasyonu kullanılarak 10 çevrim şeklinde tekrarlanan ışınlama-okuma deneyleri ile örneklerin yeniden kullanılabilirliği test edilmiş ve her bir çevrim için sapma miktarları belirlenmiştir. Bu sapmalar hassasiyetteki değişimi göstermektedir ve en yüksek hassasiyet değişiminin onuncu çevrimde (%10,1) meydana geldiği belirlenmiştir. Hassasiyet değişimlerinin en aza indirgenebilmesi için örneklerin tavlama-ışınlama-okuma çevrimi ile de benzer bir teste tabi tutulmasında fayda vardır. Bu nedenle benzer bir çalışmanın en uygun tavlama sıcaklığı ve süresinin belirlenmesinden sonra tavlanmış örneklerle de yapılmasında ve bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırma yapılmasında fayda vardır.

Teşekkür

Öncelikle bu çalışmada kullanılan Risø TL/OSL-DA-20 model okuyucunun satın alınmasında finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürü borç bilirim. Çalışmaya konu olan örneklerin alınmasında ve analiz ücretlerinin karşılanmasında destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim. Örneklerin XRD, SEM, EDX ve FTIR analizlerinin yapılması sırasında gerekli her türlü kolaylığı sağlayan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) müdürü sayın Doç.Dr. Kasım OCAKOĞLU'na, Arş.Gör. Ayten ÇAPUTÇU'ya ve Uzman Seher KURU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Kaynaklar

Rowlands, A.P., Tyagi, A.K., Karali, T., and Townsend, P.D., 2002. Spectrally resolved luminescence of undoped and Dy^{3+} doped Na_2SO_4. *Radiation Protection Dosimetry*, **100(1-4)**, 55–59.

Ekdal, E., Karali, T., Kelemen, A., Holovey, V., Ignatovych, M., 2014. Evaluation of kinetic parameters of $Li_2B_4O_7$:Mn crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 413-417.

Rani, R.S., and Lakshmanan, A., 2016. The role of anion and cation vacancies in the thermoluminescence and photoluminescence processes of $BaSO_4$:Eu^{2+}. *Journal of Luminescence*, 174, 63-69.

Abdel-Razek, Y.A., 2016. Thermoluminescence dosimetry using natural calcite. *Journal of Tabiah University for Science*, 10(2), 286-295.

Gaikwad, S.U., Patil, R.R., Kulkarni, M.S., Bhatt, B.C., and Moharil, S.V., 2016. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence in various phases of doped Na_2SO_4. *Phase Transitions*, 89(2), 202–210.

Garrett, D.E., 2001. Sodium Sulfate: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use, Academic Press, 340–341.

Correcher, V., Garcia-Guinea, J., Lopez-Arce, P., and Gomez-Ros, J.M., 2004. Luminescence emission spectra in the temperature range of the structural phase transitions of Na_2SO_4. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 1431–1438.

Miranda, M.A.R., Sasaki, J.M., Sombra, A.S.B., Silva, C.C., and Remedios, C.M.R., 2006. Characterization by X ray diffraction of mechanically alloyed tripotassium sodium sulfate. *Materials Research*, 9(2), 243–246.

Vidya, Y.S., and Lakshminarasappa, B.N., 2015. Influence of Li^+ and Dy^{3+} on structural and thermoluminescence studies of sodium sulfate. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 118, 249–260.

Yüksel, M., 2013. Doğal ve katkılanmış bor minerallerinin dozimetre geliştirmek amacıyla Termolüminesans (TL) yöntemi kullanılarak çalışılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 227.

Khandpekar, M.M., and Patil, S.S., 2014. Synthesis and characterization of L-arginine sodium sulphate (LANS) nanocrystals with non-lineer optical response. *Advances in Applied Science Research,* 5(1), 186–196.

Periasamy, A., Muruganand, S., and Palaniswamy, M., 2009. Vibrational studies of Na_2SO_4, K_2SO_4, $NaHSO_4$ and $KHSO_4$ crystals. *Rasayan Journal of Chemistry*, 2(4), 981–989.

Kucuk, N., Kucuk, I., Yüksel, M., and Topaksu, M., 2016. Thermoluminescence characteristics of $Zn(BO_2)_2$:Ce^{3+} under beta irradiation. *Radiation Protection Dosimetry*, 168(4), 450–458.

Dogan, T., Toktamış, H., Yüksel, M., Topaksu, M., and Yazici, A.N., 2015. Thermoluminescence glow curve analysis of natural Onyx from Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 96, 13–19.

Yüksel, M., Doğan, T. ve Topaksu, M., 2015. Lüminesans özellik gösteren dozimetrik malzemelerin üretimi sanayisinin geliştirilmesi ve karşılaşılan problemler. 1. Ulusal Radyasyondan Korunma Kongresi, RADKOR2015 Bildiri Özetleri Kitabı, 35.

Randall, J.T., and Wilkins, M.H.F., 1945. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, *Mathematical and Physical Sciences*, 184(999), 365–389.

McKeever, S.W.S., 1985. Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press.

İnternet kaynakları

1- www.mta.gov.tr/v2.0/madenler/mineraller/index.php?id=tenardit, (31.05.2016)