
Makale / Research Paper

Pembe Spodümenin Termoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması

Mehmet İsmail KATI*, Gizem SAM, İlker Çetin KESKİN, Murat TÜREMİŞ, Ahmet ÇETİN, Rana KİBAR

Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü 45500 Manisa/TÜRKİYE
mehmetisamaikati@gmail.com

Geliş/Received: 22.03.2016

Düzeltilme/Revised: 11.05.2016

Kabul/Accepted: 12.05.2016

Özet: Spodümen X-ışını, beta ve gama ışınları için yüksek termoluminesans cevabı veren bir alüminasilikattır. Kimyasal bileşiminden dolayı ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) nötron dozimetri olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada Afganistan'dan çıkarılan pembe spodümenin optik soğurma ve termoluminesans özellikleri incelenmiştir. Alınan ölçümlerde spodümenin yaklaşık 301°C de bir ana termoluminesans (TL) piki görülmüştür. Kinetik parametreleri dört farklı yöntemle (Pik şekli metodu, Farklı ısıtma hızları metodu, Başlangıç artış metodu ve bilgisayarlı ışınma eğrisi çözümleme metodu "CGDC") hesaplanmıştır. XRD ve element analiz sonuçları örnek içerisinde Fe ve Mn başta olmak üzere çeşitli safsızlıkların olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Pembe spodümen; termoluminesans; kinetik parametre; optik soğurma; XRD

The Investigation of Thermoluminescence Properties of Pink Spodumene and Calculation of Kinetic Parameters

Abstract: Spodumene is an aluminosilicate that has shown good results for high-dose TL dosimetry for X, beta and gamma rays. Due to its chemical composition ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) it has potential to be used as a neutron dosimeter. In this study, optical absorption and thermoluminescence properties were investigated for pink spodumene removed from Afghanistan. In measurements made of spodumene it was seen about 301°C at main thermoluminescence (TL) peak. Kinetic parameters were calculated using four different methods (peak shape, different heating rate, initial rise and computer glow curve deconvolution method.) The results obtained from XRD and elemental analysis of the sample showed that the sample includes several impurities particularly Fe and Mn.

Keywords: Pink spodumene; thermoluminescence; kinetic parameters; optical absorption; XRD

1. Giriş

Kimyasal formülü $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ olan spodümen, gama ve x-ışını için güzel doz cevabı veren bir alüminasilikattır [1]. Camsı ve mat bir parlaklığa sahip olan spodümen içerdiği safsızlıklara bağlı olarak beyaz, grimsi, sarı, yeşil, pembe ve eflatun gibi değişik renkleri mevcuttur Doğal spodümen kristali soluk leylak rengi ve pembe'den koyu yeşil renge doğru çeşitlenebilir. Pembe (kunzit), yeşil

Bu makaleye atıf yapmak için

Kati, M.İ., Sam, G., Keskin İ.Ç., Türemiş, M., Çetin, A., Kibar, R., "Pembe Spodümenin Termoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi ve Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması" El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi 2016, 3(2); 258-271.

How to cite this article

Kati, M.İ., Sam, G., Keskin İ.Ç., Türemiş, M., Çetin, A., Kibar, R., "The Investigation of Thermoluminescence Properties of Pink Spodumene and Calculation of Kinetic Parameters" El-Cezerî Journal of Science and Engineering, 2016, 3(2); 258-271.

(hiddenite) ve renksiz-sarı (tribhane) olarak adlandırılır [2]. İçerdiği Mn, Fe ve Cr safsızlıklarına bağlı olarak farklı renklerde olan spodümenin genel özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Spodümenin genel özellikleri.

Kimyasal Formül	LiAlSi ₂ O ₆
Sertlik Derecesi	6,5-7
Yoğunluk	3-3,2
Kristal Sistemi	Monoklinik

Bu çalışmada Afganistan’dan çıkarılan pembe spodümen minerali için optik ve termolüminesans incelemeler yapılmıştır. Örneğin faz yapısı ve içerdiği safsızlıkları belirlemek için XRD ve element analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler ışığında mineral için TL kinetik parametreler hesaplanmıştır.

2. Materyal Metod

2.1. Termolüminesans

Katı bir örnek, genellikle yalıtkan bir malzeme, “düşük” bir sıcaklıkta iyonize radyasyona maruz kaldığında karakteristik olarak uyarılmaktadır. Uyarılan örnek doğrusal bir ısıtma hızıyla ısıtılır. Bu süreç, “readout” aşaması olarak bilinmektedir. Bu aşamada, sıcaklık derece derece arttırılmaktadır ve sıcaklığın (veya zamanın) bir fonksiyonu olarak ışık salınımı, ışığa duyarlı bir fotoçoğaltıcı dedektör kullanılarak kaydedilir [3]. Sıcaklık etkisiyle bu ışık salınımı olayı termolüminesans, elde edilen eğri de “ışınma eğrisi” olarak bilinir. Ortaya çıkan bu ışınma eğrisi örneğin aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü gibi parametreler hakkında bilgi verir.

2.2. Termolüminesans Kinetikleri

Temel termolüminesans teori, deneysel TL piklerin incelenebilmesi için iki ifade öngörür. Bu ifadeler, Randall ve Wilkins’in birinci derece kinetik teorisi ile Garlick ve Gibson’in ikinci derece kinetik teorisinden çıkarılmaktadır. Bununla birlikte birinci ve ikinci derece kinetiklere uymayan fakat bu ikisi arasındaki kinetik derecelere karşılık gelen bir şekle sahip pek çok deneysel ışınma pikleri vardır. Bu aradaki kinetik dereceleri tanımlamak için tamamen deneysel verilere dayanan bir teori May ve Partridge tarafından önerilmiştir [4]. TL ışınma piklerinin şekli, konumu ve şiddeti TL ışınımından sorumlu olan tuzaklama parametreleri ile ilgilidir. Bu parametreler, *frekans faktörü* s (s^{-1}), *aktivasyon enerjisi* E (eV) ve *kinetik derecesi* b ’yi kapsar.

- Birinci derece kinetikler

Yalıtılmış bir TL piki için birinci derece kinetikte genel olarak yeniden tuzaklanmanın olmadığı ve TL şiddetinin tuzaklanmış elektronların konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu varsayılmaktadır [5]. T(K) sıcaklığında birim zaman (s) başına elektronların serbest kalma hızı:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = nse^{-E/kT} \quad (1)$$

olarak verilmektedir. Burada I (keyfi değer) TL şiddeti, n t(s) anında tuzaklanmış elektron konsantrasyonu ve k (eVK⁻¹) Boltzmann sabitidir.

- İkinci Derece Kinetikler

Termolüminesans esnasında yeniden tuzaklanma sürecini göz önüne alan Garlick ve Gibson TL şiddetinin, tuzaklanmış elektronların konsantrasyonunun karesi ile orantılı olduğunu varsayımlardır[6]. Bu durum ikinci derece kinetikler olarak ifade edilmektedir. İkinci derece kinetikler için T (K) sıcaklığında birim zaman başına elektronların serbest kalma hızı:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} s e^{-E/kT} \quad (2)$$

olarak verilmektedir. Burada $N(\text{cm}^3)$ tuzakların konsantrasyonudur.

-Genel Derece Kinetikler

Birinci ve ikinci derece kinetikler daha genel olan denklemin özel durumlarıdır[6]. Ancak ne birinci derece ne de ikinci dereceye karşılık gelen durumlar da vardır. Bu durumlar için Chen ve arkadaşları aşağıda verilen bağıntıyı kullanmayı önermişlerdir [7].

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' e^{-E/kT} \quad (3)$$

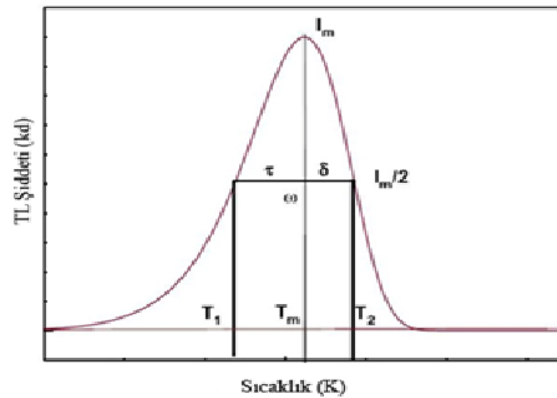
Bu bağıntıda b kinetiklerin derecesi ve $s'(s^{-1})$ frekans faktörüdür. Genellikle b'nin 1 ile 2 arasında değerler aldığı kabul edilir ama bazı durumlarda bu aralığı aşabilir [8].

2.3. TL Işıma Eğrisi Analiz Yöntemleri

TL ışıma eğrilerine ait kinetik parametreleri (E, s ve b gibi) elde etmek için çok yaygın olarak kullanılan pik şekli, farklı ısıtma hızları, başlangıç artış metodu ve bilgisayarlı ışıma eğrisi çözümlene yöntemi (CGCD) kullanılmıştır.

- Pik Şekli Metodu

E, s ve b kinetik parametrelerini hesaplamak için kullanılan en popüler yöntemdir. Bu yöntem piki şekli ve geometrik özellikleri yönünden inceler.



Şekil 1. Pik şekli metodu için geometrik şekil nicelikleri τ , δ ve ω .

Şekil 1 de gösterilen parametreler aşağıdaki gibi tanımlanır:

T_m : Pikin maksimumdaki sıcaklığı

T_1 ve T_2 : Sırasıyla maksimum şiddetin yarısına karşılık gelen, T_m 'nin her iki tarafındaki sıcaklıklardır

$\tau = T_m - T_1$: Pikin düşük sıcaklık tarafındaki yarı genişlik

$\delta = T_2 - T_m$: Işıma pikinin yüksek sıcaklık tarafındaki yarı genişlik

$\omega = T_2 - T_1$: Toplam yarı genişlik
 $\mu = \delta/\omega$: Geometrik şekil veya simetri faktörü

Hesaplanan μ parametresine göre pikin kinetiği belirlenir. Eğer $\mu = 0.42$ ise birinci derece TL ışımaya piki olduğu söylenir. İkinci derece pikler için ise $\mu=0.52$ 'dir. E değerlerinin bulmak için ise (4) ve (5) bağıntılarından yararlanılır[9].

$$E = 2kT_m \left(1.25 \frac{T_m}{\omega} - 1 \right) \text{ birinci derece için} \quad (4)$$

$$E = 2kT_m \left(1.76 \frac{T_m}{\omega} - 1 \right) \text{ ikinci derece için} \quad (5)$$

Aynı zamanda E değerini bulmak için genel ifadeler türetilmiştir. Ayrıca bu genel denklem μ simetri faktörü kullanılarak bulunan kinetik derece bilgisine ihtiyaç duymaz. Genelleştirilmiş bu denklem şu şekilde yazılabilir:

$$E_\alpha = c_\alpha \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_m) \quad (6)$$

Bu bağıntıda α , τ , δ ve ω yerine kullanılmaktadır. c_α ve b_α aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır[10].

$$c_\tau = 1.510 + 3.0(\mu - 0.42) \quad (7)$$

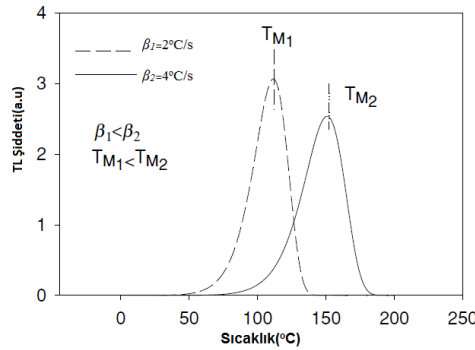
$$b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu - 0.42) \quad (8)$$

$$c_\delta = 0.976 + 7.3(\mu - 0.42) \quad b_\delta = 0 \quad (9)$$

$$c_\omega = 2.52 + 10.2(\mu - 0.42) \quad b_\omega = 1 \quad (10)$$

-Farklı Isıtma Hızları Metodu

Bu yöntemde doğrusal ısıtma hızı (β) değişirken, TL ışımaya eğrisindeki maksimum şiddete karşılık gelen T_M maksimum sıcaklığı da değişir (Şekil 2). Daha yüksek ısıtma hızları T_M nin yüksek sıcaklık değerlerine doğru kaymasına sebep olur.



Şekil 2. Maksimum sıcaklığın(T_M) ısıtma hızı ile değişimi.

Farklı iki ısıtma hızlarına karşılık gelen T_M lerden üretilen aktivasyon enerjisi formülü aşağıdaki gibidir.

$$E = k \frac{T_{M1} \cdot T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln \left[\frac{\beta_1}{\beta_2} \left(\frac{T_{M2}}{T_{M1}} \right)^2 \right] \quad (11)$$

E aktivasyon enerjisini bu yöntemle hesaplamanın bir alternatif yolu da $1/kT_M$ ye karşılık $\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right)$ grafiğinin çizilmesi ve grafiğin eğiminin hesaplanmasıdır. (11) bağıntısından elde

edilen E değerleri yardımıyla frekans faktörü $s(s^{-1})$

$$s = \frac{\beta E}{kT_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) \quad (12)$$

bağıntısından; çizilen eğrinin eğimi ile:

$$s = E \frac{e^{intercept}}{k} \quad (13)$$

bağıntısı ile hesaplanır[11].

- Bilgisayarlı ışıma eğrisi çözümleme yöntemi (CGCD)

Çözümleme, önceden bahsedilen yöntemlere nazaran bilgisayar desteği sayesinde karmaşık bir ışıma eğrisinin gösterimini bireysel pik bileşenlerine ayıran, genel bir yöntemdir. Bu yöntem çok pikli ışıma eğrilerine de uygulanabilir. Çözümleme, herhangi bir ilave termal işlem olmaksızın pik parametrelerinin anında bulunmasını da sağlar. Bu faktörün yanı sıra, bir TL sistemin bir takım temel karakteristiklerinin iyileştirilmesine de izin verir. Fakat farklı modellerin; yaklaştırma ve en aza indirme yöntemlerinin, dünya çapında kullanılan CGCD programlarındaki ışıma eğrisi analizi için kullanıldığına dikkat edilmesi gerekir. Sonuç olarak CGCD programı ile ifade edilirken, kinetik parametrelerin kabul edilebilirliğine ilişkin her zaman bir şüphe vardır. Eğer uygunluk derecesi veya değer katsayısı (“uygunluk katsayısı” figure of merit, FOM : $\sum \frac{|TL_{deneysel} - TL_{fit}|}{\sum TL_{fit}}$ olarak tanımlanmaktadır.), % 0.0 ile % 2.5 arasında çıkarsa elde edilen kinetik parametreler fiziksel olarak anlamlı olacaktır. Şimdiye kadar pek çok bilgisayar programı (GLOCANIN, TLAnal, GlowFit, vb.) bu işlemleri gerçekleştirmek için geliştirilmiştir. Burada GlowFit yazılım paketi kullanılmaktadır. GlowFit birinci derece GCD fonksiyonları çözümlemek için tasarlanan bir programdır [12]. Aşağıda birinci derece fonksiyonu tanımlayan denklem verilmiştir.

$$I(T) = I_M \exp\left[1 + \frac{E}{kT} x \frac{T-T_M}{T_M} - \frac{T^2}{T_M^2} x (1 - \Delta_M) \exp\left(\frac{E}{kT} x \frac{T-T_M}{T_M}\right) - \Delta_M\right] \quad (14)$$

Burada $\Delta_M = 2kT_M/E$, T_M ve I_M sırasıyla maksimumdaki ışıma pikinin sıcaklığı ve TL şiddetidir. E aktivasyon enerjisi ve k Boltzmann sabitidir.

-Başlangıç Artış Yöntemi

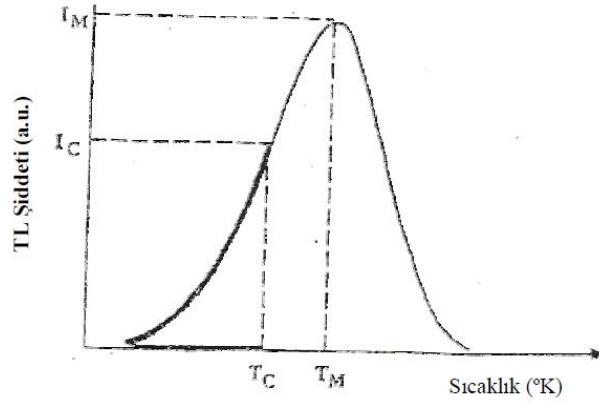
Başlangıç artış sıcaklığına bakılarak kinetik parametrelerinin hesaplandığı yöntemdir. Işıma eğrisine bakılarak, tepe maksimumunun (I_m) %10’nu kadar olan başlangıç bölgesinde (Şekil 3) sıcaklık tepe maksimumundan küçük bir T_c sıcaklığına yükseldiğinde şiddet için bir denklem kullanılır. Bu denklem;

$$I_{TL} = n_0 s \exp(-E_t/kT) \exp\left[-s/\beta \int_{T_0}^T \exp\{-E_t/k\theta\} d\theta\right] \quad (15)$$

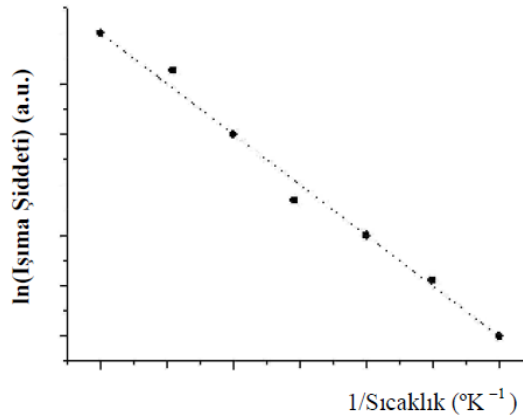
Sıcaklık arttığında ($T>T_c$) ikinci terim azalmaya başlar. Birinci ve genel derece kinetik denklemleri,

$$I(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (16)$$

şeklindedir. Bu denklemde $\ln(I)$ ' nin $\frac{1}{T}$ 'ye göre grafiği, eğimi $-\frac{E_a}{kT}$ olan doğruyu verir[13]. Eğimden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir. E_a değerindeki hataları azaltmak için yüksek sıcaklık tepeleri kullanır. Işıma tepesinin şiddeti düşük veya birden fazla tepeden oluşuyorsa, aktivasyon enerjisi hesaplamalarında hatalar oluşur [13]. Başlangıç artış yöntemi uygulanırken, kinetik parametreleri hesaplanacak olan tepenin maksimum sıcaklığına karşılık gelen şiddetin %10 luk değerindeki sıcaklıktan başlanarak belli aralıkla sıcaklık artırılarak TL spektrumu alınır. Bu işlem maksimum tepe sıcaklığının üstündeki bir değere kadar tekrar edilir. Elde edilen T_M ve I_M değerleri ile Şekil 4 teki gibi grafik çizilerek kinetik parametreler hesaplanır.



Şekil 3. Işıma tepesinin başlangıçtaki yükselen kısmı.



Şekil 4. Başlangıç artış grafiği.

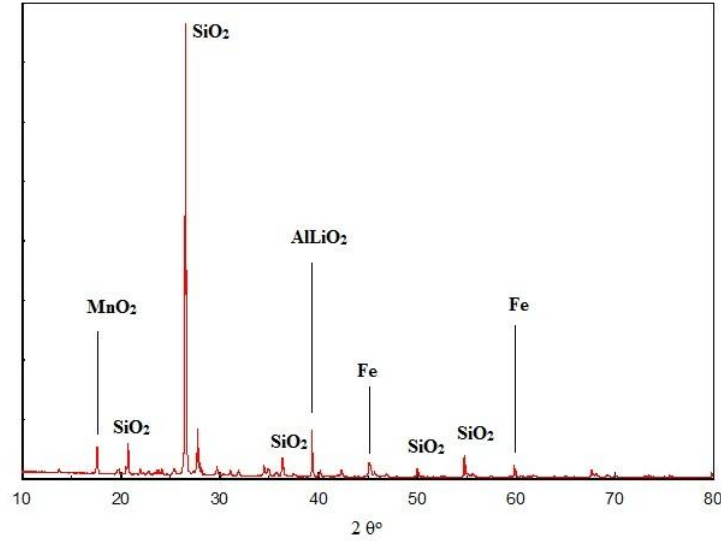
3.Deneysel Aşama

Çalışmada pembe spodümen mineralinin termoluminesans ve optik soğurma özellikleri incelenmiştir. TL spektrumları için RA94 TLD Reader Analyser cihazı ve optik soğurma spektrumu için Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrometre sistemi kullanılmıştır. Örneğin uyarılması için yaklaşık $30 \text{ Gy} \cdot \text{dk}^{-1}$ doz hızına sahip tek fazlı su soğutmalı Machlett OEG-50A marka X- ışını kaynağı kullanılmıştır. Isıtma hızı ve radyasyona maruz bırakma süresi değiştirilerek örneğin $50-400 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında TL spektrumları alınmıştır. Örneğin elektromanyetik spektrumun $200-800 \text{ nm}$ aralığındaki optik davranışını incelemek amacıyla optik soğurma spektrumu alınmıştır. Ayrıca mineralin içerdiği fazlar hakkında bilgi sahibi olabilmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Element analizi yapılarak örneğin kimyasal yapısı ve içerdiği safsızlıklar hakkında detaylı veriler elde edilmiştir.

4. Deneysel Veriler ve Sonuçlar

4.1 XRD ve Madde Analizi Verileri

Spodümen örneği için PANalytical empyrean marka XRD cihazı ile tarama yapılmış ve içeriğindeki fazlar hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Ölçüm sırasında bakır ($K\alpha=1.54 \text{ \AA}$) anod ile elde edilen 45 keV luk x-ışınları kullanılmış ve 10° - 80° (2θ) arasında tarama yapılmıştır. Elde edilen spektrum Şekil 5 te verilmiştir. XRD spektrumunun faz analizi için High Score Plus programı kullanılmış ve spektrumdaki olası fazlar belirlenmiştir. Spektrumdan da görüldüğü gibi spodümenin kimyasal formülü ile uyumlu olarak Li, Al ve Si fazları görülmekte; bunun yanı sıra Fe ve Mn fazları dikkati çekmektedir. İncelenen örneğin yapısında yer alan safsızlıkları ve miktarlarını detaylandırmak için ALS laboratuvarında element ve oksit analizi yapılmış ve ortaya çıkan sonuçlar Tablo 2 ve Tablo 3 te verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında örnek içerisinde Fe, Mn, Ga ve Sn safsızlıkları dikkati çekmektedir. Yapılan oksit analiz sonuçları, örneğin kuvars yapısı ile uyumlu olarak SiO_2 yoğun olmakla birlikte MnO_2 ve Al_2O_3 ana bileşenlerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Pembe spodümen için XRD spektrumu.

Tablo 2. Element analiz sonuçları.

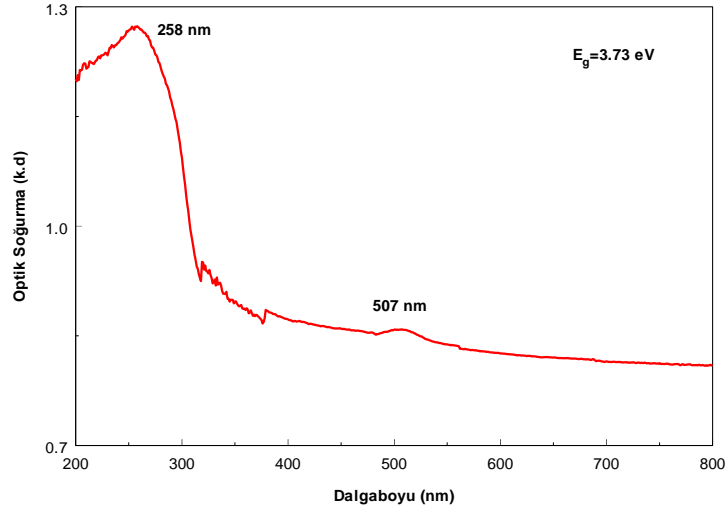
Element	Yöntem	ppm	Element	Yöntem	ppm
Ag	ME-ICP61	<0.5	Ba	ME-MS81	2.9
Al	ME-ICP61	106	Ce	ME-MS81	<0.5
As	ME-ICP61	<5	Cr	ME-MS81	<10
Ba	ME-ICP61	<10	Cs	ME-MS81	2.19
Be	ME-ICP61	2	Dy	ME-MS81	<0.05
Bi	ME-ICP61	<2	Er	ME-MS81	<0.03
Ca	ME-ICP61	0.01%	Eu	ME-MS81	<0.03
Cd	ME-ICP61	<0.5	Ga	ME-MS81	174.5
Co	ME-ICP61	2	Gd	ME-MS81	<0.05
Cr	ME-ICP61	3	Hf	ME-MS81	0.2
Cu	ME-ICP61	3	Ho	ME-MS81	<0.01
Fe	ME-ICP61	59	La	ME-MS81	<0.5
Ga	ME-ICP61	130	Lu	ME-MS81	<0.01
K	ME-ICP61	<0.01%	Nb	ME-MS81	<0.2
La	ME-ICP61	<10	Nd	ME-MS81	0.1
Mg	ME-ICP61	<0.01%	Pr	ME-MS81	<0.03
Mn	ME-ICP61	1390	Rb	ME-MS81	1.8
Mo	ME-ICP61	<1	Sm	ME-MS81	<0.03
Na	ME-ICP6	0.1%	Sn	ME-MS81	12
Ni	ME-ICP61	3	Sr	ME-MS81	1.7
P	ME-ICP61	<10	Ta	ME-MS81	0.4
Pb	ME-ICP61	3	Tb	ME-MS81	<0.01
S	ME-ICP61	<0.01%	Th	ME-MS81	<0.05
Sb	ME-ICP61	6	Tm	ME-MS81	<0.01
Sc	ME-ICP61	<1	U	ME-MS81	<0.05
Sr	ME-ICP61	<1	V	ME-MS81	<5
Th	ME-ICP61	<20	W	ME-MS81	<1
Ti	ME-ICP61	0.01%	Y	ME-MS81	<0.5
Tl	ME-ICP61	<10	Yb	ME-MS81	<0.03
U	ME-ICP61	<10	Zr	ME-MS81	<2
V	ME-ICP61	1	Li	ME-ICP61	>10000
W	ME-ICP61	<10	Li	Li-OG63	3.4%

Tablo 3. Oksit analiz sonuçları.

Oksit	Yöntem	Ağırlık (%)
SiO ₂	ME-ICP06	63.7
Al ₂ O ₃	ME-ICP06	27
Fe ₂ O ₃	ME-ICP06	0.93
CaO	ME-ICP06	0.03
MgO	ME-ICP06	0.01
Na ₂ O	ME-ICP06	0.08
K ₂ O	ME-ICP06	<0.01
Cr ₂ O ₃	ME-ICP06	<0.01
TiO ₂	ME-ICP06	0.01
MnO	ME-ICP06	0.2
P ₂ O ₅	ME-ICP06	<0.01
SrO	ME-ICP06	<0.01
BaO	ME-ICP06	<0.01
LOI	OA-GRA05	-0,07
Total	TOT-ICP06	91.89

4.2 Optik Soğurma Verileri

Pembe spodümen mineralinin elektromanyetik spektrumun 200-800 nm aralığındaki optik davranışını incelemek amacıyla optik soğurma spektrumu (Şekil 6) alınmıştır.

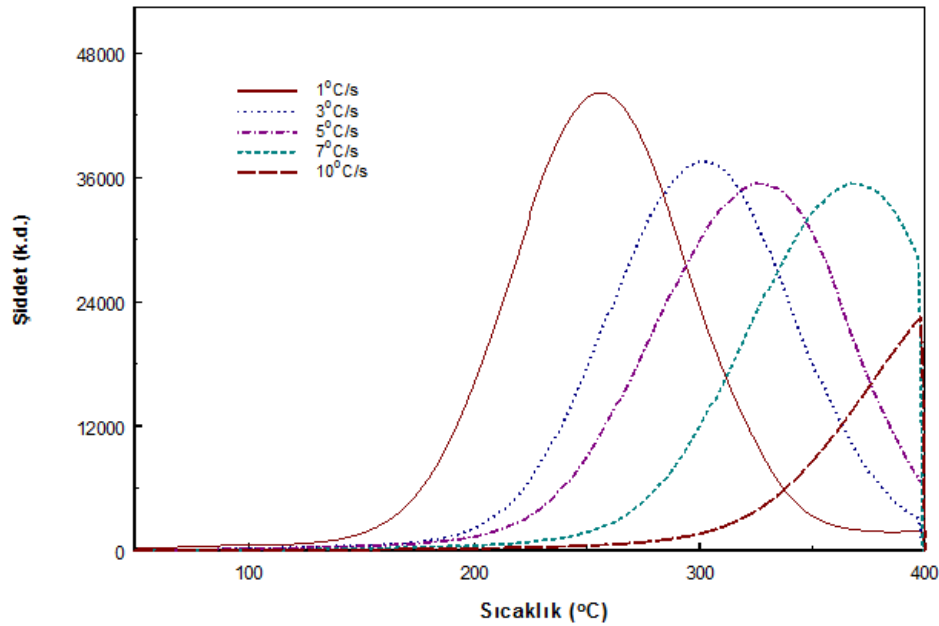


Şekil 6. Pembe spodümen için optik soğurma spektrumu(200-800 nm).

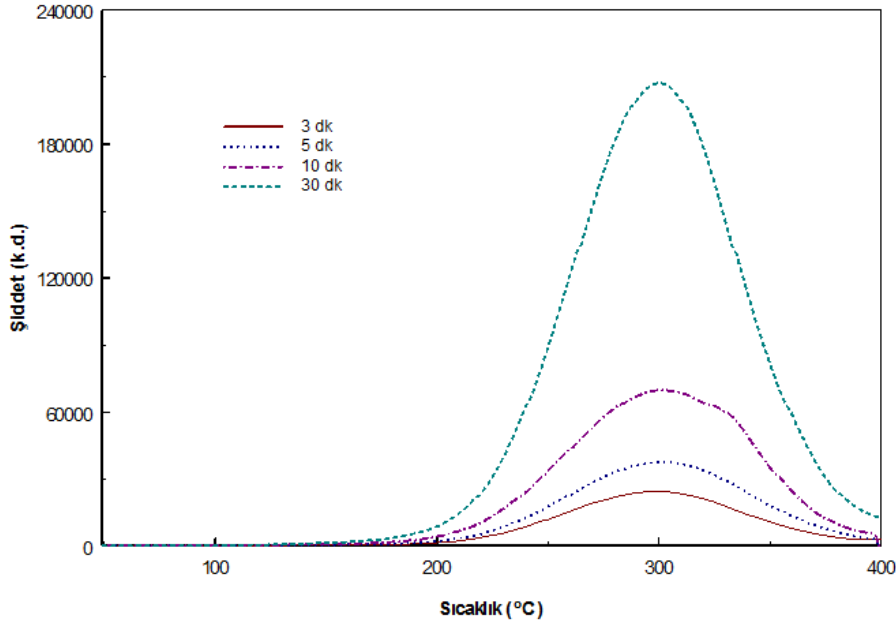
Elde edilen spektrumda 258 ve 507 nm de iki adet soğurma piki gözlenmiş ve bu piklerin Li ve Al nin 3p elektronik bant geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [15]. Spektrumda keskin artış bölgesine çizilen teğet x eksenini 332 nm de kesmiş ve $E_g = hc/\lambda$ bağıntısından bant aralığı 3.73 eV olarak hesaplanmıştır. 550 nm den daha büyük dalgalıboyları için belirgin bir soğurma gözlenmemiştir.

4.3 Termolüminesans Verileri

Termolüminesans (RA94 TLD Reader Analyser) sistemi kullanılarak, 5 dk x-ışınına maruz bırakılan örnek için farklı ısıtma hızlarında (1, 3, 5, 7, 10 °C/s) ve 50-400 °C sıcaklık aralığında alınan TL spektrumları Şekil 7' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, alınan ölçümler sonucunda TL pikinin yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı gözlemlenmektedir.

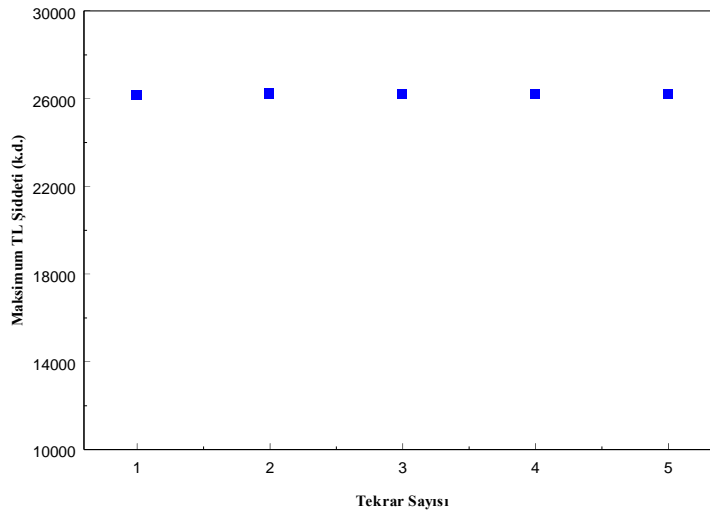


Şekil 7. Farklı ısıtma hızlarında alınan TL sonuçları.

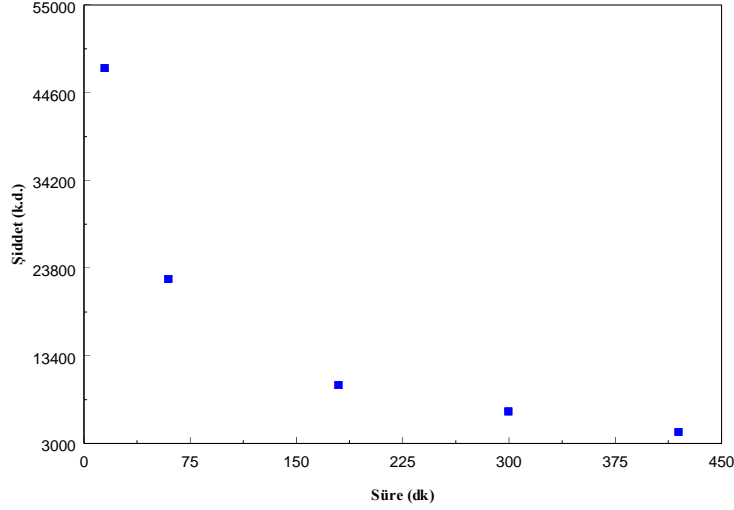


Şekil 8. Farklı ışınlanma sürelerinde ki (3, 5, 10, 30 dk) TL spektrumları.

Örneğin sabit ısıtma hızı ($3^{\circ}\text{C}/\text{s}$) altında farklı ışınlanma süreleri için TL cevabına bakılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 8 de verilmiştir. Buradan ulaşılan δ ve ω değerleri ile geometrik şekil faktörü (μ) hesaplanmış ve 0.42 bulunmuştur. Artan ışınlanma süreleri ile orantılı bir şekilde maksimum pik şiddeti artmakla birlikte, pik sıcaklığı değişmemiştir. Bu durum elde edilen pikin I. Derece olduğunu ($b=1$) destekler niteliktedir. Bu pik üzerinden kinetik parametrelerin hesaplanabilmesi için pikin kararlı bir yapıya sahip olması ve tekrarlanan ölçümler için eşdeğer sonuçların elde edilmesi gerekir. Pembe spodümen TL spektrumunun tekrarlanabilirliğini incelemek için 5 dk X- ışınına maruz bırakılmış ve $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ısıtma hızında ölçümler tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 9 da verilmiştir. Buna göre TL pikinin kararlı yapıya sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 9. Pembe spodümen için TL tekrarlanabilirlik sonuçları.

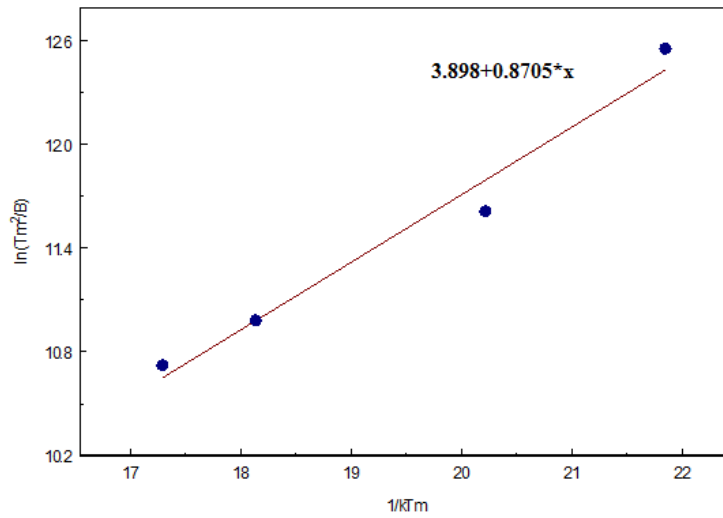


Şekil 10. Örneğin TL sönümlenme sonuçları.

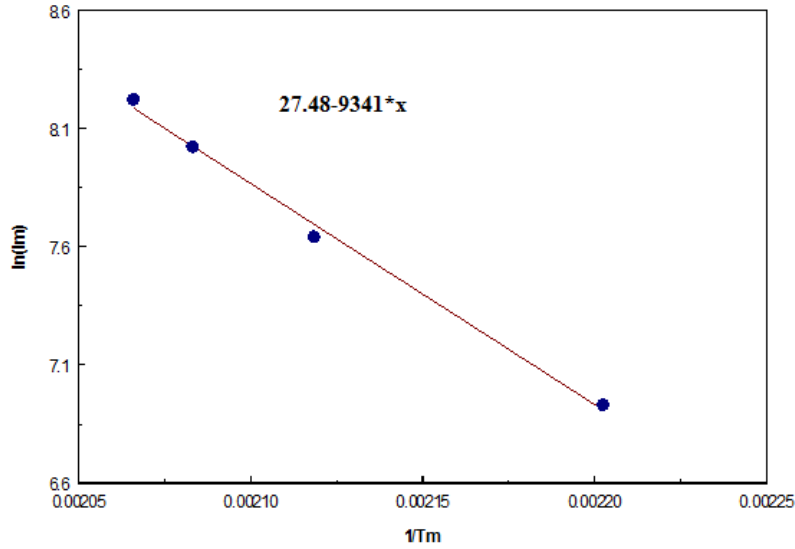
Dozimetrik özelliklerini incelemek amacıyla 15 dk X- ışınına maruz bırakılan örneğin 1, 3, 5 ve 7 saat sonrasında alınan TL spektrumlarındaki maksimum şiddet Şekil 10 da verilmiştir. TL şiddeti 3 saat gibi kısa bir sürede yaklaşık olarak %70 oranında düşüş göstermiştir.

4.4 Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Alınan TL spektrumları ile pik şekli, farklı ısıtma hızları, başlangıç artış ve CGDC yöntemleri kullanılarak spodümen için kinetik parametre hesaplamaları yapılmıştır. Pik şekli metodu için 15 dk X-ışınına maruz bırakılarak 3°C/s ısıtma hızında alınan TL spektrumu kullanılmıştır. Farklı ısıtma hızları yöntemi için şekil 7 deki TL spektrumlarındaki T_M ler okunmuş ve Şekil 11 de görüldüğü gibi $1/kT_M$ ye karşılık $\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right)$ grafiği çizilmiştir.

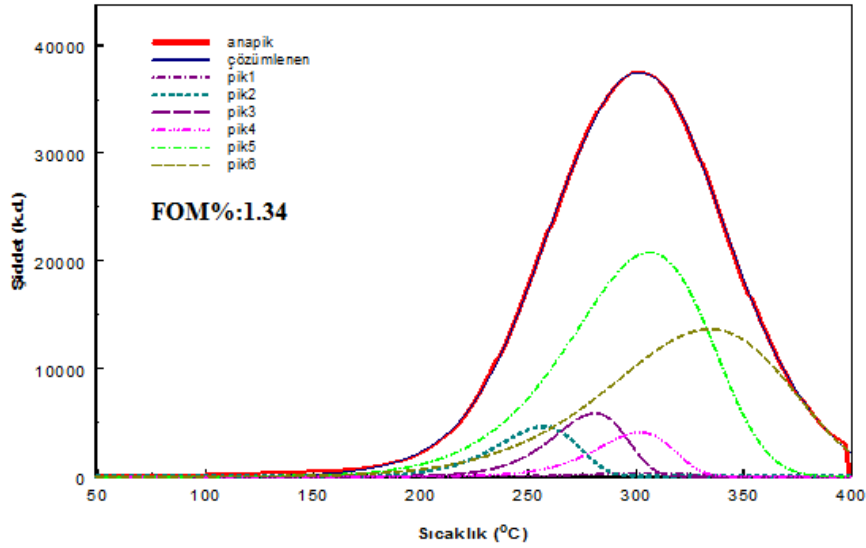


Şekil 11. Spodümen için $1/kT_M$ ye karşılık $\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right)$ grafiği.



Şekil 12. Başlangıç artış grafiği.

Başlangıç artış yöntemi için oluşturulan $1/T_M$ ye karşılık $\ln(I_M)$ grafiği ise Şekil 12 de verilmiştir. Son olarak ısıtma hızı $3 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ve 5 dk ışınlanma süresinde TL spektrumu bilgisayarlı ayırma yöntemi kullanılarak çözümlenmiş ve ana pik altında olası pikler Şekil 13 te verilmiş; olası piklere ait veriler ise tablo 4 te gösterilmektedir. Farklı ısıtma hızları yöntemi ve başlangıç artış yöntemi için Şekil 11 ve 12 deki grafiklerden yararlanılmış; ayrıca pik şekli metoduyla ulaşılan aktivasyon enerjisi değerleri Şablo 5 te gösterilmiştir.



Şekil 13. CGDC yöntemiyle çözümlenmiş TL piki.

Tablo 4. Olası pikler için I_M, T_M ve E değerleri.

I_M	T_{M1}	E_1
341	306	1.29
I_{M2}	T_{M2}	E_2
46248	256	1.26
I_{M3}	T_{M3}	E_3
58689	280	1.52
I_{M4}	T_{M4}	E_4
41011	301	1.56
I_{M5}	T_{M5}	E_5
20809	306	0.84
I_{M6}	T_{M6}	E_6
13680	334	0.71

Tablo 5. Farklı yöntemler ile elde edilen sonuçlar.

	Bilgisayarlı Işıma Eğrisi Ayrıştırma Yöntemi (CGCD)	Başlangıç Artış Yöntemi	Pik Şekli Yöntemi	Farklı Isıtma Hızları Yöntemi
E (eV)	0.85	0.88	0.88	0.87
s (s^{-1})	2.23×10^7	10^7	0.5×10^7	0.32×10^5

5. Sonuç

Monoklinik yapıya sahip pembe spodümen için XRD spektrumu ile elde edilen kristal örgü parametreleri $a:9,4490\text{Å}$, $b:8,3860\text{Å}$, $c:5,21\text{Å}$ ve $\alpha:90^\circ$, $\beta:110^\circ$, $\gamma:90^\circ$ olarak bulunmuştur. Ulaşılan sonuçlar ref. [16] ile uyum içerisindedir. $C2/c$ uzay grubunda olan örnek için yapılan element analizi sonucunda Fe, Mn, Ga ve Sn başta olmak üzere birçok safsızlık içerdiği görülmektedir. Örnek için 268 ve 507 nm dalga boyları haricinde bariz soğurma bandı gözlenmemiştir. Spodümen kısa süreli uyarımlara karşın yüksek TL şiddeti vermektedir. Bu da örgü içerisindeki yarı kararlı kusur denilen tuzaklanmış yükün tekrar eski seviyesine dönmesi ile ilişkilidir. Alınan TL spektrumunda 301°C de kararlı bir ana pik görülmüş ve kinetik parametre hesaplamaları bu pik üzerinden yapılmıştır. CGDC yöntemiyle ana pik altındaki olası pikler (FOM:1.34) uygunlukla tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre spodümen için aktivasyon enerjisi $0.87\text{eV} \pm 0.01$ olarak hesaplanmıştır.

Kaynaklar

- [1] H.R.B.R. Lima., D.S. Nascimento., G.F.C. Bispo., V.C. Teixeira., M.E.G. Valério., S.O. Souza., "Production and characterization of spodumene dosimetric pellets prepared by asol-gel route ", Radiation Physics and Chemistry 104(2014)93–99
- [2] Walker G., Jaer A.El, Sherlock R., Glynn T.J., Czaja M., Mazurak Z. "Luminescence spectroscopy of Cr and Mn in spodumene $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ", 1997.
- [3] Özsu İ., "Doğal kuvarsların yasak enerji aralığında bulunan yerel enerji seviyelerinin ısısal uyarılmayla ışımaya yöntemi kullanılarak çalışılması", Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Katihal Fiziği Bilim Dalı, 2009.

- [4] R. Chen, Mc.Keever, S.W.S. “Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena” World Scientific Publishing Company Inc. 1995.
- [5] G.F.J. Garlick, A.F. Gibson, “The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors” Proc. Phys. Soc. 60 574-590. 1948
- [6] A. Halperin, A.A. Braner, “Evaluation of Thermal activation Energies from Glow Curves” Phys. Rev. 117 408-415, 1960.
- [7] R. Chen, “Glow curves with general order kinetics”, J. Electrochem. Soc. 116 1254-1257, 1969.
- [8] N. Takeuchi, K. Inabe, H. Nanto. “Effect of Iron Impurity Concentration on Kinetics Order of Thermoluminescent Blue Emission in MgO Single Crystals”, Solid State Communications Vol. 17 Issue 10 1267-1269.1975
- [9] A. Akın. “Dy Ve Li Katkılanmış CaSO_4 İle Dy Katkılanmış CaB_4O_7 Termolüminesans Malzemelerin Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi” Y. Lisans Tezi. Ege Üniv. 2009.
- [10] R. Chen, “On The Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves” J. Appl. Phys. 40 570-585, 1969.
- [11] D. Güngör “Agat ve Kalsedonun Termolüminesans Özellikleri” Y. Lisans Tezi, Erzincan Üniv. 2010.
- [12] Puchalska, M. and Bilski, B., 2006, GlowFit-a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution , Radiation Measurements 41 659-664.
- [13] Yüksel M., “Orta Anadolu Fluoritlerinin (CaF_2) Termolüminesans (TL) Işıma Tepelerine Tavlamanın Etkisi” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 2008.
- [14] Walker G., Jaer A.El, Sherlock R., Glynn T.J., Czaja M., Mazurak Z. “Luminescence spectroscopy of Cr and Mn in spodumene $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ”, 1997.
- [15] A.F. de Lima, S.O. Souza, M.V. Lalic “Electronic and optical properties of spodumene gemstone: A theoretical study” Optical Materials 30 (2008) 1048–1051.
- [16] d’Amorim, R.A.P.O., Teixeira, M.I., Souza, S.O., Sasaki, J.M, Caldas, L.V.E., Influence of Teflon agglutinator on TLD spodumene pellets. J. Lumin. 132, 266–269,2012.