

**DOĞAL VE KATKILANMIŞ BOR MİNERALLERİNİN DOZİMETRE
GELİŞTİRMEK AMACIYLA TERMOLÜMINESANS (TL) YÖNTEMİ
KULLANILARAK ÇALIŞILMASI***

*Investigating Natural and Doped Boron Minerals Using Thermoluminescence (TL)
Method for the Purpose of Development of a Dosimeter*

Mehmet YÜKSEL
Fizik Anabilim Dalı

Zehra YEĞİNGİL
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, doğal ve katkılanmış bor bileşiklerinin dozimetrik özellikleri termolüminesans yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında doğal susuz boraks (Etibor-68, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) örneklerinin karakterizasyonları TG/DTA, XRD, XRF ve SEM analizleri ile yapılmıştır. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ örneklerinin beta ve foton (X-ışını) doz yanıtları, tekrar kullanılabilirlikleri, anormal sönümleri, TL ışıma tepelerine parçacık boyutunun etkisi, uygun tavlama sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi, yüksek doz TL hassasiyetine etkisi ve farklı ısıtma hızlarının etkisi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, sırasıyla katı-hal sentez reaksiyonu ve çözelti yanma sentez yöntemleri kullanılarak $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ ve $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$ bor bileşikleri üretilmiştir. Son olarak, çalışmanın ilk aşamasında olduğu gibi katkılanmış bor bileşiklerinin dozimetrik özellikleri çalışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Termolüminesans (TL), Etibor-68, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$, Doz Yanıtı

ABSTRACT

In this study, the dosimetric characteristics of natural and doped boron compounds were investigated by using thermoluminescence technique. The first phase of the study, the natural anhydrous borax samples (Etibor-68, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) were characterized by using analysis of TG/DTA, XRD, XRF and SEM methods. The beta and photon (X-ray) dose response, reproducibility, fading properties, the effect of particle size to the TL glow peaks, suitable annealing temperature and time, effects of the high dose on TL sensitivity and experiments of various heating rate effect of the $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ samples can be outlined. The second phase of the study, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$ bor compounds were produced using respectively solid-state synthesis reaction and solution combustion synthesis (SCS) methods. Finally, the dosimetric characteristics of doped boron compounds were investigated as in the first phase of the study.

Keywords: Thermoluminescence (TL), Etibor-68, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$, Dose Response

* Doktora Tezi – PhD Thesis

Giriş

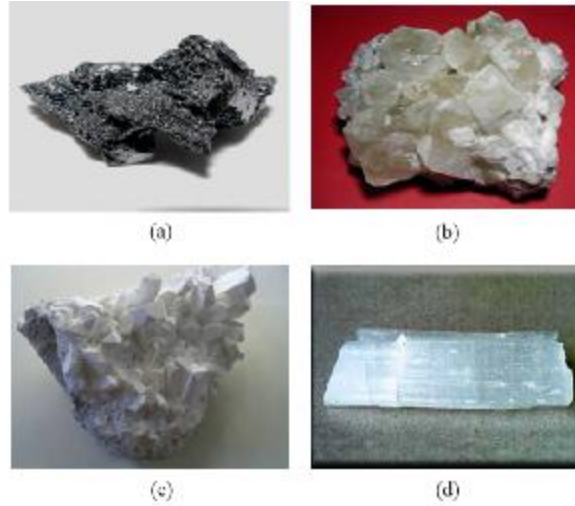
Günümüzde radyoaktivite ile ilgili uygulamalar yaşantımızın birçok alanında yaygın olarak yer almaktadır. Radyoaktivite uygulamaları ve radyasyon ölçümü, Fizik, Kimya, Biyoloji, Tıp, Metalurji, Tarih, Arkeoloji ve Jeoloji gibi birçok bilimsel ve teknik alanda kullanılmaktadır. Doğada, doğal halde bulunan materyallerin bazıları radyasyon yayarlar. Çevresel radyasyonun ölçümü, bilimsel araştırmaların çoğunda önemli ve vazgeçilemez bir yere sahiptir. Yapılan çalışmalarda ölçümü yapılacak olan radyasyon dozu, radyasyona maruz kalan canlı organizmanın veya bir malzemenin aldığı radyasyon miktarının ölçümü ile belirlenmektedir.

Canlı bir organizmanın ya da bir materyalin maruz kaldığı radyasyon dozunun, doğrudan ya da dolaylı olarak ölçülmesi "Dozimetrik Ölçüm" olarak adlandırılmaktadır. Alınan radyasyon dozunu belirlemeye yarayan ölçü aletlerine "Dozimetre" adı verilir. Dozimetreler, radyasyon ölçümü ile ilgili çalışma yürütülen birçok alanda (Tıp, Nükleer Mühendislik, Fizik, Jeoloji, Arkeoloji) yoğun olarak kullanılmaktadır. Termolüminesans dozimetri (TLD) sistemleri, sürekli olarak geliştirilmekte ve ilerlemektedir (Ranogajec, 2002).

Materyal ve Metot

Materyal

Yapılan bu çalışmada, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bağlı Eskişehir ili Kırka bucağında kurulu olan maden işletmesinden alınan ve Etibor-68 ya da susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) olarak adlandırılan doğal bor minerali, katı-hal sentez reaksiyonu yöntemiyle üretilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ ve çözelti yanma yöntemi (SCS) ile üretilen $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$ bor bileşenlerinin dozimetrik özellikleri Termolüminesans (TL) yöntemi kullanılarak çalışılmıştır. Şekil 1'de bor minerallerinin genel görünümü verilmiştir.



Şekil 1. Borun (a) bor elementi (b) kolemanit (c) boraks (d) üleksit gibi formlarının genel görünümü.

Metot

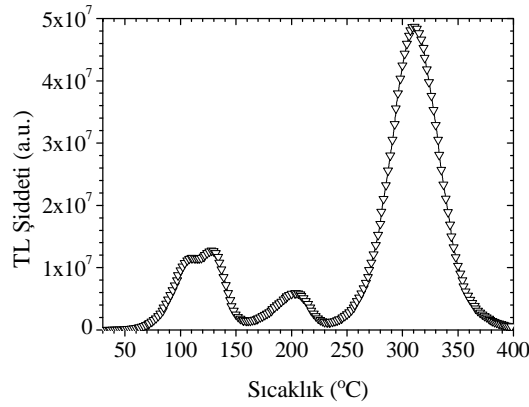
Termolüminesans (TL) Teorisi

Bazı yalıtkan ve yarı iletken maddeler ısıtıldıkları zaman ışımaya yaparlar. Bu fiziksel olaya "ısıtma ile ışımaya" anlamına gelen termolüminesans (TL) denir.

Yalıtkan ve yarı iletken maddeler içlerinde ve çevrelerinde bulunan uranyum (U), toryum (Th) ve potasyum (K) gibi radyoaktif elementlerin yaydığı alfa (a) ve beta (b) parçacıkları ile gama (g) ışınları gibi iyonlaştırıcı radyasyonların etkisiyle, enerji soğururlar. Soğurdukları enerjinin bir kısmını kristal yapılarında depo ederler.

Madde, sabit bir hızla ısıtılacak olursa tuzaklar, sıgıllardan derinlere doğru sırayla boşalır. Her tuzak grubunun farklı bir boşalma sıcaklığı vardır. Bu nedenle örnek içindeki elektron tuzakları sırayla boşalırken farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı tepeler meydana gelir. Tuzak gruplarının boşalma sıcaklıklarına yaklaştıkça ışımaya artar ve bir maksimum değer aldıktan sonra azalmaya başlar. Bu azalma bir sonraki tuzak grubunun boşalmaya başladığı sıcaklığa kadar devam eder. Ondan sonra yeniden artmaya başlar. Işımadaki bu artma ve azalmaları, sıcaklığa karşı gösteren eğriye "ışımaya eğrisi" (glow curve) denir.

Şekil 2'de beta parçacıkları ile ışınlanmış doğal CaF_2 örneklerinin ışımaya eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerdeki ışımaya dorukları (tepe noktaları) değişik derinlikteki tuzak gruplarının boşalma sıcaklıklarını göstermektedir. Şekil 2'deki eğriler birkaç doruğun girişiminden oluşmaktadır.



Şekil 2. Doğal CaF_2 'nin ışımaya eğrileri (Yüksel ve ark., 2010).

Termolüminesans (TL) Ölçüm Sistemi

Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Termolüminesans Dozimetri ve Medikal Fizik Laboratuvarında dozimetri uygulamalarında Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 cihazı kullanılmaktadır. Bu yeni TL/OSL cihazı tüm fonksiyonlarıyla bilgisayar kontrollü bir cihazdır. Bu

kontrolün sağlanabilmesi ve elde edilen ölçüm sonuçlarının analiz edilebilmesi için "Analyst" ve "Sequence" adı verilen iki adet program kullanılmaktadır.

Örneklerin Hazırlanması

Bu araştırmada kullanılan doğal susuz boraks (Etibor-68, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) örnekleri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne Bağlı Eskişehir ili Kırka bucağında kurulu bulunan Kırka Bor İşletmesi'nden temin edilmiştir. Temin edilen örnekler agat havan kullanılarak öğütüldükten sonra 45, 90, 140 ve 200 μm elek aralıklarına sahip Retsch marka eleklerle elenmiştir. Eleme işlemi sonrasında örnekler parçacık boyutlarına (pb) göre dört gruba ($\text{pb}<45$, $45<\text{pb}<90$, $90<\text{pb}<140$ ve $140<\text{pb}<200$ μm) ayrılmıştır. Parçacık boyutunun termoluminesans (TL) ışımaya tepelerine etkisi ile ilgili çalışmada bu grupların dördü, yapılan diğer tüm çalışmalarda ise $90<\text{pb}<140$ μm aralığında parçacık boyutlarına sahip 30 mg'lık örnekler kullanılmıştır.

Yapılan Ölçümler

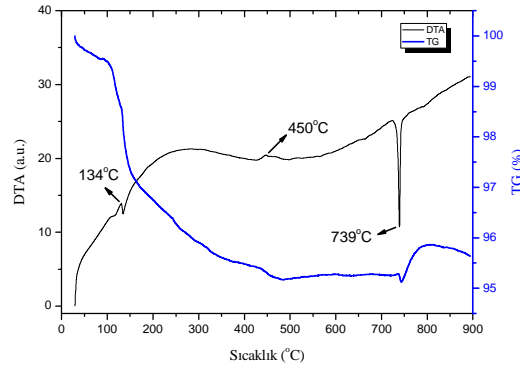
Hazırlanan örneklerle aşağıdaki deneyler yapılmıştır:

- § Termal analizler (TG/DTA)
- § TL ölçümleri (doz yanıt)

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Termal Analizler (TG/DTA)

Termal analizler öncesinde herhangi bir ısı işlemine tabi tutulmamış olan susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) örneğinden 90 μm ile 140 μm aralığında parçacık boyutuna sahip 2.325 mg'lık toz örnek alınarak TG/DTA analizlerinde kullanıldı. Analizler sonucunda elde edilen verilerle çizilen grafik Şekil 3'te görülmektedir.



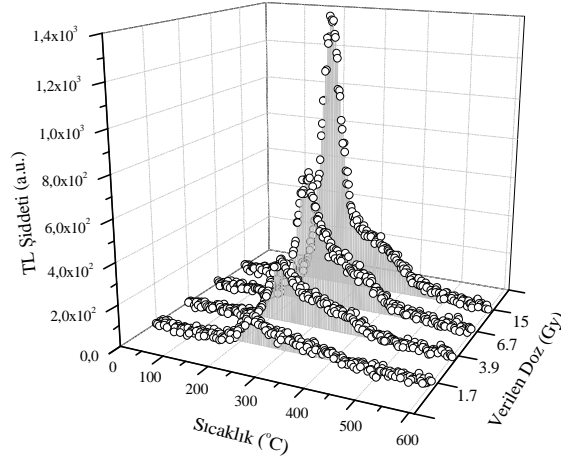
Şekil 3. Susuz boraksa ait TG/DTA eğrileri.

Şekil 3'te görüldüğü gibi DTA analiz sonuçlarına göre çalışmada kullanılan susuz boraks mineralinin 134°C ile 739°C civarlarında endotermik ve 450°C civarında ise ekzotermik tepeler verdiği görülmektedir. Bu bulgular ışığında doğal

susuz boraksın termal özellikleriyle ilgili olarak 134°C civarında tabakalar arası su çıkışının (dehidrasyon), 450°C civarında kristal yapı suyunun çıkışının (dehidroksilasyon) ve 739°C civarında ise yeni mineral faz oluşumunun (erime noktası) meydana geldiği söylenebilir. Ayrıca TG analizi sonucunda susuz boraksın 450°C'lik sıcaklığa ulaşana kadar başlangıç kütlesinin yaklaşık olarak % 5'ini kaybettiği ve bu kütle kaybının 739°C'lik erime noktası sıcaklığına kadar sabit kaldığı Şekil 3'te görülmektedir.

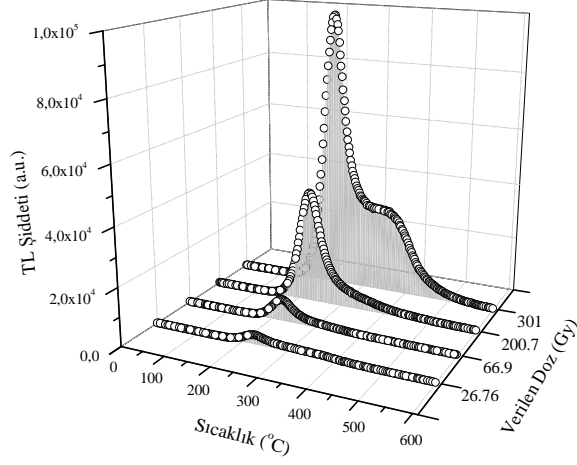
Doğal susuz boraks (Etibor-68) örneğinden 90 µm ile 140 µm aralığında parçacık boyutuna sahip 30 mg'lık üç adet toz örnek alınarak herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulmadan Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi içerisinde bütünleşik olarak bulunan ⁹⁰Sr/⁹⁰Y β kaynağı ile 11cGy ile 9.632 kGy arasındaki farklı dozlarda ışınıldı. Işınlanan doğal susuz boraks örnekleri her bir ışınlama işleminden sonra 200°C'ye kadar ön ısıtma yapıp bu sıcaklıkta 15 s tutuldu ve son olarak 2°C/s ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 600°C'ye kadar ısıtılarak TL ışımaları kaydedildi. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen ışımaya eğrilerine ait grafikler Origin 9.0 programı kullanılarak çizilmiş ve çizilen bu grafiklerden seçilmiş olanlar bu bölümde sunulmuştur.

Farklı dozlarda 1.7 Gy ile 15 Gy arasında ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışımaya eğrileri, Şekil 5'te gösterilmiştir.



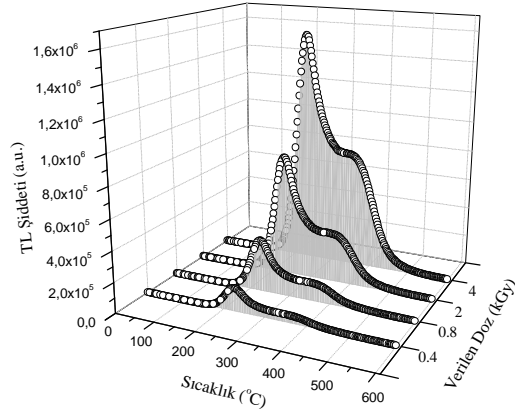
Şekil 5. Farklı dozlarda (1.7 Gy-15 Gy) ışınlanan susuz boraks örneklerinden elde edilen TL ışımaya eğrileri.

Farklı dozlarda (26.76 Gy ile 301 Gy arasında) ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışımaya eğrileri, Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. Farklı dozlarda (26.76 Gy ile 301 Gy arasında) ışınlanan susuz boraks örneklerinden elde edilen TL ışım eğrileri.

Farklı dozlarda (0.4 kGy ile 4 kGy arasında) ışınlanan örneklerden elde edilen TL ışım eğrileri, Şekil 7'de gösterilmiştir.

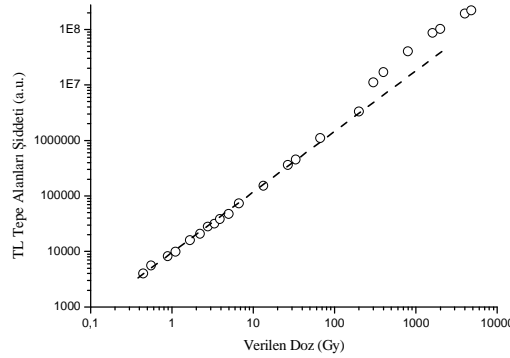


Şekil 7. Farklı dozlarda (0.4 kGy ile 4 kGy arasında) ışınlanan susuz boraks örneklerinden elde edilen TL ışım eğrileri.

Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'den de görüldüğü gibi, tüm tepelerin TL şiddetleri artan doz oranı ile artmaktadır. Dozdaki artış miktarı ile TL şiddetlerindeki artış miktarı doğru orantılıdır.

Kullanışlı bir dozimetrik malzemenin farklı dozlara karşı benzer hassasiyetle cevap vermesi beklenir. Herhangi bir dozimetrik malzemedan elde edilen doz cevap eğrisinde verilen dozun artmasıyla beraber lineer (doğrusal), supralineer ve sublineer bölgelere bölgelere rastlanır.

İdeal bir dozimetre için oldukça geniş bir bölgede $f(D) = 1$ olması beklenir. Ancak birçok dozimetrik malzemede $f(D) = 1$ şartı çoğunlukla çok dar bir doz bölgesinde gözlenmektedir. Burada gözlenen genellikle supralineerlik yani $f(D) > 1$ durumudur. Sublineerlik olarak adlandırılan durum ise daha çok doygunluğa ulaşılrken gözlenen $f(D) < 1$ durumudur (McKeever ve ark., 1995). Farklı doz oranları deneyleri ile elde edilen ışımaya eğrilerinin altında kalan alanlar Origin 9.0 programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan tepe alanlarından yararlanılarak, verilen doz miktarlarına karşılık TL şiddetleri logaritmik eksenler kullanılarak çizilip çizilen grafiğin doğrusal artış gözlenen bölümü yeniden çizilmiştir. Çizilen grafikler Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Işıma eğrilerinin altında kalan alanlardan elde edilen doz yanıt eğrileri.

Şekil 8'de yer alan grafiklerin verilerinden ve

$$f(D) = \frac{F(D)/D}{F(D_1)/D_1}$$

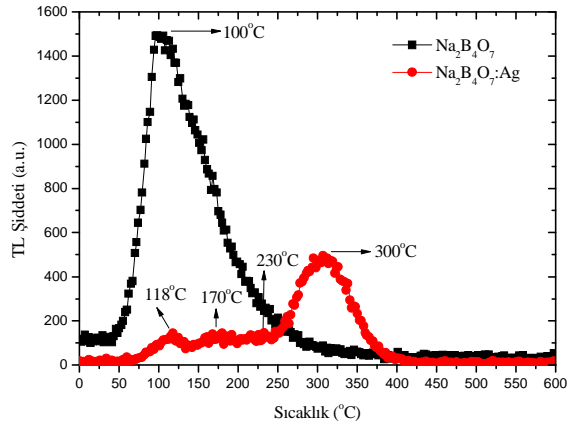
fonksiyonundan yararlanılarak susuz boraks örnekleri için $f(D)$ değerleri hesaplanarak Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Doğal susuz boraks örneklerinin beta doz yanıt oranları.

Doz (Gy)	$f(D)$	Doz (Gy)	$f(D)$
0.557417	1.1	26.756	1.2
0.891867	0.9	33.445	1.00
1.114833	1.0	66.89	1.2
1.67225	1.1	200.67	1.0
2.229667	1.0	301.005	2.2
2.787083	1.1	401.34	1.2
3.3445	0.9	802.68	1.2
3.901917	1.0	1605.36	1.2
5.01675	1.0	2006.7	0.95
6.689	1.2	4013.4	0.94
13.378	1.0	4816.08	0.96

Şekil 8 ve Çizelge 1'den de görüldüğü gibi, susuz boraksın 1 Gy'lik dozdan 200 Gy'lik doza kadar doğrusal bir artış ($f(D) \approx 1$), 200 Gy'lik dozun üzerinde supralineer artış ($f(D) > 1$) göstermekte ve 4 kGy'lik dozdan itibaren doyuma ulaşmaya ($f(D) < 1$) başlamaktadır.

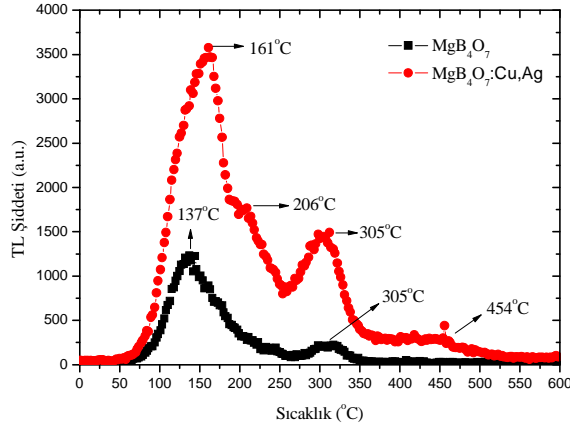
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ örneklerinin katkılama işlemleri sonrasında TL ışınma tepelerinde meydana gelen değişiklikleri gözleyebilmek için $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ örneklerine 5 Gy beta dozu verilerek oda sıcaklığından 600°C 'ye kadar TL okuması yapıp elde edilen TL ışınma tepelerine ait grafikler çizdirilerek karşılaştırıldı. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ örneklerine ait grafikler Şekil 9'da görülmektedir.



Şekil 9. 5 Gy beta dozu ile ışınlanmış $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ örneklerine ait TL ışınma eğrileri.

Şekil 9'da $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ örneklerinin iç içe geçmiş tepelerden oluşan 100°C civarında belirgin bir TL ışımaya tepesine sahip olduğu, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ örneklerinin ise 118°C , 170°C , 230°C ve 300°C civarlarında dört farklı ışımaya tepesine sahip olduğu görülmektedir. TL ışımaya tepelerinde meydana gelen bu değişimler göz önüne alınarak katkılama işlemi ile birlikte düşük sıcaklık ışımaya tepelerine ait TL şiddetlerinin azaldığı ve Ag safsızlıklarının 300°C civarında yeni bir TL ışımaya tepesinin oluşumuna sebep olduğu söylenebilir.

MgB_4O_7 örneklerinin katkılama işlemleri sonrasında TL ışımaya tepelerinde meydana gelen değişiklikleri gözleyebilmek için MgB_4O_7 ve $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$ örneklerine 40 Gy beta dozu verilerek oda sıcaklığından 600°C 'ye kadar TL okuması yapıp elde edilen TL ışımaya tepelerine ait grafikler çizdirilerek karşılaştırıldı. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ örneklerine ait grafikler Şekil 10'da görülmektedir.



Şekil 10. 40 Gy beta dozu ile ışınlanmış MgB_4O_7 ve $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$ örneklerine ait TL ışımaya eğrileri.

Şekil 10'da MgB_4O_7 örneklerinin ilki iç içe geçmiş tepelerden oluşan 137°C civarında belirgin ve ikincisi 305°C civarında olmak üzere iki tane TL ışımaya tepesine sahip olduğu, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$ örneklerinin ise 161°C , 206°C , 305°C ve 454°C civarlarında dört farklı ışımaya tepesine sahip olduğu görülmektedir.

Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmanın ilk aşamasında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bağlı Eskişehir ili Kırka bucağında kurulu olan maden işletmesinden alınan ve Etibor-68 ya da susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) olarak adlandırılan doğal bor mineralinin, ikinci aşamasında ise laboratuvar ortamında katı-hal sentez reaksiyonu yöntemiyle üretilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ ve çözelti yanma sentez yöntemiyle (SCS) üretilen

MgB₄O₇:Cu,Ag bor bileşenlerinin dozimetrik özellikleri termoluminesans (TL) yöntemi kullanılarak detaylı olarak çalışıldı.

Susuz boraks (Etibor-68, Na₂B₄O₇) örneklerinin yapılan TG/DTA termal analizleri sonucunda, örneğin 134°C ile 739°C civarlarında endotermik ve 450°C civarında ise ekzotermik tepeler verdiğini göstermiştir. Bu bulgular ışığında doğal susuz boraksın termal özellikleriyle ilgili olarak 134°C civarında tabakalar arası su çıkışının (dehidrasyon), 450°C civarında kristal yapı suyunun çıkışının (dehidroksilasyon) ve 739°C civarında ise yeni mineral faz oluşumunun (erime noktası) meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca TG analizi sonucunda susuz boraksın 450°C'lik sıcaklığa ulaşana kadar başlangıç kütesinin yaklaşık olarak % 5'ini kaybettiği ve bu kütle kaybının 739°C'lik erime noktası sıcaklığına kadar sabit kaldığı da yapılan termal analizlerin sonuçlarında gözlenmiştir.

Susuz boraks örneklerinin beta doz yanıtlarını belirlemek için örnekler Risø TL/OSL Sistem Model DA-20 ölçüm sistemi içerisinde bütünleşik olarak bulunan ⁹⁰Sr/⁹⁰Y β kaynağı ile 11cGy ile 9.632 kGy arasındaki farklı dozlarda ışınlanarak TL ışımaya eğrileri kaydedildi. Susuz boraks örneklerinin, 1 Gy'lik dozdan 200 Gy'lik doza kadar doğrusal bir artış ($f(D) \approx 1$), 200 Gy'lik dozun üzerinde supralineer bir artış ($f(D) > 1$) gösterdiği ve 4 kGy'lik dozdan itibaren doyuma ulaşmaya başladığı ($f(D) < 1$) gözlenmiştir.

Kaynaklar

- CAMERON, J. R., SUNTHARALINGAM, N., KENNEY, G. N., 1968. Thermoluminescent Dosimetry. University of Wisconsin Press, Madison, WI.
- RANOAJEC, M., 2002. Thermoluminescence Dosimetry-Application in Environmental Monitoring, Radiation Safety Management, Vol. 2, No. 1, pp. 2-12. September 20, 2002.
- SCHULMAN, J. H., COMPTON, W. D., 1962. Color Centers in Solids, Pergamon Press, New York.
- YÜKSEL, M., TOPAKSU, M., YAZICI, A. N., YEĞİNGİL, Z., DOĞAN, T., 2010. The effects of pre-irradiation heat treatment and heating rate on the thermoluminescence glow peaks of natural CaF₂, Radiation Effects & Defects in Solids, Vol. 165, No. 5, May 2010, pp. 396-402.