



**Eu KATKILI Lu_2O_3 ve Gd_2O_3
KAPLAMALARIN FOTOLÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fadime AKPINAR

**Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Bilim Dalı
Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK
2019
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Eu KATKILI Lu_2O_3 ve Gd_2O_3 KAPLAMALARIN
FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fadime AKPINAR

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Malzeme Bilim Dalı

ERZURUM
2019

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**Eu KATKILI Lu_2O_3 ve Gd_2O_3 KAPLAMALARIN
FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK danışmanlığında, Fadime AKPINAR tarafından hazırlanan bu çalışma 21/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı – Malzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Murat Demir AYDIN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Burak DİKİCİ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 29/08/2019 tarih ve 34/56 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK 1003 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 113E985

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Eu KATKILI Lu_2O_3 ve Gd_2O_3 KAPLAMALARIN FOTOLÜMINESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fadime AKPINAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Malzeme Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Sintilatörler, iyonlaştırıcı radyasyonları absorbe etme ve düşük enerjili fotonlar yayma özelliğine sahip lüminesans malzemelerdir. Evropiyum katkılu lutesyum oksit ($\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$) ve gadolinyum oksit ($\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$) yeni nesil, umut verici sintilasyon malzemeleridir. Her iki sintilasyon malzemesi de yüksek atom numarası ve yoğunluğa sahip olması sebebiyle, X- ışını ve gama ışını durdurma kabiliyetleri çok yüksektir. Bu durum, özellikle yüksek çözünürlüklü dijital X-ışını görüntüleme sistemleri için $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ sintilasyon malzemelerine olan talebi artırır. Sintilatör malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar genellikle kütle sintilatör malzemelerin yapıyı optik olarak geçirgen hale getirmek için ısıtma işlemiyle üretildiğini göstermektedir. Sintilatör malzemelerinin ince filmler olarak üretilmesi birçok avantaj sağlar. Konuyla ilgili literatür çalışmalarında, filmlerin sol-gel, RF-PVD, CVD ve darbeli lazer sistemi ile üretildiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında PVD kaplama sisteminde, toz formunda üretilmiş olan Gd_2O_3 , Lu_2O_3 ve Eu_2O_3 hedef malzemeler kullanılmıştır. Bu tezde, farklı kaynaklardan $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ kaplamalarının üretimi literatürde ilk kez yapılmıştır. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmler, radyo frekanslı fiziksel buhar biriktirme (RF-PVD) sistemi kullanılarak üretilmiştir. Büyüme morfolojilerini, kimyasal özellikleri, kristal yapıları ve kaplamaların optik özelliklerini araştırmak için SEM, EDS, XRD, PL ve FTIR karakterizasyon sistemleri kullanılmıştır. Üretilen tüm ince filmlerin kristal halde olduğu ve en iyi fotolüminesans sonuçların % 4.82 Eu^{+3} katkılu $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve % 4.55 Eu^{+3} katkılu $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ 'dan elde edildiği görülmüştür. Ek olarak, % 0,61 ve % 1,20 Eu^{+3} iyon yoğunluğuna sahip ince filmler dışında, sintilasyon için gereken diğer tüm ince filmler için 612 - 616 nm dalga boyunda kırmızı emisyon gözlenmiştir. FTIR analizi sonucunda, Eu-O bağ yapısının olmayışının Eu^{+3} iyonlarının oksit yapılarına katkı maddesi olarak yerleşmiş olduğunu gösterdiği tespit edilmiştir.

2019, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$, Sintilatör, Fotolüminesans Spektroskopisi
Fotolüminesans, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF Eu DOPED Lu₂ O₃ and Gd₂ O₃ COATINGS

Fadime AKPINAR

Atatürk University
Graduated School of Natural and Applied Science
Department of Metallurgy and Materials Engineering,
Department of Material

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Scintillators are luminescent materials capable of absorbing ionizing radiation and emitting low energy photons. Europium doped lutetium oxide (Lu₂O₃: Eu³⁺) and gadolinium oxide (Gd₂O₃: Eu³⁺) are a new generation of promising scintillation material. Since both scintillation materials have a high atomic number and density, their X-ray and gamma ray stopping capabilities are very high. This has increased the demand for Lu₂O₃: Eu³⁺ and Gd₂O₃: Eu³⁺ scintillation materials, especially for high-resolution digital X-ray imaging systems. Studies on scintillating materials generally show that mass scintillators are produced with heat treatment to make the structure optically permeable. The production of scintillator materials as thin films has many advantages. In the literature studies on the subject, it is seen that the films were produced by sol-gel, RF-PVD, CVD and pulsed laser system. In this thesis, Gd₂O₃, Lu₂O₃ and Eu₂O₃ target materials were used in PVD coating system. The production of Gd₂O₃: Eu³⁺ and Lu₂O₃: Eu³⁺ coatings from different sources carried out in this thesis was the first time in the literature. Gd₂O₃: Eu³⁺ and Lu₂O₃: Eu³⁺ thin films were produced by using radio frequency physical vapor deposition (RF-PVD) system. In order to investigate the growth morphologies, chemical properties, crystal structures and optical properties of coatings, SEM, EDS, XRD, PL and FTIR characterization systems were used. All the thin films produced were found to be crystalline and the best photoluminescence results were obtained from 4.82% Eu³⁺ doped Lu₂O₃: Eu³⁺ and 4.55% Eu³⁺ doped Gd₂O₃: Eu³⁺. In addition, except for thin films with the Eu³⁺ ion density of 0.61% and 1.20%, red emission with a wavelength of 612 - 616 nm was observed for all other thin films required for scintillation. As a result of FTIR analysis, it was determined that the absence of Eu-O bond structure shows Eu³⁺ ions were settled as a dopant material into oxide structures.

2019, 68 pages

Keywords: Lu₂O₃:Eu³⁺, Gd₂O₃:Eu³⁺, Scintillator, Photoluminescence Spectroscopy, Photoluminescence, , Fourier Transform Infrared Spektrofotometre

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin bütün aşamalarında kıymetli vaktini, bilgi ve tecrübelerini benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım ve kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK'e gösterdiği ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın oluşmasında gösterdikleri yardımlardan ötürü Sayın Arş. Gör. Taha Çağrı ŞENOCAK, Sayın Öğr. Gör. Ahmet Emre KASAPOĞLU'a teşekkürlerimi sunarım. Tüm çalışma aşamalarımda yanımda olup yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Ozan BİNGÖL, Furkan KALAN, Enes Akif EZİRMİK'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bu günlere gelmemi sağlayan canım annem, canım babam ve tüm aileme minnetlerimi sunar, sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma 113E985 numaralı "Yüksek Çözünürlüklü Fosfor Ekran Temelli X-Işınları Radyografi Detektörünün Geliştirilmesi" başlıklı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK'a vermiş olduğu desteklerden ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Fadime AKPINAR

Ağustos, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISLATMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1. X-Işınları Tarihçesi ve Etkileşimi	8
2.2. X-ışını Dedektörleri.....	9
2.3. Sintilasyon	9
2.3.1. Tıbbi görüntüleme yönteminde kullanılan sintilasyon malzemelerinin genel özellikleri	11
2.3.2. Sintilatörlerde kullanılan malzemeler.....	13
2.3.3. Sintilasyon Dedektörleri	16
2.4. Nadir Toprak Sintilatörleri	18
2.5. Nadir Toprak Oksitlerinin Lüminesans davranışı	20
2.5.1. Nadir toprak iyonlarında lüminesans geçiş türleri.....	21
2.5.2. Lüminesans oluşum mekanizmaları	23
2.6. Evropyum Katkılı Gadolinyum Oksitin ($Gd_2O_3: Eu^{+3}$) Özellikleri	25
2.7. Evropyum Katkılı Lutesyum Oksitin ($Lu_2O_3:Eu^{+3}$) Özellikleri.....	27
2.8. Fotolüminesans Spektrometre.....	30
2.8.1. Lazer uyarma kaynağı	31
2.8.2. Monokromatör	31
2.8.3. Fotomultiplier dedektörü	32
2.8.4. Sürekli akışlı kriyostat	33
2.8.5. Sistem kalibrasyonu.....	33
2.9. Radyo Frekansı - Fiziksel Buhar Biriktirme (RF-PVD)	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM	38

3.1. Hedef Malzemeler ve Taban Malzemeler	38
3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme İşlemi.....	38
3.3. SEM-EDS Analizleri.....	40
3.4. XRD Analizleri	40
3.5. Fotoluminesans Spektrometresi	41
3.6. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR).....	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	45
4.1. RF-PVD Sonuçları	45
4.2. EDS Analizleri	45
4.3. SEM Analizleri.....	46
4.4. XRD Analizleri	48
4.5. PL Analizleri	50
4.6. FTIR Analizleri	55
5. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER ve KISLATMALAR DİZİNİ

CCD	: Charge Coupled Device
EDS	: Enerji dispersif x ışını spektroskopisi
Eu	: Evropiyum
eV	: Elektro Volt
FWHM	: Maksimumun yarısındaki tam pik genişliği
Gd	: Gadolinyum
Hz	: Hertz
JCPDS	: Toz kırınım standartları ortak komitesi
Lu	: Lutesyum
K	: Kelvin
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
RF-PVD	: Radyo Frekans Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre
XRD	: X ışınımı difraktometresi
UV	: Ultraviyole
W	: Watt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Geniş bant aralığına sahip, katı halde bulunan bir sintilatörün sintilasyon sırasındaki meydana gelen olaylar.....	11
Şekil 2.2 Bazı sintilatör malzemelerin bant aralığı ile ışık verimi arasındaki ilişkisi.....	12
Şekil 2.3 Kristal yapıdaki bir yarı iletken de sintilasyon oluşumu ve enerji bant yapısı.	14
Şekil 2.4 Bir fotoçoğaltıcı tüpe ile birleştirilmiş sintilasyon malzemesi içeren sintilasyon dedektörünün şematik diyagramı	17
Şekil 2.5. Eu_2O_3 'ün emisyon geçişlerini gösteren şematik enerji seviyesi diyagramı. ...	22
Şekil 2.6. Işığın emilimini ve yayılmasını gösteren enerji diyagramı	24
Şekil 2.7. Katyonun atom sayısına göre nadir toprak seskiloksitleri (Ln_2O_3) için faz diyagramı	26
Şekil 2.8. Biksbite yapısının atom modeli	28
Şekil 2.9. PL spektrometresinin şematik resmi.....	31
Şekil 2.10. Görünür bölge için hazırlanmış ızgara kullanılarak elde edilen Hg spektrumu	34
Şekil 2.11. PVD tekniği ile üretilen kaplamaların mikro yapı modeli	36
Şekil 2.12. CsI:TI 'nin iğne benzeri morfolojisi	37
Şekil 3.1. Fiziksel buhar biriktirme cihazı	39
Şekil 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	40
Şekil 3.3. X-ışını difraktometre cihazı.	41
Şekil 3.4. Fotoluminesans spektrometresi (PL)	41
Şekil 3.5. Michelson interferometresinin sistematik resmi.....	43
Şekil 3.6. FTIR spektrometresi	43
Şekil 4.1. RF-PVD tekniği ile biriktirilen ince fotografik resimleri	45
Şekil 4.2. Farklı Eu^{+3} içeriğine sahip $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}$ kaplamaların kesit görüntüleri.....	46
Şekil 4.3. Farklı Eu^{+3} içeriğine sahip $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{+3}$ kaplamaların kesit görüntüleri	48
Şekil 4.4. $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{+3}$ ince film kaplamaların XRD spektrumları.....	49
Şekil 4.5. $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{+3}$ ince film kaplamaların XRD spektrumları	50
Şekil 4.6. Farklı Eu içeriğine sahip $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{+3}$ ince filmlerin 300K sıcaklıktaki PL spektrumları	51

Şekil 4.7. Farklı yer emisyonlarını vurgulayan $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ve $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ geçişinin büyütülmüş görüntüsü	52
Şekil 4.8. Farklı Eu içeriğine sahip $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ince filmlerin 10K sıcaklıktaki PL spektrumları	53
Şekil 4.9. Farklı Eu içeriğine sahip $Lu_2O_3:Eu^{+3}$ ince filmlerin 300 K sıcaklıktaki PL spektrumları	54
Şekil 4.10. Farklı Eu içeriğine sahip $Lu_2O_3:Eu^{+3}$ ince filmlerin 10K sıcaklıktaki PL spektrumları	55
Şekil 4.11. Farklı Eu içeriğine sahip (a) $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ve (b) $Lu_2O_3:Eu^{+3}$ ince filmlerin FTIR spektrumları	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Üç değerlikli lantanit iyonlarının elektronik yapısı	19
Çizelge 2.2. Dalga boylarının görünür spektrum renkleri	24
Çizelge 4.1. RF-PVD’de verilen güce bağlı olarak kaplamaların ağırlıksal Eu yüzdeleri.....	46
Çizelge 4.2. $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ve $Lu_2O_3:Eu^{+3}$ ince filmlerin kaplama kalınlıkları.....	47

1. GİRİŞ

X- ışını gibi iyonlaştırıcı radyasyonlar, keşfedilmesinden bu yana birçok endüstriyel ve bilimsel amaç için kullanılmıştır. Çıplak gözle görülemeyen bu radyasyonların bazıları yoğun maddelere karşı yüksek penetrasyon gücüne sahiptir. Bu yüzden bu tür iyonlaştırıcı radyasyonları kullanmak, tespit etmek ve görselleştirmek için sintilatörler kullanılması gereklidir. Radyasyon dedektörleri için en yaygın kullanılan iki tip sintilatör malzemesi vardır. Bunlar; yarı iletkenler veya sintilatör ve depolama fosforları olarak bilinen lüminesans malzemelerdir. Yarı iletken malzemeler, iyonlaştırıcı radyasyonun enerjisini emer ve çok sayıda taşıyıcıya dönüştürürken, lüminesans malzemeler, onu çok sayıda ikincil fotonlara dönüştürür. Oluşan bu ikincil fotonlar ise fotodedektörler tarafından tespit edilir (Yanagida 2018).

Sintilatörler, iyonlaştırıcı radyasyonları absorbe etme ve düşük enerjili fotonlar yayma fonksiyonuna sahip lüminesans malzemelerdir. İlk olarak, uygulanan radyasyon enerjisi, lüminesans malzemeler tarafından emilir ve bazı etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimler iyonlaştırıcı radyasyon türlerine ve sintilatörleri oluşturan elementlere bağlıdır. X ve γ ışınları gibi yüksek enerjili fotonlar sintilatör tarafından absorbe edildiğinde, fotoelektrik absorpsiyon, Compton saçılması ve çift oluşumu etkileşimleri meydana gelir. Fotoelektrik absorpsiyon, genellikle radyasyonu analiz etmek için kullanılır ve bu işlemde, olay başına bir birincil elektron üretilir. Bu birincil elektronlar, Coulomb saçılması yoluyla birçok uyarılmış ikincil elektronlara dönüştürülür. Oluşan ikincil elektronlar kinetik enerjilerini kafes ya da diğer serbest elektronlarla etkileşerek yayarlar. Son olarak, bu ikincil elektronlar alt enerji seviyelerindeki boşluklarla birleşerek sintilasyon fotonlarının yayılmasına sebep olurlar (Birks 2013; Lecoq *et al.* 2016; Yanagida 2018).

Sintilatör malzemelerde enerji transferi, birbirini takip eden üç işlem yoluyla oluşur. Birincisi dönüşüm aşamasıdır ve bu aşamada birçok uyarılmış ikincil elektron üretilir. Bir sonraki işlem, taşıma aşaması olarak adlandırılır. Taşıma işleminde ise ikincil elektronlar, kinetik enerjilerini diğer elektronlarla etkileşime girerek dağıtırlar. Son aşama,

sintilasyon fotonlarının yayıldığı lüminesans aşamasıdır. Lüminesans işlemi başlıca iki aşamadan oluşur; biri elektronların ve boşlukların rekombinasyonunu içerirken diğeri ise enerjik ikincil elektronlarla etkileşime girerek lüminesans iyonların uyarılmasını içerir. Bu yüzden, sintilatör materyallerinde, ikincil elektronların, lüminesans merkezlerine mümkün olduğunca ulaşması istenmektedir. İkincil elektronların dağılımının uzaysal ölçüsü yaklaşık olarak 100 nm'dir. 100 nm³'lük bir hacim içinde, yaklaşık 10⁹ tane atom vardır ve ikincil elektronların sayısı 1 MeV radyasyon kuantum başına yaklaşık 10⁵'tir (Nikl 2006).

İdeal bir sintilasyon malzemesi, yüklü parçacıkların kinetik enerjisini yüksek bir ışıma verimliliği ile tespit edilebilir ışığa dönüştürecek özellikte olmalıdır. Bu dönüşüm doğrusal şekilde ilerlemelidir ve ışık verimi mümkün olduğu kadar geniş bir aralıkta depolanan enerji ile orantılı olarak artmalıdır. Ortam, iyi bir şekilde ışığın toplanabilmesi için kendi emisyon dalga boyuna karşı şeffaf olmalıdır. İndüklenen lüminesansın bozulma süresi kısa olmalıdır, böylece hızlı sinyal darbeleri üretilebilir. Malzeme iyi bir optik kalitede olmalı ve pratik bir dedektör olarak kullanılacak kadar büyük boyutlarda üretilebilmelidir. Sintilasyon ışığının foto-çoğaltıcı bir tüpe veya başka bir ışık sensörüne etkili bir şekilde bağlanmasını sağlamak için kırılma indisi camınkine yakın (~1.5) olmalıdır (Nikl 2006; Knoll 2010).

Kullanılan hiç bir malzeme eşzamanlı olarak bu kriterlerin hepsini taşımaz ve genellikle sintilatör seçimi bu özellikleri en fazla taşıyacak şekilde olmalıdır. En yaygın uygulama alanı bulunan sintilatörler, inorganik katı malzemeler, organik bazlı sıvılar ve plastiklerdir. İnorganik malzemeler en iyi ışık çıktısına ve doğrusallığa sahip olma eğilimindedir, ancak bazı istisnalar dışında tepki süreleri nispeten yavaştır. Organik sintilatörler genellikle daha hızlıdır ancak daha az ışık verimi vardır. Sintilatör malzemesi, uygulama alanlarına göre inorganik veya organik olarak seçilir (Knoll 2010).

İnorganik malzemelerde sintilasyon olayının gerçekleşmesi, malzemenin kristal kafesi tarafından belirlenen enerji durumuna bağlıdır. Sodyum iyodür (NaI) gibi saf inorganik kristal kafesinde, elektronların yalnızca seçilen enerji bantlarına geçmesine izin verilir

(Knoll 2010). Saf kristali bir radyasyonla uyardığımız zaman, değerlik bandından bir elektron koparak iletim bandına yükselir. İletim bandına giden elektronun foton emisyon yolu ile değerlik bandına geri dönüşü verimsiz bir işlemdir. Ek olarak, saf kristallerdeki bant aralığı genişliği, yayılan fotonun görünür aralık içinde yer almayacak kadar yüksektir. Bu yüzden hem foton emisyon olasılığını arttırmak hemde görünür bölgede ışıma elde etmek için saf kristal malzemelere az miktarda aktivatör madde eklenerek kullanılır. Aktivatörün eklenmesi kristalin toplam enerjisini değiştirmez sadece aktivatör bölgelerindeki enerji yapısı değişir. Aktivatörün eklenmesiyle birlikte elektronların yukarıdan aşağıya geçişleri sırasında yayılan fotonların enerjisi saf kristalden daha düşüktür. Emisyon spektrumu ise daha uzun dalga boylarında oluşur ve kütle kristalinin optik absorpsiyon bandından etkilenmez (Van Eijk 2003; Knoll 2010).

İnorganik sintilatörler, temel araştırma sektörlerinin çoğunda, X ışınlarını veya gama ışınlarını kullanan hemen hemen tüm tıbbi tanısal görüntüleme sistemlerinde ve birçok endüstriyel ölçüm yöntemlerinde kullanılan önemli malzemelerdir. Ayrıca inorganik sintilatör malzemeler, yüksek çözünürlüklü televizyon ekranları (HDTV), plazma ekran panelleri (PDP) (Kim *et al.* 2000), katot ışın tüpü (CRT) (Pham-Thi 1995; Rajan and Gopchandran 2009) ve alan emisyon göstergeleri (FED) (Psuja *et al.* 2007) gibi birçok uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle X-ışınlarının kullanıldığı tıbbi görüntüleme sistemlerinde, iyi sintilasyon performansı gösterebilecek malzemeler istenir. Örneğin, kanserin teşhisi ve tedavisinde, daha iyi ve daha hızlı patolojik analizlerin oluşmasını sağlayan ve aynı zamanda yüksek kontrastlı gerçek zamanlı biyografik görüntülerin oluşmasına imkan veren inorganik sintilatörler kullanılır. Bir diğer önemli husus da uygulanan radyasyonla, incelenen sistemlere ve organlara olabildiğince hasar vermeden daha hızlı bir şekilde uygulama yapmaktır. Bunun içinde X ışınlarının %100'ünü emecek kadar yoğun ve aynı zamanda yüksek sintilasyon fotonu yayabilecek malzemeler seçilmelidir. X-ışınları radyolojisi, emisyon tomografisi, ultrasonik tomografi, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve elektro ve manyetoensefalografi (EEG ve MEG) ile elektrofizyoloji gibi tıbbi görüntüleme yöntemleri, inorganik sintilatörlerin kullanıldığı önemli alanlardır (Ronda 2007; Bünzli 2010; Eliseeva and Bünzli 2010; Hemmer *et al.* 2013).

Bir asırdan fazla bir süredir kullanılan lüminesans malzemeler, dedektör teknolojilerinin gelişmesi, iyonlaştırıcı radyasyon sistemlerinin işlevleri, performansları ve üretim yöntemlerindeki büyük değişimler sebebiyle günümüzde halen üzerinde araştırmalar yapılan bir malzeme grubudur (Dujardin *et al.* 2018). Sintilasyon mekanizmalarının teorisi ve modellenmesi geçmişten günümüze önemli ölçüde geliştirilmiştir. (Van Eijk 1997; Dujardin *et al.* 2018).

Sintilatör malzemelerin geliştirilmesine ışık tutan önemli olaylardan biri de 1980’li yıllarda başlayan CERN’deki Büyük Hadron Çarpıştırıcısındaki (LHC) L3 deneyidir. Bu deneyde hızlı parçacıkların çarpışmasıyla oluşan radyasyonun kaydedilmesini sağlayan, on binlerce karmaşık parçadan ve elektronik devreden oluşan dev büyüklükte dedektörler kullanılmıştır. Kullanılan dedektörlerden biriside CMS (Compact Muon Solenoid) dedektörüdür. Bu dedektör için Rusya’da Bogoroditsk Teknik Kimya Fabrikası (BTCF) tarafından üretilen kurşun tungstant ($PbWO_4$) ve Seryum Florür (CeF_3) kristalleri kullanılmıştır. Kullanılan sintilatörler, o zamanın teknolojisine göre yüksek yoğunluk, hızlı lüminesans özellik göstermesi, ışık veriminin istenilen değerde olması ve radyasyon direnci gibi üstün özelliklere sahipti. Ayrıca şu anda hala tıbbi görüntüleme sistemlerinde kullanılan Bizmut Germanat (BGO) (Weber and Monchamp 1973) kristali, 1990 yılında Crystal Clear Collaboration (CCC) tarafından CERN’de başlatılan inorganik sintilatörlerin temel mekanizmadaki AR-GE çalışmaları sayesinde geliştirilmiştir. CERN’deki L3 deneyinde kullanılmak için Çin’de 12000 BGO kristali üretilmiştir. Bu durum Yüksek Enerji Fiziği için yeni materyallerin geliştirilmesine ve artan çözünürlük ve duyarlılığa sahip yeni nesil tıbbi görüntülemeye büyük ölçüde katkıda bulunmuştur (Meschi *et al.* 2001; Moses 2002; Abdullin *et al.* 2008; Lecoq 2016; Lecoq *et al.* 2016).

Son 30 yılda, yeni inorganik sintilatörlerin geliştirilmesinde önemli ilerlemeler meydana gelmiştir ve sintilasyon dedektörlerinin enerji çözünürlüğündeki verimsizliğin sebeplerinin iyi bir şekilde anlaşılması sağlanmıştır. X ışınlarının keşfedilmesiyle birlikte sintilatör olarak birçok kimyasal madde ile çalışılmıştır. Özellikle fizik ve tıp alanı başta olmak üzere farklı uygulamalar için GSO (Gd_2O_3) (Yanagida 2018), LSO (Lu_2SiO_5) (Melcher and Schweitzer 1992), YAP ($YAlO_3$) (Yanagida *et al.* 2010), YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)

(Yanagida *et al.* 2005), PWO (PbWO_4) gibi yeni kristaller halen daha günümüzde kullanılmaktadır (Moszyński 2003). Şuan X-ışını radyografileri cihazlarında kullanılan dedektörler için nadir toprak elementleri (lantanitler) hakkında bir çok çalışma yapılmaktadır. Nadir toprak elementlerine olan ilgi uyarma ve emisyonun karakteristik optik özelliklerinin kendine özgü elektronik konfigürasyonlarından kaynaklanmaktadır. Lantanitler kararlı $+3$ oksidasyon (RE_2O_3) hallerinden dolayı $4f^n$ ($n=0-14$) elektron seviyeleri ile karakterize edilirler. $+3$ halinde bulunan lantanit iyonlarının önemli özelliklerinden biride fotoluminesans ışıma yapmalarıdır. (Mahajan 2010; Lai *et al.* 2019). Nadir toprak oksitlerini morötesi (UV) radyasyona maruz bırakıldığında görünür veya yakın kızılötesi spektral bölgede luminesans gösterir. Yayılan ışığın rengi, lantanit iyonuna bağlıdır. Örneğin Eu^{+3} , kırmızı ışık, Tb^{+3} yeşil ışık, Sm^{+3} turuncu ışık ve Tm^{+3} mavi ışık yayarken, Yb^{+3} , Nd^{+3} ve Er^{+3} yakın kızılötesi bölgesinde ve Gd^{+3} UV bölgesinde ışın yayar (Miyata 2014). Bu benzersiz özellik, lantanit esaslı partiküllerin (örneğin lantanit oksitler) spektral bölgede etkili bir şekilde fotonlar yaymasını sağlar ve onları büyük stokes kayması, emisyon bantlarının dar tepe genişliği ve uzun parlaklık ömrü gibi belirgin luminesans özelliklerine sahip mükemmel sintilatör malzemesi yapar (Miyata 2014; Lai *et al.* 2019).

Bu çalışmada $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ sintilatör malzemelerinin optik özellikleri üzerine araştırmalar yapılmıştır. Diğer nadir toprak oksitleri ile karşılaştırıldığında, Lu_2O_3 ve Gd_2O_3 , yüksek yoğunluk, yüksek kimyasal ve fiziksel stabilite ve birçok luminesan etkinleştiricinin enerji seviyelerini karşılayacak kadar büyük bant aralıklarına sahiptirler. Bu özellikler $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ sintilatörlerine geniş kullanım yelpazesi sağlar. Özellikle tıpta; katı hal nötronu tespit cihazlarında, pozitron emisyon tomografi (PET) tarayıcıları, yüksek çözünürlüklü tomografiler, katalizörler ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca Eu^{+3} gibi aktivatör maddeler ile katkılanarak kullanıldıklarında çok iyi sintilasyon özellik gösterirler (Garcia-Murillo *et al.* 2002; Van Eijk 2002; Zych *et al.* 2002; Ramírez *et al.* 2010).

X ışına maruz kalan canlı dokunun radyasyondan dolayı meydana gelecek hasarları azaltmak için yüksek sintilasyon verimi istenir (Miyata 2014). Bunun içinde sintilatör malzemesinin yüksek parlaklık verimine sahip olmalıdır. Evropiyumun yoğun kırmızı emisyon sergilemesi ve UV ışını, hızlı elektronlar, X-ışınları veya γ -ışınları ile uyarılabilmesi aktivatör olarak kullanımının en önemli sebeplerindendir. Ayrıca Eu^{+3} 'ün kırmızı emisyonu, CCD dedektörlerinin kuantum verimlilik eğrisi ile iyi bir uyum gösterdiğinden, dijital düzlemsel X-ışını tıbbi görüntülemeye etkili bir X-ışını dedektörü olarak görev yapar (Mahajan 2010).

Bazı malzemelerde, radyasyon seviyeleri yasak bölgede bulunan çok sayıda lüminesans merkezleri bir arada bulunabilir ve birbirleriyle etkileşime girebilir. Bu lüminesans merkezlerin birçoğu kafesin anyonik kompleksleri, katyonlar veya özellikle kristal büyümesinde ortaya çıkan Eu^{+3} gibi katkı iyonları halinde oluşur. Bazıları ise iyonlaştırıcı radyasyonun ortam ile etkileşimi ile üretilir. Bu tür uyarılmış merkezler sintilasyon işleminde, ışınma hassasiyetini giderebilmeleri ya da ikincil bir uyarım işlemi yoluyla mevcut yayılan merkezler için elektron veya boşluk donörü olarak işlev görmeleri nedeniyle önemli rol oynarlar (Lecoq *et al.* 2016). Bu olayların tespit edilmesi için en etkili yöntem fotolüminesans (PL) spektrometresidir. PL yöntemi kullanarak, derin seviye kusurları, eksitan bağları, aktivasyon enerjisi ve yasak bant genişliği hesaplanabilir. Ayrıca yüksek hassasiyetle ve tahribatsız olarak çalışılabilir. Özellikle yarı iletken malzemelerin, karmaşık elektronik yapısını ve yapıda bulunan farklı merkezler arasındaki enerji aktarım süreçlerini çözmek için çok yararlı bir yöntemdir (Liqiang *et al.* 2006; Lecoq *et al.* 2016; Yanagida 2018).

Sintilatör malzemeler hidrotermal yöntem (Kim and Kang 2005; Li *et al.* 2010), homojen çökeltme (Gaspar *et al.* 2010), katı hal reaksiyonları ile sentez, yanma sentezi (Zych *et al.* 2002; Tamrakar *et al.* 2014), sol jel (Garcia-Murillo *et al.* 2002; Thoř *et al.* 2018), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Topping and Sarin 2009), darbeleri lazer biriktirme (PLD) (Rajan and Gopchandran 2009) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) (Topping 2012; Gillard 2017) gibi birçok yöntemle üretilebilir. Sintilatör malzemelerin performansı, mikro yapıları ve dolayısıyla optik özellikleri seçilen üretim yöntemi ile yakından

ilgilidir. Bu yüzde kullanılacak yöntemin iyi bir şekilde seçilmesi gerekir (Nagarkar *et al.* 2009; Gillard 2017). Bu teknikler arasında PVD, diğer tekniklere kıyasla birçok avantaj sağlar. Fiziksel buhar biriktirme tekniği ile $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ve $Lu_2O_3:Eu^{+3}$ birikimi mevcut şeffaf optik seramik üretim yöntemleri ile imkansız olan bir mikroyapı kontrolü sağlar. Mikro yapının kontrol edilebilir olmasının faydası, tıbbi cihazlar için sintilatör görüntüleme yöntemlerin de geçerli olan talyum iyodür katkılı sezyum iyodür (CsI: TI) (Shaw, Albagli *et al.* 2004) standardına göre iğne benzeri yapıların oluşmasına sebep olur. Özellikle PVD sistemi, yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin RF (radyo frekans) kaynağı kullanılarak sıçratılmasına olanak sağlar. Bu tez çalışmasında ilk kez kullanılan RF PVD yönteminin diğer tekniklere göre en önemli avantajı, hemen hemen diğer bütün yöntemlerde sintilatör malzemesi amorf halde üretilip ısıtılarak kristal yapıya dönüştürülmüş olmasına karşın bu sistemin kullanılmasıyla sintilatör malzemeler ısıtılmadan kristal olarak üretilmiştir. Bu yöntem sintilatör malzemenin ince film halinde üretilmesini sağladığından, azaltılmış ışık saçılması, malzeme israfının azaltılması ve çözünürlüğü arttırmak için daha küçük piksel boyutlarını üretme potansiyeli sunar. İnce film sintilatörlerinin parlaklığı, iç yansıma, gelen ışın ve altlık malzemenin gelen ışını ne kadar yaydığıyla alakalıdır. Şu anda mevcut verilere göre bu sorunları çözmek zordur. İnce film fosforların parlaklığını arttırmak için, kendinden yüksek bir lüminesans verimliliğine sahip ince film sintilatörlerini kullanmak gerekir. Bu bağlamda $Lu_2O_3:Eu^{+3}$ ve $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ince film sintilatör malzemeleri için iyi bir adaylardır (Mattox 2010; Wang *et al.* 2013; Gillard 2017).

Bu çalışmanın amacı, maliyet açısından düşük ve yüksek çözünürlüklü geniş alanlı sintilasyon ekranlarının üretilmesine imkan verecek şekilde, RF-PVD yöntemini kullanarak farklı Eu^{+3} konsantrasyonlarına sahip $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ve $Lu_2O_3:Eu^{+3}$ filmleri geliştirmektir. Üretilen ince filmlerin yapıları XRD, SEM, EDS kullanılarak, bağ yapıları ve fotolüminesans özellikleri ise PL ve FTIR sistemleri kullanılarak incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. X-Işınları Tarihçesi ve Etkileşimi

19. yüzyılın sonlarına doğru Wilhelm Conrad Röntgen, katot ışın tüpündeki gaz iyonizasyonunu araştırırken baryumlu platinsiyanür ekranında soluk yeşil bir ışık farketti. Röntgen bu ışığın yeni bir çeşit radyasyonun sebep olacağını düşündü ve bilinmeyen bu radyasyona ‘X-ışını’ adını verdi. Laboratuvarında yaptığı birçok çalışmasında bu ışığın bazı nesnelerden geçebildiğini öğrendi. Kendi elini bu ışığın önüne koyduğunda, perdede etin şeffaf, kemiğin ise opak olduğunu gördü (Röntgen 1896; Röntgen 2012). Röntgenin X-ışınını keşfetmesiyle, diğer bilim adamları da farklı radyasyon türlerini keşfetmeye başladılar. Bu durum fotomultiplier tüpün (PMT) doğuşu gibi teknolojik gelişmelere ve NaI:TI⁺ gibi sintilatörlerin keşfine sebep oldu (Topping 2012; Gillard 2017).

Temel olarak ışık ya da elektromanyetik radyasyonun madde ile reaksiyonu, ışığın malzemenin elektronlarıyla etkileştiği zaman ortaya çıkar. Bu etkileşim elektronları harekete geçirebilir ve birçok farklı bilimsel alanda kullanılan bazı olayların gerçekleşmesine sebep olabilir. Bir malzemenin bir X-ışını ile uyarılması halinde, madde içinde farklı türde etkileşimler meydana gelir. Genel olarak, bir malzeme tarafından X-ışınlarının toplam sönümlenmesi, malzeme ve fotonlar arasındaki tüm etkileşimlerin toplamıdır. Bu sönümleme olayı, üstel olarak Beer-Lambert yasasına göre kontrol edilir (White 2003).

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

burada I ve I_0 , iletilen fotonların yoğunluğu μ , malzemenin doğrusal sönümleme katsayısıdır ve x , fotonun etkileştiği malzemenin derinliği veya kalınlığıdır (White 2003). X-ışını madde ile karşılaştığında Rayleigh saçılması, Fotoelektrik Etki, Compton Saçılması, Koherent Saçılma ve Çift Oluşumu gibi olayları meydana gelir (Şahin ve Demir 2013).

2.2. X-ışını Dedektörleri

X ışının keşfinden sonra bu radyasyonu kaydetmek için basit fotografik filmler kullanıldı. Ancak teknolojinin gelişmesiyle birlikte X-ışınını görünür ışığa dönüştürecek materyallerin arayışı başladı. İlk olarak bu amaç için CaWO_4 kullanıldı. Bu tozun keşfinden birkaç yıl sonra (çinko sülfür) ZnS tozu keşfedildi. 19. yüzyılın sonlarına gelindiğinde iki önemli foton ve parçacık radyasyonu vardı ve bu durum fosfor ve sintilatör malzemelerin gelişiminde önemli bir rol oynamıştır (Ozawa and Itoh 2003; Nikl 2006).

Bir X-ışını dedektörünün görevi, maddenin X-ışını fotonları ile fiziksel reaksiyonlarını kullanmak ve X-ışınlarını kullanılabilir bir sinyale dönüştürmektir. Genel olarak, bu sinyal, foto-iletkenler ve soy gaz dedektörlerinde, elektronlara dönüşerek veya foto-uyarılabilir fosforlarda ve sintilatörlerde düşük enerjili fotonlar şeklinde alarak kullanılır. Bu elektronlar ve düşük enerjili fotonlar kolayca ölçülerek bilgilerin dijitalleşmesine ardındanda görüntü oluşumuna izin verir. Böylece detektörler, yüksek enerjili parçacıkları ve fotonları, modern elektroniklerle birleştirerek daha kolay ölçülebilen foton ve elektronlara dönüştürülmesini sağlar (Ronda 2007; Gillard 2017).

2.3. Sintilasyon

Sintilatörler modern fiziğin gelişmesinde büyük rol oynamıştır. Ernest Rutherford'un çinko sülfür ekranında tespit ettiği ısıtılı görüntü, nükleer fiziğin başlangıç noktası olarak düşünülebilecek bir olay olan α parçacıklarının gözlemlenmesini sağlamıştır. Çinko sülfür ve kalsiyum tungstat dedektörleri İkinci Dünya Savaşına kadar nükleer fizik laboratuvarlarında kullanılan önemli dedektörlerdir. Savaş sonrasında atom projelerine verilen önem, sintilatör sayaçları ve radyasyon saptama tekniklerinin gelişmesine sebep olmuştur (Marshall *et al.* 1948; Moon 1948).

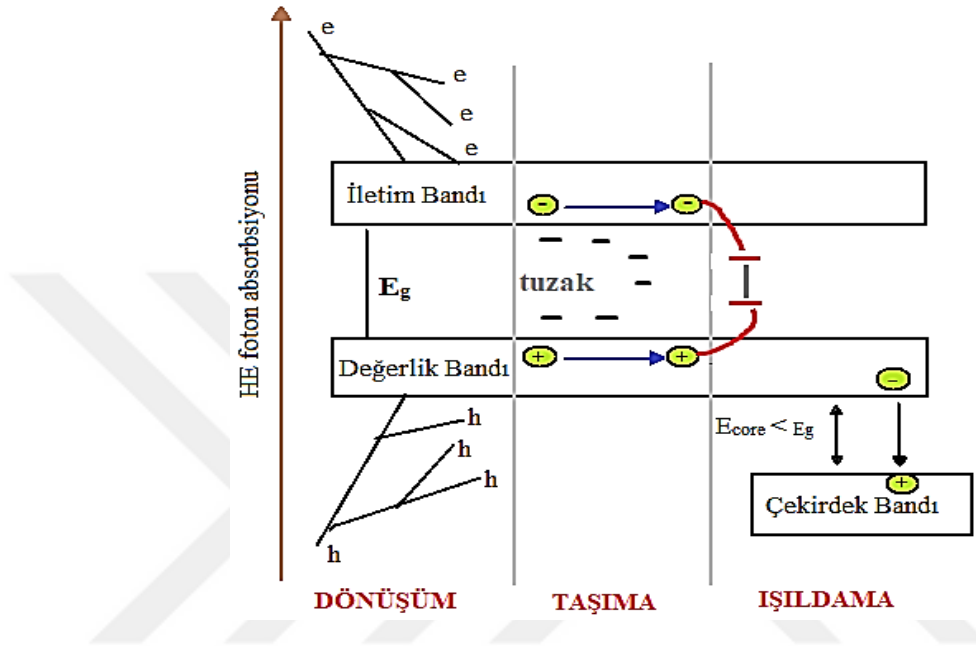
1947-1951 yılları arasında yapılan araştırmalarda sintilasyon özelliğın, çeşitli organik ve inorganik malzemelerde, akışkanlarda, gazlarda ve polimerik bileşiklerde

gözlenebileceği ortaya çıkmıştır. Halen daha en yaygın olarak kullanılan kristalimsi NaI:TI sintilatör malzemesi de bu dönemlerde keşfedilmiştir (Hofstadter 1949; Poleshchuk 2015).

Genel anlamda sintilatör, bir dalga boyu değiştirici olarak tanımlanabilir. Sintilatör, partikülün veya fotonun (UV, X-ışını veya gama ışını) enerjisini ya da dalga boyunu görünür veya yakın görülebilir aralıktaki çok daha düşük enerjiye (daha uzun dalga boylarına) sahip fotonlara dönüştürür. Dönüştürülen bu radyasyon bir sintilasyon dedektöründe bulunan fotomultiplerler, fotodiyotlar veya çığ fotodiyotları ile tespit edilebilir. Bir maddenin sintilatör olması için, lüminesans özellik göstermesi gerekir. Bunun içinde malzemenin katılama iyonları içerip içermediği, kafesin moleküler sistemi, uyarılmış ve sonrasında düşük enerjili foton yaydığı durumlar arasındaki radyasyon geçişleri ve kafes kusurları önemlidir. Ayrıca radyasyon geçişine izin veren enerji seviyelerinden yayılan ışının yeniden emilmesini önlemek için yasak enerji bandında sahip olması gerekir (Lecoq *et al.* 2016).

Sintilasyon; iyonlaştırıcı radyasyon etkisi altındaki sintilatör malzemenin ultraviyole ya da görünür bölgede ışıma yapmasıdır. Sintilasyon olayı dönüşüm, taşıma ve (lüminesans) ışıma olmak üzere üç temel aşamadan meydana gelir. Dönüşüm sırasında, yüksek enerjili (X ışını gibi) foton, sintilatör malzemesinin kafesiyle çok aşamalı bir etkileşim gerçekleştirir. Bu arada fotoelektrik etki ve compton saçılması meydana gelir. İyonlaştırıcı radyasyon etkisiyle, iletim ve değer bantlarında birçok elektron-hole çifti oluşur ve ısı açığa çıkar. Bu ilk aşama 10^{-18} - 10^{-9} saniye arasında gerçekleşir (Singh *et al.* 2008; Back *et al.* 2013). Taşıma işleminde ise, elektronlar ve delikler malzemeden geçer, bu işlem sırasında kusurlarda tuzaklanma meydana gelebilir. Malzemede radyasyonel olmayan rekombinasyonlar nedeniyle enerji kayıpları olabilir. Bu aşamada malzemede bulunan noktasal kusurlar, yüzey ve arayüzey deki kusurlar, yasak aralığa ekstra enerji seviyeleri getireceğinden sintilasyon performansı düşürür (Shepherd *et al.* 1997). Son aşama olan lüminesans, ışıldama merkezindeki elektron ve deliğin ardışık olarak yakalanmasından ve bunların ışınım rekombinasyonundan oluşur. Yarı iletkenlerde, ışık oluşumu, Şekil 2.1'de çizildiği gibi değerlik ve birinci çekirdek bantlar arasındaki

radyasyon geçişlerinde meydana gelir; bunlar çapraz ışıldayan sintilatörlerdir. Bu son mekanizma, çok hızlıdır hatta subnanosaniye gibi kısa bir sürede gerçekleşir (Rodnyi 1997).



Şekil 2.1. Geniş bant aralığına sahip, katı halde bulunan bir sintilatörün sintilasyon sırasındaki meydana gelen olaylar (Rodnyi 1997).

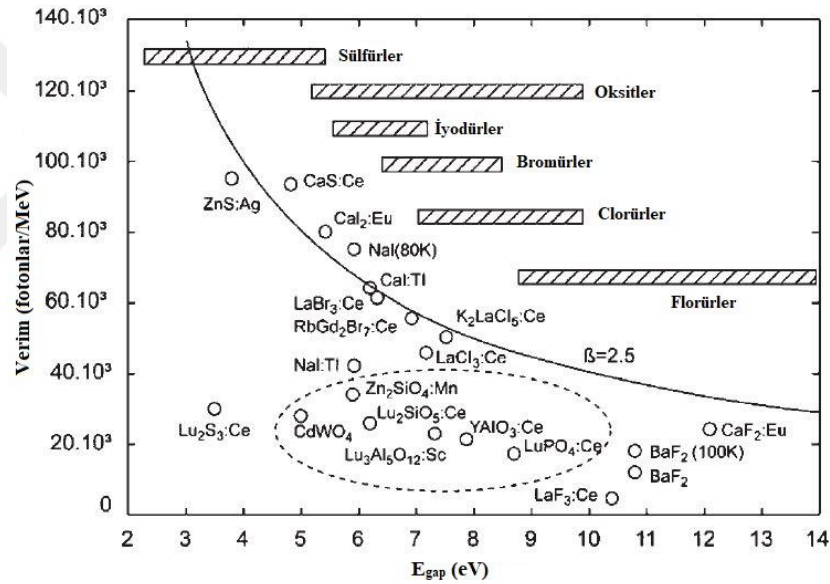
2.3.1. Tıbbi görüntüleme yönteminde kullanılan sintilasyon malzemelerinin genel özellikleri

X ışının kullanımının ilk yıllarında, ince film halindeki fosfor tozlarıyla birlikte fotografik filmler basit kayıtlar için kullanılırdı. Daha sonra yüksek enerjili ışınların tespit edilmesi ve gözlemlene ihtiyaçları nedeniyle gerçek hacimli sintilatör malzemeleri, bugünde halen kullanılan tek kristalli TI katkılı NaI ve CsI sintilatör malzemeleri geliştirilmiştir. Lüminesans materyallerini tıbbi görüntüleme sistemleri için iyi bir sintilatör yapan fiziksel özellikler aşağıdaki gibidir (Nikl 2006; Ronda 2007):

- **Ana kafesin yüksek fiziksel yoğunluğu ve yüksek durdurma gücü:** Kısa mesafelerde yüksek enerjili birincil radyasyonu durdurma gücü, malzemenin yüksek fiziksel yoğunluğa (ρ) sahip olmasını ve yüksek atom numarasına sahip (Z) elementleri

çokça içermesini gerektirir. Literatürdeki verilere göre, durdurma gücünün $\rho Z^3 - \rho Z^4$ aralığında optimum olduğu görülmüştür.

- **İyi enerji, zamanlama ve uzamsal çözünürlük için sintilasyon işleminden yüksek ışık verimi:** Kullanılan tüm uygulamalarda yüksek ışık verimi istenir. Bunun en önemli sebebi hastaların zararlı radyasyona maruz kalma süresini azalmaktadır. Yüksek ışık verimi elde etmek için bant aralığı küçük olan malzemeler seçilir. Yarı iletkenlerde bu oran 2-3 eV olduğundan ışık verimi fazladır ve sintilasyon malzemesi için ideal özelliktedir.



Şekil 2.2 Bazı sintilatör malzemelerin bant aralığı ile ışık verimi arasındaki ilişkisi. Taranmış çubuklar, bahsedilen materyal sınıfları için bant aralıklarının bulunduğu enerji bantlarını verir (Dorenbos 2002).

- **İyi zamanlama çözünürlüğü için lüminesan iyonunun hızlı bozunma süresi:** İyi bir çözünürlük için materyalin kısa bozunma süresine sahip olması gerekir.
- **Afterglow değerinin düşük olması:** Bu son ışımaya, iyonlaştırıcı radyasyonun kapatılmasından sonra belli bir süre için mevcut bulunan ışımının bir kesridir. Bunun

sebebi kafes kusurlarıdır. Bunun için afterglow durumu en aza indirilmeli veya ortadan kaldırılmalıdır.

- **Işık çıkışının iyi enerji çözünürlüğü için uyarma enerjisinin bir fonksiyonu olarak doğrusallığı:** Işığın saçılması lüminesans verimini düşüreceğinden ışık malzeme boyunca doğrusal ilerlemelidir.
- **İşlenebilirlik kolaylığı:** Malzemeler işlenebilir olmalıdır, çünkü kristaller dizaynı iyi olan bir geometri ve oryantasyona sahip ünitelerde görüntüleme makinelerine yerleştirilerek kullanılacaktır.
- **Sertlik:** Malzemeler yeterli sertlik değerlerine sahip olmalıdır.
- **Foto-dedektörler ile spektral eşleşme:** Lüminesans ışınım yayan fotonların tespitini en üst düzeye çıkarmak için, ışınım yapan malzemenin emisyon dalga boyu, foto dedektörün duyarlılık spektrumu ile maksimum düzeyde örtüşmelidir.

2.3.2. Sintilatörlerde kullanılan malzemeler

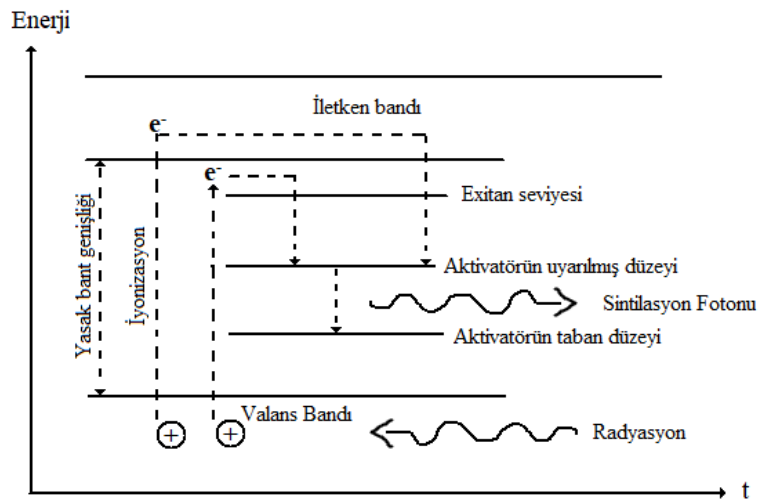
Sintilatörler kullanım yerine göre organik veya inorganik malzemelerden seçilir. Genellikle, inorganik sintilatörlerin atom yoğunluğu yüksek olduğundan gama veya X-ışını spektroskopisi için tercih edilirken, organik sintilatörler (hidrojen içeriği nedeniyle) beta spektroskopisi ve hızlı nötron tespiti için tercih edilir (Reilly *et al.* 1991; Knoll 2010; Kalyvas *et al.* 2012). Bu organik ve inorganik sintilatör malzemeleri katı, sıvı ve gaz formlarında kullanılabilir.

Organik ve inorganik yapıda bulunan sintilatörler, bir radyasyonla uyarıldığında floresans ve fosforesans olayları meydana gelir. Floresans işlemi, madde uyarıldıktan sonra malzemedan görünür ışığın anında ($<10^{-5}$ s) yayılmasıdır. Fosforesans ise bu süreden kısmen daha uzundur (1ms – 1saat) ve floresansdan daha uzun dalga boylu ışık emisyonu meydana gelir. Floresans işleminin hızlı olması veya gecikmesi emisyon spektrumunu

etkilemez ancak uyarma işleminden sonra daha uzun bir emisyon süresi oluşur. İyi bir sintilasyon için, gecikmiş floresans olması gerekir bunun içinde istenmeyen katkılar en aza indirilmelidir (Knoll 2010).

Organik malzemelerdeki floresans mekanizması, tek bir molekülün enerji seviyelerindeki geçişlerden kaynaklanır. Bu sebepten dolayı floresans fiziksel durumlardan bağımsız olarak oluşur. Örnek olarak antrasenin katı, gaz veya bir çözelti halinde floresan olduğu gözlemlenir. Organik sintilatörler, saf organik kristaller, sıvı organik çözeltiler, plastikler ve ince film sintillatörleri halinde kullanılırlar (Brooks 1979; Nakamura *et al.* 2012).

İnorganik sintilatörlerde lüminesans mekanizması malzemenin kristal kafesi tarafından belirlenen enerji durumuna bağlıdır. Şekil 2.3’ te gösterildiği gibi yarı iletken ve yalıtkan malzemeler farklı enerji bantlarına (valans ve iletkenlik bandı) sahiptir. Valans bandı (değerlik bandı) adı verilen alt bant, kafes bölgelerindeki bağlanan elektronları temsil eder. İletken bant ise, kristal yapı boyunca göç etmek için serbest enerjiye sahip olan elektronları temsil eder (Van Eijk 2001; Knoll 2010).



Şekil 2.3 Kristal yapıdaki bir yarı iletkende sintilasyon oluşumu ve enerji bant yapısı (Knoll 2010).

Kristal yapıdaki bir yarı iletkeninin valans bandında bulunan bir elektronu iletken bandına taşımak için belli bir enerji gerekir, bu enerjinin büyüklüğü ise yasak bant genişliğini verir. Yasak bant genişliği yalıtkanlarda 7-8 eV iken, yarı iletkenlerde 1-2 eV civarındadır. Radyasyonla uyarılan yarı iletkenlerde enerji Emilimi değerlik bandında bir boşluk bırakarak elektronun iletim bandına yani uyarılmış düzeye çıkmasını sağlar. İletim bandına gelen bu elektronun enerjisi fazla olduğundan değerlik bandına döner bu durum verimsiz bir olaydır. Ayrıca saf kristaldeki yasak bant genişliği fazla olduğundan dışarı yayılan fotonun enerjisi de fazla olacaktır. Böylece malzeme görünür bölgede ışımaya yapamaz ve sintilatör malzemesi olarak kullanılamaz (Van Eijk 1997; Weber 2002; Knoll 2010). Bant aralığını düşürmek için saf kristallere bazı safsızlıklar eklenir. Örneğin LuCl_3 kristaline az miktarda Ce aktivatörü ilave edilerek kullanılır. Bu gibi aktivatörler kafes boşluğundaki yapının enerjisini değiştirerek kafeste özel alanlar yaratmasını sağlar. Toplam kristalde enerji yapısı değişmez, sadece aktivatör bölgelerindeki enerji yapısı değişir (Knoll 2010).

En yaygın olarak kullanılan inorganik sintilatörler alkali metallerin tek kristalleridir. NaI:TI , CsI:TI , CsI:Na , CaI:Na ve LiI:Eu alkali sintilatörlere örnek olarak verilebilir. Bunlar arasında en çok kullanılanı NaI:TI ' dir. Sodyum iyodür kristaline talyum iyodür eklenmiştir. Işık verimi çok yüksektir ve tıbbi görüntüleme cihazlarda kullanılır. Kırılgan ve higroskobiktir, atmosferde bulunması halinde yapısı bozulur (Krane and Halliday 1988; Belli *et al.* 1999). Sezyum iyodür bir başka popüler alkali halojenürdür. Aktivatör elemanı olarak talyum iyodür ve sodyum iyodür eklenerek kullanılır. NaI ile karşılaştırıldığında birim büyüklük başına biraz daha fazla radyasyon emme katsayısına sahip olması, yoğunluğun yüksek olduğu uygulamalarda kullanılmasını sağlar. NaI göre dayanıklı ve daha az higroskopiktir. Bu avantajlarından dolayı uzay taşıtlarında ve uydularda kullanılır (Aitken *et al.* 1967; Mengesha *et al.* 1998).

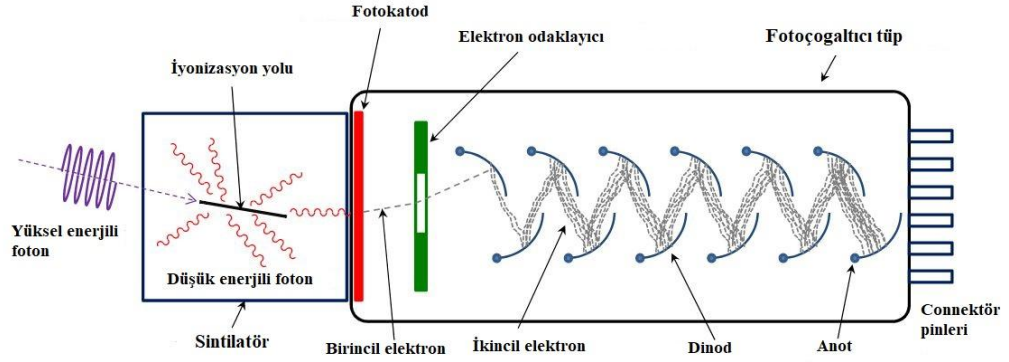
Bizmut germanat (BGO), kadmiyum tungsten oksit (CdWO_4), gümüş aktiviteli çinko sülfür (ZnS:Ag) ve europyum aktiviteli kalsiyum florat ($\text{CaF}_2:\text{Eu}$) yaygın olarak kullanılan diğer sintilatör malzemelerdir. Bunların yoğunlukları yüksektir. Dolayısıyla radyasyonu durdurma gücü de yüksektir. NaI:TI ile ışık verimlerini karşılaştıracak

olursak BGO ve (CaF₂:Eu)'ın ki NaI:TI ya göre düşük, CdWO₄ ve (ZnS:Ag)'ünki yüksektir (Burachas *et al.* 1996; Belli *et al.* 1999; Belli *et al.* 2008).

Diğer bir endüstride kullanım alanı bulmuş sintilatörler ise gaz sintilatörlerdir. Bazı yüksek saflıktaki gazlar, sintilasyon tespit ortamı olarak işlev görebilir. Bu bağlamda ksenon ve helyum soygazlar içerisinde ki en çok kullanılan gazlardandır. Radyasyon veya yüklü parçacık, sintilatörden geçerken uyarılmış gaz molekülleri oluşur. Bu uyarılmış molekülleri tekrardan temel durumlarına geri döndüklerinde, farklı mekanizmalar yardımıyla fotonlar yayar. Bu fotonlar, en az iki molekülün temel duruma geçişi sırasında yayılır ve sintilasyon emisyonun büyük bir kısmı görünür bölgede değilde UV bölgede bulunur. Sonuç olarak, sintilasyonlar doğrudan tespit edilecekse, yakın ultraviyoleye ışına duyarlı olan fotomultiplier tüpler veya fotodiyotlar kullanılmalıdır. Gaz sintilatörlerinde, moleküllerin birbirine çarpmasından dolayı sintilasyon verimi düşüktür. Bununla birlikte, geçişler çok kısa bir sürede, birkaç nanosaniye veya daha kısa sürede gerçekleşir ve gaz sintilatörleri tüm radyasyon dedektörlerinin en hızlıları arasındadırlar (Sayres and Wu 1957; Doke and Masuda 1999; Knoll 2010).

2.3.3. Sintilasyon dedektörleri

Bir sintilatör malzeme radyasyonla uyarıldığında, çıkan zayıf ikincil fotonların algılanması için bir dönüştürücüye ihtiyaç vardır. Bunun için fotoçoğaltıcı tüp (PMT) kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüp aslında ikincil fotonların elektrik sinyaline dönüştürülmesini sağlar. Yani sintilatör dedektörleri, sintilatör olarak kullanılan bir materyal ve bunun hemen arkasına bağlanmış bir foto çoğaltıcı tüpten oluşur. Sintilasyon dedektöründe meydana gelen işlemler şekil 2.4' te gösterilmiştir (Knoll 2010; Lilley 2013; Yanagida 2018).



Şekil 2.4 Bir fotoçoğaltıcı tüpe ile birleştirilmiş sintilasyon malzemesi içeren sintilasyon dedektörünün şematik diyagramı (Tadday 2011).

Fototonların fotoçoğaltıcı tüp içine gelmesiyle bir direnç oluşur. Fotokatotdan tüp boyunca anoda doğru dizilen elektrotlar (dinod) arasında bir potansiyel fark meydana gelir. Fotokatotdan gelen elektronlar, odaklanarak oluşan elektrik alanla birlikte ilk dinodun yüzeyine doğru ivmelenir. Dinotlatlar, hızlandırılmış olarak üzerine çarpan herbir serbest elektrona karşılık birden fazla serbest elektron açığa çıkarır, böylece elektron çoğalması meydana gelir. Bu işlem son dinoda gelene kadar tekrarlanır. Bu çoğalan serbest elektronlar fotoçoğaltıcı tüp çıkışındaki anotta toplanarak elektrik sinyali oluşturur. Buna voltaj pulsu denir (Matsuzawa *et al.* 1996; Knoll 2010; Lilley 2013; Yanagida 2018).

Sintilasyon dedektörleri, mamografide, yumuşak dokudaki düşük kontrast tümörlerinin tespitinde ve insan vücudunun enine görüntüsünü elde etmek için kullanılan bilgisayarlı tomografi (BT) sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca malzemelerin makroskobik kusurlarını ortaya çıkarmak için, otomotiv sektöründe, μm boyutundaki küçük nesnelerin iç durumlarını ve şeklini kontrol etmek için ağır sanayide ve son olarak radyo (X- ışını) astronomisin de kullanılır (Giacconi *et al.* 1962; Schiebel *et al.* 1994; Nedavnii and Udod 2001; Lecoq *et al.* 2016).

2.4. Nadir Toprak Sintilatörleri

Genel olarak nadir toprak elementleri diğer adıyla lantanitler, isimlerinin aksine doğada nadir olarak bulunmazlar. Fakat yer kabuğunun farklı yerlerinde dağılmış olarak bulunduklarından ve madencilik için yeterli konsantrasyonlarda bulunmadıklarından dolayı ekonomik değillerdir. Lantanitler, 3B grubunda yer alır ve atom numarası 57 olan Lantan'dan başlayıp, atom numarası 71 olan Lutesyuma kadar olan elementleri kapsamaktadır. (Samchuk and Pilipenko 1987; Topping 2012).

Lantanit grubu iç kabuğundaki 4f elektron enerji seviyeleri ile karakterize edilirler. Periyodik cetvelde lantanit periyodu boyunca hareket ederken, sonraki her element 4f orbitaline bir elektron ekler. 4f orbitali $5s^2$ ve $5p^6$ orbitalleri tarafından korunmuştur. Bu korunaklı elektronların, malzemenin değerlik bandını oluşturan 6s ve 5d elektronlarından daha düşük enerjiye sahiptir. Bu sebeple, valans durumları ve kimyasal etkileşimler genel olarak lantanit periyodu boyunca benzerdir (Gordon 2006; Topping 2012; Layfield and Murugesu 2015).

Nadir toprak elementleri (RE) genellikle, atmosfer ortamında oksijen ile çok reaktiftir. Bu nedenle en kararlı nadir toprak bileşikleri oksitlerdir. Nadir toprak oksitleri üç bileşimde bulunur (Rudraswamy and Dhananjaya 2012). Bunlar; monoksit (REO), seskioksit (RE_2O_3) ve dioksit (REO_2) şeklindedir. RE_2O_3 halinde bulunan nadir toprak oksitleri, kararlı +3 değerlikli iyonlara (RE^{+3}) sahip olduğundan dolayı diğer oksitlere göre daha karardır (Mahajan and Dickerson 2010; Mahajan 2010). D-blok metallerde bulunan oksidasyon durumlarının aksine, lantanitlerin ulaşabileceği en yüksek oksidasyon halleri +4 halidir. +3 durumunun yaygınlığı nedeniyle, lantanitlerin elektronik yapısı genel olarak $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^n$ ($n= 0-14$ arasındaki sayılar) şeklindedir (Blasse 1987; Adachi and Imanaka 1998; Marin 2016).

Çizelge 2.1. Üç değerlikli lantanit iyonlarının elektronik yapısı

Elementler	Sembol	Atom numarası (Z)	Konfigürasyon Ln(III)	Yer durumu Ln(III)
Lantanyum	La	57	[Xe]4f	¹ S ₀
Seryum	Ce	58	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
Praseodim	Pr	59	[Xe]4f ²	³ H ₄
Neodimyum	Nd	60	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
Prometyum	Pm	61	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
Sarmaryum	Sm	62	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}
Evropyum	Eu	63	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
Gadolinyum	Gd	64	[Xe]4f ⁷	⁸ H _{15/2}
Terbiyum	Tb	65	[Xe]4f ⁸	⁷ I ₈
Disprozyum	Dy	66	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
Holmiyum	Ho	67	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
Erbiyum	Er	68	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Tulyum	Tm	69	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
İterbiyum	Yb	70	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
Lutesyum	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

Çeşitli RE⁺³ iyonları, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde veya yakın görünür bölgede, temel durumdaki elektronik konfigürasyonlarından kaynaklanan emisyon geçiş enerjilerine sahiptir. Sonuç olarak, bu iyonlar, görünür spektral bölgede veya yakın görünür bölgede emisyon pikleri sergiler. Bu pikler, RE⁺³ iyonlarının ayrı enerji düzeyleri nedeniyle keskindir. RE⁺³ iyonları çok geniş bir yelpazede emisyon renklerinin oluşmasını sağlar ve oksitleri çok dengelidir. Nadir toprak oksitlerinin optik karakteristiklerinden ötürü luminesans malzemeler olarak iyi bilinirler. Lüminesans özelliklerinin yanı sıra, RE₂O₃ halinde bulunan nadir toprak oksitleri, elektronik konfigürasyonlarından kaynaklanan mükemmel dielektrik özellikleri ile de bilinirler (Eyring *et al.* 2002; Mahajan 2010).

2.5. Nadir Toprak Oksitlerinin Lüminesans Davranışı

Maddede değişik türde ışımlar mevcuttur. Bunlar; ışığın yansımaları ve saçılması, ısı ışıması, veya yüklü parçacıkların ivmeli hareketi dolayısıyla meydana gelen ışımlardır. Fakat hem uyarılış ve ortaya çıkma şekline, hem de kendi karakteristiklerine göre bu ışımlarımızdan farklı olan ışıma türleride vardır. Havada fosforun oksitlenmesi halinde oluşan ışıma, elektronlarla uyarılması sonucu özel ekranların ışıması bu duruma örnek olarak verilebilir. Böyle ışımların tümü sistemin, atom, molekül, iyon veya daha karmaşık komplekslerle uyarılmış halden temel hale geçmesi durumunda belli bir zaman içerisinde meydana gelir. Yani bir malzemenin radyasyon enerjisi altında, kendi titreşim ve rotasyonel periyotlarından daha büyük ve görünür bölgeye düşen ışımlar lüminesans ışıma olarak adlandırılır (Goca ve Çakır 2000).

Lantanit (nadir toprak) bileşiklerinin lüminesans özellikleri yıllardır birçok araştırmanın konusu olmuştur. Özellikle televizyon ve bilgisayar monitörleri, floresan ışıklı fosforlar, biyomoleküllerin yapısını belirleyen sondalar, kayıpların azalttığı fiber optik kablolar, metallerde güçlendiriciler, katı hal lazerleri için malzemeler ve birçok uygulama için lüminesans malzemeler kullanılmaktadır (Gordon 2006; Gaspar *et al.* 2010; Miyata 2014).

Bin yıldır var olan lüminesans olayı, ilk kez 1602 yılında ayakkabıcı ve simyacı olan Vincenzo Casciarolo'nun bologna taşında bir parlaklık keşfetmesi ile lüminesans adına ilk adım atılmıştır. 17. yüzyılda keşfedilmesine rağmen açıklanamayan bu parlaklığın nedeni o dönemlerde bilinmemektedir. 20. yüzyıla gelindiğinde neden olduğu bilinmesede ışıklı boyalarda, tabelalarda, acil durum işaretlerinde ve gece görüş malzemelerinde yaygın olarak kullanılmıştır (Van den Eeckhout *et al.* 2010; Pedroso *et al.* 2016). 20. yüzyılda ilk bilimsel çalışma olan bakır doplanmış çinko sülfür (ZnS) incelendiğinde çok kısa süreliğine de olsa kalıcı lüminesans olduğu bulunmuştur. Daha sonra lüminesans süresini uzatmak için radyoaktif elementler katılmıştır. Ancak ZnS bazlı bu lüminesans malzeme neme karşı duyarlılığından dolayı daha fazla kullanılmamıştır (Randall 1937; Hölsä 2009).

Nadir toprak katkılı lüminesans malzemelerin bulunmasıyla kalıcı lüminesans isteği de ortadan kaybolmuştur. Bu konuda yapılan ilk çalışma mavi renkte ışıma yapan Eu^{+2} katkılı alkali alüminatların keşfedilmesidir. Sonuç olarak bu keşifler, lüminesans materyallerin hem laboratuvarlarda hemde ticari pazarda kullanılmasını sağlamıştır. Özellikle, aydınlatma alanları, katot ışın tüpleri ve sintilatör malzemesi uygulamalarında lüminesans malzemelerin kullanımının önü açılmıştır (Hölsä 2009).

1995 yılında Murayama ve arkadaşları, kalıcı lüminesans adına önemli bir makale yayınladılar. Yaptıkları bu çalışmada yeşil renk ışık yayan $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ kullanarak hem daha güçlü hem de daha uzun parlaklık veren bir malzeme geliştirmişlerdir. Bu malzeme, daha önce keşfedilmiş olan $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}$ ve $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{+2}$ karşılaştırıldığında çok daha iyi fosforesans özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Hem daha yüksek kimyasal stabilite hemde 10 saate varan kalıcı ışıma yapmasıyla bu malzeme, lüminesans malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir yer edinmiştir (Clabau *et al.* 2005).

2.5.1. Nadir toprak iyonlarında lüminesans geçiş türleri

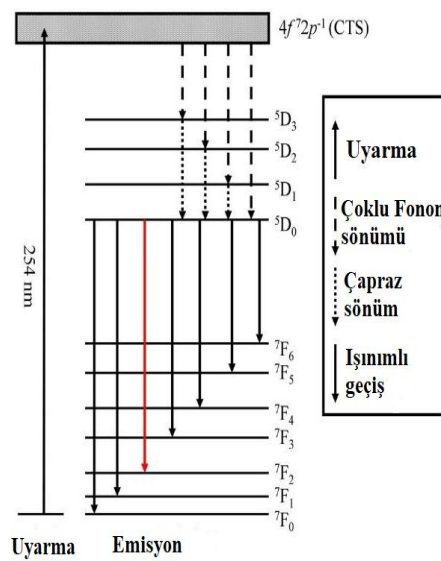
Nadir toprak iyonlarının lüminesansı, spektral yoğunluk ve çizgi genişliğinde belirgin farklılık gösteren birkaç elektronik geçiş şekli ile karakterize edilir (Tanner 2010). Bu geçişler aşağıda verimiştir:

- **4f-4f Geçişleri**

4f-4f geçişlerinde, elektronlar aynı RE^{+3} iyonunun 4f orbitalinin farklı enerji seviyeleri arasında transfer edilir. 4f orbitalindeki enerji seviyeleri aynı parite olduğundan, 4f-4f elektronik geçişler parite seçim kuralına göre yasaklanmıştır. Fakat bu geçişler nadir toprak oksitlerinde, elektron titreşim kuplajı ve düzensiz kristal alana sahip olduklarından dolayı gerçekleşir. 4f-4f geçişinin mümkün olduğu en yaygın kullanılan sintilatör, Pr^{+3} katkılı Gd_2O_3 (GOS) 'dür ve özellikle bilgisayarlı tomografi de kullanılır (Grabmaier *et al.* 1996; Yanagida 2018).

• 4f-5d Geçişleri

4f-5d geçişlerinde, 4f elektronlarından biri, aynı RE^{+3} iyonu içinde 5d orbitalinde daha yüksek bir enerji seviyesine transfer edilir. Bu geçişler $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ olarak gösterilir. 4f-4f geçişlerinin aksine, bu elektronik geçişlere izin verilmektedir ve absorpsiyon spektrumlarında geniş ve güçlü tepeler olarak gözlemlenmektedir. Bu yüzden 4f-5d geçişi sintilasyon dedektörleri için çok önemlidir. 4f-5d geçişinin en önemli örneği Ce^{+3} tür ve ticari olarak kullanılan sintilatörleri ise Ce katkılı LSO, LYSO (lutesyum itriyum ortosilikat), GAGG ($Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$), YAG, YAP, $LaCl_3$, $LaBr_3$ ve Cs_2LiYCl_6 'dır. Ayrıca Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 ve Tb_2O_3 nadir toprak oksitleri de bu geçişi göstermektedirler. Şekil 2.5'te Eu_2O_3 şematik enerji seviye diyagramı verilmektedir. Belli bir dalga boyunda uyarılan elektronlar, çeşitli 5D seviyelerini işgal etmek için radyal olmayan bir şekilde geçiş yaparlar (5D_J , $J = 0, 1, 2, 3$). Yüksek 5D seviyelerinden (5D_J , $J > 0$) gelen elektronlar çapraz gevşeterek (cross-relaxation) 5D_0 seviyesine geçer ve 5D_0 enerji seviyesini doldurur. Ayrıca, bu elektronlar radyal olarak 7F enerji seviyelerine geçer (7F_J , $J = 0-6$). Tipik olarak, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişi, diğer geçişlere göre daha baskındır. Bu geçişin enerjisi, Eu^{+3} iyonlarının karakteristiği olan kırmızı emisyon rengine (~ 611 nm) karşılık gelir. (Mahajan 2010; Yanagida 2018).



Şekil 2.5. Eu_2O_3 'ün emisyon geçişlerini gösteren şematik enerji seviyesi diyagramı (Mahajan 2010).

- **Yük Transfer Geçişleri**

Yük transfer durumu geçişlerinde, O_2 iyonunun 2p elektronlarından biri, RE^{+3} iyonunun 4f orbitalinde daha yüksek bir enerji seviyesine kadar uyarılır. Bu geçişler $4f^n \rightarrow 4f^{n+1} 2p^{-1}$ şeklinde gösterilir. 4f-5d geçişlerine benzer şekilde, bu elektronik geçişlere de izin verilir ve absorpsiyon spektrumlarında geniş ve yoğun pikler olarak bulunurlar (Mahajan 2010).

2.5.2. Lüminesans oluşum mekanizmaları

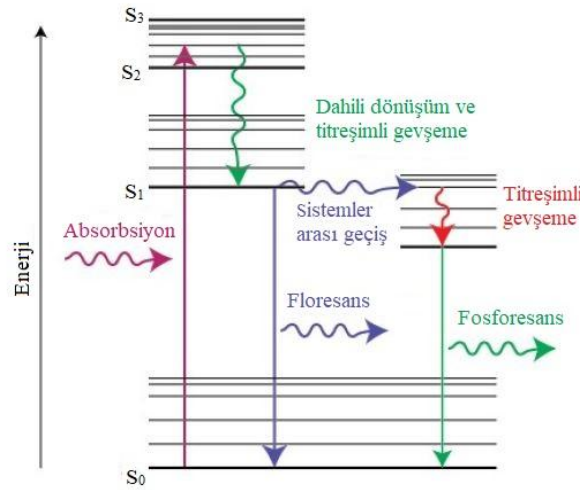
Lüminesans olayı katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç fazda da görülebilir. Oksijen ve kükürt gazı vb., benzol bileşikleri, kokulu bileşimler (naftalin), ağır metal katkılı inorganik kristaller ve kristallofosforlar lüminesans maddelere örnek olarak verilebilir. Lüminesans olayında sistemin uyarılmış halden temel hale geçmesiyle meydana geldiğinden, lüminesansın oluşması ve devam etmesi atom veya moleküllerden meydana gelen maddeler ile alakalıdır. Atomların tayfları çizgisel, moleküllerin ise bantlar şeklindedir (Clabau *et al.* 2005; Poleschchuk 2015).

Lüminesans malzemeleri değişik yollarla uyarmak mümkündür. Malzemeyi hangi yolla uyaracağımız ise lüminesans merkezine bağlıdır. Uyarma türüne göre lüminesansın aşağıda belirtilen farklı türleri vardır:

- **Fotolüminesans**

Lüminesansın, bir atomun veya molekülün UV ışık fotonları tarafından uyarılması üzerine yayılması, fotolüminesans (PL) olarak adlandırılır. Fotolüminesans ışıması floresans ve fosforesans olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Konu 2.3.2'te de detaylı bahsedildiği gibi ışıma süresi $10^{-8} \text{sn} - 10^{-9} \text{sn}$ arasında ve bundan daha kısa sürelerde gerçekleşirse floresans, ışıma 10^{-8} saniyen den bir kaç saate kadar devam eden lüminesans ise bu fosforesans olarak adlandırılır. Floresansın aksine, fosforlu materyal emilen radyasyonu uzun ömürlü bir şekilde yeniden yayar. Işık absorpsiyon ve emisyon enerji

diyagramı Şekil 2.6’de gösterilmektedir. Yayılan renkler ve buna karşılık gelen dalga uzunluğu Çizelge 2.1’de gösterilmektedir (Fox 2002; Liqiang *et al.* 2006; Tamrakar *et al.* 2013).



Şekil 2.6. Işığın emilimini ve yayılmasını gösteren enerji diyagramı (Mahajan 2010).

Çizelge 2.2. Dalga boylarının görünür spektrum renkleri

Renk	Dalga uzunluğu (nm)
Menekşe ve İndigo	400 – 450 nm
Mavi	450 – 500 nm
Yeşil	500 – 570 nm
Sarı ve Turuncu	570 – 610 nm
Kırmızı	610 – 750 nm

Fotoluminesans tekniği kullanılarak yapılan ölçümler, yüksek hassasiyet ve tahribatsız muayene karakteriyle metal oksitlerin ve zeolitlerin yüzeyindeki aktif alanların yapısını ve özelliklerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca PL tekniği yüzey işlemlerini anlamaya büyük katkıda bulunmuştur ve özellikle yarı iletkenler üzerinde fotokatalizör kullanımını kolaylaştırmıştır. PL spektrumu, yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin elektronik yapısını, optik ve fotokimyasal özelliklerini incelemek için etkili bir yoldur; burada, yüzeydeki oksijen boşlukları ve kusurları tespit etme, göç

(immigration) ve transfer verimliliği gibi bilgiler elde edilebilir (Anpo *et al.* 1980; Anpo *et al.* 1985; Liqiang *et al.* 2006).

- **Termolüminesans**

Yarı iletken veya yalıtkan bir malzeme termal olarak uyarıldığında meydana gelen lüminesans olayına termolüminesans (TL) denir. Yani termolüminesans olayı malzemeyi ısıtmak ile tetiklenir. Malzeme iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldığında bir miktar enerjiyi depolayacak şekilde olmalıdır. Depolanan enerji, malzeme ısıtıldığında görünür ışık şeklinde dışarıya salınır. Bir TL malzemenin depolama kapasitesi prensip olarak dozimetrik uygulamalar için uygun olmasını sağlar (McKeever 1988; Bos 2006; Wang *et al.* 2006).

- **Elektrolüminesans**

Elektrolüminesans (EL), malzemenin elektrik alan etkisinde görünür bölgede ışıma yapmasıdır. EL, aslında, ısı gibi herhangi bir ara enerji formuna başvurmada, yoğunlaştırılmış maddenin optik modlarının uyarılması yoluyla elektrik enerjisinin ışık enerjisine doğrudan dönüştürülmesini temsil eder (Friend *et al.* 1999; Kalinowski 1999).

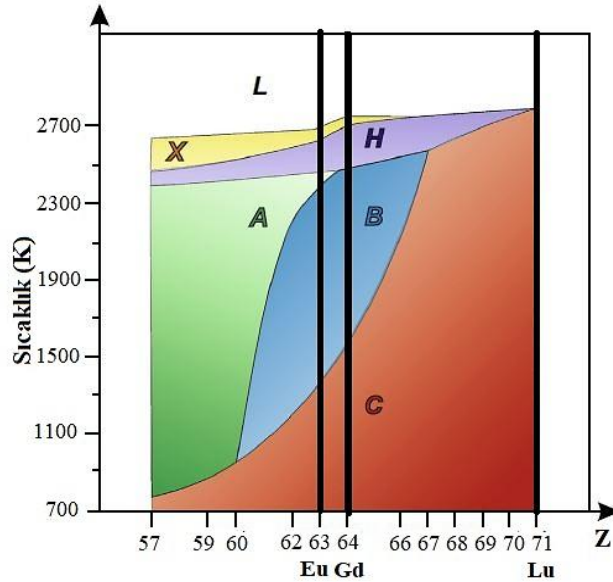
2.6. Evropyum Katkılı Gadolinyum Oksitin ($Gd_2O_3: Eu^{+3}$) Özellikleri

Nadir toprak elementleri arasında bulunan gadolinyumun atom numarası 64, yoğunluğu $7,9 \text{ g/cm}^3$ ve atom kütlesi 157,25 gramdır. Ayrıca yüksek ergime sıcaklığına ($1585 \text{ }^\circ\text{K}$) (Tamrakar *et al.* 2014) geniş optik bant aralığı (5.4 eV) gibi fiziksel özelliklere sahiptir. Lantanitlerin elektronik konfigürasyonu $[Xe] 4f^n 6s^2$ şeklindedir. Gadolinyum yarı dolu f orbitalini korumak için elektronik konfigürasyonu $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$ olması ile bir istisnadır. Gadolinyum dövülebilir ve sünek gümüş-beyaz renkte bir metaldir. Gadolinyumun sıcaklığa bağlı olarak kristal yapısı değişmektedir. $1262 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar hegzagonal sıkı paket (HSP) olup, bunun üstündeki sıcaklıklarda hacim merkezli kübik (HMK) yapıya dönüşür (Goldys *et al.* 2006; Grave and Wolfe 2014).

Diğer nadir toprak oksitlerinde olduğu gibi gadolinyumda oksijen ile reaktiftir. Kuru havada belli dereceye kadar kararlı olmasına rağmen nemli havada oksijene karşı çok daha reaktiftir. Gadolinyum havada oksijenle temas ettiğinde trioksit formuna dönüşür (Nowick 2012).



RE_2O_3 halinde bulunan nadir toprak oksitlerinin faz stabilitesi ve kimyasal bileşimi, sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişir. Şekil 2.7' de sıcaklığa bağlı olarak nadir toprak oksitlerinin faz diyagramı gösterilmektedir. Gadolinyum oksit üç farklı polimorfik yapıda bulunur. Düşük sıcaklıklarda termodinamik olarak kararlıdır ve kübik (C) yapıdadır. 1472 °K ve 2373 °K sıcaklıkları arasında Gd_2O_3 monoklinik (B) fazında bulunur. 2373 °K üzerindeki sıcaklıklarda bu iki polimorf, hegzagonal (H) yapıya dönüşür (Zinkevich 2007; Lang *et al.* 2014).



Şekil 2.7. Katyonun atom sayısına göre nadir toprak seskiloksitleri (Ln_2O_3) için faz diyagramı. Farklı fazlar A (altıgen, P_3m_1), B (monoklinik, C_2/m), C (kübik, Ia_3), H (altıgen, $P6_3/mmc$), X (kübik, Im_3m) ve L'yi gösteren sıvıdır (erime fazı) (Lang *et al.* 2014).

Gd_2O_3 , yüksek ergime sıcaklığı (2320 °C), kimyasal dayanıklılık, termal kararlılık ve düşük fonon enerjisi ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) gibi ilginç özelliklere sahiptir. Birçok lantanitden farklı olarak UV bölgede belli bir yere kadar 4f-4f geçişleri içermez. Sonuç olarak, kızılötesi veya görünür bölgelerdeki hiçbir enerji, optik olarak aktivatörlerden Gd^{+3} iyonlarına geri transfer edilemez, bu da Gd_2O_3 'ü lantanitler içinde önemli bir matris yapar (Gordon 2006; Weir 2015). Gadolinyum oksit nadir toprak iyonları aktive edildiğinde daha iyi lüminesans özellik gösterir. Özellikle evropyum (Eu^{+3}) ile katkılanarak kullanılır. Bunun en önemli sebebi ise evropiyumun yüksek ışık verimi ve görünür bölgede kırmızı (612 nm) ışık yaymasıdır (Lu and Chen 2007; Mahajan 2010; Dhananjaya *et al.* 2011).

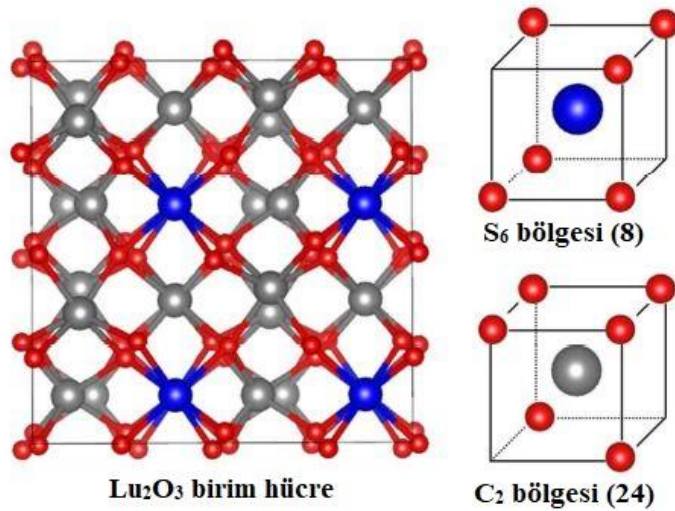
$Gd_2O_3:Eu^{+3}$, yüksek enerjili fotonlar (UV), hızlı elektronlar, X-ışınları ve γ -ışınları ile uyarılabilir. Bu saydığımız özelliklerinden dolayı özellikle, kübik kristal yapıya sahip $Gd_2O_3:Eu^{+3}$, X-ışını sintilatör malzemesi, yüksek tanımlı projeksiyon televizyon ve düz panel ekran uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sensör, opto-elektronik, veri depolama aygıtları, sintilatör malzemeleri ve manyetik özellikleri sebebiyle manyetik rezonans görüntüleme (MIR) alanlarında kullanılan önemli bir lüminesans malzemedir (Hemmer *et al.* 2013; Tamrakar *et al.* 2014).

2.7.Evropyum Katkılı Lutesyum Oksitin ($Lu_2O_3:Eu^{+3}$) Özellikleri

Lutesyum (Lu) atom numarası 71, atom ağırlığı 174.96 g/mol ve ergime sıcaklığı 1925°K olan, gümüş beyazı renkte bir lantanit serisi metaldir. Ayrıca birçok lüminesans etkinleştiricinin enerji seviyelerini karşılayacak, yani güçlü radyasyonları durduracak kadar yüksek yoğunluğa (9.841 g/cm^3) ve geniş bir bant aralığına sahiptir. Elektron dizilimi $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^1$ şeklindedir ve f orbitali tam doludur (Chen *et al.* 2006; Li *et al.* 2009; Samsonov 2012). Lutesyumun kristal yapısı hegzagonal sıkı paket şeklindedir ve sıcaklığa bağlı olarak değişmez. Kuru havada korozyona karşı dayanıklıdır ve paramanyetik özellik gösterir (Patnaik 2002; Greenwood and Earnshaw 2012).

Lutesyum, oksijen ortamında çok reaktiftir ve lutesyum (III) oksit yapısını oluşturur. Yoğunluğu 9.42 g/cm^3 ve ergime sıcaklığı ($2760 \text{ }^\circ\text{K}$) çok yüksektir (Guo *et al.* 2005; Chen *et al.* 2006; Zinkevich 2007). Yüksek radyasyon direncine sahiptir. Lutesyum oksit, nemden veya atmosferin diğer bileşenlerinden neredeyse hiç etkilenmez; bu da, bileşiği pratik uygulamalar için daha da çekici kılar. Ayrıca izotropik bir bileşime sahip olduğu için Lu_2O_3 tozları, sinterleme, sıcak presleme veya sıcak izostatik presleme gibi uygun yoğunlaştırma tekniklerinin uygulanması ile saydam plakalara dönüştürülebilir. Dolayısıyla Lu_2O_3 'ün, yüksek ergime sıcaklığına rağmen saydam plakalar daha düşük sıcaklıklarda imal edilebilir (Zych *et al.* 2002; Shi *et al.* 2009; Topping and Sarin 2009).

Lu_2O_3 daima yüksek simetri ve kararlılıkla hacim merkezli kübik (HMK) yapıda kristalleşir. Kübik Lu_2O_3 'te diğer nadir toprak oksitleri gibi Lu^{+3} iyonu için C_2 ve S_6 olmak üzere iki simetrik alan vardır (Xu *et al.* 2005). Şekil 2.8'de stabil bir bixsitit Lu_2O_3 HMK tipi yapısı gösterilmiştir. Bu ikisi enerji bakımından benzerdir ancak farklı elektrik ve manyetik dipol geçiş kurallarına sahiplerdir. C_2 bölgesi, güçlü bir elektrik dipolüne ve zayıf manyetik dipole bağlı geçişlere sahiptir. S_6 bölgesinin ise sadece zayıf manyetik dipole bağlı geçişleri vardır (Gillard 2017).



Şekil 2.8. Bixsitit yapısının atom modeli. Kırmızı küreler oksijen atomları, mavi ve gri küreler sırasıyla S_6 ve C_2 bölgelerinde yer alan Lu atomlarıdır. Parantez içindeki sayılar ise , birim hücredeki S_6 ve C_2 bölgelerinin sayısıdır (Choi *et al.* 2014; Gillard 2017).

Lutesyum atomlarının yaklaşık %75'i, emisyonun en güçlü olduğu C₂ bölgesinde, %25'i de S₆ bölgesinde bulunur (Samchuk and Pilipenko 1987; Sokolnicki 2007). C₂ ve S₆ bölgeleri arasında yük aktarımı, yapılan çalışmalarda bakıldığında gözlemlenmemiştir (Zych *et al.* 2002). C₂ bölgesinde bulunan Eu⁺³ iyonlarının, emisyon geçişlerine elektrik dipol geçişleri olarak izin verilir. Ancak, S₆ ortamında bulunan Eu⁺³ iyonlarında durum farklıdır. Bu simetri, bir ters çevirme merkezine sahiptir ve seçim kuralları, yapısal konfigürasyon geçişlerinin çoğunu tamamen yasaklamaktadır. Bu yüzden, sadece absorpsiyon/emisyon geçişleri yani manyetik-dipol geçişlerine izin verilir. Dolayısıyla, S₆ bölgesindeki Eu⁺³ için uygun spektrumda sadece ⁵D₀ → ⁷F₁ emisyonu ve ⁷F₁ → ⁵D₀ absorpsiyon görünebilir (Zych *et al.* 2002; Zych *et al.* 2003). Bu alan farklılıkları lüminesans üzerinde etkiye sahip olduğundan önemlidir (Gillard 2017).

Özellikle sintilatör malzemeler için yüksek parlaklık verimi gerekir. Nadir toprak oksitleri lüminesans özellik gösterebilir daha iyi verim için aktivatör eklenerek kullanılması gerekir. Evropyum (Eu), sintilatör dedektörleri için kullanılan en önemli aktivatörlerden birisidir. Elektronik konfigürasyonu [Xe] 4f⁶5d¹6s² şeklindedir ve hacim merkezli kübik (HMK) yapıdadır. Evropyum, iyonlaştırıcı radyasyonuna maruz bırakıldığında 611 nm de yoğun kırmızı fotolüminesans sergiler (Eyring *et al.* 2002; Binnemans 2015). Yüksek enerjili fotonlar (UV), hızlı elektronlar, X-ışınları veya γ -ışınlarını durdurma gücüne sahiptir. Lüminesans malzemeler uyarıldığında aynı iyonlar arasında geçişlerin olmaması gerekir. Bunu önlemek için de Eu⁺³ gibi aktivatör iyonların lüminesans malzemeye eklenmesi gerekir. Böylece aralarındaki mesafe artarak enerji transferi en aza indirilir (Mahajan 2010).

Lutesyuma da böyle bir safsızlığın eklenmesi özellikle lüminesans özelliğini artırmada önemlidir. Evropyum katkılı lutesyum oksit Lu₂O₃:Eu⁺³, yüksek yoğunluk (9.42 g/cm³), yüksek radyasyon direnci, 30 foton/keV bir parlaklık verimi, yüksek etkin atom numarası ($Z_{eff} = 63$), yüksek fiziksel ve kimyasal stabilite gibi üstün özelliklerinden dolayı başta sintilatör malzemesi olmak üzere, lüminesans cihazlar, optoelektronik cihazlar, sensörler, katalizörler, katot ışın tüpleri, beyaz (ışık yayan diyod) LED'ler, alan emisyon görüntü cihazlarında, X-ışını algılama ve görüntüleme cihazlarında (tıbbi X-ray görüntüleme)

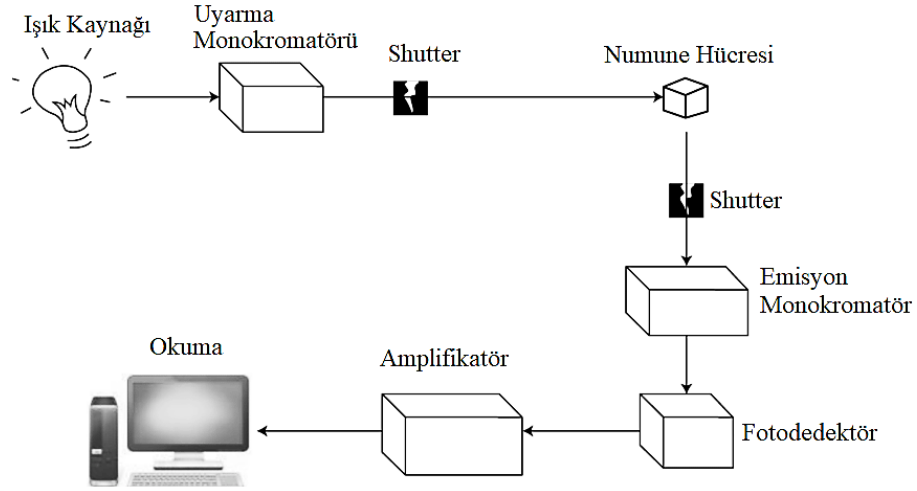
kullanılmaktadır (Yang *et al.* 2008; Li *et al.* 2010; Gao *et al.* 2012; Kalyvas *et al.* 2012; Zhao *et al.* 2013).

2.8. Fotolüminesans Spektrometre

Fotolüminesans spektroskopisi malzemelerin elektronik yapısını araştırmak için uygulanan temassız ve tahribatsız bir yöntemdir. Yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin incelenmesi için yaygın olarak kullanılır (Liqiang *et al.* 2006). Eğer numune yasak bant genişliğinden daha büyük enerjiye sahip bir ışın kaynağı tarafından uyarılırsa, yapıda elektron-hole çiftleri oluşur. Bunlar, mevcut olan çeşitli rekombinasyon yollarında, $h\nu$ enerjili fotonlar yayarak yeniden birleşebilir ve fotolüminesans ışına meydana gelir. Yarı iletken ve yalıtkan malzemelerden gelen fotolüminesans, uyarımdan sonra yayılan fotonların enerji dağılımını ölçmeye yarar. Bu enerji dağılımı daha sonra, kusur türleri, kusur konsantrasyonları, olası uyarılmış emisyonlar vb. dahil olmak üzere malzemenin özelliklerini belirlemek için analiz edilir. Elde edilen optik sinyal, dalga boyu spektrumuna karşı (x ekseni), yoğunluk (y eksen) sağlamak üzere dağılmıştır (Gilliland 1997; Gfroerer 2006; Perkowitz 2012).

Fotolüminesans spektrumu, elektronik enerji seviyelerini belirlemek, malzeme yüzeylerinin karakterizasyonu hakkında bilgi almak ve özellikle rekombinasyon mekanizmalarını kullanarak tepe emisyon dalga boylarını ve kuantum verimlerini incelemek için kullanılan benzersiz bir yöntemdir. Ayrıca pasivasyon, safsızlık seviyeleri, kusur tespiti ve işlem sonrası parametrelerin malzeme üzerindeki lüminesans özellikleri incelemek için kullanılır (Gfroerer 2006; Zalloum *et al.* 2006; Kasap and Capper 2017).

Fotolüminesans spektrometresinde kullanılan ekipmanlar Şekil 2.9'de verilmiştir. Sistemin ana unsurları lazer uyarma kaynağı, fotomultiplier dedektör, monokromatör, sürekli akışlı kriyostat ve bilgisayardır.



Şekil 2.9. PL spektrometresinin şematik resmi (Munjanja and Sanganyado).

2.8.1. Lazer uyarma kaynağı

Fotoluminesans ölçümlerinde uyarma kaynağının seçimi çok önemlidir ve genellikle lazer lambalar kullanılır. Elektron deliği çiftlerinin optik olarak iyi bir şekilde uyarılması için, lazer enerjisinin, incelenen yarı iletkenin bant boşluğundan daha büyük olması gerekir. Uygulanan ışığın yoğunluğu, uyarılmış elektronları ve deliklerin yoğunluğunu kontrol eder. Bu durum PL verimi için önemli bir özelliktir. Uyarıcı ışının yoğunluğu düşük olduğunda, ölçüm, arayüzlerden ve malzeme içindeki ayrı kusur ve kirlilik bölgeleri tarafından kontrol edilir. İyi kalitede PL spektrumlarını üretmek ve gerekli olan yeterli sinyal-gürültü oranını (SGO) elde etmek için yoğun bir uyarma kaynağı ve hassas bir dedektör gereklidir (Gorman 2001; Zalloum *et al.* 2006).

2.8.2. Monokromatör

Uyarıcı ışığının dalga boyu, bir monokromatör tarafından belirlenir. Fotoluminesans ışıması ise, dedektöre ulaşan dağınık ışığın yoğunluğunu en aza indirmek için gelen ışığa genellikle 90° 'de yerleştirilmiş olan ikinci bir monokromatör vasıtasıyla gözlenir. Uyarma dalga boyu sabittir ve yayılan radyasyon taranırsa, bir emisyon spektrumu üretilir. Bu yüzden monokromatör PL spektrumunun çözünürlüğünü önemli ölçüde etkiler. Monokromatörün çözünürlüğü (R), birbirine yakın aralıklı iki spektral çizgiyi

ayırma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Rayleigh kriteri, bir çizginin merkez maksimumu ve diğerinin minimum bir kırınımına düşmesiyle ve aşağıdaki gibi ifade edilmesi durumunda iki dalga boyunun (λ_1 ve λ_2 'nin) ayrıldığı belirtilir (Gorman 2001).

$$R = \lambda / \Delta \lambda \quad (2.3)$$

Bir spektrometrenin çözünürlüğü için bir tanım yapacak olursak, tek bir monokromatik spektral çizginin yarı maksimumdaki (FWHM) tam genişliğidir ifadesi kullanılabilir (Gorman 2001; Gfroerer 2006).

2.8.3. Fotomultiplier dedektörü

Spektrometre ile gelen fotonlar soğutulmuş (-25 °C) bir foto-çoğaltıcı (PMT) tüpü kullanılarak tespit edilir. Fotoluminesans ölçümler için kullanılan fotomultiplier tüpler genelde (300nm – 1040nm) geniş spektral aralığa sahiptirler. Dedektör performansı aşağıdaki formül kullanılarak tanımlanır. R duyarlılık, S sinyal çıkış voltajı, A akım, ve P (Watt/cm²) gelen enerjidir.

$$R = \frac{S}{PA} \text{ (V/W) yada (A/W)} \quad (2.4)$$

Duyarlılık, gürültü dikkate alınmadığında gelen sinyalin watt başına çıkış voltajı veya akımı olarak tanımlanır.

Gürültü eşdeğer gücü (NEP), bir dedektörün alt algılama sınırını gösterir. Dedektör kapasitansındaki kaçak akım sistemin gürültüsünün artmasına ve rezolüsyonun (çözme gücü) düşmesine neden olur. Bu kaçak akımdan kaynaklanan gürültü, sıvı azot sıcaklığında ihmal edilebilir dereceye düşürülebilir. Gerçek gürültü miktarı ışık yoğunluğu miktarı olarak ifade edilir, sinyal/gürültü oranı (S/N) ise bütünlük oluşturduğu zaman gelen ışık miktarı olarak ifade edilir.

S/N oranı, bant genişliğinin karekökü ile orantılı olduğundan, NEP;

$$NEP = \frac{PA}{\frac{s}{N}\sqrt{\Delta f}} \quad (W/\sqrt{Hz}) \quad (2.5)$$

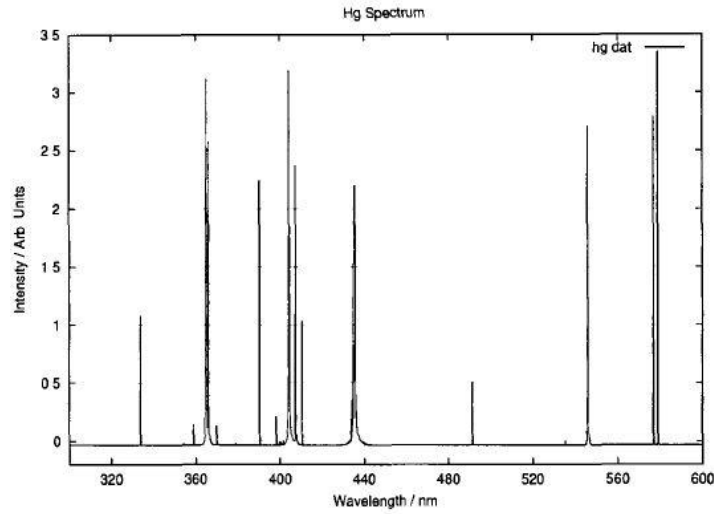
burada N, Volt cinsinden gürültü çıkışıdır ve f, Hz cinsinden gürültü bant genişliğidir (Gilliland 1997; Gorman 2001; Zalloum *et al.* 2006; Perkowitz 2012)

2.8.4. Sürekli akışlı kriyostat

Analiz sırasında sıcaklığı düşürmek için kullanılan bir cihazdır. Sıcaklık kontrol cihazına bağlı olarak kullanılır. Soğutma işlemi, daha keskin ve daha kolay tanımlanmış tepeler üretir ve daha iyi sonuçlar vererek, PL işlemi için daha yüksek verim sağlar. Soğutma aynı zamanda aktivatör merkezlerinin termal iyonlaşmaya maruz kalmasını önler (Gilliland 1997; Gorman 2001).

2.8.5. Sistem kalibrasyonu

Kalibrasyon işlemi, yüksek çözünürlükte doğruluk sağlamak ve elde edilen tüm spektrumlara bir düzeltme eğrisi oluşturmak için gereklidir. Görünür ve kızılötesi bölgelerin her biri için ayrı ayrı kalibrasyon yapılır. Şekil 2.10'da görünen spektral bölgede civa (Hg) lambası kullanılarak yapılan kalibrasyon eğrisi verilmiştir. Özellikle spektrumdaki keskin çizgiler, her dalga boyunda küçük düzeltmelere izin verir (Gorman 2001; Zalloum *et al.* 2006).



Şekil 2.10. Görünür bölge için hazırlanmış ızgara kullanılarak elde edilen Hg spektrumu (Gorman 2001).

2.9. Radyo Frekansı -Fiziksel Buhar Biriktirme (RF-PVD)

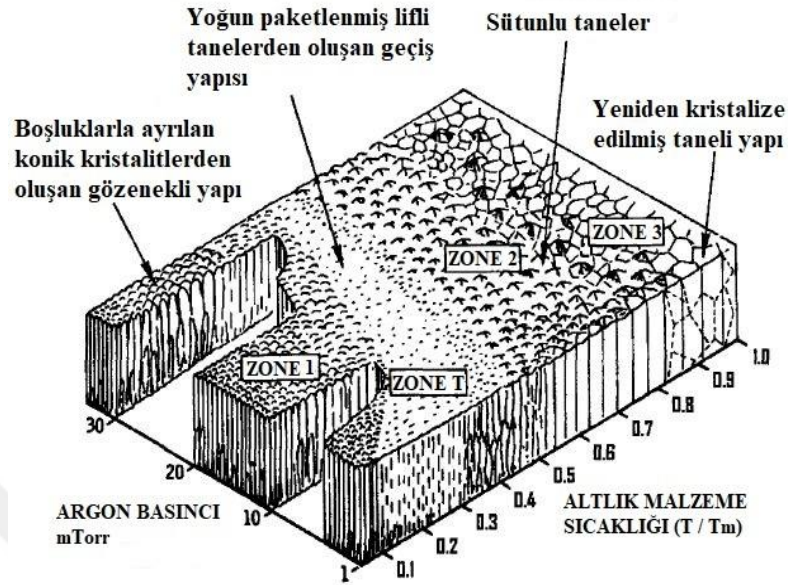
Fiziksel buhar biriktirme (PVD) işlemi, vakum altında bir hedef malzemenin buharlaştırılarak veya sıçratılarak fiziksel yolla bir altlık malzeme üzerine biriktirilmesi işlemidir. Buharlaştırma, yüzey bağlama enerjisinin üstesinden gelmek için hedef malzemenin fiziksel bombardımanıyla veya termal buharlaştırılması yoluyla elde edilerek yapılan bir işlemdir. Sıçratma ise vakum ortamında argon (Ar) gibi inert gazlar kullanılarak, argonun pozitif olduğu ve altlık malzemenin negatif olarak şarj edildiği sistemde, Ar iyonlarının hızlı bir şekilde altlık malzemeye çarparak saçılan atomların altlık malzeme yüzeyinde film tabakası oluşturmasıdır (Nagarkar *et al.* 2009; Topping 2012; Gillard 2017).

Malzeme elektriksel olarak yalıtkan olduğunda, altlık malzeme yüzeyine biriktirme işlemi için radyo frekans (RF) potansiyeli uygulanır. RF ayrıca, işlem sırasında yalıtkan malzemenin yüzeyi boyunca ark oluşumunu önleyecektir. RF potansiyeli uygulandığında plazmaya temas eden yüzeyin potansiyeli sürekli değişecektir, ancak plazmaya göre her zaman negatif olacaktır. Yüzeyde alternatif bir pozitif bir negatif potansiyel yani kendiliğinden bias meydana gelecektir (Smith and Alimonda 1994).

Her yarım döngünün bir kısmında, RF potansiyel, iyonların yüzeyde atom sıçramaya neden olacak kadar enerjiyle hızlandırılmasını ve alternatif yarım çevrimlerde elektronların yük birikmesini önlemek için yüzeye ulaşmasını sağlar. Pozitif yarım döngü sırasında, yüzey şarjı plazmadaki elektronlar tarafından nötrleştirilir. Negatif yarım döngü sırasında ise, iyonlar plazmadan yüzeyine sıçramak için hızlandırılır. Yüzeyi bombardıman eden iyonların enerjisi RF frekansına ve gaz basıncına bağlıdır. Düşük frekanslarda ve düşük gaz basınçlarında (<1 mTorr) maksimum bombardıman enerjisi sağlanır. Sıçratma işleminde biriktirme için kullanılan radyo frekansları, 0.5-30 MHz aralığındadır ve 13,56 MHz, sıklıkla kullanılan ticari bir frekanstır (Bader and Lardon 1985; Mattox 2010; Wang *et al.* 2013).

Hedef, plazmaya kapasitif bir şekilde bağlandığından, yüzeyin elektriksel olarak iletken veya yalıtkan olup olmadığı fark etmez, ancak hedef bir yalıtkan ise bazı dielektrik kayıpları olacaktır. Bunu aza indirmek için hedef malzeme metal bir elektrot tarafından desteklenmeli ve yalıtkan metal yüzeyin tamamını kapsamalıdır (Mattox 2010; Baptista *et al.* 2018).

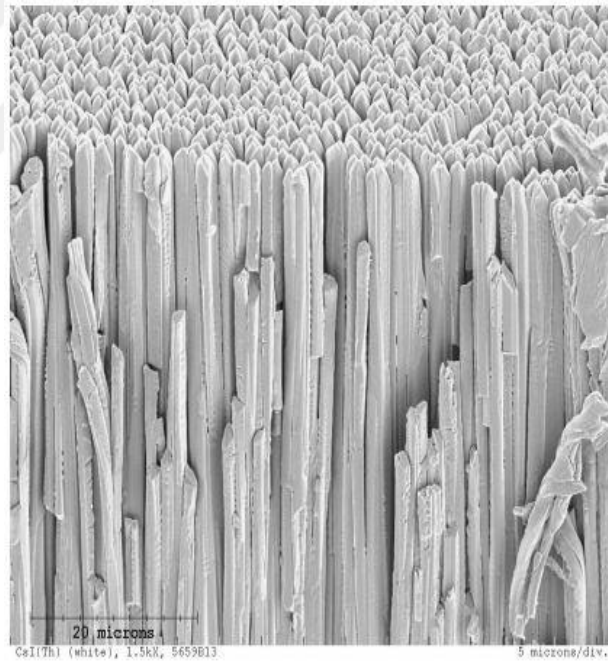
Proses parametrelerinin, PVD kaplamaların mikroyapı üzerindeki etkisi ilk olarak Movchan ve Demchishin tarafından tanımlanmış ve Thornton tarafından genişletilmiştir. "Genişletilmiş bölge yapısal şeması" olarak adlandırılan bu yapı, alt tabakanın sıcaklığı ve püskürtme gazının basıncı ile ilgili olduğu için kaplamanın mikroyapısı hakkında bir çok bilgi sağlar. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi gaz basıncının ve sıcaklığının nitel etkisi, difüzyon, enerji ve çarpışan atomların püskürtme açısı ile yönelen, belirgin karakteristik mikroyapılara sahip dört farklı bölgeye ayrılır (Movchan and Demchishin 1969; Thornton 1977).



Şekil 2.11. PVD tekniği ile üretilen kaplamaların mikro yapı modeli (Thornton 1977).

Zone 1 ($T / T_m < 0.1$) bölgesi, adatomlarının düşük enerjilerinden dolayı yoğun olmayan iğne benzeri yapılar içerir. Kristal çökeltilerin yanı sıra amorf yapılarda bulunur. Düşük sıcaklık, atomların alt tabakada değdikleri yere çok yakın yapışmasına neden olur ve bu çekirdeklenme alt tabakalarda çok küçük ve homojen olduğundan gölgeleme etkisi büyüme mekanizmasına hükmeder. Gölgeleme, basitçe daha yüksek olan yüzeylerin daha fazla atom aldığı ve tanelerin, komşu tanelerle çok yakın bir temas olmadan iğne benzeri şekile kolonsal büyüebildiği çökeltme durumlarında ortaya çıkan bir olaydır. Zone T ($0.1 < T / T_m < 0.3$) bölgesi, yüzey difüzyonu daha yaygın hale gelir hem adatomlarının daha serbest dağılmasına hemde zone 1 deki gölgelenme etkisinin üstünden gelinmesine izin verilir. Bu kristal yapı lifli, topolojisi pürüzsüz ve tane büyüklüğü küçüktür. Zone 2 ($0.3 < T / T_m < 0.5$), bölgesi, hızlı yüzey hareketi ile kaplamanın tüm kalınlığı boyunca çok taneli yoğun mikro yapılardan oluşur. Çekirdeklenen taneler çekirdeklenme alanında büyür ve güçlü tercihli yönelme gerçekleşir. Son olarak Zone 3 ($T / T_m > 0.5$) bölgesinde de tane büyümesi daha fazladır. Tane büyümesi sırasında büyük taneler küçük taneleri tüketir ve daha eşit eksenli bir mikro yapı oluşur (Thornton 1974; Thornton 1977; Gillard 2017).

PVD tekniğiyle üretilen tüm kaplamalarda yüksek ışık verimi için günümüzde bir çok uygulamada kullanılan CsI:TI sintilasyon malzemesinin Şekil 2.12’de gösterildiği gibi bir morfolojiye sahip olmalıdır. Bu durum tek kristallere kıyasla ışık veriminin oldukça artmasına sebep olur. PVD ile elde edilen mikro yapının iğne benzeri morfolojisi nedeniyle, her iğne toplam i yansıma yoluyla "ışık borusu" olarak adlandırılır. Bu ışığın kenarlardan kaçmadan malzeme uzunluğu boyunca kanalize edilmesine izin verir. Işığın doğrusal ilerlemesi, iyi bir uzamsal çözünürlükle ve yüksek verimle sintilatörün çalışmasına sebep olur. Bu durum PVD tekniğini, dijital görüntüleme sistemleri için benzersiz bir aday yapar (Shaw *et al.* 2004; Gillard 2017).



Şekil 2.12. CsI:TI’nın iğne benzeri morfolojisi (Shaw *et al.* 2014).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Hedef Malzemeler ve Taban Malzemeler

RF PVD yöntemi kullanarak ince film kaplamaları elde etmek için %99.99 saflıkta Eu_2O_3 , %99.99 saflıkta Gd_2O_3 ve %99.99 saflıkta Lu_2O_3 seramik hedefler kullanılmıştır. Üretilen filmlerin optik geçirgenliğini kolayca gözlemleyebilmek amacıyla ince mikroskop camı, karakterizasyon yöntemlerinde kullanmak için silisyum wafer ve bakır taban malzemeler kullanılmıştır.

Kaplama işlemi öncesinde tüm taban malzemeler ultrasonik banyo kullanılarak ilk olarak %99.5 saflıkta aseton ve ardından %99.5 saflıkta etanol ile temizleme işlemi yapılmıştır. Temizleme işlemi öncesinde bakır taban malzeme yüzeyleri 1000 mesh zımpara kullanılarak temizlenmiştir.

3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme İşlemi

Sintilasyon malzemelerini ince film halinde üretmek için Atatürk Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, PVD Laboratuvarında bulunan, VAKSİS MİDAS marka RF-PVD sistemi (Şekil 3.1) kullanılmıştır. Hedef malzemelerin tümü seramik yapıda yani yalıtkan olduğundan dolayı RF sığratma tekniği tercih edilmiştir.



Şekil 3.1. Fiziksel buhar biriktirme cihazı

Tüm kaplama işlemlerinden önce, altlık ve hedef malzemelerin bulunduğu kaplama sisteminin basıncı, kaplama kalitesini artırmak amacıyla 5×10^{-6} Torr'a kadar düşürülmüştür. Böylece içerde bulunan kalıntı gaz moleküllerinin, kirliliklerin ve toz parçacıklarının mümkün olduğu kadar sistemden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Hedef malzemelerden sıçratma işlemi gerçekleşmesi için kaplama süresi boyunca kaplama sistemine $100 \text{ cm}^3/\text{saniye}$ debide argon gazı gönderilmiştir. Kaplama işlemi boyunca ana valf pozisyonu ayarlanarak kaplama basıncı 10mTorr'da sabit tutulmuştur. Hedef malzemeler seramik olduğundan kırılma ve çatlamalara sebep olmamak için magnetronlara 20W güç verilerek plazma oluşturulmuş, ardından 5 dakikada 10W arttırılarak istenilen değere getirilmiştir. Kaplama prosesi ya $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ya da $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ şeklinde iki hedef malzeme kullanılarak yapılmıştır. Kaplama sırasında Gd_2O_3 ve Lu_2O_3 hedef malzemelere 75W, Eu_2O_3 hedef malzemesine ise 10W, 25W, 30W ve 50W güç verilerek farklı Eu içeriklerine sahip kaplamalar üretilmiştir. Kaplama hızı çok düşük olduğundan dolayı tüm kaplama prosesleri 5 saat süre ile yapılmıştır. Üretilen kaplamaların karakterizasyon işlemleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) gerçekleştirilmiştir.

3.3.SEM-EDS Analizleri

Kaplamaların büyüme morfolojileri Zeiss - Sigma 300 model SEM cihazı (Şekil 3.2) kullanılarak incelenmiştir. Silisyum wafer üzerine biriktirilen kaplamaların kesitlerinden 30 kX büyütmede görüntüler alınmıştır. Numunelerin kimyasal kompozisyonunu araştırmak amacıyla SEM cihazına bağlı olarak çalışan EDAX - Element marka EDS sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.4. XRD Analizleri

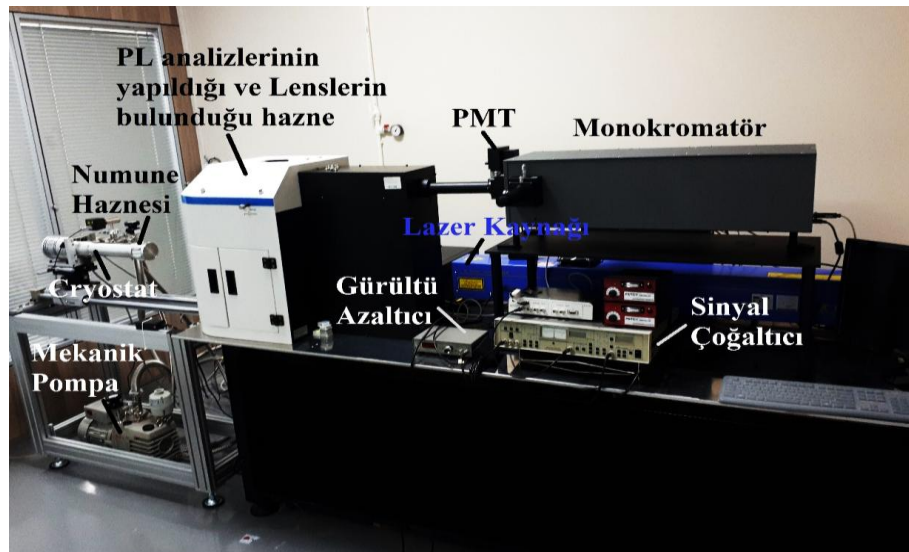
Kaplamaların kristal özellikleri hakkında bilgi almak için cam numunelerin XRD analizleri Panalytical Empyrean model XRD cihazı (Şekil 3.3) kullanılarak yapılmıştır. Taban malzemeden gelebilecek etkilerin minimuma indirgenmesi için kaplamalar, ince film XRD modunda ve giriş açısı 1° verilerek incelenmiştir.



Şekil 3.3. X-ışını difraktometre cihazı.

3.5. Fotolüminesans Spektrometresi

Kaplamaların optik özellikleri hakkında inceleme amacıyla 325 nm dalga boyunda uyarım yapabilen MAPLE II- Low Temp Macro Photo Lüminesans sistemi (Şekil 3.4) kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Fotolüminesans spektrometresi (PL)

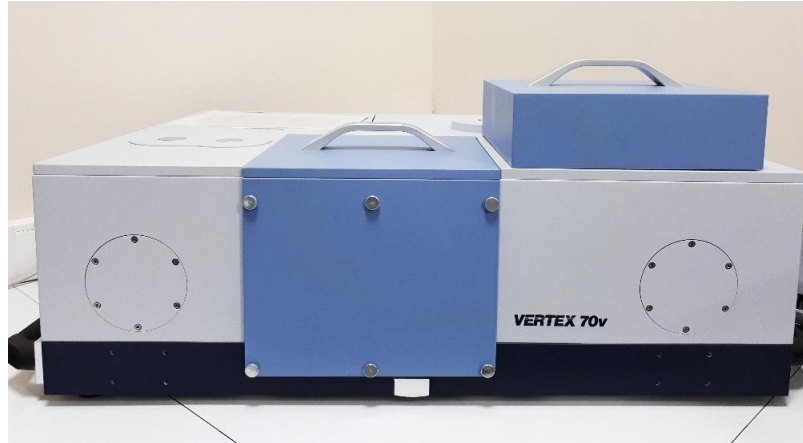
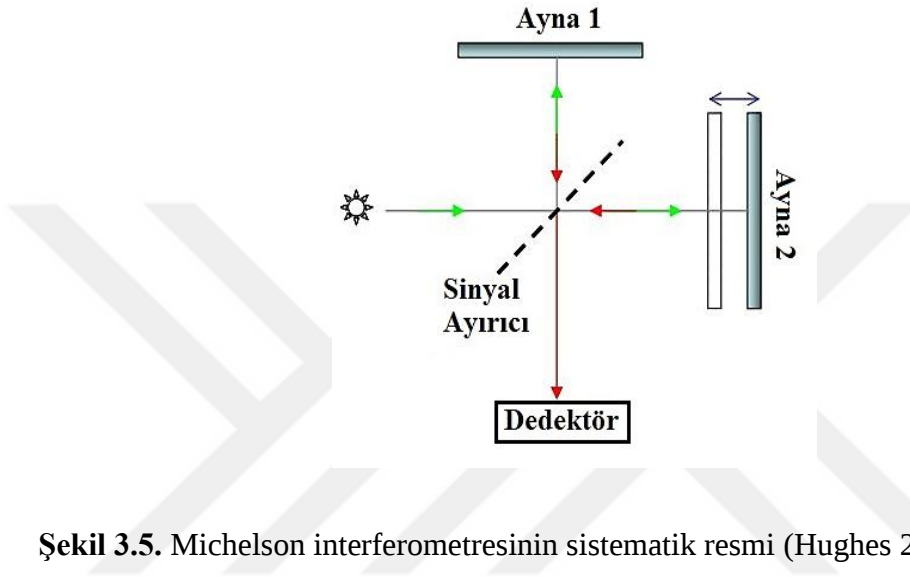
Sistemde, lazer kaynağından çıkan farklı dalga boyundaki ışınları tek dalga boyuna indirmek için bir monokromatör, numune üzerine gelen ışını odaklayabilmek amacıyla da farklı büyütmelemlerde mikroskop lensleri bulunmaktadır. Tüm ince filmlerin PL analizleri hem 10K sıcaklıkta hemde 300K sıcaklıklarda çekilmiştir. Numune bölmesini sıcaklığını düşürmek için sistemde kriyostat bulunmaktadır. PL ölçümlerinin homojenliğini sağlamak ve düşük sıcaklıklara daha hızlı inebilmek için analizler vakum altında yapılmıştır. PL cihazı yüksek hassasiyet gerektirdiğinden dolayı ortamdaki gürültüyü azaltmak için cihaza bağlı olarak çalışan chopper kullanılır. Chopper içinde bulunan pervaneler 70 Hz dönerek bu hızın altında tüm gürültüleri tutarak hassasiyetin artmasını sağlarlar. Numuneler uyarıldıktan sonra çıkan emisyon ışınlarının enerjileri düşük olduğundan, bu ışınları analiz etmek için bir yükseltici kullanılır. Son olarak çıkan ışınlar PMT dedektörüne gelir ve elektronik sisteme aktarılarak PL spektrumları oluşturulur.

3.6.Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, gaz, sıvı veya katı fazdaki malzemelerin elektromanyetik radyasyon ile maddeyi oluşturan atomların kimyasal bağların doğal titreşimleri arasındaki etkileşimleri araştırmak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Malzeme içerisindeki olabilecek tüm titreşimler kızılötesi (IR) bölgede bir emilim bandına neden olmaz. Malzemelerin IR bölgede emilim gösterebilmesi için hem kızılötesi radyasyon ve moleküler titreşim frekansları arasında çakışma (rezonans) meydana gelmeli hemde doğal titreşim, titreşim sırasında dipol momentinde değişime neden olmalıdır (Griffiths and De Haseth 2007; Hughes 2011; Smith 2011).

Kızıl ötesi genellikle üç spektral bölgeye ayrılır; yakın ($4000 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), orta ($1400 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) ve uzak kızılötesi bölgesi ($400 \sim 25 \text{ cm}^{-1}$) şeklindedir. FTIR spektrometresi IR kaynağı, Michelson interferometresi ve IR dedektöründen oluşur. Michelson interferometresi (Şekil 3.5), kızılötesi ışını, sabit ve ayarlanabilir iki ayna vasıtasıyla iki yola ayırır. Daha sonra bu iki ışın arasında optik yol farkı ortaya çıkar ve tekrardan birleşir. İnterferometreden çıkan ışının yoğunluğundaki değişimler dedektör tarafından

yol farkının bir fonksiyonu olarak ölçülür. Optik yol farkına karşı ışık yoğunluğuna interferogram denir. Fourier dönüşümü, interferogramı bir bilgisayar tarafından yapılan bir spektruma dönüştürmek için kullanılan matematiksel araçtır (Munjanja and Sanganyado ; Smith 2011).



Şekil 3.6. FTIR spektrometresi

İnce filmlerde bulunan Gd-O ve Lu-O bağlarını gözlemlemek amacıyla FTIR spektrometresi kullanılmıştır. FTIR analizleri Bruker VERTX 70v cihazında (Şekil 3.6) $50\text{cm}^{-1} - 2000\text{cm}^{-1}$ aralığında elde edilmiştir. Bu analiz için cam numuneler kullanılmıştır.

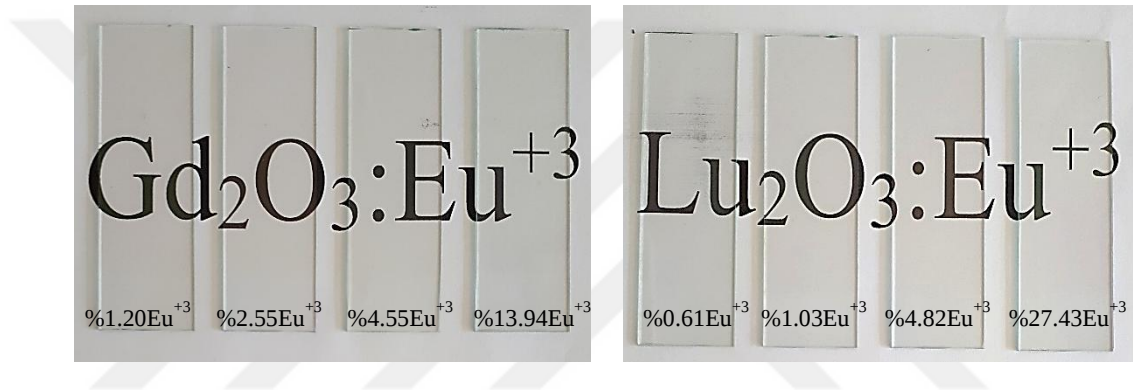
FTIR incelemelerinde spektrum elde etmek için önce havadaki moleküllerin ve kullandığımız camın emilimini içeren bir arka plan (bg) spektrumunun ölçülmesi ve kaydedilmesi gerekir. Ardından numune cihaza yerleştirilerek oluşan spektrum kaydedilir. Bu spektrum hem numunenin hem de atmosferik moleküllerin ve mikroskop camının absorpsiyonlarını içerir. Numune spektrumundan arka plan spektrumunun çıkarılması ile arka planda bulunan tüm absorpsiyonlar ortadan kaldırılır, böylelikle sonuç spektrumdaki absorpsiyon zirveleri sadece numuneden kaynaklanır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. RF-PVD Sonuçları

Tüm $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ve $Lu_2O_3:Eu^{+3}$ kaplamaları RF-PVD tekniği kullanılarak Şekil 4.1’de verildiği üzere şeffaf ince film halinde üretilmiştir.



Şekil 4.1. RF-PVD tekniği ile biriktirilen ince fotografik resimleri

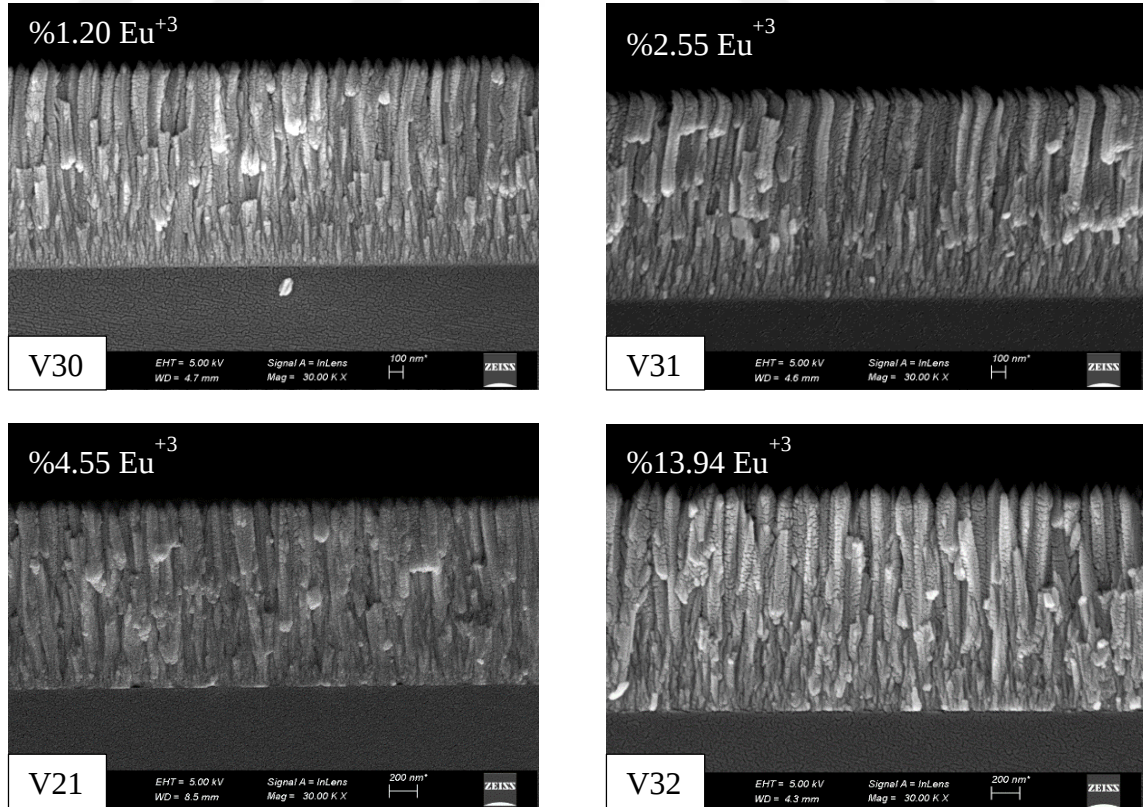
4.2. EDS Analizleri

Üretilen kaplamaların kimyasal kompozisyonlarını incelemek amacıyla SEM cihazına bağlı olarak çalışan Oxford marka EDS dedektörü kullanılmıştır. Analizler sırasında 15 Kev hızlandırma voltajı uygulanmıştır. Lu, Gd ve Eu’un $K\alpha$ enerji seviyeleri çok yüksek olduğundan elde edilen $L\alpha$ ışınları kullanılarak EDS analizleri yapılmıştır. Kaplamalardan elde edilen EDS analizi sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. RF-PVD’de verilen güce bağlı olarak kaplamaların ağırlıksal Eu yüzdeleri

Hedef Malzeme	Uygulanan Güç	Hedef Malzeme	Uygulanan Güç	% Eu içeriği
Gd_2O_3	75W	Eu_2O_3	10W	1.20
		Eu_2O_3	25W	2.55
		Eu_2O_3	30W	4.55
		Eu_2O_3	50W	13.94
Lu_2O_3	75W	Eu_2O_3	10W	0.61
		Eu_2O_3	25W	1.03
		Eu_2O_3	30W	4.82
		Eu_2O_3	50W	27.43

4.3. SEM Analizleri



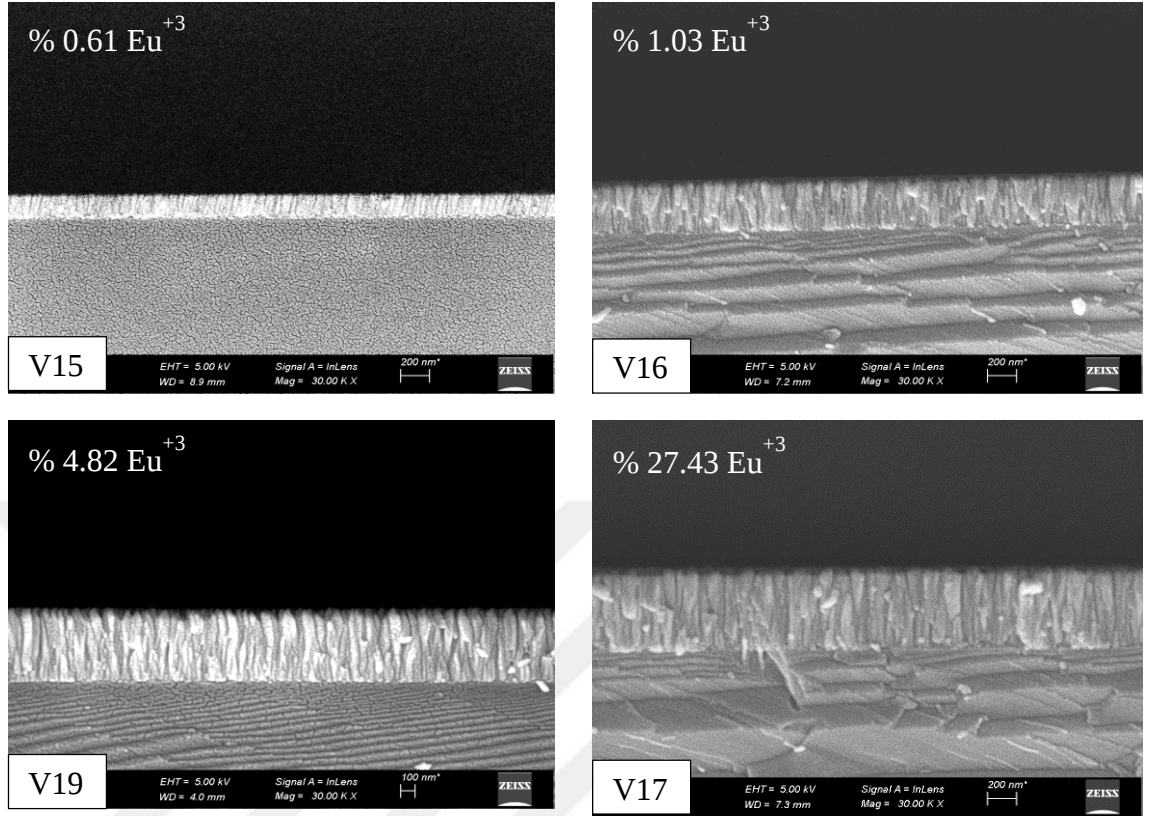
Şekil 4.2. Farklı Eu^{+3} içeriğine sahip Gd_2O_3 -Eu kaplamaların kesit görüntüleri

Değişik miktarlarda Eu ile katkılanmış $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu ince filmlerin kesit görüntülerine bakıldığında kolonsal büyümenin hakim olduğu görülmektedir. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ kaplamalarda yaklaşık 200 nm kalınlığında çok küçük ve sıkı olan taneler, kaplama kalınlığının artmasıyla beraber daha büyük kolonsal hale gelmiştir. Yüzeye çıkan kolonların çapları ortalama 50 nm civarındadır.

Çizelge 4.2’de farklı Eu^{+3} içeriğine sahip $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin kaplama kalınlıkları verilmiştir. Genel olarak bakıldığında Eu^{+3} içeriğinin artmasıyla birlikte film kalınlığıda artmıştır. Lu_2O_3 hedef malzemesinin yoğunluğu yüksek olduğundan dolayı Gd_2O_3 hedef malzemesine kıyasla sıçratılma miktarı azdır. Bu sebepten $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmleri, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ filmleri ile karşılaştırıldığında kaplama kalınlığının daha ince olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin kaplama kalınlıkları

İnce Film Türü	% Eu^{+3} içeriği	Kaplama Kalınlığı (μm)
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$	1.20	1.594
	2.55	1.639
	4.55	1.401
	13.94	1.686
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$	0.61	0.191
	1.03	0.260
	4.82	0.582
	27.43	0.634



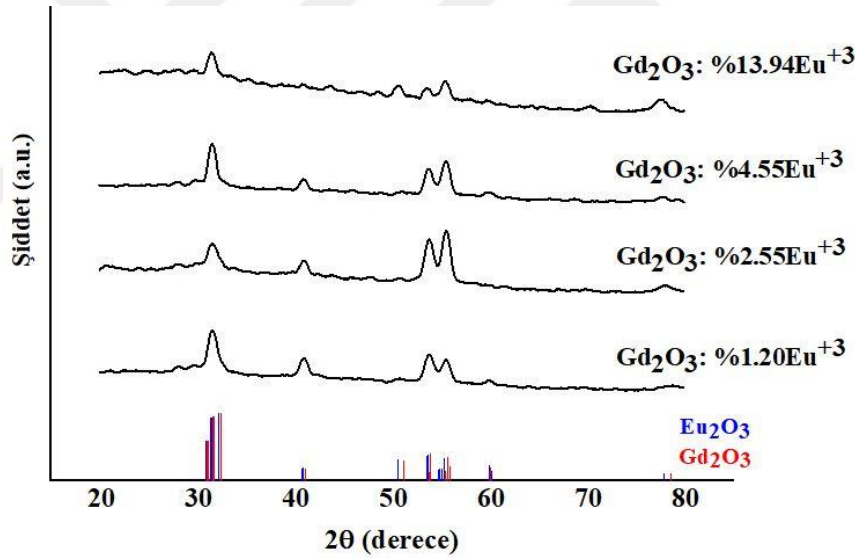
Şekil 4.3. Farklı Eu^{+3} içeriğine sahip $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ kaplamaların kesit görüntüleri

Farklı Eu^{+3} içeriğine sahip $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Tüm kaplamalarda manyetik alanda sıçratma sisteminin büyüme karakteristiklerinden olan kolonsal büyüme hakimdir. Kaplamaların taban malzemeye yakın kısımlarında küçük taneli olarak başlayan büyüme morfolojisi, kaplamaların kalınlaşmasıyla beraber yerini daha büyük çaplı kolonlara bırakmıştır. Eu katkılama yapılırken Lu_2O_3 hedef malzemeye verilen güç sabit tutulmuş, istenilen Eu oranını sağlamak için Eu hedefe uygulanan güç değiştirilmiştir. Buna bağlı olarak kaplama kalınlıkları, Eu ilavesi ile artmıştır.

4.4. XRD Analizleri

RF-PVD yöntemi ile kaplanan şeffaf ince filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi almak için X ışını kırınım (XRD) analizi kullanılmıştır. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerinin XRD analizi sonuçları sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5’ de verilmiştir. Evropiyum

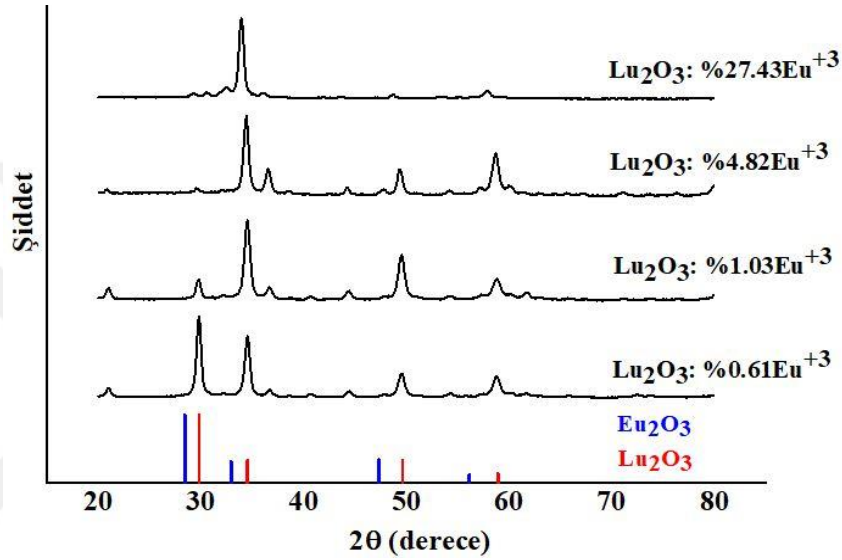
katkılı gadolinyum oksit filmlerinin XRD piklerine (Şekil 4.3) bakıldığında, kaplamaların genel olarak kristal yapıda büyüdüğü ve baskın fazın Gd_2O_3 olduğu görülmektedir. Yapıya %13.94 Eu katkılanması sonucunda filmin kristal yapısında bir miktar bozulma olmakla birlikte yapıda kristalin fazın baskın olduğu görülmektedir. Difraksiyon açılarına bakıldığında Gd_2O_3 ' in JCPDS 43-1015 ve Eu_2O_3 ' in JCPDS 43-1009 XRD patenleri ile tutarlı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla ince filmlerin kübik kristal yapıda büyüdüğü söylenebilir. Gd^{3+} (0.108 nm), Eu^{3+} (0.107 nm) ve Eu^{2+} (0.125 nm) iyonlarının yarıçaplarına bakıldığında, evropiyum katkısının, katı çözelti içerisinde gerilmelere sebep olduğu görülmüştür. Bu gerilmeler latis parametresini ve düzlemler arası mesafeyi etkilediği için katkı miktarının artmasıyla birlikte piklerin daha düşük açı değerlerine kaydığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ince film kaplamaların XRD spektrumları

Şekil 4.4’de Evropiyum katkılı lutesyum oksit filmlerin XRD analizi sonuçları verilmiştir. Bu filmlerden elde edilen yansıma piklerinin sırasıyla Lu_2O_3 ve Eu_2O_3 ’e ait JCPDS 43-1021 ve JCPDS 43-1008 kartları ile uyumlu olduğu ve ince film kaplamalarının kristal yapı da bulunduğu tespit edilmiştir. Kaplamalarda evropiyum içeriği değişmesiyle birlikte pik şiddetinin de ve yansıma açılarında (2θ) farklılıklar gözlemlenmiştir. Lu^{3+} (0.100 nm), Eu^{3+} (0.107 nm) ve Eu^{2+} (0.125 nm) iyonlarının

yarıçapları arasındaki farklılık sebebiyle, evropiyum katkısı, katı çözelti içerisinde gerilmelere neden olmuş ve latis parametresini, dolayısıyla düzlemler arası mesafeyi etkilemiştir. Bunun sonucunda, literatürde yapılan çalışmalara benzer olarak, katkı miktarının artmasıyla birlikte piklerin daha düşük açılı değerlerine kaydığı gözlemlenmiştir.

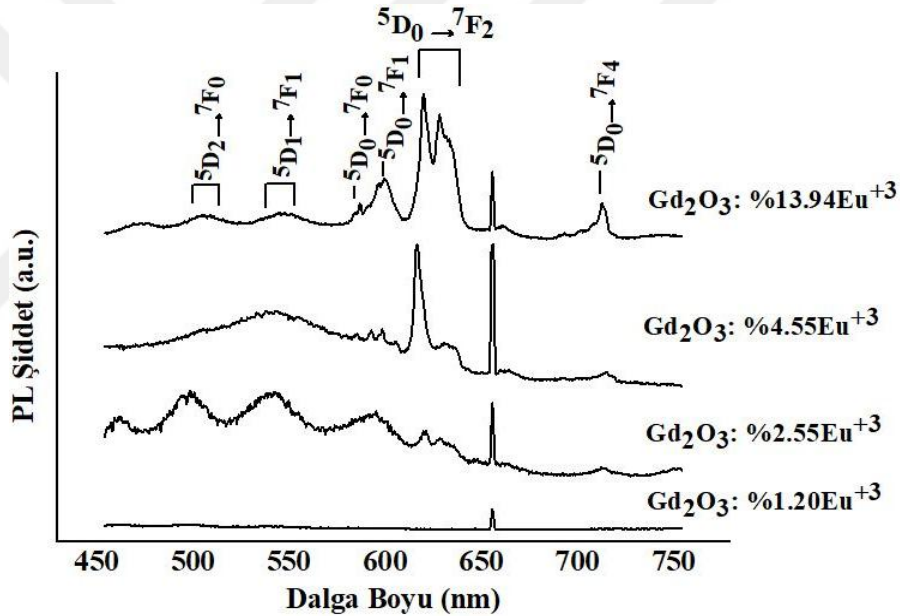


Şekil 4.5. $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince film kaplamaların XRD spektrumları

4.5. PL Analizleri

Şekil 4.6 ve 4.8’ de 325 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı ile uyarılmış, farklı Eu^{+3} içeriklerine sahip $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin PL spektrumları gösterilmektedir. Bu spektrumlar Eu^{+3} ’ün $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=0,1,2,4$) geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.6’de gösterilen PL spektrumu 300K sıcaklığında çekilmiştir. Eu^{+3} ’ün yoğunluğunun en düşük olduğu numunede ($\text{Gd}_2\text{O}_3: \%1.20\text{Eu}^{+3}$) çok belirgin olmamakla birlikte 489-497 nm $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ve 530-541 nm $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişlerine ait geniş pikler gözlemlenmiştir. Fotoluminesans ışınım Eu^{+3} iyonlarının uyarılması sonucu olduğundan, yoğunluğun yeterli miktarda olmaması durumunda kabuklar arasındaki geçişler sonucu oluşan ışınım şiddeti düşük olur. Eu^{+3} yoğunluğunun artmasıyla birlikte 489, 497, 530, 541, 582, 595, 615, 628 ve 708 nm ‘de emisyon spektrumları oluşmuştur. Tüm ince film spektrumları

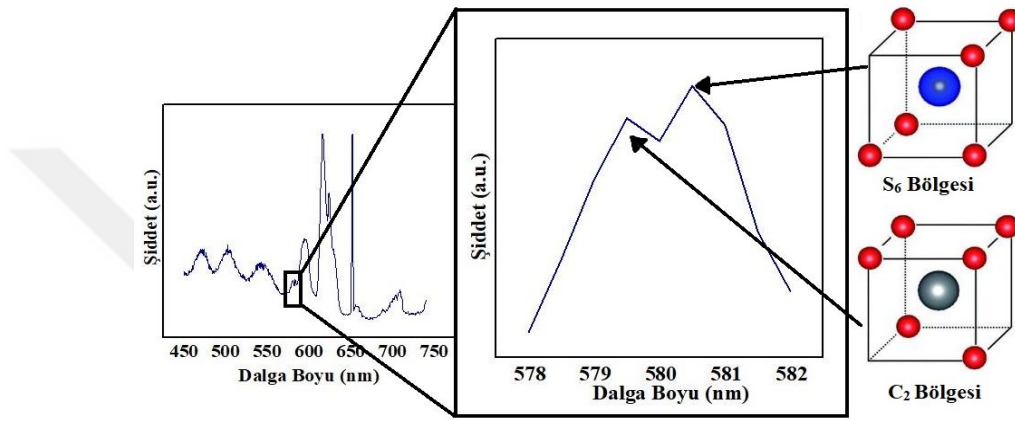
Eu^{+3} 'ün f-f geçişlerine karşılık gelen karakteristik floresans bantları ile benzer özelliğe sahiptir. Yüksek miktarda Eu^{+3} iyonu içeren $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ filmleri, Eu^{+3} iyonunun karakteristik bir özelliği olan 615 nm dalga boyunda yoğun kırmızı lüminesans sergilemiştir. En şiddetli kırmızı emisyon, %4.55 Eu^{+3} içeren $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ filmlerinde gözlemlenmiştir. Oluşan bu zirve, Eu^{+3} 'ün inversiyon simetrisi eksikliğinden kaynaklanan $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 'nin elektrik dipol geçişi neden olmaktadır. Ayrıca 625nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 489-497 nm $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 530-541 nm $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 582 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 595 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ve 708 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ emisyon spektrumları görülmüştür (Yang *et al.* 2007; Rajan and Gopchandran 2009; Dhananjaya *et al.* 2011).



Şekil 4.6. Farklı Eu içeriğine sahip $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin 300K sıcaklıktaki PL spektrumları

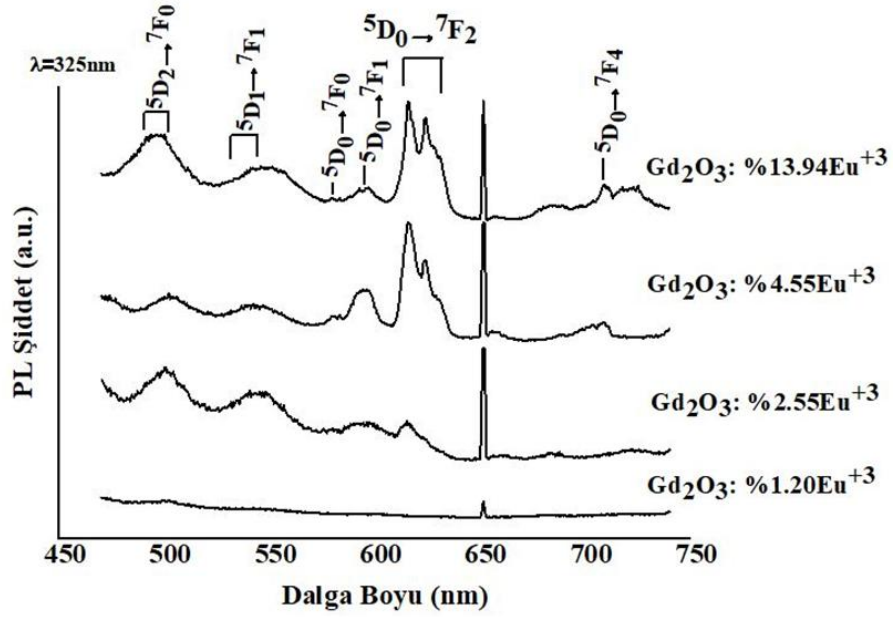
İnce film halde bulunan $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ kübik kristal yapıya sahiptir ve bu kristalografik alan içerisinde C_2 ve S_6 olmak üzere iki tür katyonik bölge vardır. Nadir toprak iyonlarında bulunan S_6 bölgesi, bir inversiyon simetri merkezine sahip olması nedeniyle, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$ optik geçişleri kesinlikle yasaktır. Bu nedenle, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişi, nispeten zayıf bir inversiyon simetrisi gösteren C_2 bölgesinden kaynaklanır. Prensip olarak Eu^{+3} iyonunun geçişi temel olarak kristal alanın simetrisinden etkilenir. Şekil 4.7'da verilen PL

spetrumunda görüldüğü üzere, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ geçişi hem S_6 hemde C_2 simetrisine sahiptir ve Eu^{+3} iyonları tarafından oluşturulan manyetik dipol geçişi baskındır. Buna ek olarak, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ise elektrik dipol geçişinden kaynaklanmıştır. Bu geçiş, Eu ortamına karşı çok hassastır ve Gd_2O_3 kristalindeki değişime bağlıdır (Hölsä and Porcher 1981; Holsa *et al.* 1985; Vetrone *et al.* 2003).



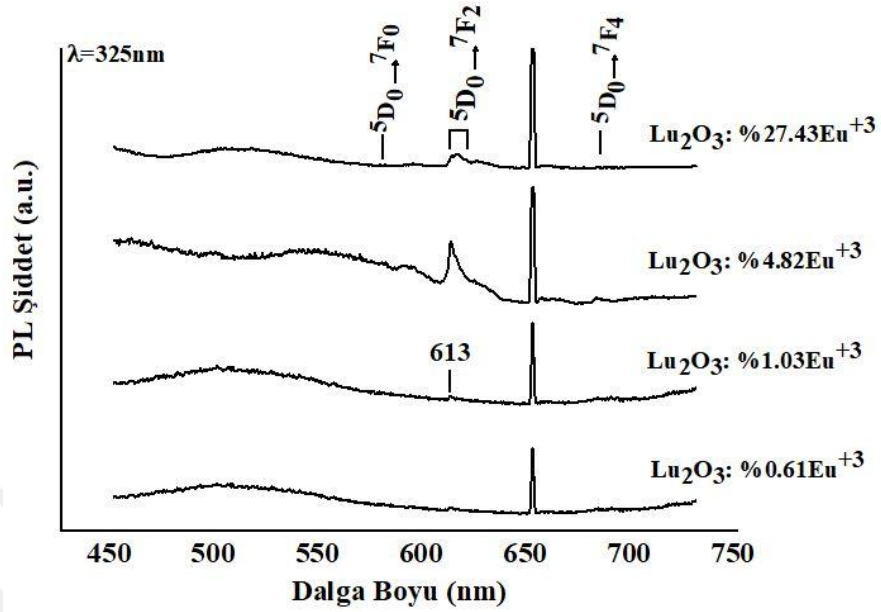
Şekil 4.7. Farklı yer emisyonlarını vurgulayan $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ve $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ geçişinin büyütülmüş görüntüsü; sırasıyla 580.5 nm'de S_6 ve 579.5 nm'de C_2 simetrisi vardır.

$Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ince filmlerinde düşük sıcaklıklarda oluşabilecek farklı emisyon spektrumlarını gözlemlemek için Şekil 4.8'te 10K sıcaklıkta PL analizleri yapılmıştır. Burada 300K sıcaklıkta görülemeyen $\%1.20Eu^{+3}$ 500 nm $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ geçişi, $\%4.55 Eu^{+3}$ 502, 546, 581 ve 625 nm dalga boylarında keskin emisyon pikleri elde edilmiştir ve sırasıyla $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ve $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ geçişleri meydana gelmiştir. $\%13.94 Eu^{+3}$ içeren $Gd_2O_3:Eu^{+3}$ ince filmlerinde ise 687-709 nm $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, 717-725 nm $^5D_1 \rightarrow ^7F_6$ geçişleri olduğu görülmüştür. (Hölsä and Porcher 1981).



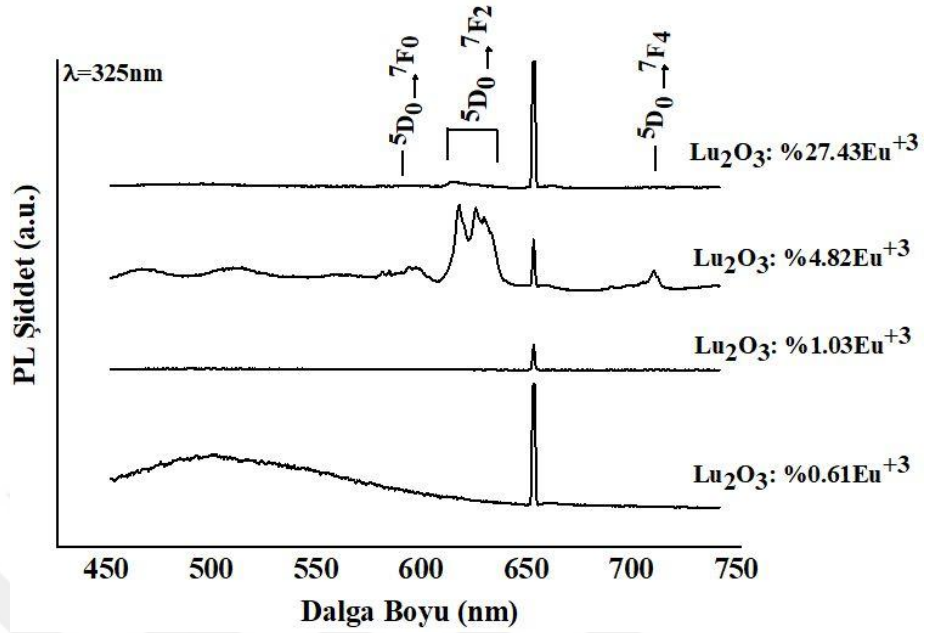
Şekil 4.8. Farklı Eu içeriğine sahip $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin 10K sıcaklıktaki PL spektrumları

Şekil 4.9 ve 4.10'de 325 nm dalga boyuna sahip lazer ışıkla uyarılan farklı Eu^{+3} içeriğine sahip $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerinin emisyon spektrumlarını görülmektedir. $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerde meydana gelen fotoluminesans özelliklerini tespit etmek amacıyla, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ filmlere benzer olarak, 300K ve 10K sıcaklıklarda PL spektrumları incelenmiştir. $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmleri PVD işlemi sırasında kübik bioksit kristal halde üretilmiştir. Kristal kafes içerisinde C_2 ve S_6 simetrileri olmak üzere iki bölge vardır. Seçim kurallarına göre, ters eğim simetrisi ile S_6 alanlarını işgal eden Eu^{+3} iyonu için elektrik dipol geçişlerine izin verilmez. Bu yüzden f-f spektrumunun C_2 bölgelerinde Eu^{+3} iyonlarının elektrik dipol geçişleri ve her iki simetri için manyetik dipol geçişleri göstermesi beklenir (Holsa *et al.* 1985; Zych *et al.* 2002).



Şekil 4.9. Farklı Eu içeriğine sahip $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin 300 K sıcaklıktaki PL spektrumları

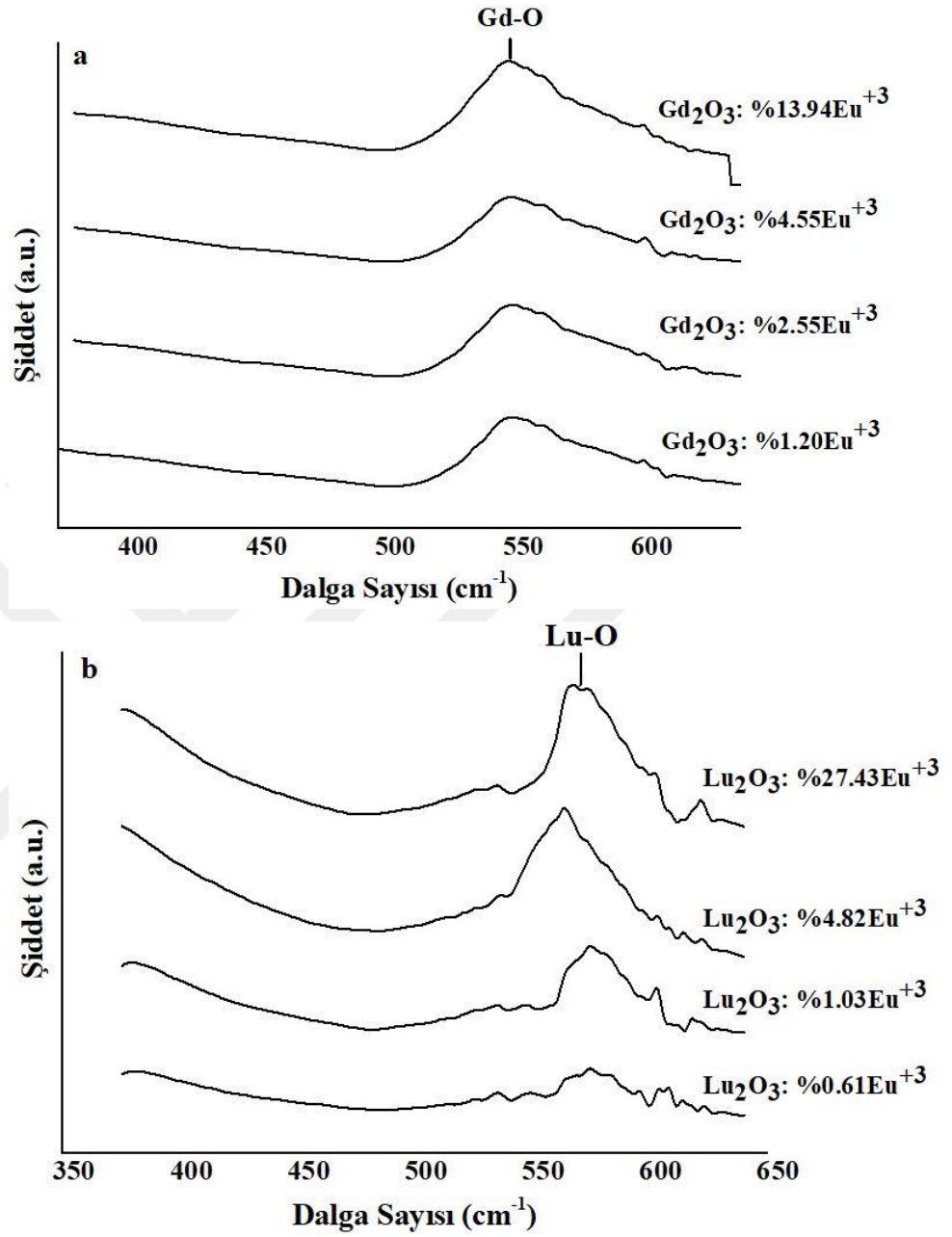
300K sıcaklıkta yapılan PL spektrumlarında %0.60 ve %1.03 Eu^{+3} içeren ince filmlerde keskin bir fotoluminesans gözlemlenmemiştir. Yalnızca %1.03 Eu^{+3} içeren filmlerde 612 nm de çok küçük yoğunluklu bir emisyon spektrumu görülmüştür. %4.87 Eu^{+3} içeren $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince film de 582nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 592nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ manyetik dipol geçişleri, 616-624 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ve 708 nm $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ elektrik dipol geçişleri gözlemlenmiştir. 616 nm deki yoğun kırmızı emisyon piki, Lu_2O_3 'ün Eu^{+3} iyonlarına elde edilen enerjiyi aktarabildiğinin bir göstergesidir. Eu^{+3} miktarının en fazla olduğu numunede ($\text{Lu}_2\text{O}_3:\%27.43 \text{Eu}^{+3}$) sadece belirgin olarak 613 nm kırmızı emisyon gösteren bir pik oluşmuştur. 10K sıcaklıkta ölçülen Şekil 4.10'de verilen PL spektrumda, %4.87 ve %27.43 Eu^{+3} içeren ince filmde 612 nm daha yoğun bir kırmızı emisyon meydana gelmiştir. 500-516 nm arasında $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$ emisyon spektrumları gözlemlenmiştir. Seçim kurallarına göre $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmde olduğu gibi $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmi için de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ C₂, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ S₆ ve C₂ ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ C₂ ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ C₂ simetrisinden kaynaklanmaktadır (Hölsä and Porcher 1981; Zych *et al.* 2002; Vetrone *et al.* 2003; Abrams and Holloway 2004).



Şekil 4.10. Farklı Eu içeriğine sahip $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin 10K sıcaklıktaki PL spektrumları

4.6. FTIR Analizleri

$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerdeki Gd-O ve Lu-O bağlarını görmek amacıyla 50cm^{-1} ile 2000cm^{-1} aralığında FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.11.a ve 4.11.b de, farklı Eu^{+3} içerikli $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerden alınan FTIR analizi sonuçlarının $375\text{-}640\text{cm}^{-1}$ aralığındaki kısmı verilmiştir. Şekil 4.11.a da 545 cm^{-1} dalga sayısında görülen band, önceki araştırmalarda da belirtildiği gibi Gd_2O_3 'ün kristal fazının Gd-O titreşimine karşılık gelmektedir. (Garcia-Murillo *et al.* 2001; Garcia-Murillo *et al.* 2002). Farklı Eu^{+3} içeriğine sahip $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerden elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.11.b'de verilmiştir. Şekilde 578 cm^{-1} ve 602 cm^{-1} etrafındaki bantlar, kristal yapıya sahip lutesyum oksitteki Lu-O bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Garcia-Murillo *et al.* 2001; Li *et al.* 2012). $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin kristal yapıya sahip oldukları XRD sonuçları ile de doğrulanmıştır.



Şekil 4.11. Farklı Eu içeriğine sahip (a) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve (b) $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerin FTIR spektrumları

5. SONUÇLAR

Tez çalışması sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir;

1. Evropiyum katkılı lutesyum oksit ve gadolinyum oksit ince filmleri RF-PVD tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde cam taban malzemeler üzerine kaplanmıştır. Kaplama prosesinde literatürde ilk defa Lu_2O_3 , Gd_2O_3 ve Eu_2O_3 hedef malzemeler kullanılarak farklı Eu içerikli kaplamalar üretilmiştir.
2. Üretilen kaplamaların manyetik alanda sıçratma işleminin karakteristik büyüme tipi olan yoğun kolonsal büyümeye sahip olduğu görülmüştür.
3. Kaplama prosesinde Lu_2O_3 ve Gd_2O_3 hedef malzemelere sabit olarak 75W güç uygulanmış, Eu_2O_3 hedef malzemesine farklı katkılama oranlarını sağlamak amacıyla 10W, 25W, 30W ve 50W güç uygulanarak kaplamalar yapılmıştır. Eu_2O_3 hedef malzemesine uygulanan güçteki artışa bağlı olarak ince filmlerde ki Eu^{+3} içeriğinin de arttığı gözlemlenmiştir.
4. Kaplamaların kristal yapısı hakkında bilgi edinebilmek için yapılan XRD analizlerine göre $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmleri kübik, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerinin ise monoklinik kristal yapıda olduğu görülmüştür. Literatürde üretilen bu tip ince filmlerin tümünde, kristal yapıları kaplamaların üretilmesi için, kaplama sonrası yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulandığı görülmektedir. Bu tez çalışmasında uygulanan büyütme prosedürü ile tüm ince filmler literatürden farklı olarak ısıtılma gereksinimi duyulmadan kristal yapıda elde edilmiştir.
5. Fotoluminesans incelemeleri sonucunda, düşük Eu içeriğine sahip ($\text{Lu}_2\text{O}_3: \%0.61\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Gd}_2\text{O}_3: \%1.20\text{Eu}^{+3}$) kaplamalarda belirgin bir luminesans oluşmadığı görülmüştür. Ancak Eu içeriği artmasıyla birlikte diğer kaplamalarda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

geçişlerine karşılık gelen 612-615 nm dalga boylarında kırmızı emisyon pikleri gözlemlenmiştir.

6. PL analizlerine göre en iyi lüminesans yoğunluğu, 30W güç uygulanarak yapılan, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\%4.82\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Gd}_2\text{O}_3:\%4.55\text{Eu}^{+3}$ ince filmlerinde olduğu görülmüştür. İnce filmlerin yoğun kırmızı emisyon sergilemesi, günümüzde de halen kullanılan CsI:TI gibi sintilatörlerden daha yüksek lüminesans verimine sahip olabileceği ve bu sebepten dolayı X ışını tıbbi görüntüleme sistemlerinde yeni nesil sintilatörler malzemeleri olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

7. Kaplamaların bağ yapısını tespit etmek amacıyla yapılan FTIR analizlerinde 578 cm^{-1} - 602 cm^{-1} Lu-O ve 545 cm^{-1} Gd-O titreşim bağları gözlemlenmiştir. FTIR analizleri sonucunda Eu-O bağına ait titreşim spektrumlarının görülmemesi, evropiyumun yapıda katkılایıcı konumda olduğunu göstermiştir.

8. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde üretilen düşük Eu^{+3} içeriğine sahip $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}$ ince filmler hariç, diğer tüm kaplamaların sintilatör malzemelerinden istenenilen koşulları sağlandığı ve özellikle $\text{Lu}_2\text{O}_3:\%4.82\text{Eu}^{+3}$ ve $\text{Gd}_2\text{O}_3:\%4.55\text{Eu}^{+3}$ kaplamaların X ışını görüntüleme sistemlerinde kullanımının uygun olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdullin, S., Abramov, V., Acharya, B., Adams, M., Akchurin, N., Akgun, U., Anderson, E., Antchev, G., Ayan, S. and Aydin, S., 2008. Design, performance, and calibration of CMS hadron-barrel calorimeter wedges. *The European Physical Journal C*, 55(1), 159-171.
- Abrams, B.L. and Holloway, P.H., 2004. Role of the surface in luminescent processes. *Chemical reviews*, 104(12), 5783-5802.
- Adachi, G.-y. and Imanaka, N., 1998. The binary rare earth oxides. *Chemical reviews*, 98(4), 1479-1514.
- Aitken, D., Beron, B., Yenicay, G. and Zulliger, H., 1967. The fluorescent response of NaI (Tl), CsI (Tl), CsI (Na) and CaF₂ (Eu) to X-rays and low energy gamma rays. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 14(1), 468-477.
- Anpo, M., Aikawa, N., Kubokawa, Y., Che, M., Louis, C. and Giamello, E., 1985. Photoluminescence and photocatalytic activity of highly dispersed titanium oxide anchored onto porous Vycor glass. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(23), 5017-5021.
- Anpo, M., Tanahashi, I. and Kubokawa, Y., 1980. Photoluminescence and photoreduction of vanadium pentoxide supported on porous Vycor glass. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(25), 3440-3443.
- Back, M., Boffelli, M., Massari, A., Marin, R., Enrichi, F. and Riello, P., 2013. Energy transfer between Tb³⁺ and Eu³⁺ in co-doped Y₂O₃ nanocrystals prepared by Pechini method. *Journal of nanoparticle research*, 15(7), 1753.
- Bader, H. and Lardon, M., 1985. Planarization by radio- frequency bias sputtering of aluminum as studied experimentally and by computer simulation. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(6), 2167-2171.
- Baptista, A., Silva, F., Porteiro, J., Míguez, J. and Pinto, G., 2018. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands. *Coatings*, 8(11), 402.
- Belli, P., Bernabei, R., Cappella, F., Cerulli, R., Danevich, F., d'Angelo, S., Incicchitti, A., Kobaychev, V., Nagorny, S. and Nozzoli, F., 2008. Search for double- β decay processes in 108 Cd and 114 Cd with the help of the low-background CdWO₄ crystal scintillator. *The European Physical Journal A*, 36(2), 167-170.
- Belli, P., Bernabei, R., Dai, C., Grianti, F., He, H., Ignesti, G., Incicchitti, A., Kuang, H., Ma, J. and Montecchia, F., 1999. New limits on spin-dependent coupled WIMPs and on 2β processes in ⁴⁰Ca and ⁴⁶Ca by using low radioactive CaF₂ (Eu) crystal scintillators. *Nuclear Physics B*, 563(1-2), 97-106.
- Binnemans, K., 2015. Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45.
- Birks, J.B., 2013. The theory and practice of scintillation counting: International series of monographs in electronics and instrumentation. Elsevier.
- Blasse, G., 1987. The physics of new luminescent materials. *Materials Chemistry and Physics*, 16(3-4), 201-236.

- Bos, A., 2006. Theory of thermoluminescence. *Radiation measurements*, 41, S45-S56.
- Brooks, F., 1979. Development of organic scintillators. *Nuclear Instruments and Methods*, 162(1-3), 477-505.
- Burachas, S.P., Danevich, F., Georgadze, A.S., Klapdor-Kleingrothaus, H., Kobychiev, V., Kropivnyansky, B., Kuts, V., Muller, A., Muzalevsky, V. and Nikolaiko, A., 1996. Large volume CdWO₄ crystal scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 369(1), 164-168.
- Bünzli, J.-C.G., 2010. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chemical reviews*, 110(5), 2729-2755.
- Chen, Q., Shi, Y., An, L., Chen, J. and Shi, J., 2006. Fabrication and Photoluminescence Characteristics of Eu³⁺-Doped Lu₂O₃ Transparent Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6), 2038-2042.
- Choi, H., Cho, S.H., Khan, S., Lee, K.-R. and Kim, S., 2014. Roles of an oxygen Frenkel pair in the photoluminescence of Bi³⁺-doped Y₂O₃: computational predictions and experimental verifications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(30), 6017-6024.
- Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M.-H., Garcia, A. and Le Mercier, T., 2005. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu²⁺-doped SrAl₂O₄ with codopants Dy³⁺ and B³⁺. *Chemistry of Materials*, 17(15), 3904-3912.
- Dhananjaya, N., Nagabhushana, H., Nagabhushana, B., Rudraswamy, B., Shivakumara, C., Ramesh, K. and Chakradhar, R., 2011. Thermo and photoluminescence properties of Eu³⁺ activated hexagonal, monoclinic and cubic gadolinium oxide nanorods. *Physica B: Condensed Matter*, 406(9), 1645-1652.
- Doke, T. and Masuda, K., 1999. Present status of liquid rare gas scintillation detectors and their new application to gamma-ray calorimeters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 420(1-2), 62-80.
- Dorenbos, P., 2002. Light output and energy resolution of Ce³⁺-doped scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 486(1-2), 208-213.
- Dujardin, C., Auffray, E., Bourret-Courchesne, E., Dorenbos, P., Lecoq, P., Nikl, M., Vasil'Ev, A., Yoshikawa, A. and Zhu, R.-Y., 2018. Needs, trends, and advances in inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 65(8), 1977-1997.
- Eliseeva, S.V. and Bünzli, J.-C.G., 2010. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 189-227.
- Eyring, L., Gschneidner, K.A. and Lander, G.H., 2002. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Elsevier.
- Fox, M., 2002. Optical properties of solids. Oxford.
- Friend, R., Gymer, R., Holmes, A., Burroughes, J., Marks, R., Taliani, C., Bradley, D., Dos Santos, D., Bredas, J. and Lögdlund, M., 1999. Electroluminescence in conjugated polymers. *nature*, 397(6715), 121.

- Gao, Y., Gong, J., Fan, M., Fang, Q., Wang, N., Han, W. and Xu, Z., 2012. Large-scale synthesis of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, and $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) microspheres and their photoluminescence properties. *Materials Research Bulletin*, 47(12), 4137-4145.
- Garcia-Murillo, A., Le Luyer, C., Dujardin, C., Martin, T., Garapon, C., Pedrini, C. and Mugnier, J., 2002. Elaboration and scintillation properties of Eu^{3+} -doped Gd_2O_3 and Lu_2O_3 sol-gel films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 486(1-2), 181-185.
- Garcia-Murillo, A., Le Luyer, C., Dujardin, C., Pedrini, C. and Mugnier, J., 2001. Elaboration and characterization of Gd_2O_3 waveguiding thin films prepared by the sol-gel process. *Optical Materials*, 16(1-2), 39-46.
- Garcia-Murillo, A., Le Luyer, C., Garapon, C., Dujardin, C., Bernstein, E., Pedrini, C. and Mugnier, J., 2002. Optical properties of europium-doped Gd_2O_3 waveguiding thin films prepared by the sol-gel method. *Optical Materials*, 19(1), 161-168.
- Garcia-Murillo, A., Le Luyer, C., Pedrini, C. and Mugnier, J., 2001. Synthesis and properties of Lu_2O_3 sol-gel films. *Journal of alloys and compounds*, 323, 74-77.
- Gaspar, R., Mazali, I. and Sigoli, F., 2010. Particle size tailoring and luminescence of europium (III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous precipitation method: Dielectric constant and counter anion effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367(1), 155-160.
- Gfroerer, T.H., 2006. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*. John Wiley & Sons.
- Giacconi, R., Gursky, H., Paolini, F.R. and Rossi, B.B., 1962. Evidence for x rays from sources outside the solar system. *Physical Review Letters*, 9(11), 439.
- Gillard, S.J., 2017. Physical vapor deposition and defect engineering of europium doped lutetium oxide. Boston University. PhD.Thesis.
- Gilliland, G., 1997. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 18(3-6), 99-399.
- Goca, N. ve Çakır, C., 2000. *Optik. Aktif Yayınları*.
- Goldys, E.M., Drozdowicz-Tomsia, K., Jinjun, S., Dosev, D., Kennedy, I.M., Yatsunenkov, S. and Godlewski, M., 2006. Optical characterization of Eu-doped and undoped Gd_2O_3 nanoparticles synthesized by the hydrogen flame pyrolysis method. *Journal of the American Chemical Society*, 128(45), 14498-14505.
- Gordon, W.O., 2006. Metal Oxide Nanoparticles: Optical Properties and Interaction with Chemical Warfare Agent Simulants. PhD. Thesis.
- Gorman, D., 2001. Photoluminescence and excitation studies of semiconductors. Dublin City University. Master of Science Thesis.
- Grabmaier, B., Rossner, W. and Berthold, T., 1996. Phosphors in X-ray computed tomography and for the γ -ray Anger camera In: Dorenbos P, Van Eijk CWE (eds). *Inorganic scintillators and their application*. Delft University Press. Netherlands, 29-35.

- Grave, D.A. and Wolfe, D.E., 2014. Process-Structure-Property Relationships of Micron Thick Gadolinium Oxide Films Deposited by Reactive Electron Beam-Physical Vapor Deposition (EB-PVD). Pennsylvania State Univ State College Applied Research Lab. PhD. Thesis.
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., 2012. Chemistry of the Elements. Elsevier.
- Griffiths, P.R. and De Haseth, J.A., 2007. Fourier transform infrared spectrometry. John Wiley & Sons.
- Guo, H., Yin, M., Dong, N., Xu, M., Lou, L. and Zhang, W., 2005. Effect of heat-treatment temperature on the luminescent properties of Lu_2O_3 : Eu film prepared by Pechini sol-gel method. *Applied Surface Science*, 243(1-4), 245-250.
- Hemmer, E., Yamano, T., Kishimoto, H., Venkatachalam, N., Hyodo, H. and Soga, K., 2013. Cytotoxic aspects of gadolinium oxide nanostructures for up-conversion and NIR bioimaging. *Acta biomaterialia*, 9(1), 4734-4743.
- Hofstadter, R., 1949. The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals. *Physical Review*, 75(5), 796.
- Holsa, J., Leskela, T. and Leskela, M., 1985. Luminescence properties of europium (3+)-doped rare-earth oxyhydroxides. *Inorganic chemistry*, 24(10), 1539-1542.
- Hölsä, J., 2009. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence. *Electrochem. Soc. Interface*, 18(4), 42-45.
- Hölsä, J. and Porcher, P., 1981. Free ion and crystal field parameters for $\text{REOCl}:\text{Eu}^{3+}$. *The Journal of Chemical Physics*, 75(5), 2108-2117.
- Hughes, C.S., 2011. Development of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Drug Response Analysis. The University of Manchester (United Kingdom). PhD. Thesis.
- Kalinowski, J., 1999. Electroluminescence in organics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(24), R179.
- Kalyvas, N., Liaparakis, P., Michail, C., David, S., Fountos, G., Wójtowicz, M., Zych, E. and Kandarakis, I., 2012. Studying the luminescence efficiency of Lu_2O_3 : Eu nanophosphor material for digital X-ray imaging applications. *Applied Physics A*, 106(1), 131-136.
- Kasap, S. and Capper, P., 2017. Springer handbook of electronic and photonic materials. Springer.
- Kim, C.-H., Kwon, I.-E., Park, C.-H., Hwang, Y.-J., Bae, H.-S., Yu, B.-Y., Pyun, C.-H. and Hong, G.-Y., 2000. Phosphors for plasma display panels. *Journal of alloys and compounds*, 311(1), 33-39.
- Kim, T. and Kang, S., 2005. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of nano-crystalline GdBO_3 : Eu^{3+} phosphor. *Materials Research Bulletin*, 40(11), 1945-1954.
- Knoll, G.F., 2010. Radiation detection and measurement. John Wiley & Sons.
- Krane, K.S. and Halliday, D., 1988. Introductory nuclear physics. Wiley New York.
- Lai, J., Wang, T., Zhang, H., Ye, L., Yan, C. and Gu, W., 2019. Modulating the photoluminescence of europium oxide nanoparticles by controlling thermal decomposition conditions. *Journal of Luminescence*, 116534.
- Lang, M., Zhang, F., Zhang, J., Tracy, C.L., Cusick, A.B., VonEhr, J., Chen, Z., Trautmann, C. and Ewing, R.C., 2014. Swift heavy ion-induced phase transformation in Gd_2O_3 . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326, 121-125.

- Layfield, R.A. and Murugesu, M., 2015. Lanthanides and actinides in molecular magnetism. John Wiley & Sons.
- Lecoq, P., 2016. Development of new scintillators for medical applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 809, 130-139.
- Lecoq, P., Gektin, A. and Korzhik, M., 2016. Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering. Springer.
- Li, L., Yang, H.K., Moon, B.K., Choi, B.C., Jeong, J.H. and Kim, K.H., 2010. Photoluminescent properties of $\text{Ln}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$ and Gd) prepared by hydrothermal process and sol-gel method. Materials Chemistry and Physics, 119(3), 471-477.
- Li, R., Gai, S., Wang, L., Wang, J. and Yang, P., 2012. Facile synthesis and multicolor luminescent properties of uniform $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, and $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) nanospheres. Journal of colloid and interface science, 368(1), 165-171.
- Li, Y., Zhang, J., Zhang, X., Luo, Y., Lu, S., Hao, Z. and Wang, X., 2009. Spectral probing of surface luminescence of cubic $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals synthesized by hydrothermal approach. The Journal of Physical Chemistry C, 113(41), 17705-17710.
- Lilley, J., 2013. Nuclear physics: principles and applications. John Wiley & Sons.
- Liqiang, J., Yichun, Q., Baiqi, W., Shudan, L., Baojiang, J., Libin, Y., Wei, F., Honggang, F. and Jiazhong, S., 2006. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(12), 1773-1787.
- Lu, C.-H. and Chen, C.-T., 2007. Luminescent characteristics and microstructures of Sr_2CeO_4 phosphors prepared via sol-gel and solid-state reaction routes. Journal of sol-gel science and technology, 43(2), 179-185.
- Mahajan, S. and Dickerson, J., 2010. Dielectric properties of colloidal Gd_2O_3 nanocrystal films fabricated via electrophoretic deposition. Applied physics letters, 96(11), 113105.
- Mahajan, S.V., 2010. Ultra-small rare-earth oxide nanocrystals: Development, film assembly, optical and dielectric studies. Vanderbilt University. PhD. Thesis.
- Marin, C.M., 2016. Synthesis and applications of lanthanide sulfides and oxides. The University of Nebraska-Lincoln. PhD. Thesis.
- Marshall, F.H., Coltman, J. and Bennett, A., 1948. The Photo- Multiplier Radiation Detector. Review of Scientific Instruments, 19(11), 744-770.
- Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. and Murayama, Y., 1996. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Journal of the Electrochemical Society, 143(8), 2670-2673.
- Mattox, D.M., 2010. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. William Andrew. Elsevier.
- McKeever, S.W., 1988. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press.
- Melcher, C. and Schweitzer, J., 1992. Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator. IEEE Transactions on Nuclear Science, 39(4), 502-505.
- Mengesha, W., Taulbee, T., Rooney, B. and Valentine, J., 1998. Light yield nonproportionality of $\text{CsI}(\text{Tl})$, $\text{CsI}(\text{Na})$, and YAP. IEEE Transactions on Nuclear Science, 45(3), 456-461.

- Meschi, E., Vikas, P., Seez, C. and Monteiro, T., 2001. Electron reconstruction in the CMS electromagnetic calorimeter. CERN-CMS-NOTE-2001-034.
- Miyata, K., 2014. Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures. Springer Science & Business Media.
- Moon, R.J., 1948. Inorganic crystals for the detection of high energy particles and quanta. *Physical Review*, 73(10), 1210.
- Moses, W.W., 2002. Current trends in scintillator detectors and materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 487(1-2), 123-128.
- Moszyński, M., 2003. Inorganic scintillation detectors in γ -ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 505(1-2), 101-110.
- Movchan, B. and Demchishin, A., 1969. Structure And Properties Of Thick Condensates Of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxides, And Zirconium Dioxide In Vacuum. *Fiz. Metal. Metalloved.* 28: 653-60 (Oct 1969).
- Munjanja, B. and Sanganyado, E., UV-Visible Absorption, Fluorescence, and Chemiluminescence Spectroscopy. *Handbook of Food Analysis*; Nollet, LM, Fidel, T., Eds, 572-583.
- Nagarkar, V.V., Topping, S., Miller, S., Singh, B., Brecher, C. and Sarin, V., 2009. Characterization of vapor-deposited Lu_2O_3 : Eu^{3+} scintillator for x-ray imaging applications. In: *Penetrating Radiation Systems and Applications X*. International Society for Optics and Photonics: pp: 745003.
- Nagarkar, V.V., Topping, S., Miller, S., Singh, B., Brecher, C. and Sarin, V., 2009. Characterization of vapor-deposited Lu_{2O_3} : Eu^{3+} scintillator for x-ray imaging applications. In: *Penetrating Radiation Systems and Applications X*. International Society for Optics and Photonics: pp: 745003.
- Nakamura, H., Kitamura, H., Shinji, O., Saito, K., Shirakawa, Y. and Takahashi, S., 2012. Development of polystyrene-based scintillation materials and its mechanisms. *Applied physics letters*, 101(26), 261110.
- Nedavnii, O. and Udod, V., 2001. Digital radiographic systems today-state of the art (a review). *Russian journal of nondestructive testing*, 37(8), 576-591.
- Nikl, M., 2006. Scintillation detectors for x-rays. *Measurement Science and Technology*, 17(4), R37.
- Nowick, A., 2012. Rare earth permanent magnets. Elsevier.
- Ozawa, L. and Itoh, M., 2003. Cathode ray tube phosphors. *Chemical reviews*, 103(10), 3835-3856.
- Patnaik, P., 2002. Handbook of inorganic chemicals. McGraw-Hill.
- Pedroso, C.C., Carvalho, J.M., Rodrigues, L.C., Holsa, J. and Brito, H.F., 2016. Rapid and Energy-Saving Microwave-Assisted Solid-State Synthesis of Pr^{3+} , Eu^{3+} , or Tb^{3+} -Doped Lu_2O_3 Persistent Luminescence Materials. *ACS applied materials & interfaces*, 8(30), 19593-19604.
- Perkowitz, S., 2012. Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy. Elsevier.
- Pham-Thi, M., 1995. Rare-earth calcium sulfide phosphors for cathode-ray tube displays. *Journal of alloys and compounds*, 225(1-2), 547-551.

- Poleshchuk, O., 2015. Characterization of a new plastic scintillation material and comparison with liquid BC-501A scintillator.
- Psuja, P., Hreniak, D. and Strek, W., 2007. Rare-earth doped nanocrystalline phosphors for field emission displays. *Journal of Nanomaterials*, 2007.
- Rajan, G. and Gopchandran, K., 2009. Engineering of luminescence from Gd₂O₃: Eu³⁺ nanophosphors by pulsed laser deposition. *Optical Materials*, 32(1), 121-132.
- Rajan, G. and Gopchandran, K., 2009. Enhanced luminescence from spontaneously ordered Gd₂O₃: Eu³⁺ based nanostructures. *Applied Surface Science*, 255(22), 9112-9123.
- Rajan, G. and Gopchandran, K.G., 2009. Engineering of luminescence from Gd₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors by pulsed laser deposition. *Optical Materials*, 32(1), 121-132.
- Ramírez, A.d.J.M., Murillo, A.G., Romo, F.d.J.C., Hernández, M.G., Vigueras, D.J., Chaderyon, G. and Boyer, D., 2010. Properties of Gd₂O₃: Eu³⁺, Tb³⁺ nanopowders obtained by sol-gel process. *Materials Research Bulletin*, 45(1), 40-45.
- Randall, J., 1937. Luminescence and its Applications. *Journal of the Royal Society of Arts*, 85(4398), 353-381.
- Reilly, D., Ensslin, N., Smith Jr, H. and Kreiner, S., 1991. Passive nondestructive assay of nuclear materials. Nuclear Regulatory Commission.
- Rodnyi, P.A., 1997. Physical processes in inorganic scintillators. CRC press.
- Ronda, C.R., 2007. Luminescence: from theory to applications. John Wiley & Sons.
- Röntgen, W.C., 1896. On a new kind of rays. *Science*, 3(59), 227-231.
- Röntgen, W.C., 2012. Wilhelm Conrad Röntgen: Über eine neue Art von Strahlen. Drei Aufsätze über die Entdeckung der Röntgenstrahlen. SEVERUS Verlag.
- Rudraswamy, B. and Dhananjaya, N., 2012. Photoluminescence properties of gadolinium oxide nanophosphor. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing: pp: 012034.
- Samchuk, A.I. and Pilipenko, A.T.e., 1987. Analytical chemistry of minerals. VSP.
- Samsonov, G.V., 2012. Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements. Springer Science & Business Media.
- Sayres, A. and Wu, C., 1957. Gas scintillation counter. *Review of Scientific Instruments*, 28(10), 758-764.
- Schiebel, U.W., Conrads, N., Jung, N., Weibrecht, M., Wiczorek, H.K., Zaengel, T.T., Powell, M., French, I. and Glasse, C., 1994. Fluoroscopic x-ray imaging with amorphous silicon thin-film arrays. In: *Medical Imaging 1994: Physics of Medical Imaging*. International Society for Optics and Photonics: pp: 129-141.
- Shaw, J., Albagli, D., Wei, C.-Y. and Granfors, P.R., 2004. Enhanced a-Si/CsI-based flat-panel x-ray detector for mammography. In: *Medical Imaging 2004: Physics of Medical Imaging*. International Society for Optics and Photonics: pp: 370-378.
- Shepherd, J.A., Gruner, S.M., Tate, M.W. and Tecotzky, M., 1997. Study of afterglow in x-ray phosphors for use on fast-framing charge-coupled device detectors. *Optical Engineering*, 36.
- Shi, Y., Chen, Q. and Shi, J., 2009. Processing and scintillation properties of Eu³⁺ doped Lu₂O₃ transparent ceramics. *Optical Materials*, 31(5), 729-733.

- Singh, M., Shalini, K., Shivashankar, S., Deepak, G., Bhat, N. and Shripathi, T., 2008. Microstructure, crystallinity, and properties of low-pressure MOCVD-grown europium oxide films. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2-3), 337-343.
- Smith, B.C., 2011. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press.
- Smith, D.L. and Alimonda, A.S., 1994. Coupling of radio- frequency bias power to substrates without direct contact, for application to film deposition with substrate transport. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12(6), 3239-3241.
- Sokolnicki, J., 2007. Photoluminescence and structural characteristics of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystallites in silica matrix. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(8), 2400-2408.
- Şahin, Y. ve Demir, D., 2013. X- Işını Spektroskopisi. Çimke Yayınları
- Tadday, K.A., 2011. Scintillation light detection and application of silicon photomultipliers in imaging calorimetry and positron emission tomography.
- Tamrakar, R.K., Bisen, D. and Brahme, N., 2014. Characterization and luminescence properties of Gd_2O_3 phosphor. *Research on Chemical Intermediates*, 40(5), 1771-1779.
- Tamrakar, R.K., Bisen, D.P. and Brahme, N., 2013. Characterization and luminescence properties of Gd_2O_3 phosphor. *Research on Chemical Intermediates*, 40(5), 1771-1779.
- Tamrakar, R.K., Bisen, D.P. and Brahme, N., 2014. Comparison of photoluminescence properties of Gd_2O_3 phosphor synthesized by combustion and solid state reaction method. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(4), 550-559.
- Tamrakar, R.K., Bisen, D.P., Robinson, C.S., Sahu, I.P. and Brahme, N., 2014. Ytterbium Doped Gadolinium Oxide ($\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$). *Indian Journal of Materials Science*, 2014.
- Tanner, P.A., 2010. Lanthanide Luminescence in Solids. In: *Lanthanide Luminescence*. pp: 183-233.
- Thoř, T., Rubeřov, K., Jakeř, V., Cajzl, J., Ndhern, L., Mikolřov, D., Beitlerov, A. and Nikl, M., 2018. Europium-doped Lu_2O_3 phosphors prepared by a sol-gel method. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing; pp: 012009.
- Thornton, J.A., 1974. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4), 666-670.
- Thornton, J.A., 1977. High rate thick film growth. *Annual review of materials science*, 7(1), 239-260.
- Topping, S.G., 2012. Vapor deposited europium doped lutetium oxide for X-ray imaging applications. Boston University. PhD.Thesis.
- Topping, S.G. and Sarin, V., 2009. CVD $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ coatings for advanced scintillators. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2), 498-501.
- Van den Eeckhout, K., Smet, P.F. and Poelman, D., 2010. Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: a review. *Materials*, 3(4), 2536-2566.
- Van Eijk, C.W., 1997. Development of inorganic scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 392(1-3), 285-290.

- Van Eijk, C.W., 2001. Inorganic-scintillator development. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 460(1), 1-14.
- Van Eijk, C.W., 2002. Inorganic scintillators in medical imaging. Physics in Medicine & Biology, 47(8), R85.
- Van Eijk, C.W.E., 2003. Inorganic scintillators in medical imaging detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 509(1-3), 17-25.
- Vetrone, F., Boyer, J.-C., Capobianco, J.A., Speghini, A. and 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.
- Wang, R., Lou, S., Rasheed, M., Lei, J., Tang, X., Gandikota, S., Hanson, R., Gung, T.-J., Miller, K.A. and Nguyen, T.X., 2013. Magnetron design for RF/DC physical vapor deposition. Google Patents.
- Wang, Y., Milosevic, O., Gomez, L., Rabanal, M., Torralba, J., Yang, B. and Townsend, P., 2006. Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide. Journal of Physics: Condensed Matter, 18(40), 9257.
- Weber, M.J., 2002. Inorganic scintillators: today and tomorrow. Journal of Luminescence, 100(1-4), 35-45.
- Weber, M.J. and Monchamp, R.R., 1973. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Spectral and decay properties. Journal of Applied Physics, 44(12), 5495-5499.
- Weir, C., 2015. Development of microwave synthetic routes to silica and gadolinium oxide nanoparticles for potential bio-imaging applications. University of Kent.
- White, W.B., 2003. Basic science of advanced ceramics. Handbook of Advanced Ceramics, 3-80.
- Xu, M., Zhang, W., Dong, N., Jiang, Y., Tao, Y. and Yin, M., 2005. Preparation and characterization of optical spectroscopy of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ nanocrystals. Journal of Solid State Chemistry, 178(2), 477-482.
- Yanagida, T., 2018. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors. Proceedings of the Japan Academy, Series B, 94(2), 75-97.
- Yanagida, T., Kamada, K., Fujimoto, Y., Sugiyama, M., Furuya, Y., Yamaji, A., Yokota, Y. and Yoshikawa, A., 2010. Growth and scintillation properties of Pr doped YAP with different Pr concentrations. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 623(3), 1020-1023.
- Yanagida, T., Takahashi, H., Ito, T., Kasama, D., Enoto, T., Sato, M., Hirakuri, S., Kokubun, M., Makishima, K. and Yanagitani, T., 2005. Evaluation of properties of YAG (Ce) ceramic scintillators. IEEE Transactions on Nuclear Science, 52(5), 1836-1841.
- Yang, J., Li, C., Cheng, Z., Zhang, X., Quan, Z., Zhang, C. and Lin, J., 2007. Size-tailored synthesis and luminescent properties of one-dimensional $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanorods and microrods. The Journal of Physical Chemistry C, 111(49), 18148-18154.
- Yang, J., Li, C., Quan, Z., Zhang, C., Yang, P., Li, Y., Yu, C. and Lin, J., 2008. Self-assembled 3D flowerlike Lu_2O_3 and $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Tb, Dy, Pr, Sm, Er, Ho, Tm}$) microarchitectures: ethylene glycol-mediated hydrothermal synthesis and luminescent properties. The Journal of Physical Chemistry C, 112(33), 12777-12785.

- Zalloum, O., Flynn, M., Roschuk, T., Wojcik, J., Irving, E. and Mascher, P., 2006. Laser photoluminescence spectrometer based on charge-coupled device detection for silicon-based photonics. *Review of Scientific Instruments*, 77(2), 023907.
- Zhao, Q., Guo, N., Jia, Y., Lv, W., Shao, B., Jiao, M. and You, H., 2013. Facile surfactant-free synthesis and luminescent properties of hierarchical europium-doped lutetium oxide phosphors. *Journal of colloid and interface science*, 394, 216-222.
- Zinkevich, M., 2007. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 52(4), 597-647.
- Zych, E., Hreniak, D. and Streck, W., 2002. Spectroscopic properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Eu}^{3+}$ nanocrystalline powders and sintered ceramics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(15), 3805-3812.
- Zych, E., Karbowiak, M., Domagala, K. and Hubert, S., 2002. Analysis of Eu^{3+} emission from different sites in Lu_2O_3 . *Journal of alloys and compounds*, 341(1-2), 381-384.
- Zych, E., Meijerink, A. and de Mello Donegá, C., 2003. Quantum efficiency of europium emission from nanocrystalline powders of Lu_2O_3 : Eu. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(29), 5145.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurumda’da tamamladı. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden birincilikle mezun oldu. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.

