

Abb. 10 c, d dargestellt<sup>28</sup>. Es bildet sich während der Umlagerung keine aufgelockerte Übergangsphase wie bei Quarz  $\rightarrow$  Cristobalit; die großen Kryptonatome können nicht in das Gitter eindringen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. N. RIEHL sehr für die Förderung dieser Arbeit. — Fr. R. SCHUMANN und Herrn H. BRADATSCHE sind wir für die Ausführung zahlreicher Messungen zu Dank verpflichtet.

<sup>28</sup> Für die  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Quarz-Transformation siehe auch die maßstabsgetreue Darstellung bei Anm. <sup>29</sup>.

<sup>29</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte u. Funktionen, Bd. 1, Teil 4 [1955], S. 35.

## Zur Thermolumineszenz von $MgF_2/Mn$

Von P. BRÄUNLICH, W. HANLE und A. SCHARMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen  
(Z. Naturforschg. 16 a, 869—872 [1961]; eingegangen am 30. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Thermolumineszenz von  $MgF_2/Mn$  nach Anregung mit RÖNTGEN-Strahlung wird als Funktion des Aktivatorgehaltes untersucht und die Eignung zur Dosimetrie diskutiert.

Die Thermolumineszenz anorganischer Leuchtstoffe hat in letzter Zeit in der Dosimetrie eine größere Bedeutung gewonnen. Wenn man Leuchtstoffe mit ionisierender Strahlung bestrahlt, können Elektronen in das Leitfähigkeitsband gehoben und dann von Haftstellen (*traps*) eingefangen werden. Führt man der Probe Energie zu, dann werden die Haftstellen entleert, und die freigemachten Elektronen können zur Lumineszenz Anlaß geben. Wird die Energie in thermischer Form zugeführt, spricht man von Thermolumineszenz. Der Intensitätsverlauf der Lumineszenz bei Aufheizen mit konstantem Temperaturgradienten heißt Glow-Kurve. Zur Dosimetrie können sowohl die Gesamtlumineszenzintensität (Lichtsumme) als auch die Höhe einzelner Peaks der Glow-Kurve herangezogen werden.

Bisher sind eine ganze Reihe von Versuchen gemacht worden, die Energiespeicherung in Leuchtstoffen zur Dosismessung auszunutzen. Dabei wurde nach einem Leuchtstoff gesucht, der folgenden Anforderungen genügt: hohe Nachweisempfindlichkeit

herab bis ins Milliröntgen-Gebiet, Speicherkapazität der Energie über einige Wochen ohne merkliches Ausbleichen, Dosis-proportionale Anzeige und sogenannte Wellenlängenunabhängigkeit. Wellenlängenunabhängigkeit bedeutet, daß sich der Leuchtstoff bezüglich seiner Absorption der RÖNTGEN- und  $\gamma$ -Strahlung wie Luft verhält. Hierfür muß im Bereich der Photo- und COMPTON-Absorption die sogenannte effektive Ordnungszahl des Leuchtstoffes gleich der von Luft ( $z_{\text{eff}} = 7,7$ ) sein.

Auf ihre Eignung als Dosimetersubstanz wurden bisher eine ganze Reihe von Leuchtstoffen untersucht<sup>1-10</sup>. Besonders gute Eigenschaften besitzt das  $CaF_2/Mn$ <sup>8-10</sup>. Auch wird das Calciumfluorid-Thermolumineszenz-Dosimeter schon technisch hergestellt\*. Allerdings beträgt seine effektive Ordnungszahl  $z_{\text{eff}} = 16,3$ . Im folgenden sollen die Eigenschaften von  $MgF_2/Mn$  untersucht werden, dessen effektive Ordnungszahl ( $z_{\text{eff}} = 10$ ) besser mit der von Luft übereinstimmt.

<sup>1</sup> F. DANIELS, C. A. BOYD u. D. F. SAUNDERS, *Science* **117**, 343 [1953].

<sup>2</sup> W. KOSSEL u. U. MAYER, *Naturwiss.* **43**, 4 [1956].

<sup>3</sup> J. GINTHER u. R. D. KIRK, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 365 [1957].

<sup>4</sup> W. HANLE u. H. PETER, *Ber. d. Oberhess. Ges. f. Natur- und Heilkunde* **29**, 105 [1958].

<sup>5</sup> D. A. PATTERSON u. H. FRIEDMAN, *J. Opt. Soc. Amer.* **47**, 1136 [1957].

<sup>6</sup> H. PETER, *Atomkernenergie* **5**, 453 [1960].

<sup>7</sup> F. G. HOUTERMANS, E. JÄGER, M. SCHÖN u. H. STAUFFER, *Ann. Phys., Lpz.* **20**, 283 [1957].

<sup>8</sup> M. SCHÖN, Vorträge auf der Tagung der Schutzkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Karlsruhe am 29.—30. 5. 1959 und dem Symposium über Dosimetrie der IAEA in Wien am 7.—11. 6. 1960.

<sup>9</sup> J. H. SCHULMAN, R. J. GINTHER, R. D. KIRK u. S. GOULART, *Nucleonics* **18**, 12 (März) [1960].

<sup>10</sup> J. H. SCHULMAN, F. H. ATTIX, E. J. WEST u. R. J. GINTHER, *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 1263 [1960].

\* Manufacture Belge de Lampes et de Materiel Electronique, Brüssel.



## 1. Experimentelles

Als Ausgangssubstanz diente chemisch reines  $MgF_2$  für optische Zwecke von Riedel de Haen. Diese Substanz enthält noch Spuren von Verunreinigungen, die bei Anregung mit UV-Licht als lumineszierende Einschlüsse mit roter, gelber und grüner Emission zu erkennen sind. Das  $MgF_2$  wurde mit  $MnF_2$ , das aus Mangankarbonat mit Flußsäure gefällt worden war und bei Anregung mit UV-Licht nicht lumineszierte, sorgfältig gemischt und bei  $1000^\circ C$  in einer Argon-Atmosphäre geglüht. Beim Mörsern der aktivierten Substanz trat im Gegensatz zur nichtaktivierten eine intensive gelbe Tribolumineszenz, bei RÖNTGEN-Strahlanregung ebenfalls eine intensive gelbe Lumineszenz auf.

Zur Messung der Glow-Kurven wurden die Substanzen in einen aufheizbaren zylindrischen Kupferblock mit einer kreisförmigen Vertiefung von  $7\text{ mm } \phi$  gebracht. In diese Vertiefung wurden die pulverförmigen Leuchtstoffe eingesedimentiert. Die Registrierung der Lumineszenz erfolgte mit einem Multiplier vom Typ RCA 6217 und einem Schreiber (Siemens-Kompensograph). Die RÖNTGEN-Bestrahlung wurde mit einem Siemens-Heliodor, die Dosismessungen mit einem Bomke-Dosimeter (PTW-Freiburg) durchgeführt.

## 2. Meßergebnisse

### Haftstellenanalyse

Die Thermolumineszenz von  $MgF_2/Mn$  ist stark vom Aktiviergehalt abhängig (Abb. 1). Nicht aktiviertes Magnesiumfluorid emittiert beim Aufheizen nach RÖNTGEN-Bestrahlung nur sehr schwach. Mit wachsendem Manganengehalt steigt die Intensität der Thermolumineszenz bis zu einer optimalen Mn-Konzentration an (0,1 Gew.-%  $MnF_2$ ); bei noch höheren Mn-Zusätzen wird die Intensität wieder kleiner.

Die Lage der Glow-Maxima zeigt Abb. 2. Außer den beiden Hauptmaxima bei  $68^\circ C$  und  $131^\circ C$  sind noch 3 weitere bei  $197^\circ C$ ,  $257^\circ C$  und etwa  $310^\circ C$  zu erkennen. Mit 0,1%  $MnF_2$  aktiviertes  $MgF_2$  besitzt statt der beiden Maxima bei  $197^\circ C$  und  $257^\circ C$  nur eines bei  $218^\circ C$ , das durch Überlagerung der beiden Peaks entsteht. Dies konnte durch folgenden einfachen Versuch bestätigt werden:

Eine Probe (mit 0,1%  $MnF_2$ ) wurde jeweils nach der RÖNTGEN-Bestrahlung bis zu einer gewissen Temperatur vorgeheizt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann die Glow-Kurve aufgenommen. Bei dem Maximum bei  $218^\circ C$  wird nicht nur die Höhe kleiner, es ändert sich auch dessen Lage. Die Haftstel-

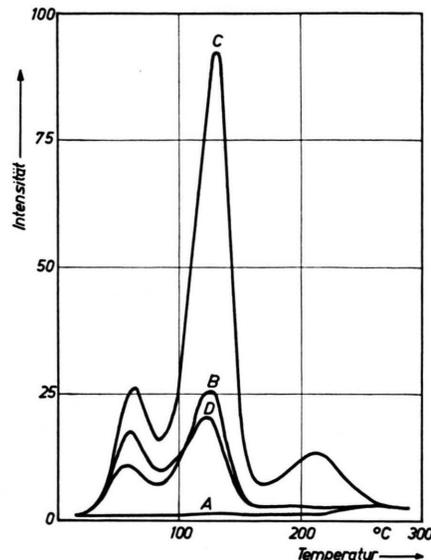


Abb. 1. Glow-Kurven von  $MgF_2/MnF_2$  nach Bestrahlung mit  $108\text{ r } 75\text{ kV}$ -RÖNTGEN-Strahlen. A: nicht aktiviert; B: 0,02 Gew.-%  $MnF_2$ ; C: 0,1 Gew.-%  $MnF_2$ ; D: 0,5 Gew.-%  $MnF_2$ ; Aufheizgeschwindigkeit:  $0,47^\circ/\text{sec}$ .

len, die das  $197^\circ C$ -Maximum verursachen, sind bei einer Vorheiztemperatur von etwa  $230^\circ C$  völlig entleert. Der Peak hat sich daher nach etwa  $250^\circ C$  verschoben (Abb. 3). Bei noch höheren Vorheiztemperaturen bleibt lediglich das Maximum bei  $310^\circ C$  übrig.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E$ , d. h. des energetischen Abstandes der Haftstelle vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes, sind eine Reihe von Verfahren bekannt<sup>1, 11-13</sup>. Wir haben für die beiden Peaks bei  $131^\circ C$  und  $197^\circ C$  die Methode des exponentiellen Anstiegs verwendet. Nach der Theorie von RANDALL, WILKINS, GARLICK und GIBSON (s. Anm.<sup>12, 14</sup>) erfolgt der Anstieg eines Glow-Maximums nach der Formel

$$I = C e^{-E/kT}.$$

Hier ist  $C$  eine Konstante,  $E$  die Aktivierungsenergie oder Haftstellentiefe,  $k$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Trägt man den Logarithmus der Lumineszenzintensität  $I$  als Funktion von  $1/T$  auf, ergibt sich eine Gerade, aus deren Anstieg  $E$  ermittelt werden kann. Mit hoher Schreibgeschwindigkeit und genügender Empfindlichkeit konnte der Anstieg bei beiden Maxima über 2 Zeh-

<sup>11</sup> I. A. PARFANOWITSCH, J. Exp. Theor. Phys. **26**, 690 [1954].

<sup>12</sup> J. T. RANDALL u. M. H. F. WILKINS, Proc. Roy. Soc., Lond. **A 184**, 366 [1945].

<sup>13</sup> A. HALPERIN u. A. A. BARNER, Phys. Rev. **117**, 408 [1960].

<sup>14</sup> G. F. J. GARLICK u. A. F. GIBSON, Proc. Phys. Soc., Lond. **60**, 574 [1948].

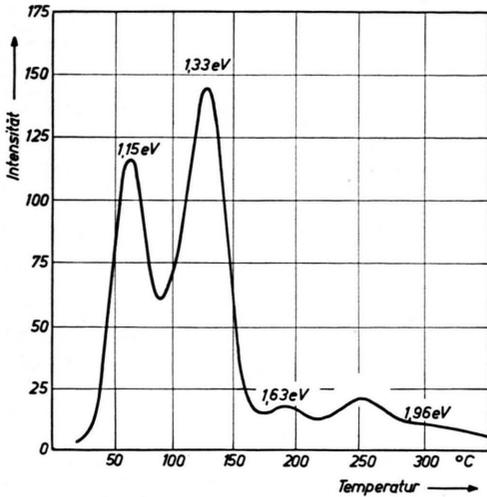


Abb. 2. Glow-Kurve von  $MgF_2/0,05\% MnF_2$  nach Bestrahlung mit 325 r 75 kV-RÖNTGEN-Strahlen. Aufheizgeschwindigkeit:  $0,47^\circ/sec$ . Die Aktivierungsenergie für jedes Maximum ist an der Kurve eingetragen, für das Maximum bei  $257^\circ C$  beträgt sie  $1,84 eV$ .

nerpotenzen gemessen werden. Er erfolgt bis etwa  $30^\circ$  unterhalb des Maximums exponentiell. Für den  $131^\circ C$ -Peak wurde  $E = 1,33 eV$ , für den  $197^\circ C$ -Peak  $E = 1,63 eV$  errechnet. Beide Werte wurden aus mehreren Messungen gemittelt. Die energetische Lage der anderen Haftstellen wurde aus der Formel  $E = a k T_{max}$  ( $a = \text{Konstante}$ ) abgeschätzt<sup>12</sup>. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 2 eingetragen.

### Retrapping

Wird ein Elektron durch Zufuhr von Energie aus einer Haftstelle in das Leitfähigkeitsband gehoben, kann es entweder in einen Aktivatorterm unter Aussendung von Lumineszenzlicht fallen oder wieder von einer Haftstelle eingefangen werden. Den letzteren Prozeß nennt man „Retrapping“<sup>14</sup>. Das Auftreten dieses Retrappings konnte beim  $MgF_2/Mn$  aus folgenden Versuchen geschlossen werden:

Die Höhe des Peaks bei  $68^\circ C$  nimmt sehr schnell ab und ist nach etwa 10-stündiger Lagerzeit nicht mehr zu erkennen (Abb. 4). Das Maximum bei  $131^\circ C$  nimmt hingegen zunächst mit wachsender Lagerzeit etwas zu und sinkt erst nach etwa 8 Stunden unter den Anfangswert. Das Maximum bei  $218^\circ C$  verändert sich auch nach längerer Lagerzeit nur wenig. Die anfängliche Zunahme des Hauptpeaks bei  $131^\circ C$  läßt sich als Retrapping-Effekt deuten. Die Elektronen aus den flacheren Haftstellen gelangen bei Zimmertemperatur mit genügend hoher

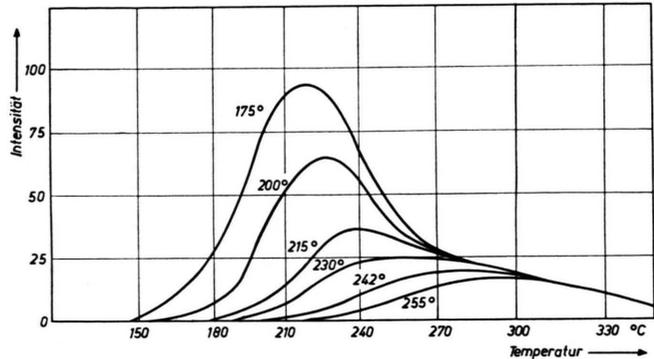


Abb. 3. Glow-Kurven von  $MgF_2/0,1\% MnF_2$  nach Bestrahlung mit 75 kV-RÖNTGEN-Strahlen (540 r). Vorheiztemperatur als Parameter.

Wahrscheinlichkeit in das Leitfähigkeitsband und werden von den  $131^\circ C$ -Haftstellen eingefangen. Einen ähnlichen Effekt fand LUCHNER<sup>15</sup> bei  $CaF_2$ , er wurde von ihm aber nicht gedeutet. Er untersuchte  $CaF_2$ -Mineralien, die durch radioaktive Einschlüsse angeregt worden waren. Eine bei etwa  $245^\circ C$  6 min lang vorgeheizte Probe ergab eine Glow-Kurve, bei der gegenüber einer nicht vorgeheizten ein Maximum bei  $240^\circ C$  verschwunden ist, die

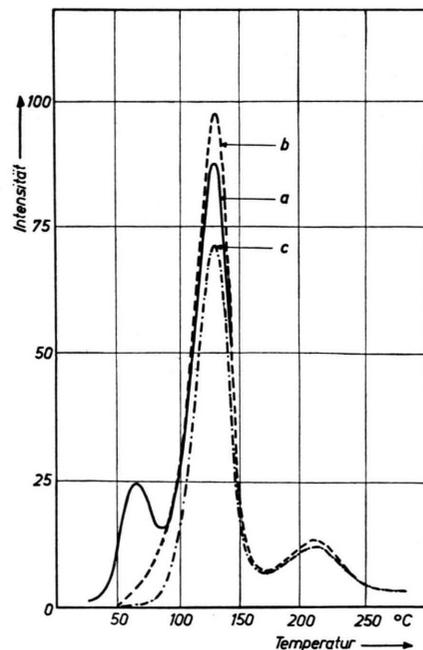


Abb. 4. Einfluß der Lagerzeit von mit 75 kV-RÖNTGEN-Strahlen bestrahlten  $MgF_2/0,1\% MnF_2$ -Proben auf die Form der Glow-Kurve. — Lagerzeit 0 Stunden (a), - - - Lagerzeit 5 Stunden (b), - · - · - Lagerzeit 14 Tage (c).

<sup>15</sup> K. LUCHNER, Z. Phys. **149**, 435 [1957].

Höhe eines bei etwa  $370^\circ\text{C}$  gelegenen Peaks aber zugenommen hat. Wir möchten auch für diesen Befund ein Retrapping verantwortlich machen.

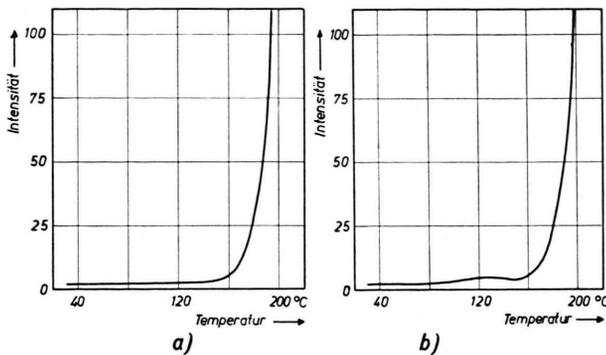


Abb. 5. Glow-Kurven von  $\text{MgF}_2/0,1\% \text{MnF}_2$  (75 kV-RÖNTGEN-Strahlen) nach vorhergegangener Ausheizung der Peaks bei  $68^\circ\text{C}$  und  $131^\circ\text{C}$ . a) Messung sofort; b) Messung nach 5 Tagen Lagerung.

Bewahrt man eine mit RÖNTGEN-Strahlen angeregte Probe, bei der die Maxima bei  $68^\circ$  und  $131^\circ\text{C}$  völlig ausgeheizt worden waren, einige Tage im Dunkeln auf und nimmt dann ohne nochmalige Anregung eine Glow-Kurve auf, tritt das  $131^\circ\text{C}$ -Maximum wieder auf (Abb. 5). Dieser Befund ist leicht zu deuten. Die Elektronen des stark besetzten  $197^\circ\text{C}$ -Niveaus besitzen auch bei Zimmertemperatur eine gewisse Wahrscheinlichkeit, ins Leitfähigkeitsband zu gelangen. Ein Teil dieser Elektronen kann dann von den  $131^\circ\text{C}$ -Haftstellen eingefangen werden.

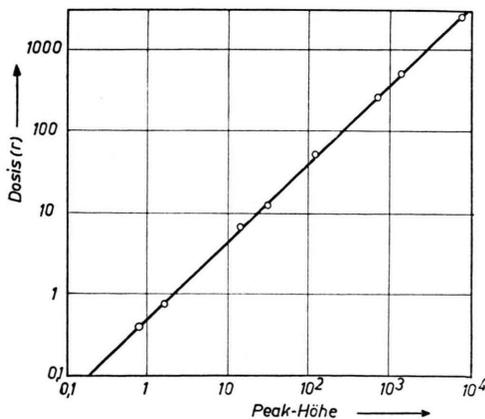


Abb. 6. Dosisabhängigkeit der Thermolumineszenz ( $131^\circ\text{C}$  Maximum der Glow-Kurve) von  $\text{MgF}_2/0,1\% \text{MnF}_2$  (75 kV-RÖNTGEN-Strahlen).

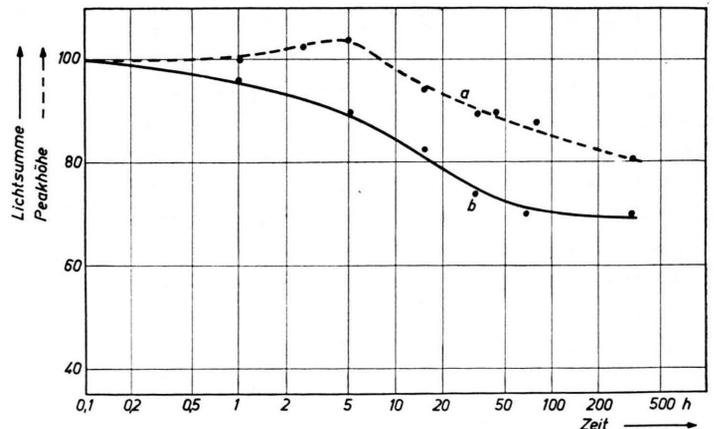


Abb. 7. Höhe des  $131^\circ\text{C}$ -Maximums der Glow-Kurve (a) und Lichtsumme (b) von mit 108 r (75 kV-RÖNTGEN-Strahlen) bestrahltem  $\text{MgF}_2/0,1\% \text{MnF}_2$  als Funktion der Lagerzeit.

### Eignung als Dosimeter

Im folgenden soll die Thermolumineszenz von  $\text{MgF}_2/\text{Mn}$  unter dem Gesichtspunkt der Verwendung als Dosimetersubstanz betrachtet werden. Von den eingangs erwähnten Forderungen sind hohe Empfindlichkeit und dosisproportionale Anzeige gut erfüllt (Abb. 6).  $\text{MgF}_2/\text{Mn}$  besitzt Dosisproportionalität im Bereich von 0,1 bis über  $4 \cdot 10^3$  r. Mit der verwendeten Anlage ließen sich noch 50 mr gut nachweisen, eine untere Nachweisgrenze von einigen mr sollte bei einer besseren Registriereinrichtung leicht möglich sein.

Eine weitere Forderung war eine genügende Speicherfähigkeit. Eine gute Speicherung ist gewährleistet, wenn die Glow-Maxima bei genügend hohen Temperaturen liegen. Die Abnahme der Lichtsumme und der Höhe des  $131^\circ\text{C}$ -Peaks nach Lagerung der bestrahlten Proben bei Zimmertemperatur zeigt Abb. 7. Die anfängliche Zunahme des Peaks ist, wie oben erwähnt, durch Retrapping bedingt, siehe auch Abb. 4. Hinsichtlich Speicherfähigkeit ist  $\text{CaF}_2/\text{Mn}$  dem  $\text{MgF}_2/\text{Mn}$  überlegen. Es dürfte jedoch genügend Fälle geben, wo eine Speicherfähigkeit über 1 Woche genügt. Hierfür eignet sich  $\text{MgF}_2/\text{Mn}$ , insbesondere, wenn nicht die gesamte Lichtsumme, sondern die Höhe des 2. Peaks gemessen wird. Die Forderung nach Wellenlängenunabhängigkeit ist besser erfüllt als bei  $\text{CaF}_2/\text{Mn}$ .

Der Schutzkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Zuwendungen zu großem Dank verpflichtet.