

- [11] LEROY-EYRING, M.: Fluorite related oxide phases of the rare earth and actinide elements. *Adv. Chem. Series* **71** (1967) S. 67–85.
- [12] WAINTAL, A. und GONDORAND, M.: Transformation sous très haute pression et à très haute température des composés  $\text{SmLiO}_2$ ,  $\text{EuLiO}_2$ ,  $\text{GdLiO}_2$ ,  $\text{TbSiO}_2$ . *Mater. Res. Bull.* **2** (1967) S. 889–894.
- [13] NELSON, W. F., BARBER, S. W., BIERINGER, R. J. und KING, F. T.: Optical properties of the rare earths when doped into pure fused silica. In: PRINS, J. E.: *Physics of non-crystalline solids*. Amsterdam: North Holland Publ. 1965. S. 625–634. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 118.]
- [14] KARAPETYAN, G. O.: Luminescence of glasses with rare-earth activators. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **27** (1963) S. 779–802.
- [15] RZHEVSKII, M. B.: Lumineszenz von Gläsern aktiviert mit  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . *Glas, Sitalle und Silicatmaterialien* **1** (1970) S. 72–77.
- [16] DIEKE, G. H., CROSSWHITE, H. M. und DUNN, B.: Emission spectra of doubly and triply ionized rare earths. *J. opt. Soc. Amer.* **51** (1961) S. 820–827.
- [17] GEISLER, H. F. und HELLWEGE, K. H.: Spektrum und Leuchtprozeß von kristallinem Terbiumbromat. *Z. Physik* **136** (1953) S. 293–302.
- [18] CABEZAS, A. Y. und DE SHAZER, L. G.: Radiative transfer of energy between rare-earth ions in glass. *Appl. phys. Letters* **4** (1963) S. 37–39.
- [19] VOELLENKLE, H. und WITTMANN, A.: Zur Kristallstruktur von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ . *Naturwiss.* **54** (1967) S. 441.
- [20] SEEMANN, H.: Die Kristallstruktur des Lithiummetasilicates  $(\text{Li}_2\text{SiO}_3)_x$ . *Acta Crystallogr.* **9** (1956) S. 251–252.
- [21] LIEBAU, F.: Untersuchungen an Schichtsilicaten des Formeltyps  $\text{Am}(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ . Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . *Acta Crystallogr.* **14** (1961) S. 389–395. 72-0768

DK 666.1.031.13:536.5:666.1.038.3:666.112.92:546.18:546.57:535.37:539.1.074

## Einfluß der Schmelz- und Tempertechnologie auf die Dosimeteigenschaften silberaktivierter Phosphatgläser

Von HANS HERBERT KÄS, Wetzlar, ARNO MAY und ARTHUR SCHARMANN, Gießen

(Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Firma Leitz, Wetzlar, und dem I. Physikalischen Institut der Universität Gießen)

(Eingegangen am 21. Juli 1971)

Es wird der Einfluß der Schmelzzeit und -temperatur, der Abkühlgeschwindigkeit und Temperung auf Predose, Empfindlichkeit, Anklingverhalten, Halbwertsbreite und Lage der Lumineszenzbanden silberaktivierter Phosphatgläser untersucht.

In reinen Lithium-Aluminiummetaphosphatgläsern tritt bei hohen Silbergehalten neben der Bande bei 585 nm, abhängig von der Wärmeverbehandlung, eine zweite Bande bei 490 nm auf. Zugabe von  $\text{BeO}$  verhindert deren Ausbildung. Erhöhung von Schmelzzeit und -temperatur, Verlängerung der Temperung und Verkleinerung der Abkühlgeschwindigkeit führen zu kleineren Anklingzeiten. Die Predose zeigt

abhängig von Schmelzzeit und -temperatur ein Minimum, abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit ein Maximum und eine Zunahme mit der Temperzeit. Die Empfindlichkeit durchläuft als Funktion der Schmelzzeit und -temperatur ein Maximum, ist unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und nimmt mit der Temperzeit zu. Halbwertsbreite und Lage der Lumineszenzbanden besitzen, abhängig von der Schmelzzeit, -temperatur und der Temperzeit, Extrema.

Aus diesen Ergebnissen werden Rückschlüsse auf die Struktur silberaktivierter Phosphatgläser als Funktion der Wärmeverbehandlung gezogen.

### Influence of melting and heat treatment technology on the dosimeter properties of silver-activated phosphate glasses

The influence of melting time and temperature, cooling rate and heat treatment on predose, sensitivity, position and half width of the luminescent bands were investigated in silver activated phosphate glasses.

In pure lithium aluminium metaphosphate glasses at high silver contents, in addition to the band at 585 nm, a second one dependent on heat treatment appears at 490 nm. Addition of  $\text{BeO}$  retarded its development. Increased melting time, higher melting temperature, prolonged heat treatment and lower cooling rates led to shorter decay times. The predose showed a minimum dependent on melting time and tempera-

ture, a maximum dependent on cooling rate and an increase with time of heat treatment. The sensitivity showed a maximum in relation to melting time and temperature, was independent of cooling rate but increased with time of heat treatment. Half width and position of luminescent bands were independent of melting time, melting temperature and heat treatment time.

These results lead to certain conclusions about the relation between structure and thermal history of silver activated phosphate glasses.

### Influence des techniques de fusion et de trempe utilisées pour la préparation de verres de phosphate activés à l'argent sur les propriétés dosimétriques de ces verres

On étudie l'influence de la durée et de la température de fusion, de la vitesse de refroidissement et de la trempe sur le prédosage, la sensibilité, la résonance, la largeur moyenne et l'emplacement des bandes de luminescence de verres de phosphate activés à l'argent.

Dans les verres purs de métaphosphate d'aluminium-lithium, les fortes teneurs en argent provoquent l'apparition, à côté de la bande à 585 nm, d'une seconde bande à 490 nm, qui dépend du traitement thermique préalable. L'addition de  $\text{BeO}$  empêche la formation de cette bande. L'augmentation de la durée et de la température de fusion ou de la durée de la trempe et la diminution de la vitesse de refroidissement réduisent les temps de résonance. Le prédosage montre,

vis-à-vis de la durée et de la température de fusion, un minimum et vis-à-vis de la vitesse de refroidissement, un maximum et une augmentation en fonction de la durée de la trempe. La sensibilité passe par un maximum en fonction de la durée et de la température de fusion, elle est indépendante de la vitesse de refroidissement et augmente avec la durée de la trempe. La largeur moyenne et la position des bandes de luminescence passent par des valeurs extrêmes en fonction de la durée ou de la température de fusion et de la durée de la trempe.

Les résultats ci-dessus permettent de tirer des conclusions sur la structure des verres de phosphate activés à l'argent à partir de leur traitement thermique préalable.

Beim Radiofotolumineszenzeffekt entstehen durch Einwirkung ionisierender Strahlung stabile lumineszenz-

fähige Zentren, deren Lumineszenzintensität der eingestrahlten Strahlungs-dosis proportional ist [1, 2]. Die

Energie des zur Anregung der Lumineszenz dienenden UV-Lichtes verteilt sich auf Wärmeschwingungen der Zentren und die Energie der emittierten Strahlung. Die Energieübertragungsmöglichkeit zwischen lumineszierendem Zentrum und der Glasmatrix hängt von der Struktur der Glasmatrix und der Rolle des Zentrums im Glasnetzwerk ab [3, 4]. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung beeinflusst deshalb der durch die thermische Vorbehandlung im Glas eingefrorene Ordnungszustand die Lumineszenz [5].

Im Spezialfall silberaktivierter Gläser spielt zusätzlich die hohe Entmischungsneigung eine Rolle. Die Silberionen lagern sich schwarmartig zusammen. Größe und Form dieser „Cluster“ hängen entscheidend von der thermischen Vorbehandlung ab. ESR- und optische Untersuchungen [6, 7, 8] zeigen, daß die Silberionen die durch die Bestrahlung entstehenden Elektronen unter Bildung eines Ag(I)-Zentrums und die positiven Löcher in den PO<sub>4</sub>-Tetraedern unter Bildung eines Ag(III)-Zentrums einfangen. Für den Aufbau der Radiofotolumineszenz ist primär das Ag(III)-Zentrum maßgeblich. Bei hohem Silbergehalt neigen Ag(I)- und Ag(III)-Zentren durch Austauschreaktionen zur Aggregat-, bevorzugt Paarbildung. Die Stabilisierung der Zentren erfolgt durch Umlagerung der ihnen benachbarten Alkali- und Silberionen zur Erreichung lokaler elektrischer Neutralität. Diese Diffusionsmechanismen hängen vom Ordnungszustand der Glasmatrix, besonders aber von der Ausbildung von Entmischungsbereichen, ab.

Die Wärmevergangenheit eines Glases beeinflusst damit über den Ordnungszustand der Glasmatrix und die Clusterbildung des Silbers die Lumineszenz silberaktivierter Gläser. Die Optimierung der Schmelz- und Tempertechnologie und das Einstellen gewünschter Eigenschaftswerte erfordern deshalb die Kenntnis der Abhängigkeit der praktisch interessierenden Dosimeter-eigenschaften (Predose, Empfindlichkeit, Anklingverhalten) von der Wärmevergangenheit. In besonderem Maß gilt dies für die durch schnelles Anklingverhalten ausgezeichneten hochsilberhaltigen Gläser.

### 1. Präparatives und Apparatives

Als Glasbasis für Radiofotolumineszenzgläser eignen sich Metaphosphate, bevorzugt LiPO<sub>3</sub> und Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [9 bis 13]. Zur Erhöhung der Verwitterungsbeständigkeit, Verbesserung der Schmelztechnologie und der Sensibilisierung für Neutronen werden Oxide (z. B. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO) zugesetzt. Das den folgenden Untersuchungen zugrundeliegende Glas hat die Zusammensetzung (in Mol-%): 72 LiPO<sub>3</sub>, 28 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Die Temperversuche werden mit einem Glas der Zusammensetzung (in Mol-%) 43 LiPO<sub>3</sub>, 20 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 37 BeO durchgeführt. Die Silberkonzentration beträgt jeweils 1,1; 5 und 8,6 Mol-%. Die Gläser werden im Quarztiegel in schwach oxydierender Atmosphäre erschmolzen, wobei Rohstoffe und Schmelztechnologie größte Sauberkeit erfordern. Soweit nicht anders angegeben, beträgt die Schmelzzeit 40 min, die Schmelztemperatur 1380 °C und die Abgußplattentemperatur 400 °C; die Gläser werden nach dem Abguß grobgetempert.

Als Strahlungsquelle dient <sup>60</sup>Co. Die Bestrahlungsdosis liegt bei 300 R. Die Bestimmung der Dosimeteigenschaften erfolgt nach bekannten Methoden [2]. Als Predose ist diejenige γ-Dosis einer <sup>60</sup>Co-Quelle bezeichnet, mit der

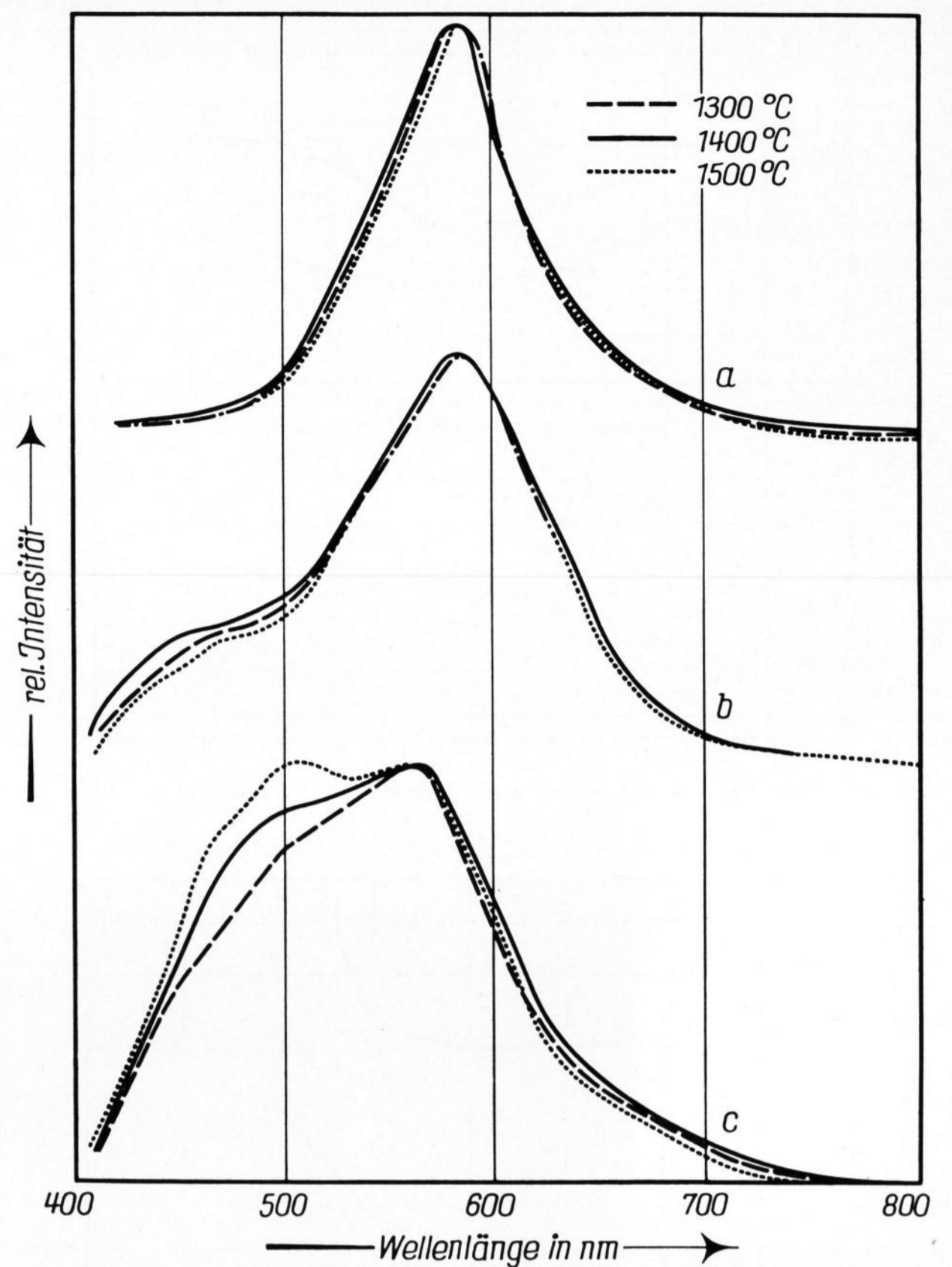


Bild 1. Abhängigkeit der Lumineszenzbanden von der Schmelztemperatur. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

ein Glas bestrahlt werden muß, um die vor der Bestrahlung vorhandene Lumineszenzintensität I<sub>0</sub> zu verdoppeln. Erzeugt die eingestrahlte Dosis D die Lumineszenzintensität I, gilt für die Empfindlichkeit  $E = \frac{I - I_0}{D}$ . Die angegebenen Empfindlichkeiten sind relative Werte, die sich nach Division durch die Empfindlichkeit eines hochempfindlichen Standardglases ergeben. Der Schwerpunkt des die Lumineszenz anregenden UV-Lichtes liegt bei 385 nm.

### 2. Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Bildern 1 bis 15 tragen die Gläser mit 1,1; 5 und 8,6 Mol-% Silber die Bezeichnung a), b) und c). Die Lumineszenzbanden sind jeweils auf gleichen Maximalwert normiert. Da bei den gemessenen Lumineszenzbanden nur relative Änderungen interessieren, findet die Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit des Fotomultipliers keine Berücksichtigung. Von einer Auswertung der Lage und Halbwertsbreite der Banden von Gläsern mit 8,6 Mol-% Silber wird auf Grund der Meßungenauigkeit und des Auftretens einer zweiten Bande abgesehen. In Bild 4, 8, 11 und 15 sind aus Gründen der Platzersparnis die Kurvenscharen a), b) und c), die verschiedene Ordinatenmaßstäcke besitzen, zusammengefaßt.

#### 2.1. Einfluß der Schmelztechnologie

##### 2.1.1. Schmelztemperatur

Bild 1 zeigt die normierten Lumineszenzbanden für verschiedene Silbergehalte und verschiedene Schmelz-

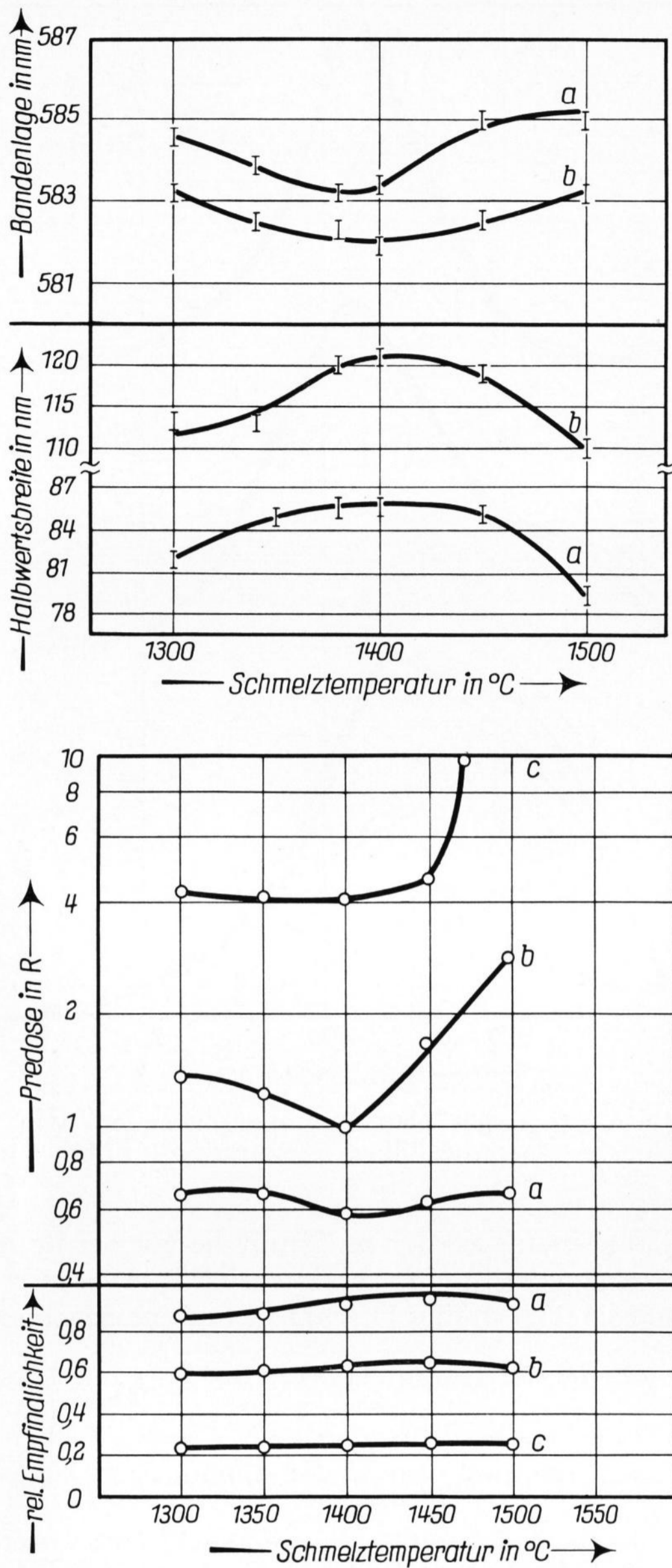


Bild 3. Predose und Empfindlichkeit als Funktion der Schmelztemperatur. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

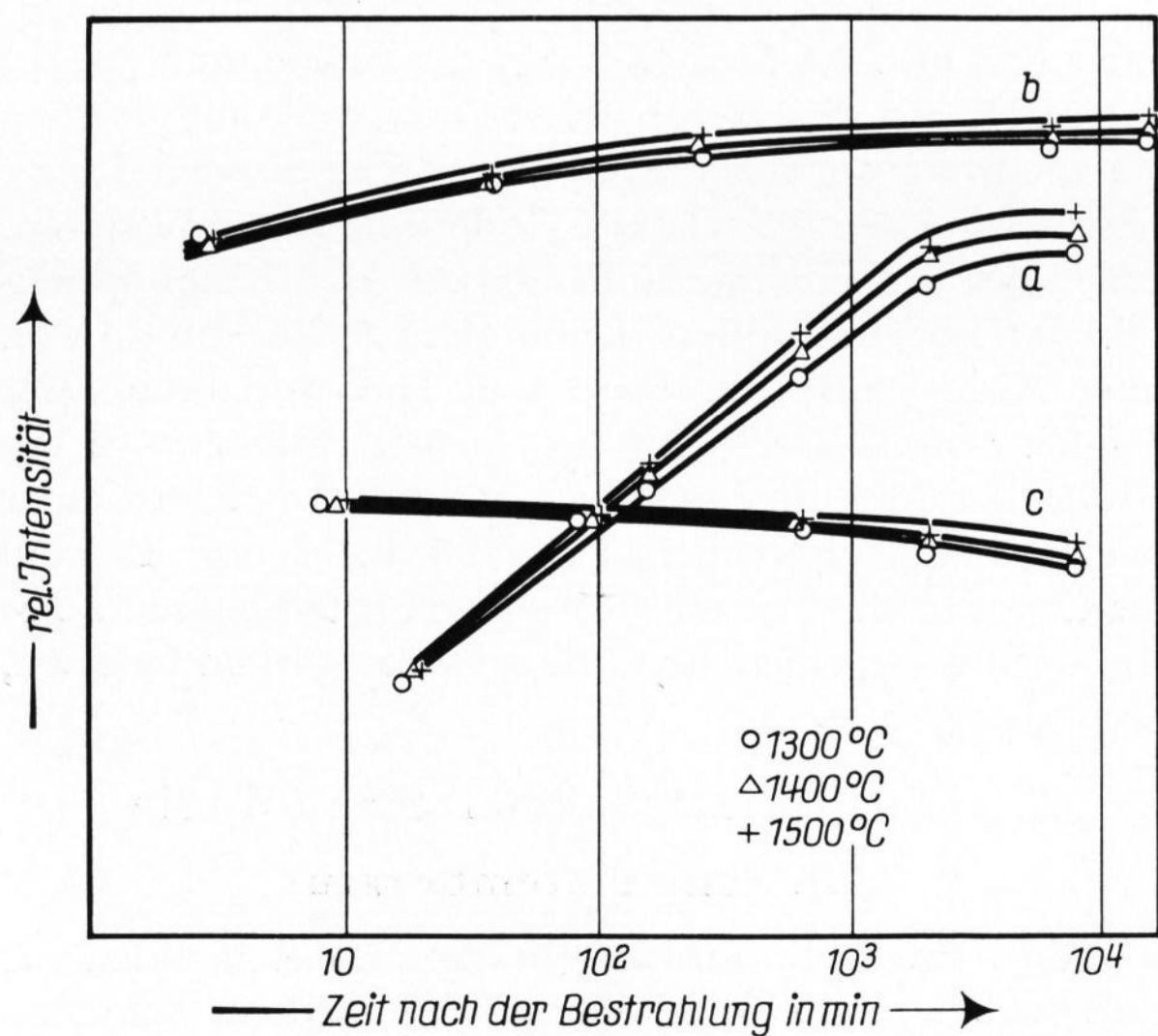


Bild 2. Bandenlage und Halbwertsbreite als Funktion der Schmelztemperatur. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1 und b) 5.

temperaturen als Parameter. In Bild 2 sind die Bandenlage und Halbwertsbreite, in Bild 3 Predose und Empfindlichkeit für verschiedene Silbergehalte als Funktion der Schmelztemperatur aufgetragen. Bild 4 veranschaulicht das Anklingverhalten bei Raumtemperatur für verschiedene Silbergehalte und Schmelztemperaturen als Parameter.

### 2.1.2. Schmelzzeit

Bild 5 zeigt die normierten Lumineszenzbanden für verschiedene Silbergehalte und verschiedene Schmelzzeiten als Parameter. In Bild 6 sind die Bandenlage und Halbwertsbreite, in Bild 7 Predose und Empfindlichkeit für verschiedene Silbergehalte als Funktion der Schmelzzeit eingetragen. Bild 8 verdeutlicht das Anklingverhalten bei Raumtemperatur für verschiedene Silbergehalte und Schmelzzeiten als Parameter.

### 2.2. Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit

Da eine direkte Bestimmung der Abkühlgeschwindigkeit mit einem zu großen Fehler behaftet ist, findet als Maß die Abgußplattentemperatur Verwendung. Zunahme der Abgußplattentemperatur ist, bei gleicher Abgußtemperatur, gleichbedeutend mit Abnahme der Abkühlgeschwindigkeit.

Selbst bei hohen Silbergehalten ist die Bandenform nur sehr wenig von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig. Bild 9 zeigt Bandenlage und Halbwertsbreite, Bild 10 Predose und Empfindlichkeit bei verschiedenen Silbergehalten als Funktionen der Abgußplattentemperatur. In Bild 11 ist das Anklingverhalten bei verschiedenen Silbergehalten und verschiedenen Abgußplattentemperaturen als Parameter eingezeichnet.

### 2.3. Einfluß des Temperns

Die Gläser werden bei 495 °C getempert. Bild 12 zeigt den Einfluß der Temperzeit auf die Bandenform. In Bild 13 sind die Bandenlage und Halbwertsbreite, in Bild 14 Predose und Empfindlichkeit als Funktion der Schmelzzeit aufgetragen. Bild 15 veranschaulicht das Anklingverhalten bei Raumtemperatur für verschiedene Silbergehalte und Temperzeiten als Parameter. Beim Tempern der berylliumoxidfreien Gläser ergeben sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten.

Schließlich sei noch auf die Beobachtung hingewiesen, daß — im Gegensatz zu Bild 14 — beim Tempern abgeschreckter Dosimetergläser zunächst eine geringfügige Abnahme der Predose stattfindet, an die sich dann eine Zunahme anschließt.

## 3. Diskussion

Lage und Form der nach der Bestrahlung entstehenden Lumineszenzbanden hängen von der Silberkonzentration und der Wärmevergangenheit der Gläser ab (Bilder 1, 5 und 11). In berylliumfreien Gläsern liegt bei einer Silberkonzentration von 1,1 Mol-% nur eine relativ

Bild 4. Abhängigkeit des Anklingverhaltens von der Schmelztemperatur. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

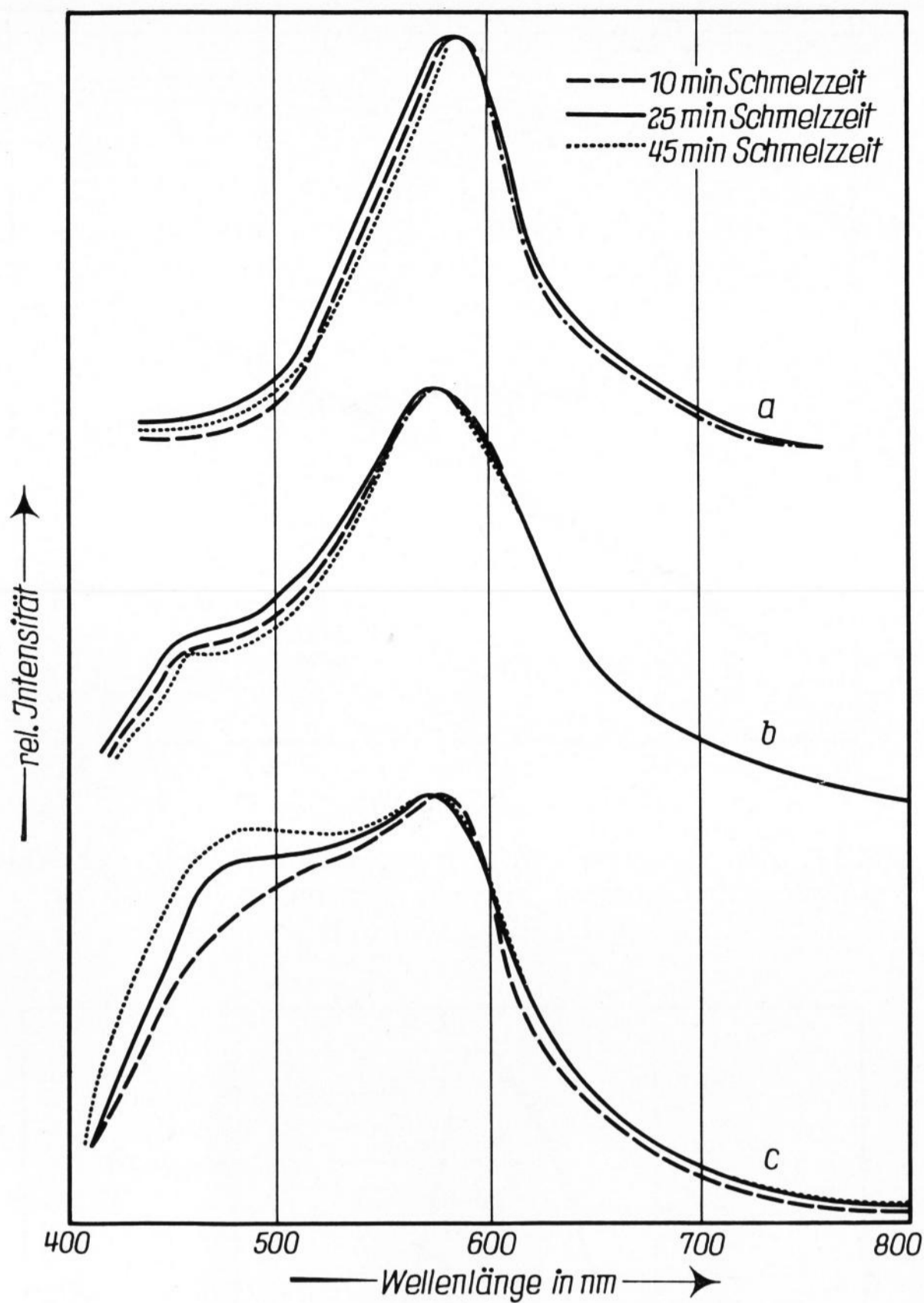


Bild 5. Abhängigkeit der Lumineszenzbanden von der Schmelzzeit. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

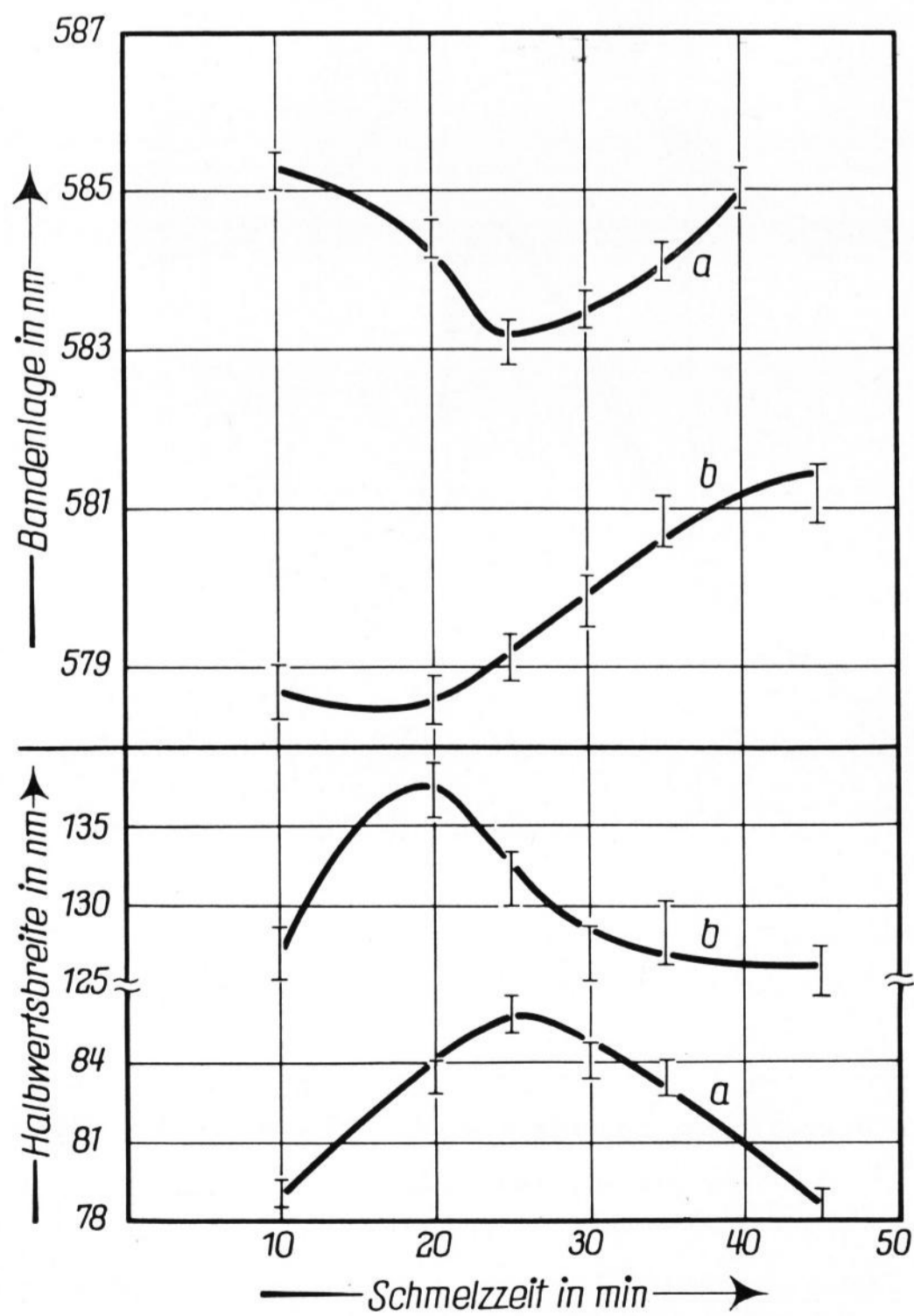


Bild 6. Bandenlage und Halbwertsbreite als Funktion der Schmelzzeit. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1 und b) 5.

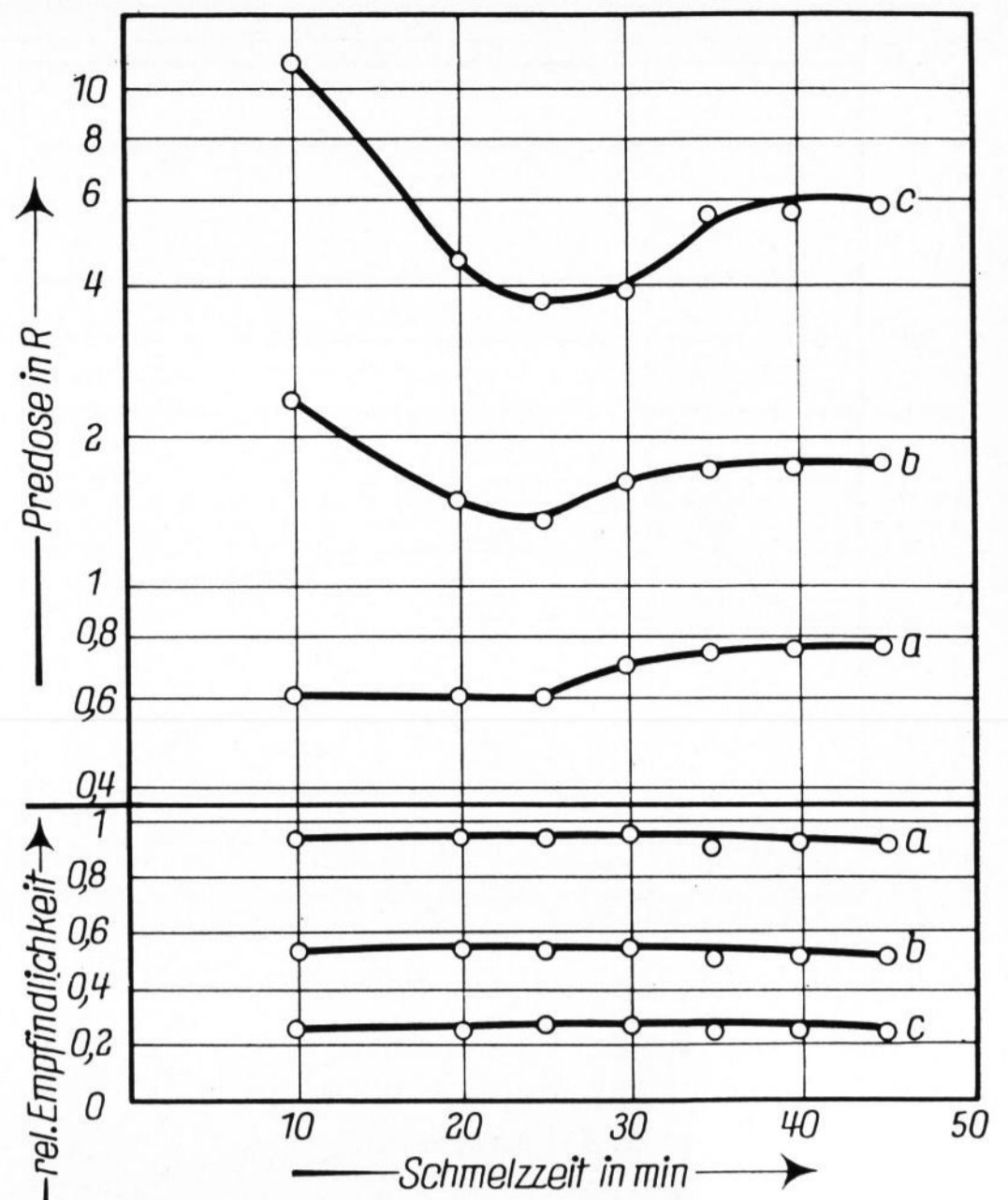


Bild 7. Predose und Empfindlichkeit als Funktion der Schmelzzeit. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

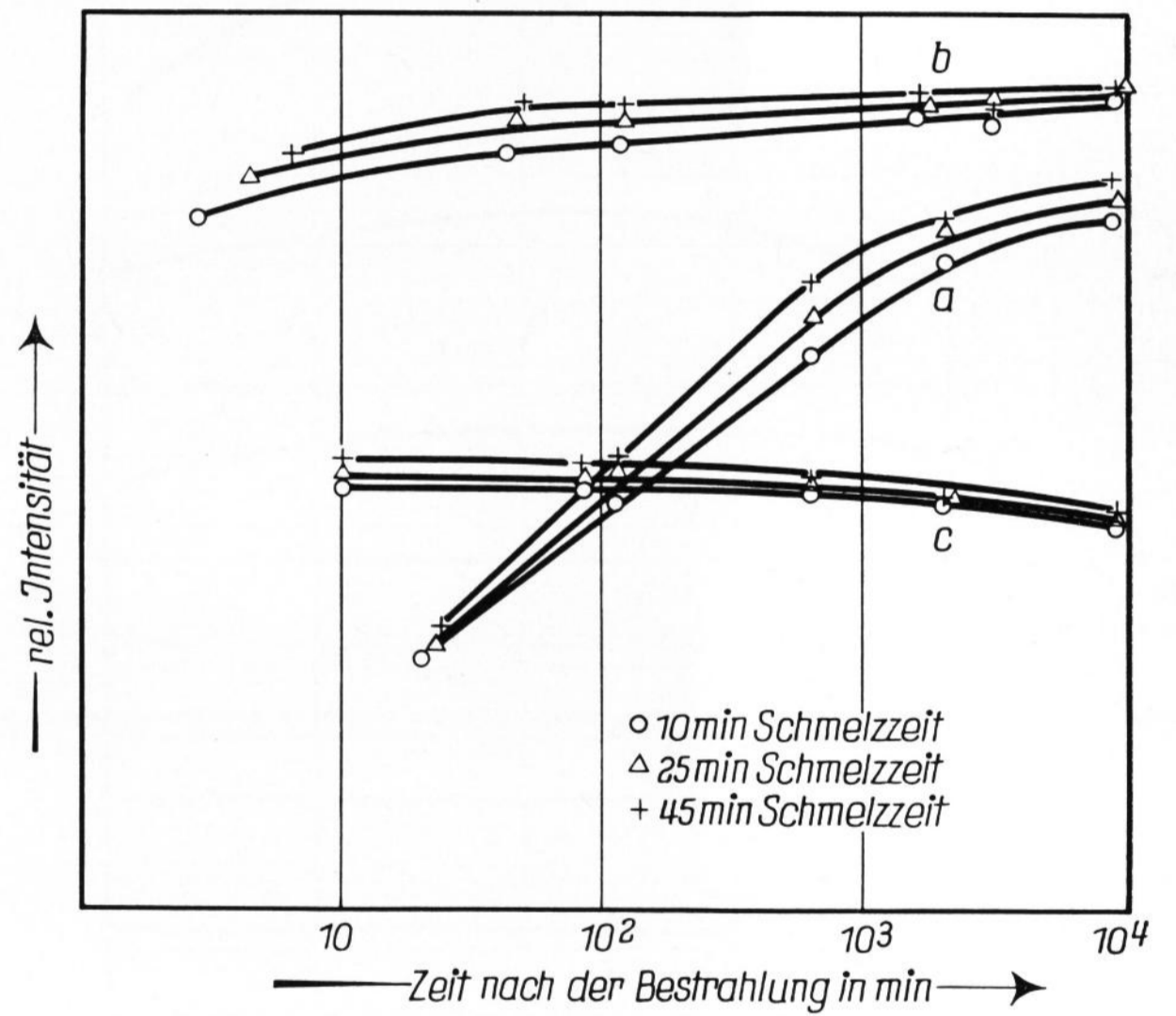


Bild 8. Abhängigkeit des Anklingsverhaltens von der Schmelzzeit. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

schmale Bande bei 590 nm vor, die sich bei einer Silberkonzentration von 5 Mol-% verbreitert, zu kürzeren Wellenlängen verschiebt und eine Schulter bei 490 nm zeigt. Bei 8,6 Mol-% Silber erhält man zwei Banden bei 490 und 570 nm, wobei die Intensität der ersteren mit Erhöhung der Wärmezufuhr während des Schmelzens zunimmt.

Auf Grund der hohen Entmischungsneigung silberhaltiger Gläser bilden sich mit Erhöhung der Wärmezufuhr Bereiche mit gegenüber der Restmatrix erhöhtem Silbergehalt aus. Innerhalb dieser Bereiche wird, ebenso wie durch eine Erhöhung des Gesamtsilbergehaltes, die Neigung zur Aggregatbildung der Silberionen gefördert. Die Abhängigkeit der Intensität der Bande bei 490 nm von der Silberkonzentration und der Wärmebehandlung

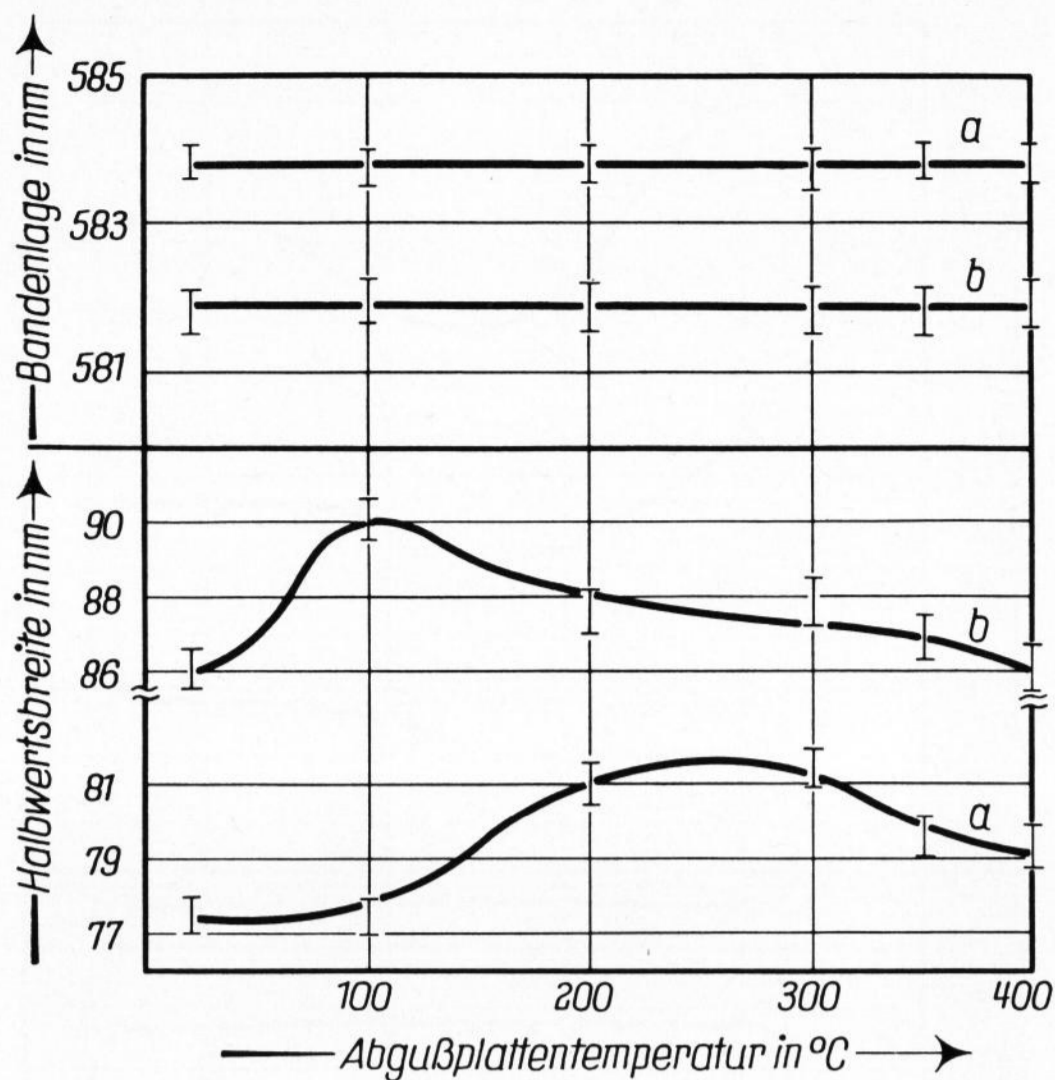


Bild 9. Bandenlage und Halbwertsbreite als Funktion der Abgußplattentemperatur. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1 und b) 5.

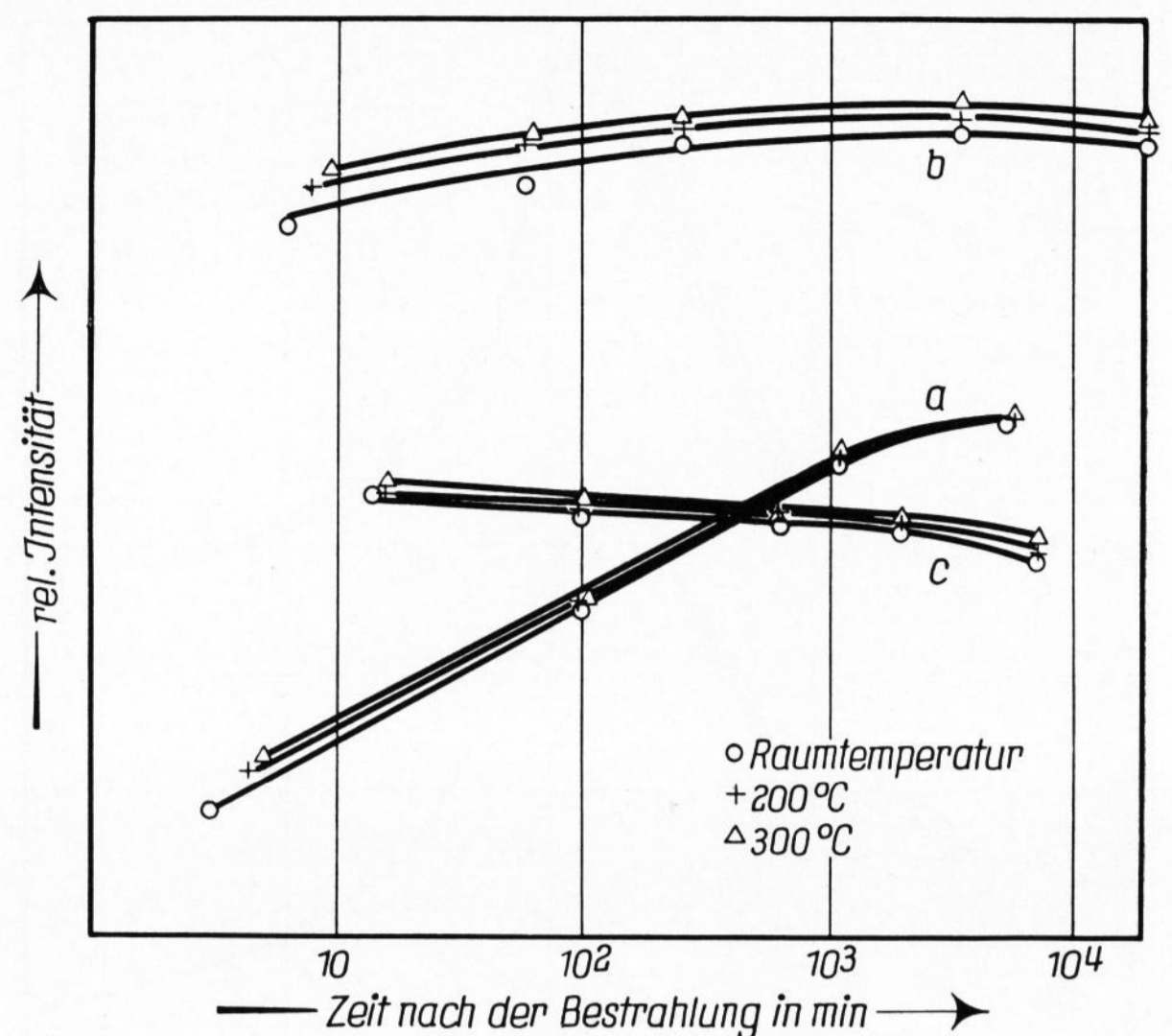


Bild 11. Abhängigkeit des Anklingverhaltens von der Abgußplattentemperatur. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

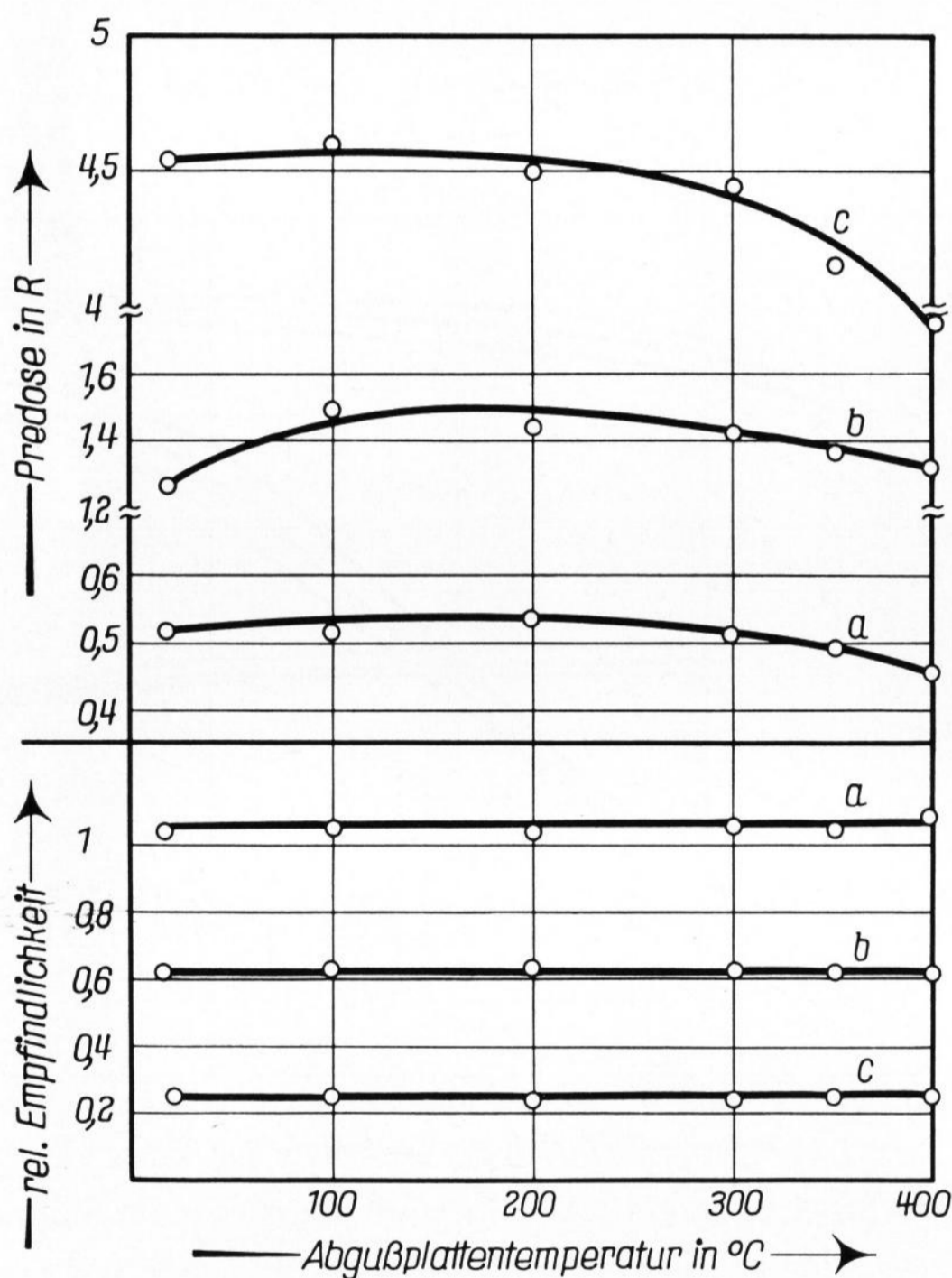


Bild 10. Predose und Empfindlichkeit als Funktion der Abgußplattentemperatur. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

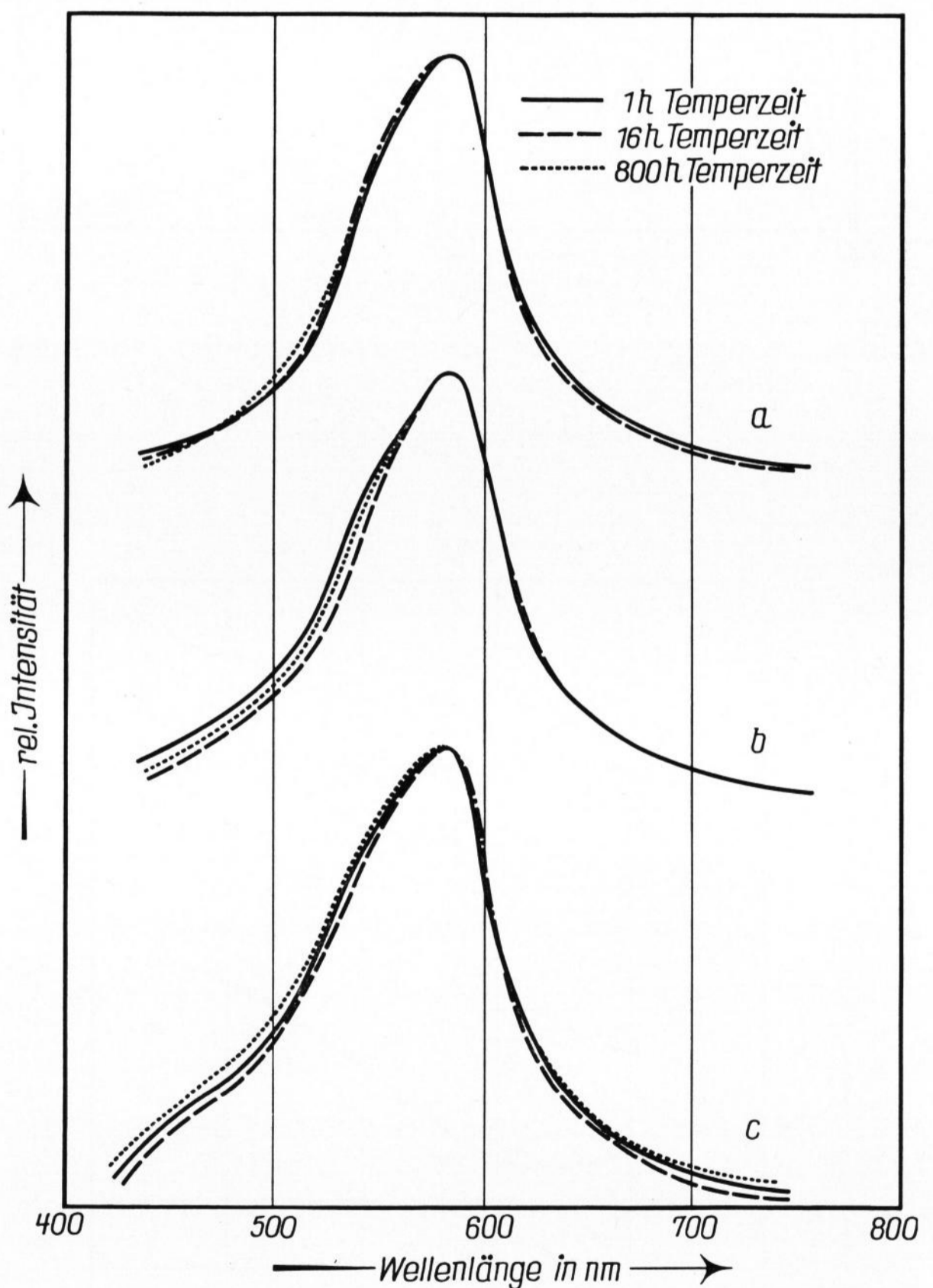


Bild 12. Abhängigkeit der Lumineszenzbanden von der Temperzeit. Tempertemperatur: 495 °C. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

läßt deshalb den Schluß zu, daß die Ursache für diese Bande durch Austauschreaktion gekoppelte Ag(I)- und (oder) Ag(III)-Agglomerate sind.

Die Einführung von Beryllium vergrößert die Beständigkeit der Gläser, führt auf schmalere Banden, verlangsamt das Anklingen und verhindert die Ausbildung der Bande bei 490 nm bei hohen Silbergehalten. Dies zeigt, daß Beryllium als Netzbildner, wahrscheinlich tetraedrisch koordiniert [14], in die Glasmatrix eintritt, wodurch sich deren Festigkeit erhöht.

### 3.1. Schmelzzeit und Schmelztemperatur

Die Bandenlage durchläuft in Abhängigkeit von der Schmelzzeit und -temperatur ein Minimum, die Halb-

wertsbreite der Banden ein Maximum (Bilder 2 und 6). Diese Extrema sind mit einem Minimum der Predose und einem Maximum der Empfindlichkeit gekoppelt (Bilder 3 und 7). Hieraus lassen sich abhängig von der Wärmezufuhr während des Erschmelzens formal drei ineinander übergehende Strukturzustände erkennen.

In der ersten Phase des Erschmelzens fehlt die völlige Homogenisierung. Das Silberion befindet sich

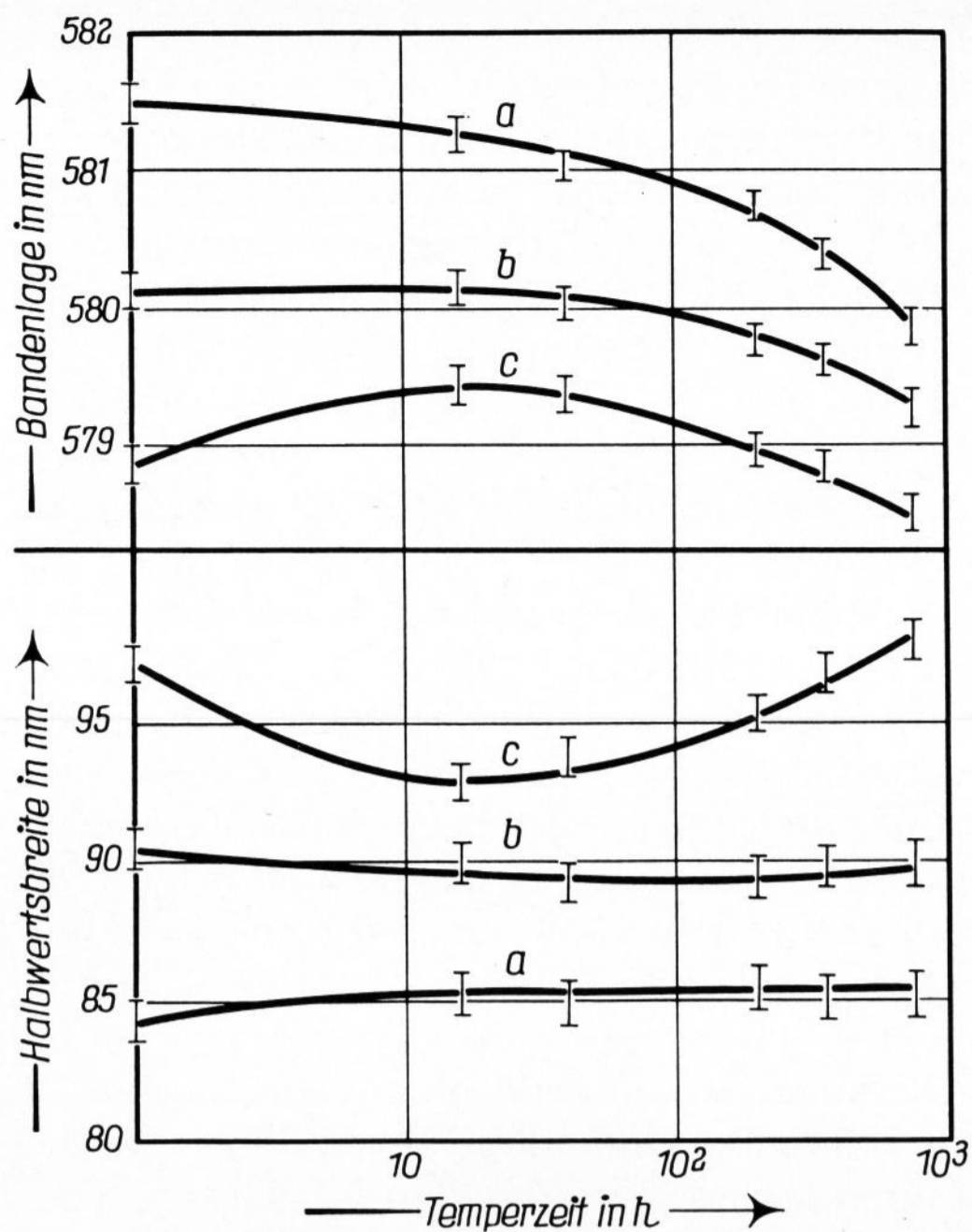


Bild 13. Bandenlage und Halbwertsbreite als Funktion der Temperaturzeit. Tempertemperatur: 495 °C. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

in einer Umgebung, die noch von seiner kristallinen Ausgangssubstanz mitbestimmt wird. Der Ordnungszustand seiner unmittelbaren Umgebung und der ionogene Anteil der Silberbindung sind noch relativ hoch. Ersteres führt zu relativ schmalen Fluoreszenzbanden, letzteres, dank der relativ guten Wechselwirkungsmöglichkeit mit dem nächsten Bindungspartner, zu einer Bandenlage bei relativ großen Wellenlängen und zu einer relativ geringen Lumineszenzausbeute [15]. Die hohe Predose hat ihre Ursache in dem durch teilweise Dissoziation der Ausgangssubstanz entstehenden freien Silber.

In der zweiten Phase des Erschmelzens kommt das Silberion durch zunehmende Homogenisierung in eine

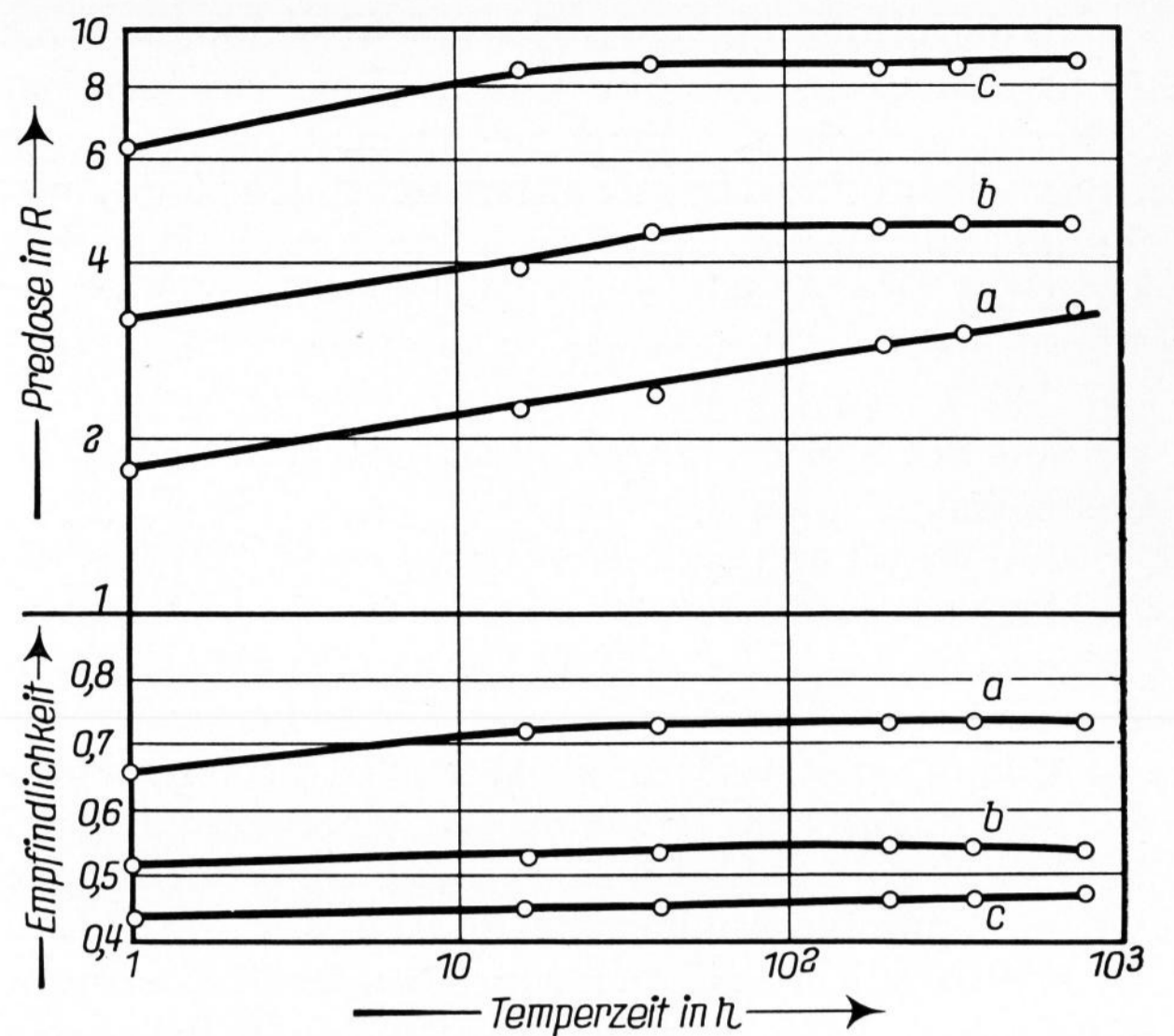


Bild 14. Predose und Empfindlichkeit als Funktion der Temperaturzeit. Tempertemperatur: 495 °C. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

„glasigere Umgebung“, mit geringer Umgebungssymmetrie. Die Folgen sind zunehmende Aufhebung der Auswahlregeln für Elektronenübergänge sowie eine Zunahme der möglichen Energielagen und damit eine Zunahme der Halbwertsbreite der Banden. Eine Erhöhung des Silbergehaltes verändert die chemische Beständigkeit der Gläser nur geringfügig. Silber diffundiert in Gläsern schneller als Lithium [16]. Diese Ergebnisse zeigen, daß Silber kaum Trennstellen im Glasnetzwerk bildet und die Absättigung seiner Ladung kollektiv durch die Umgebung erfolgt. Die damit gegenüber einer Bindung mit relativ hohem ionogenen Anteil verbundene Abnahme der Energieübertragungsmöglichkeit verschiebt die Banden zu kürzeren Wellenlängen und erhöht die Lumineszenzausbeute [15]. Freie, in der ersten Phase des Einschmelzvorganges gebildete Silberatome werden in das Netzwerk eingebaut, dadurch teilweise ionisiert, wodurch die Predose sinkt.

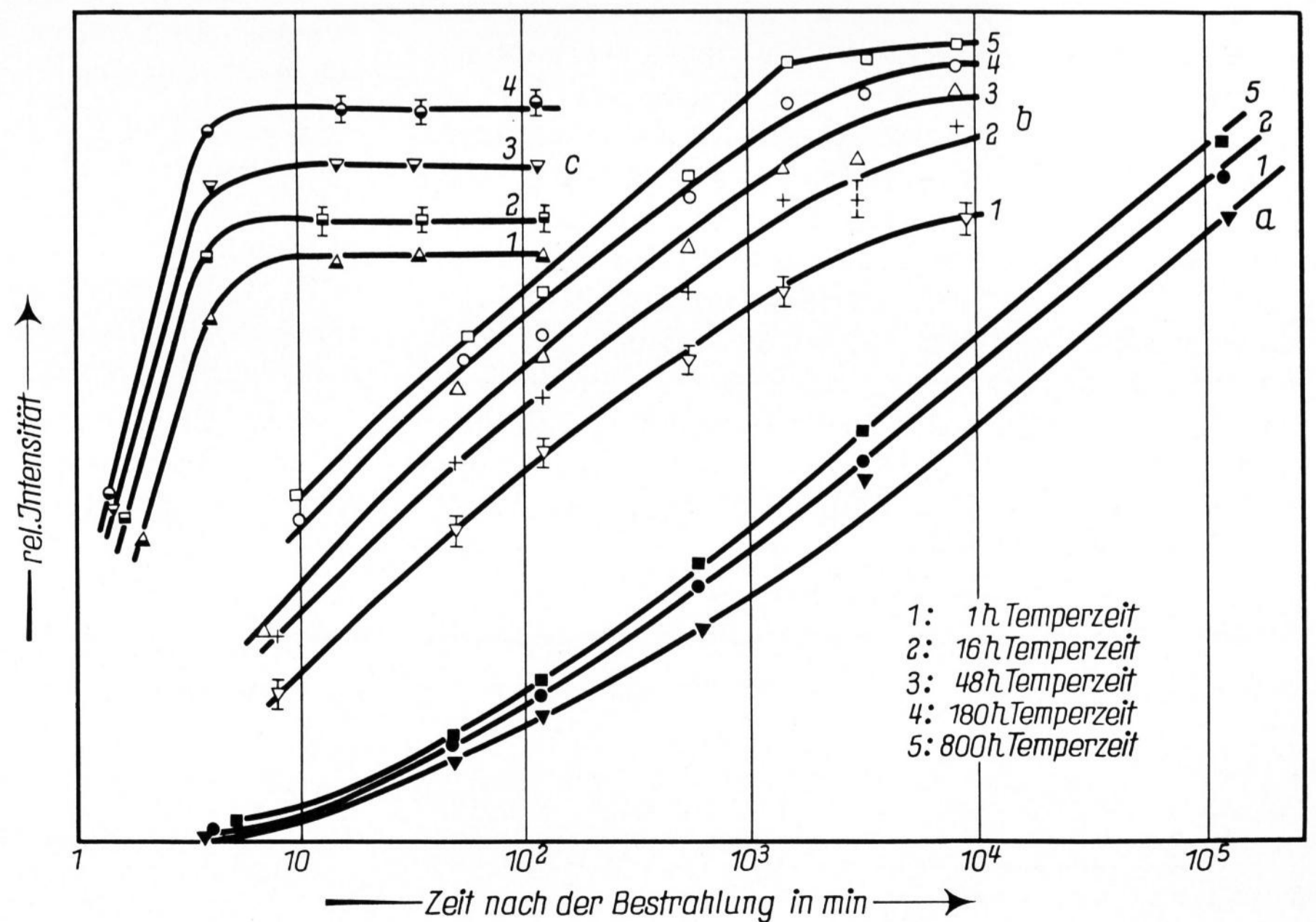


Bild 15. Abhängigkeit des Anklingsverhaltens von der Temperaturzeit. Tempertemperatur: 495 °C. Silberkonzentration (in Mol-%): a) 1,1; b) 5 und c) 8,6.

1: 1h. Temperaturzeit  
 2: 16h. Temperaturzeit  
 3: 48h. Temperaturzeit  
 4: 180h. Temperaturzeit  
 5: 800h. Temperaturzeit

In der dritten Phase des Erschmelzens dominiert die Entmischungsneigung des Glases. Innerhalb der mit Silber angereicherten Bereiche versucht das Silberion einen seinem Kristallgitter näher stehenden Ordnungszustand aufzubauen. Als Folgen treten nach dem oben Gesagten eine Abnahme der Halbwertsbreite und ein Verschieben der Bandenlage zu größeren Wellenlängen auf. Die Clusterbildung des Silbers erschwert die Ionisierung des Silbers und verursacht dadurch einen Predoseanstieg.

Eine Erhöhung der Silberkonzentration verkürzt die Anklingzeit (Bilder 4, 8, 11, 15); das Glas mit 8,6 Mol-% Silber zeigt im untersuchten Zeitraum bereits Fading. Ursache ist die Verkürzung der Diffusionsstrecke, die zur Bildung des Ag(I)- und Ag(III)-Zentrums zurückzulegen ist, durch die Erhöhung der Silberkonzentration. Bei gleichem Silbergehalt verkleinert zunehmende Wärmezufuhr die Anklingzeit (Bilder 4, 8, 11, 15). Diese Ergebnisse beweisen die mit zunehmender Wärmezufuhr zunehmende Clusterbildung des Silbers. In der ersten und zweiten Phase des Erschmelzens überlagern sich diesem Prozeß die oben geschilderten Vorgänge.

### 3.2. Abkühlgeschwindigkeit

Die relative Unabhängigkeit der Form der Banden und der Bandenlage selbst bei hohem Silbergehalt von der Abgußplattentemperatur (Bild 8) zeigt den geringen Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die in der Schmelzphase vorgebildeten Strukturen. Die geringfügige Abnahme der Anklingzeit mit der Erhöhung der Abgußplattentemperatur (Bild 11) macht analog Abschnitt 3.1. die mit zunehmender Wärmezufuhr zunehmende Clusterbildung des Silbers deutlich. Für niedrige Abgußplattentemperaturen erhält man in Übereinstimmung mit den dortigen Ausführungen einen damit verbundenen Anstieg der Predose. Eine weitere Erhöhung der Abgußplattentemperatur führt jedoch zu einer Abnahme der Predose (Bild 10). Zur Erklärung dieses Ergebnisses muß berücksichtigt werden, daß die Lumineszenzausbeute bei konstanter Zentrenzahl mit zunehmenden Spannungen im Glas wegen der damit verbundenen Verschlechterung der Energieübertragungsmöglichkeit zwischen Zentrum und Glasmatrix zunimmt [5]. Mit zunehmender Abgußplattentemperatur werden deshalb zwar mehr Zentren gebildet, andererseits nimmt aber wegen der Abnahme der Spannungen im Glas die Lumineszenzausbeute eines Zentrums ab. Diese gegenläufigen Einflüsse erklären die Ausbildung des Maximums der Predose in Bild 10. In Übereinstimmung damit ist die nur beim Tempern abgeschreckter Gläser beobachtete, dem Predoseanstieg vorausgehende Predoseabnahme. Im Glas vorhandene Spannungen beeinflussen die Lumineszenzausbeute der die Predose verursachenden und die der durch Bestrahlung gebildeten Zentren gleichsinnig. Hieraus resultiert die geringe Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Abgußplattentemperatur (Bild 10).

### 3.3. Temperung

Beim Erschmelzen vorgebildete Entmischungsgebiete bewirken Verkürzung der Anklingzeit, Erhöhung

der Predose und Abnahme der Empfindlichkeit. Bei den durch Tempern gebildeten ist dagegen die Verkürzung der Anklingzeit und die Erhöhung der Predose mit einer Empfindlichkeitszunahme verbunden (Bilder 14 und 15). Für genügend lange Temperzeiten nimmt die Halbwertsbreite der Banden zu, und die Bandenlage verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen, während hohe Schmelztemperatur und lange Schmelzzeit einen umgekehrten Einfluß besitzen (Bilder 2, 6 und 13). Dies zeigt, daß sich durch Tempern ebenfalls Bereiche mit erhöhtem Silbergehalt ausbilden, die aber eine andere Struktur als die beim Erschmelzen vorgebildeten besitzen müssen. Die in den Kurven der Abhängigkeit der Predose und der Empfindlichkeit von der Temperzeit auftretenden Knickpunkte (Bild 14) machen das Vorliegen von zwei Diffusionsvorgängen wahrscheinlich. Bei Temperaturen, die unter der des Erweichungspunktes liegen, diffundieren in erster Näherung nur Silber und Lithium [16]. Wegen des größeren Diffusionskoeffizienten des Silbers bilden sich bei kurzen Temperzeiten bevorzugt Silberanreicherungen aus, in die dann mit zunehmender Temperzeit Lithium eindiffundiert. Reine Silberanreicherungen führen nach dem in Abschnitt 3.1. Gesagten zu Abnahme der Halbwertsbreiten und Verschiebung der Bandenlagen zu größeren Wellenlängen. Mit zunehmender Einwanderung von Lithium liegen Silber und Lithium nebeneinander konkurrierend vor. Die Folgen sind, im Gegensatz zu einer reinen Silberanreicherung, eine Zunahme der Unordnung und der möglichen Energielagen und damit eine Zunahme der Halbwertsbreite und wegen der Abnahme der Energieübertragungsmöglichkeit eine Verschiebung der Bandenlage zu kürzeren Wellenlängen. Diese Vorgänge verursachen die Extrema in Bild 13. BECKER [12] weist nach, daß eine Erhöhung des Gesamtlithiumgehaltes die Empfindlichkeit erhöht. Die beim Tempern auftretende Zunahme der Empfindlichkeit (Bild 14) und die Deutung einer durch das Tempern hervorgerufenen Anreicherung von Lithium und Silber in bestimmten Bereichen der Glasmatrix stimmen damit überein.

## 4. Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Schmelz- und Tempertechnologie die Dosimeteigenschaften maßgeblich beeinflusst.

Das Erreichen eines Minimums der Predose erfordert das genaue Einhalten einer optimalen Schmelzzeit und -temperatur. Günstig wirkt sich eine relativ hohe Abgußplattentemperatur aus, die eine Feintemperung der Gläser überflüssig macht. Um einen Predoseanstieg beim Löschen der Dosisanzeige der Gläser zu vermeiden, muß die Löschtemperatur möglichst niedrig liegen.

Stört eine geringe Predoseerhöhung nicht, empfiehlt sich ein Tempern der Dosimetergläser, da dabei gleichzeitig die Empfindlichkeit erhöht und die Anklingzeit geringfügig verkürzt wird.

Herrn H. STAADEN sei für die gewissenhafte Präparation der Gläser gedankt.

## 5. Literatur

[1] WEYL, W. A., SCHULMAN, J. H., GINTHER, R. J. und EVANS, L. W.: On the fluorescence of atomic silver in glasses and crystals. *J. electrochem. Soc.* **95** (1949) S. 70 bis 75.

[2] SCHULMAN, J. H., GINTHER, R. J., KLICK, C. C. u. a.: Dosimetry of X-rays and gamma-rays by radiophotoluminescence. *J. appl. Phys.* **22** (1951) S. 1479–1487.

- [3] KREIDL, N. J.: Recent studies on the fluorescence of glass. *J. opt. Soc. Amer.* **35** (1945) S. 249–257.
- [4] KÄS, H. H.: Fluoreszenz von  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  und  $UO_2^{2+}$  in Natriumboratgläsern. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) Nr. 5, S. 186–194.
- [5] OHNO, M.: Some observations on the fluorescence of glass. In: VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Bruxelles 1965. C.R. S. 8/1 bis 8/18. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1968) S. 206.]
- [6] YOKOTA, R. und IMAGAWA, H.: ESR studies of radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass. *J. phys. Soc. Japan* **20** (1965) S. 1537–1538.
- [7] YOKOTA, R. und IMAGAWA, H.: Radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass. *J. phys. Soc. Japan* **23** (1967) S. 1038–1048. [Ref. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. 422.]
- [8] FELDMANN, T. und TREININ, A.: Inorganic radicals trapped in glasses at room temperature. IV. Silver radicals in metaphosphate glass. *J. Chem. Phys.* **47** (1967) S. 2754 bis 2758. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 106.]
- [9] BLAIR, G. E.: Phosphate glass composition for dosimeter. USA.-Pat. Nr. 2999819. 12. 9. 1961. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. P 54.]
- [10] BEDIER, R., CARPENTIER, S., FRANCOIS, H. u. a.: Phosphate glass for the dosimetry of X- and gamma-rays. USA.-Pat. Nr. 3294700. 27. 12. 1966.
- [11] YOKOTA, R., NAKAJIAMA, S., FUKUI, T. und FUKUDA, K.: Glass element for dosimeters. USA.-Pat. Nr. 3463664. 26. 9. 1969.
- [12] BECKER, K.: A new dosimeter glass with improved properties. *Nuclear Instr. and Methods* **36** (1965) S. 323 bis 324.
- [13] GINTHER, R. J. und SCHULMAN, J. H.: New glass dosimeter is less energy-dependent. *Nucleonics* **18** (1960) S. 92–94. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 79.]
- [14] MOORE, H. und McMILLAN, P. W.: A study of glasses consisting of the oxides of elements of low atomic weight. Part I. The limits of glass forming compositions in binary, ternary, and other systems of the oxides of certain elements of low atomic weight. Part II. The absorption characteristics of certain of the experimental glasses. Part III. Certain physical and chemical properties of the experimental glasses in relation to the glass. *J. Soc. Glass Technol.* **40** (1965) S. 66 T–96 T, 97 T bis 138 T, 139 T–161 T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 22.]
- [15] TOMASCHEK, R.: Gesetzmäßigkeiten der Linienspektren in festen Körpern. *Phys. Z.* **23** (1932) S. 878–884.
- [16] DOREMUS, R. H.: Diffusion in non-crystalline silicates. In: MACKENZIE, J. D.: Modern aspects of the vitreous state. Vol. 2. London: Butterworths 1962. S. 1–72.

72-0746

DK 548.51:548.313.2:546.883.5-31:546.831.4-31:666.1.038.8:666.266.6

## Zur Wirkungsweise von Gemischen oxidischer Keimbildner in Glaskeramik des Hochquarz-Mischkristalltyps

Von GERD MÜLLER, Mainz

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 27. Oktober 1971)

Von mehreren kommerziellen Glaskeramiken des Hochquarz-Mischkristalltyps ist bekannt, daß die gemeinsame Einführung eines Gemisches von  $TiO_2$  und  $ZrO_2$  in das Ausgangsglas eine optimal feinkörnige und gleichmäßige Volumenkrystallisation gewährleistet. Es wird gezeigt, daß diese Wirkung nicht speziell an die Stoffe  $TiO_2$  und  $ZrO_2$  geknüpft ist, sondern daß Kombinationen anderer Oxide mit

verwandten Ioneneigenschaften ähnlich wirken. Notwendige Voraussetzung scheint aber zu sein, daß sie bei der Ausscheidung aus dem Glas Mischkristalle bilden. Am Beispiel eines Gemisches mit variierten Anteilen von  $Ta_2O_5$  und  $ZrO_2$  wird gezeigt, daß die keimbildende Wirkung analog wie bei  $TiO_2$ - $ZrO_2$ -Gemischen bei einem bestimmten Mengenverhältnis ein Optimum durchläuft.

### On the function of mixed oxide nucleating agents in glass-ceramics of the high-quartz solid solution type

It is well known that, in many commercial glass-ceramics of the high-quartz solid solution type, use of a mixture of  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  in the initial glass gives optimum fine grained uniform bulk crystallization. It is shown that this action is not specific to  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  but that combinations of other oxides with suitable ionic properties are also effective. The

essential condition appears to be that they form a solid solution by separation from the glass. As an example it is shown that a mixture with varying proportions of  $Ta_2O_5$  and  $ZrO_2$  has nucleating properties analogous to those of  $TiO_2$ - $ZrO_2$  mixtures and shows an optimum at a particular ratio.

### Contribution à l'action de mélanges d'oxydes nucléateurs dans des vitrocéramiques du type des solutions solides de $\beta$ -quartz

On sait que l'introduction d'un mélange de  $TiO_2$  et de  $ZrO_2$  dans le verre de base permet une cristallisation optimale, régulière et en grains fins, de la masse de plusieurs vitrocéramiques commerciales du type des solutions solides de  $\beta$ -quartz. On montre que cet effet n'est pas nécessairement lié à la présence de  $TiO_2$  et  $ZrO_2$  et qu'il peut être obtenu en combinant d'autres oxydes de propriétés

ioniques similaires. Il paraît toutefois indispensable que ces oxydes forment des solutions solides lors de leur séparation à partir du verre. En prenant l'exemple d'un mélange renfermant des proportions variables de  $Ta_2O_5$  et  $ZrO_2$ , on montre qu'un effet nucléateur analogue à celui observé pour des mélanges de  $TiO_2$  et  $ZrO_2$  intervient pour un rapport quantitatif déterminé des composants.

Bei der Herstellung glaskeramischer Stoffe wird vielfach die Tatsache ausgenutzt, daß die Zugabe bestimmter Oxide, der sogenannten Keimbildner, zum Glasgemenge eine feinkörnige, gleichmäßige Volumenkrystallisation bei nachfolgender Wärmebehandlung ermöglicht.  $TiO_2$  ist ein bekanntes Beispiel, mit dessen Hilfe unter anderen auch Gläser des Grundsystems

$Li_2O(ZnO, MgO)-Al_2O_3-SiO_2$  unter Bildung sehr kleiner regellos verteilter Kristalle vom Strukturtyp des Hochquarzes kristallisiert werden können. Bei geeigneter Zusammensetzung und Wärmebehandlung kann die Anzahl der Kristalle so groß und ihre mittlere Größe so gering werden, daß das kristallisierte Material für sichtbares Licht nur wenig Lichtstreuung besitzt und