DK 666.112.92:546.161:539.1.074:621.386.82:535.374

Radiofotolumineszenz-Glas mit verbesserten Dosimetereigenschaften

Von Hans Herbert Käs, Wetzlar

(Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Firma Leitz, Wetzlar)

(Eingegangen am 12. April 1972)

Es werden die glastechnologischen und Dosimetereigenschaften eines neuentwickelten Radiofotolumineszenz-Glases auf Fluoridbasis beschrieben. Die Technologie dieser verwitterungsbeständigen Dosimeter erfordert geringeren Energieaufwand und ist weniger anfällig für die Predose erhöhende Verunreinigungen als die herkömmlicher Radiofotolumineszenz-Dosimeter auf Metaphosphatbasis.

Der Ersatz der Metaphosphatgruppe durch Fluor senkt die mittlere Ordnungszahl und damit die γ-Energieabhängigkeit der Dosisanzeige, die für hinreichend kleine Aktivatorkonzentration energieunabhängig wird. Gleichzeitig erhöht sich die Stabilität der Dosisanzeige gegenüber UV-Licht und thermischen Einflüssen. Die Empfindlichkeit durchläuft als Funktion der Aktivatorkonzentration ein Maximum.

Die erhaltenen Dosimetergläser registrieren nahezu γ-energieunabhängig und bis 100 °C fadingfrei eine Dosis von 0,1 R mit einem Fehler von ± 15 %.

Radiophotoluminescent glass with improved dosimeter properties

The technological and dosimeter properties of a newly developed fluoride based photoluminescent glass are described. The technology of this durable dosimeter requires less energy consumption and is less susceptible, so far as predose is concerned, to increased impurities than the common metaphosphate based dosimeter glass.

The replacement of metaphosphate groups by fluoride decrease the average coordination number and thus the γ-energy dependence of the dosage indicated which becomes energy independent for sufficiently small activator concentrations. At the same time the recorded dosage is made more stable against ultraviolet light and thermal effects. Sensitivity passes through a maximum in relation to activator concentration.

The glass developed records dosages of 0,1 R with an error of ± 15 % almost independently of γ-energy and free from fading up to 100 °C.

Verre radiophotoluminescent à propriétés dosimétriques améliorées

On décrit les propriétés verrières et dosimétriques d'un nouveau verre radiophotoluminescent à base de fluorure. La technique de ces dosimètres résistant à l'altération fait qu'ils nécessitent une plus faible dépense d'énergie et sont moins sensibles aux impuretés qui élèvent la prédose que les dosimètres radiophotoluminescents traditionnels à base de métaphosphate.

Le remplacement du groupe métaphosphate par du fluor diminue le nombre atomique moyen et donc la dépendance de la dose indiquée vis-à-vis de l'énergie. Pour une concentration suffisamment faible de l'activateur, cette indication devient même indépendante de l'énergie. Simultanément, la stabilité de l'indication de dose vis-à-vis des UV et des influences thermiques augmente. La sensibilité, en tant que fonction de la concentration de l'activateur, passe par un maximum.

Les verres pour dosimètres obtenus enregistrent d'une manière pratiquement indépendante de l'énergie et jusqu'à 100 °C, sans fading, une dose de 0,1 R avec une erreur de ± 15 %.

Radiofotolumineszenz-Gläser finden Anwendung in der integrierenden Dosimetrie von Gamma-, Beta- und Neutronenstrahlen. Dabei erzeugt die zu messende Strahlung ein Zentrum, das bei Anregung mit UV-Licht lumineszieren, und dessen Lumineszenzintensität der eingestrahlten Dosis proportional ist [1 bis 3]. Der Vorteil dieses Dosimetersystems liegt in der Nichtlöschung der Dosisanzeige bei der Auswertung. Für eine gewünschte Löschung genügt ein kurzzeitiges Ausheizen. Der Meßbereich reicht von 10 mR bis 10^5 R, wobei die Genauigkeit der Anzeige besser als die von Filmdosimetern ist [4].

Bisher entwickelte Radiofotolumineszenz-Gläser besitzen zwei Nachteile. Einmal zeigt die Energieabhängigkeit der Dosisanzeige im Bereich 40 bis 60 keV ein unerwünschtes Maximum, das durch entsprechende Kapselung unterdrückt werden muß. Zum anderen nimmt die Dosisanzeige bei höheren als Raumtemperaturen und durch UV-Lichteinwirkung ab. Ziel der vorliegenden Entwicklung ist, diese Störeffekte zu verkleinern.

1. Entwicklung einer neuen Glasbasis

1.1. Allgemeines

Das Maximum der Energieabhängigkeit verursachen die durch den Fotoeffekt ausgelösten Sekundärelektronen. Deshalb versucht man, Glasbasen mit niedriger mittlerer Ordnungszahl zu verwenden, wobei jedoch die Glasigkeit und die Verwitterungsbeständigkeit Grenzen setzen [5 bis 7]. Bei den bisher in der Praxis bekannt gewordenen Radiofotolumineszenz-Gläsern handelt es sich um silberaktivierte Metaphosphatgläser. Als Grundsystem hat sich $LiPO_3$–$Al(PO_3)_3$ mit Zusätzen von $Be(PO_3)_2$, $Mg(PO_3)_2$, B_2O_3 und BeO bewährt [3, 4, 6 bis 9].

Eigene Untersuchungen ergeben, daß silberaktivierte Gläser auf Fluoridbasis Radiofotolumineszenz zeigen [10]. Dabei verringert der Austausch der PO_3-Gruppe durch Fluor die mittlere Ordnungszahl der Glasbasis und damit die Energieabhängigkeit der Dosisanzeige. Bei geeigneter Kationenzusammensetzung erhält man im System Metaphosphat-Fluorid in jedem Mischungsverhältnis Gläser [11]. Für Radiofotolumineszenz-Dosimetergläser führt die Berücksichtigung von glastechnologischen Gesichtspunkten und Dosimetereigenschaften auf einen optimalen Fluoridgehalt von 65 bis 75 Mol-% [10]. Die im folgenden näher beschriebene Glasbasis enthält (in Mol-%): 70,3 Fluoride (bevorzugt LiF) und 29,7 Metaphosphate ($LiPO_3$, $Al(PO_3)_3$). Sie ist frei von toxischen Stoffen.

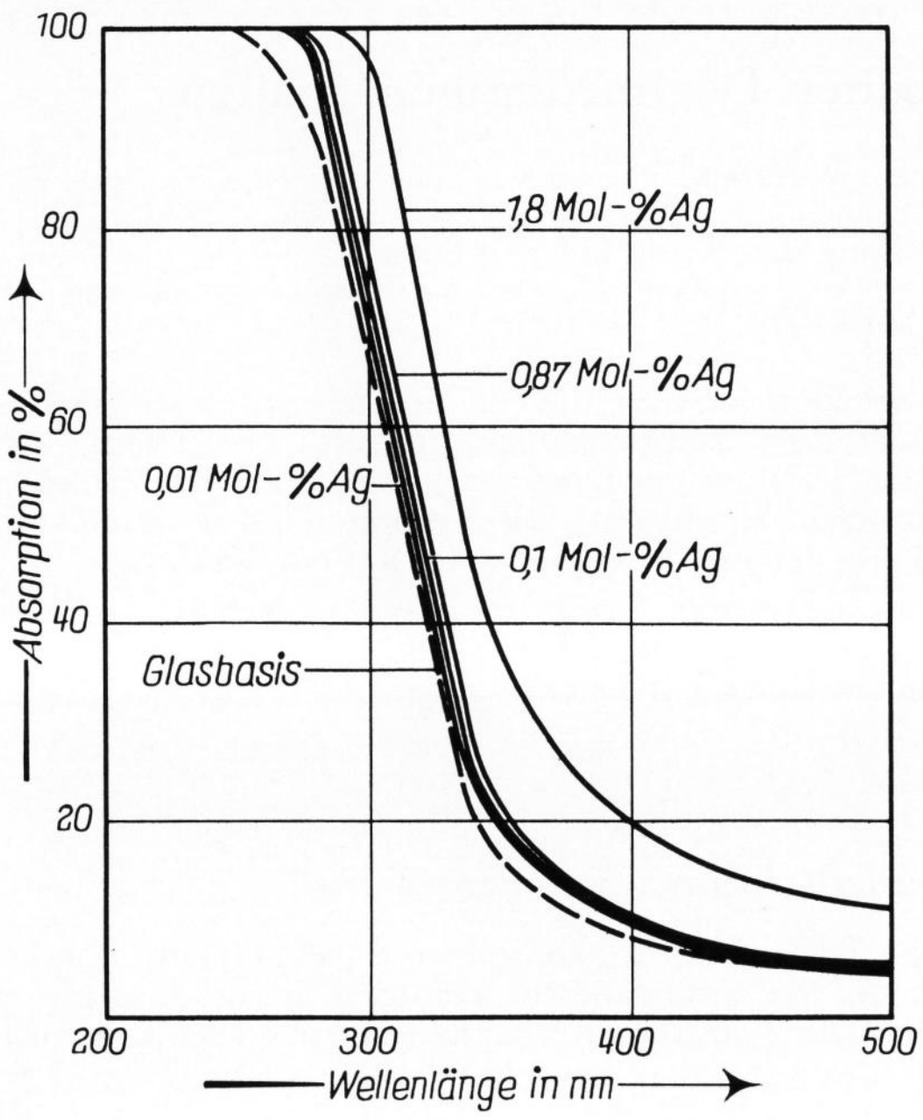


Bild 1. Absorption der unbestrahlten Radiofotolumineszenz-Dosimetergläser auf Fluoridbasis im Bereich 250 bis 500 nm bei verschiedenen Aktivatorkonzentrationen.
Punktiert: undotiertes Glas.

1.2. Schmelz- und Tempertechnologie

Die Herstellung von Dosimetergläsern auf Metaphosphatbasis erfordert Schmelztemperaturen von 1300 bis 1500 °C und Schmelzzeiten von 0,5 bis 1 h [12]. Wegen der geringen Oberflächenspannung und der niedrigen Viskosität hochfluoridhaltiger Schmelzen reichen für Fluoridgläser Schmelzzeiten von 3 bis 8 min bei einer Schmelztemperatur von 1000 bis 1300 °C aus. Neben den Fertigungskosten sinkt dadurch die Gefahr einer die Predose erhöhenden Verunreinigung durch Umgebungseinflüsse und Schmelztiegelmaterial. Die Gläser werden in schwach oxidierender Atmosphäre im Elektroofen erschmolzen, wobei der Fluorabbrand durch geeignete Einlegetechnik und Temperaturführung gering gehalten wird. Der Abguß erfolgt auf vorgewärmte Metallplatten. Eine Feintemperung, die unter Umständen die Predose erhöhen könnte [12], ist nicht erforderlich.

1.3. Glastechnologische Eigenschaften

Die Fluoridglasbasis besitzt eine Dichte von 2,42 g/cm³, einen Ausdehnungskoeffizienten von 17,8 $\cdot 10^{-6}$/°C, eine Transformationstemperatur von 321 °C und eine Abbe-Zahl von 73,3. Als Folge der kleinen Brechzahl ($n_e = 1{,}4993$) treten beim Auswerten der Dosisanzeige nur geringe Reflexionsverluste auf. Die Verwitterungsbeständigkeit und Härte gleicht der optischer Fluor-Kron-Gläser.

1.4. Löslichkeit des aktivierten Silbers

Die Aktivatorkonzentration bestimmt die Kinetik, die Energieabhängigkeit und die Empfindlichkeit von Radiofotolumineszenz-Gläsern. Die Anpassung dieser Eigenschaften an die verschiedenen praktischen Anforderungen setzt deshalb eine möglichst große Variationsmöglichkeit der Silberkonzentration voraus. Bei zu geringer Löslichkeit fällt Silber aus, erhöht sprunghaft die Predose und erzeugt zusätzliche Absorptionsbanden bei 370 nm. Letzteres verhindert das Eindringen des die Lumineszenz anregenden UV-Lichtes in tiefere Glasschichten, wodurch die effektive Radiofotolumineszenz-Empfindlichkeit eines Glasvolumens sinkt.

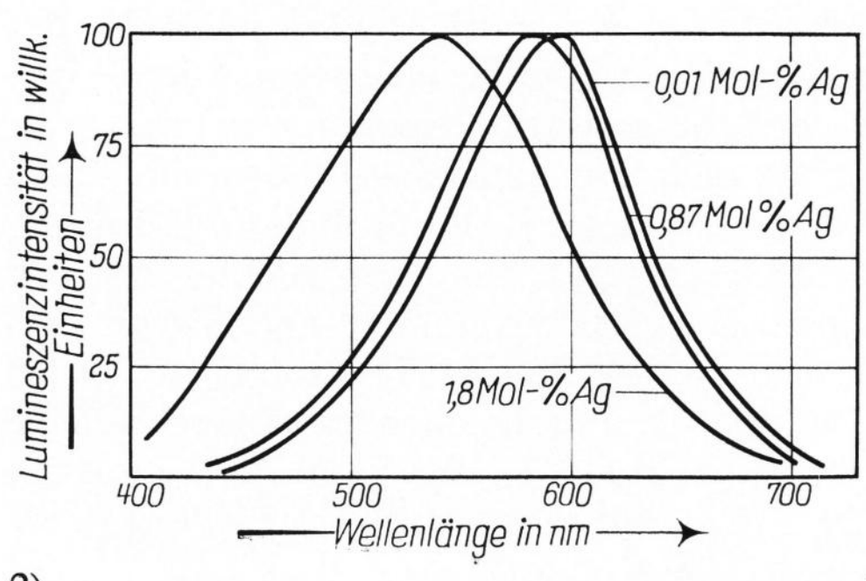
Bild 1 zeigt die Absorptionskurven des Fluoridglases für verschiedene Silberkonzentrationen vor der Bestrahlung bei einer Probedicke von jeweils 4,7 mm. Man erkennt, daß bis 0,8 Mol-% Silber die Absorption nur geringfügig zunimmt, d. h. noch wenig ausgefallenes Silber vorliegt. Die folgenden Untersuchungen verdeutlichen, daß diese Löslichkeit für alle praktischen Anforderungen ausreicht.

2. Dosimetereigenschaften

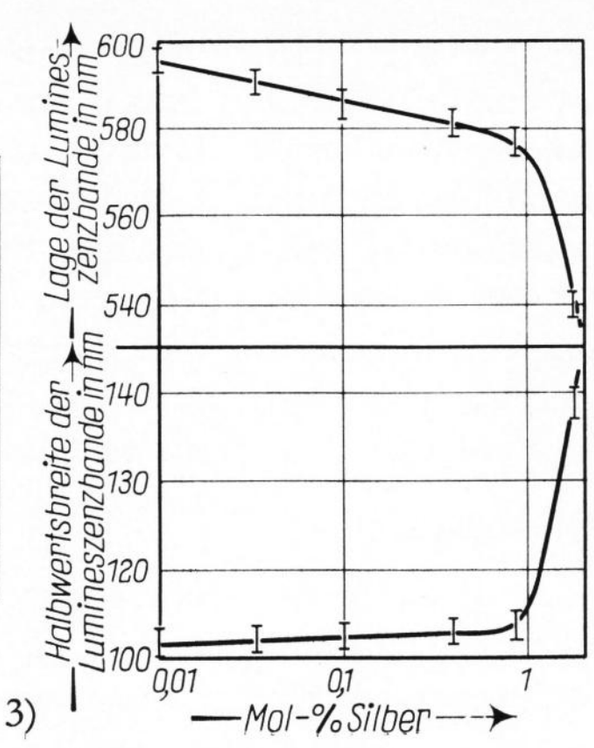
Eine Beschreibung der Meßmethoden für die Dosimetereigenschaften und apparative Details finden sich in [10] und [12].

2.1. Lage und Halbwertsbreite der durch die Bestrahlung entstehenden Lumineszenzbanden

In Bild 2 sind die nach der Bestrahlung mit ^{60}Co bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge 385 nm entstehenden Lumineszenzbanden für verschiedene Aktivatorkonzentrationen, in Bild 3 die Bandenlage und -halbwertsbreite als Funktion des Silbergehaltes aufgetragen. Die Halbwertsbreite nimmt mit steigender Silberkonzentration zunächst gering, für mehr als 0,8 Mol-% Silber stark zu. Analoges gilt für die Verschiebung des Bandenschwerpunktes zu kürzeren Wellenlängen. Der Grund liegt in der mit dem Silbergehalt zunehmenden Neigung der Zentren zur Agglomeratbildung. Dabei entstehen durch Resonanzvorgänge neue Zentren [13] mit



2)



3)

Bild 2. Strahlungsinduzierte Lumineszenzbanden in Radiofotolumineszenz-Gläsern auf Fluoridbasis bei verschiedener Aktivatorkonzentration (300 R ^{60}Co).
Wellenlänge des anregenden UV-Lichtes 385 nm.

Bild 3. Lage des Bandenmaximums und Halbwertsbreite der nach der Bestrahlung eines Radiofotolumineszenz-Glases auf Fluoridbasis mit 300 R ^{60}Co entstandenen Lumineszenzbande als Funktion der Silberkonzentration.
Wellenlänge des anregenden UV-Lichtes 385 nm.

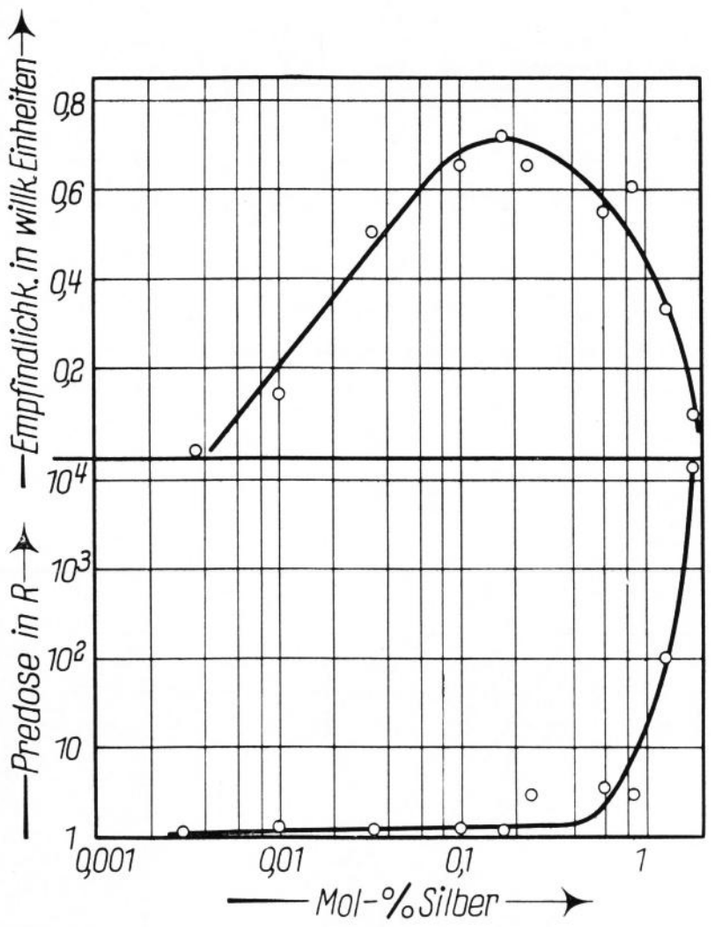


Bild 4. Empfindlichkeit und Predose von Radiofotolumineszenz-Gläsern auf Fluoridbasis als Funktion der Aktivatorkonzentration[1]).

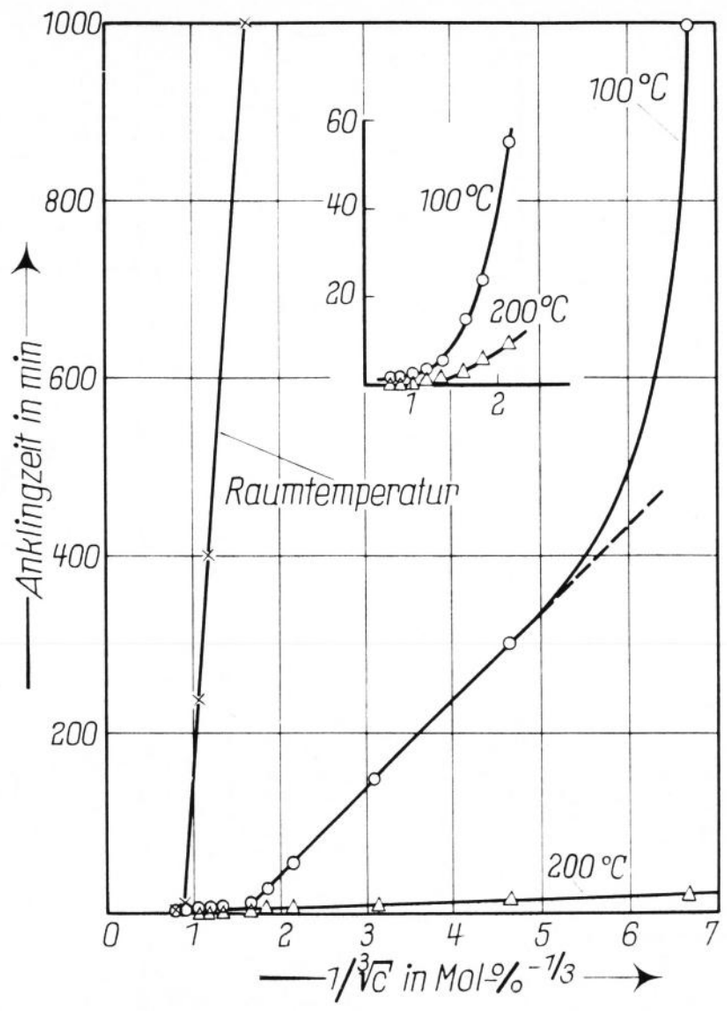


Bild 5. Anklingzeit der Radiofotolumineszenz-Dosimetergläser auf Fluoridbasis als Funktion von $c^{-1/3}$ (c = Aktivatorkonzentration in Mol-%) bei Raumtemperatur, 100 und 200 °C.

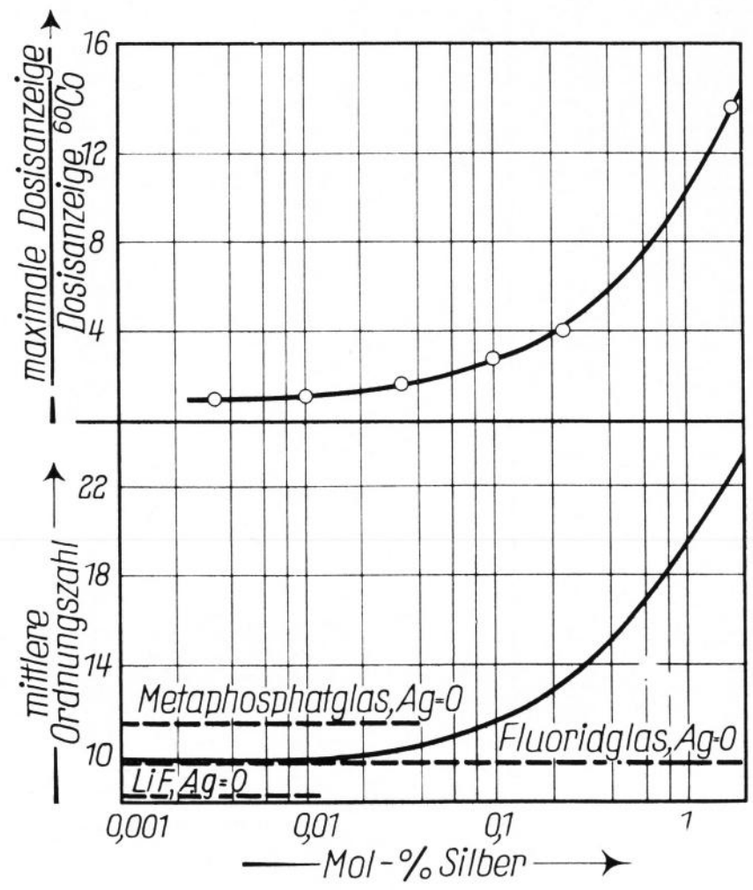


Bild 6. Maximale γ-Energieabhängigkeit und mittlere Ordnungszahl verschiedener Radiofotolumineszenz-Gläser als Funktion der Aktivatorkonzentration.

zusätzlichen Energieniveaus (Zunahme der Halbwertsbreite) und einem Bandenschwerpunkt bei kürzeren Wellenlängen.

Ein Vergleich der Lumineszenzbandenlage mit der silberaktivierter Metaphosphatgläser ergibt nur geringfügige Unterschiede. Wegen der Breite der Lumineszenzbanden können deshalb die Radiofotolumineszenz-Gläser auf Fluoridbasis in alle für Metaphosphatgläser entwickelten Dosimeterauswertegeräte eingesetzt werden.

2.2. Predose und Empfindlichkeit

In Bild 4 sind die Predose und die Empfindlichkeit als Funktion der Aktivatorkonzentration eingezeichnet.

Die Predose nimmt mit steigender Aktivatorkonzentration zunächst schwach, dann stark zu. Der Predoseanstieg hochsilberhaltiger Gläser entsteht durch ausgefallenes Silber. Der Grenzwert für die Silberkonzentration Null ergibt die durch Verunreinigungen verursachte Predose der unaktivierten Glasbasis. Eine Verkleinerung der Predose erreicht man deshalb durch Verwendung reinerer Substanzen und einer für jede Aktivatorkonzentration optimierten Herstellungstechnologie [12].

Da die Empfindlichkeit vom Auswertesystem abhängt, erfolgt ihre Angabe relativ zu einem hochempfindlichen Laborglas. Für die mit zunehmender Aktivatorkonzentration gemessene Abnahme der Empfindlichkeit ist neben der Abnahme der Lumineszenzausbeute durch das bei allen Lumineszenzvorgängen auftretende „concentration quenching" die mit steigender Silberkonzentration zunehmende Absorption des anregenden Ultraviolettlichtes (Bild 1) verantwortlich. Hinzu kommt ein durch die Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen (Bild 2) verursachtes Auswandern der Bandenlage aus dem im Auswertegerät eingestellten Wellenlängenbereich.

2.3. Anklingverhalten

Die lumineszenzfähigen Zentren entstehen durch die Wechselwirkung der durch die Strahlung erzeugten positiven Löcher mit den Silberionen. Zum Erreichen von lokaler elektrischer Neutralität zur Stabilisierung der Zentren lagern sich gleichzeitig Alkalimetallionen um [13]. Die für den Diffusionsvorgang der positiven Löcher erforderliche Zeit ist proportional der zum Erreichen eines Silberions zurückzulegenden mittleren Entfernung. Zwischen der Anklingzeit τ, die bis zum Aufbau der Lumineszenzintensität $I = I_0\left(1 - \frac{1}{e}\right)$ (I_0 = Lumineszenzendintensität) verstreicht und der Aktivatorkonzentration c erwartet man deshalb den Zusammenhang τ proportional $c^{-1/3}$. Bild 5 zeigt, daß diese Beziehung bei Raumtemperatur, bei 100 und bei 200 °C über einen großen Konzentrationsbereich erfüllt ist.

Bei hohen Silbergehalten fällt Silber aus (Bild 1) und bildet Agglomerate [13]. Dadurch erhält man bei weiterer Erhöhung der Silberkonzentration keine wesentliche Verkürzung der Diffusionswege mehr, und die Anklingzeit wird in erster Näherung unabhängig von der Silberkonzentration. Bei sehr kleinen Aktivatorkonzentrationen legen die Ladungen große Wegstrecken zurück. Dabei werden neben den strahlungsinduzierten strukturell bedingte Haftstellen wirksam. Als Folge vergrößert sich die mittlere Weglänge der die Lumineszenz-Zentren aufbauenden Ladungen und damit die Anklingzeit mehr als proportional $c^{-1/3}$.

2.4. Energieabhängigkeit

In Radiofotolumineszenz-Gläsern aus Elementen mit niedriger Ordnungszahl beeinflußt wegen der hohen Ordnungszahl von 47 die Konzentration des aktivieren-

[1]) Zwischen Einreichen und Drucklegung der Arbeit durchgeführte Weiterentwicklungen senkten die Predose auf etwa 50 % der in Bild 4 angegebenen Werte. Dies ist im Text bei der Angabe der Meßfehler bereits berücksichtigt.

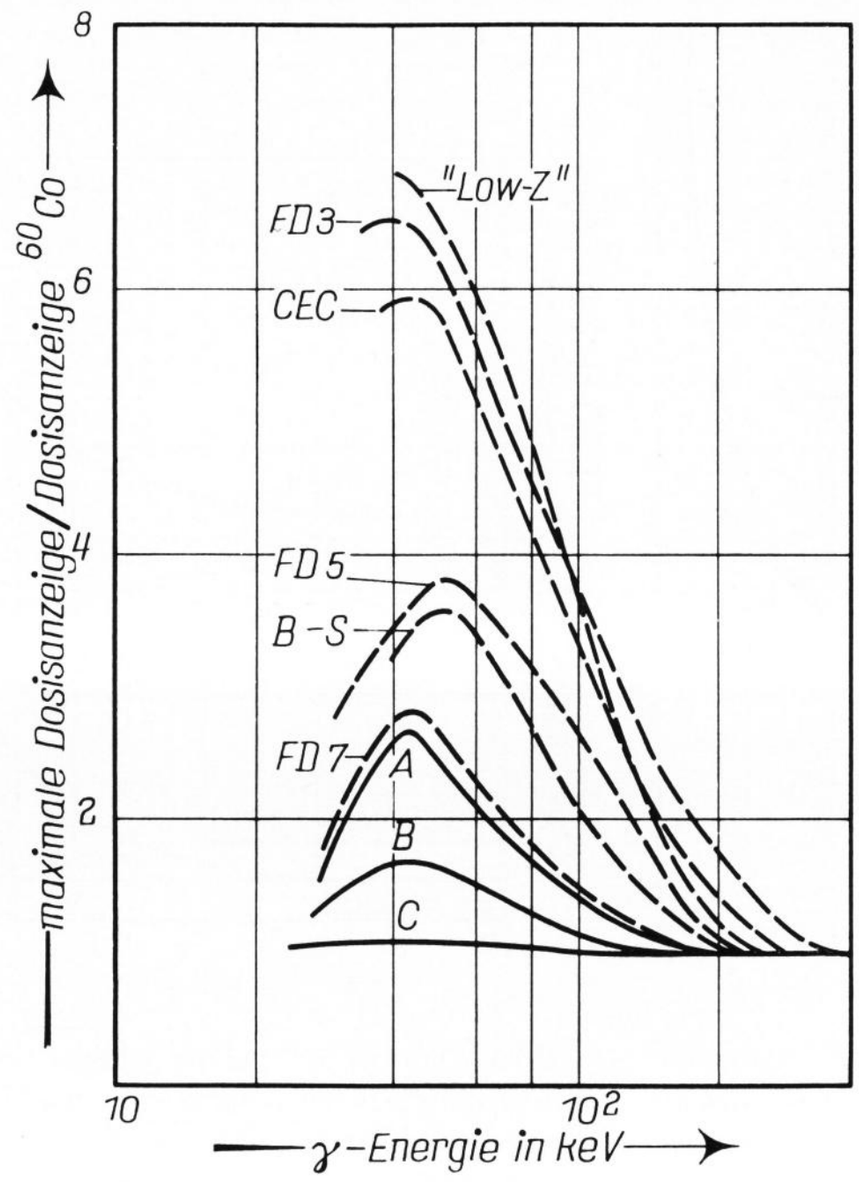


Bild 7. Relative Dosisanzeige verschiedener Radiofotolumineszenz-Gläser als Funktion der γ-Energie.

Low-Z [7]; FD 3, B-S [6]; CEC [8]; FD 5, FD 7 [14]; A, B, C: Radiofotolumineszenz-Gläser auf Fluoridbasis mit 0,1; 0,033 und 0,01 Mol-% Silber.

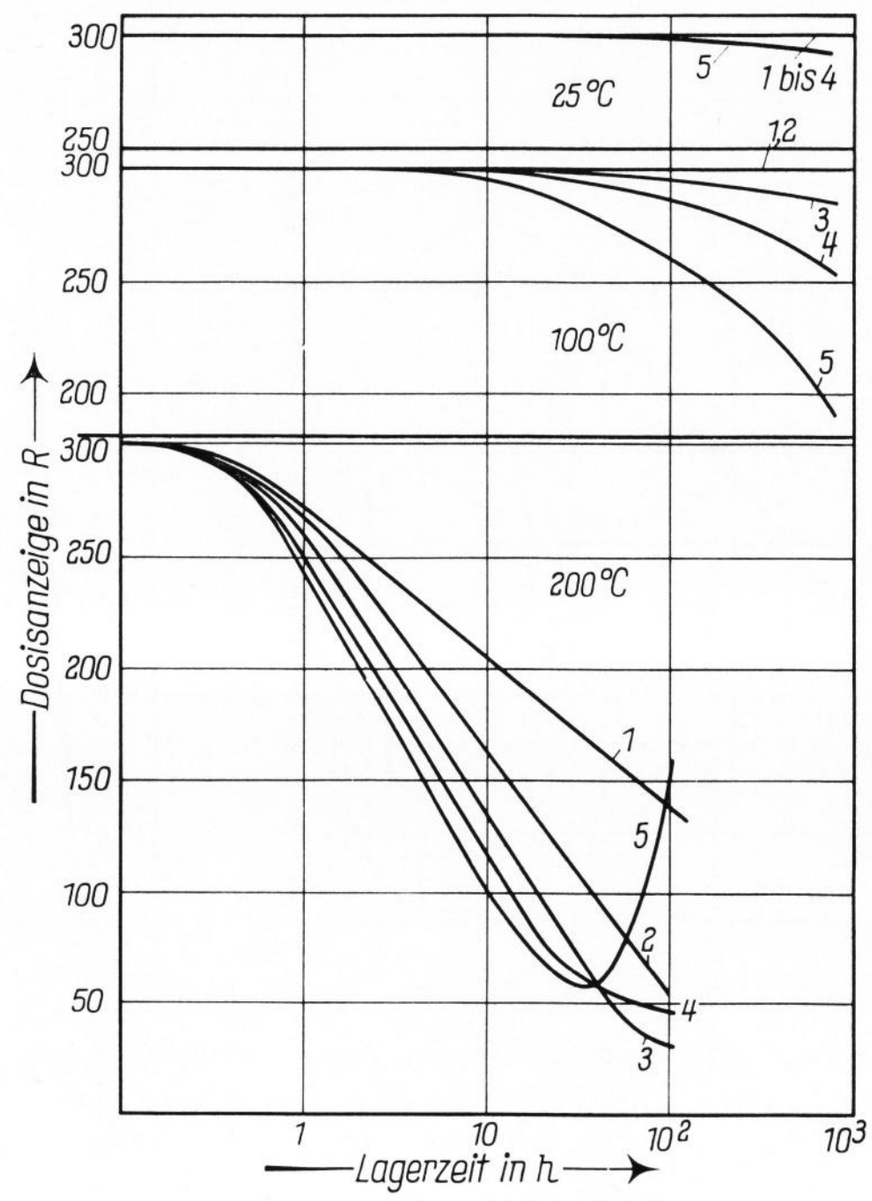


Bild 9. Fading einer Dosisanzeige von 300 R ^{60}Co bei 25, 100 und 200 °C von Radiofotolumineszenz-Dosimetergläsern auf Fluoridbasis mit verschiedener Aktivatorkonzentration.

1: 0,0033; 2: 0,033; 3: 0,17; 4: 0,6 und 5: 1,8 Mol-% Silber.

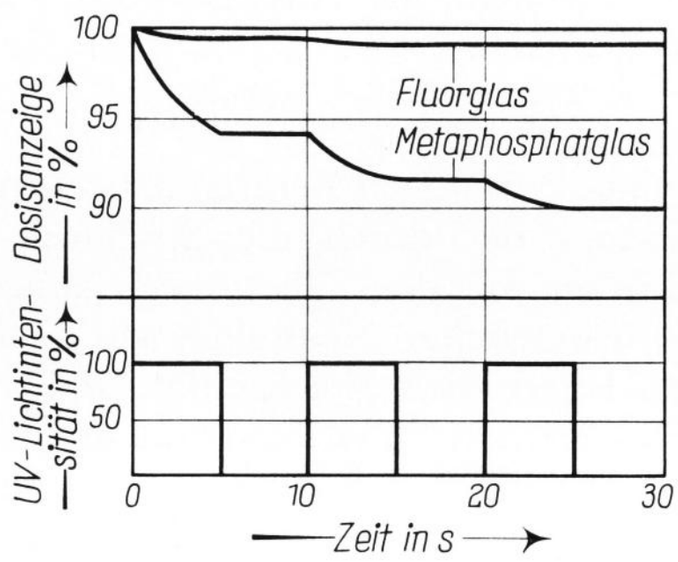


Bild 8. Ausbleichen der strahlungsinduzierten Lumineszenzbande (300 R ^{60}Co) durch UV-Licht (Quecksilber-Spektrum) für ein Radiofotolumineszenz-Glas auf Metaphosphat- und ein Radiofotolumineszenz-Glas auf Fluoridbasis bei gleicher Kationenzusammensetzung und gleicher Aktivatorkonzentration (0,1 Mol-% Silber).

den Silbers die für die Energieabhängigkeit maßgebliche mittlere Ordnungszahl

$$\bar{Z} = \sqrt[3]{\frac{\sum_i x_i Z_i^4}{\sum_i x_i Z_i}}$$

(x_i = Molanteil des Elementes mit der Ordnungszahl Z_i) des Radiofotolumineszenz-Dosimeters.

Dies verdeutlicht Bild 6. Zusätzlich sind jeweils für die Aktivatorkonzentration Null die mittleren Ordnungszahlen des Fluoridglases, eines Metaphosphatglases gleicher Kationenzusammensetzung und die von LiF punktiert eingezeichnet. Man erkennt die Verkleinerung der mittleren Ordnungszahl beim Übergang von Metaphosphat- auf Fluoridgläser gleicher Kationenzusammensetzung.

LiF hat unter den bei Raumtemperatur festen Fluoriden die kleinste mittlere Ordnungszahl. Die mittlere Ordnungszahl von Fluoridgläsern kann deshalb durch erhöhten Einbau von LiF noch weiter gesenkt werden. Aus diesem Grund wurden Radiofotolumineszenz-Gläser mit 80 Mol-% LiF entwickelt. Sie besitzen hohe Empfindlichkeit und mittlere Ordnungszahlen um 9, jedoch geringe Verwitterungsbeständigkeit. Die gemessene Energieabhängigkeit

$$\left(\frac{\text{maximale Dosisanzeige}}{\text{Dosisanzeige bei } ^{60}\text{Co}}\right)$$

nimmt mit steigender Aktivatorkonzentration parallel zur mittleren Ordnungszahl zu (Bild 6). Dabei kann die Fluoridglasbasis mit bis zu 0,02 Mol-% Silber aktiviert werden, ohne daß nennenswerte Energieabhängigkeit auftritt.

Bild 7 stellt das Verhältnis maximale Dosisanzeige zu Dosisanzeige bei Bestrahlung mit ^{60}Co als Funktion der γ-Energie für neuere Radiofotolumineszenz-Dosimetergläser zusammen (punktierte Kurven). Bei den „FD"-Gläsern (Fluoreszenz-Dosimeter-Gläsern) handelt es sich jeweils um die gleiche Glasbasis mit verschiedener Aktivatorkonzentration. Sie bestehen, ähnlich wie die mit „CEC" und „Low-Z" bezeichneten, im wesentlichen aus (in Gew.-%): 50 $LiPO_3$ und 50 $Al(PO_3)_3$ [7, 8, 14], das mit „B-S" bezeichnete Glas aus $LiPO_3$ [6]. Die ausgezogenen Kurven gehören zu Fluoridgläsern mit 0,1 (A), 0,033 (B) und 0,01 (C) Mol-% Silber.

2.5. Stabilität der Dosisanzeige

2.5.1. Stabilität gegenüber UV-Licht

Das zur Anregung der strahlungsinduzierten Lumineszenz der Radiofotolumineszenz-Gläser notwendige UV-Licht bleicht gleichzeitig die Lumineszenzbande aus. Diese Gefahr besteht besonders bei batteriebetriebenen tragbaren Auswertegeräten, die wegen ihres einfachen

elektronischen Aufbaus eine hohe UV-Lichtstärke erfordern. Bild 8 vergleicht die Abnahme der Dosisanzeige eines Radiofotolumineszenz-Glases auf Metaphosphatbasis durch UV-Lichteinwirkung (Quecksilber-Spektrum) mit der eines Radiofotolumineszenz-Glases gleicher Kationenzusammensetzung und gleicher Aktivatorkonzentration auf Fluoridbasis. Das Radiofotolumineszenz-Glas auf Fluoridbasis besitzt die bessere Stabilität der Dosisanzeige.

2.5.2. Thermisches Fading

In Bild 9 ist das thermische Fading von Radiofotolumineszenz-Gläsern auf Fluoridbasis mit verschiedener Aktivatorkonzentration aufgezeichnet. Bei Raumtemperatur zeigen selbst hochsilberhaltige Gläser, bei 100 °C Gläser bis 0,1 Mol-% Silber, kein Fading. Bei 200 °C nimmt für alle Silberkonzentrationen die Dosisanzeige ab. Kurzzeitig (5 min) können jedoch die Dosimeter Temperaturen bis zu 200 °C ohne nennenswerte Verfälschung der Dosisanzeige ausgesetzt werden.

Ein Vergleich mit Radiofotolumineszenz-Gläsern auf Metaphosphatbasis [4] macht das geringe Fading von Radiofotolumineszenz-Gläsern auf Fluoridbasis deutlich.

Bei 200 °C nimmt bei genügend langer Lagerzeit die Dosisanzeige hochsilberhaltiger Radiofotolumineszenz-Gläser auf Fluoridbasis wieder zu. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man bei hochsilberhaltigen Metaphosphatgläsern. Die Ursache ist eine bei hohen Temperaturen einsetzende Agglomeratbildung der Silberionen, die zu einer Predoseerhöhung führt [12].

3. Zusammenfassende Diskussion

Die Katastrophendosimetrie erfordert schnell anklingende Dosimeter. Dabei ist eine Predose von etwa 1 Röntgen tragbar. Für diesen Anwendungszweck eignet sich ein Radiofotolumineszenz-Glas auf Fluoridbasis mit einer Aktivatorkonzentration von 0,3 bis 0,4 Mol-%. Es besitzt hohe Empfindlichkeit, 1,5 R Predose und eine Anklingzeit von etwa 1 h. Energieabhängigkeit und Fading sind geringer als die eines vergleichbaren Metaphosphatglases.

Die integrierende Personendosimetrie verlangt primär die Registrierung kleiner Dosen und hohe Stabilität der Dosisanzeige. Da die Auswertung von stationären, empfindlichen Geräten vorgenommen wird, kann eine etwas geringere Empfindlichkeit der Gläser in Kauf genommen werden. Ein kurzzeitiges Aufheizen vor der Messung bereitet keine Schwierigkeiten.

Die Empfindlichkeit und die Predose der auf Fluoridbasis entwickelten und mit 0,01 bis 0,03 Mol-% Silber aktivierten Radiofotolumineszenz-Gläser erlauben, eine Dosis von 0,05 R mit $\pm$ 25%, 0,1 R mit $\pm$ 15% und 0,25 R mit $\pm$ 3,5% Meßfehler nachzuweisen. Diese Gläser zeigen kein Ausbleichen unter der UV-Lichteinwirkung des Sonnenlichtes und kein Fading bis 100 °C. Damit sind problemlose Lagerung und Unempfindlichkeit gegenüber Körperwärme und Sonnenlichteinstrahlung gewährleistet. Die γ-Energieabhängigkeit der Gläser ist vernachlässigbar, so daß wegen der gleichzeitigen Verwitterungsbeständigkeit alle speziellen Kapselungen entfallen und die Dosimeter leicht tragbar und einfach in der Auswertung und Reinigung sind.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Radiofotolumineszenz-Dosimetern auf Fluoridbasis mit niedriger Aktivatorkonzentration stellt das Ausmessen von Strahlungsfeldern bei höheren Temperaturen dar. Die mögliche Temperaturbelastung hängt von der Meßdauer ab, wobei sich die Radiofotolumineszenz-Gläser auf Fluoridbasis wegen ihrer hohen Durchlässigkeit im nahen Infrarot relativ langsam erwärmen.

4. Literatur

[1] Weyl, W. A.; Schulman, J. H.; Ginther, R. J. u. a.: On the fluorescence of atomic silver in glasses and crystals. J. electrochem. Soc. **95** (1949) S. 70 – 79.

[2] Schulman, J. H.; Ginther, R. J.; Klick, C. C. u. a.: Dosimetry of X-rays and γ-rays by radiophotoluminescence. J. appl. Phys. **22** (1951) S. 1479 – 1487.

[3] Yokota, R.; Nakajima, S. und Sakai, E.: High sensitivity silver-activated phosphate glass for the simultaneous measurement of thermal neutrons, γ- and/or β-rays. Healt Phys. **5** (1961) S. 212 – 224.

[4] Becker, K.: Recent progress in radiophotoluminescence dosimetry. Health Phys. **14** (1968) S. 17 – 32. [Ref. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 377.]

[5] Becker, K.: Energy independent radiophotoluminescence dosimeter with good fading stability. USA — Patent Nr. 3554920 vom 12. 1. 1971.

[6] Becker, K.: A new dosimeter glass with improved properties. Nuclear Instrum. and Methods **36** (1965) S. 323 – 324.

[7] Ginther, R. J. und Schulman, J. H.: New glass dosimeter is less energy-dependent. Nucleonics **18** (1960) S. 92 – 95.

[8] Bedier, R.; Carpentier, S.; Francois, H. u. a.: Phosphate glass for the dosimetry of X- and gamma-rays. USA — Patent Nr. 3294700 vom 12. 12. 1966.

[9] Yokota, R.; Nakajima, S.; Fukui, T. u. a.: Elément en verre pour dosimètres. Franz. Patent Nr. 1516353 vom 29. 1. 1968. [Ref. Glastechn. Ber. **44** (1971) 71P0346.]

[10] Käs, H. H.: Radiophotolumineszenzdosimeter mit geringer γ-Energieabhängigkeit. Atomkernenergie **20** (1972) S. 75 – 78.

[11] Jahn, W.: Mehrstoffsysteme zum Aufbau optischer Gläser. Teil III: Neue optische Gläser auf Fluoridbasis. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 107 – 120.

[12] Käs, H. H.; May, A. und Scharmann, A.: Einfluß der Schmelz- und Tempertechnologie auf die Dosimetereigenschaften silberaktivierter Phosphatgläser. Glastechn. Ber. **45** (1972) Nr. 5, S. 182 – 189.

[13] Yokota, R. und Imagawa, H.: Radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass. J. phys. Soc. Jap. **23** (1967) S. 1038 – 1048. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 422.]

[14] Yokota, R. und Muto, Y.: Silver-activated phosphate dosimeter glasses with low energy-dependence and higher sensitivity. Health Phys. **20** (1971) S. 662 – 663.

73R0032