

### Masterarbeit

# Optimierung und Erweiterung eines Thermolumineszenzaufbaus

Optimization and upgrade of a thermoluminescence setup

vorgelegt von

MICHÈLE NEUMANN

- Februar 2013 -

### **Inhaltsverzeichnis**

Eiı	nleitu	ing	1
1.		8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	3
		<ul> <li>1.2.1. Energiebänder in kristallinen Materialien</li></ul>	6 9 11
	1.3.	Einfaches Thermolumineszenzmodell OTOR (One Trap One Recom-	1.0
	1.4.	bination center)	$\frac{13}{17}$
	1.5.	Anwendung Dosimetrie	19 19 20
2.	Der	Experimentalaufbau	21
	2.1. 2.2.	Der Bestrahlungsapparat	21 23
	2.3.	Die Messkammer	26
	2.4.	Die Messprozedur	27 28 28
3.	Spe	zielle Eigenschaften dieses Aufbaus	31
	3.1.	Abnutzungserscheinungen	31 31 32 33 34
	J.∠.		
4.		Auswertung der Daten	43 43 44
		4.1.2. Gemessene zeitabhängige Daten	45

		4.1.3. Transformation in temperaturabhängige Daten	48
	4.2.	4.1.4. Fitten einer Glühkurve	50 51
	4.2.	Ergebnisse	52
		4.2.2. Stabilität des Antwortverhaltens eines Kristallmaterials	53
5.	Vers	schiedene Materialien	55
	5.1.	Lithiumfluorid	55
		5.1.1. LiF:Mg,Ti (TLD-100)	55
		5.1.2. LiF:Mg,Cu,P (TLD-100H)	57
		5.1.3. $^6$ LiF:Mg,Ti (TLD-600) und $^7$ LiF:Mg,Ti (TLD-700)	59
	5.2.	Calciumfluorit	61
		5.2.1. $CaF_2:Dy$ (TLD-200)	61
	F 9	5.2.2. CaF <sub>2</sub> :Mn (TLD-400)	63
	5.3.	Vergleich der beschriebenen Kristallsorten	65
6.	The	rmolumineszenzspektrum	67
	6.1.	Eigenschaften des verwendeten Spektrometers	67
		6.1.1. Integration des Spektrometers in den Thermolumineszenzauf-	
		bau	67
		6.1.2. Aufbau des Spektrometers	69
	6.0	6.1.3. Steuerung des Spektrometers via "SpectraSuite"	70 71
	6.2.	Untergrundbetrachtungen des Spektrometers	71
		6.2.2. Integrationszeiten	72
	6.3.	Auswertung von Spektren	75
7.		lanung: Entwicklung eines neuen Aufbaus	81
	1.1.	Der neue Probenkopf	81
8.	Zusa	ammenfassung	85
9.	Ausl	olick	87
Α.	Anh	ang	89
Αn	pend	lix A	91
•	-		
Аp	pend	lix B	93
Lit	eratı	ırverzeichnis	95
Da	nksa	gung	99

### **Einleitung**

Der Effekt der Thermolumineszenz beschreibt nach [DBS53] die Lichtemission von Festkörpern durch Wärmezufuhr, welche durch vorangegangene Energiezufuhr verursacht wird und die bei Temperaturen auftritt, bei denen die thermische Emission noch nicht im optisch sichtbaren Bereich auftritt. Eine weitere Anregung zur Lumineszenz ist erst nach erneuter Energiezufuhr möglich. Die Relevanz des Thermolumineszenzeffekts ergibt sich aus ihren vielfältigen Anwendungen, welche hier kurz vorgestellt werden.

Eine wichtige Anwendung von Thermolumineszenz ist die Strahlungsdosimetrie. Nach [Kri11] kann der Thermolumineszenzeffekt zum Nachweis radioaktiver Strahlung verwendet werden. Die Eigenschaft einiger Materialien, Energie zu absorbieren und diese für lange Zeit zu speichern, und zwar so lange bis dem Material Wärme zugeführt wird, macht sie zu brauchbaren Materialien für die Dosimetrie. Dabei wird die Energie, wie erwähnt, während der Wärmezufuhr in Form von optischer Strahlung abgegeben. Farrington Daniels et al. [DBS53] zeigten schon zu Beginn der 50er Jahre, dass die Intensität des Thermolumineszenzlichts proportional zu der Menge der absorbierten Strahlung ist. Ein bedeutendes Material für die Dosimetrie ist Lithiumfluorid, welches aufgrund seiner hohen Sensitivität bereits seit 1953 für diese Zwecke verwendet wird [DBS53]. Die Dosimetrie wird nach [DBS53] seit 1953 unter anderem bei der Behandlung von Krebspatienten eingesetzt und wird heute außerdem überall dort verwendet, wo Personen beruflich strahlenexponiert werden. Zur Überwachung der Strahlendosis, der eine Person ausgesetzt ist, muss diese ein Dosimeter tragen, welches nach der Strahlenexposition ausgelesen und mit einem Referenzkristall definierter Dosis verglichen wird.

Eine weitere wichtige Anwendung stellt die Altersbestimmung dar, welche ebenfalls von Daniels [DBS53] vorgeschlagen wurde. Dabei wird für die Bestimmung des Alters von Gesteinen ausgenutzt, dass diese radioaktive Bestandteile enthalten, die Ursache für eine natürliche Strahlenbelastung sind. Ist die Dosisleistung der radioaktiven Mineralien sowie die absorbierte Dosis bekannt, so kann auf das Alter des Gesteins geschlossen werden.

Mit dieser Methode kann nach [McK85] auch das Alter von Tongefäßen ermittelt werden. Gesteinsbrocken wurden während ihrer Formation zuletzt stark erhitzt, analog wurden auch Tongefäße während ihrer Herstellung zuletzt stark erwärmt.

Dadurch wurde eventuell bereits enthaltene Thermolumineszenz auf Null gesetzt und durch das Auslesen der Materialien kann somit direkt das Alter entsprechender Gefäße ermittelt werden. Mit dieser Methode kann somit auch die Echtheit von angeblich alten Tongefäßen überprüft werden.

Weiterhin ist die Thermolumineszenz sehr hilfreich für die Geologie, denn neben der Altersbestimmung von Felsformationen ist nach [McK85] auch die Materialbestimmung durch die Einzigartigkeit der Glühkurve möglich. Jedes Material besitzt eine eigene charakteristische Glühkurve, die auch Rückschlüsse auf Verunreinigungen des Materials zulässt. Neben der chemischen Zusammensetzung liefert die Thermolumineszenzanalyse bei Meteoriten zum Beispiel weitere Informationen über das Orbit im Weltraum und über das terrestrische Alter, das heißt die Dauer, wie lange sich ein Meteorit schon auf der Erde befindet.

Thermolumineszenz bietet demnach viele Analysemöglichkeiten von zahlreichen Materialien. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einem selbst entworfenen Aufbau zum Nachweis von Thermolumineszenz, der für Praktikumszwecke erstellt wurde. Dieser Aufbau wurde 2009 von Stefan Korsten im Rahmen einer Diplomarbeit [Kor10] aufgebaut und getestet und seitdem während zweier Bachelorarbeiten [Neu10] und [Hüs11] stetig verbessert.

Im Verlauf der vorliegenden Masterarbeit wurde der Aufbau zunächst ausführlich getestet und entstandene Mängel durch Abnutzung behoben. Bei der Behebung wurde darauf geachtet, dass die neu verwendeten Bauteile langlebiger sind. Anschließend wurde der Messstand hinsichtlich der Reproduzierbarkeit von Messergebnissen untersucht. Weiterhin wurden diverse Materialien, welche zur Thermolumineszenzdosimetrie geeignet sind, bezüglich ihrer Glühkurvenform untersucht und miteinander verglichen, um ein zuverlässiges und geeignetes Material für das Fortgeschrittenen-Praktikum zu selektieren.

Darüber hinaus wurde der Aufbau um eine Dimension erweitert, welche zusätzliche Informationen über die spektrale Zusammensetzung des gemessenen Thermolumineszenzlichts ermöglicht. Dazu wurde ein Spektrometer verwendet, welches Licht vom ultravioletten, über den sichtbaren bis hin zum nahen Infrarotspektralbereich detektieren kann. Die spektrale Zusammensetzung der Glühkurve eines Thermolumineszenzmaterials liefert Informationen über die beteiligten Rekombinationszentren.

Abschließend wurde auf der Grundlage der während dieser Arbeit gewonnenen Messergebnisse ein Vorschlag für einen neuen Thermolumineszenzmessstand entwickelt. Die vorgeschlagenen Änderungen und ein vorläufiger Aufbau des zukünftigen Probenkopfs werden am Ende dieser Arbeit dargestellt.

### 1. Einführung in das Themengebiet

Der Begriff "Thermolumineszenz" verrät bereits in seinen zusammengesetzten Wortteilen, worum es sich handelt; der Begriff "Lumineszenz" kommt ursprünglich aus dem Lateinischen und bedeutet etwa Leuchterscheinung, wohingegen der Wortteil "Thermo" die Art der Ursache beschreibt. Thermolumineszenz bezeichnet somit die durch Wärmezufuhr verursachte Lichtemission eines Isolators oder Halbleitermaterials im kalten Zustand, das heißt unterhalb seiner Glühtemperatur. Damit ist die Temperatur gemeint, ab der ein Material auf Grund von Erwärmung Strahlung im sichtbaren Bereich emittiert. Die Emission von Thermolumineszenzlicht ist nicht zu verwechseln mit der Wärmestrahlung, welche durch spontane Emission ab Temperaturen von etwa 200 °C auftritt. Diese wird auch bei unbestrahlten Proben gemessen. Thermolumineszenz ist dagegen die thermisch stimulierte Lichtemission, welche aus vorangegangener Energieabsorption durch radioaktive Bestrahlung resultiert.

Daraus ergeben sich drei notwendige Bedingungen, die ein Material erfüllen muss, damit es für Thermolumineszenzprozesse verwendet werden kann: 1) Das Material muss ein Isolator oder ein Halbleiter sein, da Metalle aufgrund ihrer Bandstruktur keine lumineszierenden Eigenschaften aufweisen. 2) Das Material muss während radioaktiver Bestrahlung Energie absorbieren und diesen Zustand für einige Zeit beibehalten können. 3) Die Lichtemission des Materials wird durch Wärmezufuhr ausgelöst.

Darüber hinaus sollte ein für die Thermolumineszenz geeignetes Material (was im Folgenden kurz als TL-Material bezeichnet wird) nicht einfach durch Abkühlung und erneute Erwärmung zur Emission von Thermolumineszenzlicht angeregt werden können, sondern bedarf zunächst erneute Anregung durch Energieabsorption über radioaktive Strahlung.

### 1.1. Das Phänomen Lumineszenz

Der Prozess der Lumineszenz bezeichnet das Leuchten einer Substanz durch Einwirkung von Energie. Dabei wird ein Teil der auf ein Material treffenden Strahlung

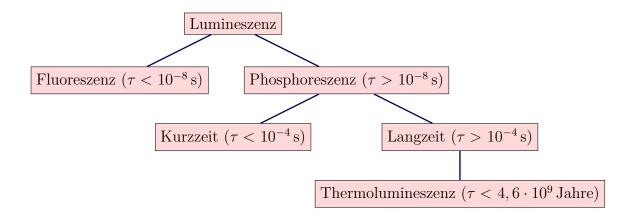
absorbiert und als Licht wiederum emittiert. Dieses Licht hat aufgrund der Stokes-Verschiebung nach [Par07] eine längere Wellenlänge als die anregende Strahlung:

$$\lambda_a < \lambda_e,$$
 (1.1)

wobei  $\lambda_a$  die Wellenlänge des anregenden Lichts,  $\lambda_e$  diejenige des emittierten Lichts bezeichnet. Zur Anregung eignet sich sowohl energiereiche Strahlung, wie beispielsweise UV-, Röntgen-,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung, als auch energiereiche Teilchen wie Protonen und Neutronen. Das Spektrum des emittierten Lichts reicht nach [V<sup>+</sup>02] von ultraviolettem Licht über den sichtbaren Spektralbereich bis hin zum nahen Infrarotbereich.

Die verschiedenen Leuchtphänomene werden entsprechend ihrer Anregungsbestrahlung benannt. Beispiele aus [McK85] sind die Photolumineszenz (Anregung durch optisches oder UV-Licht), die Radiolumineszenz (radioaktive Bestrahlung, z.B.  $\gamma$ ,  $\beta$  oder Röntgenstrahlung) und die Kathodolumineszenz (Elektronenstrahl). Die Anregung kann weiterhin durch chemische Energie (Chemilumineszenz), mechanische Energie (Tribolumineszenz), elektrische Energie (Elektrolumineszenz) oder Schallwellen (Sonolumineszenz) stattfinden. Gegenstand dieser Arbeit ist die Thermolumineszenz, das heißt Anregung einer Probe zur Lumineszenz durch Energiezufuhr in Form von Wärme.

Allgemein wird die Lumineszenz in zwei verschiedene Prozesse unterteilt, und zwar in Fluoreszenz und Phosphoreszenz, welche sich durch die Zeit t zwischen Anregung und Relaxation unterscheiden. Die Fluoreszenz umfasst nach [McK85] sehr kurzlebige Prozesse, die weniger als  $\tau=10^{-8}\,\mathrm{s}$  dauern. Als Phosphoreszenz hingegen werden Prozesse bezeichnet, bei denen die Lebensdauer angeregter Zustände länger als  $\tau=10^{-8}\,\mathrm{s}$  sind. Innerhalb von Phosphoreszenzprozessen wird außerdem zwischen Kurzzeit- und Langzeitprozessen unterschieden. Das nachfolgende Diagramm nach [McK85] soll der besseren Anschaulichkeit dienen:



Das Phänomen der Thermolumineszenz wird dabei zu den Langzeitprozessen ( $\tau > 10^{-4}\,\mathrm{s}$ ) gezählt, da die Lebensdauer von Thermolumineszenzprozessen zwischen wenigen Minuten bis hin zu etwa  $\tau = 4,6\cdot 10^9\,\mathrm{Jahre}$  variieren kann. Diese langlebigen angeregten Zustände heißen metastabil.

Abbildung 1.1 verdeutlicht den Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz: Auf einer Zeitachse sind zum einen die Bestrahlung einer Probe bei einer festen Temperatur  $T_0$  aufgetragen, zum anderen sind darunter drei verschiedene Möglichkeiten der Relaxation eingezeichnet. Bei der Intensität der Fluoreszenz ist erkennbar, dass diese aufgrund der kurzen Lebensdauer von Elektronen im angeregten Zustand ausschließlich während der Bestrahlung stattfindet. Bei Erreichen des Zeitpunkts  $t_r$  (Ende der Bestrahlung) endet die Fluoreszenz sofort. Die Phosphoreszenz weist aufgrund der längeren Lebensdauer im angeregten Zustand eine Verzögerung im Anstieg der Intensität bis zum Maximum zur Zeit  $t_{max}$  auf. Nach Beendigung der Bestrahlung tritt dementsprechend eine exponentielle Abnahme der Intensität auf. Der Prozess der Thermolumineszenz wird in Kapitel 1.3 näher erklärt.

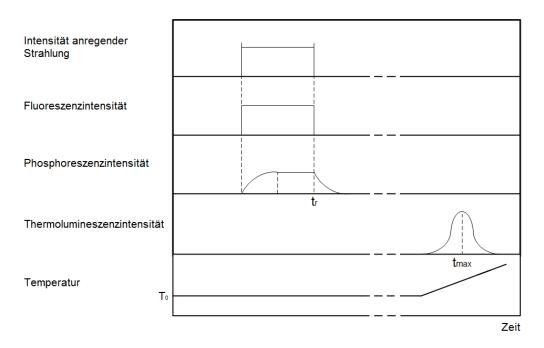


Abbildung 1.1.: Beziehungen zwischen Strahlungsabsorption und der Emission von Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Thermolumineszenz.  $T_0$  ist die Temperatur, bei welcher die Bestrahlung stattfindet;  $t_{max}$  bezeichnet den Zeitpunkt, an dem die Intensität der Phosphoreszenz ihr Maximum erreicht;  $t_r$  ist der Zeitpunkt, an dem die Bestrahlung endet und die Abnahme der Phosphoreszenz beginnt. (nach [McK85])

### 1.2. Bändermodell als Erklärung für Lumineszenzeigenschaften

Das Bändermodell für Festkörper liefert eine einfache Erklärung für Lumineszenzeigenschaften. Im Folgenden wird sie kurz für kristalline Materialien erläutert.

#### 1.2.1. Energiebänder in kristallinen Materialien

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für Elektronen zeigt, dass es für diese sogenannte erlaubte und verbotene Energiebereiche gibt. Die Besetzung jedes Bereichs wird nach [McK85] durch die Zustandsdichte

$$N(E) = Z(E) \cdot f(E),$$

beschrieben, wobei N(E) die Dichte besetzter Energieniveaus ist. Z(E) bezeichnet die Dichte erreichbarer Energiezustände und

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}+1}}$$

die Fermi-Dirac-Verteilung mit der Fermi-Energie  $E_f$ , sowie der Boltzmannkonstante k und der Temperatur T. Im absoluten Grundzustand, das heißt am absoluten Temperaturnullpunkt bei  $T=0\,\mathrm{K}$ , sind alle Energieniveaus unterhalb der Fermi-Energie voll besetzt, während diejenigen oberhalb dieser Energie unbesetzt sind.

Im Bändermodell bezeichnet das Valenzband  $E_v$  die Menge aller für Elektronen besetzbare Zustände eines Festkörpers im Grundzustand. Das nächsthöhere quantenmechanisch besetzbare Energieband wird als Leitungsband  $E_l$  bezeichnet, der dazwischen liegende Energiebereich heißt Bandlücke. Die Besetzung dieser Bandlücke ist quantenmechanisch nicht erlaubt. Bei Halbleitern und Isolatoren liegt die Fermi-Energie aufgrund der großen Bandlücke<sup>1</sup> oberhalb des Valenzbandes und unterhalb des Leitungsbandes (siehe Abbildung 1.2). Im Grundzustand ist das Valenzband voll besetzt und aufgrund der großen Bandlücke ist innerhalb des Festkörpers kein Ladungstransport möglich. Für elektrische Leitfähigkeit wird Energiezufuhr derart benötigt, dass Elektronen aus dem Valenzband die Bandlücke (d.h. den verbotenen Energiebereich) überwinden können um in das nächsthöhere besetzbare Energieband, das heißt das Leitungsband, zu gelangen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Energiebändern, bzw. die Energiebreite der Bandlücke, wird nachfolgend mit  $E_q$  bezeichnet.

 $<sup>^1\</sup>mathrm{Die}$  Bandlücke beträgt nach [Ste00] bei Halbleitern etwa  $3\,\mathrm{eV},$  bei Isolatoren zwischen  $3\,\mathrm{eV}$  und  $12\,\mathrm{eV}.$ 

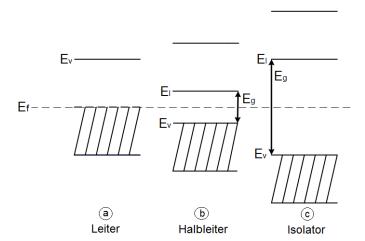


Abbildung 1.2.: (a): Das partiell gefüllte Valenzband eines Leiters am absoluten Nullpunkt. Die schraffierte Fläche stellt die voll besetzten Zustände dar. Zum Vergleich die vollständig besetzten Valenzbänder eines (b) Halbleiters und eines (c) Isolators. Hier sind die gefüllten Bänder durch die Bandlücke  $E_g$  vom nächst höheren Band separiert. (nach [McK85])

Bei idealen kristallinen Halbleitern ist die Dichte der erreichbaren Energiezustände zwischen den Energiebändern (d.h.  $E_l > E > E_v$ ) Z(E) = 0.  $E_l$  sei hier die Energie des Leitungsbandes und  $E_v$  die des Valenzbandes. Verunreinigungen oder Strukturdefekte verursachen Störungen der periodischen Gitterstruktur des Materials, wodurch zusätzliche besetzbare Energieniveaus entstehen. Diese führen dazu, dass Elektronen Energiewerte innerhalb des verbotenen Bereichs annehmen können, die im rein periodischen Kristallgitter nicht erlaubt wären. Da sich die zusätzlichen Energieniveaus nicht periodisch im Gitter befinden, sondern nur lokal auftreten, werden diese nachfolgend als lokale Energieniveaus bezeichnet. Defekte in Kristallgitterstrukturen können nach [Ste00] verschiedene Ursachen haben und werden kurz in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Dabei wird zu jeder Sorte Defekt eine kurze Beschreibung für die Bedeutung des Kristallgitters aufgeführt. Die Farbe eines Kristalls entsteht nach [min13] dadurch, dass Elektronen, welche eine Leerstelle besetzen, elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Wellenlängenbereichs absorbieren können.

Beispiele für Defektstellen lassen sich anhand zweier hypothetischer Materialien erklären. Im Folgenden wird der Fall betrachtet, dass X ein Element der fünften Hauptgruppe und Y eines der dritten Hauptgruppe ist. Befinden sich X- und Y- Atome an benachbarten Plätzen im Kristallgitter, so kann sich ein Elektron eines Atoms X an ein Nachbaratom Y binden, d.h. es entsteht  $X^+Y^-$ . Gitterdefekte

Art des Defekts	Beschreibung des Defekts
Schottky-Defekt	Fehlendes Anion oder Kation an einer Gitterstelle
Anti-Schottky-Defekt	Auftreten von Atomen auf Zwischengitterplätzen
Frenkel-Defekt	Besetzung eines Zwischengitterplatzes anstelle des
	regulären Gitterplatzes
Substitution	Fremdionen mit ähnlichen Ionenradien wie die der
	Gitterbausteine an einer Gitterstelle
Farbzentren	Einfang von Elektronen oder Löchern an Frenkel- oder
	Schottky-Defekten (Auslöser für Farbe und
	Lumineszenz)

Tabelle 1.1.: Übersicht und kurze Beschreibung möglicher Gitterdefekte in Anlehnung an [Ste00].

können beispielsweise durch ein fehlendes Anion verursacht werden (Vergleich Abbildung 1.3 (a)), sodass ein Elektron des benachbarten  $X^+$  den dadurch freien Platz besetzen und die fehlende negative Ladung ausgleichen kann. Weiterhin kann, wie in Abbildung 1.3 (b) dargestellt, ein fehlendes Kation einen Gitterdefekt verursachen. Das fehlende  $X^+$ -Ion bewirkt eine Verringerung der positiven Ladung, welche nach [McK85] wiederum die Verringerung der Energie bewirkt, die notwendig ist, um ein Elektron eines benachbarten  $Y^-$  zu lösen.

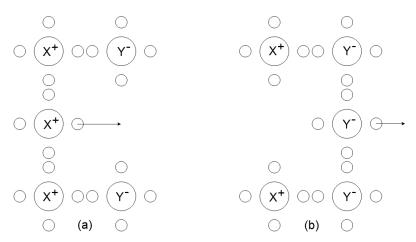


Abbildung 1.3.: Mögliche Gitterdefekte durch (a) ein fehlendes Anion, (b) ein fehlendes Kation.

Aufgrund der Defektstellen entstehen somit nach Abbildung 1.4 zusätzliche Energieniveaus im verbotenen Energiebereich, der neue Übergänge der Elektronen ermöglicht. Die Unterscheidung lokaler Energieniveaus in Haftstellen und Rekombinationszentren wird in Kapitel 1.2.2 erläutert.

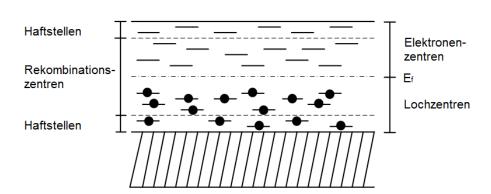


Abbildung 1.4.: Energieniveaus eines Isolators im Gleichgewicht am absoluten Nullpunkt nach [McK85]. Die Energieniveaus unterhalb der Fermienergie  $E_f$  sind voll besetzt mit Elektronen, die Niveaus oberhalb sind hingegen unbesetzt. Haftstellen befinden sich nahe den Energiebändern, Rekombinationszentren sind in der Mitte der Bandlücke zu finden.

### 1.2.2. Mögliche Übergänge lokaler Energieniveaus

Abbildung 1.5 zeigt nach [McK85] die verschiedenen, für den Prozess der Thermolumineszenz relevanten, Übergangsmöglichkeiten von Elektronen zwischen Energiebändern und lokalen Energieniveaus. Ist die Energiezufuhr  $E_a$  größer als die Bandlücke, d.h.  $E_a > E_g$ , kann ein Elektron vom Valenz- in das Leitungsband angehoben werden. Dieser Übergang ist in Abbildung 1.5 mit (a) gekennzeichnet. Damit hat es ausreichend Energie, um sich frei durch das Kristallgitter zu bewegen. Dieser Prozess heißt Anregung und kann beispielsweise mittels einer Strahlungsquelle realisiert werden. Jedes freie Elektron im Leitungsband hinterlässt einen positiven Ladungsträger (ein sogenanntes Loch) im Valenzband, das heißt es werden Elektron-Loch-Paare erzeugt, welche sich frei durch das Kristallgitter bewegen können bis sie auf Defektstellen treffen. Diese wiederum können die Übergänge (b) und (e) verursachen und somit ein Elektron (b) und das dazugehörige Loch (e) einfangen. Gefangene Elektronen und Löcher können durch thermische oder optische Anregung aus dem lokalen Energieniveau befreit werden, dies zeigen die Übergänge (c) und (f).

Freie Elektronen und Löcher können außerdem mit entgegengesetzt geladenen Ladungsträgern direkt rekombinieren (Übergang (h)) oder mit Ladungsträgern eines lokalen Energieniveaus rekombinieren, wie die Übergänge (d) und (g) zeigen. Ist

einer dieser Mechanismen mit der Emission von Licht verbunden, so spricht man von Lumineszenz. Anhand der Übergänge wird klar, dass lokale Energieniveaus sowohl als Haftstelle, sowie auch als Rekombinationszentrum fungieren können. Unterschieden werden diese beiden Arten durch die relative Wahrscheinlichkeit für Rekombination und thermischer Anregung. Ein Energieniveau gilt danach als Haftstelle, wenn der Übergang (c) wahrscheinlicher ist als Übergang (d), andernfalls wird das Niveau als Rekombinationszentrum bezeichnet. Analoges gilt auch für die Übergänge (g) und (f).

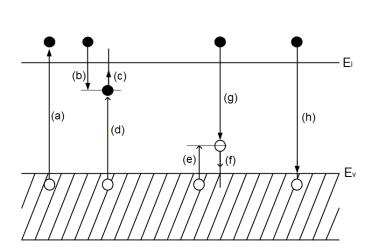


Abbildung 1.5.: Gewöhnliche Übergänge in kristallinen Halbleitern und Isolatoren:
(a) Anregung; (b) und (e) Elektron- und Locheinfang; (c) und (f)
Elektron und Lochfreilassung; (d) und (g) indirekte Rekombination; (h) direkte Rekombination. Gefüllte Kreise und Pfeile stellen
Elektronen und ihre Übergänge dar, leere Kreise und Pfeile stellen
positive Ladungsträger und ihre Übergänge dar. (nach [McK85])

Befindet sich ein Ladungsträger in einem lokalen Energieniveau, so wird die Wahrscheinlichkeit für dessen thermische Anregung aus diesem nach [McK85] durch

$$p \propto e^{-\frac{E}{kT}} \tag{1.2}$$

beschrieben. Hierbei ist E die Energietiefe des lokalen Energieniveaus, das heißt die Energiedifferenz zwischen Energieniveau und Kante des nächstliegenden Energiebands. Für eine feste Temperatur T handelt es sich bei lokalen Energieniveaus geringer Energietiefe E daher eher um Haftstellen als bei Energieniveaus mit großen Energiewerten. Daher befinden sich Rekombinationszentren nach Abbildung 1.4 in der Mitte der Bandlücke, wohingegen Haftstellen nahe der Energiebänder lokalisiert

sind. Ob ein lokales Energieniveau als Haftstelle oder Rekombinationszentrum fungiert, hängt somit von der Temperatur ab. Defektstellen einer Energietiefe D, deren Übergangswahrscheinlichkeiten für eine Haftstelle oder ein Rekombinationszentrum gleich sind, bilden daher die Grenze. Abhängig von der Temperatur bedeutet dies, dass eine Defektstelle für Energietiefen E < D als Haftstelle und für Energietiefen E > D hingegen als Rekombinationszentrum bezeichnet wird.

Befindet sich bereits ein Ladungsträger in einem lokalen Energieniveau, so ändert sich ihr Coulombpotential und die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Niveau von einem weiteren Ladungsträger gleicher Ladung besetzt wird, sinkt somit.

### 1.2.3. Mögliche Übergänge ohne Einbezug eines Energiebands

Neben den bereits beschriebenen Übergängen unter Einbezug der Energiebänder gibt es mögliche Übergänge, die ausschließlich zwischen lokalen Energieniveaus stattfinden (siehe Abbildung 1.6) - diese sind besonders relevant bei Lumineszenzprozessen. Befinden sich zwei lokale Energieniveaus A und B innerhalb desselben Atoms, so ist der Übergang (i) möglich. Dieser Vorgang ist auch möglich, wenn A und B dicht benachbarten Atomen angehören und somit eine Tunnelwahrscheinlichkeit besteht. Außerdem kann ein Elektron auch durch thermische Anregung von einem Energieniveau C in ein Niveau A angehoben werden (Übergang (j)) und anschließend im Übergang (k) direkt mit dem positiven Ladungsträger in B rekombinieren.

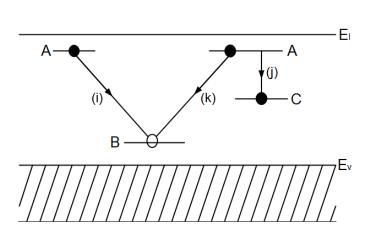


Abbildung 1.6.: Elektronenübergänge innerhalb eines Halbleiters oder Isolators ohne Beteiligung eines Energiebands. Gefüllte Kreise und Pfeile stellen Elektronen und ihre Übergänge dar, leere Kreise repräsentieren positive Ladungsträger. (nach [McK85])

Das Phänomen der Thermolumineszenz wird maßgeblich durch den Prozess der Elektron-Loch-Rekombination bestimmt, wobei folgende drei Arten unterschieden werden: Band-zu-Band-Übergänge (z.B. Übergang (h) in Abbildung 1.5), Band-Zentrum-Übergänge (z.B. die Übergänge (d) und (g) in Abbildung 1.5) und Zentrum-Zentrum-Übergänge wie die eben beschriebenen Übergänge (i) und (k). Lumineszenz kann dabei nur beobachtet werden, wenn die Rekombination durch die Emission eines Photons begleitet wird. Die Effizienz  $\eta$  eines lumineszierenden Materials ergibt sich somit nach [McK85] aus den Wahrscheinlichkeiten eines strahlenden  $P_s$  und eines nicht-strahlenden Übergangs  $P_{ns}$ :

$$\eta = \frac{P_s}{P_s + P_{ns}}. ag{1.3}$$

Die Entstehung strahlender und strahlungsloser Übergänge kann anschaulich anhand eines Konfigurationsdiagramms erläutert werden. Abbildung 1.7 zeigt dazu verschiedene Möglichkeiten der relativen Positionen des Grundzustands und angeregten Zustands desselben Atoms in der Ortskoordinate. Dabei wird die relative Verschiebung der Energieminima beider Zustände, was der Auslenkung des angeregten Zustands gegenüber dem Grundzustand entspricht, hier mit  $\Delta x$  bezeichnet.

In Abbildung 1.7 (links) befinden sich die Energieminima beider Zustände direkt übereinander ( $\Delta x = 0$ ), somit ist die emittierte Wellenlänge gleich der absorbierten.

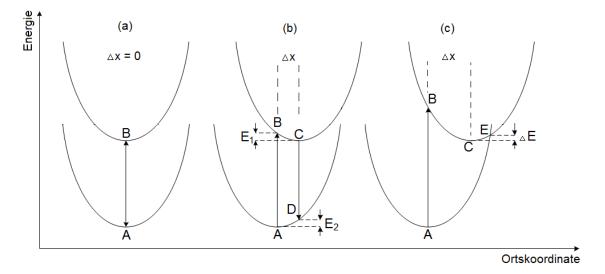


Abbildung 1.7.: Vereinfachte Darstellung für die Anregung eines Moleküls abhängig von der Konfiguration von angeregtem und Grundzustand in einem Halbleiter oder Isolator nach [McK85] und [Ste00].

Abbildung 1.7 (Mitte) zeigt den Vorgang für eine kleine Auslenkung  $\Delta x$  des angeregten Zustands in der Ortskoordinate. Im Gleichgewichtszustand nimmt ein Elektron hier den minimalen Energiewert A an. Absorbiert dieses Elektron Energie, z.B. durch Strahlung, so ist ein Übergang in den angeregten Zustand B möglich. Da die Energieminima der beiden Zustände in dieser Konfiguration gegeneinander verschoben sind, geht das Elektron im angeregten Zustand unter Energieabgabe  $E_1$  in Form von Wärme in das neue Energieminimum C über. Der Übergang von C nach D, das heißt die Abregung des angeregten Zustands, verursacht die Emission von Lumineszenz. Im Grundzustand geht das Elektron ebenfalls unter der Wärmeabgabe  $E_2$  zum Energieminimum A über. Die Energie des Lumineszenzlichts ist folglich um einen Anteil  $E_1 + E_2$  gegenüber der zuvor absorbierten Energie verringert. Da die Anregungsenergie größer ist als die Emissionsenergie des Elektrons, folgt aus dem Zusammenhang  $\lambda \nu = c$ , dass die Wellenlänge der emittierten Strahlung größer sein muss als die der anregenden. Daraus ergibt sich nach [Par07] das Stokes'sche Verschiebungsgesetz für Wellenlängen:

$$(h\nu)_a > (h\nu)_e \qquad \Rightarrow \qquad \lambda_a < \lambda_e.$$
 (1.4)

Für große Auslenkungen  $\Delta x$  des angeregten Atomzustands kann das Elektron durch Absorption von thermischer Energie  $\Delta E$  im angeregten Zustand von C nach E übergehen. Somit kann das Elektron über einen strahlungslosen Übergang, das heißt unter Abgabe von Wärmeenergie an das Gitter, in den Grundzustand transferiert werden. Während die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang  $P_s$  unabhängig von der Temperatur ist, weist die Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs  $P_{ns}$  hingegen eine Temperaturabhängigkeit in Form eines Boltzmannfaktors  $\exp(-\Delta E/kT)$  auf. Wird Gleichung (1.3) unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeit umgeformt, so ergibt sich nach [McK85] für die Lumineszenzeffizienz:

$$\eta = \frac{1}{1 + c \exp(-\Delta E/kT)},\tag{1.5}$$

wobei c ein Wert ist, der von dem jeweiligen Übergang abhängt.

## 1.3. Einfaches Thermolumineszenzmodell OTOR (One Trap One Recombination center)

Um das Phänomen der Thermolumineszenz besser verstehen zu können, wird im folgenden Kapitel ein vereinfachtes Modell vorgestellt. Im weiteren Verlauf werden die relevanten Mechanismen behandelt, anhand derer das Prinzip der Thermolumineszenz nachvollzogen werden kann.

Ein theoretisches Modell zur Thermolumineszenz wurde nach [McK85] erstmals im Jahre 1945 von Garlick, Randall & Wilkins entworfen. Sie beschrieben das Phänomen der Thermolumineszenz zunächst durch das einfache Modell OTOR (Abkürzung aus dem Englischen: One Trap One Recombination center). Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass es nur eine Haftstelle T und ein Rekombinationszentrum R gibt - diese sind in Abbildung 1.8 dargestellt. Die Haftstelle befindet sich oberhalb des Fermi-Energieniveaus, daher ist sie im Grundzustand unbesetzt und stellt eine potentielle Haftstelle für ein Elektron (engl.: electron trap) dar. Das Rekombinationszentrum befindet sich in diesem Fall unterhalb des Fermi-Energieniveaus, weshalb es im Grundzustand voll besetzt ist mit Elektronen und somit eine potentielle Haftstelle für ein Loch (engl.: hole trap) darstellt.

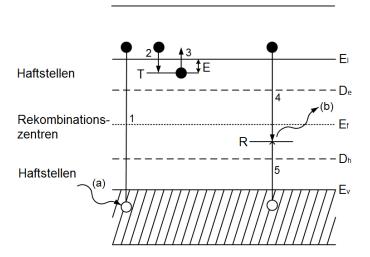


Abbildung 1.8.: Einfaches Zwei-Niveau-Modell zur Erklärung von Thermolumineszenz. Erlaubte Übergänge sind hier: (1) Anregung; (2) und (5) Einfang eines Ladungsträgers; (3) thermische Anregung; (4) strahlende Rekombination und Erzeugung eines Photons. Hier sind Elektronen die aktiven Ladungsträger, eine exakt analoge Situation besteht auch für positive Ladungsträger. Gefüllte Kreise und Pfeile stellen Elektronen und ihre Übergänge dar, leere Kreise und Pfeile stellen positive Ladungsträger und ihre Übergänge dar.  $D_e$ : untere energetische Grenze für Elektronenhaftstellen;  $D_h$ : obere Grenze für Lochhaftstellen. (nach [McK85])

Aus der Absorption von Strahlungsenergie  $E > E_g$  resultiert die Anregung von Valenzelektronen, wobei freie Elektron-Loch-Paare entstehen (siehe Übergang (1) in Abbildung 1.8). Die freien Ladungsträger können nun rekombinieren oder in eine Haftstelle übergehen. Da nach [McK85] die Wahrscheinlichkeit für direkte Rekombination freier Elektronen und Löcher über die Bandlücke nach [McK85] viel geringer

ist als die der indirekten Rekombination über lokale Defektstellen, vor allem bei Materialien mit großer Bandlücke wie Halbleitern und Isolatoren, wird die direkte Rekombination nachfolgend nicht weiter betrachtet.

Positive Ladungsträger können durch Übergang (5) in ein lokales Energieniveau R übergehen. Rekombination kann stattfinden sobald ein freies Elektron aus dem Leitungsband durch Übergang (4) mit dem in dem Rekombinationszentrum befindlichen positiven Ladungsträger annihiliert. Handelt es sich hierbei um einen strahlungsbehafteten Übergang, so entsteht Lumineszenz.

Darüber hinaus können freie Elektronen durch Übergang (2) in die Defektstelle  $\mathbf{T}$  übergehen. In diesem Fall findet die Rekombination erst statt, nachdem dem in der Haftstelle befindlichen Elektron so viel Energie zugeführt wurde, dass es ins Leitungsband angehoben wird. Aus diesem Grund wird die Lumineszenz um die mittlere Zeit  $\tau$ , welche das Elektron in der Haftstelle verbringt, verzögert. Aus dieser mittleren Verweildauer folgt nach [Bos07] direkt die Wahrscheinlichkeit p pro Zeiteinheit für die thermische Anregung eines Elektrons aus einer Haftstelle nach Arrhenius:

$$p = \tau^{-1} = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. (1.6)$$

Dabei ist E die Energietiefe der Haftstelle und s ist ein sogenannter Frequenzfaktor, der im Englischen auch als "attempt-to-escape factor" bezeichnet wird. Er gibt an, wie oft pro Sekunde ein Elektron versucht aus der Haftstelle in das Leitungsband zu gelangen. Nach [Bos07] liegt dieser Wert in der Größenordnung der Gitter-Schwingungsfrequenz  $\mathcal{O}(10^{12}-10^{14})\,\mathrm{s}^{-1}$ . Allgemein ist der Frequenzfaktor temperaturabhängig, er wird allerdings im einfachen Modell als konstant angenommen. Beträgt die Temperatur zum Zeitpunkt der Bestrahlung  $T_0$  und ist die Haftstellentiefe  $E >> kT_0$ , so bleiben die Elektronen nach der Bestrahlung weiterhin in den Haftstellen. Da Elektronen und Löcher während der Anregung paarweise erzeugt werden, muss dies entsprechend auch für die in den Haftstellen  $\mathbf{T}$  befindlichen positiven Ladungsträgern gelten.

Da die besetzten Haftstellen  $\mathbf{T}$  oberhalb der Fermi-Energie liegen, befindet sich der Festkörper in einem Nicht-Gleichgewichtszustand. Dieser Zustand ist metastabil und kann abhängig von den Parametern E und s beliebig lange erhalten bleiben. Durch Wärmezufuhr kann die Wahrscheinlichkeit der thermischen Anregung der Elektronen (1.6) erhöht und der Gleichgewichtszustand wiederhergestellt werden, sodass in Haftstellen befindliche Elektronen in das Leitungsband gelangen können. Diese freien Elektronen können nun mit Löchern aus anderen Haftstellen rekombinieren, wobei Thermolumineszenz entsteht.

Die Intensität dieses Lichts I(t) ergibt sich nach [McK85] aus der Rekombinationsrate von Elektronen und Löchern im Zentrum  $\mathbf{R}$ :

$$I(t) = -\frac{\mathrm{d}n_h}{\mathrm{d}t} \tag{1.7}$$

mit der Konzentration in Haftstellen befindlicher Löcher  $n_h$ . Dies gilt allerdings nur unter der Annahme, dass jede Rekombination ein Photon produziert und jedes Photon detektiert wird.

Abbildung 1.9 stellt den Zusammenhang zwischen Thermolumineszenzintensität I(t) und der Anzahl der in Rekombinationszentren befindlichen Löcher  $n_h$ , sowie die Abhängigkeit der Temperatur graphisch dar. Eine Temperaturerhöhung bewirkt demnach die Freilassung von Elektronen, aus der wiederum die Rekombination mit positiven Ladungsträgern resultiert. Die Anzahl der Löcher in den Haftstellen nimmt folglich ab, gleichzeitig wird eine Zunahme der Thermolumineszenzintensität I(t) bewirkt. Nimmt die Konzentration von Elektronen in den Haftstellen deutlich ab, so sinkt die Rekombinationsrate und damit auch I(t). Es entsteht der charakteristische Thermolumineszenzpeak. Für Experimente dieser Art wird üblicherweise eine lineare Heizrate  $\beta$  verwendet, sodass gilt:

$$T = T_0 + \beta t. \tag{1.8}$$

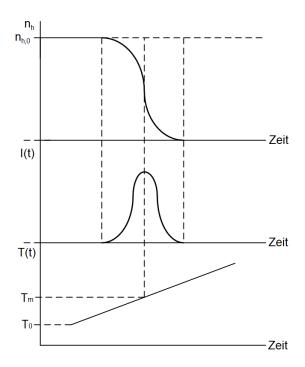


Abbildung 1.9.: Beziehungen zwischen Thermolumineszenzintensität I(t) und der Anzahl in Rekombinationszentren befindlicher Löcher  $n_h$ . Außerdem wird die lineare Beziehung zwischen Zeit und Temperatur während des Heizvorgangs gezeigt. [McK85]

## 1.4. Theoretische Beschreibung eines Thermolumineszenzpeaks

Wie oben bereits gezeigt, hängt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus einer Haftstelle freigelassen wird, von der Energietiefe E derselben und der Temperatur T ab (siehe Gleichung (1.6)). Aus diesem Grund hängt der Temperaturbereich, über den sich die Intensitätsverteilung eines Thermolumineszenzpeaks erstreckt, direkt von der Energietiefe E der entsprechenden Haftstelle ab.

Bezeichnet n(t) die Anzahl in Haftstellen befindlicher Elektronen, so kann die Intensität abhängig von der Zeit nach [PKF06] für die erste Näherung (engl.: first order kinetics) angegeben werden als

$$I(t) = -\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = nse^{-E/kT} \tag{1.9}$$

Unter der Annahme einer linearen Heizrate ergibt die Integration dieser Gleichung für die temperaturabhängige Intensität

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right). \tag{1.10}$$

Dabei ist  $n_0$  die Anzahl der in Haftstellen befindlichen Elektronen zum Zeitpunkt t=0. Eine Relation für das Peakmaximum folgt nach [PKF06], wenn die Ableitung von Gleichung (1.10) gleich Null gesetzt wird. Dann ergibt sich für die Maximaltemperatur  $T_m$ , das bedeutet die Temperatur bei maximaler Intensität  $I_m$  des Peaks, die Relation

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = se^{-\frac{E}{kT_m}}. (1.11)$$

Da das Integral aus Gleichung (1.10) analytisch nicht lösbar ist, wird eine Näherung verwendet. Setzt man neben dieser Näherung außerdem die Relation (1.11) in (1.10) ein, so erhält man nach [PKF06] für die Intensität

$$I(T) = I_m \exp\left(1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \left(1 - \frac{2kT_m}{E}\right) \cdot \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) - \frac{2kT_m}{E}\right)$$
(1.12)

mit der maximalen Intensität  $I_m$  bei der Maximaltemperatur  $T_m$  eines Thermolumineszenzpeaks. Da diese Funktion nach wie vor viele Freiheitsgrade hat, wird zur Auswertung der Daten in dieser Arbeit die Podgorsak-Moran-Cameron-Näherung

$$I(T) = I_m \exp\left(1 + \frac{T - T_m}{T_m} \frac{E}{kT} - \exp\left(\frac{T - T_m}{T_m} \frac{E}{kT}\right)\right)$$
(1.13)

verwendet. In Abbildung 1.10 ist ein Thermolumineszenzpeak für Gleichung (1.12) rot dargestellt und ein Peak für Gleichung (1.13) in grün eingezeichnet. Als Parameter wurden für beide Funktionen  $E=1,2\,\mathrm{eV}$  und  $T_m=190\,\mathrm{°C}$  gewählt.

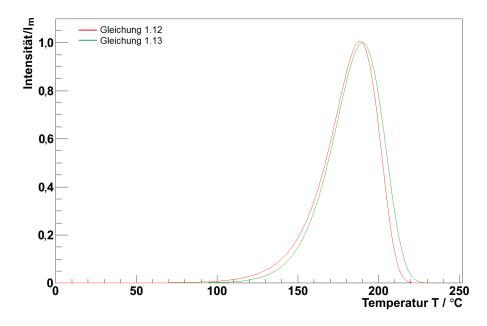


Abbildung 1.10.: Thermolumineszenzpeak für  $E=1,2\,\mathrm{eV}$  und  $T_m=190\,\mathrm{^{\circ}C}$ .

Anhand dieser beiden Kurven aus Abbildung 1.10 ist erkennbar, dass ein minimaler Unterschied in der Position des Temperaturmaximums  $T_m$  und der Maximalintensität  $I_m$  besteht. Da sich die Kurven jedoch nur minimal in der Form unterscheiden, werden die Daten in dieser Arbeit mit der Näherung aus Gleichung (1.13) angepasst.

Der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Intensität eines Thermolumineszenzpeaks wird deutlich, wenn je ein Parameter variiert wird, während die übrigen konstant gehalten werden. Zu den variablen Parametern gehören die Anzahl der vor Beginn einer Messung in Haftstellen befindlichen Elektronen  $n_o$ , welche linear in die Maximalintensität  $I_m$  eingehen, die Heizrate  $\beta$ , die Energietiefe E einer Haftstelle, sowie der Frequenzfaktor s.

Variiert  $n_0$ , so resultiert eine Skalierung der Intensität eines Thermolumineszenzpeaks. Bei Variation der Energietiefe E verschiebt sich der Peak mit zunehmenden Werten von E zu höheren Temperaturen hin. Dabei verbreitert sich der Peak, während gleichzeitig die Maximalintensität abnimmt. Analoges Verhalten weist die Intensitätsverteilung im Temperaturspektrum auf, wenn die Heizrate  $\beta$  zunimmt. Wird die Intensitätsverteilung hingegen abhängig von der Zeit betrachtet, so dauert die Messung bei Halbierung der Heizrate etwa doppelt so lange, gleichzeitig

sinkt die Maximalintensität eines Peaks etwa auf die Hälfte und die Peakbreite nimmt um etwa einen Faktor zwei zu. Wird abschließend unter Konstanthaltung der übrigen Parameter der Frequenzfaktor variiert, so verschiebt sich das Maximum eines Thermolumineszenzpeaks mit der Abnahme des Frequenzfaktors zu höheren Temperaturen einhergehend mit einer Abnahme der Maximalintensität und einer Peakverbreiterung. Anschauliches Bildmaterial dazu ist in [Bos07] zu finden.

Vor allem die Veränderung der Peakform aufgrund der Variation der Heizrate verdeutlicht die Relevanz einer konstanten Heizrate während einer Messung.

### 1.5. Anwendung Dosimetrie

Eine wichtige Anwendung des Thermolumineszenzeffekts ist die Dosimetrie. Wird ein Kristall ausgelesen, so kann die Summe aller gemessener Einträge gebildet werden. Dieses hängt davon ab, welche Dosis die Probe erfahren hat. Wird das Integral gegen die erfahrene Dosis aufgetragen, so repräsentiert die Steigung der Kurve das Dosis-Antwortverhalten eines Kristalls. Dieses ist bei TLD<sup>2</sup>-Kristallen meist linear, was zur Bestimmung unbekannter Dosen genutzt werden kann. Ist das Dosis-Antwortverhalten einer Probe durch Messung einer festen Dosis bekannt, so kann mit derselben auch eine unbekannte Dosis ermittelt werden. Die Linearität des Dosis-Antwortverhaltens von TLD-Kristallen wird in der Personendosimetrie genutzt, um eine Dosis zu bestimmen, welcher eine Person ausgesetzt war.

### 1.5.1. Dosis und Äquivalentdosis

Die Energiedosis D wird nach [Kri11] allgemein als Quotient aus absorbierter Energie  $dE_{abs}$  und Masse dm eines bestrahlten Volumens dV definiert:

$$D = \frac{\mathrm{d}E_{abs}}{\mathrm{d}m} = \frac{\mathrm{d}E_{abs}}{\rho \cdot \mathrm{d}V},\tag{1.14}$$

wobei  $\rho$  die Dichte des absorbierenden Materials ist. Die Einheit der Energiedosis wird in Gray angegeben mit  $1\,\mathrm{Gy} = 1\,\mathrm{J/kg}$ . Die Dosisleistung  $\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}$  entspricht einer Energiedosis je Zeiteinheit dt und wird in Gy/s oder Gy/h angegeben. Sind die Dosisleistung einer Quelle und die Bestrahlungsdauer, für die ein Material dieser Dosis ausgesetzt war, bekannt, so lässt sich die absorbierte Energiedosis für dieses Material bestimmen.

Für die Personendosimetrie muss berücksichtigt werden, dass unterschiedliche Strahlenarten verschieden starke Schäden im Körpergewebe verursachen können. Um die

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Thermolumineszenzdosimetrie wird nachfolgend immer mit TLD abgekürzt.

Schädlichkeit diverser Strahlungsarten für den Körper einzubeziehen, wird nach [Kri11] eine Äquivalentdosis H definiert:

$$H = q \cdot D, \tag{1.15}$$

in welche ein Strahlungs-Wichtungsfaktor q einbezogen wird, der dimensionslos ist. Dieser Faktor hängt von der Strahlungsart ab und wird für Photonen, sowie Elektronen- und Myonenstrahlung auf den Wert 1 gesetzt. Protonenstrahlung wird mit einem Faktor q=5 gewichtet, während Neutronenstrahlung je nach Energiebereich Werte zwischen 5 und 20 zugewiesen sind. Die Äquivalentdosis wird allgemein in der Einheit Sievert (Sv) angegeben.

Anknüpfend wird eine Übersicht über diverse für die Dosimetrie relevante Materialien gegeben.

#### 1.5.2. Übersicht von TLD-Materialien

Seit vielen Jahren werden kommerziell hergestellte Kristalle zu Dosimetriezwecken verwendet. Die am häufigsten verwendeten Materialien werden in der folgenden Tabelle unter Angabe ihrer kommerziellen Typbezeichnung, sowie Materialzusammensetzung und typischem Verwendungszweck aufgelistet. Dabei wird mit Magnesium und Titan dotiertes Lithiumfluorid häufig in Personendosimetern verwendet. Die mit "\*" markierten Kristallsorten wurden in dieser Arbeit untersucht und in Kapitel 5 miteinader verglichen.

Bezeichnung	Material	Verwendung
TLD-100*	LiF:Mg,Ti	Personendosimetrie
TLD-100H*	LiF:Mg,Cu,P	Personendosimetrie
TLD-200*	$CaF_2:Dy$	Umweltdosimetrie
TLD-300	$CaF_2:Tm$	Umweltdosimetrie, Nachweis schneller Neutronen
TLD-400*	$CaF_2:Mn$	Umweltdosimetrie, hohe Dosisbereiche
TLD-500	$Al_2O_3:C$	Umweltdosimetrie
TLD-600*	<sup>6</sup> LiF:Mg,Ti	Nachweis thermischer Neutronen
TLD-600H	<sup>6</sup> LiF:Mg,Cu,P	Nachweis thermischer Neutronen
TLD-700*	<sup>7</sup> LiF:Mg,Ti	Nachweis von $\gamma$ - und $\beta$ -Strahlung
TLD-700H	<sup>7</sup> LiF:Mg,Cu,P	Nachweis von $\gamma$ - und $\beta$ -Strahlung
TLD-800	$\mathrm{Li_{2}B_{4}O_{7}:Mn}$	Hohe Dosisbereiche, Neutronendosimetrie
TLD-900	CaSO <sub>4</sub> :Dy	Umweltdosimetrie

Tabelle 1.2.: Übersicht der standardmäßig verwendeten Materialien zur Thermolumineszenzdosimetrie nach [jrt13], [the13a] und [the13b]. Die mit "\*" markierten Materialien werden in dieser Arbeit verwendet.

### 2. Der Experimentalaufbau

Der verwendete Experimentalaufbau wurde 2009 im Rahmen einer Diplomarbeit [Kor10] entworfen, aufgebaut und in derselben, sowie folgenden Arbeiten ([Neu10], [Hüs11]) getestet und verbessert.

Die drei Kernelemente des Experimentalaufbaus bestehen aus einem Bestrahlungsapparat, in dem ein Kristall zunächst angeregt wird, dem Probenkopf, in welchem der auszulesende Kristall erhitzt wird und eine vakuumtaugliche Messkammer mit Photomultiplier zur Detektion des Thermolumineszenzlichts. Diese einzelnen Elemente werden in den folgenden Kapiteln detailliert beschrieben.

### 2.1. Der Bestrahlungsapparat

Ein Bestrahlungsapparat wurde während einer Diplomarbeit [Kor10] im Jahre 2009 speziell für diesen Experimentalaufbau angefertigt und wird im folgenden kurz beschrieben. Für die Bestrahlung der Kristalle wird eine  $^{60}$ Co-Stabquelle verwendet. Während des Zerfalls von  $^{60}$ Co in einen angeregten Zustand von  $^{60}$ Ni (Vergleich Abbildung 2.1) entsteht nach [M+95] und [Kri12] zu einem Anteil von 99,88%  $\beta$ -Strahlung der Energie 0,31 MeV, das bedeutet einen Übergang in einen angeregten Zustand bei 2,51 MeV. Zu 0,12% entsteht während des Zerfalls  $\beta$ -Strahlung der Energie 1,48 MeV, bei der ein Übergang in einen niedrigeren angeregten Zustand bei 1,33 MeV stattfindet. Bei der Abregung des höheren angeregten Zustands entsteht außerdem  $\gamma$ -Strahlung der Energie 1,17 MeV. Während des Übergangs von dem niedrigen angeregten Zustand in den Grundzustand entsteht  $\gamma$ -Strahlung der Energie 1,33 MeV.

Die Aktivität der verwendeten Kobaltquelle betrug laut [Kho12] am 19.09.1986 158 MBq (Nominalwert) mit einer Unsicherheit von etwa 20 %. Bei einer Halbwertszeit von 5,27 Jahren lag die Aktivität der Quelle während der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen daher bei etwa  $(4.9 \pm 1.0)$  MBq.

Abbildung 2.2 zeigt links die Sicht von oben auf den verwendeten Bestrahlungsapparat und rechts im Bild einen Querschnitt durch denselben. Der Apparat besteht aus der <sup>60</sup>Co-Stabquelle, welche in eine Bohrung in der Mitte eingelassen ist, und je

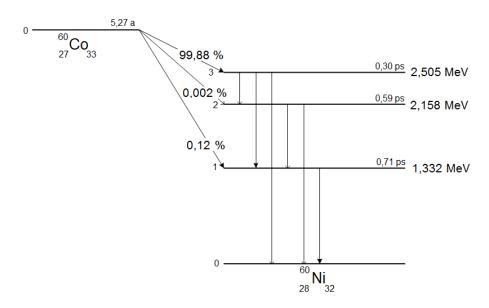


Abbildung 2.1.: Vereinfachtes Zerfallsschema von <sup>60</sup>Co nach [B<sup>+</sup>06].

acht äquidistanten Bohrungen in den Abständen 15 mm, 30 mm und 50 mm. In diese Bohrungen werden die rechts abgebildeten Plastikröhrchen eingelassen, in denen die Kristalle aufbewahrt werden. Die Plastikröhrchen sind so beschaffen, dass sich zwischen einem Kristall auf dem Boden eines Röhrchens und der Quelle möglichst wenig Material befindet.

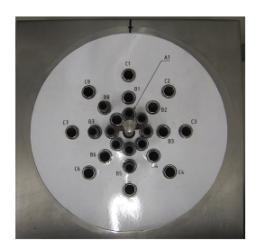
Die aktuellen Dosisleistungen auf den verschiedenen Bestrahlungspositionen sind in Tabelle 2.1 dargelegt.

Position	Abstand	Dosisleistung
A	$15\mathrm{mm}$	$7.3\mathrm{mSv/h}$
В	$30\mathrm{mm}$	$1.8\mathrm{mSv/h}$
С	$50\mathrm{mm}$	$0.7\mathrm{mSv/h}$

Tabelle 2.1.: Dosisleistungen auf den verschiedenen Positionen des Bestrahlungsapparates mit einer Unsicherheit von etwa  $20\,\%$ .

Um in dem verwendeten niedrigen Dosisbereich mit Dosen zwischen Null und  $50\,\mathrm{mSv}$  dosisratenabhängige Effekte¹ zu vermeiden, wurden während dieser Arbeit alle Kristalle auf den Positionen  $C_i$  bestrahlt. Eine Ausnahme bilden TLD-200-Kristalle, welche zur Auswertung der spektralen Zusammensetzung verwendet wurden. Um Emissionsspektren auslesen zu können, sind sehr hohe Dosen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>R. Chen und P.L. Leung haben in [CL00] dosisratenabhängige Effekte untersucht.



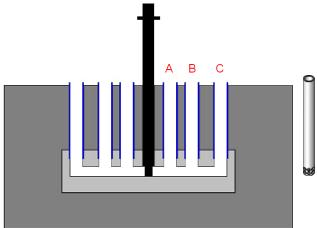


Abbildung 2.2.: Links: Sicht von oben auf den verwendeten Bestrahlungsapparat mit eingelassener <sup>60</sup>Co-Stabquelle. Rechts: Querschnitt des Bestrahlungsapparats mit Plastikröhrchen. (Abbildung aus [Kor10])

notwendig, die hier durch die Bestrahlung mit einer Neutronenquelle erreicht wurden.

Dafür wurde laut [Kho13] eine Quelle verwendet, welche aus einem Radium-Beryllium Isotopengemisch besteht. Die Quelle beinhaltet  $0.1\,\mathrm{g}^{226}\mathrm{Ra}$ , woraus folgt, dass je Sekunde  $3.7\cdot10^9$  Radium-Atome zerfallen. Da es sich laut [Fpr] bei den Tochterkernen um drei weitere  $\alpha$ -Strahler handelt, beträgt die gesamte  $\alpha$ -Aktivität der Quelle  $0.4\,\mathrm{Curie}$ . Unter Berücksichtigung der Reaktionsausbeute von  $10^{-4}$  weist die verwendete Quelle nach [Fpr] eine Quellstärke von etwa  $1.5\cdot10^6$  Neutronen pro Sekunde auf. Die Neutronenstrahlung wird neben dem  $^9\mathrm{Be}(\alpha,\mathrm{n})$ -Prozess aufgrund der ebenfalls vorkommenden Reaktion  $^9\mathrm{Be}(\gamma,\mathrm{n})$  von intensiver  $\gamma$ -Strahlung begleitet. Die Stärke dieses Isotopengemischs ermöglicht somit eine hinreichend große Strahlendosis (bei einem Bestrahlungszeitraum) von wenigen Tagen, um die spektrale Zusammensetzung von TLD-200-Kristallen erfassen zu können.

Nach der Bestrahlung bei Raumtemperatur kann ein Kristall den angeregten Zustand theoretisch beliebig lange beibehalten. Zum Auslesen muss dem Kristall Wärme zugeführt werden. Dies geschieht in diesem Aufbau im Probenkopf.

### 2.2. Der Probenkopf

Das zentrale Bauteil des bereits 2009 erstellten Probenkopfs bildet die Heizpatrone, welche in Abbildung 2.3 dargestellt ist. In diesem Aufbau ist eine Heizpatrone mit einer maximalen Leistung von  $50\,\mathrm{W}$  bei einer Betriebsspannung von  $30\,\mathrm{V}$  von einem

Kupferzylinder umgeben, auf dessen Oberseite sich eine Auflagefläche für die auszulesenden Proben befindet. Zwischen Heizung und Probe befindet sich eine schmale Bohrung im Kupferblock, in welcher sich der Temperatursensor, hier ein Pt100, zunächst² befand. Um diesen Kern des Probenkopfs befinden sich eine innere und eine äußere Kühlabschirmung, sowie ein Blendensystem, welche die Wärmestrahlung nach außen minimieren sollen. Zur gleichmäßigen Kühlung ist der Probenkopf mit Kühlwasserleitungen verbunden. Die Abkühlphase nach einer Messung kann durch die zusätzliche Luftkühlung beschleunigt werden, welche per Hand reguliert wird.

Durch die eingezeichnete Stellschraube kann die äußere Kühlabschirmung relativ zu dem Kupferblock, welcher die Heizpatrone umgibt, verschoben werden. Ein Verstellen der Kühlabschirmung wirkt sich direkt auf die Heizrate des Aufbaus aus. Kleine Änderungen können dafür verantwortlich sein, dass die Heizrate während einer Messung nicht mehr linear ist. In diesem Fall muss die Kühlabschirmung über die Stellschraube neu justiert werden.

Die Probe wird mit Hilfe eines Probendeckels auf die Auflagefläche gedrückt. Zur besseren Anschaulichkeit zeigt Abbildung 2.4 einen vergrößerten Ausschnitt des Kupferzylinders oberhalb der Heizpatrone aus Abbildung 2.3. In ebendiesen Probendeckel ist eine Feder aus Federbronze integriert, die den Kristall zum einen vor mechanischer Zerstörung schützt und gleichzeitig einen guten Temperaturkontakt des Kristalls zu seiner Auflagefläche sicherstellt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Die Befestigung des Pt100 wurde später geändert (siehe Kapitel 3.1).

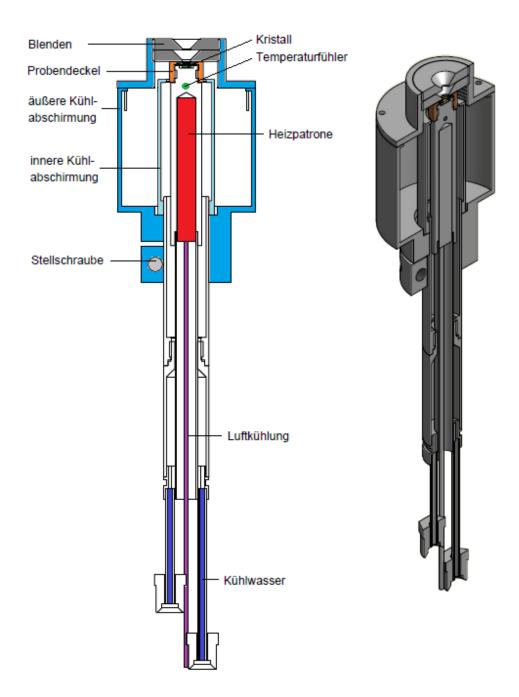


Abbildung 2.3.: Links: Querschnitt durch den Probenkopf. Rechts: Isometrische Ansicht des Querschnitts. (Abbildung von [Bau])

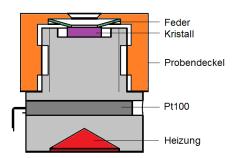


Abbildung 2.4.: Vergrößerung eines Teils des Probenkopfes aus Abbildung 2.3: Der Probendeckel, in welchen eine Feder integriert ist, drückt den Kristall gegen den Kupferblock. Zwischen Heizpatrone und Probe befindet sich eine Bohrung im Kupferblock, in welche der Pt100 eingelassen ist. Dieser wird senkrecht (in horizontaler Ebene) zu seiner Position mit Hilfe einer Schraube angedrückt. (Abbildung nach [Bau])

### 2.3. Die Messkammer

Während einer Messung wird der Probenkopf, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, in eine Messkammer mit vier Öffnungen eingeführt. Gegenüber der Öffnung für den Probenkopf befindet sich eine Öffnung für den Photomultiplier (PMP), der das emittierte Licht einer Probe detektiert und die Informationen zur Weiterverarbeitung über ein Multifunktions-Datenerfassungsmodul (NI-USB 6009) und einen Mikrocontroller (PIC16F874) an einen PC sendet<sup>3</sup>. In diesem Aufbau wird ein "Perkin Elmer MP1993" Channel Photomultiplier verwendet. An die dritte Öffnung ist ein Vakuumsystem bestehend aus Turbomolekularpumpe und Vorpumpe (Drehschieberpumpe) angeschlossen, mit dem während der Messungen in diesem Aufbau ein Vakuum der Größenordnung  $\mathcal{O}(10^{-5} \text{ mbar})$  erzeugt wird. Die vierte Öffnung hat zunächst keine Funktion, bekommt allerdings in Kapitel 6.1.1 eine Relevanz.

Im Gegensatz zu vorangegangenen Arbeiten wurde die Kammer mitsamt ihren Anschlüssen um 90° in vertikaler Richtung gedreht, sodass der Probenkopf nun von der unteren Öffnung in die Messkammer eingeführt wird. Dies hat den Vorteil, dass der Probenkopf in einer aufrechten Position bleibt und sich die Probe im Halter nicht verschieben kann.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Eine detaillierte Beschreibung der Messelektronik ist in der Diplomarbeit [Kor10] nachzulesen.

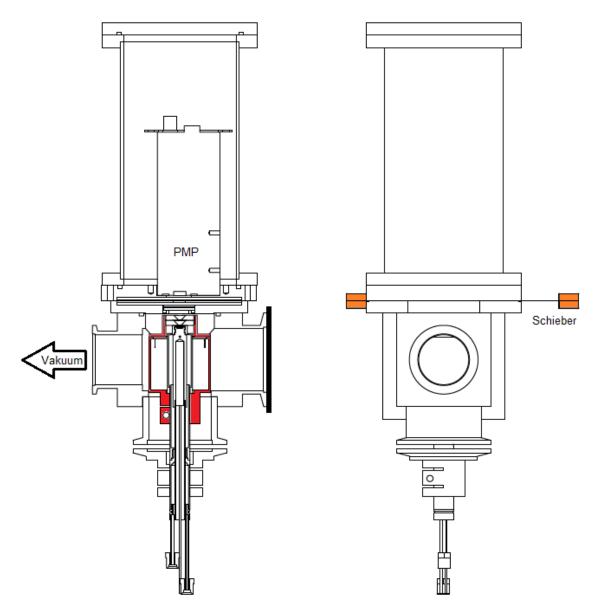


Abbildung 2.5.: Links: Querschnitt durch die Messkammer mit eingeführtem Probenkopf. Rechts: Sicht auf den Aufbau von der Seite. Der Photomultiplier wird durch einen Schieber lichtundurchlässig verschlossen, wenn die Kammer geöffnet wird. (Abbildung von [Bau])

### 2.4. Die Messprozedur

Ein gesamter Messvorgang wird unterteilt in die Dosismessung einer Probe und die Untergrundmessung derselben.

#### 2.4.1. Dosismessung

Während der Dosismessung wird die Probe mit einer linearen Heizrate von  $0.5\,\mathrm{K/s}$  von Raumtemperatur auf eine maximale Temperatur von  $275\,^{\circ}\mathrm{C}$  erhitzt. Die gespeicherte Energie durch vorangegangene Bestrahlung wird durch die Wärmezufuhr in Form von Lichtquanten freigesetzt, welche mit Hilfe des Photomultipliers detektiert werden.

#### Heizphase

Ein LabVIEW-Programm steuert den Messverlauf, indem es nach jedem Messwert den Heizstrom berechnet, der eingestellt werden muss, um eine lineare Heizrate zu gewährleisten. Die eingestellten Heizstromwerte werden von LabVIEW intern in einem Datenfeld gespeichert und bleiben für die Untergrundmessung erhalten. Außerdem werden alle Messwerte durch dieses Programm in eine Datei gespeichert. Dabei werden im Abstand von einer Sekunde alle Messdaten abgefragt und gespeichert. Zu diesen gehören die vergangene Zeit seit Messbeginn, die aktuell gemessene Temperatur des Probenkopfs, sowie die Anzahl der detektierten Counts des Photomultipliers.

#### **Abkühlphase**

Ist der Heizvorgang beendet, so bleibt die Probe noch für etwa fünf Minuten auf einer Temperatur von über 220 °C. Dies entspricht einer kurzen Ausglühphase (engl.: annealing), bei welcher die Probe für kurze Zeit bei hohen Temperaturen gehalten wird, sodass sichergestellt werden kann, dass alle angeregten Niveaus nach Ende der Messung abgeregt werden. Anschließend wird manuell eine zusätzliche Luftkühlung (siehe Abbildung 2.3) eingeschaltet, welche den Abkühlvorgang beschleunigen soll. Hat die Probe eine Temperatur kleiner gleich 40 °C erreicht, wird die zusätzliche Luftkühlung abgestellt, da im Anschluss eine Untergrundmessung erfolgt. Da während der Heizphase die eingestellten Heizströme in einem Datenfeld gespeichert werden, muss für die Starttemperaturen der Messungen gelten:  $T_{Dosismessung} < T_{Untergrundmessung}$ , da sonst die Maximaltemperatur am Ende der Untergrundmessung nicht erreicht werden kann.

### 2.4.2. Untergrundmessung

Direkt nach Beendigung der Dosismessung erfolgt die Untergrundmessung, welche ebenfalls über LabVIEW gesteuert wird. Dabei stellt das Programm sequentiell die

in dem Datenfeld gespeicherten Heizströme ein, um die gleichen Bedingungen herzustellen wie während der Dosismessung. Der Messvorgang verläuft analog zu dem der Dosismessung. Im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 200°C werden während der Untergrundmessung konstante Werte gemessen, die effektiv dem Dunkelstrom des Photomultipliers entsprechen. Steigt die Temperatur der Probe über 200°C, so wird zusätzlich ein Untergrund gemessen, welcher exponentiell ansteigt und durch Wärmestrahlung verursacht wird.

Während des Messvorgangs ist zu beachten, dass die Temperatur des Probenkopfes in der Abkühlphase der Dosismessung nicht unter die Starttemperatur dieser sinkt. Da das Steuerungsprogramm die eingestellten Heizströme während der Dosismessung speichert und diese im Verlauf der Untergrundmessung verwendet, darf die Differenz zwischen maximaler und Starttemperatur nicht zunehmen, da sonst während der Untergrundmessung die Maximaltemperatur nicht mehr erreicht werden kann und die Probe einfach langsam abkühlt.

Abbildung 2.6 zeigt einen Screenshot des Messprogramms zwischen Dosis- und Untergrundmessung, das heißt die Probe befindet sich gerade in der ersten Abkühlphase. In diesem Fall handelt es sich bei der Probe um einen Lithiumfluorit-Kristall. Das Thermometer links außen zeigt die aktuelle Temperatur an. Im linken Fenster wird die Anzahl der detektierten Ereignisse gegen die gemessene Temperatur aufgetragen, sodass sich die charakteristische Glühkurve eines Lithiumfluorit-Kristalls ergibt. Das rechte Fenster stellt den Temperaturverlauf graphisch dar - dieser ist hier im Beispiel durchgängig linear und die Heizrate beträgt etwa 30 °C/min oder  $0.5\,\mathrm{K/s}$ .

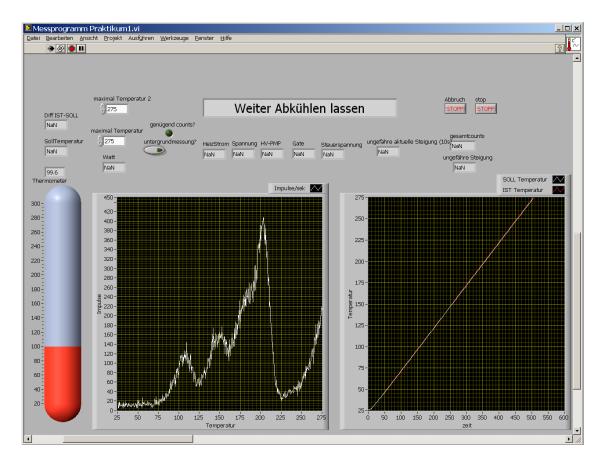


Abbildung 2.6.: Messprogramm in der ersten Abkühlphase. Das linke Fenster zeigt die Anzahl der detektierten Ereignisse bei einer gemessenen Temperatur. Das rechte Fenster stellt den Temperaturverlauf graphisch dar.

# 3. Spezielle Eigenschaften dieses Aufbaus

### 3.1. Abnutzungserscheinungen

Der Aufbau zeigte während der Testmessungen verschiedene Hinweise auf eine Abnutzung einiger Bauteile. Um reproduzierbare Messergebnisse in dieser Arbeit zu ermöglichen, wurden am Aufbau einige kleine Veränderungen vorgenommen. Im Folgenden wird die Art der Abnutzung sowie ihre Behebung kurz beschrieben.

#### 3.1.1. Temperatursprünge

Während des Abkühlvorgangs wurden in der Temperaturanzeige gelegentlich plötzliche Temperatursprünge von etwa 10 °C beobachtet. Es handelte sich folglich offensichtlich um ein Kontaktproblem des Temperatursensors. Bisher waren die Kontakte des Pt100 an der Vakuumdurchführung über ein Stecksystem befestigt. Seit diese durch vakuumtaugliche Lötkontakte ersetzt wurden, konnte die beschriebene Symptomatik nicht mehr beobachtet werden.

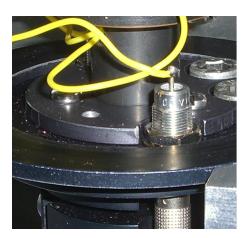


Abbildung 3.1.: Neuer Lötkontakt des Pt100 an der Vakuumdurchführung des Probenkopfs.

Außerdem wurden während der Testmessungen Verschiebungen der Glühkurven sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Temperaturen beobachtet. Die Verschiebung einer Glühkurve um mehr als 5 °C zu hohen oder niedrigen Temperaturen hat unterschiedliche Ursachen, welche im folgenden kurz erläutert werden.

#### 3.1.2. Verschiebung der Glühkurve zu hohen Temperaturen

Die Verschiebung einer Glühkurve zu hohen Temperaturen ist ein Hinweis darauf, dass der Kristall keinen guten Temperaturkontakt zum Kupferblock hat, denn offensichtlich hat die Probe noch nicht die Temperatur erreicht, welche vom Temperatursensor angezeigt wird. Abbildung 3.2 zeigt ein Beispiel, bei dem von drei Messungen desselben Kristalls bei verschiedenen Dosen die Glühkurve einer Messung zu höheren Temperaturen hin verschoben ist. Die verschobene Glühkurve weist bei etwa 235 °C einen relativ scharfen Peak auf. Offenbar hat der Kristall bei dieser Temperatur guten Temperaturkontakt erlangt, sodass sich die entsprechenden Energieniveaus innerhalb eines schmaleren Temperaturbereichs abgeregt haben.

Die Ursache hierfür befindet sich im Probendeckel (Vergleich Abbildung 2.4). Es wurde beobachtet, dass die in den Probendeckel integrierte Feder aus Federbronze

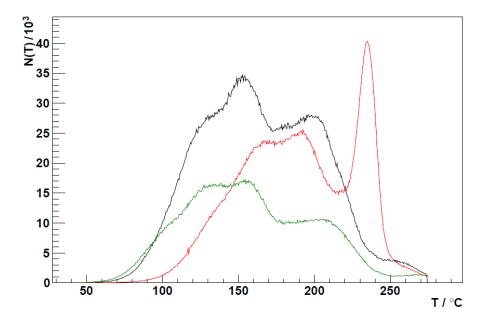


Abbildung 3.2.: Drei Glühkurven eines Kristalls bei verschiedenen Dosen, dabei ist die Glühkurve einer Messung zu höheren Temperaturen verschoben. Der Kristall hat bei dieser Messung offensichtlich noch nicht die gemessene Temperatur des Kupferblocks erreicht.

deformiert war (siehe Foto in Abbildung 3.3). Durch häufiges Erhitzen und Abkühlen hat die Feder ihre Spannung verloren und sich derart gewölbt, dass sie sich an die Form des Probendeckels angepasst hat und zur Öffnung in der Mitte hin eine scharfe Kante gebildet hat. Dies ist in Abbildung 3.4 in einer schematischen Schnittansicht zur Verdeutlichung dargestellt. Dazu ist links der neue, rechts der alte Probendeckel abgebildet. Um reproduzierbare Messungen zu gewährleisten, wurde daher ein neuer Probendeckel verwendet, welcher identisch zu dem alten angefertigt wurde.



Abbildung 3.3.: Links: Neuer Probendeckel mit integrierter Feder aus Federbronze. Rechts: Probendeckel mit deformierter Feder; Die Feder bildet zur Öffnung in der Mitte eine gewölbte Kante.

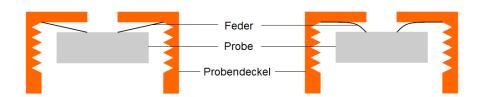


Abbildung 3.4.: Links: Schematische Schnittansicht eines Probendeckels mit funktionsfähiger Feder. Rechts: Schnittansicht eines Probendeckels mit deformierter Feder.

## 3.1.3. Verschiebung der Glühkurve zu niedrigen Temperaturen

Weiterhin traten während der Testmessungen Temperaturverschiebungen der Glühkurven zu niedrigeren Temperaturen auf. Das heißt, dass der Kristall bereits eine höhere Temperatur erreicht haben musste als der Pt100 gemessen hat. Offenbar war der Kontakt zwischen dem Temperatursensor und dem Kupferblock nicht permanent gewährleistet. Im Originalaufbau<sup>1</sup> nach [Kor10] befand sich zwischen Heizpatrone und Probe eine kleine Bohrung im Kupferblock, in welche der Pt100 eingeführt war. Dieser wurde mit Hilfe einer Schraube im 90°-Winkel zum Sensor

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Vergleich mit Abbildung 2.3, der Temperatursensor ist hier grün markiert.

von der Seite gegen den Kupferzylinder gedrückt. Hier wurde festgestellt, dass das Gewinde dieser kleinen Feststellschraube durch zu häufige Benutzung beschädigt war. Folglich ließ sich der Temperatursensor nicht mehr richtig arretieren. Daher wurde der Pt100 stattdessen mit einer speziell angefertigten Schelle von außen an dem Kupferblock befestigt. Diese Änderung hat sich positiv auf die Reproduzierbarkeit der Glühkurven ausgewirkt, allerdings wurde auch festgestellt, dass die äußere Kühlabschirmung des Probenkopfs relativ zum Kupferzylinder nach einer Umbaumaßnahme sehr präzise eingestellt werden muss, damit eine lineare Heizrate<sup>2</sup> möglich ist. Dies geschieht an der Stellschraube aus Abbildung 2.3.

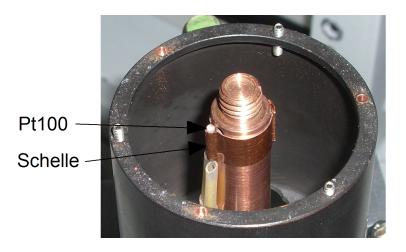


Abbildung 3.5.: Neue Befestigung des Temperatursensors außen am Kupferblock mit Hilfe einer Schelle für besseren Temperaturkontakt.

## 3.2. Die Heizrate

Um eine möglichst konstante Heizrate, bzw. einen linearen Temperaturverlauf während einer Messung zu gewährleisten, werden die dazu notwendigen Heizströme durch das LabVIEW-Steuerungsprogramm nach jedem Messwert neu berechnet und eingestellt. Die Notwendigkeit einer konstanten Heizrate wurde bereits in Kapitel 1.4 erläutert.

Werden die gemessenen Temperaturwerte gegen die Zeit aufgetragen, so scheint der Temperaturverlauf nahezu linear zu sein wie in Abbildung 3.6 dargestellt, in welche eine lineare Fitfunktion eingezeichnet ist. Wird hingegen die Differenz  $T_{gemessen} - T_{fit}$  gegen die Zeit aufgetragen, so zeigen die Residuen derselben Messung aus Abbildung 3.7 deutlich periodische Schwankungen um einen Mittelwert. Diese sind

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Die Relevanz einer konstanten Heizrate wurde in Kapitel 1.4 dargelegt.

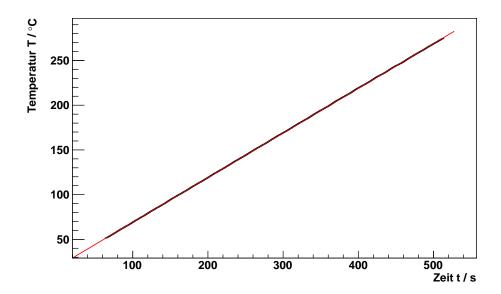


Abbildung 3.6.: Temperaturverlauf einer Messung vor dem Umbau des Pt100 im Probenkopf.

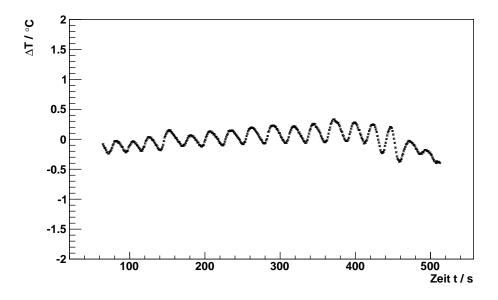


Abbildung 3.7.: Residuen ( $\Delta T = T_{gemessen} - T_{fit}$ ) der Messung aus Abbildung 3.6.

ein Maß für die Trägheit des Systems während der Korrektur der Heizströme durch das Steuerungsprogramm.

Nach dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Umbau des Pt100 waren die Temperaturverläufe der Messungen sichtbar nicht mehr linear. Der Temperaturverlauf einer solchen Messung ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Residuen dieser Messung weisen in Abbildung 3.9 eindeutig eine Unregelmäßigkeit in der Regulation des Temperaturverlaufs auf. Nach den anfänglich bereits bekannten periodischen Schwankungen steigt die Differenz zwischen gemessener Temperatur und dem durch Fit ermittelten Temperaturwert über einen Zeitraum von etwa 120 s monoton an<sup>3</sup>. Anschließend folgt eine monotone Abnahme der Differenz über einen kurzen Zeitraum, das heißt, der Regler scheint der wachsenden Temperaturdifferenz entgegenzuwirken. Der übrige Verlauf der dargestellten Residuen weist die periodischen Schwankungen auf, welche durch dauerhaftes Anpassen der Heizströme entstehen, um eine durchschnittliche Heizrate von 0,5 K/s einzuhalten.

Während des Umbaus der Befestigung des Pt100s wurde die äußere Kühlabschirmung von dem zentralen Kupferzylinder des Probenkopfs entfernt und nach dem Umbau wiederum montiert. Durch diese Maßnahme änderte sich allerdings die relative Position der äußeren Kühlabschirmung zum Kupferzylinder und somit die Wärmeverteilung im Probenkopf. Da letzteres offensichtlich die Temperaturregulation beeinflusst, änderte sich auch der Temperaturverlauf der Messungen. Um dies zu korrigieren, wurde der Abstand der äußeren Kühlabschirmung relativ zum Kupferzylinder, in welchem sich die Heizpatrone befindet (Vergleich Abbildung 2.3), so nachjustiert, dass der Temperaturverlauf eine nahezu lineare Form annahm. Eine Messung des Temperaturverlaufs ist in Abbildung 3.10 und die entsprechenden Residuen in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Residuen weist im Verlauf einer Messung noch einen monotonen Anstieg über ein Zeitintervall von etwa 40 s auf, allerdings fallen die Abweichungen vom Mittelwert wesentlich geringer als unmittelbar nach der Umbaumaßnahme aus. Aus diesen Messungen wird ersichtlich, dass das Aufheizverhalten während einer Messung signifikant von der relativen Position der Kühlabschirmung gegenüber des Kupferzylinders abhängt.

 $<sup>^3120\,\</sup>mathrm{s}$ entsprechen bei einer mitteleren Heizrate von etwa 0,5 K/s einer Temperatur<br/>differenz von etwa 60 °C.

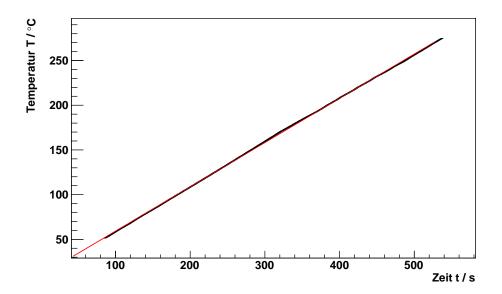


Abbildung 3.8.: Temperaturverlauf einer Messung nach dem Umbau des Pt<br/>100 im Probenkopf.

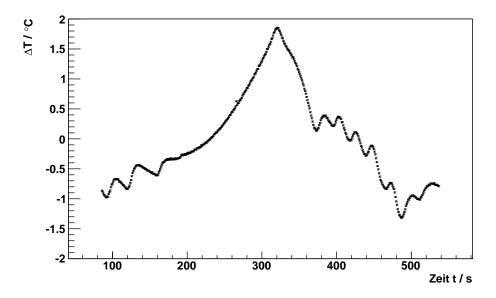


Abbildung 3.9.: Residuen ( $\Delta T = T_{gemessen} - T_{fit}$ ) der Messung aus Abbildung 3.8.

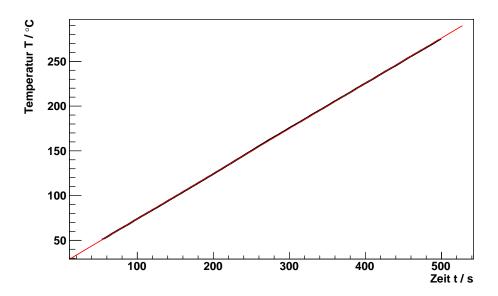


Abbildung 3.10.: Temperaturverlauf einer Messung nach erneuter Justierung des Probenkopfs.

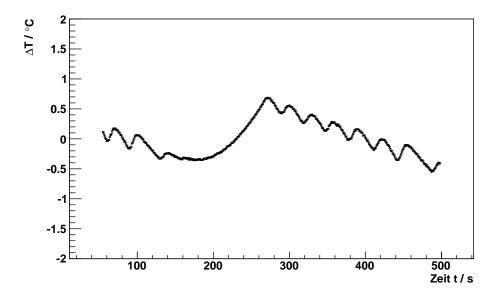


Abbildung 3.11.: Residuen ( $\Delta T = T_{gemessen} - T_{fit}$ ) der Messung aus Abbildung 3.10.

In Tabelle 3.1 sind die durch einen linearen Fit ermittelten mittleren Heizraten vor dem Umbau, sowie die nach dem Umbau und die nach der Neujustierung dargestellt. Dafür wurden drei Messreihen mit je neun Messungen ausgewertet. Den Werten nach zu urteilen, scheint sich die Heizrate durch die Umbaumaßnahme zunächst nicht geändert zu haben. Der Unterschied ist aus der Güte des Fits ersichtlich, welche aus Tabelle 3.1 hervorgeht. Das mittlere  $\chi^2/\text{NDF}$  weist, wie bereits durch die dargestellten Residuen erkennbar, unmittelbar nach dem Umbau einen etwa fünfmal höheren Wert gegenüber den Messungen vor dem Umbau und nach der Neujustierung auf.

	Vor Umbau	Nach Umbau	Nach Neujustierung
Heizrate in K/s	$0,499 \pm 0,001$	$0,498 \pm 0,001$	$0,505 \pm 0,001$
Mittleres $\chi^2/\text{NDF}$	0,7	3,7	0,7

Tabelle 3.1.: In drei Messreihen wurde aus je neun Messungen eine mittlere Heizrate mit Messunsicherheit ermittelt. In der Messreihe "Nach dem Umbau" ist das durchschnittliche  $\chi^2/\text{NDF}$  gegenüber den anderen Messreihen erhöht. Dies ist ein Indiz dafür, dass ein linearer Fit die Daten nicht optimal beschreibt.

Der Temperaturverlauf nach Abbildung 3.8 und die Residuen aus Abbildung 3.9 weisen darauf hin, dass sich die mittlere Heizrate während der Messungen ändert. Daher wurden die Temperaturverläufe aus den entsprechenden Messungen so in zwei Temperaturbereiche eingeteilt, dass diese unabhängig voneinander linear angefittet werden konnten (Vergleich Abbildung 3.12). Dabei ergaben sich nach Tabelle 3.2 für die Temperaturbereiche deutlich unterschiedliche Werte für der Heizraten der beiden Temperaturabschnitte. Demnach war die Heizrate in der zweiten Hälfte der Messung durchschnittlich um etwa  $0.02\,\mathrm{K/s^4}$  geringer.

Temperaturbereich	(50 - 170) °C	(170 - 275) °C
Heizrate in K/s	$0,505 \pm 0,001$	$0.485 \pm 0.001$
Mittleres $\chi^2/\text{NDF}$	0,8	0,4

Tabelle 3.2.: Temperaturverläufe der Messungen nach dem Umbau unterteilt in zwei Temperaturabschnitte, welche separat ausgewertet wurden. Die Heizrate ist im zweiten Abschnitt einer Messung um etwa  $0.02\,\mathrm{K/s}$  geringer als im ersten.

Nach der Neujustierung ist die Heizrate im Mittel zwar um etwa 0,006 K/s höher

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Dies entspricht rund 1,2 °C/min.

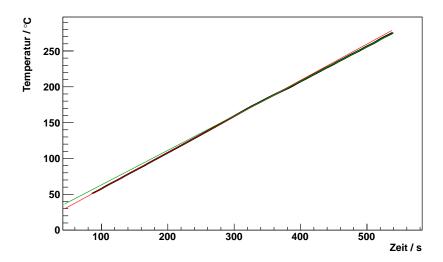


Abbildung 3.12.: Temperaturverlauf nach dem Umbau in zwei Abschnitte unterteilt und separat mit linearen Funktionen angefittet.

als vor dem Umbau, wichtiger ist allerdings der Fakt, dass sie über die Dauer einer Messung nahezu konstant ist.

Ein ähnlicher Verlauf wie der der Residuen zeigt auch die momentane Heizrate der Messungen. Dazu werden die Temperaturmesswerte  $T_i$  durch die Zeitintervalle zweier Messwerte  $t_i$  geteilt und gegen die Zeit aufgetragen. Dabei sind die periodischen Schwankungen um den angestrebten Sollwert von  $0.5\,\mathrm{K/s}$  deutlich erkennbar. Diese stellen ein Maß für die Trägheit des Reglers für die Heizströme im Steuerungsprogramm<sup>5</sup> dar. Die diskreten Werte mit einer Auflösung von  $0.01\,\mathrm{K/s}$ , welche die momentane Heizrate annimmt, sind das Resultat der Speichergenauigkeit der Temperaturmesswerte. Zum Vergleich der Qualität der Heizrate nach Umbau des Probenkopfes mit der nach erneuter Justierung sind nachfolgend in den Abbildungen  $3.13\,\mathrm{und}~3.14$  je die momentane Heizrate aufgetragen.

Die momentane Heizrate einer Messung, welche unmittelbar nach der Umbaumaßnahme aufgenommen wurde, ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Der Regler beginnt die Messung mit leichten Schwankungen um den Sollwert, steigt danach über einen Zeitraum von etwa 160 s monoton an, fällt anschließend bis auf 0,41 K/s herab bevor durch regelmäßige Gegensteuerung versucht wird, die mittlere Heizrate beizubehalten. Hier ist deutlich erkennbar, dass die mittlere Heizrate im zweiten Messabschnitt im Mittel unter dem Sollwert liegt. Dagegen ist in Abbildung 3.14 die momentane Heizrate einer Messung nach der Neujustierung aufgetragen. Hier ist ebenfalls ein

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Diese ist in der Diplomarbeit von S. Korsten [Kor10] genau nachzulesen.

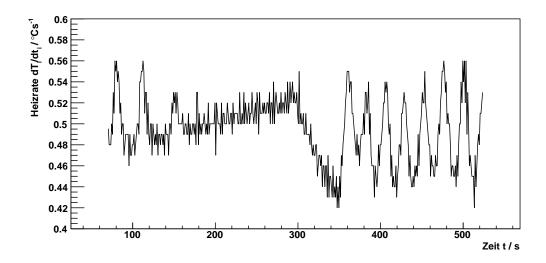


Abbildung 3.13.: Momentane Heizrate einer Messung unmittelbar nach dem Umbau des Probenkopfes.

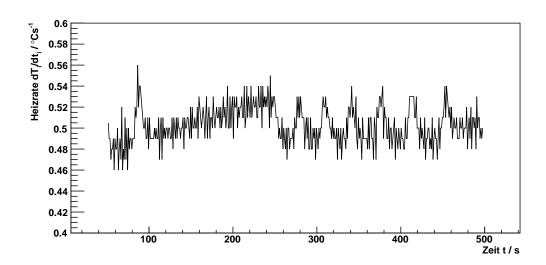


Abbildung 3.14.: Momentane Heizrate einer Messung nach erneuter Justierung.

linearer Anstieg der Heizrate im ersten Messabschnitt erkennbar, die Schwankungen im zweiten Messabschnitt weisen allerdings eine geringere Amplitude auf.

Da der Temperaturverlauf nach Abbildung 3.8 nach dem Umbau des Probenkopfs nicht mehr linear war, folgt direkt, dass die Heizrate während einer Messung nicht mehr konstant war. Dadurch können Verschiebungen der Peaks einer Glühkurve relativ zueinander auftreten. Um eine möglichst konstante Heizrate zu ermöglichen, muss der Probenkopf daher experimentell sehr präzise eingestellt werden.

# 4. Messungen zur Reproduzierbarkeit des Aufbaus

Während einer Messung wird im Abstand von einer Sekunde je ein Datensatz bestehend aus Temperatur T(t) und Anzahl gemessener Ereignisse N(t) des Photomultipliers gespeichert. Das heißt ein Datensatz i hat allgemein die Form  $t_i$  (fest)<sup>1</sup>,  $T_i(t)(\pm \Delta T_i)$ ,  $N_i(t)(\pm \sqrt{N_i(t)})$ . Die absolute Messunsicherheit eines Pt100 der Toleranzklasse  $\frac{1}{3}$  DIN Kl. B ergibt sich nach [Gre10] zu  $\Delta T = 0, 10 + 0,00167 \cdot |T|$ , dabei wird T in °C angegeben. Dies entspricht einer systematischen Messunsicherheit, die statistische Messunsicherheit hingegen ist wesentlich geringer und wird durch die Speichergenauigkeit auf die zweite Nachkommastelle begrenzt, d.h.  $\Delta T_i = 0,01/\sqrt{12} \approx 0,003$  °C.

Zu jeder Messung wird nach Kapitel 2.4 auch eine Untergrundmessung aufgenommen, welche analog die Form  $t_{u,i}$  (fest),  $T_{u,i}(t)(\pm \Delta T_{u,i})$ ,  $N_{u,i}(t)(\pm \sqrt{N_{u,i}(t)})$  hat. Da die Intensität N(t) abhängig von der Zeit gemessen wird, müssen die Messdaten in eine temperaturabhängige Intensität N(T) transformiert werden, um Informationen über die Position der Temperaturmaxima der Peaks einer Glühkurve zu erhalten und um verschiedene Messungen quantitativ miteinander vergleichen zu können.

## 4.1. Auswertung der Daten

Die Auswertung eines Kristalls bedarf mehrerer Teilschritte, welche in den folgenden Unterkapiteln ausführlich erläutert werden. Hier wird schrittweise ein TLD-200-Kristall (d.h. ein  $CaF_2:Dy$ -Kristall), welcher einer Äquivalentdosis von  $0,60\,\mathrm{mSy}$  ausgesetzt wurde, ausgewertet.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ein Datensatz i wird zu jeder vollen Sekunde speichert, d.h. die Zeit  $t_i$  ist die seit Beginn der Messung verstrichene Zeit.

#### 4.1.1. Die Heizrate

Zunächst wird zur Auswertung der Daten die Heizrate  $\beta$  einer Messung ermittelt. Da die Temperatur linear von der Zeit abhängt, ergibt sich als Steigung die Heizrate  $\beta$  wie folgt:

$$T(t) = T_0 + \beta t. \tag{4.1}$$

Die Temperaturmesswerte werden in Abbildung 4.1 gegen die Zeit aufgetragen und die durch einen linearen Fit erhaltene Steigung dieser Geraden entspricht der mittleren Heizrate  $\bar{\beta}$ . Diese beträgt hier etwa 0,5 K/s.

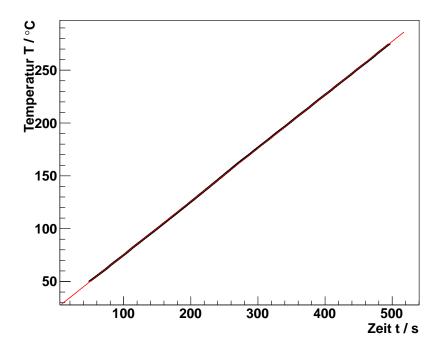


Abbildung 4.1.: Die Temperaturmesswerte  $T_i$  hängen linear von der Zeit t ab. Die Steigung der linearen Fitfunktion aus Gleichung (4.1) entspricht der mittleren Heizrate  $\bar{\beta}$ .

Um die Linearität der Heizrate zu überprüfen, wird die momentane Heizrate  $\beta_i$  betrachtet, welche sich aus

$$\beta_i = \frac{T_i - T_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}$$
 für  $i \ge 1$  (4.2)

ergibt. Für i=0 wird  $\beta_0=\bar{\beta}$  gesetzt. Werden die  $\beta_i$  gegen die Zeit aufgetragen, so werden Schwankungen um die mittlere Heizrate  $\bar{\beta}=0.5\,\mathrm{K/s}$  (Vergleich Abbil-

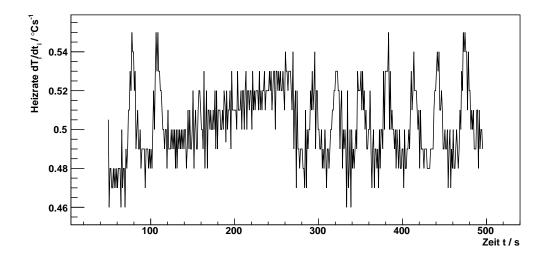


Abbildung 4.2.: Momentane Heizraten  $\beta_i$  in Abhängigkeit von der Zeit t, die mittlere Heizrate beträgt  $0.5 \,\mathrm{K/s}$ .

dung 4.2) daraus ersichtlich. Dabei stellen die sinusartigen Schwankungen um den Mittelwert  $\bar{\beta}$  ein Maß für die Trägheit des Heizreglers des Aufbaus dar.

## 4.1.2. Gemessene zeitabhängige Daten

Werden die gemessenen Intensitäten  $N_i(t)$  gegen die Zeit aufgetragen, so resultiert die Glühkurve einer Probe. In dieser Glühkurve sind allerdings noch Dunkelstromereignisse des Photomultipliers, sowie Wärmestrahlung enthalten. Der Dunkelstrom des Photomultipliers liegt nach Angaben des Herstellers bei etwa 18 Ereignissen je Sekunde und ist konstant, die Wärmestrahlung liefert hingegen erst ab etwa 200 °C einen relevanten Beitrag. Um das Spektrum um diese Untergrundereignissen zu korrigieren, wird nach der Hauptmessung der Untergrund mit den gespeicherten Heizströmen der vorangegangenen Messung aufgenommen, um zu gewährleisten, dass die gleichen Bedingungen während beider Messungen gegeben sind.

Die Messung der Untergrundereignisse  $N_{u,i}(t)$  startet zu einer anderen Zeit. Die Startzeit einer Messung ergibt sich aus der verstrichenen Zeit zwischen Drücken des Enter-Buttons im Steuerungsprogramm und manuellem Starten der Messung am Microcontroller. Diese Startzeit ist für Messung und Untergrundmessung verschieden, woraus die Zeitdifferenz  $\Delta t$  resultiert. Beide Messungen enden zu unterschiedlichen Zeiten, an denen allerdings dieselbe Temperatur erreicht ist, daher müssen die Zeitwerte der Untergrundmessung um die Zeitdifferenz bei Ende jeder

Messung korrigiert werden. Die Zeitdifferenz ergibt sich folglich aus der Differenz

$$\Delta t = t_{md,ende} - t_{u,ende},$$

wobei  $t_{md,ende}$  die Zeit am Ende der ersten Messung ist,  $t_{u,ende}$  ist die Zeit am Ende der Untergrundmessung. Nach der Zeitkorrektur der Untergrunddaten werden diese mit einer Exponentialfunktion der Form

$$u(t) = a \cdot \exp(b + ct) \tag{4.3}$$

angefittet<sup>2</sup>, wobei a, b und c Fitparameter sind. Die zeitabhängigen Untergrunddaten sind in Abbildung 4.3 mit der Untergrundfitfunktion dargestellt.

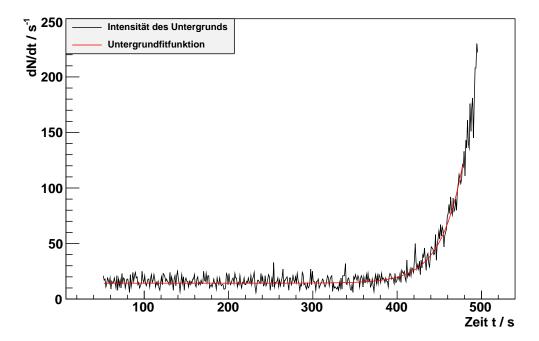


Abbildung 4.3.: Zeitabhängige Untergrunddaten mit Fitfunktion.

Der Fitalgorithmus liefert für die genannten Parameter Unsicherheiten  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  und  $\Delta c$ , aus welchen sich mittels Fehlerfortpflanzung eine Unsicherheit des Fits zu

$$\Delta u(t) = \sqrt{(e^{b+ct}\Delta a)^2 + (ae^{b+ct}\Delta b)^2 + (tae^{b+ct}\Delta c)^2}$$
(4.4)

 $<sup>^2</sup>$  "ROOT" ist eine für die Teilchenphysik optimierte Software zur Datenanalyse, welche auf C++ basiert und am CERN entwickelt wurde.

ergibt. Im nächsten Schritt werden die theoretisch errechneten Untergrundwerte von den Messwerten  $N_i(t)$  subtrahiert:

$$N_{k,i}(t_i) = N_i(t_i) - u(t_i), (4.5)$$

wobei  $N_{k,i}(t_i)$  die um den Untergrund korrigierte Anzahl der Ereignisse je Zeiteinheit, das heißt je Sekunde, bezeichnet. Die Unsicherheit  $\Delta N_{k,i}(t_i)$  ergibt sich wiederum nach Fehlerfortpflanzung zu

$$\Delta N_{k,i}(t_i) = \sqrt{(\Delta N_i(t_i))^2 + (\Delta u)^2}.$$

Die gemessenen Ereignisse  $N_i(t_i)$ , sowie die zeitverschobenen gemessenen Untergrundereignisse  $N_{u,i}(t_i + \Delta t)$  und die bereits vom Untergrund korrigierten Messdaten  $N_{k,i}(t_i)$  sind in Abbildung 4.4 gegen die Zeit aufgetragen.

Bei sehr niedrigen Zählraten, beispielsweise bei TLD-100-Kristallen (Vergleich Kapitel 5) kann es vorkommen, dass die Zählrate der Untergrundmessung teilweise größer ist als die der Messdaten. Eine deutliche Änderung der Untergrundzählrate tritt vor allem unmittelbar nach der Inbetriebnahme des Detektors auf. Der Dunkelstrom des Photomultipliers hängt unter anderem signifikant von der Raumtemperatur ab, z.B. ist der konstante Anteil des Untergrunds bei einer Raumtemperatur von

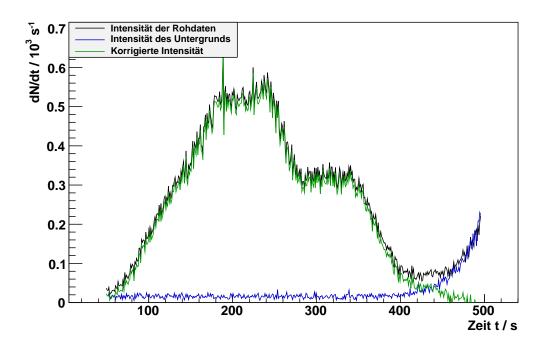


Abbildung 4.4.: Schwarz: gemessene Ereignisse  $N_i(t)$  pro Zeiteinheit; blau: zeitverschobene Untergrundereignisse  $N_{u,i}(t_i+\Delta t)$ ; grün: vom Untergrund bereinigte Messdaten  $N_{k,i}(t_i)$ .

über 30 °C etwa doppelt so hoch wie bei einer Zimmertemperatur von etwa 20 °C. Während einer Messung erwärmt sich der Raum durch laufende Vakuumpumpen, den Betriebsrechner und Personen, welche sich im Raum befinden. Dies kann vor allem, wenn es sich um die erste Messung am Tag handelt, dazu führen, dass der Untergrund während der Untergrundmessung scheinbar höher ist als beim Auslesevorgang. Durch die Untergrundkorrektur von diesem Effekt betroffener Proben können negative Datenpunkte auftreten. Bei der Korrektur ebendieser Messungen wird daher ein Wert individuell gewählt, welcher von der Untergrundfunktion u(t) aus Gleichung (4.5) subtrahiert wird, sodass die Anzahl negativer Datenpunkte minimiert wird.

Für den qualitativen Vergleich der Glühkurven zweier Kristalle werden die gemessenen zeitabhängigen Ereignisse in temperaturabhängige Daten transformiert.

#### 4.1.3. Transformation in temperaturabhängige Daten

Die Transformation zeitabhängiger Ereignisse, welche als Ereignisse pro Sekunde (das heißt als  $\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$ ) gemessen werden, in temperaturabhängige Daten erfolgt mittels der Heizrate. Diese ergibt sich aus der Ableitung von Gleichung (4.1) nach der Zeit zu

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \beta \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{\beta}.\tag{4.6}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4.6 gilt für die Transformation der Daten der Zusammenhang

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T} \stackrel{(4.6)}{=} \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} \frac{1}{\beta}.$$
 (4.7)

Die korrigierte Glühkurve wird dazu durch die mittlere Heizrate  $\bar{\beta}$  geteilt, somit erhält man Daten der Form  $N(T_i)$ . Die Unsicherheit der transformierten Daten ergibt sich über Fehlerfortpflanzung aus den Unsicherheiten der korrigierten Glühkurve und der mittleren Heizrate zu

$$\Delta N_i(T) = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{N_{k,i}(t)}}{\bar{\beta}}\right)^2 + \left(\frac{N_{k,i}(t)}{\bar{\beta}^2}\Delta\bar{\beta}\right)^2}.$$

Eine Transformation mit der momentanen Heizrate  $\beta_i$  funktioniert nicht, weil dadurch die in Abbildung 4.2 erkennbaren Strukturen direkt auf die Glühkurve übertragen würden.

Diese Darstellung ist aufgrund der Zeitverschiebung<sup>3</sup> von Messungen vorteilhaft für den Vergleich zweier Messungen. Weiterhin besteht bei dieser Darstellung der

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Diese wurde in Kapitel 4.1.2 ausführlich erläutert.

Vorteil, dass zwei Messungen, welche bei verschiedenen Heizraten aufgenommen wurden, miteinander verglichen werden können. Wird nun die transformierte Glühkurve aus Abbildung 4.5 mit der untergrundkorrigierten Glühkurve aus Abbildung 4.4 verglichen, so wird sichtbar, dass sich die Intensitätsskalen etwa um einen Faktor zwei unterscheiden, was dem Transformationsfaktor  $1/\beta$  entspricht. Für die Messungen während dieser Arbeit wurde eine Heizrate von etwa  $0.5\,\mathrm{K/s}$  gewählt, womit sich der Wert  $1/\beta$  zu einem Faktor zwei ergibt.

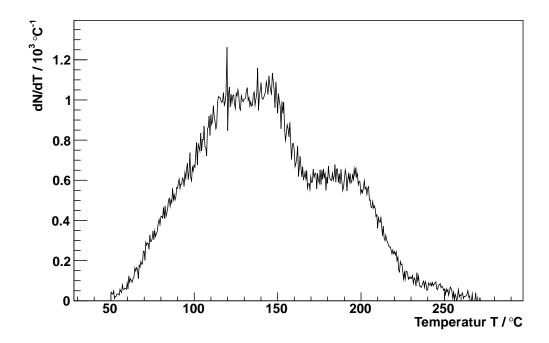


Abbildung 4.5.: Die transformierten Daten  $N(T_i)$  der korrigierten Glühkurve ermöglichen die Vergleichbarkeit verschiedener Messungen.

Zur Auswertung einer Glühkurve ist einerseits die Summe aller Einträge interessant, da hieraus bei bekanntem Dosis-Antwortverhalten die Dosis ermittelt werden kann, welche eine Probe erfahren hat. Dazu werden Glühkurven eines Kristalls bei verschiedenen Dosen aufgenommen. Die Summe aller Einträge der Messungen wird abhängig von der Dosis aufgetragen, dabei entspricht die Steigung der linearen Fitgeraden<sup>4</sup> dem Dosis-Antwortverhalten eines Kristalls. Weiterhin können Informationen aus den einzelnen Peaks einer Glühkurve gewonnen werden. In Kapitel 1.4 wurde bereits erläutert, wie sich die Form eines Thermolumineszenzpeaks ergibt,

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>In Kapitel 5 wird gezeigt, dass das Dosis-Antwortverhalten der untersuchten Kristalle im verwendeten Dosis-Bereich linear ist.

bzw. welche Relevanz verschiedene Parameter bezüglich dieser haben. In dieser Arbeit wurden sämtliche Messungen mit Hilfe eines selbst entwickelten Fitprogramms ausgewertet, dessen Funktionsweise nachfolgend detailliert beschrieben wird.

#### 4.1.4. Fitten einer Glühkurve

Die Glühkurve eines TLD-200-Kristalls ist mit sieben überlappenden Peaks eine sehr komplexe Glühkurve, welche nicht trivial anzufitten ist. Ein einzelner Peak wird hier mit folgender Näherung für die Intensität

$$N(T) = C \exp\left(1 + \frac{T - T_m}{T_m} \frac{E}{kT} - \exp\left(\frac{T - T_m}{T_m} \frac{E}{kT}\right)\right)$$
(4.8)

angefittet, wobei die Temperaturen T und  $T_m$  in Kelvin verarbeitet werden. Für den Fitalgorithmus gilt es somit die Parameter C (ein konstanter Vorfaktor),  $T_m$  (die Maximaltemperatur) und E (die Energietiefe einer Haftstelle) zu ermitteln. Bei gut aufgelösten Peaks funktioniert diese Methode zuverlässig. Allgemein wird der Hauptpeak einer Glühkurve zunächst mit einer Gaus-Funktion angepasst (siehe Abbildung 5.8) und die ermittelte Maximaltemperatur des Peaks als Startparameter für die TL-Funktion verwendet. Die übrigen Peakmaxima werden per Augenmaß abgeschätzt und den einzelnen TL-Funktionen als Startparameter übergeben. Die Gesamtfitfunktion setzt sich aus der Summe über alle einzelnen TL-Funktionen zusammen und dieser werden als Startparameter die in den Einzelfunktionen ermittelten Parameter zugewiesen.

Speziell bei TLD-200-Kristallen ist allerdings durch die Überlappung der Peaks die Auflösung für das Fitprogramm zu gering, da die Gesamtfitfunktion die Summe über sieben Kurven der Gleichung (4.8) bildet. Aus diesem Grund wurden einige Messungen mit dieser Kristallsorte zunächst mit dem Fitprogramm "Glowfit"<sup>5</sup> ausgewertet und aus zehn Messungen wurden die gemittelten Werte als Startparameter für die Fitfunktion gewählt. Mit diesen wurden die Peaks P2 bis P6 je einzeln angefittet und die Werte der Gesamtfitfunktion als neue Startparameter übergeben. Da die Peaks P1 und P7 sehr schwach ausgeprägt sind, werden für diese Peaks die mit "Glowfit" ermittelten Werte der Gesamtfitfunktion übergeben. Das Fitten der Energiewerte ist in diesem Programm nicht möglich, da aufgrund der hohen Anzahl an Freiheitsgraden häufig nicht-sinnvolle Werte wie beispielsweise negative Energiewerte das Resultat sind. Aus diesem Grund werden in der Gesamtfitfunktion als Energieparameter die mittels Glowfit erhaltenen Energiewerte verwendet.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Weitere Informationen über Glowfit sind in einer Veröffentlichung [PB06] und in einem Manual [Puc05] zu finden.

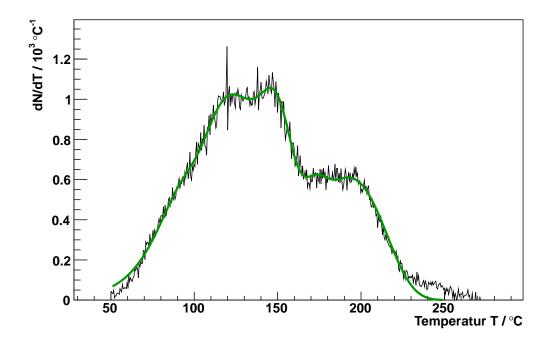


Abbildung 4.6.: Transformierte Glühkurve mit eingezeichneter Gesamtfitfunktion.

In Abbildung 4.6 ist zu der transformierten Glühkurve die Gesamtfitfunktion eingezeichnet. Die Ergebnisse der auf diese Art und Weise ausgewerteten Messungen werden im folgenden Teilkapitel explizit ausgeführt.

## 4.2. Ergebnisse

Um die Reproduzierbarkeit des Aufbaus zu überprüfen, wurde eine Messreihe mit zwei Kristallen des Materials  $CaF_2$ :Dy  $(TLD-200)^6$  mit je zehn Messungen aufgenommen, bei denen die Kristalle je mit einer Dosis von etwa 1,5 mSv bestrahlt wurden. Dabei wurde einerseits die Stabilität der Temperaturmaxima der Peaks untersucht, andererseits wurde das Dosis-Antwortverhalten dieser Kristalle hinsichtlich der Reproduzierbarkeit untersucht.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Weitere Informationen über dieses Material folgen in Kapitel 5.2.1.

#### 4.2.1. Reproduzierbarkeit einer Glühkurve

Um Informationen über die Reproduzierbarkeit einer Glühkurve zu bekommen, ist es unter anderem wichtig, die Stabilität der Positionen der Temperaturmaxima der einzelnen Peaks zu bestimmen. Aufgrund der Grenzen des verwendeten Fitalgorithmus kann dies nur für die Peaks P2 bis P6 ausgewertet werden. Da diese Peaks den Großteil der Intensität zur Glühkurve beitragen, sollte die Untersuchung trotzdem repräsentativ sein. Die Verteilung der Positionen der Temperaturmaxima ist graphisch in Abbildung 4.7 dargestellt. Dabei gehören die ersten zehn Messungen zu einem TLD-200-Kristall, Messung 11 bis 20 sind hingegen einem weiteren TLD-200-Kristall zuzuordnen. Da die Fehlerbalken in der Größenordnung der Markergröße liegen, sind sie in dieser Abbildung nicht sichtbar. Das Verhalten beider verwendeter Kristalle ist ähnlich, daher werden die Messwerte beider Kristalle gemeinsam ausgewertet.

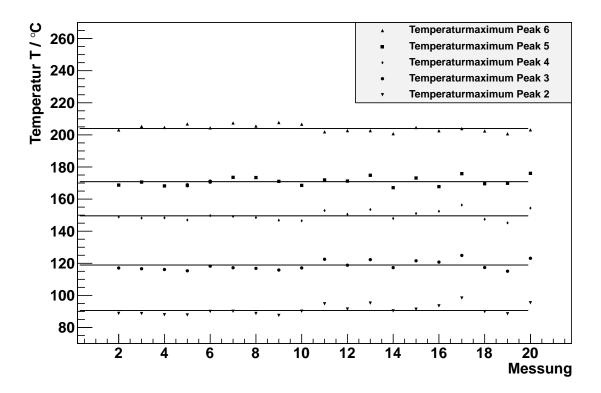


Abbildung 4.7.: Verteilung der via Fit ermittelten Temperaturmaxima der Peaks P2 bis P6 um den jeweiligen Mittelwert. Diese schwanken im Mittel etwa um (2-3) °C.

Die mittleren Positionen der Temperaturmaxima sind Tabelle 4.1 zu entnehmen, wobei die Unsicherheiten der Temperaturmaxima hier mittels der Standardabweichung ermittelt wurden.

Peak	Temperaturmaximum / °C
P2	$91,0 \pm 3,0$
P3	$118,6 \pm 2,9$
P4	$150,0 \pm 3,0$
P5	$171,0 \pm 2,8$
P6	$203,9 \pm 2,2$

Tabelle 4.1.: Die Positionen der Temperaturmaxima schwanken im Mittel um etwa 2 °C bis 3 °C um die angegebene Temperatur.

#### 4.2.2. Stabilität des Antwortverhaltens eines Kristallmaterials

Um außerdem die Reproduzierbarkeit des Antwortverhaltens zweier TLD-200-Kristalle zu untersuchen, wurde für zwanzig Messungen je die Summe über alle Ereignisse berechnet. Die Messungen ergaben im Mittel für die Summe aller Ereignisse  $\sum_i N_{i,t}(T) = (539 \pm 46) \cdot 10^3$ , das entspricht einer Standardabweichung von etwa 8,4 %. Das Dosis-Antwortverhalten Q wird errechnet über den Quotienten aus der Summe aller Ereignisse einer Messung und der entsprechenden Dosis

$$Q = \frac{\sum_{i} N_{i,t}(T)}{D},\tag{4.9}$$

welche der Kristall erfahren hat. Für die beiden verwendeten TLD-200-Kristalle wurde Q für speziell diesen Aufbau zu  $(3,65\pm0,33)\cdot10^5\,\mathrm{mSv^{-1}}$  bestimmt, was einer Unsicherheit von knapp 9% entspricht. Die Verwendung dieses Quotienten dient hier dem Vergleich verschiedener Materialien. Da dieser Wert allerdings vom verwendeten Experimentalaufbau abhängt, ist kein Vergleich mit Literaturwerten möglich.

Aufgrund der Komplexität der Glühkurve ist es sinnvoll, diese Messreihe mit einem anderen Material, beispielsweise mit TLD-100H-Kristallen zu wiederholen, da diese präziser auszuwerten sind<sup>7</sup>. Zum Zeitpunkt dieser Messreihe standen nur TLD-100- und TLD-200-Kristalle zur Verfügung. Da letztere ein wesentlich höheres Dosis-Antwortverhalten gegenüber TLD-100-Kristallen haben<sup>8</sup> und dadurch geringere Bestrahlungszeiten notwendig sind, fiel die Wahl auf ebendieses Material. Die Verteilung der Ergebnisse und gleichzeitig die Abweichung vom Mittelwert

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Vergleiche dazu Kapitel 5.1.2

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Die Auswertung und der Vergleich der einzelnen Materialien folgt in Kapitel 5.3.

ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Fehlerbalken befinden sich auch hier in der Größenordnung der Markergröße, weshalb sie nicht sichtbar sind.

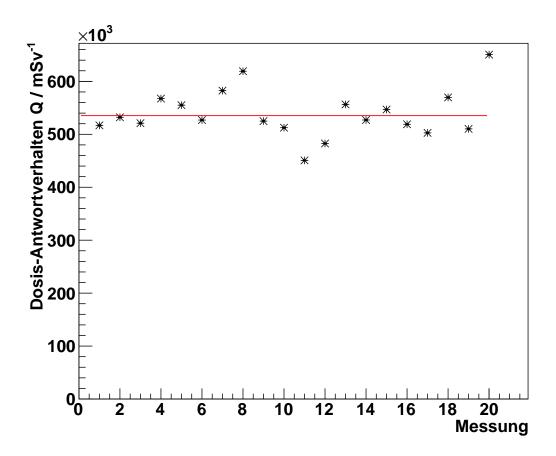


Abbildung 4.8.: Die Abweichungen der verschiedenen Glühkurveninhalte je Dosis der Messungen sind teilweise weit um den Mittelwert gestreut. Die beiden verwendeten Kristalle wurden bei allen Messungen mit einer Dosis von etwa 1,5 mSv bestrahlt.

Im folgenden Kapitel werden verschiedene Kristallsorten auf der Basis des in diesem Kapitel vorgestellten Auswerteverfahrens untersucht.

## 5. Verschiedene Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neu angeschaffte Materialien auf ihre Eigenschaften untersucht. In den folgenden Teilkapiteln werden Unterschiede und Gemeinsamkeiten dieser Materialien und ihre Besonderheiten herausgestellt. Dabei wird jeweils das Grundmaterial mit der entsprechenden Dotierung, sowie die durch Harshaw geprägte Typbezeichnung "TLD-X00" nach [Sci13] und [jrt13] angegeben. Folgt der Typbezeichnung ein "H", so handelt es sich um das gleiche Grundmaterial wie bei der Typbezeichnung ohne "H", allerdings unterscheiden sich die Materialien in ihrer Dotierung. "TLD-X00H"-Kristalle weisen allgemein aufgrund der geänderten Dotierung erhöhte Sensitivität gegenüber den "TLD-X00"-Kristallen auf.

#### 5.1. Lithiumfluorid

Lithiumfluorid ist vor allem aufgrund seiner chemischen Eigenschaften ein beliebtes Dosimetriematerial. Es ist schwer löslich in Wasser und um eine chemische Änderung am Material beobachten zu können, müsste es mit agressiven Säuren behandelt werden. Bei Lithiumfluorid handelt es sich um ein Material, welches auch nach zahlreichen Bestrahlungs- und Ausleseprozessen zuverlässige Ergebnisse gewährleistet. Aus diesem Grund wird Lithiumfluorid zum Beispiel häufig in Dosimetern für beruflich strahlenexponierte Personen eingesetzt.

## 5.1.1. LiF:Mg,Ti (TLD-100)

Bei TLD-100-Kristallen handelt es sich um natürliches Lithiumfluorid, welches mit Magnesium und Titan dotiert ist: LiF:Mg,Ti. Dieses Material besteht nach [jrt13] zu 7.5% aus dem Isotop  $^6$ Li, zu 92.5% aus  $^7$ Li und wird am häufigsten verwendet. Daher wird die Effizienz anderer für die Dosimetrie geeigneter Materialien häufig relativ zur Effizienz von TLD-100-Kristallen angegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Die Beschaffungsquellen sind in Anhang A nachzulesen.

Die charakteristische Glühkurve eines TLD-100-Kristalls weist im untersuchten Temperaturmessbereich vier mit diesem Aufbau messbare Peaks auf. Dabei handelt es sich um Peak 2 bis 5. Das Peakmaximum des ersten Peaks befindet sich zu nah an der Raumtemperatur und ist somit bereits nach wenigen Minuten abgeregt. Dieser Peak könnte nachgewiesen werden, indem die Kristalle in gekühlter Atmosphäre, das heißt bei einer Temperatur niedriger als Zimmertemperatur bestrahlt und ausgelesen werden.

Darüber hinaus hat V. K. Jain gezeigt [Jai86], dass TLD-100-Kristalle in einem Temperaturbereich zwischen -183°C und Zimmertemperatur neun weitere Peaks aufweisen. Da die Bestrahlung der untersuchten Kristalle allerdings bei Raumtemperatur stattfindet, werden alle Peaks unterhalb dieser Temperatur sofort abgeregt und sind daher mit dem verwendeten Aufbau nicht nachweisbar. Abbildung 5.1 zeigt die aufgenommene Glühkurve eines TLD-100-Kristalls. Der Anstieg der Zählrate ab 250°C ist das Resultat der Änderung der Untergrundzählrate während einer Messung unmittelbar nach Inbetriebnahme des Photomultipliers.

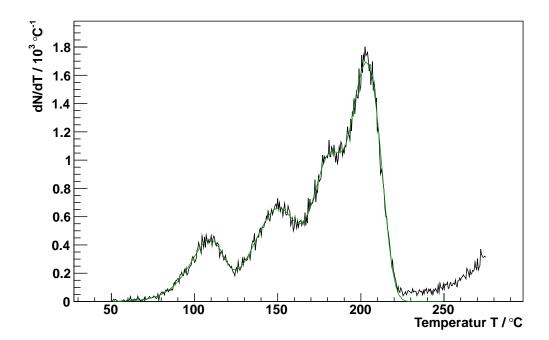


Abbildung 5.1.: Eine typische Glühkurve eines TLD-100-Kristalls bei einer Dosis von  $25.3\,\mathrm{mSv}$ .

### 5.1.2. LiF:Mg,Cu,P (TLD-100H)

TLD-100H-Kristalle bestehen aus natürlichem Lithiumfluorid, welches nach [Sci13] jedoch mit Magnesium, Kupfer und Phosphor dotiert wird: LiF:Mg,Cu,P. Ein großer TLD-100H-Kristalle ist Sensitivität die hohe TLD-100-Kristallen, allerdings bleibt diese Eigenschaft nur erhalten, solange das Material nicht höher als 240°C erhitzt wird. M. Lüpke und weitere haben dazu in [L<sup>+</sup>06] gezeigt, dass die Sensitivität von TLD-100H-Kristallen bei geringfügiger Überschreitung der genannten Grenztemperatur von nur einem Grad bereits eine Minderung des "Dosis-Antwortverhaltens" auftritt. Aus diesem Grund wird die maximale Temperatur im Steuerungsprogramm (siehe Abbildung 2.6) auf 233 °C eingestellt, da durch die Trägheit des Systems die Temperatur während der Annealphase noch um wenige Grad Celsius ansteigt. Durch diese Handhabung kann eine Überschreitung der Maximaltemperatur vermieden werden. Abbildung 5.2 zeigt zum Vergleich die Messungen eines TLD-100- und eines TLD-100H-Kristalls bei gleicher Dosis. Danach weist ein TLD-100H-Kristall bei sachgemäßer Behandlung, das heißt maximales Erhitzen bis 240°C, ein wesentlich höheres Dosis-Antwortverhalten auf als der TLD-100-Kristall.

Bei starker Überschreitung der eben genannten Temperatur wird ein TLD-100H-Kristall unbrauchbar, daher darf er nicht wie die übrigen verwendeten Materialien bei 400 °C ausgeheizt werden. Werden beide Kristallsorten für zwei Stunden bei 400 °C ausgeheizt und anschließend mit gleicher Dosis bestrahlt, so ist das Dosis-Antwortverhalten des TLD-100H-Kristalls weit niedriger als das des TLD-100-Kristalls. Dies ist in Abbildung 5.3 deutlich erkennbar.

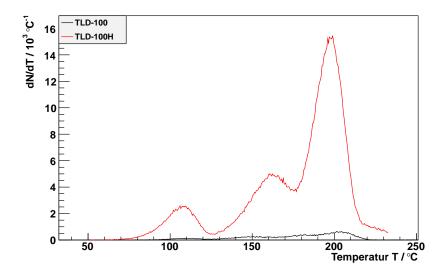


Abbildung 5.2.: Vergleichsmessungen je eines TLD-100- und TLD-100H-Kristalls bei gleicher Dosis. Die Glühkurven eines TLD-100H-Kristalls (rot) und eines TLD-100-Kristalls (schwarz) bei einer Dosis von 25,3 mSv und sachgemäßer Behandlung.

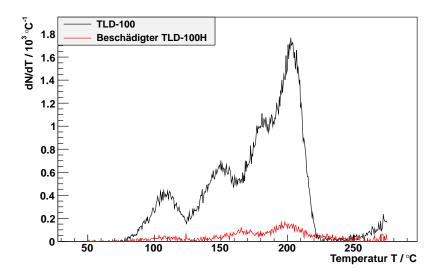


Abbildung 5.3.: Vergleichsmessungen je eines TLD-100- und TLD-100H-Kristalls bei gleicher Dosis. Die Glühkurven eines TLD-100H-Kristalls (rot) und eines TLD-100-Kristalls (schwarz) bei einer Dosis von 12,4 mSv und unsachgemäßer Behandlung.

## 5.1.3. <sup>6</sup>LiF:Mg,Ti (TLD-600) und <sup>7</sup>LiF:Mg,Ti (TLD-700)

Bei TLD-600 und TLD-700-Kristallen handelt es sich um verschiedene Isotope von Lithiumfluorid. Im Gegensatz zu den TLD-100-Kristallen, welche aus natürlichem Lithiumfluorid bestehen, wird für TLD-600-Kristalle das Isotop  $^6$ Li mit Magnesium und Titan dotiert, während bei TLD-700-Kristallen das Isotop  $^7$ Li mit gleicher Dotierung verwendet wird. Nach Angaben eines Herstellers [jrt13] bestehen TLD-600-Kristalle zu 95,62 % aus  $^6$ Li und zu 4,38 % aus  $^7$ Li, während TLD-700-Kristalle zu 99,993 % aus  $^7$ Li und zu 0,007 % aus  $^6$ Li bestehen.

In einigen Personendosimetern werden beide Kristallsorten verwendet, um die Strahlung thermischer Neutronen nachweisen zu können. Dabei wird ausgenutzt, dass zwar beide Kristallsorten das gleiche Antwortverhalten bei  $\gamma$ -Strahlung aufweisen<sup>2</sup>, allerdings kann mit Hilfe der TLD-600-Kristalle aufgrund der Reaktion <sup>6</sup>Li(n, $\alpha$ )<sup>3</sup>H mit einem Wirkungsquerschnitt von 945 barn nach [OS93] zusätzlich Neutronenstrahlung nachgewiesen werden. Die Reaktion <sup>7</sup>Li(n, $\gamma$ )<sup>8</sup>Li weist hingegen mit 0,033 barn einen niedrigen Wirkungsquerschnitt auf und gilt bezüglich thermischer Neutronenstrahlung somit nach [OS93] als nicht-sensitiv. Nach S. W. S. McKeever [McK85] entsteht dadurch ein zusätzlicher Peak in der Glühkurve bei einer Temperatur von 275 °C. Diese Anwendung kann mit dem beschriebenen Aufbau wegen des begrenzten Temperaturbereichs noch nicht sinnvoll durchgeführt werden.

Abbildung 5.4 zeigt zum Vergleich die Glühkurve eines TLD-600- und Abbildung 5.5 die eines TLD-700-Kristalls bei gleicher Strahlendosis (ohne Neutronenstrahlung). Das Dosis-Antwortverhalten ist bei beiden Kristallen ähnlich.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Daher werden <sup>6</sup>LiF:Mg,Ti- und <sup>7</sup>LiF:Mg,Ti-Kristalle bei der Auswertung auch als zwei Kristalle des gleichen Materials behandelt.

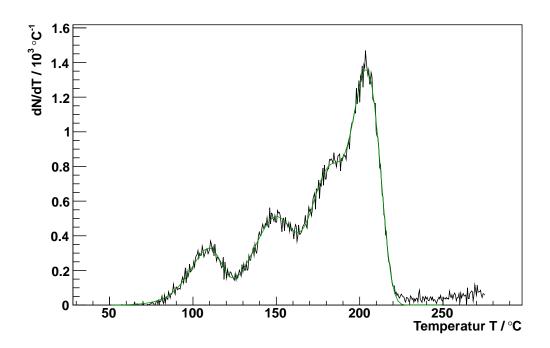


Abbildung 5.4.: Glühkurve eines TLD-600-Kristalls bei einer Dosis von  $25,3\,\mathrm{mSv}$ .

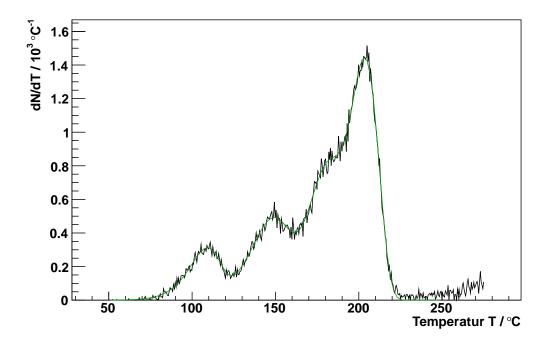


Abbildung 5.5.: Glühkurve eines TLD-700-Kristalls bei einer Dosis von 25,3 mSv.

#### 5.2. Calciumfluorit

Fluorit, bekannt auch als Flussspat oder Calciumfluorit (CaF<sub>2</sub>), ist ein beliebtes Material aufgrund seiner hohen natürlichen Vorkommen.



Abbildung 5.6.: Dieser Fluorit leuchtet nach vorangegangener Bestrahlung während der Erwärmung auf einer Heizplatte in violettem Licht.

Fluorit wird auch als Regenbogenmineral ([Ste00]) bezeichnet, da er in vielen verschiedenen Farben auftritt. Die Farbe eines Fluoritkristalls hängt dabei von der Art seiner Entstehung ab, welche die Art der Kristallgitterdefekte, Vergleich Tabelle 1.1, beeinflusst. Für Praktikumszwecke wurden zwei verschieden dotierte Fluoritmaterialien angeschafft und untersucht.

## 5.2.1. CaF<sub>2</sub>:Dy (TLD-200)

Mit Dysprosium dotiertes Calciumfluorit zeichnet sich durch eine sehr komplexe Glühkurve aus, welche nach [YHB00] aus 9 Peaks besteht. Mit dem verwendeten Aufbau (Kapitel 2) kann nur der Bereich der Glühkurve von Raumtemperatur bis zu 275°C untersucht werden. Dieser Ausschnitt der Glühkurve ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Die aufsteigende Flanke des Doppelpeaks bestehend aus Peak 3 und 4 beinhaltet bereits Peak 1 und 2. Da letztere aufgrund der Auflösung nicht erkennbar sind, lässt sich ihre Position nicht bestimmen. Auf Höhe des Plateaus zwischen 160 und 200°C befinden sich Peak 5 und 6, Peak 7 ist typischerweise sehr schwach ausgeprägt, jedoch selbst in der dargestellten Glühkurve bei sehr niedriger Dosis auf der abfallenden Flanke von P6 bereits erkennbar. Nach [YHB00] befinden sich jenseits des hier verwendeten Messbereichs noch zwei weitere Peaks: Peak 8 und 9. Um diesen Temperaturbereich auslesen zu können, müsste allerdings ein neuer Versuchsaufbau entworfen werden.

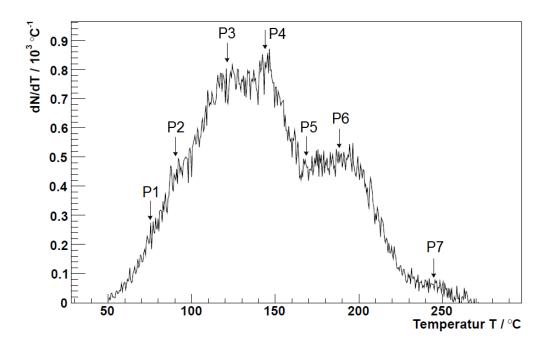


Abbildung 5.7.: Typische Glühkurve eines  $CaF_2$ :Dy-Kristalls nach einer Strahlendosis von lediglich  $0.4 \,\mathrm{mSv}$ .

TLD-200-Kristalle wurden als Material angeschafft, da sie in Relation zu LiF-Kristallen ein hohes Dosis-Antwortverhalten zeigen. Zum Vergleich wurden für je einen Kristall der beiden Materialien zwei Messungen bei je gleicher Dosis aufgenommen, deren Glühkurvenintegral Tabelle 5.1 zu entnehmen sind. Das Dosis-Antwortverhalten wurde anhand weiterer Messungen untersucht, die Ergebnisse werden in Kapitel 5.3 ausführlich präsentiert.

Dosis	LiF	CaF <sub>2</sub> :Dy
$0.4\mathrm{mSv}$	$(3,12\pm0,08)\cdot10^3$	$(163, 65 \pm 0, 57) \cdot 10^3$
$1,1\mathrm{mSv}$	$(13,71\pm0,17)\cdot10^3$	$(415,05\pm0,91)\cdot10^3$

Tabelle 5.1.: Peakintegralwerte eines LiF:Mg,Ti- und eines CaF<sub>2</sub>:Dy-Kristalls bei jeweils gleicher Dosis.

Während TLD-200-Kristalle bereits bei etwa  $0.4\,\mathrm{mSv}$  eine unter den Bedingungen aus Kapitel 4.1.4 auswertbare Glühkurve liefert, lassen sich Glühkurven von TLD-100-Kristallen erst sinnvoll ab einem Dosisbereich  $> 10\,\mathrm{mSv}$  analysieren.

#### 5.2.2. CaF<sub>2</sub>:Mn (TLD-400)

TLD-400-Kristalle bestehen nach [jrt13] aus mit Mangan dotiertem Calciumfluorit und zeichnen sich im Gegensatz zu TLD-200-Kristallen durch eine einfache Glühkurve aus, welche aus nur einem Peak besteht. Das Material kann derzeit allerdings noch nicht sinnvoll mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Aufbau verwendet werden, da die Maximaltemperatur  $T_m$  des Peaks je nach Heizrate bei etwa  $T_m = 260\,^{\circ}\mathrm{C}$  oder höher liegt. Schulman et al. ([SGG<sup>+</sup>69]) haben gezeigt, dass sich das Peakmaximum der Glühkurve abhängig von der Heizrate  $\beta$  zu höheren Temperaturen hin verschiebt (Vergleiche Kapitel 1.4). Während sich das Peakmaximum bei einer Heizrate von  $0.07\,\mathrm{K/s}$  bei etwa  $260\,^{\circ}\mathrm{C}$  befindet, liegt es bei einer Heizrate von  $10.7\,\mathrm{K/s}$  bereits bei etwa  $320\,^{\circ}\mathrm{C}$ . Mit dem verwendeten Experimentalaufbau wurde die Position der Maximaltemperatur des Peaks bei einer Heizrate von  $0.5\,\mathrm{K/s}$  zu  $T_m = (262, 16 \pm 1, 40)\,^{\circ}\mathrm{C}$  bestimmt.

Abbildung 5.8 zeigt dazu das Ergebnis einer Messung mit einem TLD-400-Kristall. Eine solche Glühkurve ist nicht sinnvoll auszuwerten, daher ist das Material für

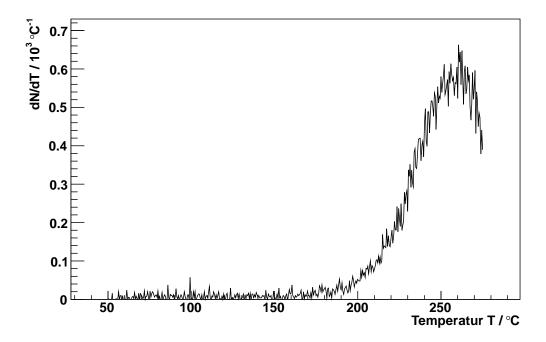


Abbildung 5.8.: Die Glühkurve eines TLD-400-Kristalls ist durch die Grenzen des Aufbaus abgeschnitten. Mit einem ausgeprägten Peak bei einer Dosis von 0,4 mSv weist das Material ein sehr hohes Dosis-Antwortverhalten gegenüber Lithiumfluorid-Kristallen auf.

den aktuellen Aufbau nicht praktikabel. Aus diesem Grund wird ein neuer Experimentalaufbau entworfen, der den neuen Anforderungen gerecht werden soll. Dieser wird in Kapitel 7 kurz beschrieben.

Da die Glühkurve dieses Materials aus einem einzelnen Peak besteht, kann hier zur Auswertung eine Methode verwendet, welche auf der Form eines Thermolumineszenzpeaks basiert. Dabei werden zur Berechnung der Haftstellenparameter geometrische Größen eines Peaks verwendet. Ein TL-Peak hat bei einer Temperatur  $T_m$  seine maximale Intensität  $I_m$ . Die Temperaturstelle halber Intensität auf der ansteigenden Flanke des Peaks wird mit  $T_1$ , die gleiche auf der abfallenden Flanke wird mit  $T_2$  bezeichnet. Daraus ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\omega = T_2 - T_1, \qquad \tau = T_m - T_1, \qquad \delta = T_2 - T_m,$$
 (5.1)

wobei  $\omega$  der Halbwertsbreite des Peaks entspricht. Nach [Azo86] kann die Energietiefe der entsprechenden Haftstelle mit

$$E = \frac{1,41 \cdot kT_m T_1}{\tau}$$

bestimmt werden. Wird diese Energie in die Randall-Wilkins-Gleichung<sup>3</sup>

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp(-E/kT_m)$$

eingesetzt, so ergibt sich der Frequenzfaktor s zu

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp(E/kT_m) = \frac{1,41\beta T_1}{T_m(T_m - T_1)} \exp\left(\frac{1,41T_1}{T_m - T_1}\right).$$

Da die Glühkurve von LiF:Mg,Cu,P-Kristallen aus drei relativ gut isolierten Peaks besteht, kann die vorgestellte Methode möglicherweise auch auf dieses Material angewendet werden.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Eine Herleitung befindet sich beispielsweise in [McK85], Kapitel 3.3.3 "Peak position methods".

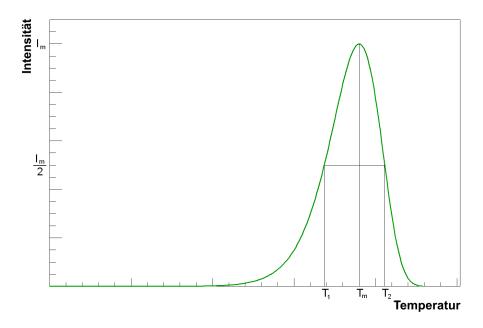


Abbildung 5.9.: Thermolumineszenzpeak zur graphischen Auswertung mit maximaler Intensität bei  $T_m$  und halber Maximalintensität bei  $T_1$  und  $T_2$ .

## 5.3. Vergleich der beschriebenen Kristallsorten

Für jede Kristallsorte wurden verschiedene Messungen angestellt, um sie hinsichtlich ihres Dosis-Antwortverhaltens, sowie der Einsetzbarkeit für das Praktikum miteinander zu vergleichen. Das Dosis-Antwortverhalten Q wurde hier nach Gleichung (4.9) beschrieben für jedes Material berechnet. Vor allem wird in Tabelle 5.2 das Antwortverhalten eines Materials  $Q_x$  relativ zu dem von  $^{6/7}$ LiF:Mg,Ti-Kristallen  $Q_{TLD-600/-700}$  ermittelt. Dabei wurden für TLD-100-Kristalle fünf Messungen, für TLD-100H-Kristalle vier Messungen, für TLD-200 und TLD-400-Kristalle je sieben Messungen und für TLD-600/-700-Kristalle fünf Messungen berücksichtigt. Die Unsicherheit des relativen Q-Faktors wurde nach Fehlerfortpflanzung ermittelt.

Aus den Ergebnissen der ermittelten Dosis-Antwortverhalten der verschiedenen Kristalle, sowie aus der Form der Glühkurven scheinen TLD-100H-Kristalle die am besten für diesen Praktikumsaufbau geeignete Kristallsorte zu sein. Die gut isolierten Peaks vereinfachen die Auswertung der Glühkurven wesentlich gegenüber TLD-100- oder TLD-200-Kristallen. Außerdem ist aufgrund des hohen Dosis-Antwortverhaltens im Gegensatz zu TLD-100-Kristallen eine wesentlich kürzere Bestrahlungsdauer notwendig, um das gleiche Glühkurvenintegral zu erhalten. Weiterhin ist die statistische Unsicherheit wesentlich geringer als bei den verwendeten

Kristall	$Q / 10^3  \rm mSv^{-1}$	$Q_x/Q_{TLD-600/-700}$
TLD-100	$6,1 \pm 1,2$	$1,0 \pm 0,2$
TLD-100H	$94, 4 \pm 3, 0$	$15.8 \pm 0.1$
TLD-200	$361 \pm 15$	$60.4 \pm 0.1$
TLD-400	$125, 2 \pm 8, 8$	$20.9 \pm 0.1$
TLD-600/-700	$6,0 \pm 0,6$	$1,0 \pm 0,2$

Tabelle 5.2.: Dosisantwortverhalten Q sechs verschiedener Kristalle. Für die Bestimmung des relativen Dosis-Antwortverhalten wurde der Q-Faktor der  $^{6/7}$ LiF:Mg,Ti-Kristalle verwendet.

TLD-100-Kristallen, was bedeutet, dass auch eine unbekannte Dosis zuverlässiger bestimmt werden kann. Bei TLD-100H-Kristallen handelt es sich daher offensichtlich um ein ideales Dosimetriematerial.

Abschließend wurde somit festgestellt, dass sich die untersuchten Calciumfluorit-Materialien aufgrund ihres hohen Dosis-Antwortverhaltens sehr gut für einen niedrigen Dosisbereich, das heißt für Äquivalentdosen im Bereich zwischen 0 und 10 mSv eignen. Allerdings erwies sich keins der beiden Materialien als ideal, da TLD-200-Kristalle eine sehr komplexe Glühkurve aufweisen, die bereits sieben Peaks im verwendeten Temperaturbereich zeigt. Die Glühkurve von TLD-400-Kristallen weist hingegen nur einen einzelnen Peak aufweist, dessen Peakmaximum sich jedoch knapp unter der oberen Temperaturgrenze des Aufbaus befindet, sodass es mit dem bisher verwendeten Aufbau ebenfalls schwierig ist, die Glühkurve sinnvoll auszuwerten.

Die Lithiumfluorid-Materialien TLD-100, -600 und -700 eignen sich erst für einen Dosisbereich größer als 10 mSv, da es aufgrund des vergleichbar niedrigen Dosis-Antwortverhaltens für niedrige Dosen kompliziert ist, die vier Peaks einer Glühkurve sinnvoll anzufitten. Als sehr praktikabel erwiesen sich in diesen Messungen die Lithiumfluorid-Kristalle TLD-100H, da diese zum einen ein hohes Dosis-Antwortverhalten zeigen und zum anderen mit drei nahezu isolierten Peaks eine gut auszuwertende Glühkurve aufweisen. Bei der Verwendung dieser Kristalle im Praktikum ist allerdings dringend darauf zu achten, dass die Temperatur während einer Messung 240 °C nicht überschreitet.

## 6. Thermolumineszenzspektrum

Weitere Informationen über ein Material liefert das Emissionsspektrum einer Probe. Da nach den Kapiteln 1.2.2 und 1.2.3 verschiedene Übergänge die Lichtemission von Thermolumineszenzmaterialien während der Abregung verursachen, wird während des Ausleseprozesses Licht unterschiedlicher Wellenlängen emittiert. Das Licht eines Thermolumineszenzpeaks kann sich daher je nach Material und Dotierung aus einer Vielzahl von Wellenlängen zusammensetzen. Um diese Zusammensetzung der Peaks untersuchen zu können, wird während einer Messung zusätzlich die Information über die vertretenen Wellenlängen des Lichts gespeichert. Idealerweise wird die Thermolumineszenzintensität  $I(T,\lambda)$  gleichzeitig abhängig von der Temperatur T und der Wellenlänge  $\lambda$  gemessen. In diesem Experimentalaufbau wird hierfür ein Emissionsspektrum abhängig von der Zeit gemessen.

Dazu wird ein Spektrometer mit einem 2048-Element Silizium CCD-Array (Charge Coupled Device) als Detektor verwendet.

## 6.1. Eigenschaften des verwendeten Spektrometers

Um den sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich ausmessen zu können, wurde ein USB2000+ (ES)<sup>1</sup>-Spektrometer der Firma OceanOptics verwendet<sup>2</sup>.

## 6.1.1. Integration des Spektrometers in den Thermolumineszenzaufbau

Für die Integration des Spektrometers in den Aufbau wurde nach Abbildung 6.1 eine weitere Messkammer an die bisher genutzte Kammer angekoppelt, sodass das Vakuum weiterhin über das bereits bestehende System erzeugt wird. Diese neue Kammer besitzt analog zu der ersten eine Öffnung nach unten, sodass der Probenmesskopf von unten in die Messkammer eingeführt werden kann. Gegenüber dieser Öffnung, das heißt an der Oberseite der Messkammer, befindet sich eine Linse,

 $<sup>^{1}</sup>$ ES = "Enhanced Sensitivity"

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Ansprechpartner und Kontakt dazu sind in Anhang A genannt.

durch welche das Licht in eine  $0.5\,\mathrm{m}$  lange Glasfaser mit einem Kerndurchmesser von  $600\,\mu\mathrm{m}$  eingekoppelt wird. Laut mitgeliefertem Datenblatt des Herstellers beträgt die Transmission der verwendeten Glasfaser von Licht des Wellenlängenbereichs zwischen  $450\,\mathrm{und}$  900 nm 90 %. Im Spektralbereich zwischen  $200\,\mathrm{und}$   $450\,\mathrm{nm}$  ist die Transmission jedoch nicht konstant, sondern variiert zwischen anfangs  $70\,\%$  bis zu  $90\,\%$ .

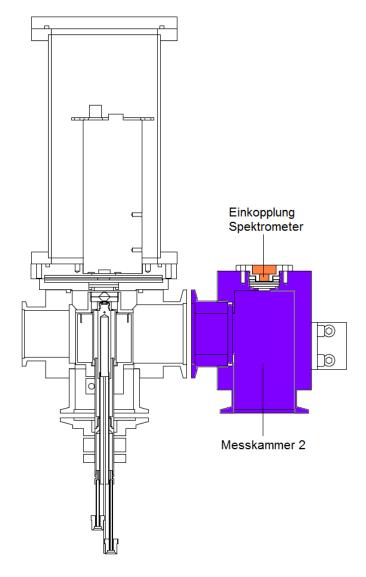


Abbildung 6.1.: Schnittansicht des erweiterten Aufbaus mit zusätzlicher Kammer, in welche das Spektrometer über eine Glasfaser angekoppelt wird. (Abbildung von [Bau] und [Bon12])

#### 6.1.2. Aufbau des Spektrometers

Der Innenaufbau des Spektrometers wird nachfolgend mit freundlicher Genehmigung von Herrn Lischtschenko [Lis13] kurz erläutert. Die Eintrittsöffnung des Spektrometers bildet ein SMA-Stecker, welcher einen sicheren Anschluss der Glasfaser an das Spektrometer ermöglicht. Direkt dahinter befindet sich ein Schlitz von  $200\,\mu\mathrm{m}$  Breite, der die eintretende Lichtmenge reguliert und gleichzeitig die spektrale Auflösung von  $10\,\mathrm{nm}$  bestimmt. Ein darauf folgendes Filter beschränkt die einfallende optische Strahlung auf den vorgesehenen Wellenlängenbereich. Hat das Licht dieses Filter passiert, so fällt es auf einen gegenüberliegenden Spiegel, welcher das Licht auf ein optisches Gitter³ mit einer Gitterkonstanten von etwa  $600\,\mathrm{mm}^{-1}$  projiziert. Dieses Gitter streut das einfallende Licht zu dem links angebrachten Spiegel, welcher es wiederum auf die gegenüberliegende Detektorebene fokussiert. Vor dem Detektorarray befindet sich eine Detektorsammellinse, welche das einfallende Licht auf die entsprechenden Detektorelemente fokussiert. Anschließend konvertiert der Detektor die eintreffende Lichtintensität in digitale Signale und sendet diese zur weiteren Verarbeitung an die SpectraSuite-Anwendung (Bediensoftware).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Rundes Bauteil in Abbildung 6.2.

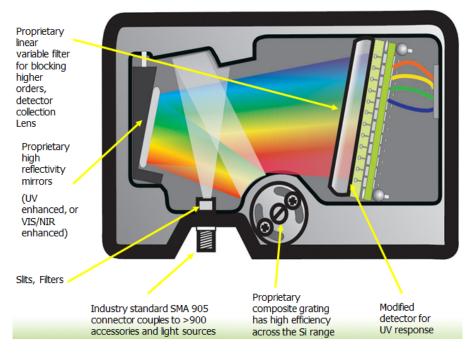


Abbildung 6.2.: Schematischer Innenaufbau des verwendeten Spektrometers (Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Dr. Lischtschenko [Lis13]).

Das eingebundene Spektrometer besitzt eine Universal Serial Bus (USB) Schnittstelle und transferiert darüber vollständige Scans über einen Spektralbereich von etwa 180 bis 880 nm in Zeitabständen von zwei Millisekunden an die Verarbeitungssoftware, deren wichtige Funktionen im Folgenden kurz erläutert werden.

#### 6.1.3. Steuerung des Spektrometers via "SpectraSuite"

Verarbeitet werden die Daten zunächst über die von Ocean Optics bereitgestellte Software "SpectraSuite". Eine detaillierte Beschreibung der vielfältigen Möglichkeiten, welche die Software zu bieten hat, findet sich in einem Manual [Oce09]. Hier wird allerdings anhand des Screenshots aus Abbildung 6.3 nur eine Auswahl davon vorgestellt.

Oben im Gesamtfenster befindet sich zunächst die Werkzeugleiste, welche die Grundfunktionen zur Aufnahme eines Spektrums bereitstellt. Die Integrationszeit über diverse Spektren ist dabei mit einem Bereich von 1 ms bis zu 60 s flexibel einstellbar. Weiterhin besteht die Möglichkeit Spektren zu glätten, indem entweder über einige dieser gemittelt wird oder eine "Boxcar"-Glättung durchgeführt wird. Hierbei wird

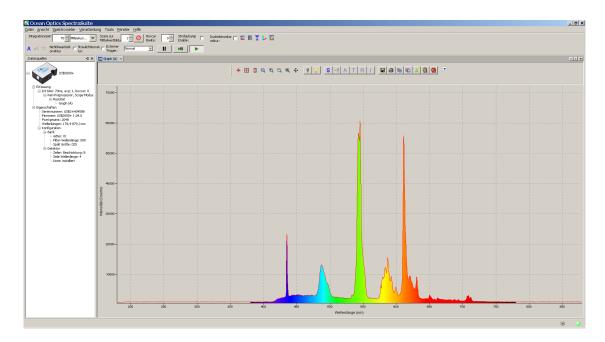


Abbildung 6.3.: Screenshot der Bediensoftware "SpectraSuite" von Ocean Optics EMEA [Oce09]. Bei dem angezeigten Spektrum handelt es sich um die Reflexionen von Tageslicht und Raumbeleuchtung von einem weißen Blatt Papier, da direktes Tageslicht das Spektrometer aufgrund seiner hohen Intensität möglicherweise beschädigen könnte.

eine Anzahl von Kanälen angegeben, welche in dem angezeigten Spektrum durch Mittelung zu einem Kanal zusammengefasst werden. Unterhalb dieser Leiste befinden sich zwei Fenster, wovon das linke wichtige Informationen über das verwendete Spektrometer anzeigt. Dazu zählen die Seriennummer, die Anzahl der Pixel, der messbare Wellenlängenbereich und die Größe des Eintrittsspalts.

Im rechten Fenster "Graph (A)" ist die aktuelle Intensität eines Spektrums gegen die Wellenlänge aufgetragen. Darüber befindet sich innerhalb des Fensters eine weitere Werkzeugleiste, welche verschiedene Funktionen zur Ansicht, Speicheroptionen und Verarbeitungswerkzeuge bereitstellt. Zu den Speicheroptionen gehören die Möglichkeiten, das aktuell betrachtete Spektrum zu speichern, sowie ein Dunkelstromoder ein Referenzspektrum aufzunehmen. Weiterhin besteht die Option "Overlay"-Spektren zu erzeugen, mit Hilfe derer man verschiedene Spektren relativ zu einander betrachten kann.

#### 6.2. Untergrundbetrachtungen des Spektrometers

#### 6.2.1. Einschalten des Spektrometers

Zum Zeitpunkt des Einschaltens des Spektrometers, das heißt sobald eine Stromversorgung über den USB-Anschluss stattfindet, zeigt das Gerät bei einer Integrationszeit von  $t_{int}=1\,\mathrm{ms}$  eine mittlere Untergrundintensität von etwa 1150 Einträgen pro Kanal an. Je länger das Spektrometer läuft, desto weiter sinkt die mittlere Untergrundintensität. Zur Untersuchung des Einschaltverhaltens wurden in geringen Zeitabständen seit Beginn der Stromversorgung des Spektrometers einzelne Spektren aufgenommen. Aus diesen wurde über einen konstanten Fit die mittlere Untergrundintensität eines jeden Spektrums ermittelt und diese in Abbildung 6.4 gegen die Zeit aufgetragen. Demnach nimmt die mittlere Untergrundintensität während der ersten 20 Minuten exponentiell ab und erreicht nach etwa zwei Stunden ein Minimum von etwa 480 Einträgen je Kanal. Für zuverlässige und vor allem vergleichbare Messungen benötigt das Spektrometer daher eine Vorlaufzeit von etwa zwei Stunden.

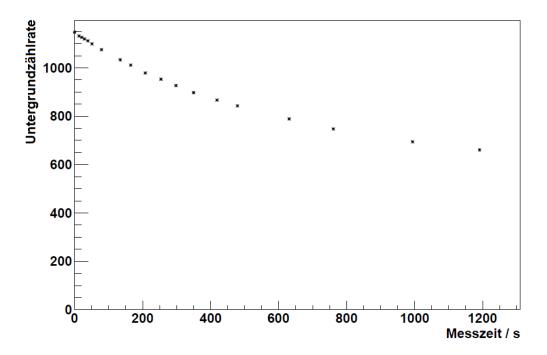


Abbildung 6.4.: Abnahme der Untergrundintensität mit der Zeit seit Anschluss des Spektrometers via USB. Das Untergrundspektrum beginnt mit einer mittleren Intensität von etwa 1150 Einträgen und sinkt innerhalb von 20 min auf etwa 660 Einträge herab. Dabei wurden alle Spektren bei einer Integrationszeit von 1 ms aufgenommen.

#### 6.2.2. Integrationszeiten

Die mittlere Untergrundintensität eines Spektrums hängt erwartungsgemäß von der Integrationszeit  $t_{int}$  ab. Bei der Integration werden die gemessenen Spektren von der Bediensoftware über eine bestimmte Zeit aufsummiert, was bedeutet, dass die mittlere Intensität eines Spektrums linear in Abhängigkeit der Integrationszeit zunimmt. Dazu wurden verschiedene Integrationszeiten eingestellt und die mittlere Untergrundintensität der so aufgenommenen Spektren wurde mit Hilfe eines konstanten Fits ermittelt. In Abbildung 6.5 wurden diese gegen die Integrationszeiten aufgetragen und mit einem linearen Fit angepasst. Somit kann ein Offset bestimmt werden, welcher das Minimum der mittleren Untergrundintensität darstellt und durch den linearen Fit zu (488  $\pm$  22) Einträgen bestimmt wurde. Eine mittlere Untergrundintensität von etwa 478 Einträgen je Kanal bei einer Integrationszeit von 1 ms (Vergleiche Abbildung 6.6) befindet sich somit im Rahmen der statistischen Schwankungen.

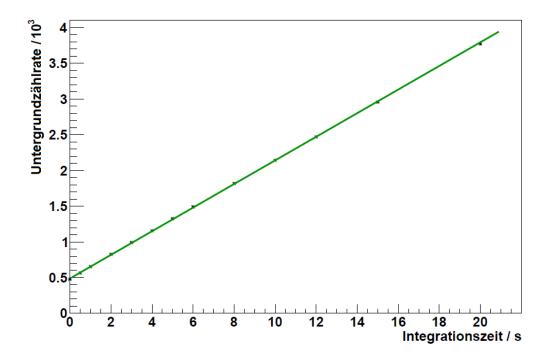


Abbildung 6.5.: Die mittlere Untergrundintensität eines Spektrums hängt linear von der Integrationszeit ab.

Weiterhin ist erkennbar, dass die Schwankungen bestimmter Wellenlängenkanäle bei großen Integrationszeiten (Abbildung 6.7) wesentlich höher ausfallen als bei niedrigen (Abbildung 6.6). Das liegt daran, dass das eingebaute 2048-Element-CCD-Array aus vielen einzelnen Sensoren zusammengesetzt ist, welche ein jeweils individuelles elektrisches Rauschen aufweisen. Somit besitzt jeder Wellenlängenkanal einen "eigenen" Untergrundmittelwert. Um diesen für jeden Kanal möglichst genau zu bestimmen, werden zu jeder Messung Referenzspektren ermittelt. Dazu wurden 35 Messungen der selben Integrationszeit aufgenommen, deren Spektren gemittelt wurden. Die so erhaltenen Kanalmittelwerte bilden einen Referenzdatensatz.

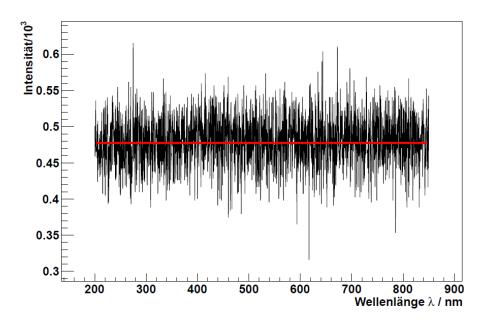


Abbildung 6.6.: Untergrundspektrum bei einer Integrationszeit von 1 ms mit einer mittleren Intensität von etwa 478 Einträgen je Kanal.

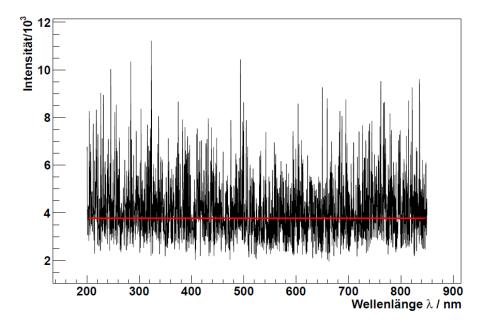


Abbildung 6.7.: Untergrundspektrum bei einer Integrationszeit von 20 s mit einer mittleren Intensität von etwa 3772 Einträgen je Kanal.

#### 6.3. Auswertung von Spektren

Ein Spektrum wird mit dem Spektrometer bislang manuell aufgenommen. Das bedeutet, dass ein Spektrum während einer Messung per Hand gespeichert werden muss. Um Datenverlust zu vermeiden, wurde während einer Messung eine Integrationszeit von 15 s eingestellt, da diese Zeit ausreicht um ein Spektrum zu speichern.

Das Spektrometer erstellt pro Spektrum eine Datei mit allen eingestellten Parametern<sup>4</sup>, sowie die gemessene Intensität zu jedem Wellenlängenkanal. Für eine Messung (bis 275 °C) resultieren daraus 35 Datensätze, wobei ein Datensatz hier die Form  $\lambda_i$ ,  $I(\lambda_i)$  zu einer festen Zeit t hat. Um die Spektren auswerten zu können, wurde wie erwähnt ein Referenzdatensatz produziert, durch den eine Untergrundkorrektur ermöglicht wird.

Zur Auswertung einer Messung werden von einem selbst geschriebenen C-Programm unter der Nutzung von ROOT-Klassen alle Datensätze einer Messung, sowie der Referenzdatensatz eingelesen. Im nächsten Schritt wird von den eingelesenen Messdatensätzen das Referenzspektrum subtrahiert, und die so korrigierten Datensätze werden gespeichert und wie im Beispiel aus Abbildung 6.8 abhängig vom Wellenlängenkanal aufgetragen. Aufgrund der für die Messung verwendeten Integrationszeit kann für ein Spektrum keine diskrete Temperatur angegeben werden. Es kann allerdings der zugehörige Temperaturbereich ermittelt werden, indem die Nummer des Datensatzes mit der Integrationszeit und der mittleren Heizrate multipliziert wird. Somit ergibt sich beispielsweise für Datensatz Nummer 26 für den unteren Temperaturwert  $T_u = 25 \cdot 15 \, \mathrm{s} \cdot 0, 5 \, ^{\circ}\mathrm{C/s} = 187, 5 \, ^{\circ}\mathrm{C}$  und für den oberen Temperaturwert  $T_o = 26 \cdot 15 \, \mathrm{s} \cdot 0, 5 \, ^{\circ}\mathrm{C/s} = 195 \, ^{\circ}\mathrm{C}$ .

T. Vilaithong et al. [V<sup>+</sup>02] fanden im Emissionsspektrum von TLD-200-Kristallen neun Spektrallinien. Diese sind auch in dem aufgenommenen Spektrum aus Abbildung 6.8 erkennbar: ein kleiner Emissionspeak findet sich bei etwa 455 nm, zwei stark ausgeprägte Peaks befinden sich bei 479 und 488 nm, gefolgt von einem sehr schwach ausgeprägten Peak bei 541 nm. Die beiden maximal ausgeprägten Peaks liegen bei 573 und 580 nm dicht zusammen. Anschließend folgen zwei kleine Peaks bei 658 und 670 nm, sowie ein ebenfalls sehr schwach ausgeprägter Emissionspeak bei 750 nm. Anhand dieser Wellenlängen kann die Energietiefe der an der Rekombination beteiligten Rekombinationszentren über den Zusammenhang  $E_r = h\nu_e = hc/\lambda_e$  ermittelt werden. Diese Umrechnung ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Das Emissionsspektrum von TLD-200-Kristallen weist nach  $[V^+02]$  mit Peakbreiten von etwa 6 bis 20 nm relativ scharfe Peaks auf, welche auf die Tatsache zurückgeführt wird, dass die Übergänge von Ionen seltener Erden (in diesem Fall Dy<sup>3+</sup>)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Darunter zählen der Zeitpunkt, zu dem das Spektrum aufgenommen wurde, sowie die Integrationszeit und weitere vor der Messung eingestellte Parameter der Software.

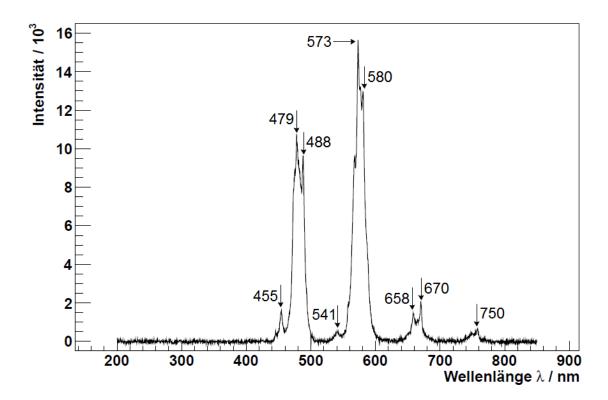


Abbildung 6.8.: Datensatz Nummer 26: aufgenommenes Spektrum eines TLD-200-Kristalls in einem Temperaturbereich von etwa 187,5 °C bis 195 °C. Die Zahlenwerte über den Peaks geben die Wellenlänge in nm an. Die sichtbaren Spektrallinien geben Aufschluss über die an der Rekombination beteiligten Rekombinationszentren.

Emissionswellenlänge $\lambda_e$	Energietiefe $E_r$
$455\mathrm{nm}$	$2,73\mathrm{eV}$
$479\mathrm{nm}$	$2,59\mathrm{eV}$
$488\mathrm{nm}$	$2,\!51\mathrm{eV}$
$541\mathrm{nm}$	$2,29\mathrm{eV}$
$573\mathrm{nm}$	$2{,}16\mathrm{eV}$
$580\mathrm{nm}$	$2{,}14\mathrm{eV}$
$658\mathrm{nm}$	$1,\!88\mathrm{eV}$
$670\mathrm{nm}$	$1,\!85\mathrm{eV}$
$750\mathrm{nm}$	$1{,}65\mathrm{eV}$

Tabelle 6.1.: Emissionswellenlängen  $\lambda_e$  aus [V<sup>+</sup>02] mit Energietiefen der entsprechenden Rekombinationszentren.

stärker von dem durch das Gitter erzeugte elektrischen Feld abgeschirmt sind. Bei Materialien, die nicht mit seltenen Erden dotiert sind, werden nach  $[V^+02]$  breitere Emissionspeaks mit FWHM-Breiten von über 70 nm erwartet.

Für die weitere Auswertung werden die Daten der korrigierten Datensätze in ein zweidimensionales Histogramm der Binbreiten 1 nm für die Wellenlängen- und 15 s für die Zeitinformation eingefüllt. Durch die Wahl einer dreidimensionalen Ansicht für das Histogramm entsteht mit Blick auf die Zeit-Intensität-Ebene eine typische Glühkurvenform eines Kristalls (Abbildung 6.9), welche so bereits von Pradhan [Pra93] aufgenommen wurde. Wird diese Ansicht um die Intensitätsachse um einige Grad gedreht, so ist die Wellenlängenauflösung der einzelnen Glühkurvenpeaks (Abbildung 6.10) erkennbar. Umfangreiche Informationen über die Wellenlängenauflösung abhängig von der Zeit liefert außerdem eine zweidimensionale Ansicht, in welcher die Wellenlänge gegen die Zeit aufgetragen ist und die Information über die Intensitäten farblich dargestellt wird. In Abbildung 6.11 sind somit vier Wellenlängenbänder erkennbar, welche unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Die verschieden starke Ausprägung der Wellenlängenbänder zeigt, dass einige der möglichen Übergänge wahrscheinlicher sind als andere.

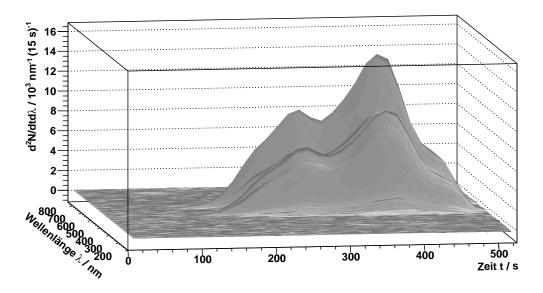


Abbildung 6.9.: 2D-Histogramm in dreidimensionaler Darstellung mit Blick auf die Zeit-Intensität-Ebene: man erkennt die Glühkurve eines TLD-200-Kristalls.

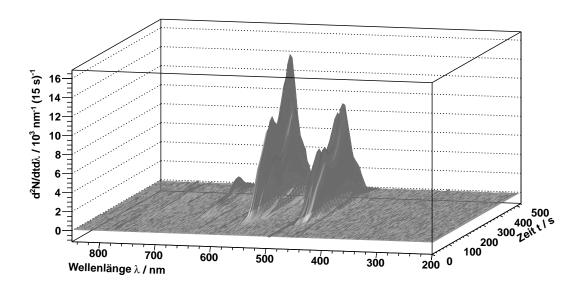


Abbildung 6.10.: 3D-Ansicht einer wellenlängenaufgelösten Messung eines TLD-200-Kristalls. Aufgetragen ist die gemessene Intensität abhängig von Zeit und Wellenlänge.

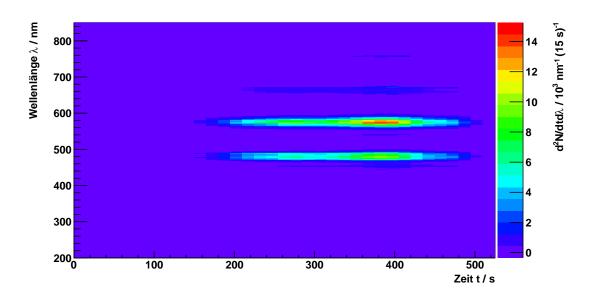


Abbildung 6.11.: Die Intensität dargestellt in Abhängigkeit von Wellenlänge und Zeit.

Um zukünftig die Emissionsspektren anderer Materialien wie beispielsweise TLD-400-Kristalle auslesen zu können, ist allerdings ein größerer Temperaturbereich erforderlich. Dafür wird aktuell ein modifizierter Experimentalaufbau entworfen, der dies ermöglichen soll. Dieser neue Aufbau wird im folgenden Kapitel kurz vorgestellt.

# 7. In Planung: Entwicklung eines neuen Aufbaus

Zu den Anforderungen eines neuen Aufbaus gehört vor allem der neue Temperaturmessbereich von Raumtemperatur bis zu  $400\,^{\circ}$ C. Dazu muss ein neuer Probenkopf entwickelt werden, der auch in dem neuen Aufbau das Herzstück bildet. Außerdem müssen die Heizpatronen so gewählt werden, dass auch Heizraten von 1 bis  $2\,\mathrm{K/s}$  möglich sind, um weiterhin zügiges Messen zu ermöglichen. Andernfalls würde die Messung eines Kristalls inklusive Untergrundmessung und Abkühlvorgänge pro Kristall anderthalb bis zwei Stunden dauern<sup>1</sup>.

#### 7.1. Der neue Probenkopf

Der neu entworfene Probenkopf besteht aus einem Kupferzylinder, der insgesamt fünf Bohrungen beinhaltet. Diese sind schematisch in Abbildung 7.1 in einer waagerechten Schnittansicht des Probenkopfs zu finden. In der Mitte befindet sich eine Bohrung für den Pt100-Mantelfühler. Um das Zentrum herum befinden sich jeweils gegenüberliegende Bohrungen, von denen zwei für die Heizpatronen und zwei zur Druckluftkühlung gedacht sind. In Zukunft werden zwei Heizpatronen im Probenkopf verbaut um höhere Heizraten zu erreichen, damit die Gesamtdauer einer Messung einschließlich Untergrundmessung reduziert wird.

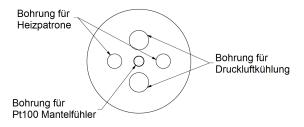


Abbildung 7.1.: Schnitt durch den geplanten Kupferzylinder des neuen Probenkopfs.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Derzeit beträgt bei 0,5 K/s die Gesamtmessdauer 50 Minuten je Kristall.

Abbildung 7.2 zeigt eine senkrechte Schnittansicht des geplanten Probenkopfs. Dabei ist der Kupferzylinder mit der Mittelbohrung für den Temperatursensor und den Bohrungen für die Druckluftkühlung abgebildet. Die Probe wird zukünftig durch eine Anpressmechanik fixiert, welche durch eine Feder realisiert wird. Dadurch soll die in Kapitel 3.1.2 beschriebene Anfälligkeit der Bronzefeder im Probendeckel umgangen werden.

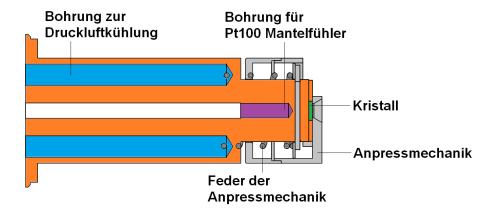


Abbildung 7.2.: Senkrechter Schnitt durch den neuen Probenkopfkern mit in den Kupferblock eingelassenen Bohrungen für Druckluftkühlung und Temperatursensor, Anpressmechanik mit Feder zur Fixierung der Probe mit integrierter Blende.

Die Abbildungen 7.3 bzw. 7.4 zeigen den Kern des Probenkopfs in einer 3D-Ansicht mit geschlossener bzw. offener Probenhalterung.

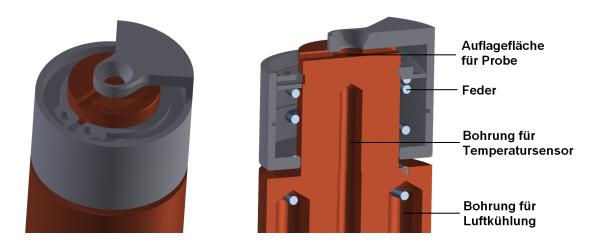


Abbildung 7.3.: 3D-Ansicht des Probenkopfkerns (Vergleich Abbildung 7.2) mit geschlossener Probenhalterung.

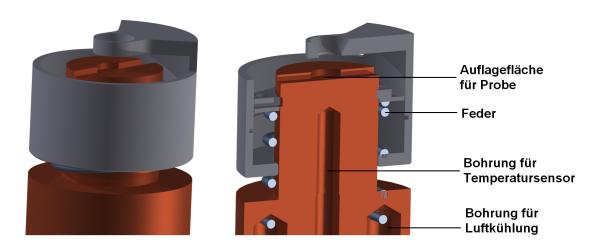


Abbildung 7.4.: 3D-Ansicht des Probenkopfkerns (Vergleich Abbildung 7.2) mit offener Probenhalterung.

Der Gesamtaufbau wird vom Prinzip her ähnlich dem alten bleiben mit dem großen Unterschied, dass der Probenkopf als empfindlichstes Bauteil fest eingebaut werden wird. Dafür wird eine Vorrichtung geschaffen, sodass der Probenwechsel in der offenen Kammer von oben vollzogen werden kann und Photomultiplier oder Spektrometer werden entsprechend zum Messen an die Kammer gekoppelt.

# 8. Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit wurden im Rahmen einiger Testmessungen verschiedene Erscheinungen der Abnutzung an Bauteilen des Messstandes festgestellt. Sofern möglich wurden diese derart behoben, dass erneute Abnutzung vermieden wird. Verändert wurden dabei vor allem die Befestigung des Pt100 im Probenkopf sowie die Kontakte des Pt100 an der Vakuumdurchführung des Probenkopfs. Der Probendeckel wurde hingegen vorläufig durch ein identisch neu angefertigtes Modell ersetzt. Nach den Umbaumaßnahmen am Messstand wurde festgestellt, dass der Temperaturverlauf während einer Messung stark von der relativen Position der äußeren Kühlabschirmung gegenüber dem Kupferzylinder abhängt. Diese muss nach Verstellen experimentell nachjustiert werden.

Mit neuen sensitiveren Materialien (hier TLD-200-Kristalle) konnte die Stabilität des Aufbaus nach den Umbauarbeiten überprüft werden. Diese wurde hinsichtlich der Temperaturstabilität der Peakmaxima einer Glühkurve sowie des Dosis-Antwortverhaltens der verwendeten Kristalle für speziell diesen Messstand untersucht. Demnach schwankt die Temperaturposition der Peakmaxima um etwa 2°C bis 3°C um den jeweiligen Mittelwert. Das Dosis-Antwortverhalten der TLD-200-Kristalle weist eine statistische Streuung von etwa 9% auf.

Anschließend wurden TLD-400 und TLD-100H als zusätzliche TLD-Materialien beschafft, deren Eigenschaften in dieser Arbeit untersucht wurden. Bislang wurden ausschließlich mit Magnesium und Titan dotierte Lithiumfluoridkristalle (TLD-100, TLD-600 und TLD-700) für die Messungen verwendet. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde für jedes Material ein Dosis-Antwortverhalten bestimmt und mit dem der TLD-100, bzw. TLD-600 und TLD-700-Kristalle verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass TLD-100H-Kristalle ein ideales Material für die Verwendung mit dem aktuellen Aufbau darstellen. Diese Aussage basiert auf der Tatsache, dass TLD-100H-Kristalle aufgrund einer anderen Dotierung ein hohes Dosis-Antwortverhalten relativ zu TLD-100-Kristallen aufweisen, sowie dem Fakt, dass die genannte Kristallsorte mit drei gut isolierten Peaks innerhalb des gegebenen Temperaturmessbereichs eine leicht auszuwertende Glühkurve zeigt.

Durch eine Erweiterung des Aufbaus um ein Spektrometer können fortan zusätzlich Informationen über die spektrale Zusammensetzung der Peaks einer Glühkurve von TLD-200-Kristallen gewonnen werden. Das Spektrometer wurde dafür zunächst

hinsichtlich seiner Eigenschaften untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Untergrundzählrate des Geräts unmittelbar nach dem Einschalten eine exponentielle Abnahme aufweist, welche sich über einen Zeitraum von etwa zwei Stunden streckt. Darüber hinaus wurde erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang zwischen Untergrundzählrate und entsprechender Integrationszeit festgestellt. Im Emissionsspektrum von TLD-200-Kristallen konnten auch mit diesem Messstand die neun von Vilaithong et al.  $[V^+02]$  gefundenen Spektrallinien nachgewiesen werden.

Im Zuge dieser und vorangegangener Arbeiten am Thermolumineszenzaufbau wurde herausgefunden, welche Parameter eine Messung auf welche Art und Weise beeinflussen und wie einige Bauteile verändert werden müssen, um Abnutzungserscheinungen nach Möglichkeit vorzubeugen. Auf Basis dieses Wissens wird aktuell ein neuer Experimentalaufbau entworfen, der bezüglich dieser Parameter optimiert werden soll. Die wichtigsten Parameter werden im Folgenden noch einmal kurz zusammengefasst.

In der Bachelorarbeit [Neu10] wurde bereits herausgefunden, dass die Kristalle während einer Messung idealerweise mit Hilfe einer Feder gegen ihre Auflagefläche gedrückt werden. Während dieser Arbeit wurde überdies herausgefunden, dass der verwendete Temperaturfühler stabilere Ergebnisse liefert, wenn er seitlich gegen den Kupferzylinder gepresst wird. Da seit dieser Arbeit neue Materialien unterschiedlicher Größe angeschafft wurden, ist außerdem eine größere Probenauflagefläche wünschenswert. Überdies wurde in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 5 gezeigt, dass es aufgrund der Glühkurvenformen sinnvoll ist, TLD-200 und TLD-400-Kristalle während einer Messung bis 400 °C auszulesen.

### 9. Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Möglichkeit geschaffen, Kristalle zusätzlich hinsichtlich ihrer spektralen Auflösung zu untersuchen. Bislang konnte jedoch lediglich die Glühkurve von TLD-200-Kristallen untersucht werden. Derzeit werden Emissionsspektren während einer Messung manuell gespeichert, wobei die Integrationszeit so eingestellt wird, dass jedes Spektrum aufgezeichnet werden kann. Zukünftig soll dieser Vorgang automatisiert werden, sodass die Spektren in regelmäßigen Abständen abhängig von der gewählten Integrationszeit automatisch gespeichert werden.

Weiterhin bleibt die Untersuchung der Emissionsspektren der übrigen Materialien noch interessant. Dazu wurde ein modifizierter Experimentalaufbau mit einem neu konzipierten Probenkopf entworfen, der das Auslesen von Kristallen bei Temperaturen bis 400°C ermöglichen soll.

Das Anpressen einer Probe an die Auflagefläche wird im zukünftigen Aufbau durch eine Anpressmechanik realisiert werden, welche fest mit dem Probenkopf verbunden ist und zum Einsetzen der Probe angehoben werden kann. Um sicheren Temperaturkontakt zu gewährleisten, wird der Temperatursensor in Zukunft über eine Bohrung fest in den Kupferzylinder integriert werden. Eine weitere wichtige Eigenschaft des neuen Probenkopfs ist die Hitzebeständigkeit bis 400 °C.

Mit dem aktuellen Temperaturmessbereich von Raumtemperatur bis  $275\,^{\circ}\mathrm{C}$  und einer Heizrate von  $0.5\,\mathrm{K/s}$  dauert ein Messzyklus bestehend aus Dosismessung und Untergrundmessung etwa 50 bis 60 Minuten. Um weiterhin trotz des erhöhten Temperaturmessbereichs akzeptable Messdauern zu gewährleisten, werden neue Heizpatronen mit hoher Leistung eingesetzt, welche durch eine höhere Heizrate von zukünftig etwa 1 bis  $2\,\mathrm{K/s}$  nach wie vor einen zügigen Auslesevorgang ermöglichen.

# A. Anhang

# Appendix A

#### Fehlerbehebung am Messstand

Während einer Messung können verschiedene Fehler auftreten. Im folgenden werden die am häufigsten auftretenden Fehler, sowie ihre Ursachen erklärt und ihre Behebung erläutert.

#### "Fehler MC"

Ursache: Fehlermeldung von Labview, Labview bekommt offensichtlich keine Rückmeldung vom MikroController (MC).

Behebung: MC einschalten. Falls MC bereits eingeschaltet ist: USB-Kabel auf der Rückseite des MC trennen und erneut einstecken.

#### Display des MC leuchtet blau ohne Anzeige

Ursache: Elektronische Ursachen.

Behebung: MC ausschalten, danach erneut einschalten. Achtung! nicht während einer Messung ausschalten!!! Das Gerät misst trotz der leeren Anzeige weiter und sendet weiterhin alle Daten an Labview. Alle Daten vom MC können auch in dem Messprogramm überwacht werden.

#### Vakuum schlechter als sonst

**Ursache:** Leck im Aufbau, mögliche Stellen: Flansche und Durchführungen vom Pt100.

**Behebung:** Überprüfung aller *Flanschdichtungen* (ggfs. Schrauben weiter anziehen) und der Durchführungen des Pt100 aus dem Probenkopf heraus.

# Nichtlinearer Temperaturverlauf (Temperaturabweichungen > 2°C)

Ursache: Möglicherweise wurde der Probenkopf verstellt.

Behebung: Der Probenkopf muss neu justiert werden. Dabei wird die Stellschraube der äußeren Kühlabschirmung vorsichtig gelöst und diese um wenige Millimeter gegen den Kupferzylinder verschoben. Eine optimale Einstellung muss experimentell ermittelt werden.

#### Temperaturanzeige am MC: 396°C

**Ursache:** Mindestens ein Kontakt des Temperaturfühlers (Pt100) ist unterbrochen. **Behebung:** Überprüfung aller Kontakte des Pt100. (Dieser Fehler sollte nur noch selten auftreten, da die früheren Steckkontakte des Pt100 durch vakuumtaugliche Lötkontakte ersetzt wurden.)

#### Mögliche Fehlerursachen während der Messungen

#### Zählrate bleibt während der gesamten Messung konstant

**Ursache:** Möglicherweise ist der Schieber vor dem Photomultiplier geschlossen. **Behebung:** Bei rechtzeitigem Feststellen kann der Schieber geöffnet und die Messung fortgesetzt werden. Wird dies erst festgestellt, wenn die Probe bereits eine Temperatur erreicht hat, bei der Glühpeaks auftreten sollten, ist es sinnvoll, die Messung fortzusetzen, allerdings nicht in der Auswertung zu verwenden.

#### Glühkurve eines TLD-100H-Kristalls schwach ausgeprägt

**Ursache:** Möglicherweise wurde der Kristall zu stark, d.h. über 240 °C erhitzt. **Behebung:** In diesem Fall ist der betroffene Kristall irreparabel zerstört und es muss ein neuer verwendet werden.

# Appendix B

#### Materialbeschaffung

#### **Spektrometer**

Für den Thermolumineszenzaufbau wurde bei OceanOptics ein USB2000+ (ES) bestellt. Ein Ansprechpartner bei Fragen und zur Wartung ist Herr Michael Rudolph (Kontakt: michael.rudolph@oceanoptics.eu). Ansprechpartner für Fragen zur technischen Unterstützung ist außerdem Herr Dr. Oliver Lischtschenko (Kontakt: oliver.lischtschenko@oceanoptics.eu).

#### TLD-100 und TLD-200

Herr Frank Busch vom Materialprüfungsamt NRW (Kontakt: busch@mpanrw.de) war so freundlich, mir ausgesonderte Dosimeterkarten zu senden, die je einen TLD-100 und einen TLD-200 Kristall enthalten.

#### **TLD-100H**

Die TLD-100H Kristalle wurden bei RadPro International GmbH (Kontakt: Herr Ralf Hobein, R.Hobein@radproint.de) bestellt.

#### **TLD-400**

Über GC Technology Messgeräte Vertriebs GmbH (Kontakt: Herr Graeme Catto, graemecatto@aol.com) wurden TLD-400 Kristalle bestellt.

#### TLD-600 und TLD-700

Die TLD-600 und TLD-700 Kristalle werden institutseigenen ausgesonderten Albedodosimetern entnommen.

### Literaturverzeichnis

- [AB10] Alam, S. und S. Bauk: The Effect of the Activation Energy, Frequency Factor and the Initial Concentration of Filled Traps on the TL Glow Curves of Thermoluminescence. Adv. Studies Theor. Phys., 4:665–678, 2010.
- [Azo86] Azorín, J.: Determination of thermoluminescence parameters from glowcurves I. a review. Nuclear Tracks, 11:159–166, 1986.
- [B<sup>+</sup>06] BÉ, M. M. et al.: Table of Radionuclides, Monographie BIPM-5, Vol. 3. ISSN 92-822-2204-7 (set), ISBN 92-822-2218-7 (Vol. 3) and ISBN 92-822-2219-5 (CD), 2006. CEA/LNE-LNHB, 91191 Gif-sur-Yvtte, France and BIPM, Pavillon de Breteuil, 92312 Sèvres, France.
- [Bau] BAUMEISTER, H.: Private Kommunikation.
- [Bon12] Bonaventura, D.: Private Kommunikation, 2012.
- [Bos01] Bos, A. J. J.: High sensitivity thermoluminescence dosimetry. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B, 184:3–28, 2001.
- [Bos07] Bos, A. J. J.: Theory of thermoluminescence. Radiation Measurements, 41:45–56, 2007.
- [CL00] Chen, R. und P. L. Leung: A model for dose-rate dependence of thermoluminescence intensity. Applied Physics, 33:846–850, 2000.
- [DBS53] Daniels, F., C. A. Boyd und D. F. Saunders: *Thermoluminescence* as a Research Tool. Science, 117:343–349, 1953.
- [Fpr] Anleitung zum Neutronenversuch für das Fortgeschrittenen Praktikum des Instituts für Kernphysik der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.
- [Gre10] GREISINGER ELECTRONIC: Grundlagen zur Präzisions-Temperaturmessung mit Pt100-Sensoren, Juni 2010. http: //www.greisinger.de/files/upload/de/downloads/dokumente/ Pt100%204-Leiter%20-%20Praezisionstemperaturmessung.pdf.

- [HHK10] HARVEY, J. A., N. P. HAVERLAND und K. J. KEARFOTT: Characterization of the glow-peak fading properties of six common thermoluminescent materials. Applied Radiation and Isotopes, 68:1988–2000, 2010.
- [Hüs11] HÜSKEN, N.: Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit eines Thermolumineszenzaufbaus. Bachelorarbeit, Institut für Kernphysik, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2011.
- [Jai86] Jain, V. K.: Thermoluminescence mechanism in LiF (TLD-100) from 90 to 300 K. Applied Physics, 19:1791–1807, 1986.
- [jrt13] http://jrtassociates.com/pdfs/tld\_properties.pdf, Februar 2013.
- [KGRT98] Kitis, G., J. M. Gomez-Ros und J. W. N. Tuyn: Thermoluminescent glowcurve deconvolution functions for first, second and general order of kinetics. Applied Physics, 31:2636–2641, 1998.
- [Kho12] Khoukaz, A.: Private Kommunikation, 2012.
- [Kho13] KHOUKAZ, A.: Private Kommunikation, 2013.
- [Kor10] Korsten, S.: Aufbau und Erprobung eines Messstandes für die Thermolumineszenzdosimetrie. Diplomarbeit, Institut für Kernphysik der Westfälischen Wilhelms-Universität Müster, 2010.
- [Kri11] Krieger, H.: Strahlungsmessung und Dosimetrie. Vieweg + Teubner, 2011.
- [Kri12] Krieger, H.: Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes. Springer Spektrum, 2012.
- [L<sup>+</sup>06] LÜPKE, M. et al.: Sensitivity loss of LiF:Mg,Cu,P thermoluminescence dosemeters caused by oven annealing. Radiation Protection Dosimetry, 121:195–201, 2006.
- [L<sup>+</sup>08] Lee, J. I. et al.: Role of dopants in LiF TLD materials. Radiation Measurements, 43:303–308, 2008.
- [Lis13] LISCHTSCHENKO, O.: Private Kommunikation, Februar 2013.
- [Lum78] Lumb, M. D.: Luminescence Spectroscopy. Academic Press, 1978.
- [M<sup>+</sup>95] Musiol, G. et al.: Kern- und Elementarteilchenphysik. Verlag Harri Deutsch, 1995.
- [Mar79] Marfunin, A. S.: Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals. Springer, 1979.

- [McK85] McKeever, S. W. S.: *Thermoluminescence of solids*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, 1985.
- [McK91] McKeever, S. W. S: Measurements of emission spectra during thermoluminescence (TL) from LiF(Mg, Cu, P) TL dosimeters. Applied Physics, 24:988–996, 1991.
- [min13] http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/ Farbzentrum, Februar 2013.
- [Neu10] Neumann, M.: Optimierung eines Aufbaus zur Thermolumineszenzdosimetrie. Bachelorarbeit, Institut für Kernphysik, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2010.
- [Oce09] Ocean Optics: SpectraSuite® Spectrometer Operating Software Installation Installation and Operation Manual, Document Number 000-20000-300-02-201101 Auflage, 2009.
- [Oce10] Ocean Optics: USB2000+ Fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual, Document Number 270-00000-000-02-201107 Auflage, 2010.
- [OS93] OBERHOFER, M. und A. Scharmann: Techniques and management of personnel thermoluminescence dosimetry services. Kluwer Academic Publishers, 1993.
- [Par07] Parson, W. W.: Modern Optical Spectroscopy. Springer, 2007.
- [Pau78] Paulusz, A. G.: The predictive use of the configurational co-ordinate model for luminescent centres. Journal of Luminescence, 17:375–384, 1978.
- [PB06] PUCHALSKA, M. und P. BILSKI: Glowfit a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution. Radiation Measurements, 41:659–644, 2006.
- [PKF06] PAGONIS, V., G. KITIS und C. FURETTA: Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence. Springer, 2006.
- [Pod03] Podgorsak, E. B.: Review of Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students. 2003.
- [Pra93] Pradhan, A. S.: Emission spectra and influence of sunlight on thermoluminescence of dysprosium doped CaSO<sub>4</sub> and CaF<sub>2</sub>. Radiation Protection Dosimetry, 47:151–154, 1993.

- [Puc05] Puchalska, M.: The thermoluminescence glow-curve analysis using GlowFit the new powerful tool for deconvolution. Institute of nuclear physics, Polish Academy of Sciences, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Oktober 2005. www.ifj.edu.pl/reports/2005.html.
- [Sci13] SCIENTIFIC, THERMO: Harshaw TLD Materials data sheet. http://www.thermoscientific.de/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF\_25878.pdf, Februar 2013.
- [SGG<sup>+</sup>69] SCHULMAN, J. H., R. J. GINTHER, S. G. GORBICS, A. E. NASH, E. J. WEST und F. H. ATTIX: Anomalous Fading of CaF2:Mn Thermoluminescent Dosimeters. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 20:523–529, 1969.
- [Ste00] Steffen, G.: Farbe und Lumineszenz von Mineralien. Enke im Georg Thieme Verlag, 2000.
- [the13a] http://www.thermoscientific.com/ecomm/servlet/productsdetail\_11152\_\_\_11961502\_-1, Februar 2013.
- [the13b] http://www.thermoscientific.com/ecomm/servlet/ productsdetail?storeId=11152&langId=-1&productId=11961439, Februar 2013.
- [V<sup>+</sup>02] VILAITHONG, T. et al.: High resolution emission spectra of TL Materials. Radiation Protection Dosimetry, 100:211–216, 2002.
- [YHB00] Yazici, A. N., M. Y. Haciibrahimoglu und M. Bedir: The Effect of Various Experimental Parameters on Glow Peaks and Trapping Parameters of CaF2:Dy (TLD-200) Crystals. Turk J Phy, 24:623–649, 2000.

## **Danksagung**

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vor allem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. A. Khoukaz dafür bedanken, dass er mir die abwechslungsreiche Arbeit an einem spannenden und sehr umfangreichen Themengebiet ermöglicht hat. Die freundschaftliche und intensive Unterstützung in unzähligen hilfreichen Diskussionen, sowie ein stets offenes Ohr haben mir häufig zu neuer Motivation verholfen.

Herrn Dr. C. Kleinbösing danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Darüber hinaus möchte ich vor allem Herrn DR. A. TÄSCHNER für das fleißige und geduldige Korrekturlesen und die viele konstruktive Kritik danken.

Meinen Büronachbarn Lukas Britt, Manuel Pérez Mayo, Florian Schepers und Chris Sterthues möchte ich für die ruhige Arbeitsatmosphäre und die vielen lustigen Motivationspausen danken.

Danke auch an Herrn MARKUS ZIMMERMANN für die Aufnahme in die Mittagsrunde der Arbeitsgruppe Wessels.

Zu guter Letzt gilt mein großer Dank meiner Familie, meinem Freund und meinen Freunden, die in anstrengenden Zeiten immer für mich da waren und mir gleichzeitig Verständnis und Nachsicht entgegenbrachten, wenn ich in arbeitsreichen Phasen nur wenig Zeit für sie hatte.

# Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Alle Textstellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden unter der Angabe der Quelle deutlich gekennzeichnet.

Munster, Marz 2013
(Michèle Neumann)