

**Ausbau des
A4-Bleifluoridkalorimeters
und Untersuchungen einer
bestimmten Form von
Strahlenschäden in
Bleifluoridkristallen**

**Diplomarbeit
von Daniel Schwaab
geb 11.09.1979 in Landau in der Pfalz**

**Institut für Kernphysik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz
Mainz, den 30. Juli 2003**

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung	1
2	Das A4-Experiment	3
2.1	Physikalische Motivation und Theorie	3
2.2	Die experimentelle Umsetzung	5
2.3	Anforderungen an das Kalorimeter	6
2.4	Der experimentelle Aufbau	7
2.4.1	Der Elektronenstrahl	7
2.4.2	Das Kalorimeter	7
2.4.3	Die Auslese-Elektronik	11
3	Vollausbau des A4-Kalorimeters	13
3.1	Ausgangssituation	13
3.2	Neue PbF_2 -Kristalle	14
3.3	Vollausbau	22
4	Das Blei(II)Fluorid	35
4.1	Eigenschaften von Blei(II)fluorid	35
4.2	Züchtung von Kristallen	36
4.3	Geschichte von PbF_2 als Kalorimetermaterial	37
4.4	Transmission	38
4.5	Die Testwürfel	40

4.6	Einfluss von Strahlung auf die Kristalle	45
4.6.1	Einfluss der Strahlung im Experiment	46
4.6.2	Einfluss von Strahlung auf die Testwürfel	47
5	Untersuchungsmethoden	53
5.1	Kristall- und Defektstrukturuntersuchung	53
5.1.1	Röntgen-Diffraktion	53
5.1.2	Paramagnetische-Elektronresonanzspektroskopie	59
5.1.3	Raman-Spektroskopie	64
5.1.4	Fluoreszenz Messungen	69
5.2	Untersuchungen auf Verunreinigungen	70
5.2.1	Sekundärionenmassenspektrometrie	75
5.2.2	Glimmentladungsmassenspektrometrie	79
5.2.3	Induktiv-Gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie	81
5.2.4	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse	82
6	Messungen und Ergebnisse	87
7	Zusammenfassungen und Ausblick	89
	Abbildungsverzeichnis	91
	Tabellenverzeichnis	93
	Literaturverzeichnis	95

Kapitel 1

Einleitung und Fragestellung

Die A4-Kollaboration führt ein Experiment zur Messung der Paritätsverletzung in der elastischen Elektronenstreuung durch. Damit wird der Beitrag der Strange-Quarks des Nukleons zu dessen Formfaktoren gemessen. Für den Nachweis der elastisch gestreuten Elektronen wird ein Bleifluoridkalorimeter verwendet, das aus 1022 Kristallen besteht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Kalorimeter vollständig von 511 auf 1022 Kristalle ausgebaut.

Im Betrieb mit den ersten 511 Kristallen zeigte sich, dass sich die Kristalle in zwei Gruppen gliedern. 6/7 der Kristalle verhalten sich gegenüber ionisierender Strahlung wie von Dr. Achenbach untersucht [Achenbach 2001]. 1/7 der Kristalle zeigen eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber der Strahlung. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieses Phänomen näher untersucht werden.

Im zweiten Kapitel wird das Experiment zur paritätsverletzenden Elektronstreuung am MAMI näher vorgestellt. Darin wird in knapper Weise die Theorie vorgestellt und die experimentelle Umsetzung beschrieben. Im dritten Kapitel werden die Arbeiten, die zum Vollausbau des Kalorimeters nötig waren, beschrieben. Das vierte Kapitel behandelt die allgemeinen Eigenschaften von Bleifluorid sowie den Einfluss der Bestrahlung mit Elektronen auf die Kristalle. Im fünften Kapitel werden die Methoden zur Bestimmung der Struktur und der Verunreinigungen beschrieben. Im sechsten Kapitel werden schließlich die Ergebnisse der Einzel-Experimente zu einem Gesamtbild zusammengefasst und der Versuch einer Einordnung unternommen.

Kapitel 2

Das A4-Experiment

2.1 Physikalische Motivation und Theorie

Im statischen Quark-Modell besteht das Proton aus drei Quarks, einem Down-Quark und zwei Up-Quarks. Dieses einfache Modell liefert bereits den richtigen Wert der Ladung und bietet einen guten Schätzwert für das Verhältnis der magnetischen Momente des Protons zum Neutron. Es kann jedoch viele andere Phänomene nicht erklären. In dem Quark-Parton-Modell ist zwar die Nettosumme der Quarks nicht verändert gegenüber dem statischen Quarkmodell, aber es treten neben den Valenzquarks noch die sogenannten See-Quarks auf. Dabei handelt es sich um Quark-Antiquark-Paare. Da Teilchen und Antiteilchen entgegengesetzte Ladung haben, heben sich deren Ladungen in der Summe gerade heraus. Führt man nun aber eine genauere Untersuchung der Struktur des Protons durch, so wird man bei räumlich unterschiedlichen Verteilungen der Quarks und ihrer Antiquarks räumlich dennoch ihre Ladungen feststellen können. Wenn nun die räumliche Verteilung der s - und die der \bar{s} -Quarks unterschiedlich sind, so erhält man einen zusätzlichen Beitrag zum Formfaktor des Protons durch die Strangeness.

Im A4-Experiment wird ein ruhendes unpolarisiertes Wasserstoff-Target einmal mit rechthändig und einmal mit linkshändig longitudinal polarisierten Elektronen beschossen. Von Bedeutung ist dabei die Asymmetrie im Wirkungsquerschnitt der elastischen Streuung $p(\vec{e}, e')p$. Wie kommt man aber von dem Asymmetrie im Wirkungsquerschnitt auf den Einfluß der s -Quarks?

Die elastische Streuung $p(\vec{e}, e')p$ kann in erster Näherung durch den Ein-Boson-Austausch beschrieben werden. Es findet neben dem rein elektromagnetischen γ -Austausch auch der Z^0 -Austausch statt. Der Wirkungsquerschnitt ist zum Quadrat der Summe der Streuamplituden proportional. Das Z^0 hat eine relativ große Masse von $91 \text{ GeV}/c^2$, daher ist bei kleinen Impulsüberträgen der γ -Austausch dominant. Im Wirkungsquerschnitt tritt ein Interferenzterm zwischen den beiden Amplituden

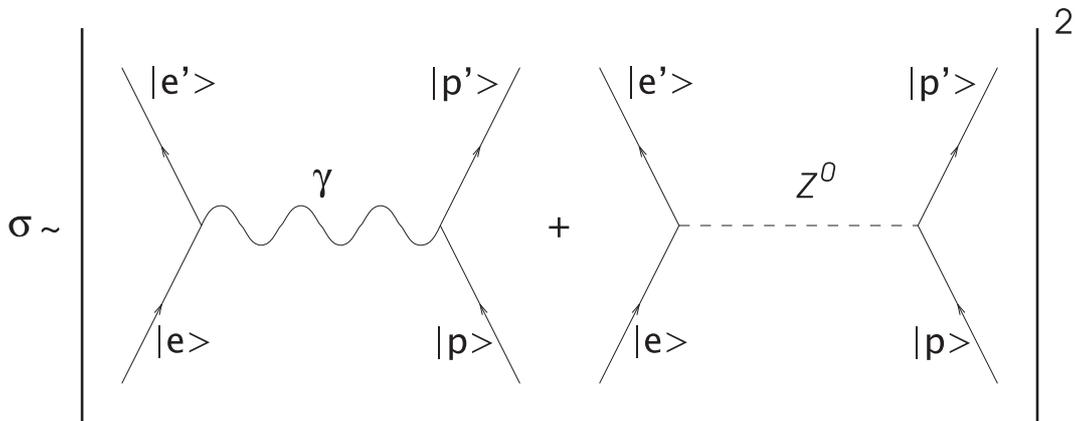


Abbildung 2.1: Symbolischer Wirkungsquerschnitt der elastischen Elektronstreuung am Proton dargestellt in niedrigster Ordnung der Störungsreihe durch die Feynman-Graphen zum γ - und Z^0 -Austausch.

der Austausche auf, der den führenden Beitrag des Z^0 zur Streuamplitude darstellt. Die Vektorkopplung des Z^0 an den leptonicen Strom ist um Größenordnungen $(1 - 4\sin^2\theta_W)$ kleiner als die Axialvektorkopplung. Die Vektorkopplung dreht unter Paritätstransformation ihr Vorzeichen um, was zur Folge hat, dass der Wirkungsquerschnitt von der Helizität der Elektronen abhängt. Damit ist es möglich die Beiträge der Strangeness zu den Formfaktoren genauer zu untersuchen. Der Interferenzterm ist bei Energien, die wesentlich kleiner als die Ruhemasse m des Z^0 Bosons sind, von der Größenordnung Q^2/m und führt zu einer paritätsverletzenden Asymmetrie im Streuquerschnitt.

Die Helizität eines Elektrons $\frac{\vec{s} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|}$ ist das Produkt aus dem Spin \vec{s} , axialer Vektor, und aus dem Impuls \vec{p} , polarer Vektor. Daraus folgt, dass die Helizität ein Pseudoskalar ist und als solcher ändert sie ihr Vorzeichen unter Paritätstransformation. Eine Spinumkehr, die einer Paritätsumkehr gleicht, führt zu einer Änderung des Wirkungsquerschnittes, sofern es Anteile des Wirkungsquerschnittes gibt, die die Parität nicht erhalten.

Nennen wir den Anteil des Wirkungsquerschnittes für Spin $+\frac{1}{2}$ (parallel zum Impuls) σ^+ und den für Spin $-\frac{1}{2}$ (antiparallel zum Impuls) σ^- . So kann man die Asymmetrie \mathcal{A} definieren als:

$$\mathcal{A} = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-} = \frac{d\sigma_P}{\sigma_0} \quad (2.1)$$

Hierbei wird $\sigma^\pm = \sigma_0 + P^\pm d\sigma^P m$ als Entwicklung eingeführt, wobei σ_0 von der Helizität unabhängig ist.

Die Asymmetrie ohne den Strangness-Anteil \mathcal{A}_0 kann man im Rahmen des Standardmodells berechnen. Dazu muss man die elektromagnetischen Formfaktoren der Nucleonen (G_E und G_M) und den axialen Formfaktor (G_A) kennen. G_A kann man aus

dem Betazerfall des Neutrons gewinnen. In guter Näherung kann man annehmen, dass eine exakte Isospinsymmetrie zwischen Proton und Neutron herrscht. Der Einfluss der Strange-Quarks, die uns hier interessieren kann man dann als Korrektur zu \mathcal{A}_0 ausdrücken [Musolf u. a. 1994]:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 \left(1 - \frac{(\varepsilon + \tau \mu_p) F_1^{(s)} + \tau(\mu_p - \varepsilon) F_2^{(s)} + \delta \mu_p G_A^{(s)}}{4K} \right) \quad (2.2)$$

mit

$$Q^2 = 4EE' \sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ Impulsübertrag} \quad (2.3)$$

$$K = \frac{1}{4} \varepsilon [(1 - 4 \sin^2 \theta_W) G_E^{\gamma,p} - G_E^{\gamma,n}] + \frac{1}{4} \tau \mu_p [(1 - 4 \sin^2 \theta_W) G_M^{\gamma,p} - G_M^{\gamma,n}] + \frac{1}{2} \delta \mu_p G_A^{Z,p} \quad (2.4)$$

$$\mathcal{A}_0 = \left[\frac{-G_F Q^2}{\pi \alpha \sqrt{2}} \right] \times \frac{G_E^{\gamma,p}}{\varepsilon (G_E^{\gamma,p})^2 + \tau (G_M^{\gamma,p})^2} K \quad (2.5)$$

$$\varepsilon = [1 + 2(1 + \tau) \tan^2(\frac{\theta}{2})]^{-1} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon' = \sqrt{1 - \varepsilon^2} \sqrt{\tau(1 + \tau)} \quad (2.7)$$

$$\tau = \frac{Q^2}{4m_N^2} \text{ dimensionsloser Impulsübertrag} \quad (2.8)$$

$$\delta = \frac{1}{2}(1 - 4 \sin^2 \theta_W) \varepsilon' \quad (2.9)$$

und

- G_A^s : axialer Formfaktor
- $G_F = 1.16639(2) \cdot 10^{-5} GeV^2$ Fermikopplungskonstante
- μ_p : magnetisches Moment des Protons
- $\alpha \approx 1/137$ Feinstrukturkonstante

E und E' sind die Energie des Elektrons vor und nach der Streuung, m_N ist die Ruhemasse des Nukleons und θ der Streuwinkel. Der Weinbergwinkel $\sin^2 \theta_W$ ist bei dem von uns verwendeten Q^2 bei 0.231 [Particle Data Group 2002]. Analog zur Rosenbluthseparation ist es möglich bei festem Q^2 aber unterschiedlichen Winkeln θ die Formfaktoren zu separieren. Der Formfaktor $F_1^{(s)}$ dominiert bei Messungen unter Vorwärtswinkel und mit kleinem Impulsübertrag, hingegen dominiert der Faktor $F_2^{(s)}$ bei Messungen unter Rückwärtswinkeln.

2.2 Die experimentelle Umsetzung

Die experimentelle Messung des A4-Experimentes besteht in der Bestimmung der Zählraten-Asymmetrie von den elastisch an den Protonen gestreuten links- und

rechtshändig polarisierten Elektronen

$$A_{exp} = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \quad (2.10)$$

Auf Grund der Q^2 -Abhängigkeit der Asymmetrie erhält man ein Maximum für den Vorwärtsstreuwinkel von $\theta = (35 \pm 5)^\circ$ [Heinen-Konschak 1994]. Der Impulsübertrag liegt bei dieser Kinematik bei $Q^2 = 0.227 GeV^2$ bei 0,1 GeV. Die zu erwartende Asymmetrie ohne den Beitrag der Strangeness A beträgt $6,5 \cdot 10^{-6}$. Es wurde eine Genauigkeit von 5% mit 3% statistischem Fehler und 4% systematischer Unsicherheit erreicht.

Da die Elektronen nicht zu 100% polarisiert sind, erhält man die experimentelle Asymmetrie als Produkt aus der Asymmetrie A (auch Analysierstärke genannt) und dem Polarisationsgrad P_S .

$$A_{exp} = P_S \cdot A \quad (2.11)$$

Daher muss man den Polarisationsgrad gut kennen. Aus diesem Grund wurde ein Compton-Rückstreu-Polarimeter und ein Transmissions-Compton-Polarimeter aufgebaut.

Um die systematischen Fehler gering zu halten und sie bestimmen zu können werden während der Messzeiten ständig alle eingehende Größen überwacht und gemessen. Durch Änderungen in Lage, Strom und Energie des Strahls entsteht eine falsche Asymmetrie. Die Stabilität und die Güte des Strahls stellten eine hohe Anforderung an den Beschleuniger. Es wurden eine Energie-, eine Strom- und eine Lagestabilisierung für den Strahl konzipiert. MAMI stellt mit verschiedenen Systemen zur Stabilisierung einen sehr stabilen Strahl zur Verfügung.

2.3 Anforderungen an das Kalorimeter

Eine realistische Messdauer von 1000h und ein realisierbarer Strahlstrom von $20\mu A$ mit der Polarisation von 80% liefert bei 855MeV elastische Zählraten von 10MHz und einen Untergrund von 100MHz. Das führt zu einer Anforderung an die Totzeit des Detektors von 20ns, um Modifikationen der gemessenen Asymmetrie aufgrund von Totzeiteffekten zu vermeiden. Um die elastischen Ereignisse von inelastischen zu trennen ist eine Energieauflösung von $3.5\%/\sqrt{E}$ notwendig. Dieser Wert ergibt sich aus der Pionen-Produktion, die energetisch am dichtesten an den elastischen Ereignissen liegt. Um die beiden in einem 5σ Intervall zu trennen ist eben diese Auflösung der Energie erforderlich. Desweiteren darf das Kalorimeter durch absorbierte Energiedosen von 100-200Gy nicht wesentlich beeinflusst werden.[Achenbach 2001]. Im Betrieb der ersten 511 Kristalle zeigte es sich, dass

die Kristalle unterschiedlich auf diese Dosen reagieren. Den Unterschied herauszufinden wird Teil dieser Arbeit sein.

Wegen der kurzen Totzeit scheiden bereits etliche Szintillatoren als Detektormaterial aus. Als Material welches alle Eigenschaften erfüllt hat man sich daher für das Cerenkov-Medium Blei(II)Fluorid[Achenbach 2001, Baunack 1999, Bugner 1998, Grimm 1996, Grimm 2002, Hofmann 1994, Hofmann 1998, Pretz 1992] entschieden.

2.4 Der experimentelle Aufbau

2.4.1 Der Elektronenstrahl

MAMI besteht aus drei hintereinander geschalteten Rennbahn-Mikrotronen mit einem 3.5 MeV- Linearbeschleuniger als Injektor. (Zur Zeit wird ein viertes Mikrotron, ein harmonisch-doppelseitiges-Mikrotron (HDSM), installiert.) Nach Durchlaufen der Mikrotrone hat der Strahl eine Energie von 855 MeV. (Nach dem vierten Mikrotron wird der Strahl 1.5 GeV haben.) Die Energie kann in 15 MeV-Schritten variiert werden. Der polarisierte Elektronenstrahl wird von einer lasergepulsten GaAs Quelle erzeugt. Zur Zeit sind $20\mu\text{A}$ möglich bei 80% Polarisation. Die Strahl-lage, Energie und der Strom werden durch ein Monitorsystem ständig überwacht und korrigiert.

Die Elektronen werden elastisch an einem 10cm langen flüssig H_2 Target gestreut. Die Luminosität beträgt $\mathcal{L} \approx 5 \cdot 10^{37} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Das Experiment wurde in den Experimentierhallen 3 und 4 am MAMI aufgebaut (Abbildung:2.2).

2.4.2 Das Kalorimeter

Das Kalorimeter besteht aus 146 Rahmen, die rotationssymmetrisch um das Strahlrohr angeordnet sind unter dem Streuwinkel von $\theta = 35^\circ$ (Abbildung2.5). In jedem Rahmen befinden sich sieben Module die jeweils aus einem Bleifluorid-Kristall bestehen, der mit einem Photomultiplier versehen ist (Abbildung:2.3 und Abbildung 2.4). Die Kristalle haben die Form eines Pyramidenstumpfes und haben unterschiedliche Dimensionen. Die einzelnen Dimensionen der Kristalle finden sich in Tabelle:3.3. Die Kristalle werden so in die Rahmen eingefügt, dass es möglichst keine Lücken zwischen ihnen gibt. Die Rahmen wiederum sind so im Detektor eingebaut, dass die Lücken zwischen benachbarten Rahmen minimal sind. Eine nähere Behandlung der Lücken und deren Einflüsse findet sich in [Grimm 2002].

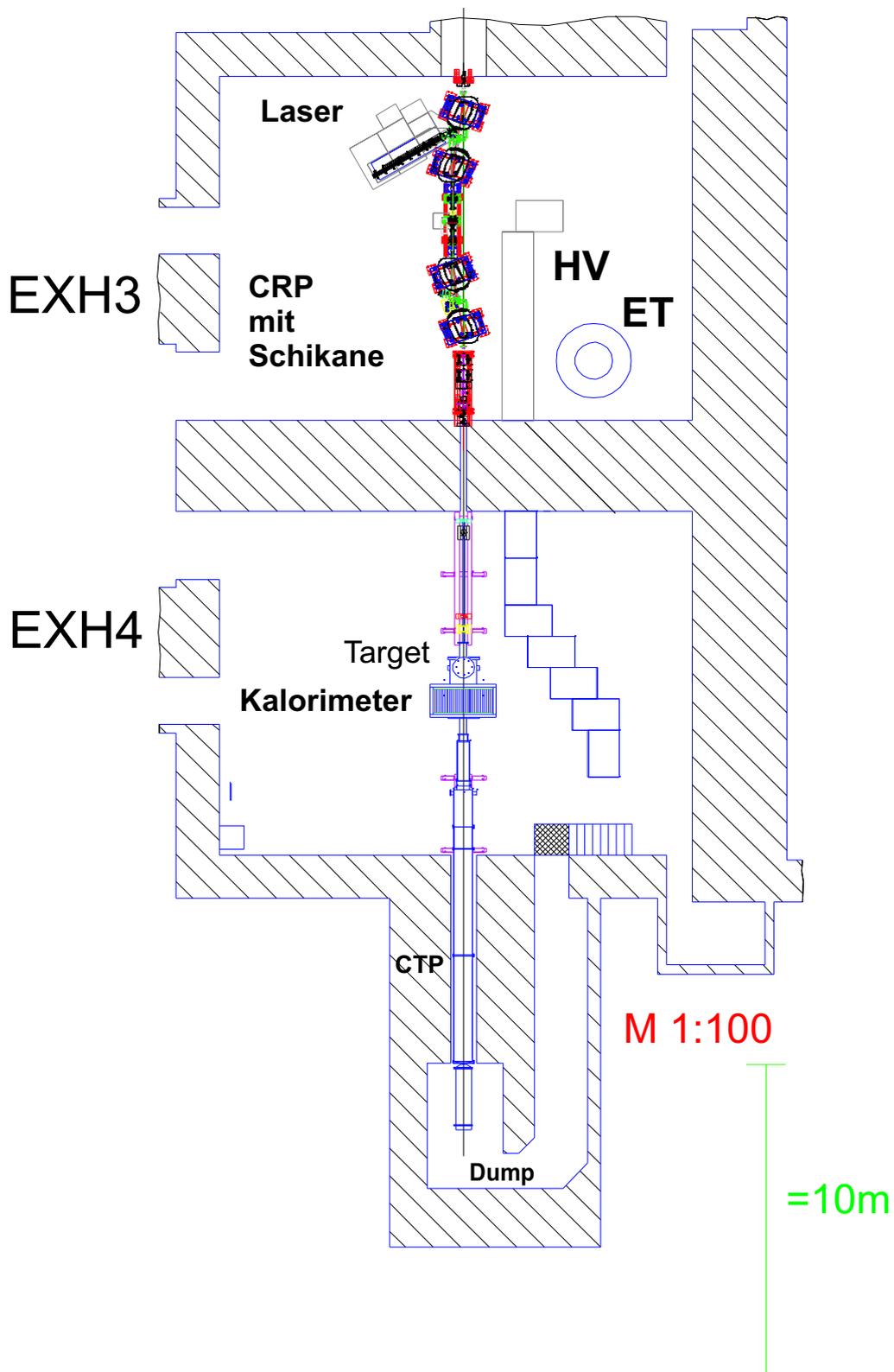


Abbildung 2.2: Skizze der Experimentierhallen. CRD=Compton-Rückstreu-Polarimeter, CTP=Compton-Transmissions-Polarimeter, ET=Elektronikturm, HV=Hochspannungsversorgung der Kalorimetermodule. Der ET steht hinter eine Beton-Abschirmung, um Beeinflussung durch Strahlung zu verhindern. Das CRP benutzt eine Schikane in der Strahlführung.

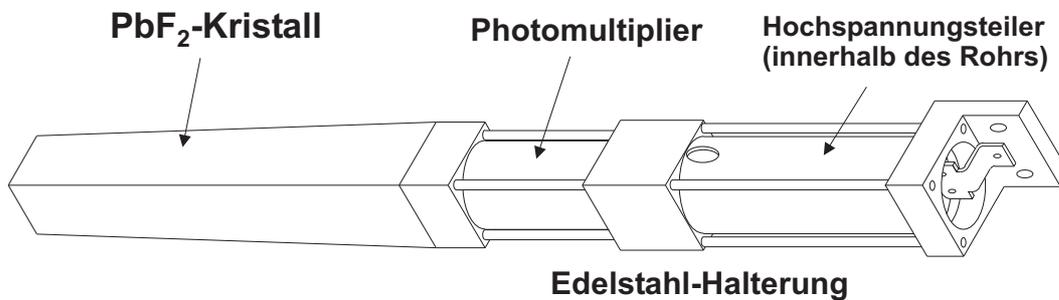


Abbildung 2.3: Aufbau eines Kalorimetermoduls; an eine aus zwölf Einzelteilen bestehende Edelstahl-Halterung ist ein Kristall aufgeklebt. In der Halterung befindet sich ein Photomultiplier und ein dazugehöriger Spannungsteiler. Der Kristall ist in ein Spezialpapier zur Steigerung der Lichtausbeute eingepackt. aus[Grimm 2002]

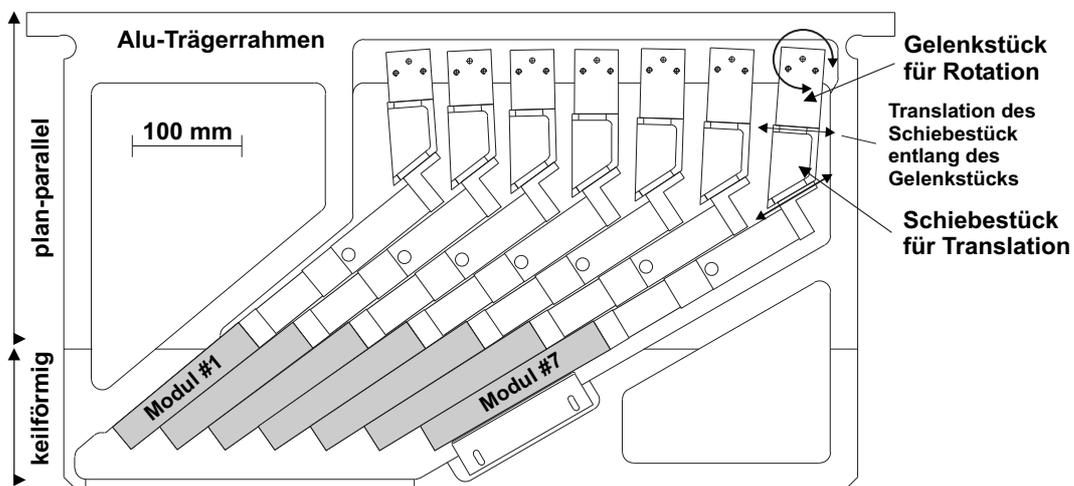


Abbildung 2.4: Aufbau eines Trägerrahmens, der mit sieben Kalorimetermodulen voll bestückt ist. Die zweiteilige Aufhängung eines Kalorimetermoduls am Trägerrahmen ermöglicht durch drei Freiheitsgrade eine lückenarme Ausrichtung. aus[Grimm 2002]

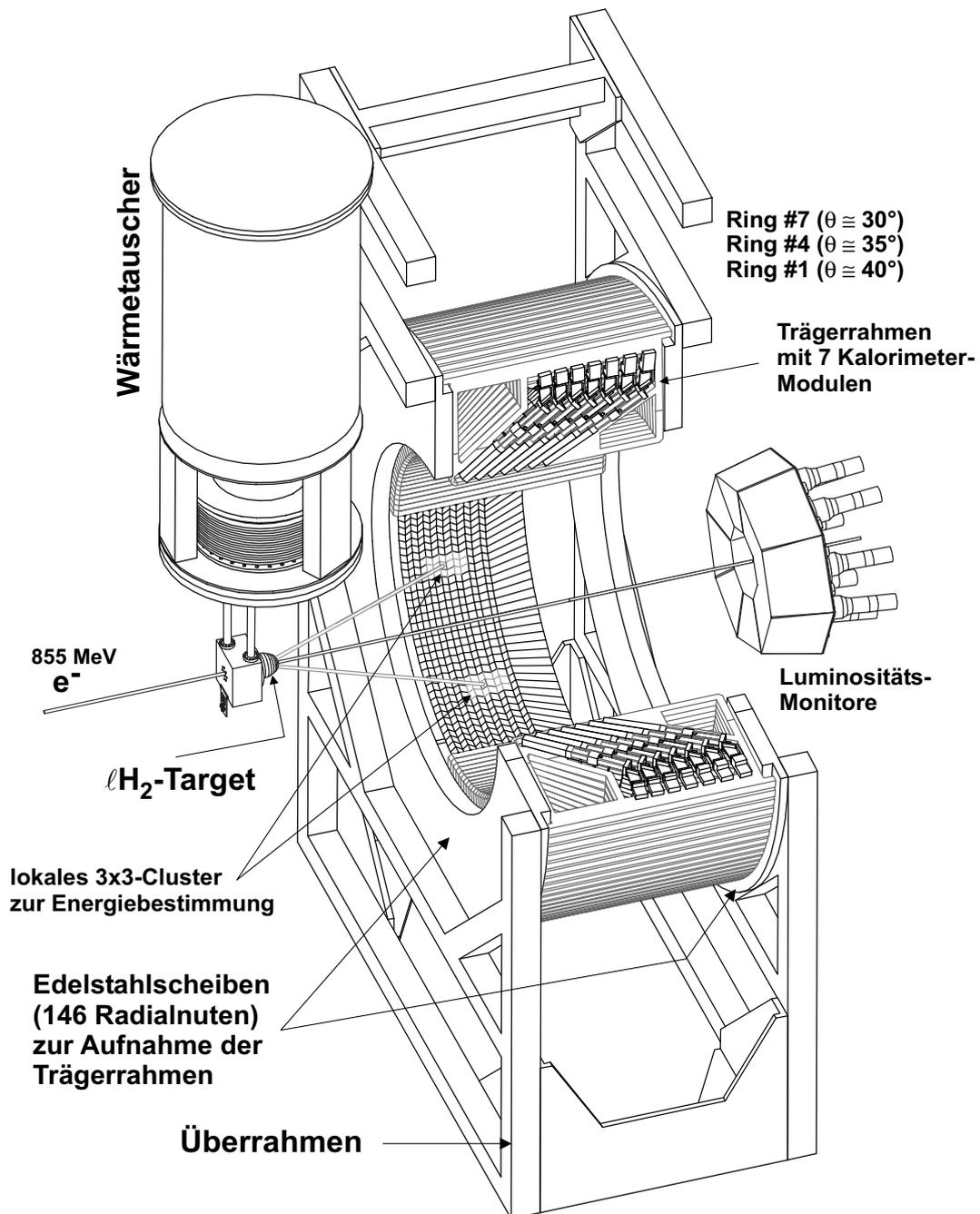


Abbildung 2.5: Schnittzeichnung des modular aufgebauten Kalorimeters. Das Kalorimeter ist mit 146 Trägerrahmen mit je 7 Kalorimetermodulen bestückt und besteht aus insgesamt 1022 PbF_2 -Kristallen. Von links trifft der Elektronenstrahl auf das Wasserstoff-Target. Die Energie eines in das Kalorimeter gestreuten Teilchens wird aus der Summe des Čerenkov-Lichts des lokal getroffenen 3x3-Clusters bestimmt, das aus den zentralen und den 8 benachbarten Kalorimetermodulen besteht. In dem jeweils zentralen Kalorimetermodul liegt das Zentrum des elektromagnetischen Schauers. Die 8 Luminositätsmonitore ermöglichen eine Normierung der im Kalorimeter auftretenden Zählratenschwankungen. aus[Grimm 2002]

2.4.3 Die Auslese-Elektronik

Die Auslese der Kristalle erfolgt über eine Lichtauslese mit Photomultipliern [Grimm 2002].

Die 1022 einzelnen Signale der Photomultiplier werden auf 1022 analogen Elektronikarten verarbeitet und schliesslich auf 1022 Histogrammierkarten weiterverarbeitet. Um die Energie eines Teilchens zu bestimmen, werden immer 3×3 Cluster betrachtet. Desweiteren gibt es eine Veto-Logik, die Doppeltreffer ausschliesst. Eine Darstellung des Elektronikturms findet sich in Abbildung:2.7. Aus den Histogrammen (Abbildung:2.6) wird die Anzahl der elastisch gestreuten Elektronen bestimmt und daraus dann über viele Zwischenschritte die Asymmetrie berechnet. Eine genauere Darstellung des Auslesesystems, der Elektronik und der Auswertung findet sich in [Baunack 1999, Bugner 1998, Grimm 1996, Grimm 2002, Köbis 1998, Kothe 1999].

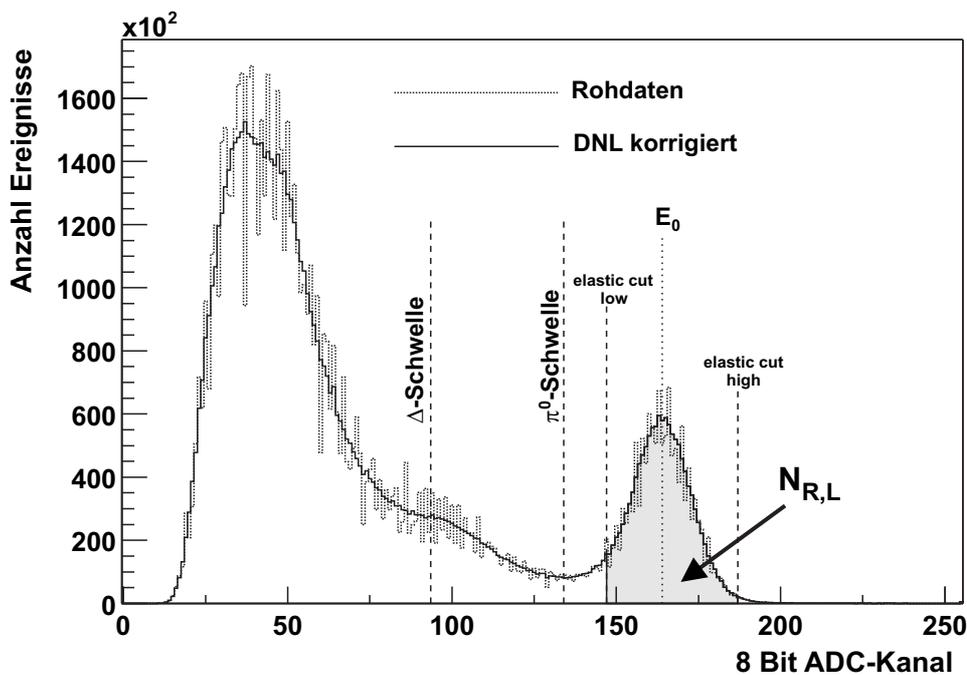


Abbildung 2.6: Energiespektrum einer 3×3 Kalorimetermatrix. Auf der Y-Achse ist die Anzahl der Ereignisse aufgetragen und auf der X-Achse der ADC-Kanal, den man in Energie umrechnen kann. Man sieht den elastischen Peak E_0 , die Pionen- und δ -Schwelle, sowie die Cut-Bereiche für die elastischen Peak. Letzendlich zählt man die Anzahl der Ereignisse aus dem elastischen Cut-Bereich und berechnet mit diesen die Asymmetrie. aus [Grimm 2002]

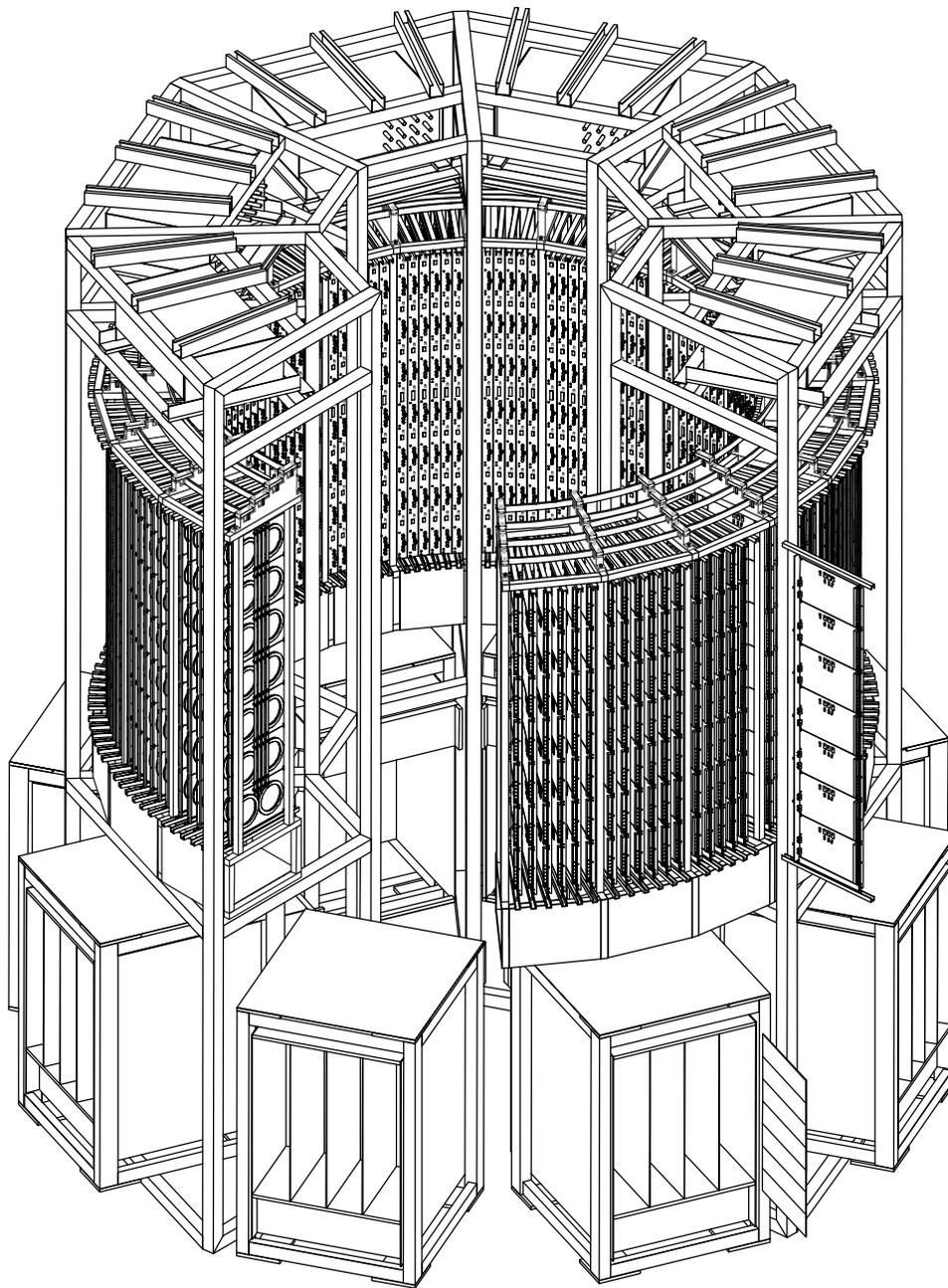


Abbildung 2.7: Gesamtaufbau der Auslese-Elektronik. Der Elektronikturm ist äquivalent zum Kalorimeter aufgebaut. Er besteht aus 146 Rahmen, die jeweils mit 7 Analog-Karten bestückt sind. Diese erledigen die Summation über die nächsten Nachbarn, sowie Trigger und Veto. Desweiteren gibt es 8 VME-Crates mit 1022 Histogrammierkarten. Die Signalkabel werden auf der Innenseite des Turmes aufgesteckt, auf der Aussenseite laufen die Verbindungskable zwischen den analogen und den korrespondierendedigitalen Einheiten. aus [Grimm 2002]

Kapitel 3

Vollausbau des A4-Kalorimeters

3.1 Ausgangssituation

Zu Beginn dieser Arbeit 2002 war das Kalorimeter mit 511 Modulen bestückt. Es waren noch eine Reihe von nicht eingebauten Modulen vorhanden, die bereits 1998-2000 gemacht wurden. Ausserdem gab es noch eine Reihe von noch nicht verklebten Kristallen und Photomultipliern. An den bereits vorhanden alten Modulen zeigte sich, dass der Kleber mit dem diese damals geklebt wurden nicht reproduzierbar Eigenschaften hatte. Diese Module wurden noch mit dem Kontaktklebstoff¹ auf die Halterungen geklebt. Dieser zeigt jedoch unter der Belastung durch die Kristalle nicht reproduzierbare Eigenschaften. Insbesondere kann es vorkommen, dass sich die Kristalle ablösen. Dabei bleiben die Kristalle jedoch meist unbeschädigt und können nochmals verwendet werden. Vor dem Kleben weiterer Module wurden erneut Klebetests mit verschiedenen Klebern durchgeführt, um einen neuen Klebstoff zu finden. Als Resultat wurde ein transparenter 2-Komponenten-Epoxyd-Kleber² zum Kleben der Kristalle für den Vollausbau des Kalorimeters verwendet. Dieser Kleber zeigt die optimale Härte. (Wenn der Kleber nach dem Austrocknen zu hart wird, dann bricht der Kristall oder der Kleber löst sich von der Klebestelle. Wenn der Kleber zu weich bleibt, dann kann sich der Kristall bewegen. Mit diesem Kleber wurden dann weiter Module geklebt soweit noch Kristalle vorhanden waren. Die alten und neuen Module wurden dann Rahmen eingefügt. Dabei wurde das Sortierprogramm XtalOpt [Achenbach 2001] verwendet, welches die Kristalle so sortiert, dass die Lücken zwischen ihnen minimal werden. Damit konnten mit den vorhandenen Modulen 37 Rahmen bestückt werden und im November und Dezember 2002 in das Kalorimeter eingebaut werden. Zuvor wurden die fertigen Rahmen nochmals in einem Teststand auf Funktion und richtige Beschriftung der Kabel kontrolliert,

¹RS 159-4023: RS Components GmbH, Mörfelden-Walldorf

²Scotch-Weld DP 100: 3M Deutschland GmbH, Neus

Grösse 1	34
Grösse 2	30
Grösse 3	24
Grösse 4	26
Grösse 5	29
Grösse 6	23
Grösse 7	27
Testwürfel	3

Tabelle 3.1: Gelieferte Kristalle 2002/2003

Wellenlänge	Transmission
800nm	75%
400nm	70 % oder besser als 93% bei 800nm
330nm	58% oder besser als 77% bei 800nm
270nm	2% oder besser als 2.8% bei 800nm

Tabelle 3.2: Lieferbedingungen für die Transmission bei allen Lieferungen; gemeint ist die gemessene äußere Transmission(nicht auf Reflexion korrigiert)

dadurch das mittels LED-Lampen Licht in die Kristalle gebracht wurde und das Verhalten das Signal des Photomultipliers gemessen wurde.

3.2 Neue PbF_2 -Kristalle

Für den Vollausbau des Detektors fehlten noch 200 Detektorkristalle in verschiedenen Grössen. Diese wurden bei SICCAS³ Ende 2002 hergestellt. SICCAS hatte bereits alle anderen verwendeten Kristalle hergestellt. Nach Erhalt der Kristalle wurde von uns eine Qualitätskontrolle durchgeführt. Vertraglich wurden für alle Kristalle bestimmte Werte festgelegt was die Transmission und die mechanischen Abmessungen angeht.

Die Transmission wurde bei allen neuen Detektorkristallen die Transmission longitudinal gemessen. Dies geschah mit einem Zweistrahl-Spektrophotometer⁴ mit einer erweiterten Probenkammer⁵. (Eine genauere Beschreibung der Transmissions-Messung und des Gerätes findet sich im folgenden Kapitel). Die ge-

³Shanghai SICCAS High Technology Co., Schanghai, Volksrepublik China

⁴Shimadzu UV-2101

⁵Shimadzu MPC-3100

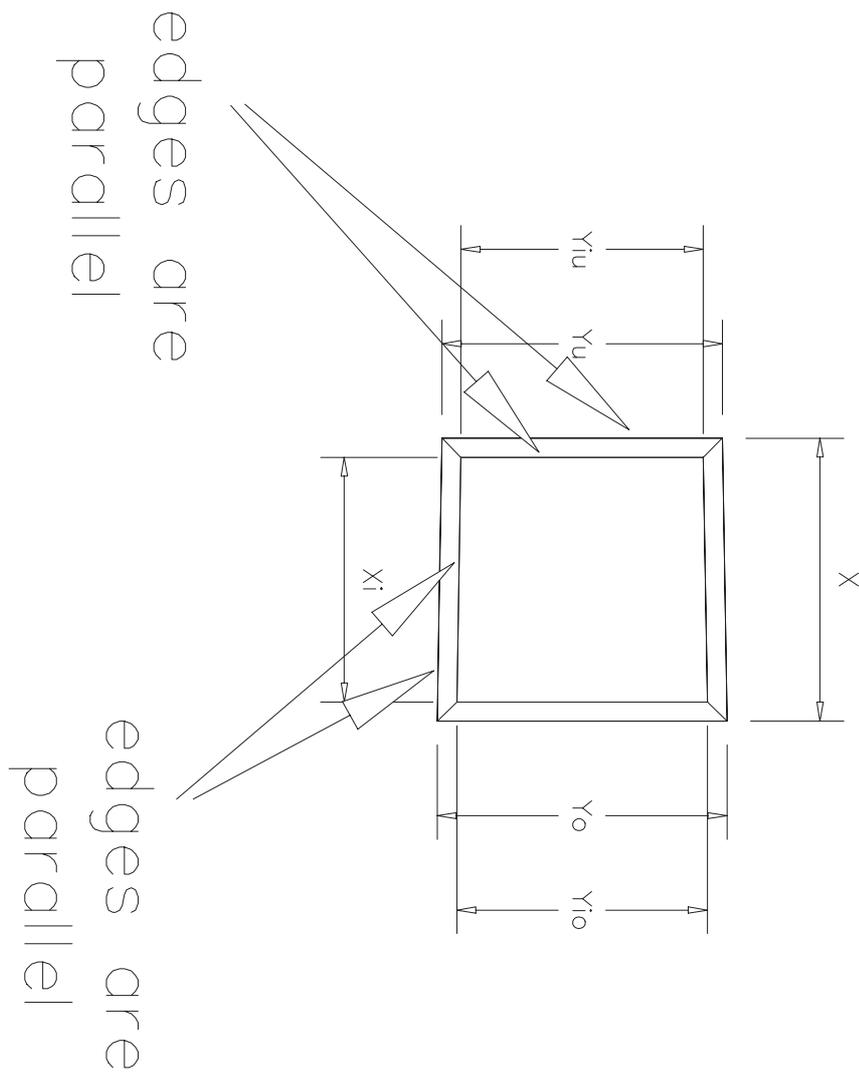


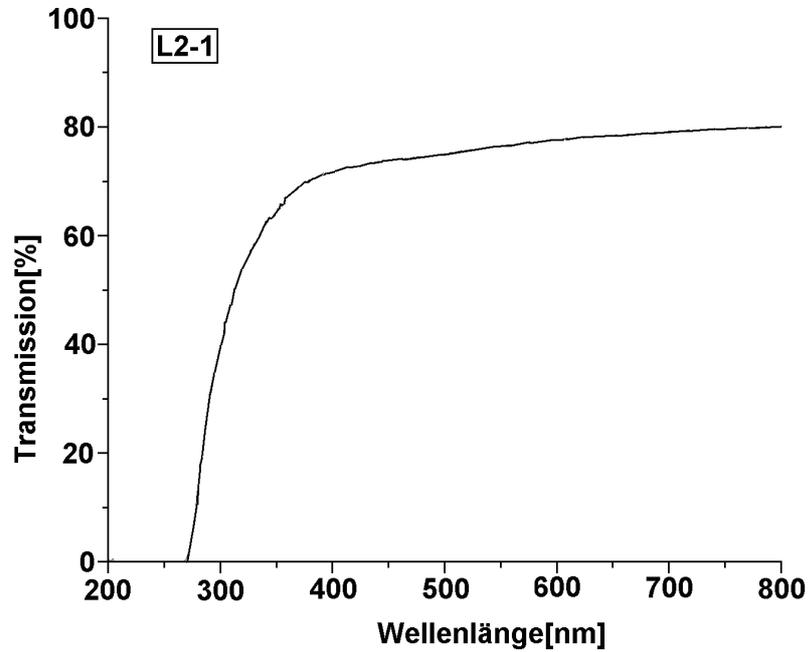
Abbildung 3.1: Skizze der Maße der Detektorkristalle

Grösse	Länge	X	X_i	Y_o	Y_u	Y_{io}	Y_{iu}
1	150.0	30.0	25.9	30.5	29.5	26.4	25.5
2	155.1	30.0	25.9	30.5	29.5	26.4	25.5
3	160.6	30.0	25.9	30.5	29.5	26.4	25.5
4	166.3	30.0	25.9	30.5	29.5	26.4	25.5
5	172.3	30.0	25.9	30.5	29.5	26.4	25.5
6	178.7	30.0	25.9	30.5	29.5	26.4	25.4
7	185.4	30.0	25.9	30.6	29.4	26.4	25.4

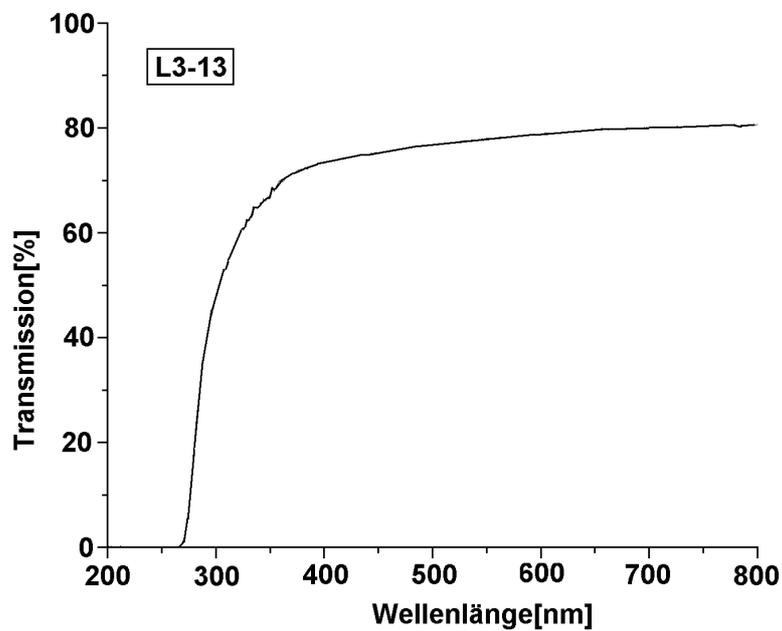
Tabelle 3.3: Lieferbedingung für die mechanischen Abmessungen: X ist die Kantenlänge der Höhe, Y_u und Y_o von der oberen und unteren Breite, i steht für die kürzer Seite. Alle Werte in mm. Die Kristalle werden in sieben verschiedenen Größen verwendet. Skizze siehe Abbildung:3.1

messenen Transmission wurden mit den vertraglich festgelegten Werten verglichen. Drei Detektorkristalle zeigten eine Abweichung von diesen Werten (Abbildung:3.2) Eine genaue Betrachtung der Spektren dieser Kristalle zeigte jedoch, dass sie dennoch im Kalorimeter einsetzbar sind. Die Anzahl der Kristalle mit einer zu geringen Transmission ist wesentlich geringer als bei den Lieferungen der ersten Detektorkristalle. Desweiteren gab es keine Kristalle, die Absorptionsbanden zeigten. Auch dies kam bei den alten Kristallen häufiger vor. Die Verteilung der gemessenen Transmission zeigt Abbildung:3.3.

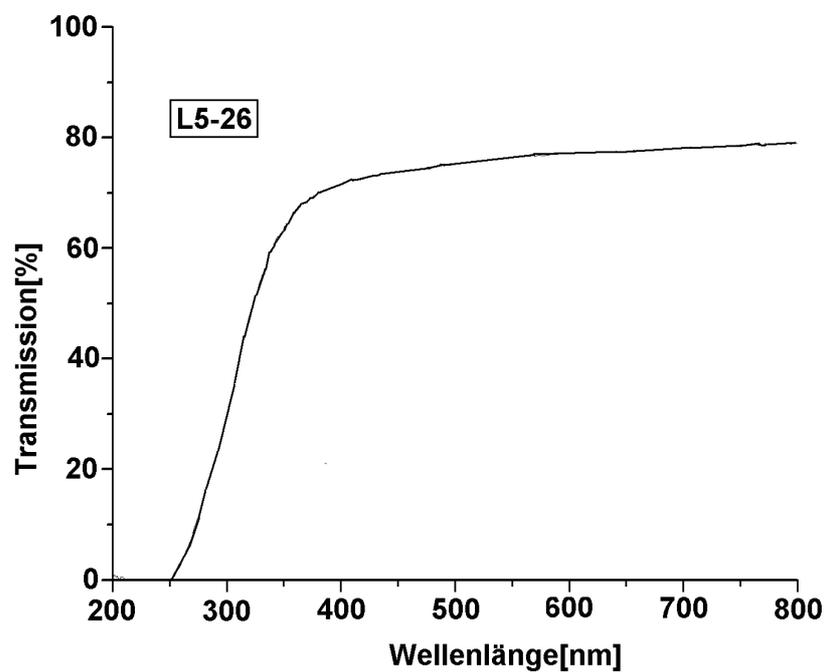
Die mechanische Grösse der neuen Detektorkristalle wurde in der Feinmechanischen Werkstatt des hiesigen Institutes mit einer eigens für diesen Zweck umgebauten CNC-Fräse gemacht. Dazu wurde an definierten Punkten die Position gemessen und aus diesen dann die Kanten und Seiten Längen errechnet. Die errechneten Werte wurden mit den vertraglich festgelegten Werten verglichen. Es gab insgesamt elf neue Detektorkristalle, die von den Vertragswerten abwichen (Tabelle:3.4). Die Abweichungen sind nur knapp ausserhalb der erlaubten Toleranz und daher wurde nach sorgfältigem Studium beschlossen alle neuen Kristalle für das Kalorimeter zu verwenden. Abbildung:3.4 und Abbildung:3.5 zeigen die Verteilung der gemessenen Werte der neuen Detektorkristalle für alle vertraglich festgelegten Größen. Dabei ist Mean der Mittelwert, SD die Standardabweichung davon, Minimum, Maximum sind die Extremalwerte und Size ist die Gesamtzahl der Kristalle im Histogramm. Vergleicht man die Abweichungen der mechanischen Maße der neuen Detektorkristalle mit denen der alten Kristalle, dann fällt auf, dass die Abweichungen geringer sind, es gibt nur wenige neue Kristalle ausserhalb der Toleranz und wenn dann nur geringfügig ausserhalb der Toleranz, bei den alten Kristallen waren die Abweichungen größer, es gab viele Kristalle ausserhalb der Toleranz und auch große Ausreißer. Daher mussten damals viele Kristalle zurückgeschickt werden, da sie nicht für den Einbau im Detektor geeignet waren. Die Messungen für die alten Kristalle sowie deren Auswertungen finden sich in [Achenbach 2001].



(a) Detektorkristall 2-001 gemessene Transmission bei 270nm 0.8% bei 330nm 58.6% bei 400nm 71.8%

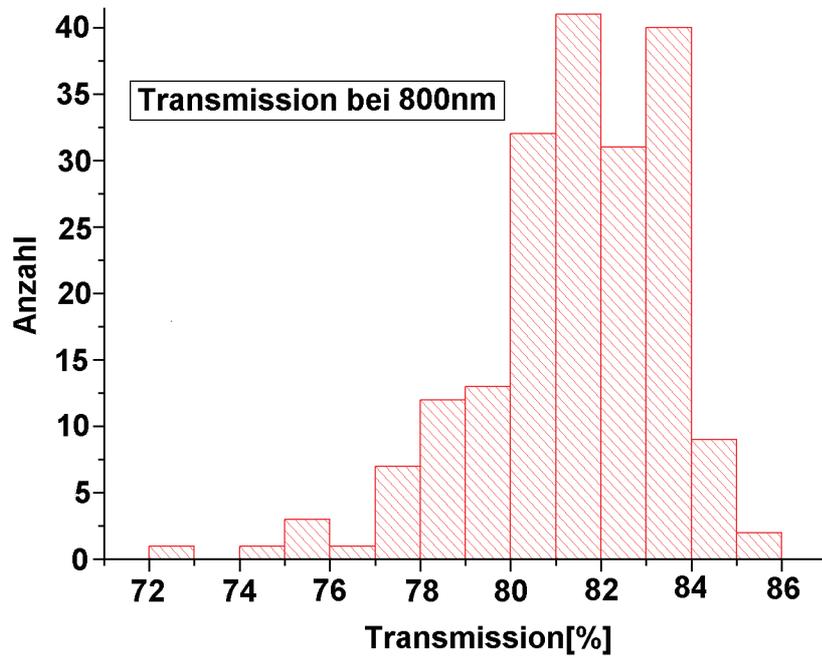


(b) Detektorkristall 3-013 gemessene Transmission bei 270nm 1.5% bei 330nm 62.3% bei 440nm 73.3%

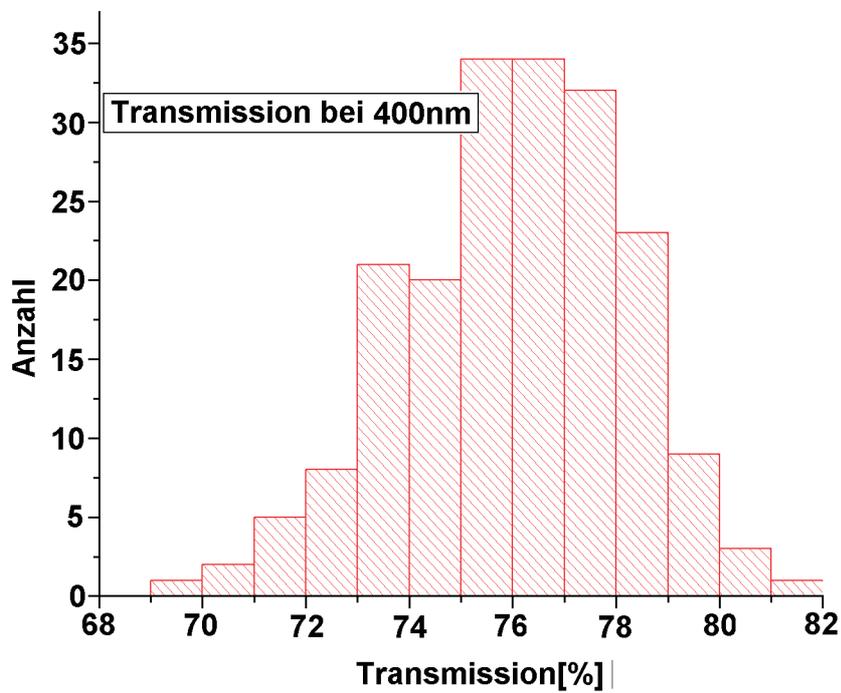


(c) Detektorkristall 5-026 gemessene Transmission bei 270nm 8.4% bei 330nm 54.4% bei 440nm 71.5%

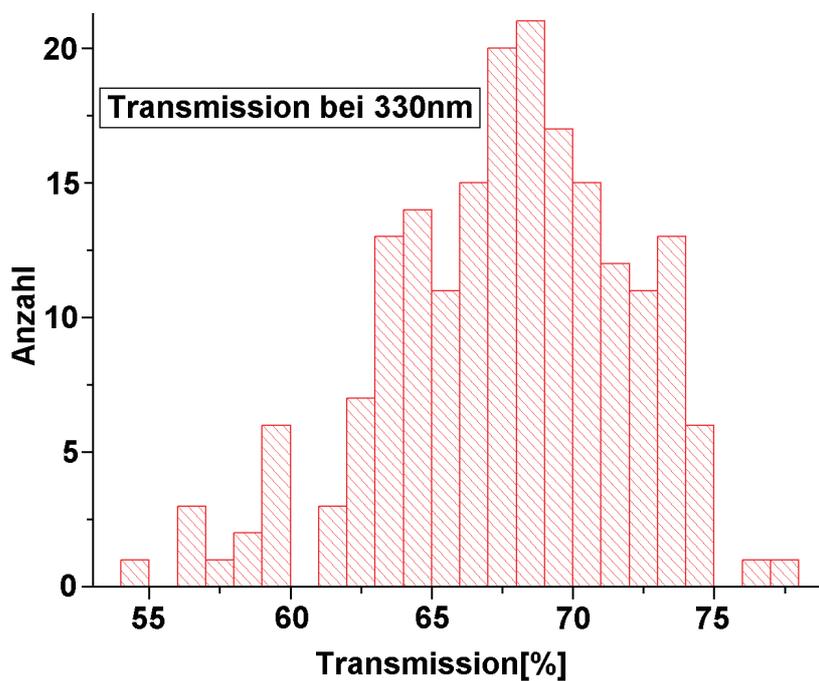
Abbildung 3.2: gemessene Transmission der Kristalle, die die Lieferbedingung nicht erfüllen. Die Soll-Werte finden sich in Tabelle:3.2. Dabei ist die äussere gemessene Transmission aufgetragen (nicht auf Reflexion korrigiert).



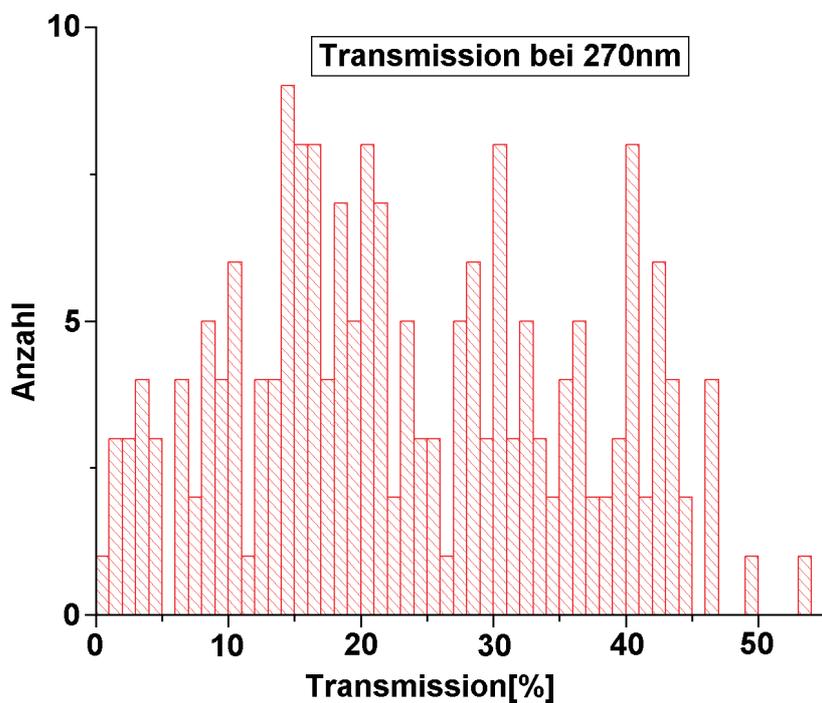
(a) Verteilung der gemessenen Transmission der neuen Detektorkristalle bei 800nm



(b) Verteilung der gemessenen Transmission der neuen Detektorkristalle bei 400nm



(c) Verteilung der gemessenen Transmission der neuen Detektorkristalle bei 330nm



(d) Verteilung der gemessenen Transmission der neuen Detektorkristalle bei 270nm

Abbildung 3.3: Verteilung der Transmissionen für alle neuen Kristalle bei unterschiedlichen Wellenlängen

Kristall	Länge	Xr	Xl	Xir	Xil
L 1 -18	150.097 ± 0.002	29.650 ± 0.012 !	29.698 ± 0.009 !	25.617 ± 0.014	25.658 ± 0.012
L 2 -21	155.184 ± 0.002	30.111 ± 0.013	30.142 ± 0.009	26.007 ± 0.014	26.033 ± 0.012
L 2 -27	155.208 ± 0.002	29.677 ± 0.012 !	29.735 ± 0.009	25.690 ± 0.014	25.690 ± 0.012
L 3 -3	160.715 ± 0.002	29.665 ± 0.012 !	29.685 ± 0.009 !	25.997 ± 0.014	26.014 ± 0.012
L 3 -7	160.713 ± 0.002	29.848 ± 0.012	29.901 ± 0.009	25.884 ± 0.014	25.931 ± 0.012
L 4 -21	166.353 ± 0.002	29.604 ± 0.012 !	29.736 ± 0.009	25.497 ± 0.014 !	25.594 ± 0.012 !
L 6 -6	178.759 ± 0.002	30.106 ± 0.012	30.081 ± 0.009	26.019 ± 0.014	25.997 ± 0.012
L 6 -16	178.872 ± 0.002	30.048 ± 0.012	30.033 ± 0.009	25.884 ± 0.014	25.870 ± 0.012
L 6 -20	178.812 ± 0.002	30.059 ± 0.012	30.023 ± 0.009	25.989 ± 0.014	25.957 ± 0.012
L 6 -21	178.804 ± 0.002	29.999 ± 0.012	29.992 ± 0.009	25.972 ± 0.014	25.967 ± 0.012
L 7 -27	185.517 ± 0.002	30.123 ± 0.012	30.133 ± 0.009	25.968 ± 0.014	25.977 ± 0.012
Kristall	Yo	Yu	Yio	Yiu	
L 1 -18	30.147 ± 0.009 !	29.090 ± 0.012 !	26.035 ± 0.012 !	25.121 ± 0.014 !	
L 2 -21	30.530 ± 0.009	29.840 ± 0.012 !	26.130 ± 0.012	25.534 ± 0.014	
L 2 -27	30.144 ± 0.009 !	29.100 ± 0.012 !	26.040 ± 0.012 !	25.138 ± 0.014 !	
L 3 -3	30.088 ± 0.009 !	28.971 ± 0.012 !	26.337 ± 0.012	25.357 ± 0.014	
L 3 -7	30.101 ± 0.009 !	29.028 ± 0.012 !	26.135 ± 0.012	25.195 ± 0.014 !	
L 4 -21	30.185 ± 0.009 !	29.113 ± 0.012 !	25.993 ± 0.012 !	25.071 ± 0.014 !	
L 6 -6	30.181 ± 0.009 !	29.119 ± 0.012 !	26.014 ± 0.012 !	25.096 ± 0.014 !	
L 6 -16	30.188 ± 0.009 !	29.040 ± 0.012 !	25.973 ± 0.012 !	24.985 ± 0.014 !	
L 6 -20	30.208 ± 0.009	29.168 ± 0.012 !	25.984 ± 0.012 !	25.085 ± 0.014 !	
L 6 -21	30.259 ± 0.009	29.206 ± 0.012	26.054 ± 0.012 !	25.142 ± 0.014	
L 7 -27	30.254 ± 0.009 !	29.154 ± 0.012	26.093 ± 0.012 !	25.145 ± 0.014	

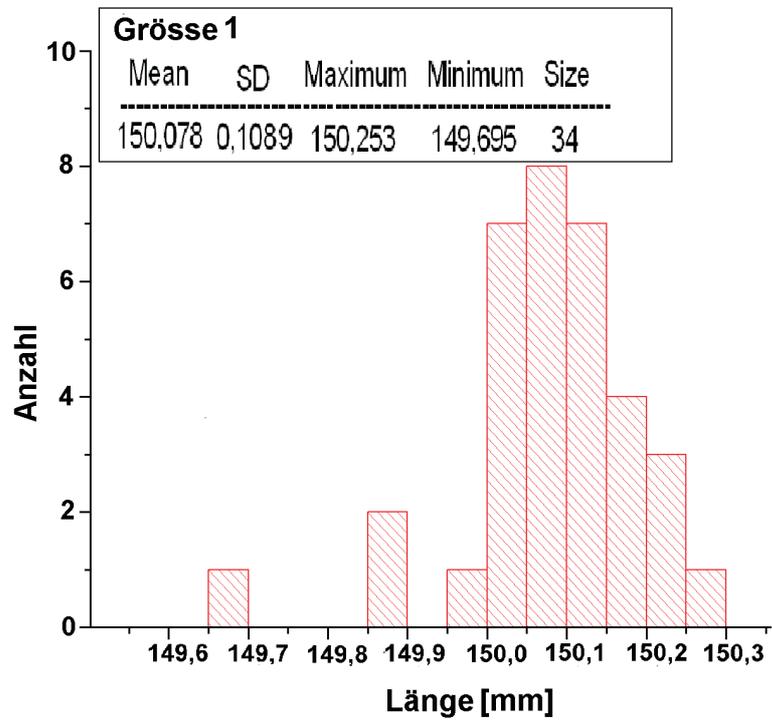
Tabelle 3.4: Mechanische Maße der Kristalle ausserhalb der Vertragsbedingungen. Alle Werte in mm. ! bedeutet Wert ausserhalb des erlaubten Bereichs

Insgesamt scheint sich die Produktion der Kristalle verbessert zu haben, da es weder in den Transmissionen noch in den mechanischen Maßen Beanstandungen gab. Die in den ersten Lieferungen beobachteten Einschlüsse, Sprünge, Flecken etc konnte auch nicht bei den 200 neuen Kristallen beobachtet werden.

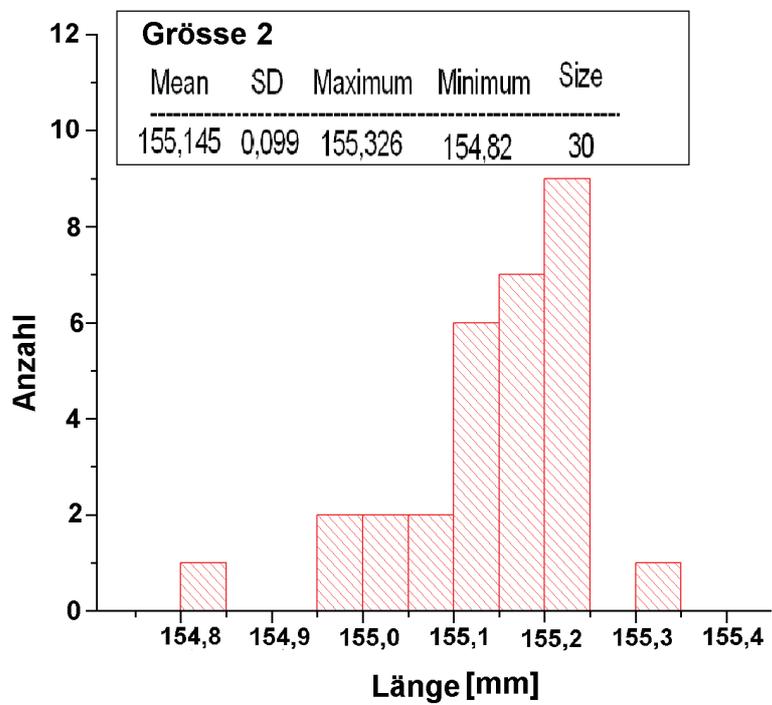
3.3 Vollausbau

Die neuen Kristalle wurde mit bereits vorhandenen Photomultiplieren zu neuen Modulen zusammengefügt. Mit den restlichen Modulen, die noch vom Einbau Ende 2002 übrig waren, wurden Anfang 2003 die letzten 36 Rahmen bestückt. Dazu wurde ebenfalls das Sortierprogramm benutzt und ein Test der fertigen Rahmen durchgeführt.

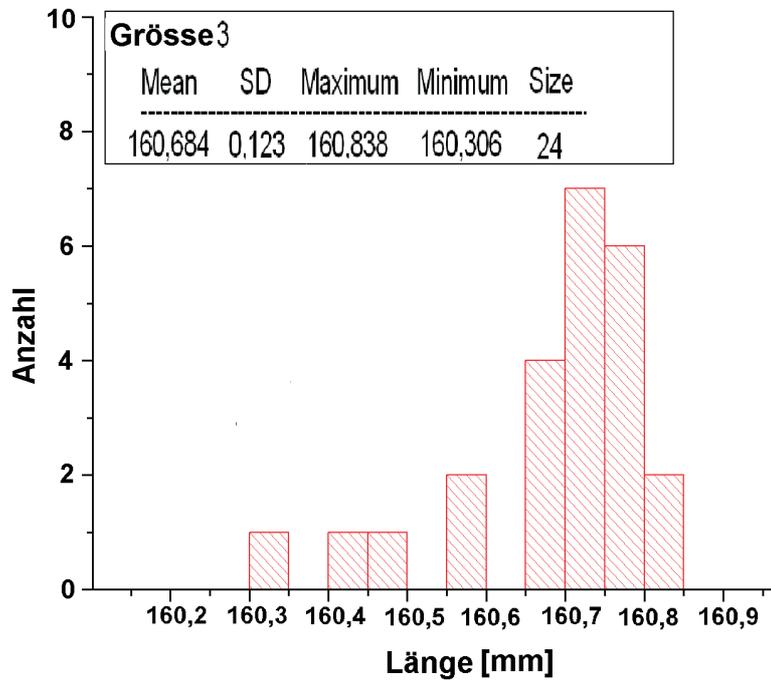
Die Datenbank, die von Dr.Achenbach in Betrieb genommen wurde und die Daten der Kristalle, Photomultiplier und der Bestückung der Module und des Detektors verwaltet, wurde um die neuen Daten erweitert. In einer Strahlzeit im Frühjahr 2003 wurde das Kalorimeter erstmals vollständig betrieben. Es hat sich gezeigt, dass sich die beiden neuen Detektorsektoren ebenso gut verhalten wie die beiden alten Sektoren. Die Energieauflösung der neuen Sektoren und die Lage der Peakposition in den Spektren der neuen Sektoren ist identisch mit den Daten der alten Sektoren, als diese in Betrieb genommen wurden. Vergleicht man die Energieauflösung der neuen und alten Sektor zum jetzigen Zeitpunkt, so sieht man, dass die Energieauflösung der alten Sektoren sich verschlechtert hat, auf Grund von Strahlenschäden in den Detektorkristallen.



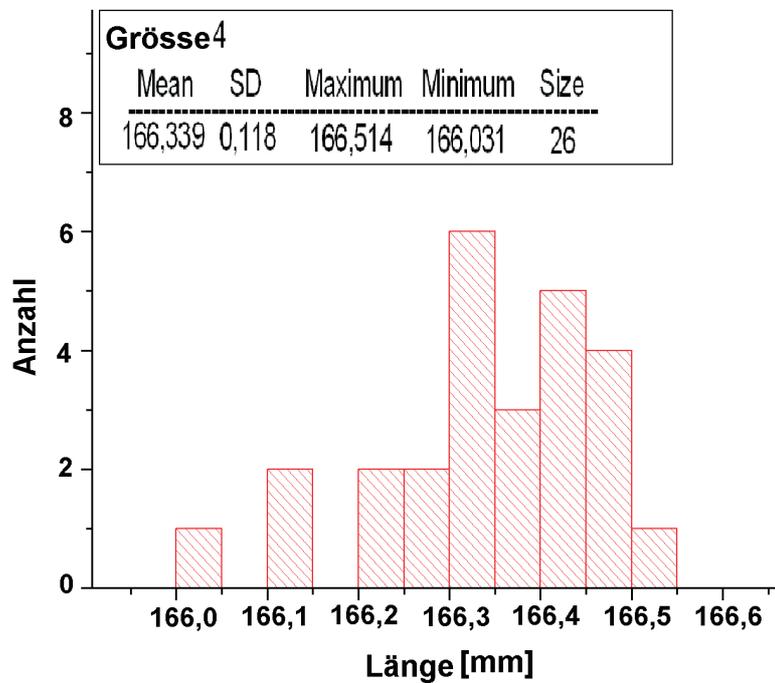
(a) Verteilung der Längen der neuen Detektorkristalle mit der Grösse 1



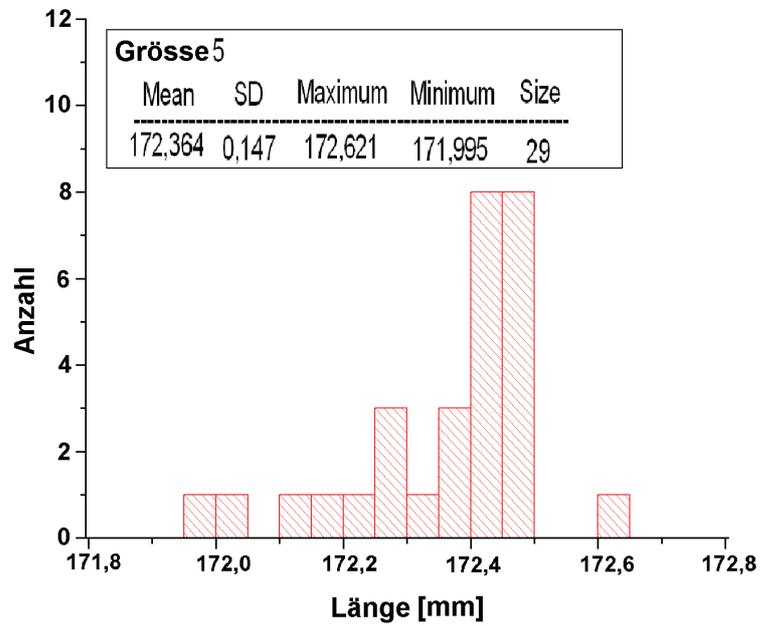
(b) Verteilung der Längen der neuen Detektorkristalle mit der Grösse 2



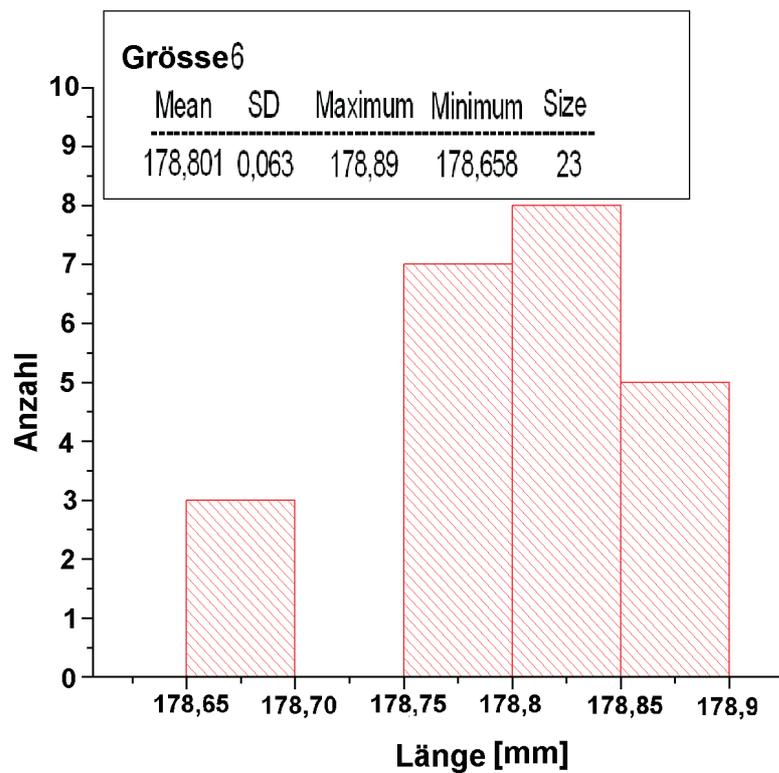
(c) Verteilung der Längen der neuen Detektorkristalle mit der Grösse 3



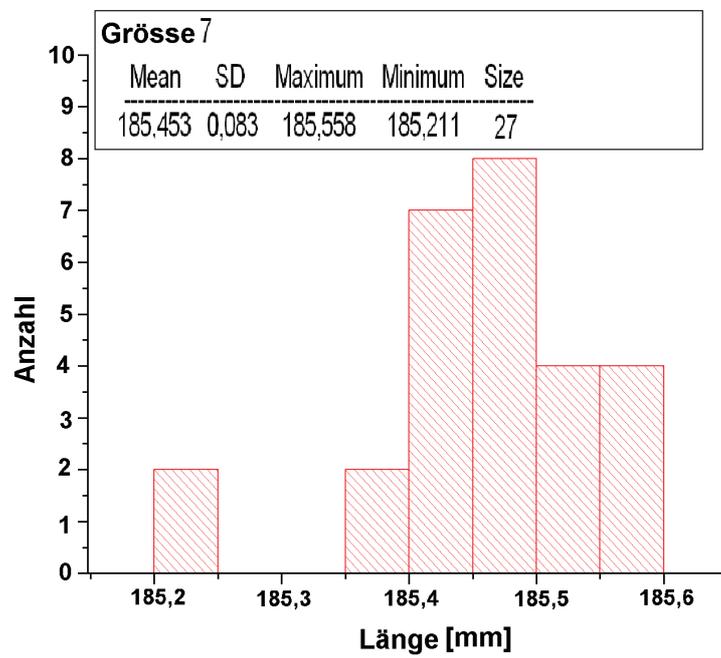
(d) Verteilung der Längen der neuen Detektorkristalle mit der Grösse 4



(e) Verteilung der Längen der neuen Detektorkristalle mit der Grösse 5

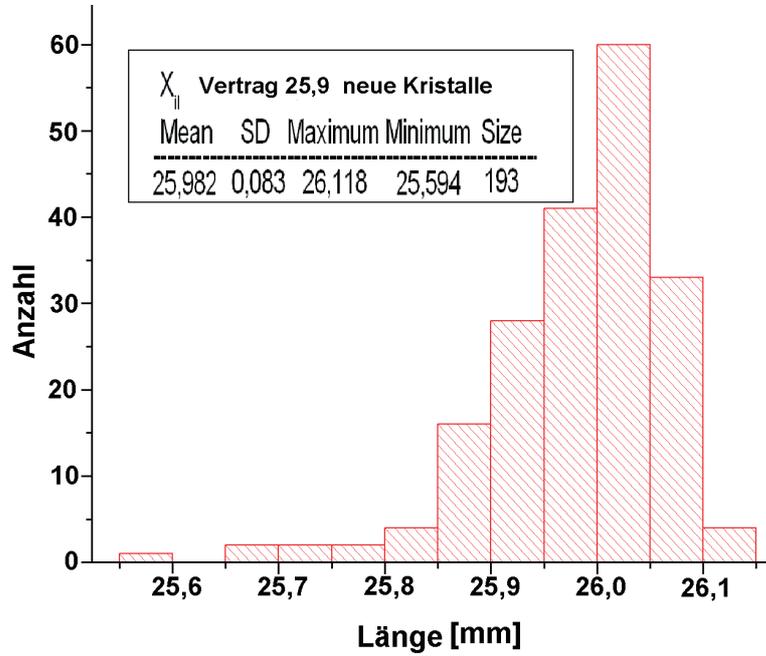


(f) Verteilung der Längen der neuen Detektorkristalle mit der Grösse 6

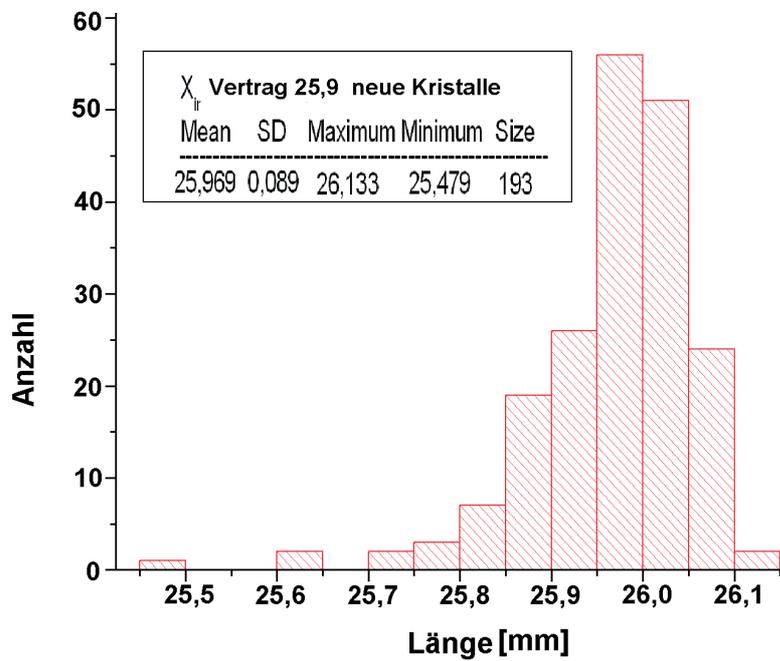


(g) Verteilung der Längen der neuen Detektorkristalle mit der Grösse 7

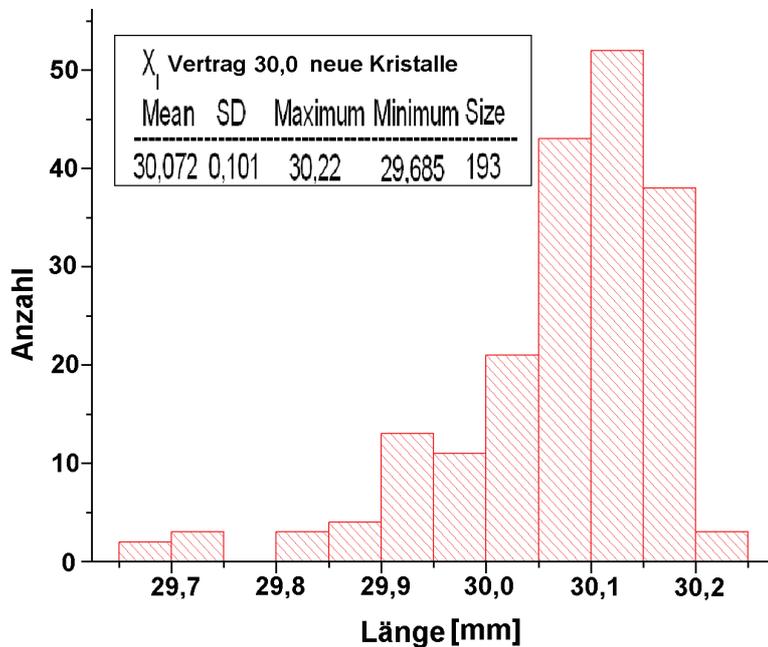
Abbildung 3.4: Verteilung der Längen der neuen Kristalle; die Kristalle werden in sieben unterschiedlichen Grössen verwendet



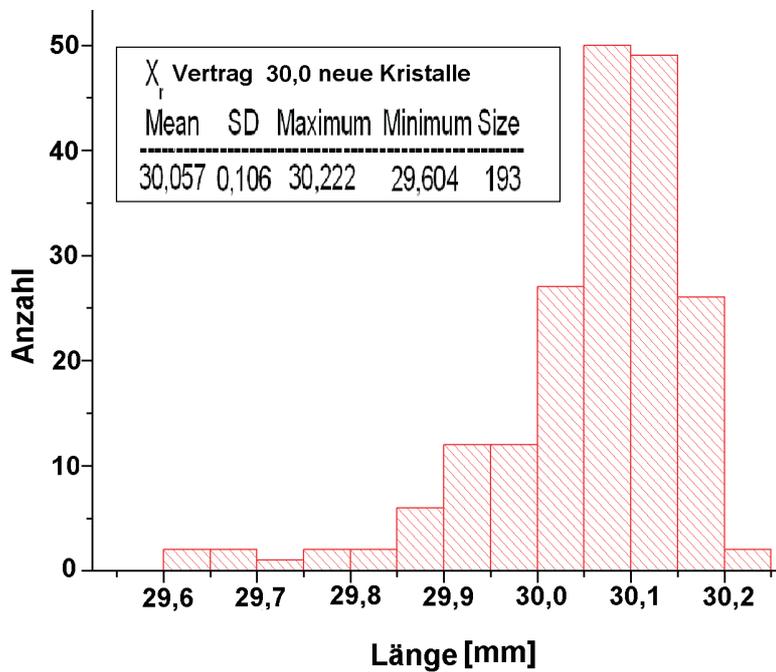
(a) Verteilung der Kantenlänge der Höhe Xil für alle Grösse



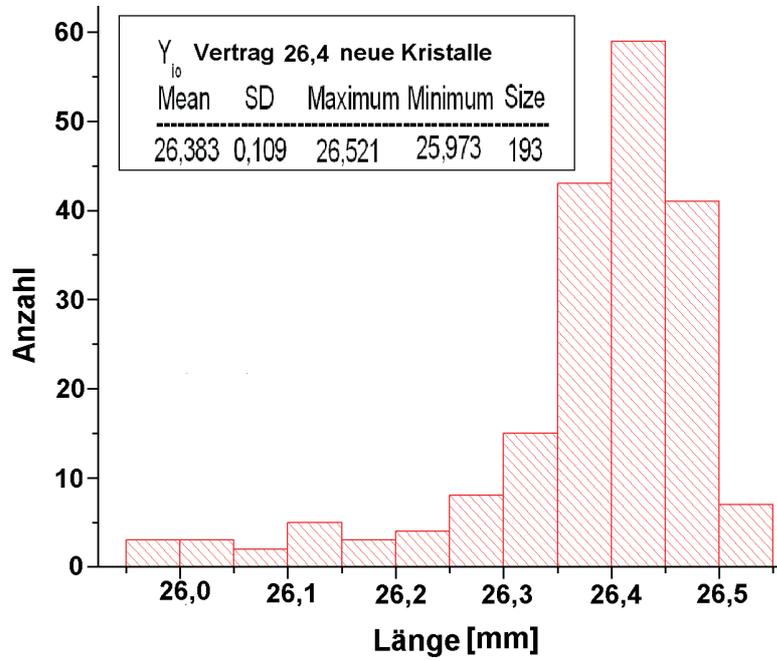
(b) Verteilung der Kantenlänge der Höhe Xir für alle Grösse



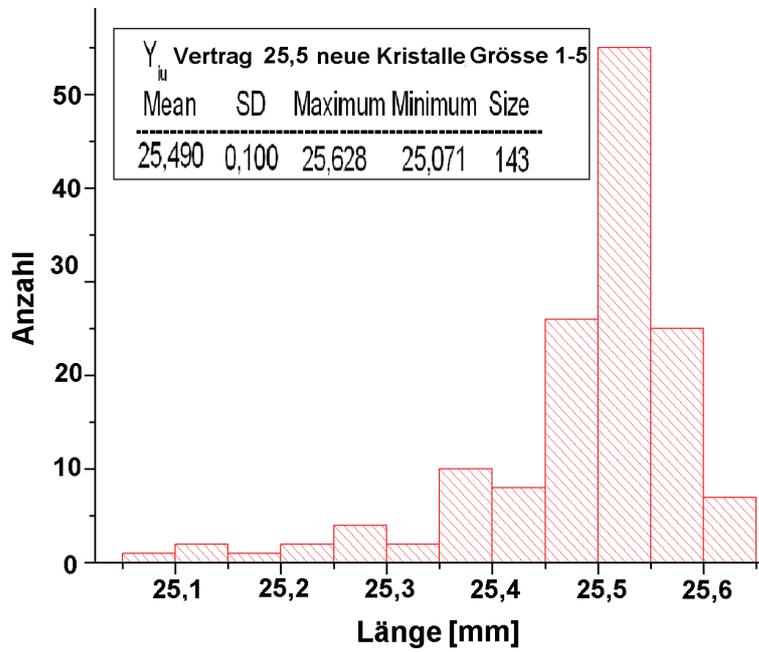
(c) Verteilung der Kantenlänge der Höhe XI für alle Grösse



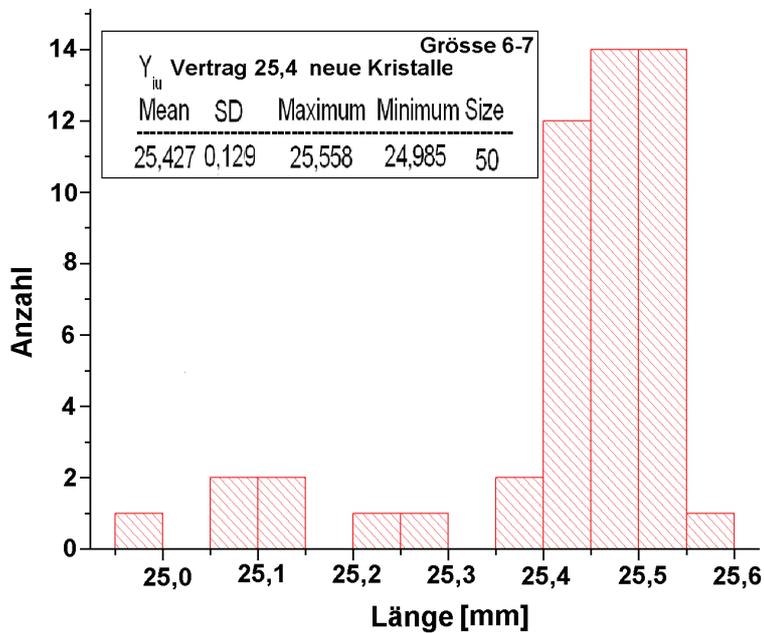
(d) Verteilung der Kantenlänge der Höhe Xr für alle Grösse



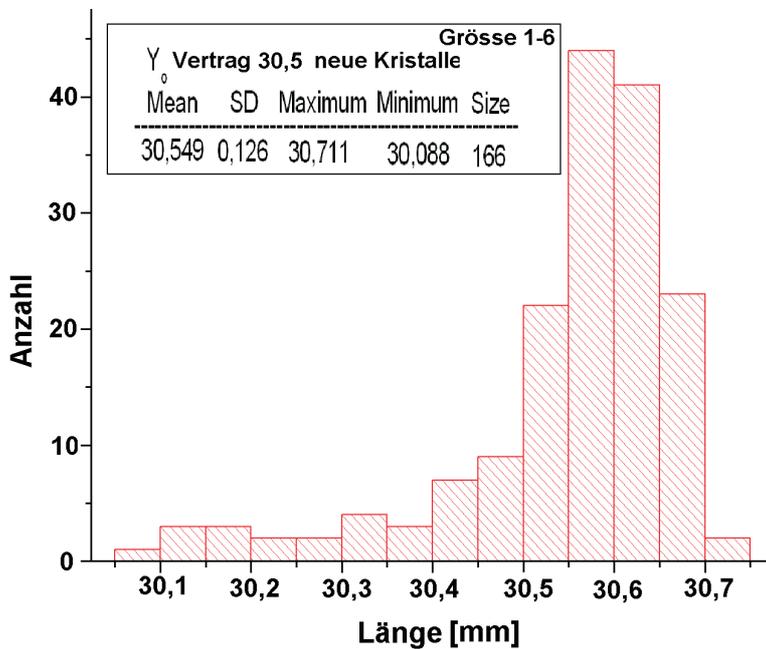
(e) Verteilung der Kantenlänge der Breite Yio für alle Grösse



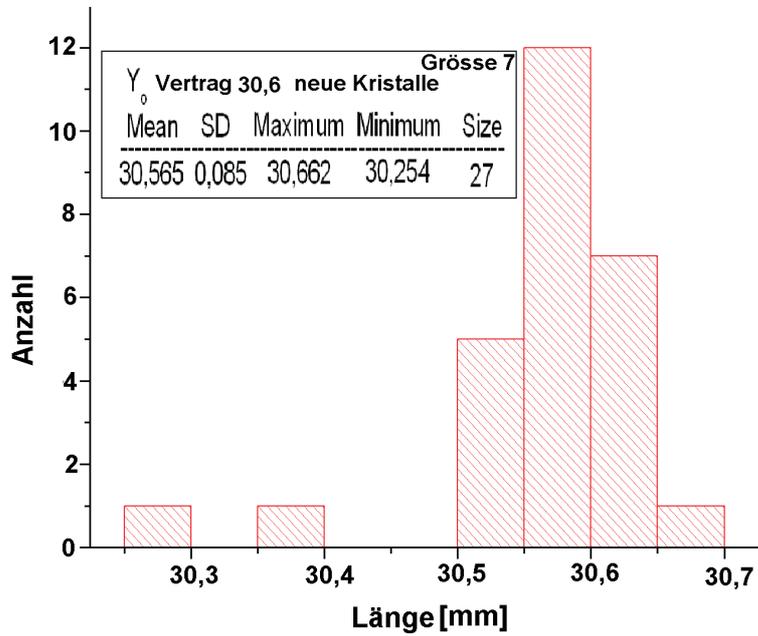
(f) Verteilung der Kantenlänge der Breite Yiu für die Größen 1-5



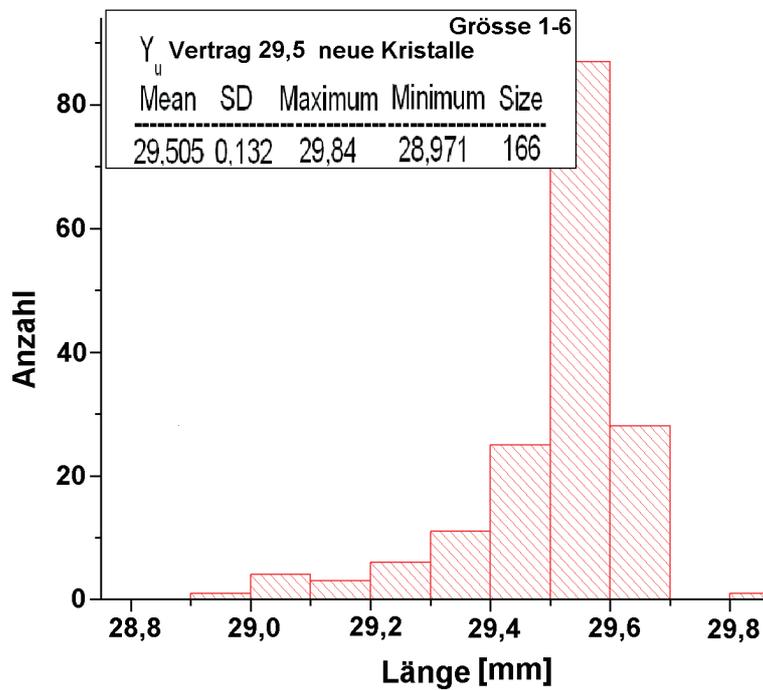
(g) Verteilung der Kantenlänge der Breite Yiu für die Größen 6-7



(h) Verteilung der Kantenlängen der Breiten Yo für die Größen 1-6



(i) Verteilung der Kantenlängen Yo für die Grösse 7



(j) Verteilung der Kantenlängen Yu für die Grössen 1-6

Abbildung 3.5: Verteilung der Breiten und Höhen der neuen Detektorkristalle

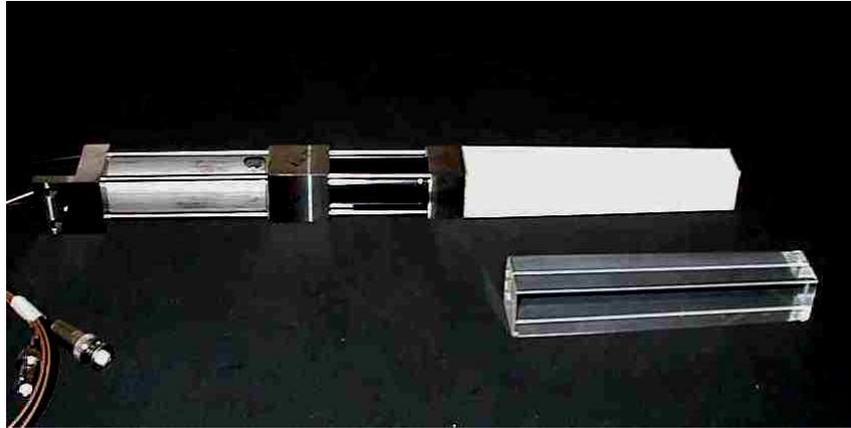


Abbildung 3.6: Photographie eines Kristalls sowie eines vollständigen Detektormoduls.

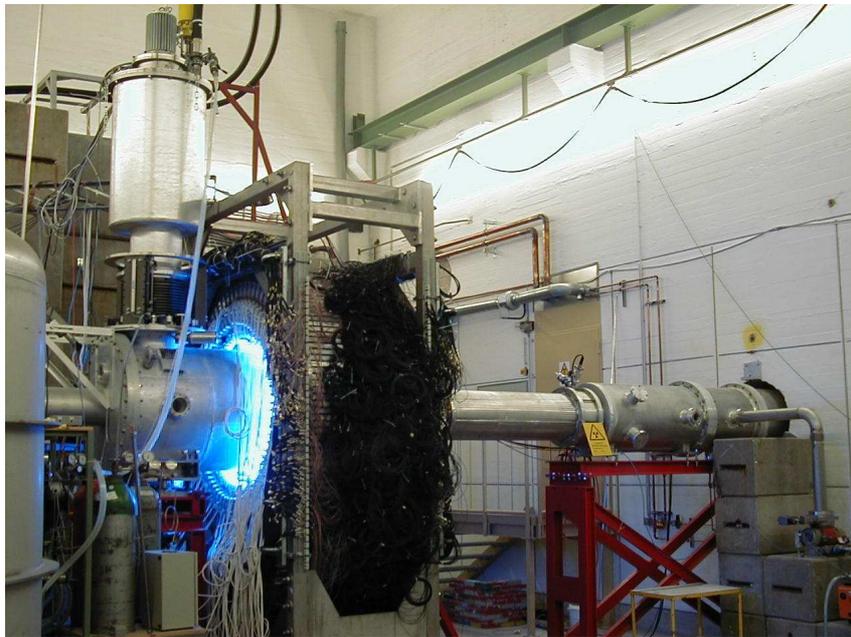


Abbildung 3.7: Das Kalorimeter. Erstes Bild des vollbestückten Kalorimeters. Das blaue Licht stammt von den Lampen, die zum Ausheilen der Strahlenschäden immer zwischen Strahlzeiten angebracht werden. Links ist das Target zu sehen und rechts in der Wand befindet sich der Strahl-Dump.

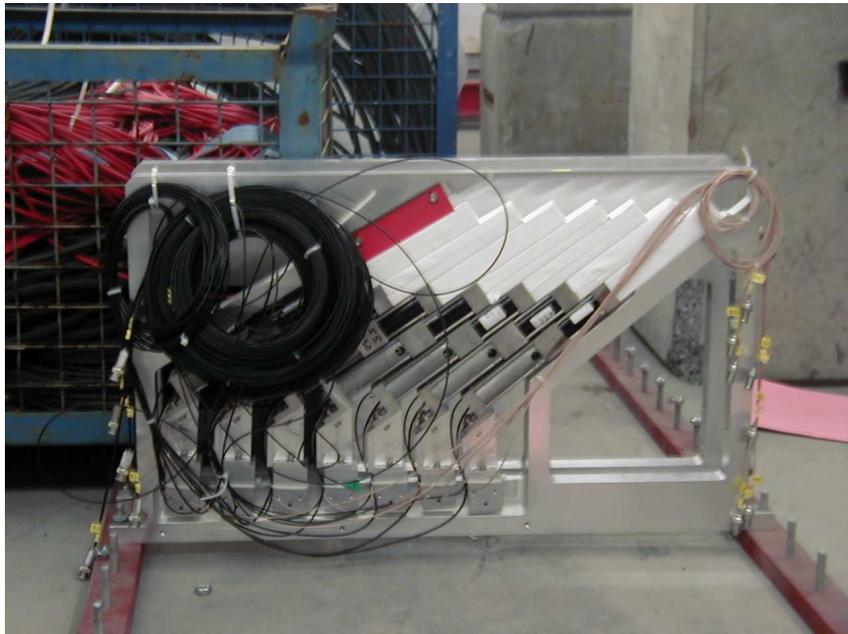


Abbildung 3.8: Ein vollständig bestückter Rahmen. Dieses war der letzte Rahmen, der in das Kalorimeter eingebracht wurde.

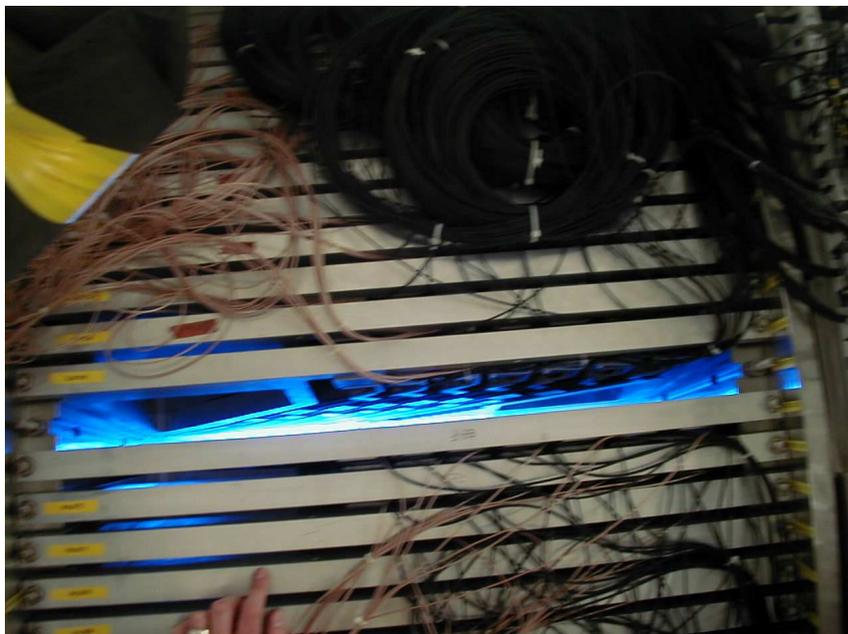


Abbildung 3.9: Letzte freie Position im Detektor kurz bevor der letzte Rahmen eingesetzt wurde.

Kapitel 4

Das Blei(II)Fluorid

4.1 Eigenschaften von Blei(II)fluorid

Blei(II)Fluorid PbF_2 ist ein Ionenkristall, der aus einem Pb^{2+} und zwei F^{1-} Ionen besteht. PbF_2 kann zwei unterschiedliche Kristallstrukturen ausbilden, eine kubisch-flächenzentrierte $\beta - PbF_2$ und eine orthorombische $\alpha - PbF_2$ Kristallstruktur. Makroskopische Kristalle, wie wir sie verwenden, lassen sich nur in der $\beta - PbF_2$ Struktur züchten. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigen-

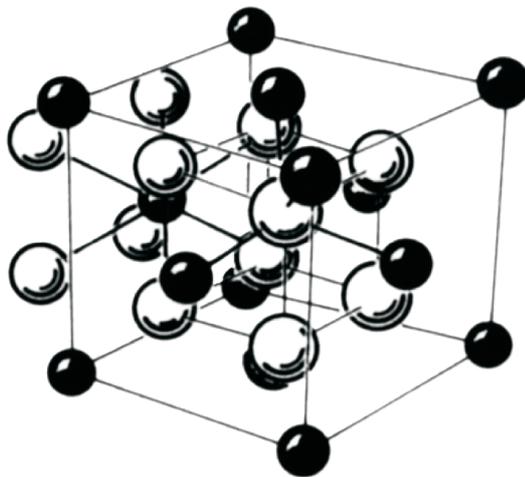


Abbildung 4.1: Aufbau des kubisch-flächenzentrierten Gitters von PbF_2 . Die Pb^{2+} -Ionen sind schwarz dargestellt, die F^- -Ionen weiß. aus [Achenbach 2001]

Chemischer Name	Blei(II)fluorid
Molekularformel	PbF_2
Natürliche Phase	kubischer Kristall
Erscheinungsbild	transparent ohne Farbstiche
Toxizität	giftig
Letaldosen	LD ₅₀ (oral, Maus): 3015 mg/kg LD ₅₀ (oral, Ratte): 3031 mg/kg
Molekulargewicht	245,21
Dichte	7,77 g/cm ³ (kubisch) 8,24 g/cm ³ (orthorhombisch)
Löslichkeit in Wasser	sehr schwer löslich: 0,065 g/100 ml Wasser (20 °)
Löslichkeit in HNO ₃	löslich
Siedepunkt	1293 °C bei 760,00 Torr
Schmelzpunkt	824 °C
Übergangstemperatur α nach β	315 °C bei p=1 bar
Übergangsdruck β nach α	4 kbar bei 21 °C
Expansionskoeffizient	$20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Strahlungslänge X_0	0.93 cm
Molière-Radius R_M	2.2 cm
Kritische Energie E_c	9.04 MeV
Energieauflösung $\Delta E / E$	$\cong 3.2\% / \sqrt{E}$
Photoelektronen	$\approx 1.7\text{MeV}$

Tabelle 4.1: Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften von PbF_2 .

schaften wurden aus Landolt-Börnstein¹ und dem MSDS-Katalog² entnommen die Kalorimeter-Eigenschaften stammen aus[Anderson u. a. 1990] und werden in Tabelle 4.1 dargestellt.

Der Brechungsindex von PbF_2 ist ungefähr 1,6-1,8 und kann mit folgender phänomenologischer Funktion beschrieben werden [Grimm 2002]:

$$n(\lambda) = a_0 \cdot \exp\left(\frac{a_1}{\lambda + a_2}\right) \quad (4.1)$$

mit $a_0 = 1.7167 \pm 0.0005$, $a_1 = 10.87 \pm 0.14$ und $a_2 = -209.78 \pm 0.95$.

4.2 Züchtung von Kristallen

Die Kristalle werden mittels eines Einkristallzuchtverfahren hergestellt. Dabei wird ein Impfkristall (kleiner Einkristall) in eine Schmelze des Rohmaterials gege-

¹Landolt-Börnstein Condensed Matter, III/41C 1998 pp

²Acros Organics N.V., Geel, Belgien

ben. Damit dieser nicht sofort schmilzt, muss Wärme entzogen werden, die Kristallisationswärme. Es gibt hauptsächlich zwei unterschiedliche Verfahren, wie man aus dem Impfkristall einen größeren Kristall züchten kann, das Czochralski-Verfahren und das Bridgman-Verfahren. Bei Ersterem wird der Kristall aus der Schmelze gezogen und bei Zweiterem wird der Tiegel abgesenkt. Ausführliche Beschreibung der Verfahren finden sich in [Bergmann-Schäfer1992].

Je nach der Art des Kristalles, den man erzeugen möchte, kommen unterschiedliche Abwandlungen der beiden Verfahren zum Einsatz. Die von SIC-CAS verwendete Methode ist die Non-Vacuum-Bridgman-Stockbarger Methode [Guohao u. a. 2002]. Bei diesem Verfahren befindet sich die Schmelze, in der das Rohmaterial in dem entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis steht, in einem beweglichen Tiegel, der sich mit konstanter, langsamer Geschwindigkeit durch einen Ofen mit einer Hochfrequenz-Heizung von einer heissen in eine kalte Zone bewegt. Die Kristalle werden dann anschliessend auf die richtige Größe gebracht und poliert.

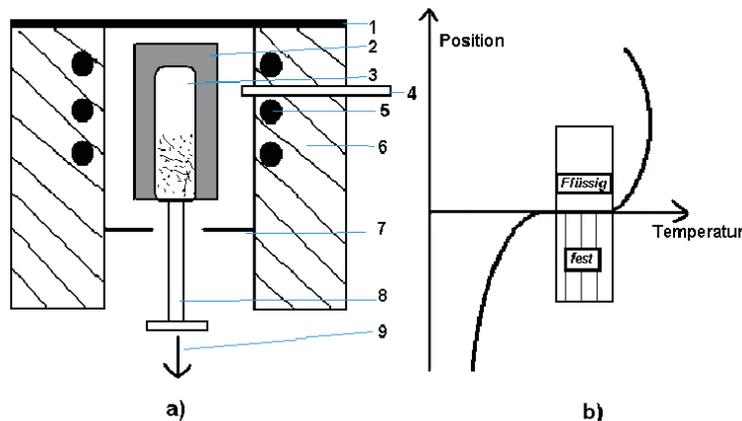


Abbildung 4.2: Bridgman-Ofen wie er bei SICCAS verwendet wird. a) Ofen b) Temperaturgradient im Tiegel; 1) Ofenabdeckung, 2) Keramikmantel, 3) Platin-Tiegel, 4) Thermo-Paar, 5) Heizelement, 6) Hitzeschild, 7) Wärmeisolation, 8) Halter, 9) Motor . Skizze nach [Guohao u. a. 2002]

4.3 Geschichte von PbF_2 als Kalorimetermaterial

Bleifluorid wurde bereits 1954 von A.Kantz und R.Hofstadter als Detektormaterial vorgeschlagen [Kantz und Hofstadter 1954]. Doch erst in den 60er Jahren gelang es Harshaw Chemical Company größere, transparente Kristalle her-

zustellen. E.B Dally und R.Hofstadter machten dann 1968 erste Messungen mit 13,6cm x 12,7cm Kristallen mit Elektronenenergien von 100MeV-14GeV [Dally und Hofstadter 1968]. Sie prägen den Ausdruck transparent „lead brick“ . 1990 maßen D.F Anderson et al Lichteffizienz und Strahlungshärte an Kristallen der Firma Optovac ³ [Anderson u. a. 1990]. 1993 wurden von C.L.Woody Messungen mit 25 Kristallen am AGS⁴ durchgeführt[Woody u. a. 1993]. Mitte der 90er Jahre wurde Bleifluorid als Detektormaterial für das H1 Projekt am DESY⁵ und für das GEM⁶ Projekt am SSC⁷ vorgeschlagen (beides wurde nicht umgesetzt). Die A4-Kollaboration machte erste Messungen 1995 mit den Kristallen von Woody, und hat bis 2003 ein Kalorimeter aus 1022 Kristallen der Firma SICCAS aufgebaut. Momentan wird am JLab⁸ Halle A für das DVCS⁹ Projekt ebenfalls ein Kalorimeter mit Kristallen der Firma SICCAS aufgebaut.

4.4 Transmission

Eine Aussage über die Güte des Kristalles lässt sich bereits mit einer Transmissionsmessung erreichen. Da PbF_2 ein Cherenkov-Medium ist, ist für die Güte des Kristalles nur die Transmission von Bedeutung, im Gegensatz zu Scintillatoren. Zur Messung der Transmission wurde ein Zweistrahl-Spektrophotometer¹⁰ mit einer erweiterten Probenkammer¹¹ verwendet. Das Spektrometer hat einen Messbereich von 800nm-200nm und besteht aus einer Lampe, einem Monochromator, einem Detektor und zusätzlicher Optik (Abbildung:4.2). Der Strahl geht durch den variablen Monochromator und wird in zwei Teilstrahlen zerlegt. Der eine Strahl geht als Referenzstrahl direkt in den Detektor. Der andere Strahl geht senkrecht durch die Probe und dannach zum Detektor. Durch den Vergleich des Flusses des Referenzstrahls mit dem des Strahls, der durch die Probe geht, wird die gemessene oder äussere Transmission bestimmt. Da ein Teil des Strahles jedoch an den Grenzflächen reflektiert wird, muss man die Fresnelschen Formeln anwenden, um die innere oder Rein-transmission zu erhalten. Nach den Fresnelschen Formeln ist die reflektierte Lichtintensität $R = (n - n')^2 / (n + n')^2$ wobei n und n' die Brechungsindizes von Luft und PbF_2 sind. Als Näherung wird in dieser Arbeit zur Korrektur der Spektren die Näherung $\rho = (4n)^2 / (1 + n)^4$ benutzt, die den Reflexionsgrad angibt.

³Optovac, Inc., North Brookfield, MA, USA

⁴Alternating Gradient Synchrotron, Brookhaven National Laboratory (BNL), Long Island, New York, USA

⁵Deutsche Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg

⁶*Gamma Electron Muon Collaboration*

⁷*Superconducting Super Collider*

⁸Thomas Jefferson Laboratory, Newport News, VA USA

⁹Deeply Virtual Compton Scattering

¹⁰Shimadzu UV-2101

¹¹Shimadzu MPC-3100

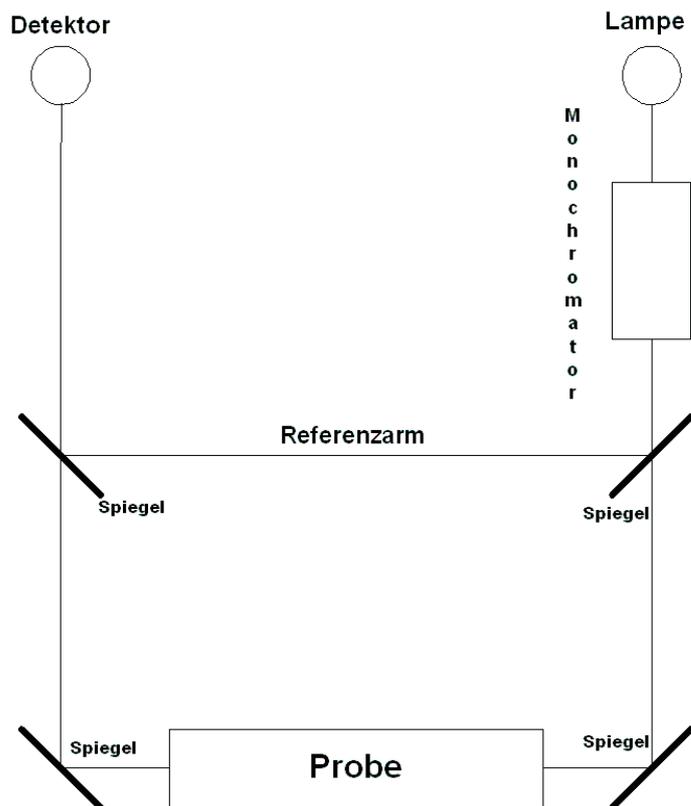


Abbildung 4.3: Skizze des Spektrophotometers; Das Licht einer Lampe geht durch einen Monochromator; der Strahl wird in einen Referenzstrahl und einen Strahl durch die Probe geteilt. Anschliessend werden die beiden Teilstrahlen mit einem Detektor gemessen und ihr Fluss verglichen.

Dabei ist die Mehrfach-Reflexion an den beiden Stirnflächen nicht berücksichtigt. Für den Brechungsindex von PbF_2 setze ich die Formel 4.1 ein und für den der Luft $n=1$. Damit erhält man dann die innere (oder wahre) Transmission τ_x als:

$$\tau_x = \tau_{mess}/\rho \quad (4.2)$$

mit τ_{mess} als gemessene äussere Transmission.

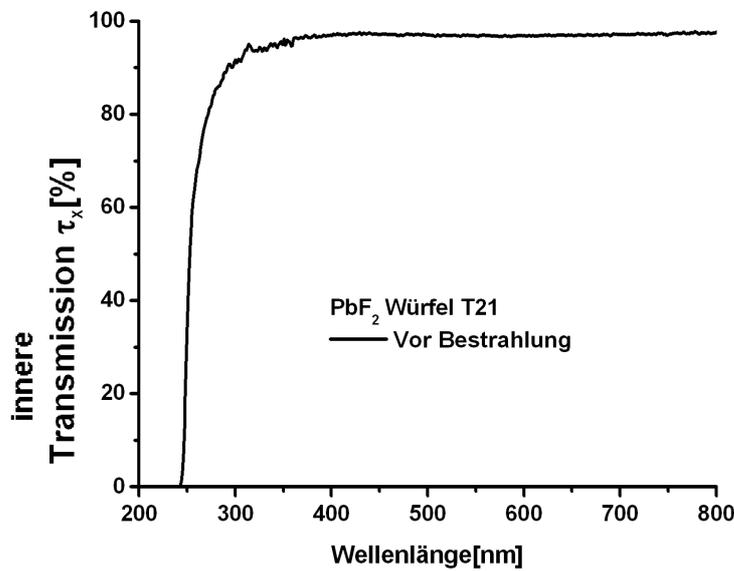
Die typischen Transmissionspektren von Bleifluorid sind zwischen 800nm und 350nm nahezu konstant bei 100% und haben einen steilen Abfall zwischen 300nm und 260nm. Abbildung:4.4 a) zeigt einen solchen Verlauf. In b) ist die gemessene äussere Transmission eines anderen Kristalles aufgetragen. Sie hat ein Maximum bei 83%.

Treten im Spektrum Absorptionsbanden auf, so kann man dadurch möglicherweise auf Verunreinigungen schliessen. Abbildung:4.4 b) zeigt einen Detektorkristall mit Bande bei 300nm. Dieser Kristall wird im Detektor verwendet. Die 300nm Band in Kristall S4-31 von einem 4f-> 5d Übergang in Cer verursacht werden [Guohao u. a. 2001]. Eine weitere Beobachtung, die man im Transmissionspektrum machen kann, ist die Form der Transmissionskante bei kleinen Wellenlängen.

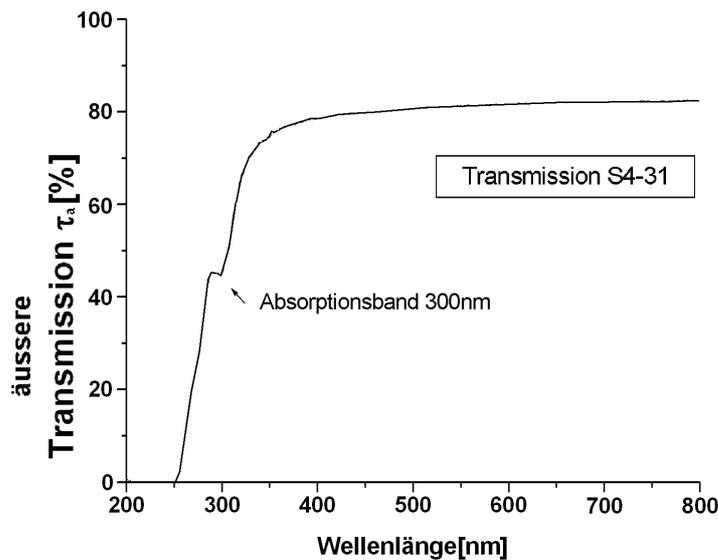
4.5 Die Testwürfel

Da man die Bleifluorid Kristalle, wie sie im Detektor verwendet werden, nicht ausbauen möchte, wurden zusätzlich Testwürfel hergestellt, diese Testwürfel sind 3cm*3cm*3cm. Im folgenden sollen die grösseren Kristalle, die im Detektor verwendet werden als Detektorkristalle bezeichnet werden und die kleineren Testwürfel-Kristalle als Testwürfel. Letztere sind an allen Flächen poliert. Die Testwürfel wurden in regelmässigen Abständen während der Produktion der Detektorkristalle hergestellt, so dass man an ihnen mögliche Veränderungen im Rohmaterial oder andere Bedingungen nachvollziehen kann. Es ist damit eine Qualitätskontrolle im nachhinein möglich, ohne die Detektorkristalle ausbauen zu müssen. Zwölf Testwürfel wurden mit den ersten Lieferungen (1996-2000) (Benennung T1 bis T12) produziert und drei Testwürfel mit den neuen Lieferungen (2002) (Benennung T20 bis T22) . An allen Testwürfeln wurde nach Lieferung die Transmission gemessen. Diese Messungen ist der Neu-Zustand und zeigt eine gute Uniformität der Würfel.

Wegen der Handhabung und des Umgangs mit den Kristalle im Laufe der Jahre die Transmission teilweise beträchtlich zurückgegangen. Dies liegt daran, dass sich auf der Oberfläche der meisten Testwürfel ein weissen Schleier gebildet hat. Wahrscheinlich reagiert das Bleifluorid mit Luftfeuchtigkeit, Schweiss, etc. Die genaue

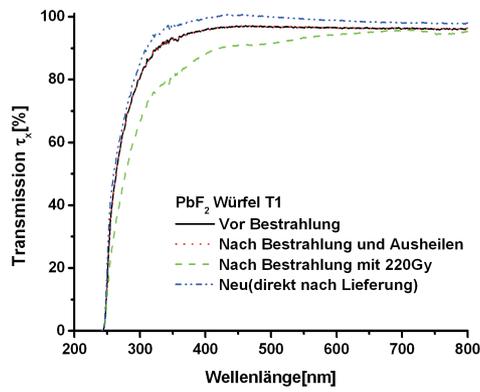


(a) T21, beispiel für die Transmission eines guten Testwürfels

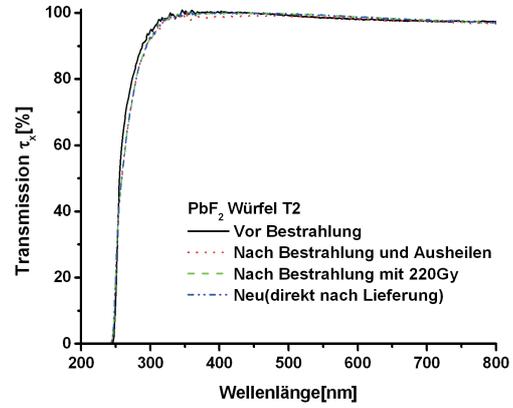


(b) S4-31 Detektorkristall mit Absorptionsband bei 300nm

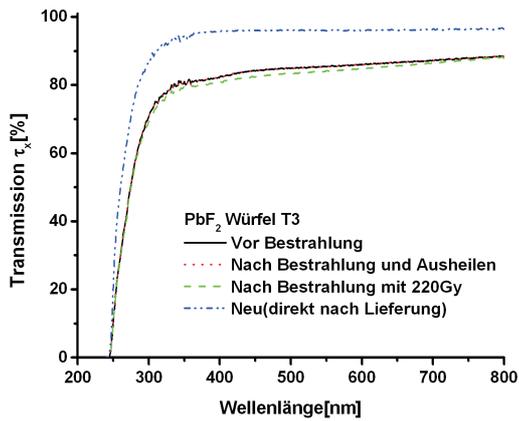
Abbildung 4.4: Transmissionsspektren: Auftragung der Transmission in % gegen die Wellenlänge. Die Wellenlänge wurde im Bereich von 200nm bis 800nm variiert. Typisch für Bleifluorid ist die Kante bei 250-350nm. a) zeigt den charakteristischen Verlauf der inneren Transmission von PbF_2 bei dem Testwürfel T21, τ_x ; b) zeigt ein Transmissionsspektrum der äußeren Transmission τ_a . Ausserdem gibt es bei b) eine Absorptionsband bei 300nm. Die innere Transmission erreicht einen Wert von 100%, die nicht korrigierte Transmission hat ein Maximum von 83%



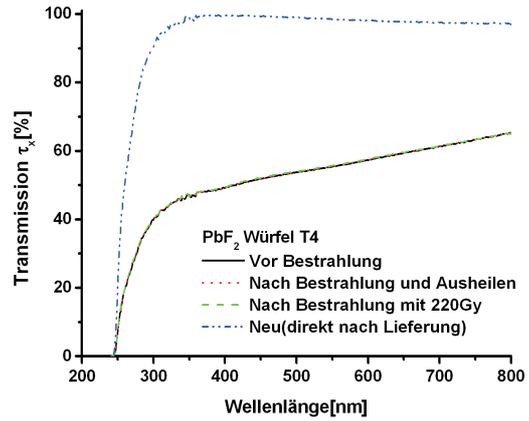
(a) T1



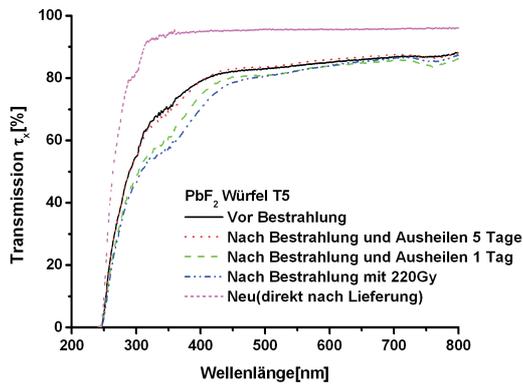
(b) T2



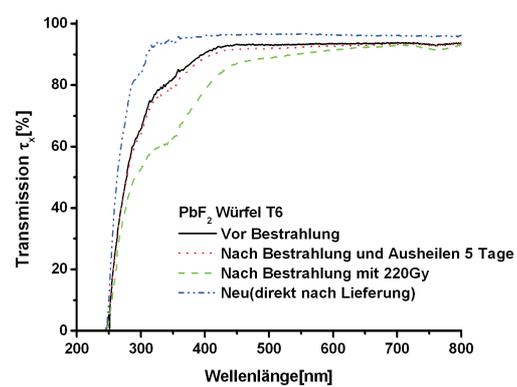
(c) T3



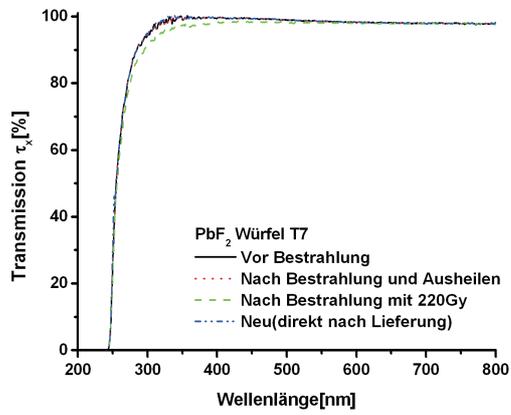
(d) T4



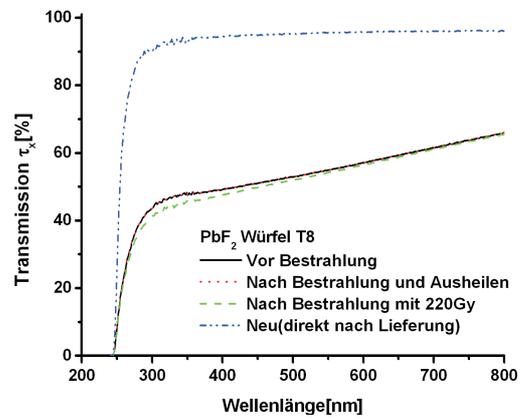
(e) T5



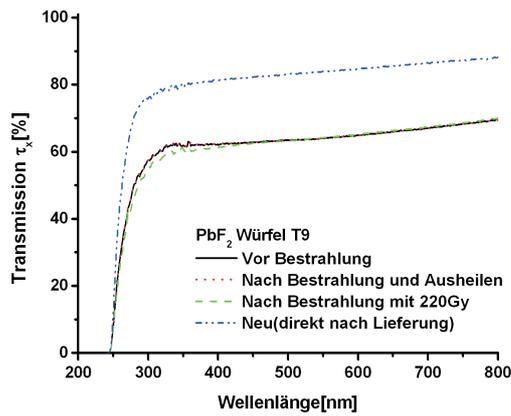
(f) T6



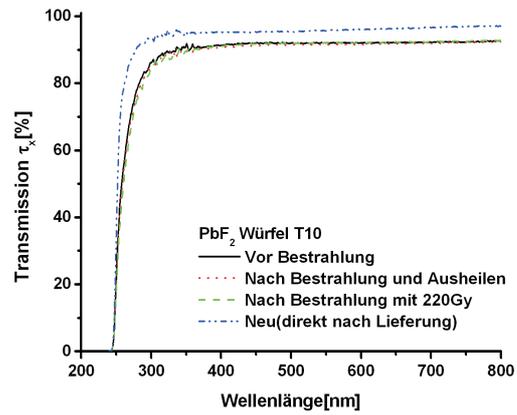
(g) T7



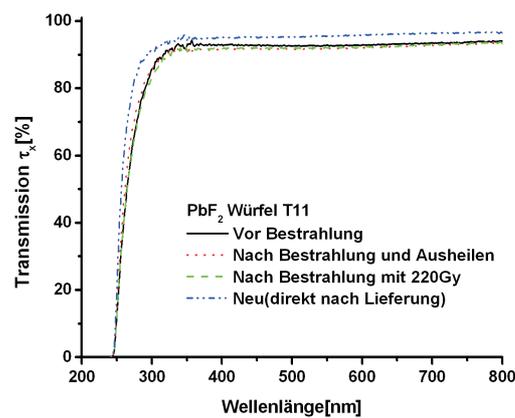
(h) T8



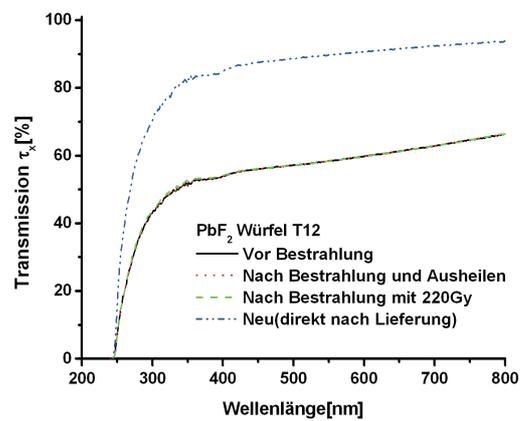
(i) T9



(j) T10



(k) T11



(l) T12

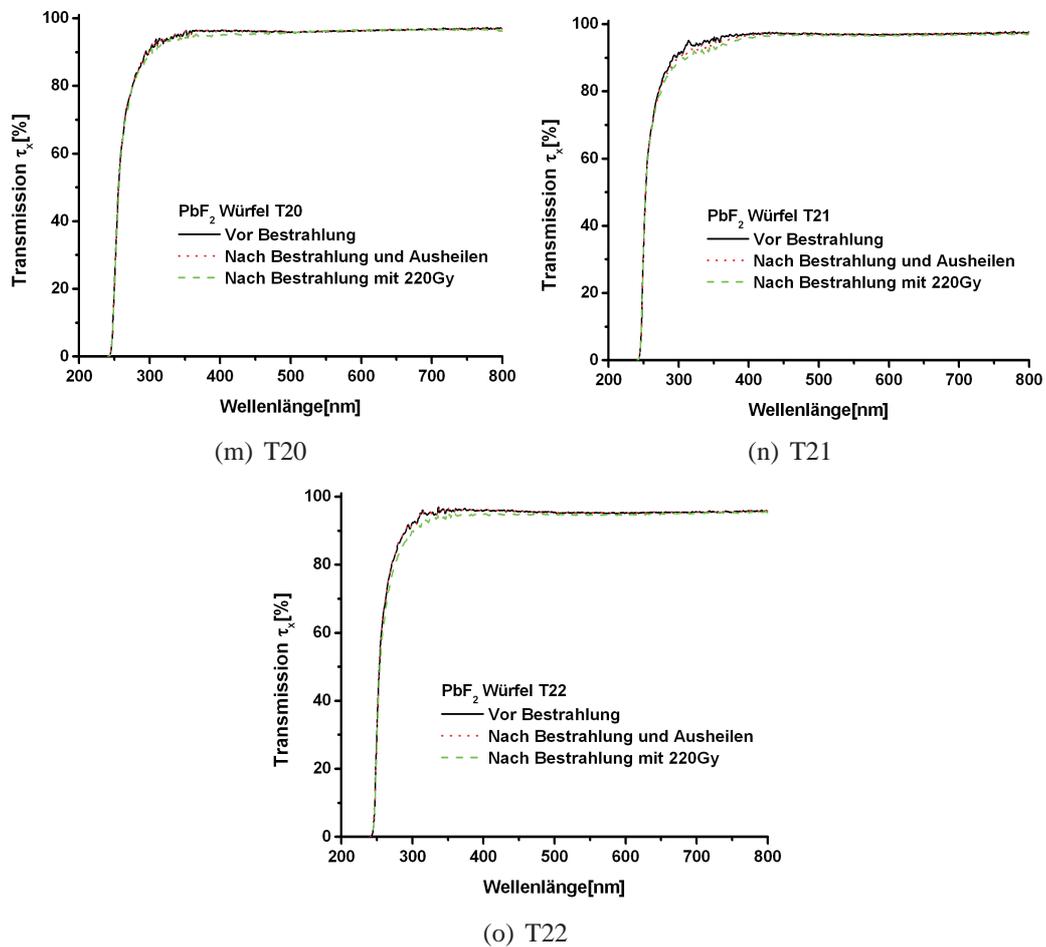


Abbildung 4.5: Transmission der Testwürfel. Aufgetragen ist die Transmission in % über der Wellenlänge. Die Wellenlänge wurde zwischen 200nm und 800nm variiert. Die Transmission wurde auf die Reflexion korrigiert mit Hilfe der Fresnelschen Formeln. Es ist bei allen Würfel die Transmission im Neu-Zustand, d.h direkt nach Lieferung, die Transmission nach einer Bestrahlung und nach Bestrahlung und anschliessendem Ausheilen dargestellt. Da T20-T22 im letzten Jahr geliefert wurden, entspricht die Transmission vor der Bestrahlung der des Neu-Zustand. Bei den übrigen Kristallen gibt es meist einen Unterschied zwischen dem Neu und den anderen Zuständen, auf Grund der schlechten Oberfläche. Eine erhöhte Strahlempfindlichkeit gegenüber ionisierende Strahlung, d.h ein deutlicher Unterschied zwischen der Transmission des bestrahlten Zustandes und des ausgeheilten Zustandes fällt nur bei T1, T5 und T6 auf. Die Transmission vor dem Bestrahlen und nach dem Ausheilen sind für alle Kristalle nahezu identisch. Das Ausheilen wurde jeweils für 24h durchgeführt, ausser bei T5 und T6, diese mussten über 5 Tage ausgeheilt werden.

Zusammensetzung des Schleiers wurde nicht näher untersucht. Man erkennt einen deutlichen Unterschied bei allen Testwürfeln T1-T12 zwischen dem Neu-Zustand und dem ausgeheilten Zustand. Der Neu-Zustand wurde nach Lieferung also 1999 gemessen und der ausgeheilte Zustand wurde 2002 gemessen. Dieser Rückgang der Transmission ist nur auf die Oberfläche zurückzuführen und hat nicht mit dem Phänomen der Strahlungsresistenz zu tun. Da T20-T22 erst 2002 geliefert wurden, entspricht der Neu-Zustand dem ausgeheilten Zustand, da die Oberfläche noch klar ist. Es wurde im folgende immer darauf geachtet, dass für die später beschriebenen Untersuchungen keine Teile der Oberfläche von den Testwürfeln in irgendeinerweise benutzt wurden, da dies die Messergebnisse beispielsweise der Verunreinigungen der Testwürfel hätte verändern können. In [Guohao u. a. 2003] wird beschrieben, dass dieser Rückgang der Transmission auf die Wirkung von Wasser auf die Oberfläche zurückgeführt werden kann. Es bildet sich dabei aus der kubischen die orthorhombische Phase aus. Schlüsselfaktor dabei ist der Sauerstoff, der eine Umwandlung von kubisch in die orthorhombische Phase bewirkt. Erstaunlicherweise bilden sich dabei keine Blei- oder Bleifluorid-Oxide.

Da ein Würfel für die meisten Untersuchungen zu groß ist, wurden die Testwürfel kontrolliert zertrümmert, d.h es wurde eine Ecke des Würfels abgetrennen.

Dabei wurde besonderst drauf geachtet, dass keine zusätzlichen Verunreinigungen durch die Umgebung oder die Werkzeuge in die Probe gelangten. In dem meisten Fällen spaltete sich entlang der Fläche der Krafteinwirkung eine Ecke ab. Aber die Kristalle T1,T5,T6 zersprangen in mehrer Teile, was darauf hindeutet, dass diese mehr innere Spannungen hatten als die anderen. Nach [Guohao u. a. 2003] bricht der Kristall insbesondere an Phasengrenzen zwischen den beiden möglichen Phasen. Diese Experiment ist natürlich nicht reproduzierbar.

Es wurde mit einem Achat-Mörser aus den Bruchstücken jeweils ein feines Pulver hergestellt, mit dem die Röntgen-Diffraktion und die Paramagnetische-Elektronenresonanz Messungen gemacht wurden. Jeweils drei Bruchstücke wurden für die Neutronenaktivierungsanalyse benutzt. Ein Bruchstück wurde jeweils für die Sekundärionenmassenspektrometrie Messung verwendet. Die Raman-Messung, sowie die Transmissionsmessung wurde noch an den intakten Würfel durchgeführt. Die Fluoreszenzmessung wurde an den Würfelresten durchgeführt.

4.6 Einfluss von Strahlung auf die Kristalle

Im Experiment sind die Kristalle radioaktiver Strahlung ausgesetzt. Diese entsteht hauptsächlich durch den Elektronenstrahl und in verschwindenden geringem Maße auch durch die Aktivierung der Umgebung durch den Strahl. Besonders aktiv sind dabei die Strahlführung und die Streukammer. Die Strahlung setzt sich hauptsächlich aus elektromagnetischer Strahlung zusammen und in geringem Masse auch aus Neutronen. Die gesamte absorbierte Energie wird sich auf 44-100Gy summie-

ren in 1000h Betrieb [Heinen-Konschak 1994] .

Im Experiment erwartet man neben der elektromagnetischen Strahlung, die sich aus Elektronen und γ -Strahlung zusammensetzt auch Neutronen , die aus (γ, n) Reaktionen stammen. Die Strahlungsdosen sind im gesamten Beschleuniger stark ortsabhängig, je nach Nähe zum Strahlrohr, aber auch abhängig davon, was mit dem Strahl gemacht wird. (Am Target wird mehr Strahlung sein als an einem geraden Stück Strahlrohr). Die Bedingungen sind weder zeitlich konstant (Lageschwankung des Strahls, Temperaturschwankung, etc) noch reproduzierbar. Dies alles führt dazu, dass man systematische Messungen der Strahlungsresistenz an den Testwürfeln nur am Strahl machen kann, wenn man sich einen festen Messplatz einrichtet. Da der Strahl nicht immer in der Experimentierhalle zur Verfügung steht, hat man sich entschieden die Bestrahlungen mit einer Quelle durchzuführen. Da man mit einer Quelle an einem festen Messplatz zu beliebigen Zeiten bestrahlen kann.

Bereits von Dr.Achenbach wurden in [Achenbach 2001] Bestrahlungen mit einer Co-60 an Testkristallen durchgeführt. Dabei wurde zum einen verschiedene Cherenkov-Medien und zum anderen PbF_2 -Kristalle verschiedener Hersteller mit verschiedenen Dosen bestrahlt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Transmission immer mit der Strahlungsdosis zurück ging, aber bei Bleiglas und Lucite wesentlich stärker als bei Bleifluorid. Die Transmission bei mit gleichen Dosen bestrahlten Kristallen unterschiedlicher Hersteller war ebenfalls gross. Als Fazit zeigten die PbF_2 -Kristalle der Firma SICCAS die besten Resultate. Erst bei Dosen von über 260Gy ging die Transmission merklich zurück. Als weiteres konnte in [Achenbach 2001] gezeigt werden, dass der Rückgang der Transmission durch Bleichen bzw Ausheilen wieder Umgekehrt werden konnte. Zum Ausheilen wurden Kompakt-Leuchtstoffröhren¹² mit einen blauen Farbton verwendet. Dabei konnte kein Gedächtnis-Effekt gefunden werden. Das mehrmalige Bestrahlen und drauf folgende Ausheilen konnte immer die Spektren reproduzieren.

4.6.1 Einfluss der Strahlung im Experiment

An den 511 Detektorkristallen, die bereits 1999/2000 eingebaut wurden, kann man ebenfalls die Schädigung durch Strahlung feststellen. Da die Kristalle fest eingebaut sind, geschieht dies nicht durch eine Messung mit dem Spektrophotometer sondern durch die Messung des Energiespektrums während der Strahlzeit (Abbildung eines Spektrums Abbildung:2.6).Verringert sich der Transmission des Kristalls, so verringert sich die effektive Lichtausbeute, was zu einer Verschiebung des elastischen Peaks im Energie-Histogramm führt. Im A4-Experiment gibt es eine Kalibration[Baunack 1999], die durch Nachführen der Hochspannung

¹²Osram Dulux 24W/67, Lichtstrom $\Phi=550$ lm, Lichtstärke $I \approx 40$ cd.

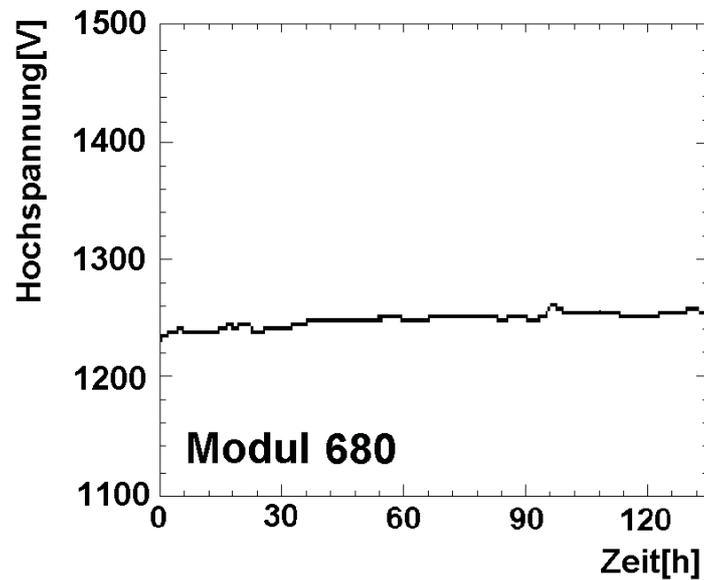
Das Spektrum besitzt eine Emissionslinie bei 365 nm und ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 440 nm.

des zugehörigen Photomultipliers die Peakposition konstant lässt. Damit ist die Erhöhung der Hochspannung mit der Zeit ein Maß für die Strahlungsresistenz der Kristalle. Da die Kalibration während der Messzeiten alle Stunde durchgeführt wird, kann man direkt sehen wie sich die Hochspannung im Laufe der Zeit ändert, was einer Beobachtung des Rückgangs der Transmission mit der absorbierten Dosis gleich kommt.

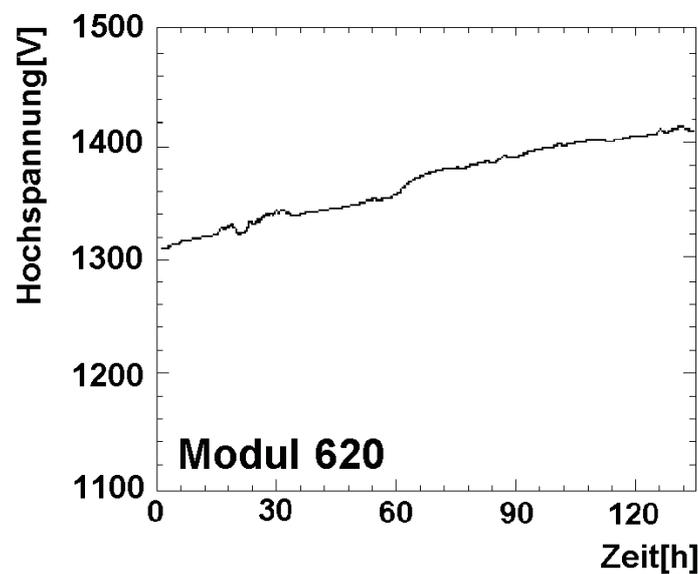
Im Betrieb der ersten 511 Detektorkristalle wurde in [Achenbach 2001, Grimm 2002] festgestellt, dass sich die Hochspannung für 1/7 der Detektorkristalle stark ändert (mehr als 100V pro Woche) und für 6/7 der Detektorkristalle sich die Hochspannung nur um wenige Volt oder sogar garnicht ändert während einer Woche. Abbildung:4.6 zeigt den Verlauf der Hochspannung für zwei ausgewählte Detektorkristalle. a) aus der Gruppe des 6/7 der resistenten Kristalle und b) aus dem 1/7 der anfälligen Kristallen. Damit ist 1/7 der Detektorkristalle sehr strahlungsanfällig, d.h die Transmission nimmt stark ab mit der absorbierten Strahlung. 6/7 der Detektorkristalle sind strahlungsresistent, d.h bei der über eine Experimentierzeit von mehreren Wochen absorbierte Strahlungsdosis ändert sich die Transmission nicht. Der Unterschied zwischen den beiden Gruppen der sonst identischen Kristalle ist Gegenstand dieser Arbeit. Die im Experiment entstanden Strahlungsschäden lassen sich mit den Leuchtstoff-Röhren wie in [Achenbach 2001] vollständig ausheilen. Jedoch zeigen in der darauffolgenden Experimentierzeit die selben Detektorkristalle wieder einen starken Rückgang der Transmission, d.h dass dies reproduzierbar ist. 6/7 der Detektorkristalle verhalten sich gegenüber Strahlenschäden wie von Dr.Achenbach gefunden, 1/7 der Detektormodule sind jedoch anfälliger gegenüber Strahlenschäden.

4.6.2 Einfluss von Strahlung auf die Testwürfel

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich auch die bereits angesprochenen Testwürfel unterschiedlichen gegenüber der absorbierten Dosis verhalten. Dazu wurden die Testwürfel unter gleichen Bedingungen am Institut für Kernchemie der Universität Mainz mit einer Cs^{137} -Quelle mit $1,9 \cdot 10^{10}$ Bq durchgeführt. Cs^{137} zerfällt über einen β^- -Zerfall in Ba^{137} . Dabei werden Elektronen mit 0,514 MeV(94%) und 1,176MeV(6%)abgegeben. Das Ba^{137} geht in den Grundzustand durch abstrahlen von γ Strahlung wird mit 0,662 MeV. Die Halbwertszeit des β^- -Zerfall beträgt 30,2 Jahre. Die Testwürfel wurden jeweils in der Mitte in einem Abstand von 1cm von der Quelle für 20 Stunden bestrahlt (Abbildung:4.7). Als Dosis, der die Würfel ausgesetzt sind erhält man 220Gy. Das Ausheilen geschah über die selben Lampen, die auch das Kalorimeter ausheilen. Es wurde jeweils im bestrahlten und im ausgeheilten Zustand eine Messung mit dem Zwei-Strahl-Spektrophotometer durchgeführt. Die Spektren finden sich in Abbildung:4.4.



(a) Veränderung der Hochspannung durch Kalibration eines Modules mit einem strahlungsresistenten Detektorkristalls, Hochspannungsänderung während einer Woche $\Delta U=7V$



(b) Veränderung der Hochspannung durch Kalibration eines Modules mit einem strahlungsanfälligen Detektorkristalls, Hochspannungsänderung während einer Wochen $\Delta U=110V$

Abbildung 4.6: Veränderung der Hochspannung während 130h einer Strahlzeit; Strahlbedingungen: $20\mu A$, $10cm$ $1H_2$ -Target. a) zeigt eine geringe Hochspannungsänderung, d.h die Transmission des Kristalles hat sich kaum geändert, d.h der Kristall ist nicht empfindlich gegenüber ionisender Strahlung. b) Die Hochspannung hat sich stark geändert, d.h die Transmission wurde geringer, d.h der Kristall ist empfindlich gegenüber Strahlung. aus [Achenbach 2001, Grimm 2002]

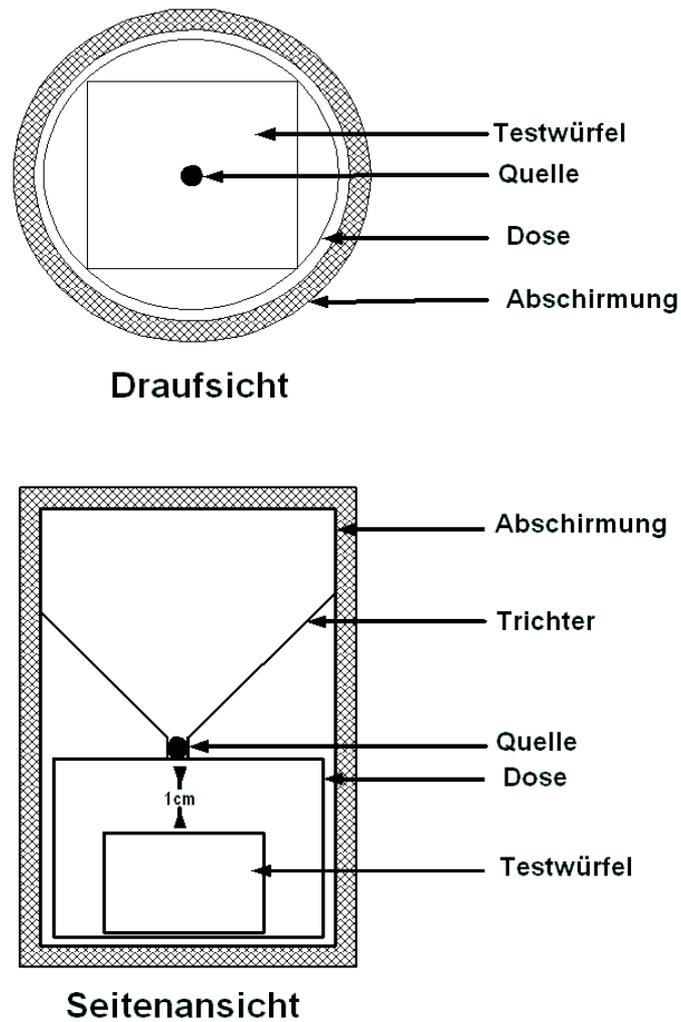


Abbildung 4.7: Aufbau der Cs-Quelle. Die Testwürfel sind in einer verschlossenen Plastikdose, etwa 1cm unterhalb des Deckels der Dose. Diese Dose ist in eine Abschirmung eingepasst. Von oben wird ein passender Trichter auf die Dose aufgesetzt. Die Quelle wird dann in den Trichter, bis auf den Deckel der Dose abgelassen. Durch den Trichter sitzt die Quelle immer mittig auf dem Deckel der Dose.

Man erkennt, dass nach dem Bestrahlen die Testwürfel T1, T5 und T6 deutliche Absorptionskanten aufweisen und vor allem im Bereich des Abfalls eine stark unterschiedliche Transmission aufweisen im Vergleich zu den anderen Testwürfeln. Es zeigt sich, dass dies nicht mit der Güte der Oberfläche korreliert ist.

Nach dem Ausheilen (24h) der Testwürfel wurde erneut die Transmission gemessen. Diese ging in allen Fällen wieder auf den Wert vor der Bestrahlung zurück. Testwürfel T1 hatte schon nach wenigen Stunden bereits wieder seinen ursprünglichen Zustand erreicht. Die Würfel T5 und T6 mussten mehrere Tage ausgeheilt werden, bevor sie die ursprüngliche Transmission wieder erreicht hatten.

Die Testwürfel wurden insgesamt zweimal bestrahlt und ausgeheilt. Die Messungen konnten reproduziert werden. Die Transmission in den einzelnen Zuständen (Bestrahlt, Ausgeheilt) war identisch. Es konnte also reproduziert werden, dass T1, T5 und T6 anfällig sind gegenüber der absorbierten Dosis und die übrigen Testwürfel strahlungsresistent sind bei der Dosis. Desweiteren unterscheiden sich T1 von T5 und T6 in der Dauer des Ausheilens bevor die Transmission wieder den ursprünglichen Wert annimmt, nämlich T1 erreicht nach wenigen Stunden bereits wieder die ursprüngliche Transmission, während T5 und T6 mehrere Tage benötigen.

Eine weitere Darstellung, in der die Strahlenschäden besser sichtbar werden ist die optische Dichte (Absorbance A). Sie errechnet sich als Logarithmus aus dem Inversen der Transmission $A = \log(1/\tau_x)$. In der Abbildung:4.8 ist die Differenz aus der optischen Dichte der ausgeheilten und der bestrahlten Kristalle für T1, T5, T6 und die übrigen Testwürfel dargestellt $\Delta A = A_{irr} - A_0$. Hierbei erkennt man, dass T5 und T6 einen ähnlichen Verlauf haben, während T1 sich von beiden durch den Verlauf zwischen 400nm und 600nm unterscheidet. Der Verlauf der Absorbance der übrigen Testwürfel ist konstant und naher der Null-Linie. Bei kleinen Wellenlängen treten Abweichungen auf. Dies lässt sich dadurch erklären, dass in diesem Bereich der Detektor des Spektrophotometers nicht reproduzierbar arbeitet. Meist erkennt schon an den Transmissionspektren in diesem Bereich einen unruhigen Verlauf der Transmission.

Es ist also sowohl bei den Testwürfeln als auch bei den Kristallen im Detektor so, dass man vom äußeren Erscheinungsbild und von den Transmissions-Spektren, die man nach der Lieferung misst, keine Aussage über das Verhalten nach der Bestrahlung treffen kann, da sich die strahlungsresistenten und strahlungsanfälligen Kristalle in beidem nicht unterscheiden. Der einzige Weg herauszufinden zu welcher Gruppe ein Kristall gehört, ist die Bestrahlung und das erneute Ausheilen des Kristalls unter Messung der jeweiligen Transmission.

Es kommen zwei mögliche Ursachen in Frage:

Zum einen könnten sich die Kristalle in der Art und Konzentration von Verunreinigungen unterscheiden. Diese könnten in den Kristallen Farbzentren bilden. Farbzentren lassen sich z.B mit geeignetem Licht bleichen. Um den Verunreinigungen auf die Spur zu kommen wurden mehrere Ionenmassenspektrometrische Methoden und eine Neutronenaktivierungsanalyse durchgeführt.

Zum anderen könnten die Kristalle sich in ihrer Struktur unterscheiden. Es

könnte z.B neben der kubischen Struktur auch die mögliche orthorhombische Struktur in den Kristalle vorhanden sein. Um näher Erkenntnisse über die Struktur zu gewinnen wurde eine Röntgen-Diffraktion, eine Paramagnetische-Elektronresonanzspektrometrie, eine Raman-Spektroskopie und eine Fluoreszenz Messung an den Kristallen durchgeführt. Diese Methoden sind im folgenden Kapitel beschrieben und deren Ergebnisse dargestellt.

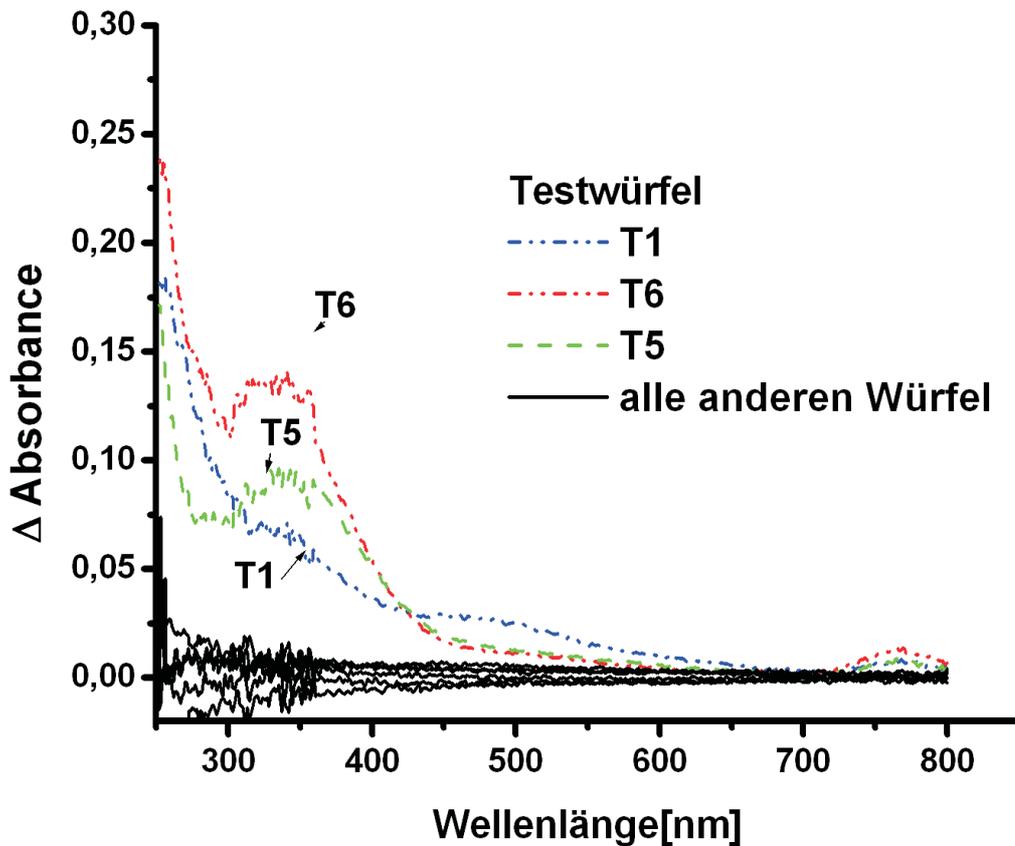


Abbildung 4.8: Vergleich der optischen Dichte der schlechten Kristalle. Aufgetragen ist die Absorbance, d.h Differenz der Logarithmen der Transmissionen im bestrahlten und im ausgeheilten Zustand, gegen die Wellenlänge. Zu sehen sind Absorptionsbanden. Deutlich ist ein Unterschied zwischen T5,T6 und T1 zusehen.

Kapitel 5

Untersuchungsmethoden

5.1 Kristall- und Defektstrukturuntersuchung

5.1.1 Röntgen-Diffraktion

Die Methode

Röntgen-Diffraktion ist die Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter. Anhand des Beugungsspektrums lässt sich die Kristallstrukturen bestimmen.

Die Röntgenstrahlen werden in einer Röntgenröhre erzeugt. Ein Monochromator filtert aus dem Spektrum eine Linie der charakteristischen Röntgenstrahlung heraus, hier $K\alpha$. Kristalle stellen eine regelmässige Anordnung von Atomen dar, mit regelmässigen Abständen und wirken auf die Röntgenstrahlung wie ein Beugungsgitter. Man erhält ein räumliches Beugungsmuster mit meßbaren Intensitätsmaxima in die Richtung konstruktiver Interferenz. Die Richtung ist dabei durch die Bragg-Bedingung gegeben:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

mit n Ordnung des Maximums, λ Wellenlänge, d Gitterabstand, θ Glanzwinkel zwischen Röntgenstrahlung und Gitterebene

Für Kristalle gibt es eine Beschreibung der Gitterabstände d über die Miller-Indizes $h k l$. (Eine Einführung in die Beschreibung von Kristallstrukturen mit Miller Indizes findet sich unter anderem in [Bergmann-Schäfer1992]). Bei Kenntnis der Miller Indizes lässt sich der Gitterabstand d errechnen.

Nach Debye-Scherer ist es möglich die Röntgenbeugung sowohl mit einem Einkristall als auch mit Pulver durchzuführen, da es bei einem idealen Pulver immer

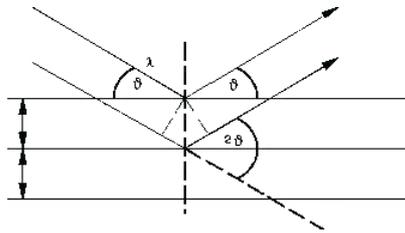


Abbildung 5.1: Skizze der Bragg-Bedingung

ausreichend Kleinkristalle gibt, die im Glanzwinkel reflektieren, denn bei einem Pulver werden alle möglichen Orientierungen des Einkristalles gleichzeitig eingestellt. Man muss je nach gewählter Geometrie und Probenform die Intensität gegen den Winkel messen. Die Position der gemessenen Linien im Spektrum werden mit den tabellierten¹ Winkeln für die verschiedenen Gitterebenen und Kristallstrukturen für PbF_2 verglichen. In diesen Tabellen sind die Miller-Indizes mit entsprechenden Gitterabständen d und den relativen Intensitäten aufgelistet.

Die Messungen

Die Messung erfolgte am Institut für Geologie an der Universität Mainz mit einem automatischen Pulverdiffraktometer². Als Quelle wurde eine Kupferröhre verwendet und von deren Spektrum die CuK_α -Linie benutzt. Das Gerät arbeitet nach dem Bragg-Brentano Verfahren, bei der eine pulverförmige Probe verwendet wird. Der Detektor misst die unter dem doppelten Bragg-Winkel gestreute Intensität. In einer Messung durchläuft der Detektor den untersuchten Streuwinkelbereich 2θ , während der tangential zum Fokussierungskreis angeordnete Probenträger um den halben Streuwinkel (d. h. den Braggwinkel) nachgefahren wird. Dieser Betrieb hat den Vorteil, daß alle Teile der großflächigen Probe unter dem selben Winkel streuen. Die gemessene Streuintensität wird schließlich als Funktion des Streuwinkels 2θ dargestellt (Diffraktogramm).

Es wurde von allen Testwürfeln eine Pulverprobe gemessen. Bei T3 wurde von zwei weiteren Ecken eines Kristalles ein Pulver hergestellt und bei T7 von einer weiteren Ecke. Damit kann die Homogenität der Messung im Kristall überprüft werden.

Ergebnisse

Bei allen Kristallen lassen sich die für die orthorhombische Struktur charakteristischen Linien erkennen. Als Beispiel ist in Abbildung:5.2 das Diffraktogramm

¹International Center for Diffraction Data <http://www.icdd.com/>

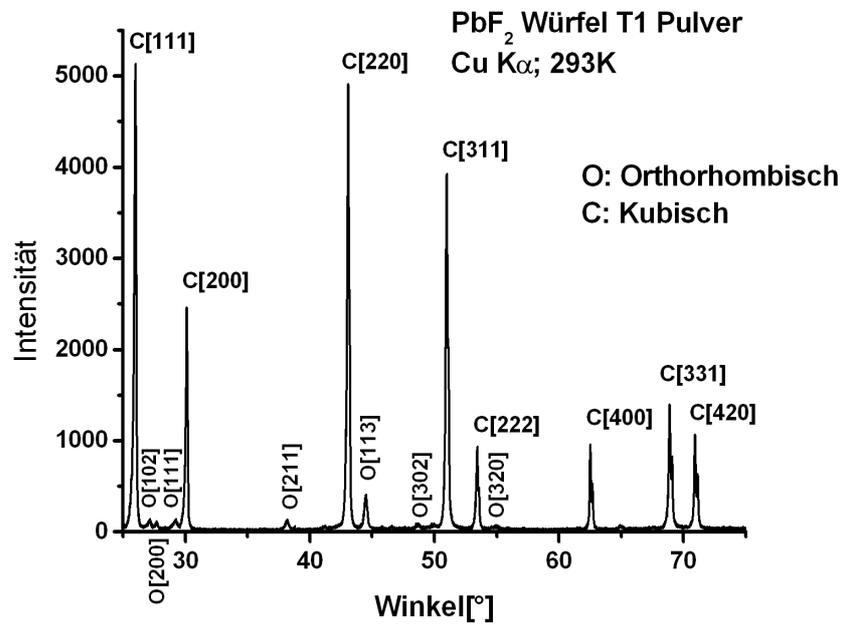
²APD15, Philips, Deutschland

Intensität	Winkel(°)	$D_{exp}()$	Zuordnung	$D_{theo}()$	$I_{theo}(\%)$	Verhältnis exp(%)
5133	25,99	3,425	Kubisch 111	3,428	norm	100
138	27,17	3,279	Ortho 102	3,288	norm	100
115	27,68	3,220	Ortho 200	3,220	53	74
143	29,25	3,051	Ortho 111	3,056	82	106
2460	30,11	2,965	Kubisch 200	2,970	55	47
136	38,19	2,355	Ortho 211	2,360	42	98
4908	43,09	2,097	Kubisch 220	2,100	75	96
408	44,52	2,033	Ortho 113	2,026	10	295
92	48,67	1,869	Ortho 302	1,872	23	48
3927	51,01	1,789	Kubisch 311	1,791	65	76
931	53,45	1,713	Kubisch 222	1,715	14	17
77	54,91	1,671	Ortho 220	1,668	14	31
957	62,53	1,484	Kubisch 400	1,485	10	18
72	64,93	1,435	unbekannt	-	-	-
1394	68,9	1,362	Kubisch 331	1,362	30	26
1066	70,94	1,327	Kubisch 420	1,328	20	20

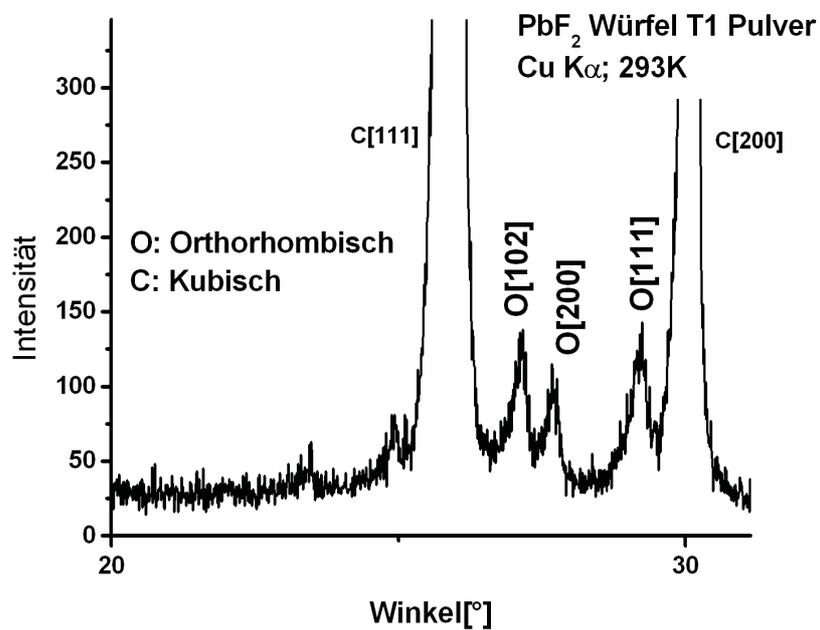
Tabelle 5.1: Auswertung der Röntgen-Diffraktion für T1; der Winkel ist der gemessene 2θ Winkel, Intensität ist die gemessene Linien-Höhe; D_{exp} ist das aus dem Winkel errechnete Gitterabstand D , die Zuordnung besteht aus der Phase und den Miller Indizes, I_{theo} ist die theoretische relative Intensität, dabei sind die kubischen Linien auf die Intensität der kubischen 111 Linie normiert, die der orthorhombischen Linien auf die Intensität der orthorhombischen 102 Linie; Verhältnis ist die relative experimentelle Intensität aus dem Verhältnis mit Kubisch 111 oder Ortho 102; Es fällt auf, dass die exp. Verhältnisse teilweise stark von der theo. Intensität abweichen. Es fällt weiter auf, dass die orthorhombischen Linien eindeutig vorhanden sind.

für T1 gegeben. a) zeigt den kompletten Winkelbereich an und b) ist die Vergrößerung des Bereiches von 20° bis 30° . In Tabelle:5.1 wurden die gefundenen Linien zugeordnet. Dabei wurde aus dem gemessenen Winkel der Gitterabstand d errechnet und mit den tabellierten Werten verglichen und daraus die Zuordnung erstellt. Die Winkelauflösung des Apparates ist aufgrund des Detektors begrenzt, daher sind die Linien nicht unendlich schmal, dies liefert einen Fehler in d im Promillbereich. Ausserdem ist die Linienbreite von der Kristallstruktur, der Korngröße, der Temperatur des Apparates, der Bandbreite der Strahlung nach dem Monochromator, der Masse und des Volumens der Probe abhängig. In guter Näherung sind die Linienbreiten in etwa gleich. Für eine grobe Abschätzung kann man die Linienbreiten als gleich annehmen. Daher kann man für die Berechnung der Verhältnisse statt der Linienflächen die Linienhöhe benutzen.

Bei großen Winkeln kann man bei den Linien eine Doppelpeakstruktur erkennen.



(a) kompletter Bereich



(b) Bereich zwischen 20° und 30°

Abbildung 5.2: Beispiel für ein Diffraktogramm eines Testwürfel (T1); aufgetragen ist die Intensität gegen den Winkel 2θ

Kristall	Or102/Ku111	Or111/Ku 220	Or200/Ku311	Mittelwert
T1	1,73	1,91	1,68	1,77
T2	3,48	4,25	3,10	3,61
T3	1,43	2,88	1,90	2,07
T3 2.Mess	2,79	2,24	1,90	2,31
T3 3.Mess	2,51	2,31	1,58	2,13
T4	2,21	3,14	$I_{K220} \gg I_{K111}$	2,68
T5	2,68	1,41	3,51	2,53
T6	1,85	1,88	2,56	2,10
T7	4,18	$I_{K220} \gg I_{K111}$	3,20	3,69
T7 2.Mess	2,45	2,40	2,04	2,29
T8	1,94	1,51	1,41	1,62
T9	2,56	2,69	2,00	2,42
T10	2,65	3,27	2,32	2,75
T11	2,51	4,03	1,93	2,83
T12	2,69	3,06	1,99	2,58
T20	2,13	1,98	2,25	2,12
T21	1,99	1,77	2,11	1,96
T22	2,62	3,30	2,73	2,88

Tabelle 5.2: Verhältnis der Intensitäten der kubischen Linien (ku) zu den orthorombischen (or) Linien; es wurden jeweils die Verhältnisse aus der Linien-Höhe der stärksten orthorombischen mit der der stärksten kubischen Linie gebildet, sowie dasselbe für die zweit und dritt stärkste Linie; die Werte für die drei Verhältnisse weichen teilweise vom Mittelwert der anderen beiden ab, im Rahmen dieses Fehler sind die Werte aller Kristalle vergleichbar, es fällt kein Kristall besonders heraus, d.h das Auftreten der orthorhombischen Kristallstruktur in den eigentlich kubischen Kristallen ist nicht feststellbar mit dem Auftreten der Strahlenschäden korreliert.

Diese wird durch die Anteile der $CuK_{\alpha 2}$ und CuK_{β} Energielinien hervorgerufen, da diese bei großen Winkeln am Monochromator vorbei gehen, da dieser bei grossen Winkeln nur noch eine kleine Fläche bietet. Die Abweichungen der relativen Intensitäten von den Literaturwerten kommt durch nicht optimale Probenvorbereitung. Wenn der Kristall nicht optimal gemörsert wurde, dann kann es im Pulver noch größer Einkristalle geben. Dadurch sind dann gewissen Richtungen bevorzugt. Ausserdem kann es vorkommen, dass die Probe nicht plan auf dem Probenträger fixiert ist. Eine unterschiedlich starke Füllung der Objektträger, die sich nicht vermeiden lässt, sowie eine unterschiedlich starke Pressung des Pulvers in den Objektträger führen sowohl zu unterschiedlichen Absolut-Intensitäten und die ungleichmässige Pressungen kann auch zu Vorzugsrichtungen führen. Deutlich wird dies bei den Ergebnissen von T7, der kubische 220 Peak hat mehr Intensität als die kubische 111 Linie. In den tabellierten Intensitäten ist dies genau umgekehrt. Das deutet als auf eine Fehler in der Messung oder der Probenvorbereitung hin.

Man sieht deutlich, dass die Linien der kubischen Kristallphase deutlich mehr Intensität haben als die der orthorhombischen Phase. Eine quantitative Bestimmung des Anteils der Phasen zueinander ist nicht einfach möglich. Da die Messzeiten, Probemengen etc unterschiedlich waren kann man nicht die absoluten Linienhöhen vergleichen, sondern man muss die relativen Höhen vergleichen. Dazu habe ich die Linienhöhen der kubischen zu den der orthorhombischen Linien ins Verhältnis gesetzt (Tabelle:5.2). Um ein genaueres Ergebnis zu erhalten, wurden jeweils drei Intensitäten der kubischen Linien mit korrespondierenden Intensitäten der orthorhombischen Linien ins Verhältnis gesetzt. Man sollte beachten, dass die Nachweisgrenze des Gerätes bei 3% liegt und somit der Fehler mindestens 3% beträgt. Ausserdem ist bei den geringen Intensitäten der orthorhombischen Peaks der statistische Fehler groß. Alle Werte liegen zwischen 2% und 4%. Im Rahmen des großen nicht exakt bekannten Fehlers sind alle Werte vergleichbar. Es fällt kein Kristall besonders auf. Der exakte Wert ändert sich mit der Position, von der man die Probe herstellt, was die Messungen an der T3 und T7 zeigen, wo Proben von verschiedenen Stellen untersucht wurden.

Als Ergebnis ist festzuhalten, dass in allen Proben die orthorhombische Phase im Prozentbereich enthalten ist. Die weiße Schicht auf der Oberfläche, die wahrscheinlich aus einer orthorhombischen Phase besteht, darf nicht mit dem Material im Inneren vermischt werden, da wir uns für den orthorhombischen Anteil innerhalb des Kristalls interessieren. Um dies sicherzustellen, wurde die Oberfläche abgetrennt und den Kristall definiert zerteilen können. Dies konnte nur bedingt bei der Probenvorbereitung umgesetzt werden. Es könnten kleine Teile der Oberfläche in das Pulver mit hineingeraten sein. Dies erklärt allerdings alleine noch keine 2-4% orthorhombische Phase. Man müsste die Messungen systematisch weiterführen, um eine bessere Statistik zu haben. Ausserdem müsste man von verschiedenen Stellen Proben analysieren, um die Homogenität der Testwürfel sicherzustellen. Es wäre vorstellbar, dass die orthorhombische Phase im Inneren in Rissen sitzt, daher wäre eine Methode sinnvoll, die den Kristall auf der Oberfläche abtasten kann und nicht

aus einem Pulver eine gemitteltes Verhältnis bestimmt. Leider ist das Gerät ausgelastet und weitere Untersuchungen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es ist zwar neben der kubischen Kristallstruktur auch die orthorhombische Struktur in den Testwürfel vorhanden, diese Mischung scheint nichts mit dem unterschiedlichen Verhalten der Würfel gegenüber Bestrahlung zu tun haben.

5.1.2 Paramagnetische-Elektronresonanzspektroskopie

Die Methode

Die Elektron-Paramagnetischeresonanzspektroskopie (EPR) ist die Untersuchung von Materie mittels resonanter Absorption von Mikrowellenstrahlen durch paramagnetische Ionen und Moleküle, die wenigstens ein ungepaartes Elektron besitzen.

Grundlage für die EPR ist der Zeeman-Effekt, die Aufspaltung von Energiezuständen von Elektronenzuständen im Magnetfeld. Durch die resonante Absorption von Mikrowellen mit geeigneter Energie werden Übergänge zwischen Zeeman-Niveaus induziert. Da zu dem von außen angelegten Feld auch noch innere Felder zur Aufspaltung beitragen, können aus der Messung der Aufspaltung Aussagen über Struktur und Bindungsverhältnisse gewonnen werden. Verunreinigungen oder Fehlstellen im Gitter führen zu inneren elektrischen und magnetischen Feldern, diese können dann über Spin-Spin oder Spin-Bahn-Wechselwirkung die Fein- und Hyperfeinstruktur verändern. Man kann sozusagen untersuchen welche Nachbarschaft ein Atom sieht.

Je nach Art der untersuchten Probe gewinnt man aber nicht alle Information mit einer Messung. Daher gibt es eine Fülle von verschiedenen Arten der EPR. Oft muss man viele Messungen kombinieren, um Aussagen zu gewinnen. So gibt es eine CW (continuous wave) EPR, eine Puls-EPR, ENDOR (Elektron-Kern-Doppel-Resonanz), Multifrequenz EPR. Man kann die anregende Mikrowellenlänge in weiten Bereichen variieren und man kann bei verschiedenen Temperaturen messen (Zimmertemperatur, flüssig Stickstoff, etc). Eine genaue Erläuterung dieser Methode würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Eine gute Einführung in die EPR bietet ein Vorlesungsskript von Professor Spiess vom MPI Mainz.³

Im folgenden soll nur das Prinzip der CW-EPR Methode näher erläutert werden, da es auf die Kristalle angewendet wurde. Man möchte dabei messen bei welchen eingestrahlten Frequenzen das zu messende System Energie aus dem elektromagnetischen System absorbiert. Es ist jedoch rein technisch nur schwer möglich die Probe in ein Magnetfeld zu bringen und dann die Absorption als Funktion der eingestellten Frequenz zu messen. Daher variiert man das Magnetfeld und misst bei konstanter Frequenz. Diese Messung liefert die gleiche Information, jedoch in ei-

³<http://www.mpip-mainz.mpg.de/documents/aksp/epr/index.html>

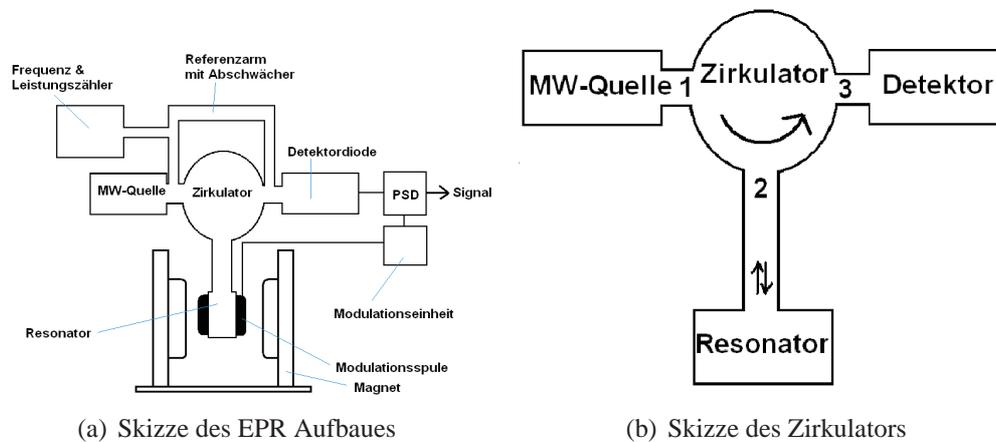


Abbildung 5.3: Skizze des EPR Aufbaues für die CW-Methode

ner anderen Form. Da nur ein kleiner Teil der Mikrowellen absorbiert werden kann, muss man eine kleine Differenz messen. Um dies experimentell zu bewerkstelligen wird das Spektrometer so gebaut, dass ohne Absorption das Signal auf Null ist. Damit kann man die Störung der Absorption empfindlich detektieren. Dies wird noch durch eine Resonanz begünstigt. Dazu wird eine Kavität, die in den Abmessungen an die Mikrowellenlänge angepasst ist ($9,5\text{GHz}=3\text{cm}$, dies ist genau die Frequenz des freien Elektrons), benutzt. In dieser bildet sich eine stehende Welle. Im „Idealfall“ erhält man eine Resonanzkatastrophe. Im „Realfall“ wird ein Teil der Mikrowellen im Resonator absorbiert und man kann diesem eine Impedanz zuordnen. Durch ein abstimmbares Element kann man die Impedanz der Zuleitung und des Resonators abgleichen, so dass kein Energieaustausch zwischen der Mikrowellenquelle und dem Resonator auftritt. Sobald man durch Variation des Magnetfeldes einen Zustand in Resonanz bringt, werden zusätzliche Mikrowellen absorbiert, d.h die Impedanz des Resonators wird größer. Die Schaltung ist nicht mehr abgeglichen und es werden Mikrowellen am Resonator reflektiert. Dies ist dann das zu messende Signal. Eine Skizze des Aufbaues zeigt Abbildung:5.3.

Die Messungen

Die Messung erfolgte am Max Planck Institut für Polymere in Mainz. Es wurde ein ELEXSYS E580 FT/CW X-Band Spektrometer⁴ verwendet. Die Messung wurde mit den Pulverproben der Testwürfel durchgeführt. Die Proben wurden in dünne Glasröhrchen gefüllt und in die Kavität gebracht. Dannach wurde die Impedanz abgeglichen. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur mit einer

⁴Bruker, Deutschland

Mikrowellenfrequenz von 9,5GHz durchgeführt. Zusätzlich wurden von T10 und T6 das Spektrum bei 14K und 80K gemessen. Ausserdem wurden von T1 mehrere Pulverproben von verschiedenen Stellen im Kristall gemessen.

Ergebnisse

Die Spektren der Testwürfel lassen sich in drei Gruppen einteilen. 1. Testwürfel T1; 2. Testwürfel T5 und T6; 3. T2-T4 und T7-T22. Für jede Gruppe ist in Abbildung:5.4 ein Beispiel abgebildet. Alle anderen Spektren lassen sich jeweils darauf normieren. Zur 2. Gruppe: (Abbildung:5.4 c) zeigt T5). Die Spektren von T5 und T6 sind, absolut gesehen, aufgrund der unterschiedlichen Abstimmung des Gerätes unterschiedlich, aber man kann sie beide so normieren, dass sie deckungsgleich sind. Auffällig ist, dass der letzte untere Peak (unterer roter Pfeil) größer ist, als der Peak direkt davor. Dies ist bei beiden Testwürfel gleich. Ausserdem sind im oberen Bereich die drei Peaks etwa gleich hoch (oberer roter Pfeil).

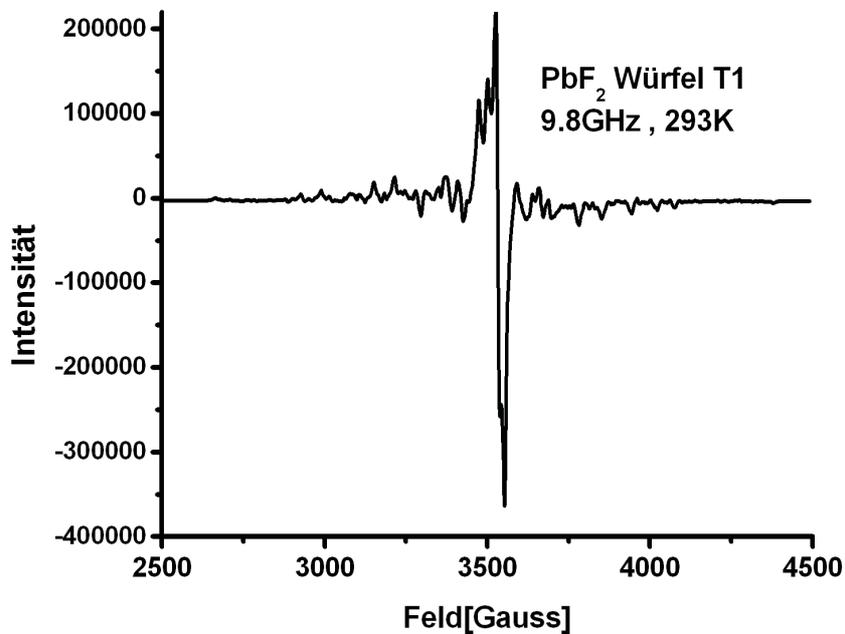
Zur 3. Gruppe: (Abbildung:5.4 b) zeigt T10). Das Spektrum sieht dem von T5,T6 ähnlich, unterscheidet sich aber in den beiden Merkmalen von den anderen beiden (oberer und unterer roter Pfeil). Alle Spektren dieser Gruppen lassen sich ebenfalls so normieren, dass sie deckungsgleich zueinander sind. Es gelingt aber nicht ein Spektrum dieser Gruppe so zu normieren, dass es deckungsgleich mit einem Spektrum der vorherigen Gruppe ist.

Ein Sonderfall bildet T1. Das Spektrum sieht völlig anders aus. Um auszuschliessen, dass versehentlich Schmutz in das Pulver gelangte, wurde diese Messung mit Pulver des T1 Kristalles, von einer völlig anderen Position im Kristall mit dem gleichen Ergebnis wiederholt. Das Spektrum konnte reproduziert werden.

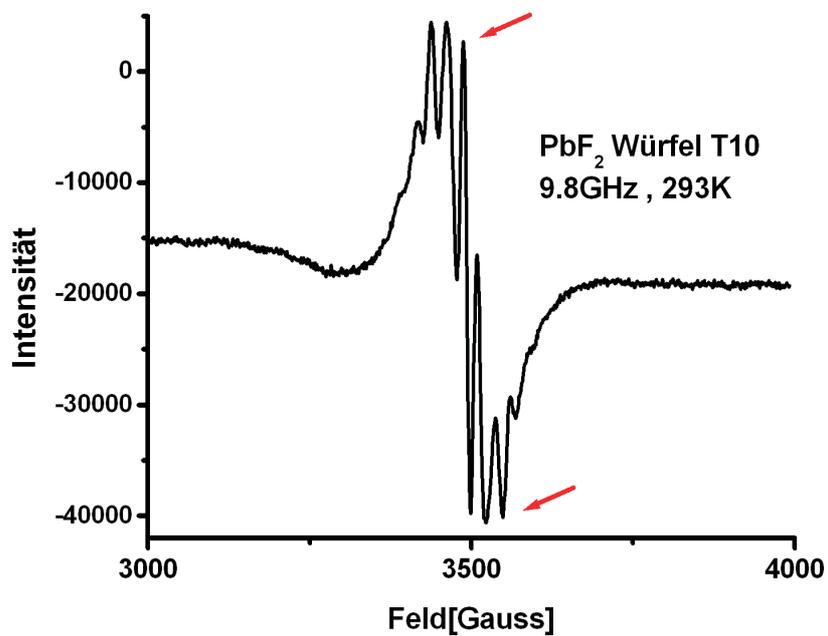
Die genaue Untersuchung des Spektrums der Würfel (ausser T1) führt zu der Annahme, dass der Spin des Systems größer als einhalb ist. Dies könnte beispielsweise auf Eisen oder auf Chrom als Verunreinigung schliessen lassen. Um aber definitiv sagen zu können, welche Verunreinigung man sieht, bräuchte man Standards, d.h hochreine Bleifluorid-Kristalle, die mit bekannten Mengen an Eisen, Chrom und anderen Elementen versetzt sind.

Der Unterschied im Spektrum zwischen der T5,T6 Gruppe und den übrigen Kristallen (ausser T1) kommt wahrscheinlich durch die Überlagerung einer Resonanz einer weiteren Verunreinigung mit der Hauptresonanz. Ein Versuch die Resonanzen mit Tieftemperaturen zu trennen gelang nicht. Das Spektrum blieb überlagert. Daher lässt sich keine Aussage treffen, worum es sich bei dieser 2.Resonanz handeln könnte.

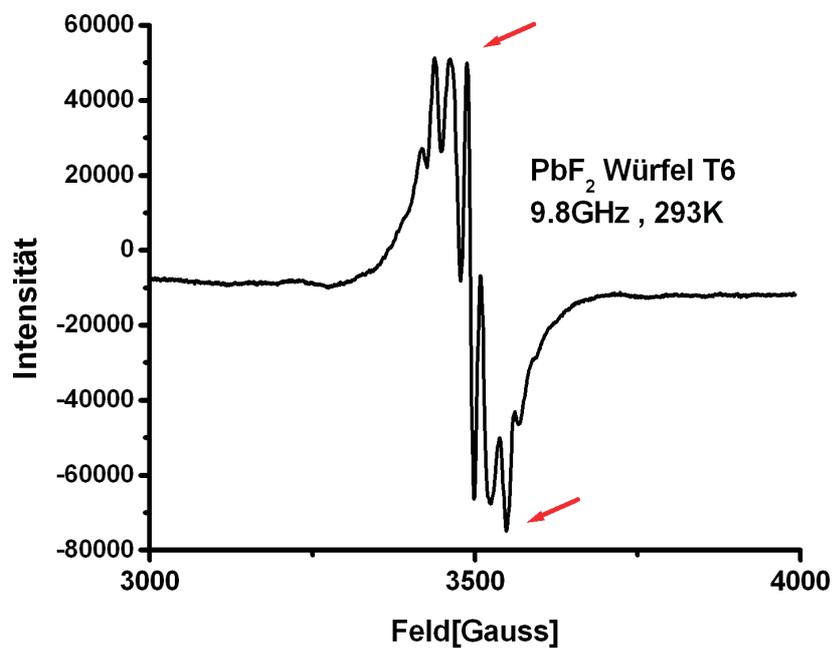
Die EPR hat die Kristalle eindeutig und reproduzierbar in drei Gruppen eingeteilt, ebenso wie die Gruppen der Strahlungsresistenz. Ohne geeignete Standards ist leider eine Zuordnung der gesehenen Spektren der EPR nicht möglich. Es deutet darauf hin, dass alle Kristalle eine gewisse Hauptverunreinigung aufweisen, die man in allen Spektren sieht, dass jedoch bei T5 und T6 eine weitere Verunreinigung da-



(a) EPR Spektrum von T1



(b) EPR Spektrum T10



(c) EPR Spektrum T6

Abbildung 5.4: Spektren der Paramagnetischen-Elektronresonanz Messung. Aufgetragen ist jeweils die Intensität über der Variation des Magnetfeldes. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur mit 9,8GHz aufgenommen. Gezeigt sind hier die drei unterschiedlichen Spektren, die ich gemessen habe. Alle anderen Spektren lassen sich durch Normieren und Verschieben auf eines dieser Spektren abbilden. Es fällt auf, dass b) und c) ähnlich sind, während a) eine völlig andere Struktur hat.

zukommt und dass T1 eine völlig andere Hauptverunreinigung hat.

Die EPR ist natürlich nur auf paramagnetische Verunreinigungen sensitiv, d.h wenn Fremdatom im Grundzustand mit Spin gleich Null vorliegen, dann werden diese von der EPR nicht erfasst.

5.1.3 Raman-Spektroskopie

Die Methode

Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt. Bestrahlt man Materie mit monochromatisches Licht, so wird dieses an den Molekülen gestreut. Neben einem in der Wellenlänge unverschobenen Anteil, dem Rayleigh Anteil, gibt es noch einen nach größeren Wellenlängen verschobenen Anteil, dem Stokes Anteil, und einen nach kleineren Wellenlängen verschobenen Anteil, dem Anti-Stokes Anteil. Betrachtet man den Stoß eines Photons mit Materie gibt es drei Möglichkeiten (Abbildung:5.5):

- Der elastisches Stoß eines Photons der Energie $h\nu_0$ verändert den Energiezustand des Moleküls nicht. Dies wird als Rayleigh Streuung bezeichnet.
- Das Molekül besitzt nach dem Stoß eine höher Schwingungsenergie als zuvor. Damit hat das Photon an Energie verloren und weist eine höhere Wellenlänge auf. Stokes
- Das Molekül weist nach dem Stoß eine geringer Schwingungsenergie auf und damit hat das Photon eine höhere Energie. Anti-Stokes

Die beiden letzten Effekte zusammen bilden den Raman-Effekt, den man damit als inelastische Streuung von Photonen an Phononen verstehen kann. Bei der Streuung an akustischen Phononen spricht man von Brillouin-Streuung, bei optischen Phononen von der Raman-Streuung. Da bei der Wechselwirkung von Molekülen mit Photonen der Gesamtdrehimpuls $\Delta L = \pm 1$, können nur bestimmte Übergänge induziert werden. Dies führt zu Auswahlregeln. Zur Vereinfachung werden meist nur Vibrationszustände betrachtet. Rotationszustände führen zu weiteren Niveaus (Rotationsbande).

Im Allgemeinen wird ein Laser benutzt, um eine hohe Intensität und einen gut monochromatischen Strahl zu haben. Der Strahl geht auf die Probe und der gestreute Strahl wird dann in einem Monochromator gebracht, mit dem dann das Spektrum durchgescannt wird.

Gibt es in einem Kristall Fehlstellen oder Fremdatome so entstehen neue Energieniveaus, d.h das Spektrum sieht anders aus. Mit dieser Methode wollten wir versuchen, unterschiede zwischen den Gruppen der Testwürfeln zu finden.

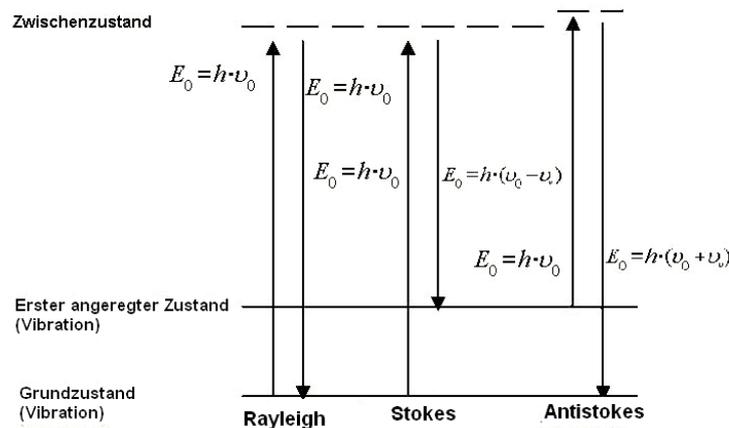


Abbildung 5.5: Die Übergänge bei Raman-Effekt, Dargestellt ist nur der Vibrationsübergang, durch Rotation wird das Schema wesentlich komplizierter

Die Messungen

Die Messungen wurden mit einem Raman System⁵ am Institut für Geowissenschaften an der Universität Mainz durchgeführt. Dieses System bietet eine He-Ne Laser mit 632,817nm (rot), und eine Ar-Ionen-Laser mit 514,532nm (grün) und 487,987nm (blau). Der Laserstrahl fällt senkrecht auf die Probe ein und wird in sich reflektiert. Ein schmalbandiger Filter (Notch-Filter) filtert den primären Strahl heraus. Über einen Monochromator wird das Raman-Signal auf eine 2-dim CCD abgebildet (Abbildung:5.6). Das Messvolumen, das mit dem Laser untersucht wird beträgt $5\mu\text{m}^3$. Über ein Lichtmikroskop mit Kamera kann man den Messpunkt auf der Oberfläche näher betrachten, so dass man den Strahlfleck nicht ausgerechnet auf einer Verunreinigung der Oberfläche oder einem Riss bringt. Der Strahl wird so eingestellt, dass das Messvolumen etwa 1mm unter der Oberfläche liegt.

Die Würfel wurden noch im ursprünglichen Zustand untersucht (bevor Ecken entfernt wurden). Mit dem Lichtmikroskop wurden jeweils Stellen gesucht, an denen weder Risse noch Teile des weißen Schleiers waren. Auf Grund der Größe der Kristalle, musste die Probenhalterung des Gerätes geändert werden. Die Kristalle mussten direkt auf die Optik gelegt werden, was eine Ungenauigkeit der Positionierung von mm macht. Messungen an verschiedenen Positionen auf Kristallen haben jedoch gezeigt, dass das Signal an allen Positionen das selbe ist.

Das Raman-Signal wurde bei allen Kristallen mit dem He-Ne-Laser gemessen. Ausserdem wurde bei verschiedenen Kristallen an mehreren Positionen gemessen und unter mehreren relativen Orientierungen. Ausserdem wurde bei allen Kristallen die zeitliche Veränderung der Intensität gemessen. Desweiteren wurden noch Messungen mit dem blauen und grünen Ar-Ionen-Laser gemacht. Letzter brachten keine

⁵Jobin Yvon HR800

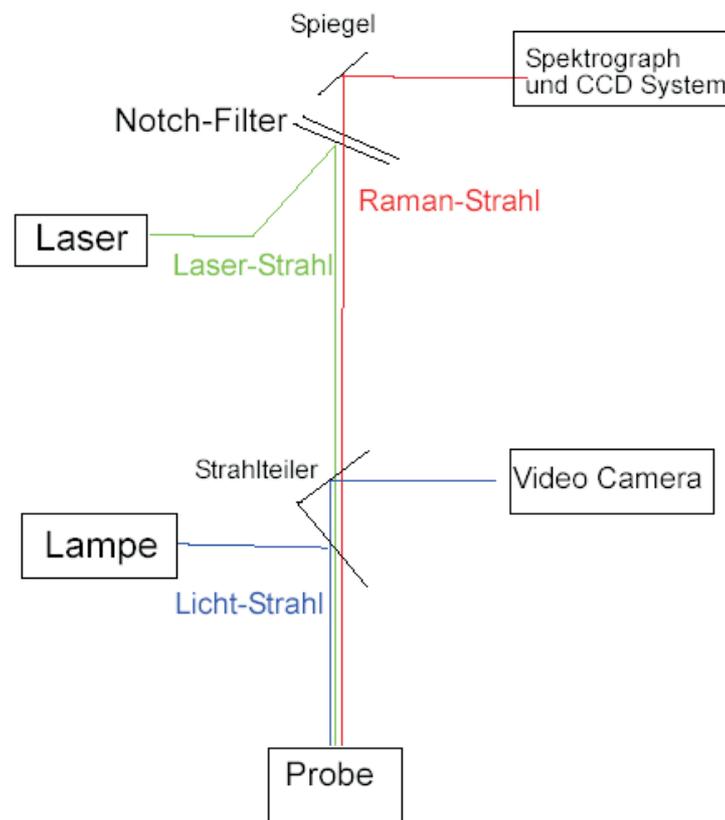


Abbildung 5.6: Skizze der Raman-Messung, grün: Laser-Strahl, blau: Licht der Lampe, rot: Raman-Strahl; nicht abgebildet viele optischen Elemente

anderen Ergebnisse und werden daher im folgenden nicht mehr weiter erwähnt.

Ergebnisse

Das eigentliche Raman-Spektrum sah bei allen Kristallen ähnlich aus. Bei einer Wellenzahl von 280cm^{-1} gibt es eine unsymmetrischen Peak (Abbildung: 5.7 a)). Um die Form der Kurve zu interpretieren, muss man eine genaue Vorstellung haben, welche Übergänge angeregt sein könnten. Ausgehend davon müsste man dann Modellrechnungen durchführen. Einfach angesetzte Fits an diese Kurven zeigen, dass dies keine einfachen Gauss-Kurven sind, sondern ein aus vielen Übergängen zusammengesetztes Spektrum. Es war zeitlich mit den einfachen Mitteln nicht möglich eine Interpretation der Kurven vorzunehmen. Unterschiede der Kurven bei verschiedenen Kristallen waren nur in der Peakhöhe zu finden. Auch Messungen an einem Kristall an unterschiedlichen Positionen (Abbildung: 5.7b)) lieferten ähnliche Spektren. Bei Drehung des Kristalls in der Ebene in 90° Schritten änderte sich die Intensität (Abbildung: 5.7 c)), wobei sie bei 0° und 180° sowie bei 90° und 270° gleich war. Das heisst, dass die Intensitätsunterschiede der Raman-Spektren der einzelnen Kristalle von dem zufällig gewählten relativen Anfangsorientierungen abhängen und daher alle identisch sind.

Bei einigen Würfeln fiel auf, dass die Intensität mit der Zeit, in der der Laser an war, abnahm (Abbildung: 5.7 d)). Daher wurde der Detektor auf eine Wellenlänge im Untergrund eingestellt, und es wurde eine Messung der Intensität gegen die Zeit durchgeführt. Die Probe T1 zeigte eine sehr starke Abnahme der Intensität, die Proben T3 und T6 eine mittelstarke Abnahme. Bei allen anderen Proben war dieses Phänomen nur sehr schwach erkennbar. Es scheint eine Art Laser induzierte Fluoreszenz zu sein. Denn es wird Laser-Licht mit einer Wellenlänge eingestrahlt und man misst dann Licht mit einer verschobenen Wellenlänge. Es scheint so, dass man ein mehr Niveau-System anregt. Daher wurden Versuche mit geänderter Laserleistung gemacht. Bei Verringerung der Laser Leistung auf 30% und 10% ging auch die Intensität entsprechend der Intensität herunter (Abbildung: 5.7 e)). Wenn man den Laser für einige Stunden ausmacht, den Kristall auf der Position liegen lässt und später wieder den Laser einschaltet und misst, dann stellt man fest, dass die Anregung, die mit dem Laser gemacht wurde, selbst nach Stunden nicht einmal annähernd abgeregt ist (Abbildung: 5.7 f)). Die Testwürfel unterscheiden sich aufgrund dieses Zeitverhaltens in drei Gruppen. Einen Zusammenhang zu den Gruppen der Testwürfel bezüglich des Verhaltens auf ionisierende Strahlung konnte nicht gefunden werden. Zwar zeigen T1 und T6 dieses Zeitverhalten, aber für T5 konnte es nicht beobachtet werden. Ausserdem konnte das Zeitverhalten für T3 beobachtet, der jedoch bei der Strahlenresistenz nicht besonders auffällt. Da diese beiden Phänomene nicht direkt korreliert zu sein scheinen, wurden keine weiteren Überlegungen und Messungen bezüglich des Phänomens des unterschiedlichen

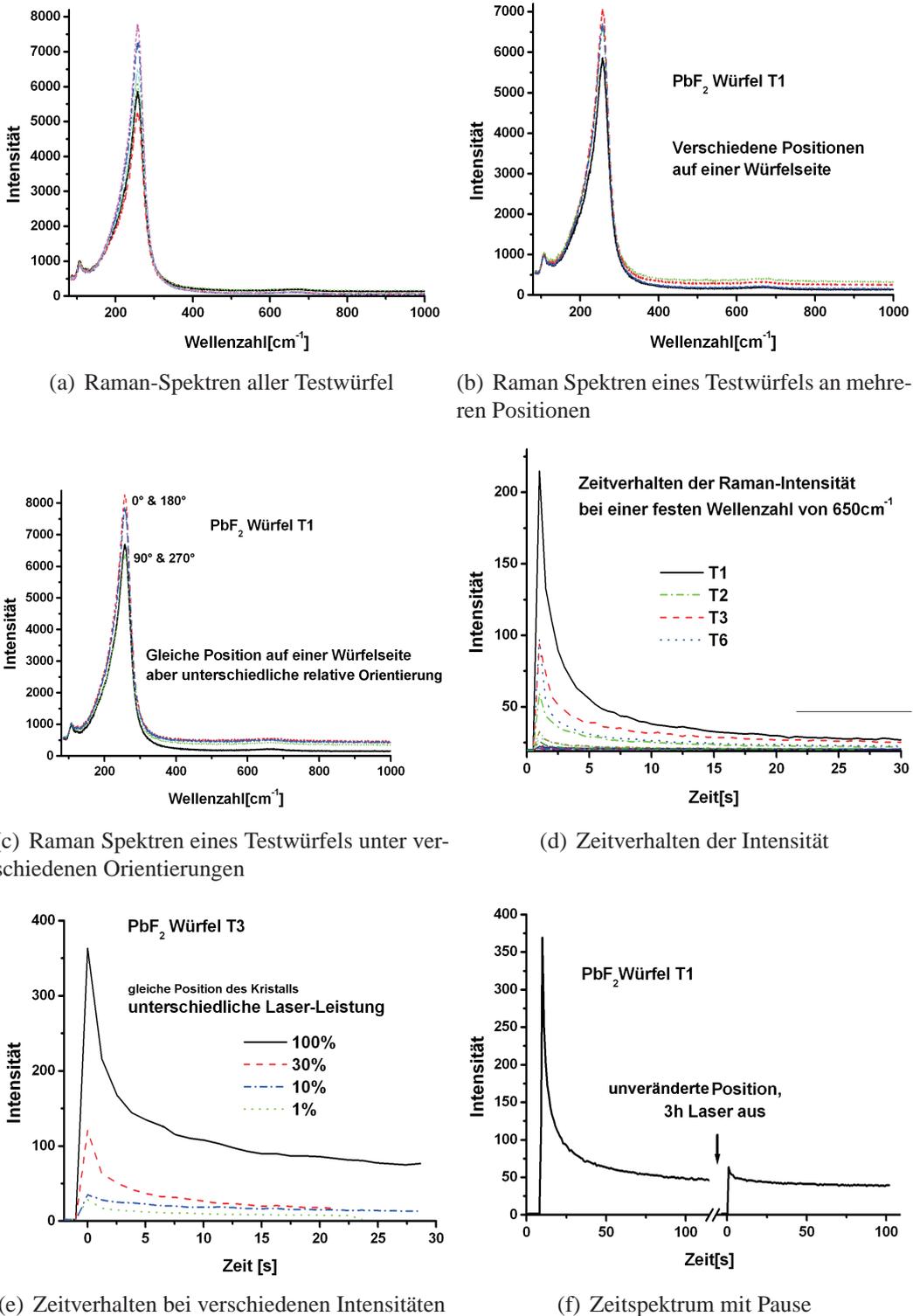


Abbildung 5.7: Raman-Spektren . Bei a), b), c) ist die Intensität der gestreute Ramanphotonen gegen die Wellenlängenverschiebung in cm^{-1} aufgetragen. Die Wellenlänge der unverschoben Rayleigh-Linie bei 0cm^{-1} ist unterdrückt. Bei d), e) und f) ist die Intensität bei einer festen Wellenlängenverschiebung gegen die Zeit aufgetragen. Zum Zeitpunkt Null wurde jeweils der Laser eingeschaltet. Bei f) wurde für 3h die Messung unterbrochen und der Laser in dieser Zeit ausgeschaltet.

Zeitverhaltens unternommen.

5.1.4 Fluoreszenz Messungen

Die Methode

Die Lumineszenz im Allgemeinen ist die Abgabe von Licht aus einem angeregten Zustand heraus. Eine Form bildet die Photolumineszenz, die sich in die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz aufgliedert. Bei der Phosphoreszenz ist die Emissionszeit $\tau > 10^{-4}$ und kann sogar mehrere Tage betragen. Bei der Fluoreszenz ist die Zeitkonstante dagegen $\tau \approx 10^{-10}s - 10^{-6}s$.

Man kann nun die anregende Wellenlänge konstant lassen und die Emission bei verschiedenen Wellenlängen messen, oder man variiert die Anregungswellenlänge und misst die Emission bei einer festen Wellenlänge. Dies liefert Aussagen über die energetische Struktur der Probe. Denn wenn es Fehlstellen oder Fremdatome in dem System gibt, dann ist die energetische Struktur geändert. Mit dieser Methode erhofften wir uns Unterschiede in den GRuppen der Testwürfel zu finden. Mit gepulster Anregung kann man mit weiteren experimentellen Tricks auch die Zeitkonstante bestimmen.

Die Messungen

Die Messungen wurden am Max Planck Institut für Polymere in Mainz durchgeführt. Die Proben wurden mit Hilfe des FluoroMeter⁶ gemessen (Abbildung:5.8). Es besteht aus einer Xenon-Hochdruck-Lampe, zwei Monochromatoren, einer Probenkammer und zusätzlicher Optik. Mit dem ersten Gittermonochromator wird die Anregungswellenlänge eingestellt und mit dem zweiten Gittermonochromator kann man die zu messende Wellenlänge variieren.

Es wurde zum Einen die Wellenlänge der Anregung variiert und bei einer festen Wellenlänge, die Emission gemessen. Eine erste grobe Messung ergab einen Bereich für die Variation der Anregung von 250-420nm, und für die Emissionswellenlänge 440nm). Als nächstes wurde die Emissionswellenlänge gemessen, dazu wird bei konstanter Anregungswellenlänge, das Emissionsspektrum aufgenommen. Es wurden alle Probewürfel in gebleichtem Zustand gemessen, d.h. nach langer Ausheilungszeit. Zusätzlich wurde Kristall T5 mehrmals bestrahlt und gebleicht gemessen. Die Messungen wurden nach dem Zertrümmern der Würfel durchgeführt, so dass die Proben unterschiedliche Geometrie hatten.

⁶Jobin Yvon SPEX FluoroLog(II)

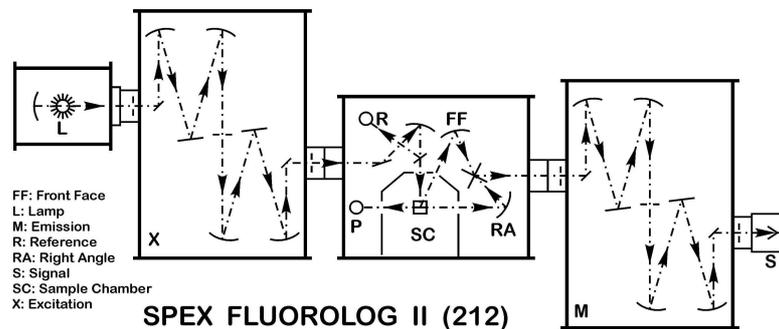


Abbildung 5.8: Der Aufbau des Fluorolog Geräts (Bild H.J Menges, MPI Mainz)

Ergebnisse

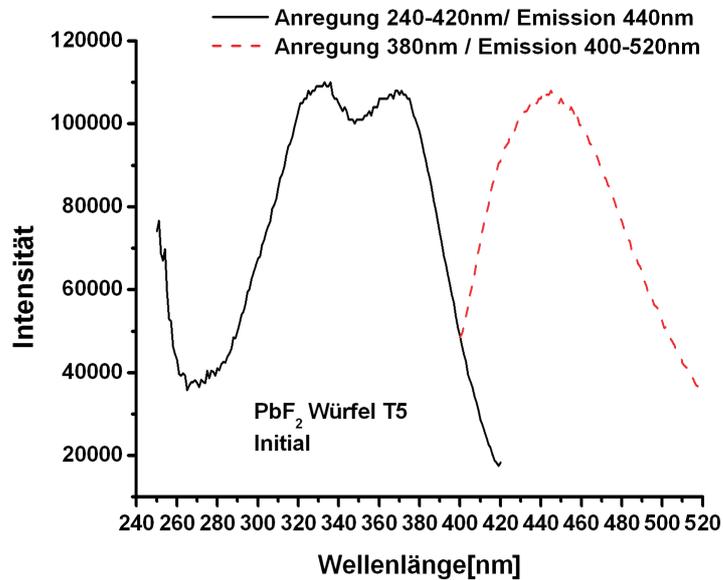
Es wurde eine deutliche Fluoreszenz gefunden. Im Anregungsspektrum (Abbildung:5.9) tritt eine typische Doppelpackstruktur auf. Ein Zusammenhang zwischen der Höhe der beiden Peaks und dem Bestrahlungszustand des Kristalles konnte weder nachgewiesen noch widerlegt werden. Insbesondere unterscheiden sich die beiden Spektren im bestrahlten Zustand.

Anregung und Fluoreszenz von PbF_2 wurde bereits in [Liidja 1973] und [Eijkelenkamp 1977] untersucht. Jedoch wurde dort bei einer Temperatur von 4,2K gemessen. Das Fluoreszenz-Spektrum hat bei dieser Temperatur ein Maximum bei 550nm. Das Anregungsspektrum hat das erste Maximum bei 208nm und das zweite bei 226nm, d.h die Struktur ist die selbe wie sie an den Testwürfel gemessen wurde, jedoch auf Grund des Temperatur unterschiedes verschoben. Die gefundenen Banden wurden Strahlungsübergängen der kationischen Excitonen zugeordnet. Es ist daher davon auszugehen, dass das gefundene Fluoreszenzverhalten typisch für Bleifluorid ist und dies keine weiteren Aussagen über das Problem der unterschiedlichen Strahlungsempfindlichkeit zulässt.

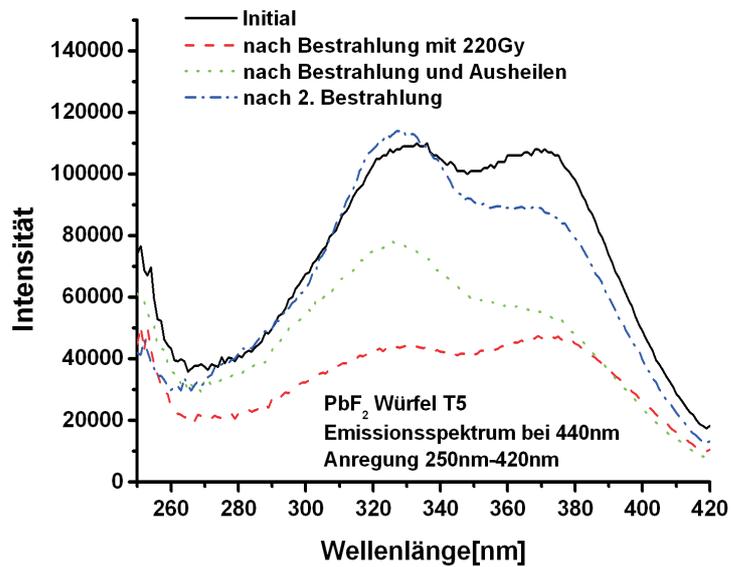
Es wurde auch versucht die laserinduzierte Fluoreszenz, die bei der Ramanmessung gefunden wurde zu reproduzieren. Hierfür wurde die Anregungswellenlänge auf 628nm eingestellt und die Fluoreszenz bei 640nm wie bei der Ramanmessung gesucht. Es konnte dabei keine Fluoreszenz festgestellt werden. Vermutlich liegt das daran, dass die Lampe eine wesentlich geringer spektrale Leistung hat als der Laser, und die Fluoreszenz nur mit Lasern gesehen werden kann.

5.2 Untersuchungen auf Verunreinigungen

Zur Untersuchung der Verunreinigungen in den Kristallen wurde zum einen die Neutronenaktivierungsanalyse benutzt und zum anderen die Sekundärionenmassen-



(a) Anregung/Fluoreszenz von T5



(b) Anregung von T5 in verschiedenen Bestrahlungszuständen

Abbildung 5.9: Anregung/Emission von T5; aufgetragen ist die gemessene Intensität über der Wellenlänge. Auffällig ist die unterschiedliche relative Höhe des Doppelpeaks

spektrometrie, die Glimmentladungsmassenspektrometrie und die Induktive gekoppelte Plasmamassenspektrometrie. Da letzter drei Methode alle samt der Ionenspektroskopischen Methoden angehören möchte ich kurz die Grundlagen der Ionenspektroskopie erläutern, soweit sie für das Verständnis der drei Methoden wichtig sind. Die Ionenmassenspektroskopie besteht immer aus drei Teilbereichen. Zuerst muss das Probenmaterial in Ionen zerlegt werden; dannach müssen die Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt werden, und schliesslich muss man die Ionen nachweisen. Das Erzeugen der Ionen kann durch eine Vielfalt an Reaktionen geschehen:

- Plasma-Entladung
 - Glimmentladung : Glimmentladung führt zur Zerstäubung der Probe
 - Inductive Coupled Plasma ICP : Ein elektrisch durch Induktion aufgeheiztes Plasma (8000K, hochionisierte Atome) atomisiert und ionisiert die Probe
- Ionenbeschuss : Primäre monochromatische Ionen treffen auf eine Oberfläche und lösen dort die zu analysierenden Sekundärionen aus

Nach dem Erzeugen der Ionen aus der Probe hat man ein Gemisch der verschiedenen Atomsorten, verschiedene Ladungszustände und auch Verbindungen. Um diese voneinander zu trennen gibt es im wesentlichen vier Methoden:

- Sektorfeld Massen-Spektrometer: Zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten wird ein homogenes Magnetfeld erzeugt. Die Polschuhe haben die Form eines Kreissektors. Teilchen gleicher Geschwindigkeit beschreiben in einem homogenen Magnetfeld (v senkrecht auf B) Kreisbahnen (bzw Teile eines Kreises), deren Radius nur vom Verhältnis Masse zu Ladung des Teilchens abhängt. Die getrennten Teilchen können gleichzeitig durch mehrere Detektoren an verschiedenen Stellen oder nacheinander durch Verschieben eines Detektors nachgewiesen werden. Da bei der Auswahl von Teilchen gleicher Geschwindigkeit in einem Geschwindigkeitsfilter die Ausbeute sehr gering ist, verwendet man doppelt fokussierende Systeme. Bei diesen wird durch eine geeignete Feld-Geometrie erreicht, dass bei gleichem Masse/Ladung-Verhältnis auch Teilchen mit abweichenden Geschwindigkeiten an der selben Stelle auf den Detektor treffen. Das Sektorfeld-MS deckt einen Messbereich bis über 10000 amu/q ab, bei einer Auflösung bis etwa 1000, so dass sich noch Massenunterschiede auf Grund von Bindungsenergien nachweisen lassen.
- Quadrupol Massen-Spektrometer: Vier runde Metallstäbe sind parallel angeordnet. Die Kreismittelpunkte liegen auf den Ecken eines Quadrates. Je zwei

gegenüberliegende Stäbe liegen auf dem gleichen Gleichspannungspotential (etwa 250V), dem eine hochfrequente Wechselspannung (etwa 1500V) unterschiedlicher Phase (180°) überlagert ist. Die auf die gleiche Geschwindigkeit beschleunigten Ionen treten in die Symmetrieachse des Systems ein. Das Hochfrequenzfeld zwingt die Teilchen auf eine spiralähnliche Bahn um die Symmetrieachse. Bei festgelegter Frequenz ist nur für ein bestimmtes Masse/Ladungs-Verhältnis der Spiraldurchmesser stabil. Nur diese Teilchen erreichen den Detektor am Bahnende. Wegen des inhomogenen Feldes bewegen sich die anderen Teilchen entweder auf einer gekrümmten Bahn oder mit zunehmendem Spiralradius aus dem System heraus. Durch systematische Änderung der Frequenz der Wechselspannung lässt sich nacheinander das gesamte Spektrum abscannen. Der Messbereich reicht bis etwa 4000 amu/q.

- Flugzeit Massenspektrometer TOF: Alle Ionen durchlaufen das selbe elektrische Beschleunigungsfeld. Pro Ladung nehmen sie daher die gleiche Energie auf. Teilchen mit gleichem Masse/Ladungsverhältnis haben daher auch die gleiche kinetische Energie. Unterschiedliche Massen haben dabei unterschiedliche Geschwindigkeiten. Nur für eine sehr kurze Zeit werden durch einen elektrischen Puls Teilchen ionisiert und beschleunigt. Es werden also in bestimmten, kurzen Zeitabständen Wolken von Teilchen mit einheitlicher Flugrichtung aber unterschiedlicher Geschwindigkeit produziert. Die Teilchen durchlaufen eine lange Flugstrecke (evakuiertes Rohr, etwa 1m Länge) und kommen daher zu verschiedenen Zeiten (einige Mikrosekunden) beim Detektor (Elektron-Multiplier) an. Der Messbereich reicht bis etwa 1000 amu/q.
- Ionenkäfig Massenspektrometer : Die ionisierten Teilchen werden in einem Raum durch elektrische oder magnetische Wechselfelder für einige Zeit eingeschlossen. Die Frequenz (Zyklotronfrequenz) bestimmt, welche Teilchen sich dabei auf stabilen Bahnen bewegen. Ändert sich die Frequenz, verlassen die Teilchen den Raum und werden im Detektor nachgewiesen, während andere Teilchen stabile Bahnen einnehmen. Auf den stabilen Bahnen können die Teilchen Energie aus einem zusätzlichen elektrischen Wechselfeld gleicher Frequenz aufnehmen. Dabei vergrößert sich der Bahnradius, während die Drehfrequenz konstant bleibt. Aus der Schwächung des Zusatzfeldes kann auf die Anzahl der resonanten Teilchen geschlossen werden. Durch einen kurzen HF-Puls, dessen Frequenzen während dieser kurzen Zeit über einen bestimmten Bereich variieren (Cirp), werden nacheinander alle Teilchen auf resonante Bahnen gebracht. Im Detektorsignal sind alle diese Frequenzen, jedoch mit unterschiedlicher Schwächung gleichzeitig enthalten. Durch eine Fourier-Transformation lassen sich diese Anteile wieder trennen, so dass man aus dem Antwortsignal auf einen einzigen HF-Impuls (Cirp) das gesamte Massenspektrum ermitteln kann. Das Verfahren lässt eine extrem hohe Auf-

lösung von $\delta m/m = 1 : 1000000$ zu.

Nachdem die verschiedenen Ionen räumlich und/oder zeitlich getrennt sind, müssen sie nachgewiesen werden. Dafür gibt es fünf hauptsächlich angewandte Methoden:

- Faraday Becher : Die Ionen treffen auf eine Elektrode im Innern eines becherförmigen Ionen-Sammlers. Das Innere eines Bechers ist feldfrei, so dass die beim Auftreffen abgegebene Ladung sofort über die Elektrodenleitung abfließt. Diese Ladung wird mit einer empfindlichen Elektronik (Ladungsverstärker = integrierender Stromverstärker) gemessen. Die nun neutralisierten Teilchen lagern sich teilweise im Innern des Bechers an und desorbieren nach einiger Zeit wieder. Sie werden von der Vakuumpumpe abgesaugt. Die Masse liegt im Bereich von ng. Der Nachweis von Ladungen erfolgt sehr genau. Es lässt sich die Anzahl der Elementarladungen absolut bestimmen
- Sekundär-Elektronen-Vervielfacher SEV: Die Ionen treffen auf eine Elektrode, aus der sie in der Regel mehrere Elektronen herausschlagen. Diese werden im elektrischen Feld beschleunigt, treffen auf die nächste Elektrode (auch Dynode) und setzen dort wieder jeweils mehrere Elektronen frei. Über mehrere Stufen erhält man so eine Elektronen-Vervielfachung. Die Messung ist sehr empfindlich, aber nicht so sehr genau, da die Freisetzung von Elektronen statistisch erfolgt. Es ist nur eine Relativmessung der Ladung möglich.
- Channeltron (besondere Bauform eines SEV): Sekundärelektronen werden in einer langen, gekrümmten Röhre durch eine Hochspannung beschleunigt und schlagen bei jedem Auftreffen auf die Röhrenwand neue Elektronen heraus
- Mikro-Channel-Platte MCP : Eine Keramikplatte (z.B. 50mm Durchmesser) ist von mehreren Tausend Löchern im Mikrometerbereich durchsetzt. Die Kreisflächen und die Innenseiten der Bohrungen sind metallisch oder mit Graphit beschichtet. In die Bohrungen eintretende Ionen lösen dort Elektronen aus. Eine Hochspannung zwischen den beiden Plattenseiten beschleunigt die Elektronen, die beim Auftreffen auf die Bohrungswand Sekundärelektronen auslösen. Jede Bohrung stellt einen SEV dar. Bei geeigneter Unterteilung der Anodenseite und separate Ableitung der Ladungen ist eine orts aufgelöste Detektion möglich

5.2.1 Sekundärionenmassenspektrometrie

Die Methode

Die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) ist eine Methode, mit der man Oberflächen auf Verunreinigungen untersuchen kann.

Bei der SIMS wird ein Primärionenstrahl auf die zu untersuchende Probe geschossen. Als Primärionen werden i.a. Sauerstoff (O^- , O^+), Argon (Ar^+) oder Caesium (Cs^+) verwendet, die auf eine Energie von 5-20 keV beschleunigt werden; der Strahlstrom beträgt dabei ca. 1nA. Der Primärionenstrahl wird mit elektrostatischen Linsen auf die Probe fokussiert, der Durchmesser des Brennflecks (und damit der analysierten Fläche) mißt zwischen 1 und 50 μm . Um eine Aufladung der Probe durch den Primärstrahlstrom zu verhindern, muß die Probe entweder elektrisch leitend sein oder vergoldet werden. Durch die auftreffenden Primärionen werden aus der Probe einzelne Atome und Moleküle herausgeschlagen, die sowohl elektrisch neutral als auch positiv oder negativ geladen sein können. Wenn man beispielsweise Glas als Probe benutzen würde, dann könnte man neben dem elementaren Silizium (Si, Si^+ , Si^-) und Sauerstoff (O, O^+ , O^-) auch noch Moleküle wie z.B. Si_2 , O_2 , SiO, SiO_2 vorfinden.

Der Primärionenstrahl dringt nur wenige Atomlagen tief in die Oberfläche der Probe ein, so dass man ausschliesslich die Oberfläche analysiert. Da aber dabei die Oberfläche vom Primärionenstrahl abgetragen wird, kann man damit auch nacheinander Oberflächenschichten durchscannen und erhält damit ein Tiefenprofil der Probe bis zu Tiefen von mehreren μm .

Die Sekundärionen werden mittels eines elektrischen Feldes, das zwischen der Probe und einer Elektrode anliegt, auf einige kV beschleunigt. Zunächst durchläuft der Sekundärionenstrahl ein elektrostatisches Energiefilter mit einer Auflösung von 5-40eV und dann einen 90°-Sektormagneten, der die Ionen nach ihrem e/m Verhältnis trennt. Die Intensität des Sekundärionenstrahls wird dann mit einem Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) gemessen. Dieser kann Zählraten von 10^{-1} bis 10^6 Ionen pro Sekunde messen. 10^{-1} Ionen pro Sekunde bedeutet einen Ionenstrom von $1.6 \cdot 10^{-20}$ A. Durch die hohe Empfindlichkeit des SEV und die hohe Intensität bzw. Dichte des Primärstrahls ist die Ionensonde ein außerordentlich empfindliches Meßgerät. Nahezu alle Elemente können mit Konzentrationen bis hinunter in den ppm-Bereich bei einer räumlichen Auflösung von 5-50 μm nachgewiesen werden.

Das Experiment

Die Untersuchung wurde am Max Planck Institut für Chemie, Abteilung Kosmochemie in Mainz durchgeführt. Dort gibt es eine $ims3f^7$ Ionensonde. Die Sekun-

⁷CAMECA, Frankreich

därionenoptik der ims3f Ionensonde ist so ausgelegt, dass ein sekundärionenoptisches Bild der Probe entsteht. Die Elektrode gegenüber der Probe bildet zusammen mit der Probe eine Immersionslinse, die als Objektiv des Ionenmikroskops dient. Um ein Bild der Probe zu erzeugen, wird der Sekundärstrahl von der Projektionslinse auf ein Channeltron und von dort auf einen Leuchtschirm projiziert. Damit ist das ims3f optimal um Oberflächenbilder und Tiefenprofile aufzunehmen. Das Volumen, das bei einer Messung erfasst wird ist in etwa $100\mu\text{m}^3$. Als Primärstrahl wurde ein O^- -Strahl verwendet.

Auf Grund der starken Auslastung des Gerätes war es nur möglich drei Messungen zu machen. Es wurde eine Messung an T1 gemacht und an T21 wurde an zwei Positionen gemessen. Von den Würfeln wurden Bruchstücke in eine Halterung eingebettet und dort eingegossen. Anschliessend wurde die Halterung mitsamt dem Kristall abgeschliffen, bis die alte Oberfläche abgetragen ist und eine neue saubere Oberfläche entstanden ist. Damit ist man sich sicher, dass man die Verunreinigungen aus dem Inneren des Kristalls untersucht und diese nicht von der ehemaligen Oberfläche stammt. Die Oberfläche wurde dann mit Gold bedampft, um die Probe leitfähig zu machen und ein Aufladen der Probe zu verhindern. Bei T21 hatten die beiden Messpositionen einen Abstand von 5mm.

Ergebnisse

Prinzipiell kann man mit dieser Methode fast alle Elemente untersuchen. Da für eine Messung in dem Konzentrationsbereich für jedes Element die Ereignisse für 20s integriert werden mussten und mehrer Messzyklen durchlaufen wurden, haben wir aus Zeitgründen nur die in der Tabelle stehenden Elementen gemessen. Dazu haben wir die Daten der Glimmentladungsmassenspektrometrie als Referenz herangezogen, um abzuschätzen welche Elemente wir überhaupt erwarten können. Besonders boten sich die Lanthaniden an, da es in der Arbeitsgruppe eine Software gibt, die aus wenigen Stützpunkten in der Lanthaniden-Reihe alle Elemente der Gruppe errechnen kann. Daher trägt bei diesen Elementen neben dem statistischen Fehler auch noch ein Rechnungsfehler bei.

Bei den Elementen, die bestimmt wurden, fällt auf, dass T1 teilweise um Grössenordnungen mehr Konzentration hat als T21. T1 enthält einen Faktor tausend mehr an La, Gd, Yb, Lu, Hf. Vergleicht man die beiden Messungen an T21, die von etwa 3mm auseinanderliegenden Punkten gemacht wurden, so sind die Messwerte im Bereich der Fehler gleich. Dies lässt darauf schliessen, dass der Kristall lokal homogen ist. Ob der Kristall jedoch auch an einem anderen Bruchstück eine ähnliche Konzentration aufweist ist damit jedoch nicht gesagt.

Ein Vergleich von T1 mit den Werten der Glimmentladungsmassenspektrometrie, die die Konzentration der Verunreinigung im Rohmaterial angibt, zeigt, dass T1 einen Faktor 10 mehr an Ba, Gd, Yb und Hf enthält.

Die SIMS liefert für etliche Elemente quantitative Werte. Auf Grund der guten Orts-

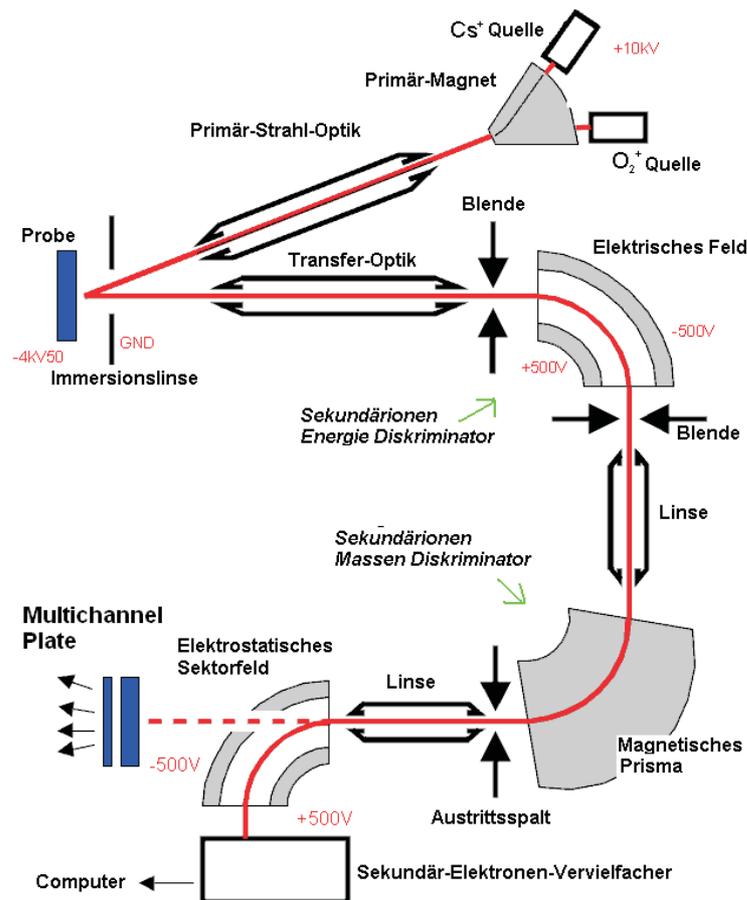


Abbildung 5.10: Aufbau zur Sekundärionenmassenspektrometrie. Die Primärionen werden auf die Probe beschleunigt und erzeugen dort Sekundärionen. Diese werden dann in einem elektrischen Feld nach ihrer Energie getrennt und dann in einem Magnetfeld nach ihrer Masse getrennt. Die Ionen erzeugen dann mit dem Channeltron ein Bild der Probe. Der Nachweis erfolgt dann letztlich mit einem Faraday-Becher. Bild nach Martin Gritsch, Universität Wien

Element	Konz.(ppb)T21 1.Pos	Konz.(ppb) T21 2.Pos	Konz.(ppb) T1	GDMS(ppb)
Cs	7,6±1,1	6,4±1,0	13,3±1,6	<10
Ba	24,5±1,2	24,4±1,2	1490±10	<100
La	0,1±5,0	0,1±0,1	11,7±0,8	<50
Ce	0,7±0,2	0,7±0,2	19,1±1,0	<50
Pr	0,1±0,1	0,0±5	3,5±0,4	<10
Nd	0,2±0,1	0,1±0,1	10,1±0,8	<50
Sm	0,2±0,2	1,2±4,0	0,2±0,4	<50
Eu	0,1±0,2	0,1±0,2	0,0±0,5	<50
Gd	2,2±0,6	3,6±0,8	1890±11	<10
Tb	0,2±0,1	0,0±0,0	3,1±0,4	<3000
Dy	0,2±0,2	0,4±0,2	1,8±0,4	<100
Ho	0,0±5,5	0,0±5,6	0,3±0,1	<100
Er	0,0±12	0,3±0,1	0,4±0,2	100
Tm	0,0±5,8	0,0±5,9	0,1±0,1	<10
Yb	0,7±0,2	2,6±0,8	263±2	<50
Lu	0,1±7,9	0,1±8,7	62,6±2,2	<1300
Hf	0,5±68	3,1±82	559±25	<50
Na	37,2±1,5	54,0±1,8	7,0±0,7	510
Mg	9,1±0,6	13,3±0,7	2,6±0,3	810
Al	25±2	23±2	17±2	18000
Si	7,6±0,8	3,5±0,5	2,1±0,4	2200
K	4,6±0,7	6,2±0,8	13,4±1,3	<100
Zr	1,2±0,5	1,6±0,6	13,1±1,7	<600
Pb	(81,4±0,4)%	(81,4±0,4)%	(81,4±0,4)%	-

Tabelle 5.3: Messergebnisse der Sekundär Ionen Massen Spektrometrie. Alle Angaben sind in ppb(parts per billion = 10^{-9}), nach Gewicht. Der Fehler setzt sich aus dem statistischen und einem Rechnungsfehler zusammen. Die Lanthaniden wurden anhand einer Software aus einigen Stützpunkten errechnet, daher kann es bei diesen vorkommen, dass der Fehler grösser ist als der Wert. Im Rahmen der Fehler weist T1 eine höher Konzentration an Verunreinigungen auf als T21. Ausserdem weist T1 bei einigen Elementen eine höher Konzentration auf, als bei der Glimmentladungs-Massenspektrometrie GDMS (siehe Anhang).

auflösung ist man jedoch stark von der Homogenität abhängig. Daher sollte man mehrere Messungen an verschiedenen Bruchstücken des selben Würfels machen, auch die globale Homogenität der Testwürfel zu bestimmen. Eine Messung ist mit einem Zeitaufwand von etwa einem Tag verbunden, was die systematische Messung an vielen Proben und mit vielen Positionen erschwert.

5.2.2 Glimmentladungsmassenspektrometrie

Die Methode

Bei der Glimmentladungsmassenspektrometrie (Glow Discharge Mass Spectrometry GDMS) handelt es sich um eine Ionenmassenspektroskopische Methode, bei der die Ionen mittels Glimmentladung aus der Probe erzeugt werden.

Die Ergebnisse

Die Messung wurde von SICCAS mit einem GDMS VG9000⁸ durchgeführt. Dieses Gerät benutzt eine Glimmentladungszelle, um die Ionen zu erzeugen; mit einem Sektorfeldmagnetsystem werden die Ionen getrennt und mit einem Faraday-Becher werden die Ionen nachgewiesen.

Genauere Bedingungen der Messungen sind uns unbekannt. Die Messung wurde von SICCAS an Rohmaterial durchgeführt. Es ist auch nicht klar, ob die Messergebnisse für alle Rohstoff-Chargen äquivalent sind, insbesondere ob diese Werte auch für die ersten Kristalle gültig sind. Dies ist jedoch der einzige Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Rohmaterials. Es fällt auf, dass etliche Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten. Es sind dies Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Br und W. Die Konzentrationen der übrigen Elemente ist geringer als die Nachweisgrenze.

Die Methode liefert die quantitative Zusammensetzung der Probe über das ganze Periodensystem und ist somit eine gute Methode, um die Verunreinigungen im Bleifluorid zu bestimmen. Leider steht im Raum Mainz kein solches Gerät zur Verfügung. Ausserdem ist nicht bekannt mit welchem zeitlichen Aufwand eine Messung durchgeführt werden kann.

Da uns diese Ergebnisse bereits vor Beginn dieser Arbeit vorlagen, dienten mir diese Ergebnisse als grobe Abschätzung dessen, was ich erwarten konnte. Auf Grund dessen wurde der Messzyklus für die Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie bestimmt. Da wir dabei keine Zeit hatten alle Elemente zu messen.

⁸VG Elemental UK

Element	Konzentration(ppm)	Element	Konzentration (ppm)	Element	Konzentration
Li	<0,05	Be	<0,01	B	<0,05
C	—	N	—	O	—
F	Matrix	Na	0,51	Mg	0,81
Al	18	Si	2,2	P	0,12
S	0,81	Cl	0,86	K	<0,1
Ca	2,2	Sc	<0,005	Ti	<0,05
V	<0,005	Cr	<0,05	Mn	<0,1
Fe	0,36	Co	<0,05	Ni	<0,05
Cu	0,29	Zn	0,47	Ga	-
Ge	<0,5	As	0,33	Br	0,07
Se	<0,2	Rb	<0,05	Sr	<0,05
Y	<0,01	Zr	<0,6	Nb	<0,01
Mo	<0,05	Ru	<0,05	Rh	<0,05
Pd	<0,2	Ag	—	Cd	<0,6
In	<1	Sn	<0,5	Sb	<0,1
Te	<0,5	J	<0,01	Cs	<0,01
Ba	<0,1	La	<0,05	Ce	<0,05
Pr	<0,01	Nd	<0,05	Sm	<0,05
Eu	<0,05	Gd	<0,1	Tb	<3
Dy	<0,1	Ho	<0,1	Er	<0,1
Tm	<0,01	Yb	<0,05	Lu	<1,3
Hf	<0,05	Ta	—	W	120
Re	<0,05	Os	<0,05	Ir	<0,05
Pt	<0,05	Au	<1	Hg	<0,5
Tl	<0,1	Pb	Matrix	Bi	<0,5
Th	<0,01	U	<0,01		

Tabelle 5.4: Messergebnisse der Glimmentladungs-Massensepektrometrie; diese Ergebnisse wurden von SICCAS zur Verfügung gestellt, Messbedingungen und damit Fehler sind nicht bekannt. Angaben in ppm der Masse. Man erkennt W, Al, Mg, Si als Hauptverunreinigungen.

Element	unbehandelt	gereinigt
Mg	3,02±0,66	2,09±0,55
Cr	0,16±0,03	0,07±0,01
Fe	5,75±1,11	4,43±0,29
Cu	0,23±0,12	0,16±0,05
Zn	0,41±0,06	0,49±0,18

Tabelle 5.5: Ergebnis der ICPMS-Messung an einem unbekanntem Bruchstück; alle Angaben in $\mu\text{g/g}$; gereinigt in 10% HNO_3

5.2.3 Induktiv-Gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie

Die Methode

Die Induktiv Gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ICPMS) ist eine Methode zur quantitativen und qualitativen Elementanalyse. Bei ICPMS wird ein Proben-Aerosol mit einem Argon-Strom in eine Plasmafackel (torch) transportiert. durch die hohe Temperatur des induktive gekoppelten Plasmas wird das Proben-Aerosol verdampft und fast vollständig ionisiert. Die Ionen werden mittels Hochvakuum in ein Quadrupol-Massenspektrometer gebracht und mittels Ionenoptik dort zu einem Ionenstrahl fokussiert. Das Quadrupol-Massenspektrometer trennt die Ionen nach M/Z Verhältnis und diese werden dann mit einem Detektor nachgewiesen.

Die Herstellung des Aerosol aus der Probe erfolgt durch einen Laser. Der Laser verdampft dabei Probenmaterial.

Das Experiment

Das Experiment wurde am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt. Für das Sektorfeld wurde ein ICP-SFMS Element 2⁹ verwendet.

Es wurde ein Bruchstück eines Kristalles benutzt, dessen weitere Eigenschaften nicht bekannt sind. Damit sollte die Methode getestet werden.

Die Ergebnisse

Diese Messung war nur eine Testmessung an einem Bruchstück um herauszufinden, ob diese Methode geeignet ist um die Proben zu messen. Mit der verwendeten

⁹Finnigan MAT, Bremen, Germany

Apparatur wird normalerweise Blei in Spuren gemessen. Daher ist die Messung von Bleifluorid mit erheblichem Reinigungsaufwand verbunden. Desweiteren würde der gesamte Messzyklus aller Proben mehrere Tage Mess- und Vorbereitungszeit in Anspruch nehmen. Es kann auch nur ein kleines Spektrum an Elementen bestimmt werden. Daher wurde aufgrund der starken Auslastung des Gerätes entschieden, die Messungen damit im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht durchzuführen.

5.2.4 Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

Die Methode

Die Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse INAA ist eine Art von Nuklearspektroskopie. Bei Bestrahlung von Material mit Neutronen werden radioaktive Nuklide nach den folgenden Kernreaktionen gebildet: neutroneninduzierter γ -Zerfall (n,γ), neutroneninduziertes Protonabdampfen (n,p), neutroneninduzierter α -Zerfall (n,α), neutroneninduziertes Neutronenabdampfen ($n,2n$) und neutroneninduzierte Spontanspaltung (n,f). Der Anteil der einzelnen Reaktionen an der Gesamtreaktionsrate hängt von der elementaren Zusammensetzung des bestrahlten Materials und von der Neutronenenergie ab. (n,γ)-Reaktionen verlaufen mit hoher Ausbeute bei der Wechselwirkung von Materie mit thermischen und epithermischen Neutronen, deren Energien im Bereich von 0,005 eV bis 0,5 eV bzw. 0,5 eV bis 1 keV liegen. Dabei wandelt sich das Targetnuklid in das um eine Masseneinheit schwerere Isotop um. (n,p), ($n,2n$) und (n,α)-Reaktionen sind Schwellenreaktionen und erfolgen erst bei Neutronenenergien oberhalb einer Schwellenenergie. Diese liegt i.a. bei Werten größer als 2 MeV, d.h. im Bereich der schnellen Neutronen. Kernspaltungsreaktionen - (n,f)-Reaktionen - spielen nur dann eine Rolle, wenn in der Analysenprobe spaltbare Nuklide, z.B. Uranisotope, vorhanden sind. Die INAA ist keine elementspezifische sondern vielmehr eine isotopspezifische Methode. Die Aktivität eines durch Neutronenaktivierung gebildeten Radionuklides kann durch die Aktivierungsgleichung beschrieben werden:

$$A = \sigma\phi N(1 - e^{-\lambda t_B}) * e^{-\lambda t_Z} \quad (5.2)$$

- A = Aktivität des gebildeten Radionuklids in Bq
- σ = Wirkungsquerschnitt der Kernreaktion in barn
- ϕ = Neutronenflußdichte der Bestrahlungsquelle in $n\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
- mit N = Anzahl der Atome des Ausgangsnuklides in der Probe
- t_B = Bestrahlungszeit
- t_Z = Abklingzeit
- λ = Zerfallskonstante des gebildeten Radionuklids

Die in unserem Fall verwendete Reaktion ist die (n,γ) Reaktion. Gemessen wird die Anzahl von γ -Photonen mit bekannter Energie. In einem γ -Detektor (meist Ger-

manium) wird die Energie der γ -Quanten der angeregten Atomkerne gemessen und diese Energien mit Tabellenwerken¹⁰ verglichen, in denen zu den Energien die zugehörigen Mutter-Isotope stehen.

Ein typischer Germanium Detektor besteht aus einem Germanium-Kristall. Der Germanium-Kristall stellt eine spezielle Diode dar, die in Sperrichtung gepolt ist. Im Ruhezustand fließt daher kein nennenswerter Strom, zumal der Detektor im Betrieb durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird. Trifft ein Photon im Innern des Germaniums ein Elektron, so wird das freigeschossene Elektron auf kurzer Wegstrecke abgebremst, wobei sich eine Ionisationsspur aus Elektron-Lochpaaren bildet. Die Ladungsträger rufen einen Stromimpuls hervor, dessen Amplitude der Energie des Elektrons exakt proportional ist. Dieser Stromimpuls wird verstärkt und in einem Vielkanalanalysator gemessen.

Die Messungen

Es wurden von sechs Testwürfeln (T1, T5, T6, T10, T11, T21) jeweils drei Bruchstück verwendet. Diese wurden eingewogen und in Ethanol gewaschen. Es wurden dann für jeden Probewürfel drei verschiedene Messungen durchgeführt. Die Bestrahlungen wurden in dem Triga Mark II Reaktor¹¹ am Institut für Kernchemie in Mainz durchgeführt. Der Reaktor wird bei einer Leistung von $100kW_{therm}$ betrieben. Es sind verschiedene Bestrahlungseinrichtungen vorhanden, an denen unterschiedliche Neutronenflüsse herrschen.

Zur Messung wurde ein Reinst-Germanium-Detektor benutzt, der γ -Energien im Bereich von 0,1 bis 4 MeV nachweisen kann. Um sowohl langlebige als auch kurzlebige Isotope messen zu können wurden folgende Bestrahlungs- und Abklingzeiten gewählt.

- 5 min Bestrahlung bei $1,7e12$ Neutronen/ cm^2s , 5 min Abklingen, 5 min Messen.
- 1h Bestrahlung bei $0,7e12$ Neutronen/ cm^2s , 30min Abklingzeit, 2*30 min Messzeit
- 6h Bestrahlung bei $0,7e12$ Neutronen/ cm^2s , 17-24h Abklingzeit, 1h Messzeit

Mit den kurzen Zeiten ist man empfindlich auf kurzlebige Isotope mit vielleicht großen Raten. Bei den langen Abklingzeiten sind die kurzlebigen Isotope dann abgeklungen und man ist empfindlich auf die langlebigen. Ausserdem treten uner-

¹⁰U. Reus and W. Westmeier, Catalog of GammaRays From Radioactive Decay

¹¹<http://www.kernchemie.uni-mainz.de/institut/reaktor.html>

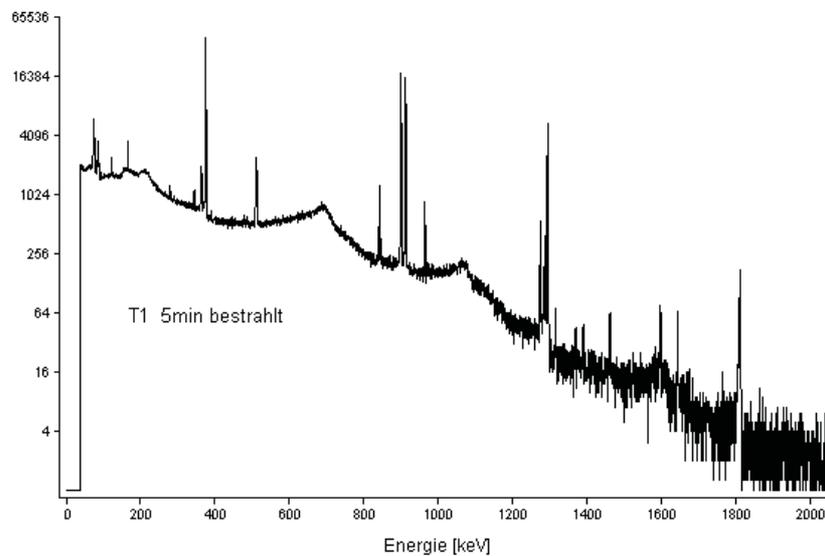


Abbildung 5.11: Gamma Spektrum T1 nach der 5min Bestrahlung. Deutlich sieht man die scharfen Linien der γ -Energien. Der Untergrund entsteht hauptsächlich durch Comptoneffekt.

wünschte Reaktionen mit hohem Wirkungsquerschnitt wie $Pb(n,\alpha)$ auf, die mit hohen Zählraten den Detektor in gewissen Regionen unempfindlich machen können. Die Proben wurden zum Messen umgefüllt, was eine Aktivität durch den Bestrahlungsbehälter ausschliesst.

Ergebnisse

Es konnten sechs Elemente eindeutig über die Gamma-Energien identifiziert werden. Dies sind Na, Al, Cl, Mn, La und W. Bei den anderen Elementen ist entweder die Konzentration zu gering, die Aktivierbarkeit zu gering oder der Untergrund zu hoch durch unerwünschte Reaktionen wie z.B $Pb(n,\alpha)$. Das Spektrum einer Messung ist in Abbildung:5.11 zu sehen. Tabelle:5.6 beschreibt das gemessene Ergebnis.

Das Ergebnis ist qualitativ zu sehen. Die Zählraten wurden in Impulse/sec und Gramm umgerechnet. Um daraus quantitativ die Menge der Verunreinigung ausrechnen zu können, müsste insbesondere die Effizienz des Detektors und der Messung genauestens bekannt sein. Ausserdem kann die Matrix, also das Material, in welchem sich die Verunreinigungen befinden (hier PbF_2), einen Einfluss haben. Daher werden am Institut für Kernchemie in Mainz immer Standards mit bekannten Konzentrationen mitbestrahlt und gemessen. Wollte man dennoch die genaue Men-

Test-würfel	Na-24 6h-Bestrahlung γ -Energie 1368 keV			Al-28 5min-Bestrahlung γ -Energie 1779 keV		
	PbF_2 Menge(mg)	Photonen aus (n, γ) in($s^{-1}g^{-1}$)	3σ (%)	PbF_2 Menge(mg)	Photonen aus (n, γ) in($s^{-1}g^{-1}$)	3σ (%)
T1	128,2	1,87	17,7	185,1	2,55	38,2
T5	158,2	2,35	12,7	184	7,14	22,1
T6	151,2	1,78	15,2	197,7	6,46	22,9
T10	148,1	0,55	30,9	193,7	<0,5	-
T11	173,8	0,26	45,4	192,2	0,86	63,8
T21	80,2	0,71	40,1	188,7	3,88	29,9
Test-würfel	Cl-38 1h-Bestrahlung γ -Energie 1642 keV			Mn-56 1h-Bestrahlung γ -Energie 846 keV		
	PbF_2 Menge(mg)	Photonen aus (n, γ) in($s^{-1}g^{-1}$)	3σ (%)	PbF_2 Menge(mg)	Photonen aus (n, γ) in($s^{-1}g^{-1}$)	3σ (%)
T1	119	5,58	28,3	119	1,85	28,1
T5	185,3	1,71	48,2	185,3	5,38	60,3
T6	146,7	<0,8	-	146,7	5,02	77,8
T10	192,2	1,11	52,1	192,2	<0,4	-
T11	154,5	1,42	53,2	154,5	0,6	66
T21	154,8	<0,8	-	154,8	<0,4	-
Test-würfel	La-140 6h-Bestrahlung γ -Energie 1596 keV			W-187 6h-Bestrahlung γ -Energie 685 keV		
	PbF_2 Menge(mg)	Photonen aus (n, γ) in($s^{-1}g^{-1}$)	3σ (%)	PbF_2 Menge(mg)	Photonen aus (n, γ) in($s^{-1}g^{-1}$)	3σ (%)
T1	128,2	3,76	8,7	128,2	25,87	10
T5	158,2	0,12	51,6	158,2	43,36	8,1
T6	151,2	1,3	49,8	151,2	38,14	8,4
T10	148,1	<0,05	-	148,1	<0,2	-
T11	173,8	<0,05	-	173,8	0,49	70,5
T21	80,2	<0,05	-	80,2	18,16	12,7

Tabelle 5.6: Messergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse; Angegeben ist die Menge an PbF_2 die bestrahlt wurde. Gemessen wurde dann die Anzahl der γ -Quanten mit einer festen Energie pro Sekunde und Gramm. Für die Bestimmung der Anzahl wurde die Peakfläche auf den Untergrund korrigiert (Abbildung:5.11) Der Fehler ist ein 3σ -Fehler mit dem $CL=99,5\%$. Es fällt auf das T5 und T6 sowie T10 und T11 jeweils in etwa gleiche Werte an Ereignisse haben. T1 und T21 fallen beide etwas heraus. Hervorzuheben ist das T1,T5 und T6 deutlich mehr Verunreinigungen aufweisen als die anderen drei Testwürfel.

ge an Verunreinigungen bestimmen, dann müsste man mit einer Standardlösung oder besser mit einem zertifizierten Kristall, dessen genaue Zusammensetzung bekannt ist, weitere Messungen machen, um die Zählraten zu eichen.

Man erkennt, dass die Proben T1, T5 und T6 deutlich mehr Verunreinigungen haben als die anderen Proben, insbesondere weisen diese Proben mehr Lanthan und mehr Wolfram auf. Desweiteren unterscheidet sich T21 sowohl von der Gruppe T10 und T11 als auch von der Gruppe T1, T5 und T6.

Die Methode ist nur auf Elemente sensitiv, die gut aktivierbar sind. So ist beispielsweise Eisen, als Element mit der grössten Bindungsenergie pro Nukleon sehr schlecht aktivierbar und kann daher nicht nachgewiesen werden. Die Messung erfordert einigen zeitlichen Aufwand. Daher konnten im Rahmen dieser Diplomarbeit wegen der starken Auslastung des Reaktors nur diese 15 Messungen gemacht werden.

Diese Ergebnisse sind ein starker Hinweis drauf, dass der Grund für die unterschiedliche Strahlungsresistenz der Kristalle durch unterschiedliche Konzentrationen von Verunreinigungen hervorgerufen werden, da die stark anfälligeren Kristalle bezüglich der Strahlung auch eine höhere Konzentration an Verunreinigungen aufweisen.

Kapitel 6

Messungen und Ergebnisse

Untersucht wurde die Strahlungsempfindlichkeit der Testwürfel und deren Ursachen. Die 15 Testwürfel lassen sich bezüglich ihrer Strahlungsempfindlichkeit in drei Gruppen einordnen (siehe Kapitel 4.6):

1. T1 Empfindlich gegenüber Strahlung; Regeneration beim Bleichen nach einem Tag; Absorbance Band bei 400-600nm
2. T5 und T6 Empfindlich gegenüber Strahlung; Regeneration beim Bleichen nach 6 Tagen; Absorbance bei 400-600nm flach
3. T2-T4; T7-T22 Unempfindlich gegenüber Bestrahlung. Transmission ändert sich kaum; Absorbance nahe der Null-Linie

Auf Grund der Regeneration der Schäden durch Bleichen, liegt der Verdacht auf Farbzentren nahe. Dies würde bedeuten, dass sich die verschiedenen Gruppen in der Art und Anzahl von Verunreinigungen und/oder strukturellen Ursachen unterscheiden. Daher wurden zwei Sorten von Messungen gemacht. Zu Untersuchung auf strukturellen Ursachen wurde die Röntgen-Diffraktion, die Raman-Spektroskopie, die Fluoreszenz-Messung und die Paramagnetische Elektronresonanzspektroskopie durchgeführt. Zur Untersuchung auf Verunreinigungen wurde die Neutronenaktivierungsanalyse und die Sekundärionenmassenspektrometrie durchgeführt.

Keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Gruppen bezüglich der Strahlungsempfindlichkeit lieferten:

Die Röntgen-Diffraktometrie lieferte zwar für alle Testwürfel einen Anteil von orthorhombischer Kristallstruktur, aber das Auftreten dieser Struktur ist nicht korreliert mit dem Phänomen der Strahlungsempfindlichkeit und trägt daher nicht dazu bei.

Die Raman-Spektroskopie lässt keine Schlüsse über das Vorhandensein von Farbzentren zu. Es wurde für alle Testwürfel ein identisches Spektrum aufgenommen.

Die Fluoreszenz-Messung liefert keine Unterscheidung zwischen den Gruppen. Es wurde das für Bleifluorid typische Fluoreszenzverhalten bei allen Testwürfeln

beobachtet.

Unterschiede zwischen den Gruppen lieferten:

Die Neutronenaktivierungsanalyse zeigt, dass die Testwürfel, die empfindlicher gegenüber Strahlung sind mehr Verunreinigungen enthalten. Insbesondere ist ein Unterschied in der Konzentration von La, W und Mn festzustellen.

Die Sekundärionenmassenspektrometrie konnte bestätigen, dass T1 eine wesentlich höhere Konzentration an Verunreinigungen hat als T21. Insbesondere bei Yb und Gd. Desweiteren konnte sie zeigen dass die Verunreinigungen lokal homogen verteilt sind.

Die Paramagnetische-Elektronresonanzspektroskopie konnte die drei Gruppe der Kristalle eindeutig reproduzieren. Die Mitglieder innerhalb einer Gruppe haben identische Spektren, die Gruppen zueinander haben eindeutig anderen Spektren.

Es lässt sich somit der Verdacht auf Verunreinigungen bestätigen. Die Gruppen(1 und 2) der empfindlichen Testwürfel haben eine höhere Konzentration an Verunreinigungen wie die Gruppe(3) der Testwürfel. Ausserdem scheinen sich die Gruppe1 und Gruppe2 in der Art der jeweiligen Verunreinigungen zu unterscheiden.

Kapitel 7

Zusammenfassungen und Ausblick

Diese Diplomarbeit war in zwei Themenbereiche unterteilt. Den Ausbau des A4-Kalorimeters und die Untersuchung einer bestimmten Form von Strahlenschäden an PbF_2 Kristallen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Bleifluorid-Kalorimeter von 511 auf 1022 Kanäle fertig gestellt. Dazu wurden 193 neue PbF_2 Detektorkristalle bei SICCAS bestellt und geliefert. An diesen Kristallen wurden die Transmission und die mechanische Dimensionen gemessen. Es wurden etwa 300 neue Detektormodule geklebt und diese in die Aluminium-Rahmen eingefügt. Insgesamt wurden 73 neue Rahmen in das Kalorimeter eingebaut. Im April 2003 konnten damit alle 1022 in Betrieb genommen werden.

Die Motivation zum zweiten Teil der Arbeit liefert die Tatsache, dass sich die Detektorkristalle unterschiedlich gegenüber ionisierende Strahlung verhalten. Ein 1/7 der Detektorkristalle ist empfindlich gegenüber der Strahlung und 6/7 der Kristalle hingegen sind unempfindlich. Diese 6/7 Verhalten sich jedoch gegenüber der Strahlung wie bereits in früheren Arbeiten gezeigt [Achenbach 2001]. Da sich der Rückgang der Transmission des 1/7 der Kristalle mit Licht ausheilen lässt, kommt der Verdacht auf, dass es sich dabei um Farbzentren handeln könnte, die durch die Bestrahlung angeregt werden und durch das Licht wieder in den Grundzustand zurückkehren. Diese können entweder aus Verunreinigungen oder aber auch aus anderen Fehlstellen bestehen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich auch Testwürfel aus PbF_2 , die zusammen mit den Detektorkristallen geliefert wurden, ebenfalls unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber Strahlung besitzen. Dies ist völlig analog zu den Detektorkristalle. Auf Grund des Verdachtes auf Farbzentren wurden verschiedene Untersuchungsmethode angewendet um die Struktur aufzuklären und um die Verunreinigungen zu untersuchen. Mit der Röntgen-Diffraktion konnte gezeigt werden, dass zwar alle Testwürfel einen Anteil an der orthorhombischen Kristallstruktur besitzen, dies aber nicht in Zusammenhang steht mit der unterschiedlichen

Empfindlichkeit. Die Neutronenaktivierungsanalyse und die Sekundärionenmassenspektrometrie, die zur Untersuchung auf Verunreinigungen durchgeführt wurden, konnten zeigen, dass die Empfindlichen Testwürfel mehr Verunreinigungen enthalten als die unempfindlichen. Dies sind insbesondere Yb, GD, LA und W. Die Paramagnetische-Elektronenresonanzspektroskopie konnte zwar die Testwürfel bezüglich ihrer Spektren in drei Gruppen einordnen, in Korrelation mit den Gruppen der Empfindlichkeit, jedoch ist die Interpretation der Spektren bisher nicht gelungen.

Es bleiben noch einige Fragestellungen offen. Das Messen weiterer Testwürfel mit der Neutronenaktivierungsanalyse und der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) würde eine bessere Statistik bieten. Die Aufnahme mit der SIMS von allen messbaren Elementen mit hoher Auflösung könnte neue Hauptverunreinigungen aufzeigen, die bisher nicht beachtet wurden. Die Interpretation der Paramagnetischen-Resonanzspektren könnte weitere Verunreinigungen benennen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen den Schluss zu, dass die unterschiedliche Strahlungsempfindlichkeit der Detektormodule auf eine unterschiedliche Konzentration von Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die erhöhte Empfindlichkeit des 1/7 der Detektorkristalle lässt sich allerdings durch Bleichen mit Licht wieder ausheilen, dadurch stellt dies keine Einschränkung an das A4-Kalorimeter zur Messung der Paritätsverletzung in der Elektronenstreuung dar.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Feynman-Diagramm der elastischen Streuung	4
2.2	Skizze der Experimentierhallen	8
2.3	Aufbau eines Kalorimetermoduls	9
2.4	Aufbau eines Trägerrahmens	9
2.5	Schematischer Aufbau des Kalorimeters	10
2.6	Energiespektrum	11
2.7	Gesamtaufbau der Auslese-Elektronik	12
3.1	Skizze der Maße der Detektorkristalle	15
3.2	gemessene Transmission der Kristalle, die die Lieferbedingung nicht erfüllen	18
3.3	Verteilung der Transmissionen der neuen Kirtsalle	20
3.4	Verteilung der Längen der neuen Kristalle	26
3.5	Verteilung der Breiten und Höhen der neuen Detektorkristalle	31
3.6	Photographie eines PbF_2 -Kristalls sowie eines Detektormoduls.	32
3.7	Das Kalorimeter	32
3.8	Der letzte Rahmen	33
3.9	Letzte freie Position im Detektor	33
4.1	Kristallstruktur von βPbF_2	35
4.2	Bridgman-Ofen	37
4.3	Skizze des Spektrophotometers	39

4.4	Transmission von Bleifluorid	41
4.5	Transmission der Testwürfel	44
4.6	Veränderung der Hochspannung im Kalorimeter	48
4.7	Aufbau der Cs-Quelle	49
4.8	Optische Dichte der schlechten Kristalle	51
5.1	Skizze der Bragg-Bedingung	54
5.2	Röntgen-Diffraktion an T1	56
5.3	Skizze des EPR Aufbaues	60
5.4	Paramagnetische-Elektronresonanz Spektren	63
5.5	Übergänge beim Raman-Effekt	65
5.6	Skizze der Raman-Messung	66
5.7	Ergebnisse der Raman-Spektroskopie	68
5.8	Der Aufbau des SPEX Fluorolog II	70
5.9	Anregung/Emission von T5; aufgetragen ist die gemessene Intensität über der Wellenlänge. Auffällig ist die unterschiedliche relative Höhe des Doppelpeaks	71
5.10	Aufbau des IMS3f Gerätes	77
5.11	Gamma Spektrum von T1	84

Tabellenverzeichnis

3.1	Gelieferte Kristalle 2002/2003	14
3.2	Lieferbedingungen für die Transmission	14
3.3	Lieferbedingungen für die mechanischen Abmessungen	16
3.4	Mechanische Maße der Kristalle ausserhalb der Vertragsbedingungen	21
4.1	Physikalische und chemische Eigenschaften von PbF_2	36
5.1	Auswertung der Röntgen-Diffraktion für T1	55
5.2	Verhältnisse der Intensitäten aus der Röntgenbeugung	57
5.3	Messergebnisse der Sekundär Ionen Massen Spektrometrie	78
5.4	Messergebnisse der Glimmentladungs-Massenspektrometrie	80
5.5	Ergebnis der LA-ICPMS Messung	81
5.6	Messergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse	85

Literaturverzeichnis

- [Achenbach 2001] ACHENBACH, P.: *Aufbau eines Bleifluorid-Kalorimeters zur Messung der P aritätsverletzung in der elastischen Elektronenstreuung*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Fachbereich Physik, Diss., 2001
- [Anderson u. a. 1994] ANDERSON, D. F. ; KIERSTEAD, J. A. ; LECOQ, P. ; STOLL, S. ; WOODY, C. L.: Search for scintillation in doped and orthorhombic lead fluoride. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Research A*342 (1994), S. 473–476
- [Anderson u. a. 1990] ANDERSON, D. F. ; KOBAYASHI, M. ; WOODY, C. L. ; YOSHIMURA, Y.: Lead fluoride: an ultra-compact cherenkov radiator for EM calorimetry. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Research A*290 (1990), Mai, S. 385–389
- [Appuhn u. a. 1994] APPUHN, R. D. ; BRASSE, F. ; DECKERS, T. ; KOLANOSKI, H. ; KORBEL, V. ; LINDNER, A. ; MEIER, K. ; SPIELMANN, S. ; VALKAR, S. ; WALTHER, A. ; WEGENER, D.: Electromagnetic calorimetry with lead fluoride crystals. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Research A*350 (1994), Oktober/November, S. 208–215
- [Baunack 1999] BAUNACK, S.: *Echtzeitkalibration des elektromagnetischen A4-Kalorimeters*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Institut für Kernphysik, Dipl.-Arb., März 1999. – 72 S.
- [Bergmann-Schäfer1992] RAITH, W. Hrsg: *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6 Festkörper*. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1992
- [Bugner 1998] BUGNER, P.: *Untersuchungen zur Echtzeit-Ortsrekonstruktion in homogenen EM-Kalorimetern*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Institut für Kernphysik, Diplom-Arbeit, Dezember 1998. – 76 S
- [Dally und Hofstadter 1968] DALLY, E. B. ; HOFSTADTER, R.: A lead fluoride cherenkov shower counter. In: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 15 (1968), Nr. 3, S. 76–81
- [de Notaristefani u. a. 1993] DE NOTARISTEFANI, F. (Hrsg.) ; LECOQ, P. (Hrsg.) ; SCHNEEGANS, M. (Hrsg.): „*Heavy scintillators*” for scientific and industrial applications. Gif-sur-Yvette Cedex, Frankreich : Editions Frontières, 1993 . – Proc. of the CRYSTAL 2000 Int. Workshop in Chamonix, Frankreich, 22–26 Sept. 1992
- [Dingzhong u. a. 1999] DINGZHONG, Shen ; GUOHAO, Ren ; SHAOHUA, Wang ; QUN, Deng ; ZHIWEN, Yin: Growth and cherenkov radiation characteristics of PbF₂ crystals. In: *Journal of Inorganic Materials* 14 (1999), Februar, Nr. 1, S. 15–16. – Artikel in Chinesisch, Zusammenfassung in Englisch
- [Dingzhong u. a. 1995] DINGZHONG, Shen ; XIANGLONG, Yuan ; LIXIN, Zhang ; QUN, Deng ; PEIJUN, Li ; ZHIWEN, Yin: Large size crystal growth for beta-lead fluoride. In: *Journal of the Chinese Ceramic Society* 23 (1995), Dezember, Nr. 6, S. 667–672. – Artikel in Chinesisch, Zusammenfassung in Englisch

- [Eijkelenkamp 1977] EIJKELenkAMP, A.J.H.: Photoluminescence of PbBr_2 , PbCl_2 and β - PbF_2 . In: *Journal of Luminescence* 15 (1977), S. 217–225
- [Grimm 1996] GRIMM, K.: *Untersuchungen von Detektormaterialien zur Eignung als Kalorimeter für die Messung der paritätsverletzenden Elektronenstreuung*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Institut für Kernphysik, Diplom-Arbeit, Dezember 1996. –
- [Grimm 2002] GRIMM, K.: *Aufbau eines Lichtauslesesystems für ein Bleifluorid-Kalorimeters zur Messung der Paritätsverletzung in der elastischen Elektronenstreuung*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Fachbereich Physik, Diss., 2002
- [Guohao u. a. 1997a] GUOHAO, Ren ; DINGZHONG, Shen ; SHAOHUA, Wang ; ZHIWEN, Yin: Observation on scattering centers in PbF_2 crystal. In: ZHIWEN, Yin (Hrsg.) ; XIQI, Feng (Hrsg.) ; PEIJUN, Li (Hrsg.) ; ZHILIN, Xue (Hrsg.): *Proc. of the Int. Conf. on Inorganic scintillators and their applications (SCINT97)*. Schanghai, Volksrepublik China : Shanghai Branch Press, September 1997, S. 395–398
- [Guohao u. a. 1997b] GUOHAO, Ren ; DINGZHONG, Shen ; ZHIWEN, Yin: The history and today of research on the luminescence characteristics of PbF_2 crystals. In: *Journal of Inorganic Materials* 12 (1997), August, Nr. 4, S. 467–468. – Artikel in Chinesisch, Zusammenfassung in Englisch
- [Guohao u. a. 2001] GUOHAO, Ren ; DINGZHONG, Shen ; SHAOHUA, Wang ; ZHIWEN, Yin: Optical absorption on cubic β - PbF_2 crystals. In: *Chin Phys Letters* 18 (2001), S. 976–978.
- [Guohao u. a. 2002] GUOHAO, Ren ; DINGZHONG, Shen ; SHAOHUA, Wang ; ZHIWEN, Yin: Structural defects and characteristics of lead fluoride crystals grown by the non-vacuum Bridgman method. In: *Journal of Crystal Growth* 243 (2002), S. 539–545.
- [Guohao u. a. 2003] GUOHAO, Ren ; DENG, Qun ; ZEKUI, Li ; DINGZHONG, Shen: Transmission loss of lead fluoride crystals induced by oxygen contamination. In: *Journal of Crystal Growth* 247 (2003), S. 141–147.
- [Heinen-Konschak 1994] HEINEN-KONSCHAK, E.: *Vorbereitende experimentelle Studien für die Messung der Paritätsverletzung in der elastischen ep-Streuung*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Fachbereich Physik, Diss., 1994
- [Hofmann 1994] HOFMANN, H.: *Entwicklung eines Xenon-Kalorimeters für die Messung der paritätsverletzenden Elektronenstreuung*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Institut für Kernphysik, Diplom-Arbeit, 1994
- [Hofmann 1998] HOFMANN, H.: *Entwicklung eines Flüssig-Xenon-Szintillationskalorimeters zum Nachweis von Elektronen bis 1 GeV*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Fachbereich Physik, Diss., 1998
- [Kantz und Hofstadter 1954] KANTZ, A. ; HOFSTADTER, R.: [ohne Titelangabe]. In: *Nucleonics* 12 (1954), Nr. 3, S. 36ff. – Zitiert nach [Dally und Hofstadter 1968]
- [Kittel 1969] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 2. verb. Aufl. München und Wien : R. Oldenbourg, 1969
- [Köbis 1998] KÖBIS, S.: *Entwicklung eines Triggersystems zur Selektion elastischer Elektronenstreuereignisse in einem schnellen Kalorimeter*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Fachbereich Physik, Diss., 1998
- [Kothe 1999] KOTHE, R.: *Aufbau eines Prüfsystems zur Qualitätskontrolle der A4-Experimentelektronik und Charakterisierung eines Analog-Digital-Wandlers*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Institut für Kernphysik, Diplom-Arbeit, Juni 1999. – 76 S

- [Kollaboration A4 1993] KOLLABORATION A4: Measurement of parity violating electron scattering on hydrogen / Mainz Mikrotron MAMI, Gutenberg-Universität Mainz. 1993 (A4/1-93). – Proposal for an Experiment. Ansprechpartner: D. von Harrach
- [Kollaboration A4 1998] KOLLABORATION A4: Messung der paritätsverletzenden Elektronenstreuung. In: [Neuhausen und Tiator 1998], S. 83–121. – Autoren: P. Achenbach, I. Altarev, J. Arianer, J. Arvieux, K. Aulenbacher, P. Bugner, S. Essabaa, R. Geiges, K. Grimm, M. Guidal, T. Hammel, D. von Harrach, P. Hartmann, J. Hoffmann, H. Hofmann, E.-M. Kabuß, W. Ketter, S. Köbis, R. Kunne, A. Lopes-Ginja, V. Lobashev, F. E. Maas, M. Morlet, S. Ong, J. Peyre, V. Poux, V. Rosier, G. Stephan, H. Ströher, E. Schilling, J. van de Wiele
- [Kollaboration A4 2000] KOLLABORATION A4: Messung der Asymmetrie in der elastischen Elektronstreuung am Proton zur Bestimmung des Beitrages der Strangeness zum Formfaktor. In: [Neuhausen und Tiator 2000], S. 127–149. – Autoren: P. Achenbach, I. Altarev, J. Arvieux, S. Baunack, P. Bugner, K. Grimm, T. Hammel, D. von Harrach, J. Hoffmann, H. Hofmann, E.-M. Kabuß, W. Ketter, S. Kowalski, A. Lopes Ginja, F. E. Maas, E. Schilling
- [Kollaboration A4 2002] KOLLABORATION A4: Messung der Asymmetrie in der elastischen Elektronstreuung am Proton zur Bestimmung des Beitrags der Strangness zum Formfaktor. In: [?], S. 83–121. – Autoren: P. Achenbach, I. Altarev, S. Baunack, J. Diefenbach, K. Grimm, T. Hammel, D. von Harrach, Y. Imai, E.-M. Kabuß, R. Kothe, F. E. Maas, A. Sanches-Lorente, E. Schilling
- [Liidja 1973] LIIDJA, G. ; PLEKHANOV, V.L.: Low-Temperature X-Ray and Photoluminescence of lead haldes crystals. In: *Journal of Luminescence* 6 (1973), S. 71–76
- [Musolf u. a. 1994] MUSOLF, M. J. ; DONNELLY, T. W. ; DUBACH, J. ; POLLOCK, S. J. ; KOWALSKI, S. ; BEISE, E. J.: *Intermediate-Energy semileptonic probes of the hadronic neutral current*. In: *Physics Reports* 239 (1994), Nr. 1&2
- [Neuhausen und Tiator 1998] NEUHAUSEN, R. (Hrsg.) ; TIATOR, L. (Hrsg.): *Jahresbericht 1996–1997*. Mainz : Institut für Kernphysik, Joh. Gutenberg-Universität, Mai 1998
- [Neuhausen und Tiator 2000] NEUHAUSEN, R. (Hrsg.) ; TIATOR, L. (Hrsg.): *Jahresbericht 1998–1999*. Mainz : Institut für Kernphysik, Joh. Gutenberg-Universität, Mai 2000
- [Neuhausen und Tiator 2001] NEUHAUSEN, R. (Hrsg.) ; TIATOR, L. (Hrsg.): *Jahresbericht 2000–2001*. Mainz : Institut für Kernphysik, Joh. Gutenberg-Universität, Mai 2002
- [Novikov u. a. 1993] NOVIKOV, V. A. ; OKUN, L. B. ; VYSOTSKY, M. I.: On the electroweak one-loop corrections. In: *Nucl. Phys.* B397 (1993), S. 35–83
- [Particle Data Group 2002] PARTICLE DATA GROUP: Review of Particle Physics. In: *Eur. Phys. Jour.* C15 (2000), Nr. 1–4, S. 1–878. – Erhältlich auf den Seiten der Particle Data Group (URL: <http://pdg.lbl.gov/>)
- [Pretz 1992] PRETZ, J.: *Untersuchung eines Bariumfluorid-Kalorimeters für die Messung der paritätsverletzenden Elektronenstreuung*. Mainz, Joh. Gutenberg-Universität, Institut für Kernphysik, Diplom-Arbeit, 1992
- [Woody u. a. 1993] WOODY, C. L. ; KIERSTEAD, J. A. ; LEVY, P. W. ; STOLL, S. ; WEINGARTEN, A. B. ; ANDERSON, D. F. ; RAMBERG, E. J. ; KUNO, Y. ; MACDONALD, J. A. ; KONAKA, A. ; HUTCHEON, D. A.: A study on the use of lead fluoride for electromagnetic calorimetry. In: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 40 (1993), August, Nr. 4, S. 546–551

Danksagung

Zunächst gebührt mein Dank Herrn Professor von Harrach, der mir dieses interessante Thema gestellt hat und mir immer mit guten Ratschläge zur Seite stand.

Mein weiterer Dank gilt Dr. Maas, an den ich mich mit allen Fragen wenden konnte und der immer Lösungen parat hatte. Ich möchte mich bei allen Doktoranden und Diplomanden der A4 bedanken, die immer behilflich waren, wo sie nur konnten.

Ich möchte mich bei Herrn Professor Xue und Herrn Professor Ren vom Shanghai Institute of Ceramics bedanken, die mir alle ihnen zugänglichen Informationen gerne zur Verfügung stellten.

Ich möchte mich bei folgenden Instituten und Ansprechpartnern bedanken, alle an der Universität Mainz (in alphabetischer Reihenfolge).

Bei Herrn Professor Heumann und Herrn Dr. Boulyga vom Institut für Anorganische Chemie für die ICP- Messungen.

Bei Herrn Professor Hofmeister und Herrn Dr. Nasdala vom Institut für Geowissenschaften für die Raman- und die XRD- Messungen.

Bei Herrn Dr. Trautman, Herrn Dr. Eberhardt , Herrn Zauner und Herr Heimann vom Institut für Kernchemie für die Bestrahlungen der Proben und die NAA.

Bei Herrn Dr. Schollmeyer vom Institut für Organische Chemie für die XRD-Messung.

Bei Herrn Prof. Basche und Herrn Dr. Petzke vom Institut für Physikalische Chemie für die Fluoreszenzmessungen.

Bei Herrn Dr. Gröner und Herrn Biegler vom Max Planck Institut für Chemie für die SIMS-Messung

Bei Herrn Professor Bubeck, Herrn Dr. Jeschke und Herrn Menges vom Max Planck Institut für Polymere Forschung für die EPR und die Fluoreszenzmessungen.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Werkstätten und HiWis bedanken, die mich bei meiner Arbeit am Detektor unterstützt haben und ohne die der Vollausbau des Detektors nicht möglich gewesen wäre.

Ich möchte mich bei meiner Familie bedanken, die mir die Ausbildung ermöglicht hat.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau Michaela bedanken. Sie hat mich immer unterstützt und hat meiner Arbeit viel Verständnis entgegengebracht, wenn der Tag mal wieder 30 Stunden hatte.

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Mainz, den 30.07.2003

Daniel Schwaab