

Strahlenschäden in Szintillator-Materialien für die Hochstrom-Diagnose von Schwerionenstrahlen

Heavy ion-beam induced irradiation damage in scintillating materials

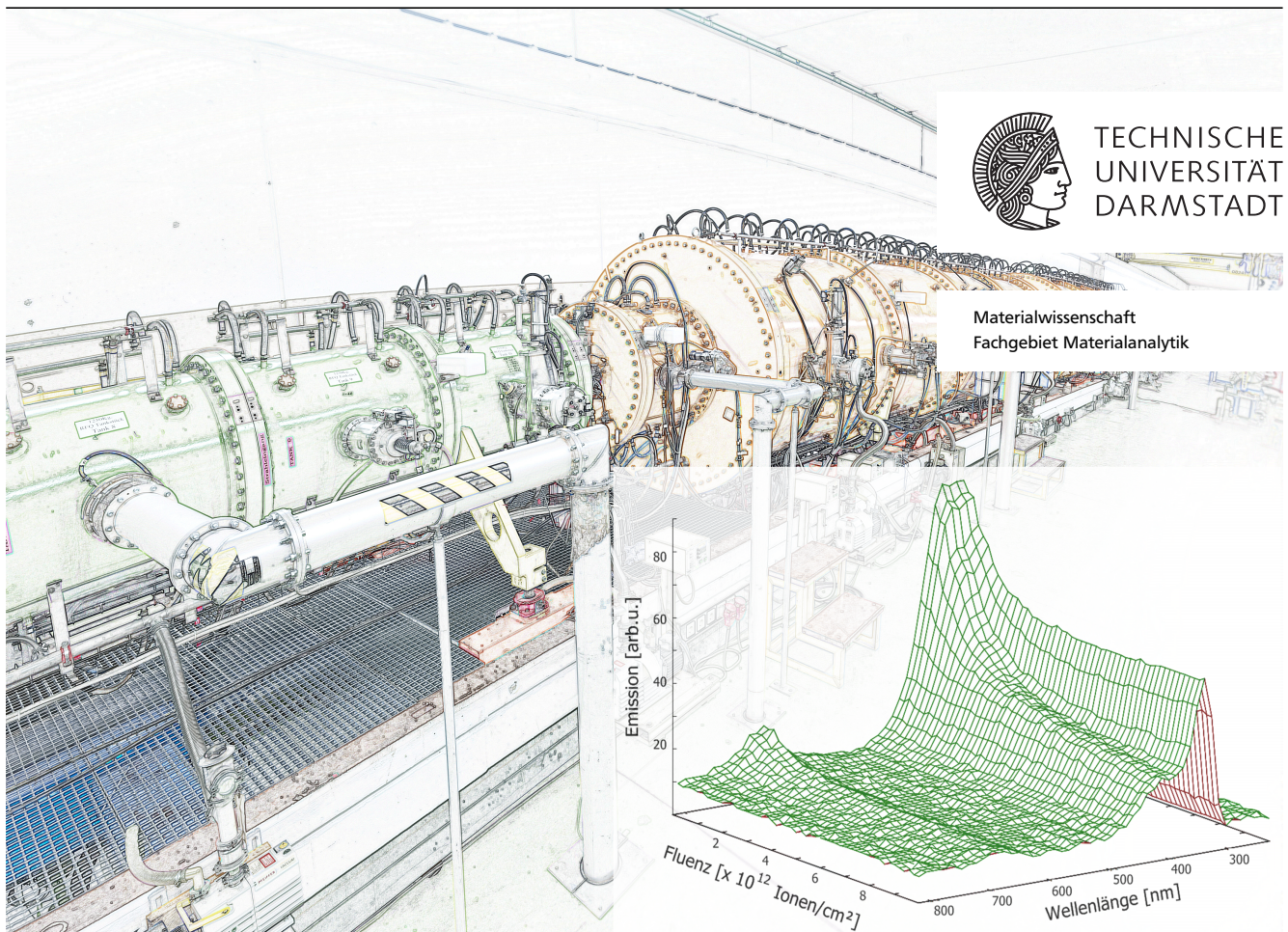
Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Stephan Lederer aus Querfurt

Tag der Einreichung: 02.12.2015, Tag der Prüfung: 20.01.2016

Februar 2016 — Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
2. Gutachten: Prof. Dr. Oliver Kester



Strahlenschäden in Szintillator-Materialien für die Hochstrom-Diagnose von Schwerionenstrahlen
Heavy ion-beam induced irradiation damage in scintillating materials

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Stephan Lederer aus Querfurt

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
2. Gutachten: Prof. Dr. Oliver Kester

Tag der Einreichung: 02.12.2015

Tag der Prüfung: 20.01.2016

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-52820

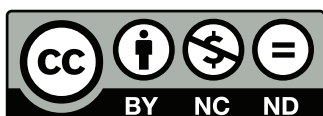
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5282>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Für Friedrich

Success is not final, failure is not fatal:
it is the courage to continue that counts.

WINSTON CHURCHILL (1874-1965)

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt die Untersuchung des Szintillationsverhaltens keramischer Leuchtschirme für die Abbildung von Ionenstrahlen. Leuchtschirme werden an Beschleunigeranlagen in der Strahldiagnose verwendet, um ein zweidimensionales Strahlprofil des Ionenstrahls zu erhalten und somit Lage, Form und die Intensitätsverteilung des Strahls zu bestimmen.

Dazu wurden verschiedene keramische Materialien wie Aluminiumoxid (α -Al₂O₃), Mischoxide (partikelverstärktes Al₂O₃/ZrO₂, teilstabilisiertes ZrO₂/MgO), sowie Nitride (AlN, h-BN) hinsichtlich ihrer Szintillationseigenschaften unter Schwerionenbestrahlung untersucht. Die Experimente wurden an zwei Beschleunigeranlagen, dem UNILAC des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung und dem 6 MV Tandetron-Beschleuniger des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf, durchgeführt. Die Szintillatoren wurden unter Variation verschiedener Strahlparameter, wie der Projektillmasse (¹⁴N bis ²⁰⁹Bi), der Strahlenergie (0,5 bis 5,9 MeV/u), sowie der akkumulierten Teilchenfluenz, des Teilchenflux und der Targettemperatur (295 bis 973 K) bestrahlt.

Die Lichtausbeute und die Emissionsspektren der Materialien wurden im Wellenlängenbereich von 320 bis 800 nm aufgezeichnet. Es kann eine Degradation der Lichtausbeute in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz beobachtet werden. Diese wird anhand des von Birks und Black entwickelten Strahlenschadenmodells evaluiert, um die Strahlenhärte der Materialien zu bestimmen. Es zeigt sich, dass reines α -Al₂O₃ das strahlenhärteste der untersuchten Materialien ist.

Optische Absorptionsmessungen im Bereich von 200 bis 1000 nm belegen eine eindeutige Korrelation zwischen der Abnahme der Szintillation und der durch die Bestrahlung erzeugten Farbzentren im Material. Die Auswertung der Emissionsspektren offenbart ein komplexes Szintillationsverhalten in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz und der Targettemperatur.

Es zeigt sich, dass die Degradation der Lichtausbeute bei Betreiben der Leuchtschirme unter erhöhten Temperaturen (573 bis 773 K) deutlich verlangsamt bzw. gestoppt werden kann. Die durch ein thermisches Quenching bedingte globale Abnahme der Lichtausbeute muss berücksichtigt werden. Dennoch kann mit dem Tempern der Materialien ein wirksames Instrument präsentiert werden, um die Lebensdauer der Leuchtschirme deutlich zu erhöhen.

Begründet werden kann dieses Verhalten durch das thermische Ausheilen der durch die Bestrahlung erzeugten Farbzentren. Das isochrone und isotherme Ausheilungsverhalten bestrahlter Proben wurde im Temperaturbereich von 295 bis 1073 K sowie für verschiedene Temperzeiten von 15 bis 480 min untersucht. Die berechneten Aktivierungsenergien für das thermische Ausheilen der Farbzentren liegen zwischen 0,15 und 0,8 eV. Nach einer Temperzeit von 1 h bei 1073 K erhält das Material α -Al₂O₃ die ursprünglichen optischen Eigenschaften zurück.

Abstract

This thesis studies the scintillation properties of ceramic screens used for high-current ion beam imaging. Scintillation screens are used at particle accelerator facilities for beam diagnostics in order to obtain a two-dimensional beam profile and thus to determine the position, shape and intensity distribution of the ion beam.

For this purpose, various ceramic materials such as alumina (α -Al₂O₃), zirconia (Al₂O₃/ZrO₂, ZrO₂/MgO), and nitrides (AlN, h-BN) were tested with respect to their scintillation properties under heavy ion irradiation. The experiments were performed at two accelerator facilities, the UNILAC of GSI Helmholtz Centre for Heavy Ion Research and the 6 MV Tandetron accelerator at the Helmholtz Centre Dresden-Rossendorf. The scintillators were irradiated under varying beam parameters, e.g. mass of projectile (¹⁴N to ²⁰⁹Bi), beam energy (0.5 to 5.9 MeV/u) and the accumulated fluence, the particle flux and the target temperature (295 to 973 K).

The scintillation yield and the emission spectra of the materials were monitored at wavelengths from 320 to 800 nm. A degradation of the scintillation yield can be observed as a function of the accumulated fluence. This is evaluated by a radiation damage model related to the basic approach of Birks and Black to determine the radiation hardness of the materials. It turns out that pure α -Al₂O₃ shows the best performance of all investigated materials.

Optical absorption measurements were performed at wavelengths from 200 to 1000 nm. The spectra show a clear correlation between the decrease in the scintillation yield and the color centers produced by irradiation. The analysis of the emission spectra reveals a complex scintillation behavior depending on the accumulated fluence and the target temperature.

It can be shown that the degradation of the scintillation yield can be decelerated significantly or even stopped at elevated temperatures (573 to 773 K). The decrease of the scintillation yield by a thermal quenching process must be considered. Nevertheless, target heating represents an effective tool to increase the useable lifetime of the scintillation screens clearly.

This behavior can be explained by the thermal annealing of the color centers created by the irradiation. The isochronal and isothermal annealing behavior of the irradiated samples was studied for temperatures from 295 to 1073 K and annealing times from 15 to 480 min, respectively. The calculated migration energies of color centers are between 0.15 and 0.8 eV. After thermal annealing of 1 h at 1073 K, the material α -Al₂O₃ regains its original optical properties.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Grundlagen	9
2.1. Energieverlust geladener Teilchen in Materie	9
2.2. Szintillation	15
2.2.1. Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren	15
2.2.2. Anregung und Emission lumineszierender Zentren	17
2.2.3. Das Franck-Condon-Modell	20
2.2.4. Thermisches Löschen	22
2.2.5. Strahlenhärte	23
2.3. Defekte	27
2.3.1. Leerstellen	27
2.3.2. Farbzentren	28
2.4. Teilchenbeschleunigung	33
3. Experimentelles	38
3.1. Materialien und Parameter	38
3.2. Bestrahlung	39
3.3. Messung der Lichtausbeute	40
3.4. Spektroskopie	43
3.5. Datenaufnahme	45
3.6. Vorexperimente	48
3.6.1. Bestimmung der Chip- und Irisfunktion	48
3.6.2. Fluenzverifizierung	49
3.7. Thermische Behandlung	50
3.8. Optische Untersuchungen	51
3.8.1. UV-Vis-Spektroskopie	51
3.8.2. Raman-Spektroskopie	52
3.9. Röntgenbeugung	54
4. Ergebnisse und Diskussion	56
4.1. Lichtausbeute	56
4.1.1. Strahlenhärte	58
4.1.2. Linearität der Lichtausbeute	64
4.1.3. Einfluss des elektronischen Energieverlustes	66

4.2. Absorption und Emission	71
4.2.1. Auswirkung der Strahlenschäden auf Emissionsprozesse	73
4.2.2. Absorption und Farbzentrenkonzentration	75
4.2.3. Einfluss des Gefüges auf das Emissionsverhalten	80
4.3. Temperaturabhängigkeit der Szintillation	83
4.3.1. Thermisches Quenching	85
4.3.2. Stabilisierung der Lichtausbeute	87
4.3.3. Temperaturabhängiges Emissionsverhalten	90
4.4. Thermisches Ausheilen der Strahlenschäden	92
4.4.1. Isochrones Ausheilungsverhalten	93
4.4.2. Isothermes Ausheilungsverhalten	97
4.5. Röntgendiffraktometrie	100
4.6. Einfluss der Eigenspannungen	103
4.7. Raman-Untersuchungen	106
5. Zusammenfassung und Ausblick	110
5.1. Fazit und Zusammenfassung	110
5.2. Ausblick	112
Literaturverzeichnis	114
Abbildungsverzeichnis	122
Tabellenverzeichnis	126
Abkürzungsverzeichnis	127
A. Anhang	128
A.1. Targethalter	129
A.2. Experimenteller Aufbau	130
A.3. Heizaufbau	131
A.4. Einfluss der Eigenabsorption	133
A.5. Vergleich der Lichtausbeute	134
A.6. Emissionsspektren	135
A.7. Ionenstrahlheizen	137
A.8. Lebenslauf	139
A.9. Veröffentlichungen, Berichte und Vorträge	140
A.9.1. Veröffentlichungen und Berichte	140
A.9.2. Konferenzbeiträge	140
A.10. Danksagung	141
A.11. Selbstständigkeitserklärung	142

1 Einleitung

Seit Ernest Rutherfords berühmtem Streuexperiment von α -Strahlung an Goldfolie im Jahr 1911 (Leuchtschirm: ZnS) werden Szintillatoren in vielen Experimenten als Detektoren eingesetzt [1].

Auch beim Betrieb von Beschleunigeranlagen sind Leuchtschirme ein unerlässliches Hilfsmittel. Sie werden an nahezu allen Beschleunigern entlang der gesamten Beschleunigungsstrecke von der Quelle bis zum Target verwendet. In der Strahldiagnose dienen sie als einfache Werkzeuge, um ein direktes Abbild des Ionenstrahls, d.h. ein Strahlprofil, zu erhalten [2]-[7]. Dazu wird der Leuchtschirm in den Ionenstrahl gebracht, durch diesen zur Szintillation angeregt und das emittierte Licht wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Da die meisten CCD-Kameras auch über einen digitalen Ausgang verfügen, kann die Szintillation der Leuchtschirme *online* auf einem Messrechner verfolgt werden. Dies ist besonders für die Justierung des Ionenstrahls während des laufenden Betriebs relevant.

Da sich der Leuchtschirm als strahlzerstörendes Werkzeug direkt im Primärstrahl befindet, sind die verwendeten Materialien extrem hohen Strahlintensitäten ausgesetzt. Die daraus resultierenden Strahlenschäden führen zur raschen Degradation der eingesetzten Materialien, sowie unter Umständen zur falschen Abbildung des Ionenstrahls [3]. Die Szintillatoren sollten daher folgende Eigenschaften aufweisen [4]:

- Hohe Lichtausbeuten, möglichst im Wellenlängenbereich von $300 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$, um die Szintillation mit herkömmlichen CCD-Kameras aufnehmen zu können.
- Strahlenhärte, d.h. Stabilität der Lichtausbeute bei der Langzeitbestrahlung mit Ionen.
- Hoher dynamischer Bereich der Lichtausbeute, d.h. der Szintillator sollte die deponierte Energie pro Teilchen idealerweise linear umsetzen.
- Zuverlässige Abbildung des Ionenstrahls möglichst ohne Abhängigkeit der Strahlparameter (Energie, Projektil, Strahlintensität).
- Mechanische Stabilität der verwendeten Materialien, um auch große Leuchtschirme herstellen zu können.

Die derzeit im Norden von Darmstadt entstehende FAIR-Beschleunigeranlage (*Facility for Antiproton and Ion Research*) ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt. Auch hier werden in der Strahldiagnose Leuchtschirme Verwendung finden.

Nach Fertigstellung der Anlage wird die bestehende GSI-Beschleunigeranlage als Vorbeschleuniger für FAIR dienen. Um eine erfolgreiche Inbetriebnahme zu gewährleisten, ist es nötig, die Anlage der GSI generell zu verbessern bzw. aufzurüsten.

Da bei FAIR Ionenstrahlen von bisher nicht erreichten Intensitäten und Energien erwartet werden, ist auch bei den Szintillatormaterialien mit einer verstärkten Schädigung durch ionisierende Strahlung zu rechnen. Daher ist es notwendig, systematisch die Degradations- und Schädigungsmechanismen verschiedener Materialien zu testen, um potentielle strahlenharte Szintillatoren zu finden. Weiter soll das

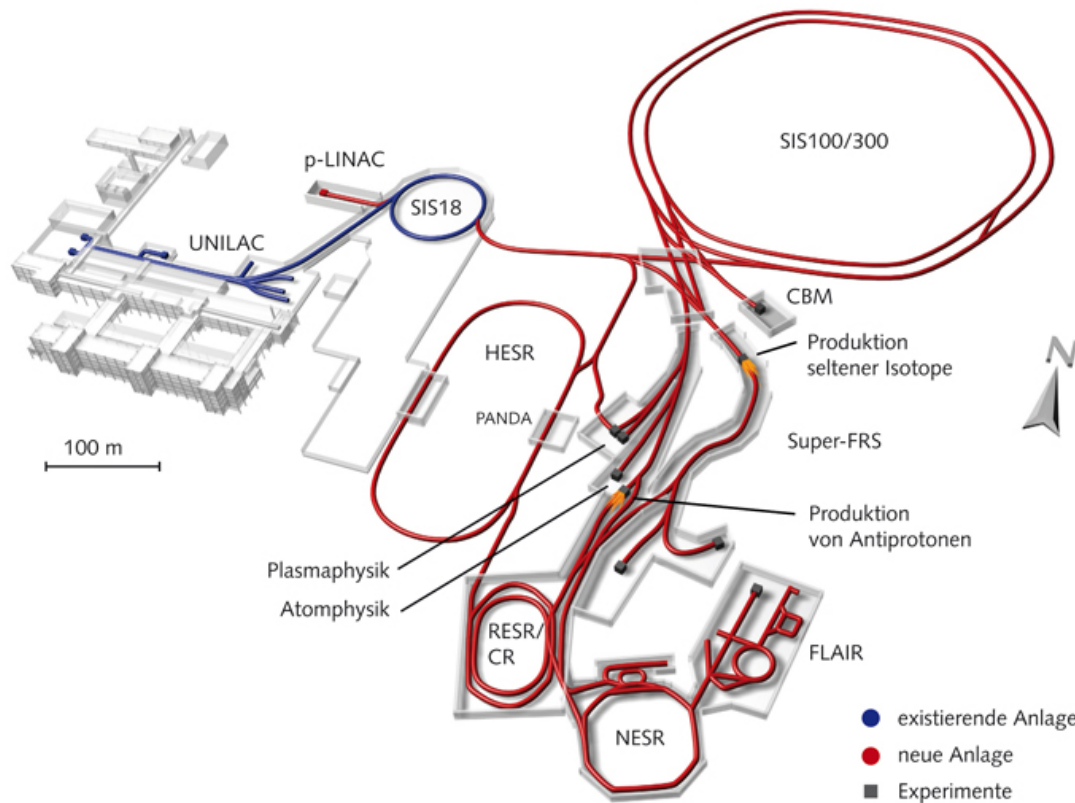


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der existierenden GSI-Beschleunigeranlage (blau) sowie der geplanten FAIR-Anlage (rot) [8].

Verständnis des Szintillationsverhaltens der Leuchtschirme unter Schwerionenbestrahlung vertieft werden. Da dabei entstehende Strahlenschäden unvermeidlich sind, ist es weiterhin wichtig Methoden zu entwickeln, um die Degradation der Szintillation zu reduzieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Experimente geplant, aufgebaut und durchgeführt um die oben genannten Punkte zu untersuchen.

Aus vorhergehenden Arbeiten ist bekannt, dass gerade im Bereich niedriger Ionenenergien wie sie am UNILAC anzutreffen sind, ein frühes und massives Quenching der Leuchtschirme einsetzt [3, 5, 6]. Besonders herkömmliche Szintillatoren wie z.B. NaI:Tl, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ oder YAG:Ce ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$) erleiden einen starken Einbruch der Lichtausbeute, was auf die erzeugten Strahlenschäden zurückzuführen ist. Daher wird in dieser Arbeit verstärkt das Szintillationsverhalten einfacher intrinsischer Keramiken untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Energieverlust geladener Teilchen in Materie

Die in diesem Kapitel zusammengestellte Übersicht über die Wechselwirkung ionisierender Strahlung mit Materie ist sinngemäß aus [9, 10] und [11] entnommen.

Die aus der Bestrahlung mit energiereichen geladenen Teilchen resultierenden Schäden in Festkörpern sind auf die Coulomb-Wechselwirkungen der Ionen mit den Targetatomen zurückzuführen. Dabei ist die Form der Energieübertragung entscheidend für die Art der Bildung von Strahlenschäden. Der Energieverlust eines geladenen Teilchens in Materie ist durch den Parameter dE/dx (verbreitete Einheit: keV/nm) charakterisiert, welcher den Energieeintrag pro Wegstrecke beschreibt. Die initiale kinetische Energie (oft beschrieben als Energie pro Nukleon, Einheit: MeV/u) legt dabei den Charakter der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Festkörper und dem auftreffenden Teilchen fest. Es können grundsätzlich zwei Fälle unterschieden werden:

Für niederenergetische Ionen ($E < 1$ MeV/u) tritt vornehmlich elastische Streuung an den Kernen der Targetatome auf, das sogenannte nukleare Bremsen (S_n). Die Schädigung des Materials entlang der Ionenspur ist dadurch hauptsächlich durch die Entstehung von Vakanzen und Zwischengitteratomen charakterisiert.

Bei Teilchen mit höheren Energien ($E > 1$ MeV/u) wird die Energie innerhalb kürzester Zeit ($t \sim 10^{-16}$ s) zunächst auf die Elektronen der Targetatome übertragen. Dies wird als sogenannter elektronischer Energieverlust S_e bezeichnet. Die hierbei auftretenden Wechselwirkungsprozesse sind weitaus komplexer. Die mathematische Beschreibung des Energieverlustes für höhere Energien erfolgt näherungsweise durch die *Bethe-Bloch-Formel* [9].

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = 2\pi N_A r_e^2 m_e c^2 \rho \cdot \frac{Z}{A} \cdot \frac{z^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 \right] \quad (2.1)$$

Dabei sind z und v Ladungszustand und Geschwindigkeit des Projektils, Z , A und ρ sind Kernladungs- und Massenzahl des Targets bzw. die Targetdichte. N_A ist die Avogadro-Zahl ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), c ist die Lichtgeschwindigkeit, m_e die Elektronenmasse und r_e der klassische Elektronenradius mit $r_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} = 2,817 \cdot 10^{-13} \text{ m}$. β ist die relative Geschwindigkeit des Projektils ($\beta = \frac{v}{c}$) und γ der Lorentzfaktor ($\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$). Das mittlere Ionisationspotential des Targets kann nach F. Bloch abgeschätzt werden mit $I = (10 \cdot Z) \text{ eV}$ [12]. Genauere Werte für I liefern entsprechende Tabellen, siehe z.B. [9]. Die Energie W_{max} beschreibt den maximalen Energieübertrag eines Projektils der Masse M auf die Elektronen in einer Einzelkollision. Da für Schwerionen die Bedingung $M \gg m_e$ erfüllt ist, kann W_{max} durch Gleichung 2.2 ausgedrückt werden. Für sehr große bzw. kleine Energien müssen zusätzliche Korrekturterme (δ für die Dichtekorrektur bei hohen Projektilgeschwindigkeiten bzw. C , Schalenkorrektur bei kleinen Geschwindigkeiten) in die Bethe-Gleichung eingepflegt werden, um den Verlauf weiter

korrekt beschreiben zu können.

In Abbildung 2.1 sind die beiden Formen des Bremsvermögens dargestellt. Laut Gleichung 2.1 ist der elektronische Energieverlust eines geladenen Nukleons z^2 -fach größer als der eines Elektrons bei gleicher Geschwindigkeit. In Festkörpern mit einer mittleren Massenzahl A liegt das elektronische Bremsvermögen für Protonen bei $S_e > 0,03$ keV/nm. Derartig hohe Ionisationen verursachen $> 10^7$ elektronische Anregungen pro cm, d.h. nahezu der gesamte Festkörper entlang der Ionenspur befindet sich in einem angeregten Zustand [11]. Gemäß Energie- und Impulserhaltungssatz kann eine Energieumwandlung im Festkörper primär durch die Anregung von Elektronen mit $E < 100$ eV geschehen. Innerhalb eines Zeitraums von $\sim 10^{-14}$ s werden durch Coulomb-Wechselwirkungen weitere Sekundärelektronen angeregt. Ein Großteil der eingebrachten Energie wird so in Gitterschwingungen (Wärme) oder Lumineszenz umgesetzt. Das bedeutet, dass in solch hohen Energiebereichen fast ausschließlich elektronische Anregungen auftreten und das nukleare Stoppen erst am Ende der Ionenspur (Reichweite $< 1 \mu\text{m}$) zum Tragen kommt. Nur ein Bruchteil der deponierten Energie resultiert in Strahlenschäden.

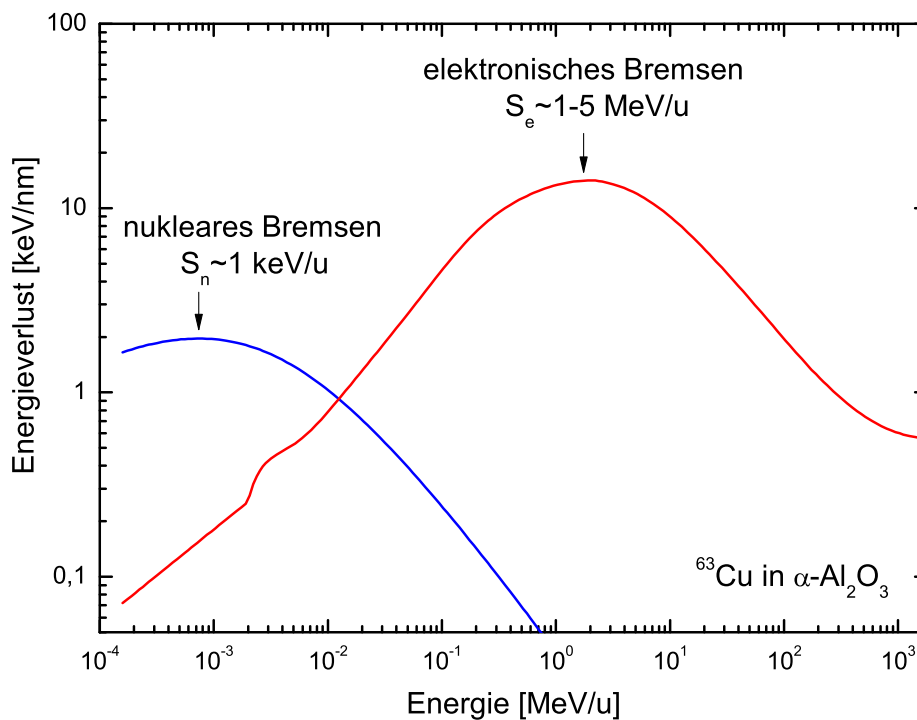


Abbildung 2.1.: Darstellung des Energieverlustes in Abhängigkeit der kinetischen Energie am Beispiel eines ^{63}Cu -Ionenstrahls in Al_2O_3 . Berechnet mit SRIM [13].

Es muss berücksichtigt werden, dass während der Passage eines Ions in Materie beide Arten des Energieverlustes auftreten und besonders bei mittleren Energiebereichen von einigen ~ 100 keV/u beide Mechanismen zum Tragen kommen. In diesem mittleren Energiebereich werden die auftretenden Wechselwirkungen der Ionen mit dem Festkörper durch die *Bethe-Bloch-Formel* daher nicht mehr genau beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimente mit Schwerionen bewegen sich im Bereich von $0,5 \text{ MeV/u} < E < 5,9 \text{ MeV/u}$, wobei diese Energie die Anfangsenergie der Ionen beim Eintritt in den Festkörper darstellt. Da die Ausdehnung der verwendeten Targets (Dicke $d \sim 0,5 \text{ mm}$) größer ist als die Reichweite der Ionen ($R \sim 5 - 150 \mu\text{m}$, in Abhängigkeit des Ions), wird sämtliche kinetische Energie der Ionen im Festkörper deponiert.

In Abbildung 2.1 ist der Energieverlust als Funktion der kinetischen Energie für einen ^{63}Cu -Ionenstrahl in Al_2O_3 dargestellt. Die beiden Regime des nuklearen und elektronischen Bremsens sind markiert. Das Maximum des elektronischen Energieverlustes liegt in Abhängigkeit der Ionenmasse zwischen 1 bis 5 MeV/u. Daran schließt sich der Bethe-Bereich an, der mit dem charakteristischen $\frac{1}{\beta^2}$ -Abfall gut von Gleichung 2.1 wiedergegeben wird [9, 10]. Es sei angemerkt, dass das Bremsvermögen je nach Projektil-Target-Kombination variiert und für beliebige Einstellungen mit Hilfe verschiedener Simulationsprogramme berechnet werden kann (z.B. Ziegler et al.: *The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)* [13]). Der maximale elektronische Energieverlust der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Projektile liegt am Beispiel des Aluminiumoxids zwischen 1,5 keV/nm (^{14}N @ 3,6 MeV/u) und 41,4 keV/nm (^{209}Bi @ 4,8 MeV/u).

Wird der Energieverlust der Ionen in Abhängigkeit der Eindringtiefe des Strahls aufgetragen, so wird die sogenannte *Bragg-Kurve*, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, erhalten. Die exakte Form der Kurve ist von der jeweiligen Projektil-Target-Kombination abhängig. In Abbildung 2.2 ist die *Bragg-Kurve* von Cu-Ionen der Energie $E = 170$ MeV/u in Al_2O_3 dargestellt. Dringt das Projektil in das Target ein, so verliert es Energie und wird langsamer; der Energieverlust nimmt dabei gemäß der *Bethe-Bloch-Kurve* zu. Das Maximum des elektronischen Energieverlustes befindet sich am Ende der Ionenspur und wird *Bragg-Peak* genannt. Da hier der Energieverlust bzw. die elektronische Anregung S_e am größten ist, bedeutet dies auch, dass der Großteil der Szintillation bzw. der Strahlenschäden erst im Bereich des *Bragg-Peaks* erzeugt wird.

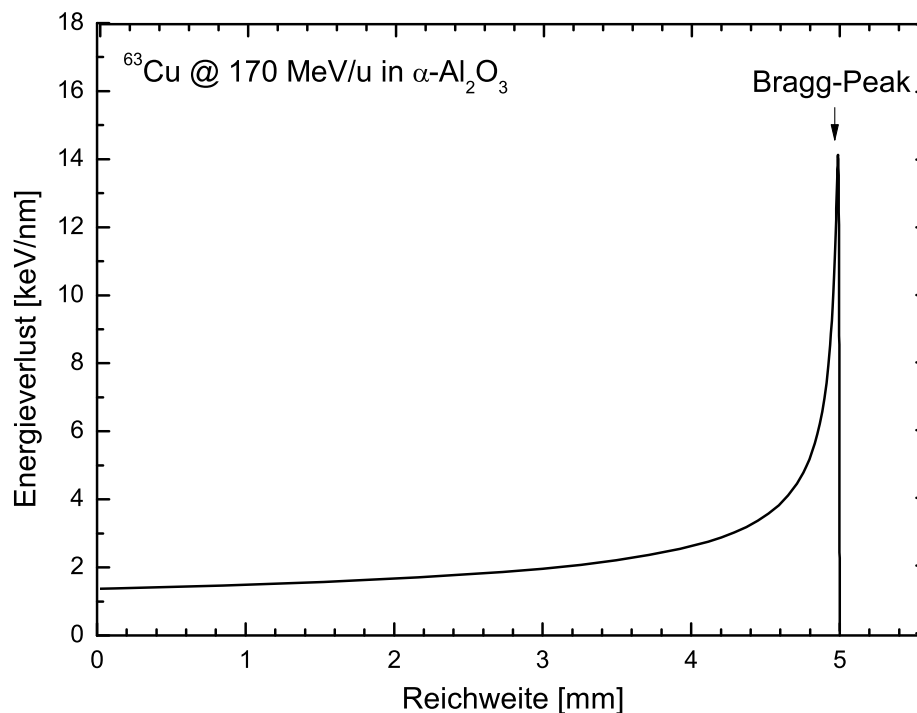


Abbildung 2.2.: *Bragg-Kurve* für ^{63}Cu @ 170 MeV/u in Al_2O_3 . Das Maximum des elektronischen Bremsvermögens wird *Bragg-Peak* genannt. Berechnet mit SRIM [13].

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Modelle entwickelt, um die Vielzahl der auftretenden Strahlenschäden erklären zu können.

Im Modell der sogenannten *Coulomb-Explosion* werden die entstehenden Strahlenschäden als Resultat

einer gegenseitigen Abstoßung der positiv geladenen Atomkerne in der Nähe der Ionenspur interpretiert. Da es zu einer Relaxation der angeregten Elektronen innerhalb von $10^{-12} - 10^{-14}$ s kommt, können sich die positiv geladenen Atomkerne gegenseitig abstoßen, wodurch eine Vielzahl an Leerstellen, Zwischengitteratomen und anderen Defekten entlang der Ionenspur entstehen kann [14].

Ein weitere Erklärung zur Entstehung von Strahlenschäden liefert das sog. *Thermal Spike Modell* [15]: Hierbei wird die Energie der Ionen zunächst auf die Elektronen des Festkörpers transferiert ($t \sim 10^{-16}$ s). Die angeregten heißen Elektronen wiederum übertragen die Energie durch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen an das atomare Gitter. Die somit in Wärme umgewandelte Energie führt zu einem starken Temperaturanstieg innerhalb kürzester Zeit, wobei das die Ionenspur umgebende Material aufgeschmolzen werden kann. Aufgrund der eben so raschen Erstarrung der geschmolzenen Phase kann es zur Defektbildung und Amorphisierung des Materials kommen.

Überschreitet der Energieverlust einen materialspezifischen Schwellwert (für Keramiken typischerweise $S_e > 5$ keV/nm) [16], kommt es anstelle der Erzeugung von Punktdefekten zur Bildung (dis)kontinuierlicher zylindrischer Ionenspuren, wie in Abbildung 2.3 illustriert [17, 18, 19].

Andererseits kann ionisierende Strahlung zu einer Erhöhung der Defektmobilität im Material beitragen und ein Ausheilen von Punktdefekten (Zwischengitteratome und Vakanzen) unterstützen [20, 21]. Somit kann eine Erhöhung der Diffusion zu einer verbesserten Strahlenhärte des Materials führen. In Abhängigkeit der Strahlparameter (elektronischer Energieverlust S_e , Temperatur T , Flux F , akkumulierter Teilchenfluenz Φ) kann ionisierende Strahlung daher entweder zu einer Verbesserung oder Unterdrückung der Strahlenhärte von Keramiken beitragen.

Trotz einiger Kritikpunkte am *Thermal Spike Modell*, wie z.B. dass auf atomarer Skala stattfindende Prozesse mit makroskopischen Größen (Temperatur, thermische Leitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität) beschrieben werden, ist dieses allgemein anerkannt, da es in vielen Fällen die experimentell beobachteten Strahlenschäden am besten erklären kann.

Neben diesen beiden Modellen existieren noch einige andere um die Entstehung von Strahlenschäden zu beschreiben, allein der experimentelle Beweis für die Gültigkeit eines jeden steht nach wie vor aus. In Abbildung 2.3 ist ein in Materie auftreffendes Schwerion und die daraus resultierenden möglichen Wechselwirkungen illustriert.

Wie oben beschrieben, dominiert für den Energieverlust der Ionen bei hohen Energien das elektronische Bremsen, d.h. die Energie der Ionen wird zunächst an das elektronische Subsystem des Festkörpers übertragen. Die so erzeugten schnellen δ -Elektronen relaxieren und tragen die deponierte Energie E , radial von der Spur des Ions ausgehend, in den Festkörper ein (siehe Abbildung 2.3). Die maximale Energie W_{max} der δ -Elektronen kann über Gleichung 2.2 abgeschätzt werden und beträgt für eine Anregung mit Ionen einer Energie von 0,5 MeV/u ca. 1 keV, für Ionen einer Energie von 11,4 MeV/u ungefähr 25 keV [10].

$$W_{max} = 2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2 \quad (2.2)$$

Die dabei im Masseelement Δm deponierte mittlere Energie ΔE wird als Dosis D bezeichnet. Die Einheit ist Gray (1 Gy = 1 J/kg). Allerdings ist der Verlauf des Energieeintrags nicht konstant, sondern nimmt

in Abhängigkeit des Abstands r von der Ionenspur ab. Dieser Verlauf wird als *radiale Dosisverteilung* $D(r)$ bezeichnet und ist nach [22, 23] in Gleichung 2.3 beschrieben.

$$D(r) = \left(\frac{Z^{*2} N e^4}{\beta^2 m_e c^2} \right) \cdot \left(\frac{1}{r} + 0,6 + 1,7 \cdot \beta \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1}{r^2} \right) \cdot \left(\exp - \left(\frac{r}{0,37 \cdot r_{max}} \right)^2 \right) \quad (2.3)$$

Hier sind Z^* und β effektive Ladung bzw. relative Geschwindigkeit des Projektilions, e ist die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeit und m_e die Ruhemasse des Elektrons. N beschreibt die Anzahl der zur Verfügung stehenden freien Elektronen pro Volumenelement. r_{max} ist die maximale Reichweite der erzeugten δ -Elektronen im Material, welche von der maximalen Energie W_{max} abhängt [24].

Charakteristisch für den Verlauf der radialen Dosis ist der durch den dritten Klammerausdruck geprägte $\frac{1}{r^2}$ -Abfall. Für große Radien $r \sim r_{max}$ kommt der letzte Klammerausdruck zum Tragen und die Funktion fällt rasch exponentiell ab.

In Abbildung 2.4 ist der nach Gleichung 2.3 berechnete Verlauf der Anregungsdichte in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ radial von der Spur des Ions ausgehend für ^{63}Cu -Ionen bei Energien von 0,5 MeV/u und 5,9 MeV/u dargestellt. Je schneller das Projektilion ist, umso weiter reicht die Verteilung in das Material, d.h. umso größer ist die maximale Reichweite r_{max} der δ -Elektronen. Obwohl die Cu-Ionen bei 0,5 MeV/u bzw. 5,9 MeV/u einen ähnlichen Energieverlust haben ($S_e \sim 12$ keV/nm), ist die Anregungsdichte der langsamen Ionen sehr viel größer.

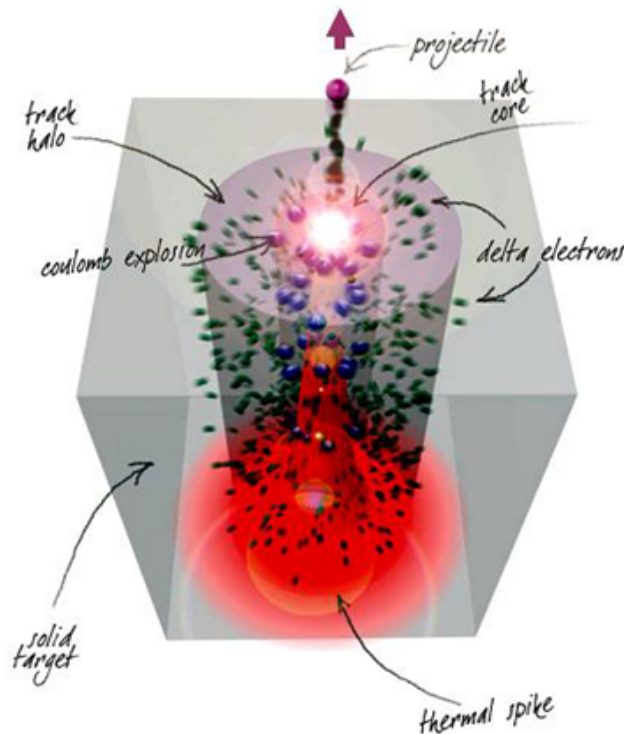


Abbildung 2.3.: Illustration der Wechselwirkungen eines Projektils mit einem Festkörper [25].

Bei den verwendeten niederenergetischen Schwerionen handelt es sich um schwach eindringende Teilchen, d.h. Szintillatordicken von ca. 0,5 mm sind ausreichend, um die Ionen im Material zu stoppen. Die Lichtausbeute eines Szintillators hängt nicht nur vom Energieverlust der eindringenden Teilchen ab,

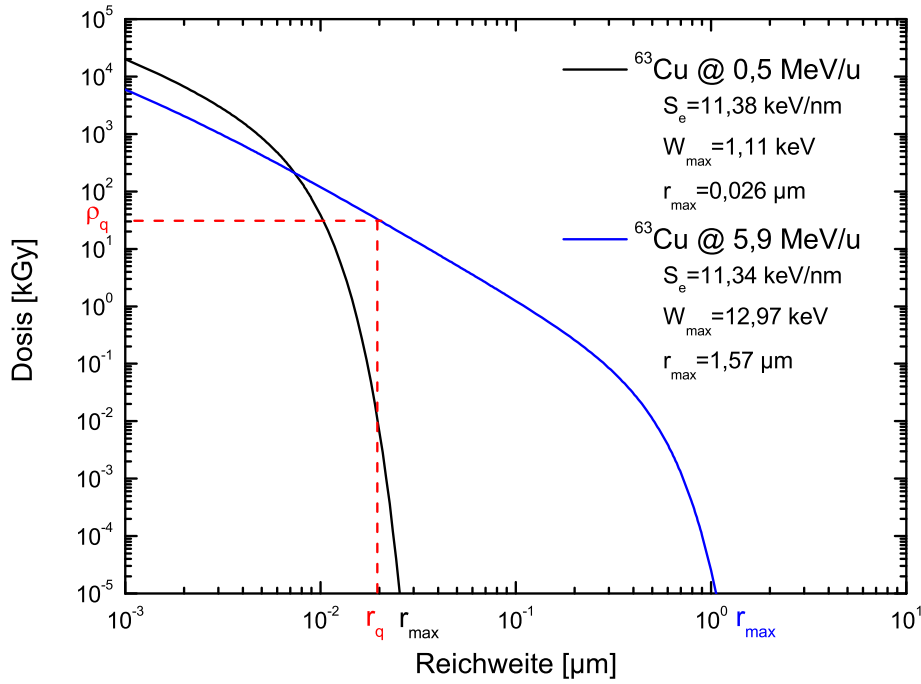


Abbildung 2.4.: Radiale Dosisverteilung von ^{63}Cu -Ionen in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

sondern auch von der Ionisierungsdichte. Trotz des mit Masse und Ladungszustands des Projektils ansteigenden dE/dx -Wertes, nimmt die Lichtausbeute des Szintillators ab. Das bedeutet, dass für schwere Ionen bei gleicher Energie weniger Licht entsteht als für leichte Teilchen [11, 24, 26].

Dieses nicht-lineare Verhalten eines Szintillators gegenüber ionisierender Strahlung wurde bereits 1951 von Birks und Black beobachtet, als sie die Szintillation von Anthracen mit unterschiedlicher Teilchenstrahlung untersuchten [27]. Aus diesen Beobachtungen wurde ein semi-empirisches Modell entwickelt, welches die spezifische Lichtausbeute pro Wegstrecke dS/dx eines Szintillators in Abhängigkeit des dE/dx -Wertes (elektronisches Bremsvermögen, S_e) beschreibt [28].

$$\frac{dS}{dx} = \frac{S_0 \cdot \frac{dE}{dx}}{1 + KB \cdot \frac{dE}{dx}}, \quad (2.4)$$

wobei $B \cdot \frac{dE}{dx}$ die Anregungsdichte lumineszierender Zentren entlang der Ionenspur und K ein Quenching-Faktor ist. Oft wird KB auch als einzelner Parameter, der sog. *Birks-Faktor* behandelt [29]. Für die Ursache des nicht-linearen Quenching-Verhaltens wird ein Überschreiten der Anregungsdichte vermutet [30, 31]. In diesem von Michaelian et al. vorgeschlagenen Modell werden von der Spur des Ions ausgehend Elektronen-Loch-Paare erzeugt, deren Anregungsdichte ρ dem Verlauf der radialen Dosis $D(r)$ folgt (Gleichung (2.3) und Abbildung 2.4). Das Modell nimmt weiter an, dass oberhalb eines materialspezifischen Grenzwertes ρ_q (horizontale Linie in Abbildung 2.4) die eingetragene Energie nicht mehr umgesetzt werden kann und ein *Quenching* des Materials einsetzt. Der Verlauf der Lichtausbeute ist daher konstant, d.h. proportional zu ρ_q bis zu einem Radius $r < r_q$ (vertikale Linie). Für Radien mit $r > r_q$ ist die Anregungsdichte der erzeugten Ladungsträger und damit die Lichtausbeute proportional zum Verlauf der radialen Dosis bis zur maximalen Reichweite der δ -Elektronen [24].

Die Informationen der in den Kapiteln 2.2 und 2.3 zusammengestellten Übersicht über lumineszierende Prozesse und die Entstehung von Strahlenschäden im Festkörper sind, soweit nicht anders angegeben, aus [11, 32, 33] und [34] entnommen.

2.2 Szintillation

Szintillation kann prinzipiell als Energieumwandlung ionisierender Strahlung (Photonen oder Teilchen) in niederenergetische Photonen verstanden werden. Durch eine externe Anregung wird der Szintillator in einen Nichtgleichgewichtszustand bezüglich der Ladungsträgerkonzentration versetzt und beginnt nun in einen neuen Gleichgewichtszustand zu relaxieren. In Abhängigkeit der Art der Anregung, spricht man beispielsweise von Photolumineszenz (Anregung durch Licht), Elektrolumineszenz (Anregung durch Anlegen eines elektrischen Stroms) oder Ionolumineszenz (Anregung durch Bestrahlung mit Ionen). Der Begriff Lumineszenz beschreibt dabei den strahlenden Übergang eines angeregten Ions in den Grundzustand nach einer direkten Anregung. In Abgrenzung dazu kann die Szintillation als Folge des Energieverlustes ionisierender Strahlung in Materie verstanden werden [32]. Der Szintillationsprozess kann als Abfolge von fünf Schritten beschrieben werden [35]:

1. Energiedeposition: Absorption von ionisierender Strahlung und Ionisation der Atome unter Bildung primärer Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband oder kernnaher Zustände
2. Relaxation der primären Elektronen und Löcher, d.h. Erzeugung sekundärer Elektronen, Löcher, Photonen, Plasmonen etc.
3. Thermalisierung der angeregten Elektronen und Löcher gegen die Bandkanten
4. Energietransfer von den Elektronen-Loch-Paaren zu den lumineszierenden Zentren und deren Anregung
5. strahlende Rekombination unter Aussendung eines Photons

Der oben dargestellte Mechanismus ist sehr komplex und wird im Folgenden anhand der elektronischen Bänderstruktur eines Isolators näher beschrieben (Abbildung 2.5). In diesem allgemeinen Schema ist die Energie über einer Zeitskala aufgetragen, sowie die kernnahen Zustände des Festkörpers und das durch eine Bandlücke getrennte Valenz- und Leitungsband. Die Zustandsdichten der Elektronen (rot) bzw. Löcher (blau) sind schematisch in Abhängigkeit der Zeit eingezeichnet.

2.2.1 Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren

Die Szintillationseffizienz η ist nach [11] definiert als die Anzahl N_{hv} an Lichtquanten, welche durch ionisierende Strahlung der Energie E_i erzeugt werden.

$$\eta = \frac{h\nu_m \cdot N_{hv}}{E_i} \quad (2.5)$$

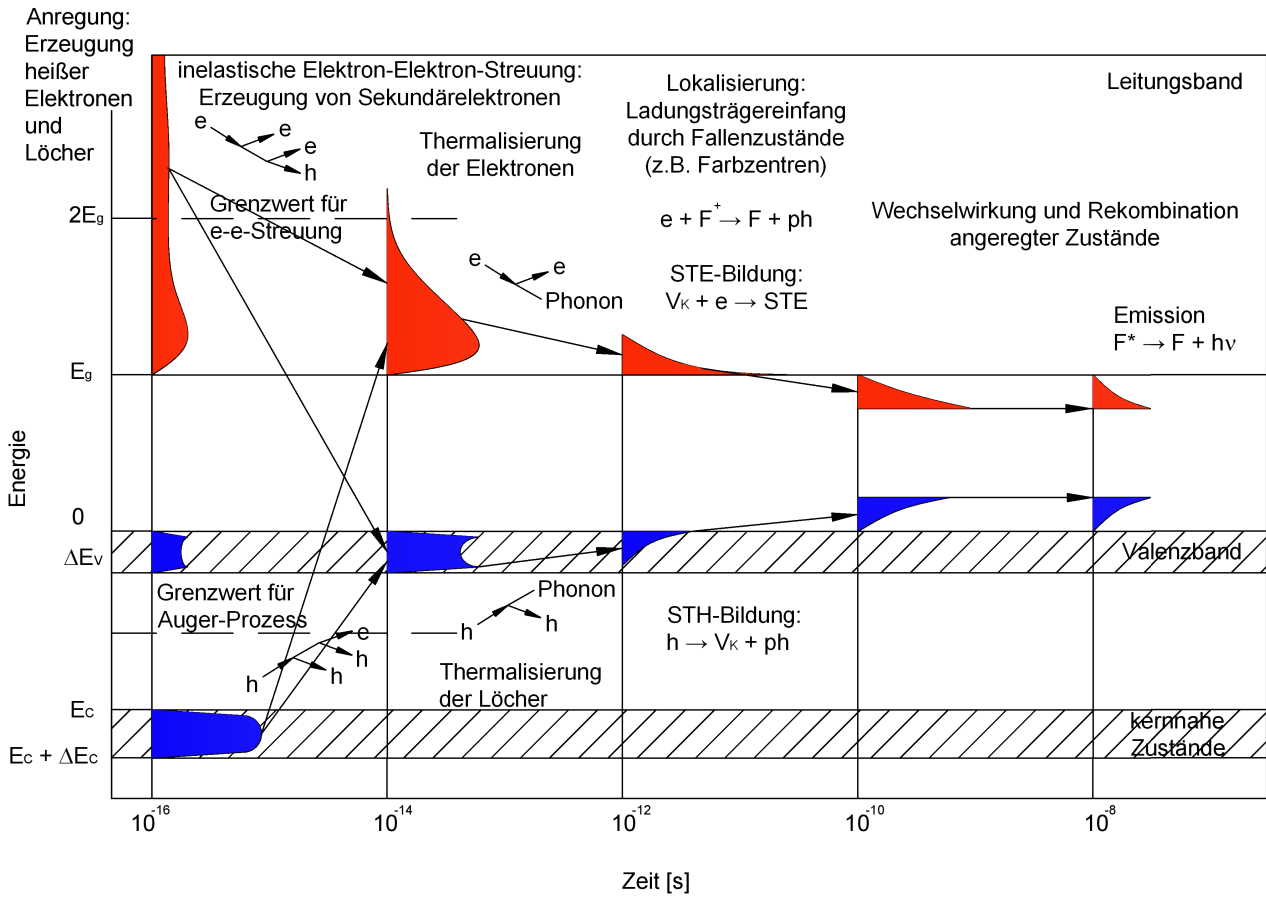


Abbildung 2.5.: Allgemeines Relaxationsschema angeregter elektronischer Zustände in einem intrinsischen Szintillator, nach [35].

Hierbei ist $h\nu_m$ die mittlere Energie der emittierten Photonen. Die Anzahl erzeugter Photonen N_{hv} kann auch als das Produkt der Effizienzen der oben beschriebenen Schritte bei der Relaxation eines Materials geschrieben werden [35]:

$$N_{hv} = N_{eh} \cdot P \cdot q, \quad (2.6)$$

N_{eh} stellt die Umwandlungseffizienz dar (d.h. die Anzahl gebildeter Elektronen-Loch-Paare oder Exzitonen durch die ionisierende Strahlung der Energie E_i); P beschreibt die Wahrscheinlichkeit des Transfers zu einem lumineszierenden Zentrum und q ist die Quanteneffizienz des Materials für strahlende Rekombination.

Im ersten Schritt wird durch die Anregung mit hochenergetischer Strahlung (z.B. Röntgen- oder Gammastrahlung, Elektronen oder Schwerionen) ein Atom des Festkörperverbundes ionisiert, was zur Bildung eines tiefen Lochs (z.B. in der K-Schale) und eines heißen Elektrons führt.



Zusätzlich können kaskadenartig sekundäre und tertiäre Ionisierungsschritte auftreten, hervorgerufen durch Stoßprozesse zwischen Elektronen, durch die Erzeugung primärer Röntgenstrahlung oder durch

Auger-Prozesse, solange bis die Energie der erzeugten Elektronen oder Löcher nicht mehr ausreicht, um ihrerseits erneute Ionisierungen auszulösen. Durch diese inelastischen Stoßprozesse werden innerhalb kürzester Zeit ($10^{-16} - 10^{-14}$ s) eine Vielzahl angeregter Sekundärelektronen und -löcher im Leitungs- bzw. Valenzband erzeugt. Die Anzahl der gebildeten Elektronen-Loch-Paare ist in erster Näherung durch die Energie der einfallenden Strahlung E_i bestimmt [35]:

$$N_{eh} = \frac{E_i}{E_{eh}} \quad (2.8)$$

Hier ist E_{eh} die mittlere Energie, die benötigt wird um ein (thermalisiertes) Elektron-Loch-Paar zu erzeugen. Eine allgemein anerkannte Annahme geht von $E_{eh} = 2 - 3 \cdot E_g$ aus [36]. Somit ist die Größe der Bandlücke E_g der entscheidende limitierende Faktor bei der Erzeugung von e-h-Paaren. Es sei bemerkt, dass N_{eh} nur bei einfachen Szintillatoren ausschlaggebend ist; bei Materialien mit komplizierten elektronischen Systemen können zusätzliche Arten der Anregung auftreten wie z.B. Kern-Valenz-Übergänge in BaF_2 [37] oder die Koexistenz von Ce-Frenkel- und F-Wannier-Exzitonen im Szintillator CeF_3 [38].

Im zweiten Schritt findet die Relaxation der Ladungsträger gegen die Bandkanten mit anschließender Rekombination statt. Am Ende dieses Schritts befinden sich alle Elektronen an der Unterkante des Leitungsbandes und alle Löcher an der Oberkante des Valenzbandes.

Unterhalb der Schwellenenergie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares ($2 - 3 \cdot E_g$) können keine freien Ladungsträger mehr erzeugt werden und die Energie wird unter Erzeugung von Phononen an das Gitter abgegeben (Wärme). Die Thermalisierung der Ladungsträger geschieht innerhalb eines Zeitraumes von 10^{-12} bis 10^{-11} s.

Es muss beachtet werden, dass letztendlich nur ein Bruchteil der angeregten primären Elektronen und Löcher in einer strahlenden Rekombination resultiert (vgl. auch Gleichung (2.6)). Im Gegensatz dazu treten im Festkörper auch Prozesse auf, bei denen die angeregten Elektronen und Löcher nichtstrahlend rekombinieren: Dazu zählt z.B. die Bildung von Farbzentren und anderen Defekten (siehe Kapitel 2.3) und die daraus resultierende Phosphoreszenz, sowie thermische Verluste und Erzeugung von Phononen.

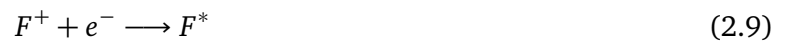
2.2.2 Anregung und Emission lumineszierender Zentren

Im Anschluss an die Thermalisierung der Ladungsträger findet die Lokalisierung der angeregten Zustände durch das Einfangen von Elektronen und Löchern bzw. unter der Bildung von Exzitonen (*self-trapped exciton*, *STE*) statt. Dieser Schritt ist insofern kritisch, als die angeregten Exzitonen entweder wiederum stufenweise strahlend rekombinieren oder nicht-strahlend zu stabilen Defekten zerfallen können. Die im Festkörper vorhandenen Verunreinigungen und Gitterdefekte (z.B. Leerstellen, Korngrenzen) spielen hierbei eine große Rolle beim *Trapping* der Ladungsträger. So agiert z.B. eine Anionenleerstelle als sehr effektive Haftstelle um Elektronen einzufangen. Diese oft als Farbzentren bezeichneten Defekte werden näher in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Die Folge des *Trappings* der Ladungsträger ist, dass diese nicht mehr am Rekombinationsprozess teilnehmen können. Da die Lage der Defektzustände sich meist innerhalb der Bandlücke befindet, ist die Rekombination über ein solches Niveau wahrscheinlicher als die direkte Rekombination, da sie weniger Energie erfordert.

Damit ein Material schließlich Licht emittieren kann, müssen lumineszierende Zentren vorhanden sein.

Diese sind entweder extrinsischer Art, bei der die Lumineszenz durch elektronische Übergänge eines Aktivators selbst bestimmt ist (z.B. in NaI:Tl, CaF₂:Eu, Al₂O₃:Cr), bzw. durch die Wechselwirkung des Aktivators mit der Matrix bestimmt wird (z.B. in ZnS:Ag). Durch gezielte Zugabe von Aktivatorionen kann also die Szintillationseffizienz deutlich gesteigert werden. Da der Szintillationsprozess direkt mit der Anzahl vorhandener lumineszierender Zentren korreliert, könnte man annehmen, dass eine erhöhte Anzahl an Defekten auch zu mehr Lumineszenz führen sollte. Tatsächlich zeigen aber viele Experimente, dass die Intensität der Emission zunächst zunimmt und wieder abnimmt, wenn die Defektkonzentration einen bestimmten Wert überschritten hat [39, 40]. Dieses Phänomen wird als Konzentrationsquenching bezeichnet und wurde zuerst durch Johnson und Williams beschrieben [41, 42]. Der Effekt wird durch die erhöhte Wahrscheinlichkeit des Energietransfers zwischen benachbarten Zentren hervorgerufen [33].

Weiterhin gibt es die intrinsisch aktivierte Lumineszenz, auf welche im Folgenden näher eingegangen werden soll, da sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Leuchtschirmmaterialien zu den intrinsischen Szintillatoren zählen. Hierbei handelt es sich um Materialien mit Defektzuständen innerhalb des Atomverbundes, welche einen strahlenden Übergang zwischen einem angeregten Zustand und einem Grundzustand besitzen, wie z.B. Farbzentren, also Anionleerstellen in Isolatoren. Diese Zustände können Ladungsträger einfangen und lokalisieren. Ein denkbarer Prozess sähe z.B. folgendermaßen aus:



Durch den Einfang eines Elektrons aus dem Leitungsband wird das F⁺-Zentrum in ein (angeregtes) F-Zentrum umgewandelt, welches im Anschluss Licht emittieren kann, entsprechend $F^* \longrightarrow F + h\nu$.

Diese mögliche Art der Rekombination wird wiederum beschränkt durch die Bildung und Emission von *self-trapped excitons* (STE), d.h. der Wechselwirkung eines Loch-Zentrums (V_K-Zentrum, siehe auch Kapitel 2.3.2) mit einem Elektron des Leitungsbandes.

Wenn ein Loch h^+ sich am Ende des Thermalisierungsschritts an der Oberkante des Valenzbandes befindet, kann es an einem Anion lokalisiert werden, d.h. $X^- + h^+ \longrightarrow X^0$. Der Zustand X^0 wiederum polarisiert die Umgebung und bildet gemeinsam mit einem weiteren Anion ein Anionmolekül X_2^- (siehe auch Abschnitt 2.3.2, Abbildung 2.11). Dieser Zustand wird auch als V_K-Zentrum oder *self-trapped hole*, STH bezeichnet. Die Zeit für die Bildung eines STHs liegt zwischen $10^{-10} - 10^{-12}$ s (Abbildung 2.5). Da dieser Zeitraum sehr viel kürzer ist als die durchschnittliche Lebensdauer eines freien Exzitons ($10^{-10} - 10^{-6}$ s), werden die meisten Löcher an V_K-Zentren lokalisiert. Zusätzlich nimmt die Wahrscheinlichkeit der direkten Rekombination angeregter Elektronen und Löcher mit der Energie der anregenden Strahlung ab. Dies ist durch die höhere Mobilität der Elektronen als der Löcher begründet.

Durch den Einfang freier Elektronen aus dem Leitungsband am V_K-Zentrum wird schließlich ein STE gebildet, welches unter Aussendung eines Photons rekombiniert.



In Ionenkristallen nimmt i.A. die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines STE und damit die Lichtausbeute mit der Temperatur ab, da die Löcher zunehmend mobiler werden.

Für die praktische Anwendung eines Szintillators stellt die integrale Szintillation L eine bezeichnendere Größe dar als die Effizienz η (Gleichung (2.5)). Die integrale Szintillation L ist definiert als die Anzahl N_{hv} der emittierten Photonen pro absorbierte Energie E_i (Einheit: Photonen/MeV) [11]:

$$L = \frac{N_{hv}}{E_i} = \frac{\eta}{h\nu_m} \quad (2.11)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (2.6) liefert, dass [11]

$$L = \frac{N_{eh} \cdot P \cdot q}{E_i} \quad (2.12)$$

Da die hierbei ablaufenden festkörperphysikalischen Prozesse (Transport zum lumineszierenden Zentrum mit einer Wahrscheinlichkeit P sowie Emission, gekennzeichnet durch eine Quanteneffizienz q) äußerst kompliziert und schwer zu bestimmen sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Lichtausbeute S definiert. S kann als äquivalent zu L angesehen werden. Die Lichtausbeute S wird im Wesentlichen hierbei durch das Signal der integralen Dichte, welches mit einem Detektor ermittelt wird, bestimmt. Der Detektor ist in diesem Fall der CCD-Chip einer Kamera, mit der die Szintillation der Leuchtschirme registriert wird. Eine genaue Beschreibung zur Ermittlung der Lichtausbeute S findet sich in den Abschnitten 3.3 und 3.5.

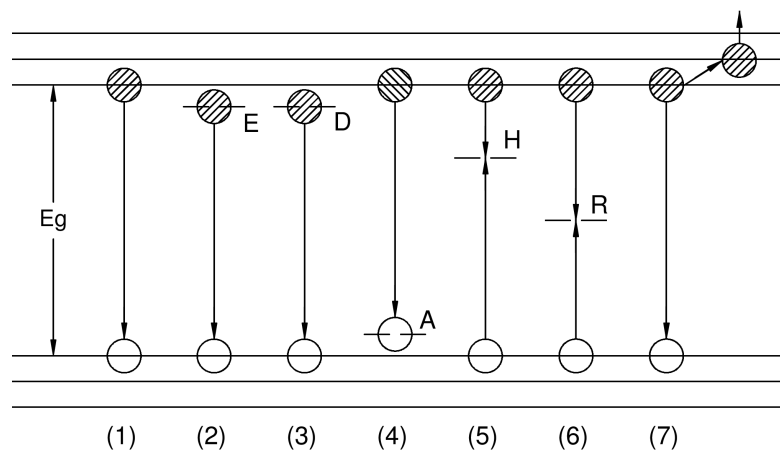


Abbildung 2.6.: Strahlende und nichtstrahlende Übergänge angeregter Elektronen und Löcher. (E: Exziton, D: Donator, A: Akzeptor, H: Haftstelle, R: tiefe Störstelle, Rekombinationszentrum); nach [34].

In Abbildung 2.6 sind die möglichen strahlenden bzw. nichtstrahlenden elektronischen Übergänge zusammengefasst; Elektronen sind schraffiert, Löcher ohne Schraffur dargestellt. (1) und (2) sind strahlende Übergänge intrinsischer Art, wobei bei (2) ein gebildetes Exziton (STE) zerfällt. (3) und (4) sind extrinsische Übergänge, bei denen Donator- bzw. Akzeptorstörstellen als lumineszierende Zentren wirken. Eine Haftstelle in (5) kann dem Einfang von Ladungsträgern dienen und dann eine strahlende Rekombination bewirken. Die strahlungslosen Übergänge in (6) und (7) geschehen entweder aufgrund tiefer Störstellen (6) oder es findet ein Auger-Prozess statt (7).

2.2.3 Das Franck-Condon-Modell

Das Prinzip der Lumineszenz aus Punktdefekten kann gut anhand des *Franck-Condon-Modells* (Abbildung 2.7) beschrieben werden [34, 43]. Diesem Modell liegt ein harmonisches Bindungspotential zugrunde, bei der das lumineszierende Zentrum um seine elektronische bzw. vibronische Gleichgewichtslage Q_0 schwingt¹. Das Prinzip ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Es wird dabei nur eine Vibrationsmode angenommen, welche durch einen harmonischen Oszillator angenähert wird. Die Energie E des Zustands ist als Funktion der Konfigurationskoordinate Q dargestellt. Im Konfigurationskoordinatendiagramm kann aus dem *Hookeschen Gesetz* ($F = k \cdot \Delta Q$) folgend dann das Potential eines Elektrons als Funktion von Q für den elektronischen Grundzustand E_0 und für einen angeregten Zustand E_e^* in Form einer Parabel dargestellt werden (Gleichung (2.13)). Es wird weiterhin angenommen, dass die Parabeln im Grundzustand und im angeregten Zustand gleich sind, eigentlich müssten sie jedoch aufgrund der Besetzung antibindender Orbitale flacher verlaufen. Die Potentiale E_0 bzw. E_e^* sind dann

$$\begin{aligned} E_0(Q) &= \frac{1}{2}kQ^2 \\ E_e(Q) &= E_e + \frac{1}{2}k(Q - Q_0)^2, \end{aligned} \quad (2.13)$$

wobei Q die Auslenkung und Q_0 den Gleichgewichtsabstand zwischen Ligand und lumineszierendem Zentrum beschreibt. E_e stellt die Energiedifferenz zwischen dem Minimum des Grundzustands und dem angeregten Zustand dar und wird als sogenannte Null-Phonon-Linie (engl. *Zero-phonon line, ZPL*) bezeichnet. Die Kraftkonstante k ist über die Schwingungsfrequenz ω der Atome und deren Masse m verknüpft:

$$k = m\omega^2 \quad (2.14)$$

Wird nun ein Elektron durch Lichtabsorption vom Grundzustand E_0 in einen angeregten Zustand E_e versetzt, bewirkt dies eine Änderung der Bindungsverhältnisse. Da der Grundzustand bindend ist, der erste angeregte Zustand aber antibindend ist, wird das System eine neue Gleichgewichtsposition einnehmen. Aufgrund der geringen Masse der Elektronen erfolgt der optische Übergang sehr schnell, ohne dass sich der Kernabstand wesentlich ändert. Ein Übergang im *Franck-Condon-Modell* erfolgt also nahezu senkrecht (*Born-Oppenheimer-Näherung*).

Aus der Quantenmechanik folgt weiterhin, dass das Elektron nur einen diskreten vibronischen Zustand der Quantenzahl n einnehmen kann. Die quantenmechanische Betrachtung von Gleichung (2.13) liefert dann

$$\begin{aligned} E_0 &= \left(n_0 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \\ E_e^* &= E_e + \left(n_e + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \end{aligned} \quad (2.15)$$

¹ Dies gilt nur für kleine Auslenkungen um das Minimum.

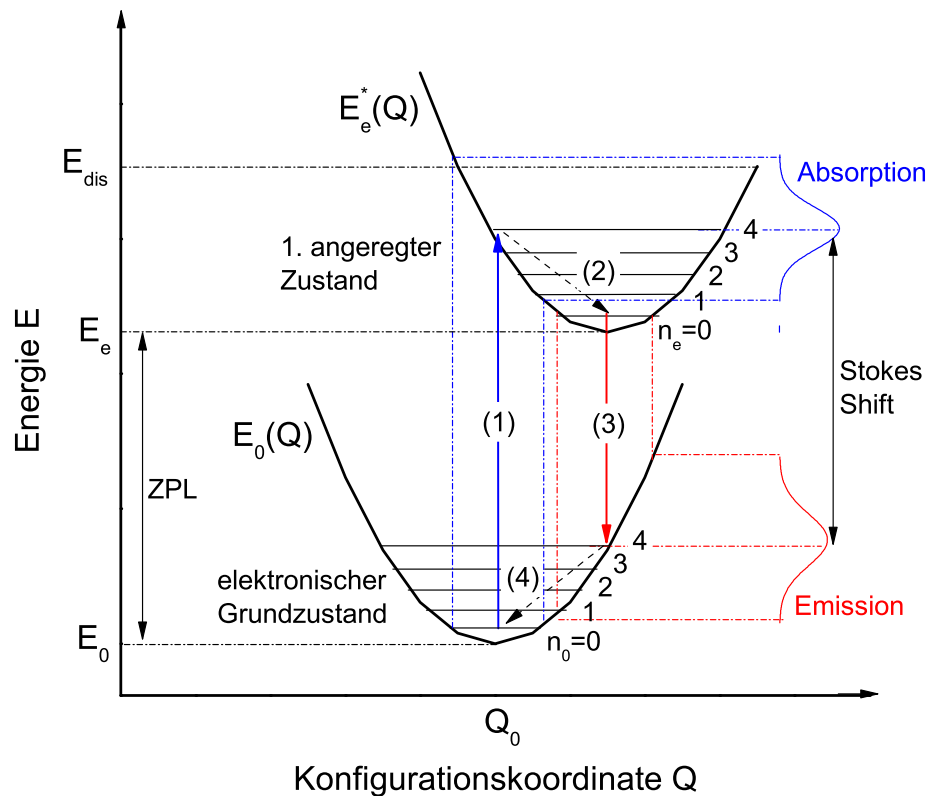


Abbildung 2.7.: Franck-Condon-Modell. (1) Absorption, (2) Thermalisierung, (3) Emission, (4) Thermalisierung; nach [43].

Da nach der Anregung das System in eine neue Gleichgewichtslage des angeregten Zustands n_e relaxieren will, werden solche Übergänge bevorzugt, bei denen der Überlapp der Wellenfunktionen am größten ist, d.h. die eine schnelle Anpassung der Kerne an das veränderte Potential ermöglichen.

In der Abbildung ist dies ein Übergang von $n_0 = 0$ des Grundzustandes zu $n_e = 4$ des ersten elektronischen angeregten Zustandes. Es gibt aber auch eine Wahrscheinlichkeit z.B. für Übergänge nach $n_e = 3$ oder $n_e = 5$, solange die Wellenfunktionen hinreichend gut überlappen. Wie ausgeprägt solche Übergänge sind, hängt von der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung ab. Da der Abstand zwischen Ligand und Ion im angeregten Zustand meist größer ist als im Grundzustand, wird der Emissionsübergang gegenüber der Absorption zu niedrigeren Energien verschoben. Die Energie, um die Absorption und Emission umeinander verschoben sind, wird Stokes-Verschiebung (engl. *Stokes shift*) genannt. Damit ist der *Stokes shift* ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Es gilt: Je größer der *Stokes shift*, umso stärker die Wechselwirkung. In Abbildung 2.7 ist dies symbolisch blau (Absorption) bzw. rot (Emission) dargestellt.

Wenn z.B. keine Kopplung zwischen Elektron und Phonon vorliegt, finden die Übergänge stets zwischen den gleich vibronischen Niveaus $n_0 = n_e$ statt. Im Spektrum wird dann nur eine sehr scharfe Linie erhalten, die ZPL. Dies ist bei elastischer Streuung der Fall. Ist die Kopplung zwischen Elektron und Phonon hingegen stark, findet man im Spektrum eine Serie vibronischer Übergänge, welche eine Absorptionsbande bzw. Emissionsbande ergeben.

Der quantenmechanisch wahrscheinlichste Übergang der Emission findet stets aus dem vibronischen Grundzustand $n_e = 0$ des ersten angeregten elektronischen Zustands statt, unabhängig davon in welchen höheren elektronischen bzw. vibronischen Zustand die Anregung erfolgt (*Kasa'sche Regel*) [34, 43].

2.2.4 Thermisches Löschen

Das Phänomen des thermischen Löschens (engl. *Thermal Quenching*) kann aufgrund von Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und damit verbundenen strahlungslosen Rekombinationen erklärt werden. Eine anschauliche Beschreibung liefert das Konfigurationskoordinatendiagramm, siehe Abbildung 2.8. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, findet ein Emissionsprozess durch den Übergang des Elektrons von einem angeregten Zustand in den Grundzustand statt. Der Übergang kann dann strahlungslos erfolgen, wenn die Temperatur hoch genug ist, um einen Zustand mit einer höheren Vibrationsquantenzahl $n_e > 0$ einzunehmen. Dabei muss eine Energie E_q zwischen dem vibronischen Grundzustand des angeregten Zustands und dem Schnittpunkt mit der Parabel des Grundzustands überwunden werden. Ein solcher Prozess kann umso leichter stattfinden, je stärker in einem Material die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist, d.h. je größer der *Stokes shift* ist.

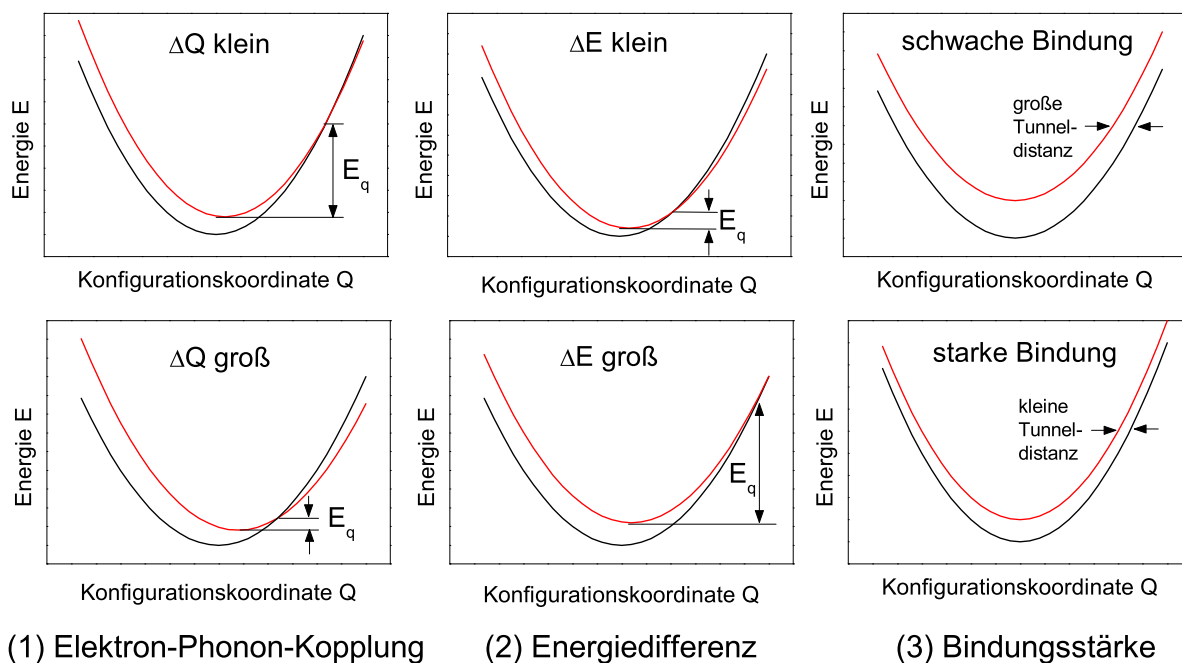


Abbildung 2.8.: Einfluss der Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, der Energiedifferenz und der Bindungsstärke auf die Rate nichtstrahlender Übergänge; nach [33].

Um den Szintillator auch bei Raumtemperatur effizient verwenden zu können, sollte er daher eine möglichst günstige Überlappung der Parabeln aufweisen (Abbildung 2.8). Dies ist z.B. der Fall bei

- (1) Schwacher Elektron-Phonon-Kopplung; je kleiner der Versatz der Parabeln ist, umso größer ist E_q .
- (2) Großer Energiedifferenz (Offset der Parabeln) zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand; je größer ΔE ist, umso größer ist i.d.R. auch E_q .
- (3) Kleiner Bindungsstärke, je größer die Bindung ist (Federkonstante k), umso ausgeprägter ist die Krümmung der Parabel; d.h. umso eher kann eine Austausch-Wechselwirkung durch Tunneln stattfinden.

Es sei bemerkt, dass das Vorhandensein schwacher Elektron-Phonon-Wechselwirkung jedoch nicht automatisch bedeutet, dass strahlungslose Prozesse bei diesen Materialien unmöglich sind. Vielmehr können dann z.B. auch Multi-Phonon-Übergänge stattfinden [44, 45].

Die temperaturabhängige Änderung der Quanteneffizienz q_0 eines Materials wurde erstmals von Mott und Gurney im Jahr 1939 beschrieben [46].

$$q_0 = \frac{1}{1 + b \cdot \exp\left(-\frac{E_q}{k_B T}\right)}, \quad (2.16)$$

In Gleichung (2.16) beschreibt $b = k_q/k_f$ das Verhältnis von nicht-strahlenden Übergängen k_q zu strahlenden Übergängen k_f und E_q ist die Aktivierungsenergie, die aufgebracht werden muss, um das Elektron von einem strahlenden Zustand in einen nicht-strahlenden Übergang zu heben.

Wie aus Gleichung (2.16) ersichtlich ist, fällt die Szintillation eines Materials exponentiell mit der Temperatur ab. Ist die Aktivierungsenergie E_q niedrig, darf das durch eine Bestrahlung mit Schwerionen verursachte Heizen des Materials nicht vernachlässigt werden, da es auch zum thermischen Löschen beiträgt.

2.2.5 Strahlenhärte

Die Wechselwirkung ionisierender Strahlung mit dem Szintillatorkristall verursacht unweigerlich Strahlenschäden im Material. Der Entstehung von Strahlenschäden liegen komplexe Prozesse zugrunde, an denen nicht nur die Matrixatome sondern auch Verunreinigungen bzw. Defekte beteiligt sind. Die Defektbildungsmechanismen sind genauer im nächsten Kapitel beschrieben. An dieser Stelle soll jedoch explizit auf den Begriff der Strahlenhärte eines Szintillators eingegangen werden. Vorab sei bemerkt, dass der Terminus „Strahlenhärte“ nicht wohl definiert ist. Um eine Strahlenhärte eines Materials jedoch angeben zu können, wird oft die Dosis gewählt, bei der die Intensität eines zuvor festgelegten optischen Übergangs auf 60 – 80 % des ursprünglichen Wertes zurückgegangen ist [47]. Nicht berücksichtigt ist hierbei allerdings die Art der ionisierenden Strahlung sowie die Qualität und Beschaffenheit des unbestrahlten Materials. So kann beispielsweise die Absorption eines Materials durch gezielte Dotierungen erhöht sein im Vergleich zum undotierten Material, durch die Schaffung lumineszierender Zentren gleichzeitig aber die Strahlenhärte deutlich verbessert werden [48].

Ein Szintillator kann prinzipiell durch folgende Schäden in seinen Lumineszenzeigenschaften beeinträchtigt werden:

- Konzentrationsquenching. Durch die Bildung zusätzlicher Defekte wird die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers zwischen benachbarten lumineszierenden Zentren erhöht. Werden z.B. durch die Bestrahlung Anionvakanzten erzeugt, ist aber gleichzeitig der primäre Szintillationsprozess durch die Rekombination von F-Zentren dominiert, so wird diese Lumineszenz effektiv gequenchet werden.
- Bildung von Farbzentren, deren Absorptionsbanden das von lumineszierenden Zentren emittierte Licht absorbieren können. In den meisten Kristallen ist die Abnahme des Transmissionsgrades des Materials hauptverantwortlich für eine Degradation der Lichtausbeute.

- Strahlungsinduzierte Defekte können freie Ladungsträger einfangen und diese an der strahlenden Rekombination hindern. Daraus resultieren auch weitere Änderungen der Eigenschaften der lumineszierenden Zentren, wie z.B. Verschiebung des Emissionsspektrums, Änderung der Zerfallszeiten etc.
- Die Bildung flacher Fallenzustände führt zu erhöhtem Nachleuchten.
- Auftreten von Kernreaktionen und damit verbundener radioaktiver Strahlung durch die Wechselwirkung von Schwerionen mit dem Szintillatormaterial bei Überschreiten der *Coulomb-Barriere*. Dadurch werden zusätzliche Defekte im Material erzeugt.

Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Modelle entwickelt, um eine Vorhersage über das Langzeitverhalten und die Strahlenhärte von Szintillatoren treffen zu können. Alle basieren jedoch auf dem ersten Ansatz von Birks und Black, welche bereits in den 1950er Jahren ein Modell entwickelten, um die Lichtausbeute von Anthracen unter Bestrahlung mit α -Partikeln in Abhängigkeit der applizierten Dosis beschreiben zu können [27]. Dabei entdeckten sie auch das in Kapitel 2.1 beschriebene nicht-lineare Verhalten der Szintillation und entwickelten daraus das bekannte *Birks-Modell* (Gleichung (2.4)). Zur Beschreibung des dynamischen Szintillationsverhaltens der Leuchtschirme in Abhängigkeit der Teilchenfluenz wurde auch im Rahmen dieser Arbeit das in [28, 50] beschriebene Modell verwendet.

Im Gegensatz zur Bestrahlung mit hochenergetischen Photonen (Röntgen-, γ -Strahlung), ist die Bestrahlung mit Schwerionen nicht homogen, sondern heterogen verteilt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Bestrahlung nicht das gesamte Volumen einer Probe geschädigt wird, sondern dass die Schädigung durch ein auftreffendes Ion in einem bestimmten Umkreis geschieht [51]. Die hierbei entstehenden Defekte schädigen das Material kontinuierlich und dauerhaft, sodass dieses nicht mehr zur Szintillation beitragen kann.

Es wurden verschiedene Modelle entwickelt, um das Schädigungs- und Amorphisierungsverhalten insbesondere von Keramiken unter Schwerionenbestrahlung abbilden zu können. Prinzipiell werden die Schädigungsmechanismen in folgende Kategorien eingeteilt [51]:

1. *Direct-impact Model*

Jedes auftreffende Ion trägt gleichermaßen durch Auslösen einer jeweiligen Kollisionskaskade zur Schadensbildung bei [52]. Der Verlauf der relativen Schädigung x kann dann als Funktion der Fluenz Φ geschrieben werden als

$$x = 1 - \exp(-\sigma\Phi) \quad (2.17)$$

In dieser Gleichung stellt σ einen durch das auftreffende Ion verursachten effektiven Schadensquerschnitt dar, welcher ein Maß für die Strahlenhärte eines Materials ist [28].

2. Cascade-overlap Model

Dieses Modell geht von der Annahme aus, dass eine nachhaltige Schädigung des Materials erst eintritt, wenn ein bestimmter Grenzwert der Fluenz überschritten ist. Kommt es zur Überlappung der Ionenspuren bei höheren Fluenzen, dann können lokal im Bereich der gemeinsamen Schnittmenge der Ionenspuren sehr hohe Defektkonzentrationen akkumuliert werden, welche die Schädigung ausmachen. Dieses Modell kann gut für Materialien angewandt werden, deren Schädigung ein sigmoidales Verhalten in Abhängigkeit der Fluenz zeigt [52]. Die Entwicklung der relativen Schädigung in Abhängigkeit der Fluenz lautet dann

$$x = 1 - \left(\left(1 + \sigma_D + \frac{\sigma^2 D^2}{2} \right) \exp(-\sigma\Phi) \right) \quad (2.18)$$

3. Kombination der Prozesse

Die Entwicklung eines Kompositmodells aus *Direct-impact/Cascade-overlap Model* basiert auf der Beobachtung, dass für manche Materialien eine Schädigung bereits zu Beginn der Bestrahlung einsetzt, mit andauernder Bestrahlung die Schädigung des Materials aber weniger ausgeprägt verläuft als im *Direct-impact Model*, was auf eine zusätzliche notwendige Akkumulation von Defekten zurückgeführt wird [53].

In Abbildung 2.9 ist die Entwicklung des geschädigten Volumenanteils als Funktion der Dosis für das *Direct-impact* (rot) und *Cascade-overlap* (blau) Modell schematisch dargestellt.

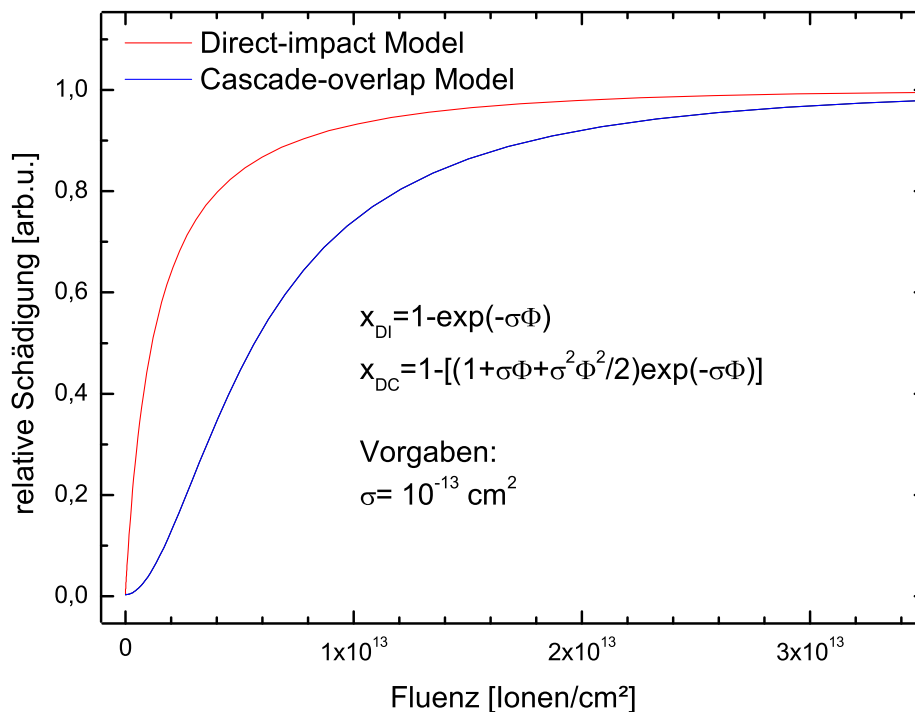


Abbildung 2.9.: Entwicklung des geschädigten Volumenanteils x als Funktion der Fluenz Φ für das *Direct-impact* und *Cascade-overlap* Modell.

Weiter ist die Reinheit eines Kristalls von großer Bedeutung für eine hohe Strahlenhärte, da die Effektivität der Erzeugung von Defekten im Allgemeinen von der Konzentration vorhandener Verunreinigungen abhängt [32]. Die intrinsische Strahlenhärte ist von den erzeugten V_K -Zentren im Material abhängig, deren Bildungsrate wiederum von der Art eines Substitutionsatoms, seiner Größe und der Kristallstruktur abhängt.

So besitzen Szintillatoren ohne V_K -Zentren, wie z.B. Erdalkalioxide, eine hohe Strahlenhärte [32]. Die Regel, dass besonders reine Kristalle eine hohe Strahlenhärte aufweisen, muss jedoch um den Zusatz erweitert werden, dass u.U. eine gezielte Dotierung auch zu einer Verbesserung der Strahlenhärte beiträgt, wenn damit die Anzahl der Präkursoren zur Erzeugung von Punktdefekten (z.B. als Kompensator für Sauerstoff-Leerstellen, welche Farbzentren bilden) reduziert werden kann. Dies ist z.B. bei $Gd_2SiO_2:Ce$ der Fall, wenn die Ce-Konzentration zwischen 0,5 – 2,5 mol% liegt [54].

Einige Materialien erhalten ihre optischen Eigenschaften nach einiger Zeit zurück, sodass ein ursprünglicher Zustand erhalten wird. Da solche Vorgänge jedoch diffusionsgebunden sind, geht eine Erholung bei Raumtemperatur äußerst langsam vonstatten. Ein nahezu vollständiges Ausheilen des Materials kann durch das Tempern bei erhöhten Temperaturen erreicht werden [55, 56, 57]. Die Temperatur (gewöhnlich zwischen 200 – 600 °C) und die Dauer des Ausheilens hängen stark von den Eigenschaften der Farbzentren des Materials ab. Auch ein photostimuliertes Ausheilen (*Optical Bleaching*) der Farbzentren bei einer definierten Wellenlänge für einen bestimmten Zeitraum ist möglich [47].

2.3 Defekte

Bei den von ionisierender Strahlung hervorgerufenen Defekten im Festkörper handelt es sich im Wesentlichen um Punktdefekte. Punktdefekte haben einen großen Einfluss auf die Eigenschaften von Festkörpern. Grundsätzlich unterscheidet man 3 Arten von Punktdefekten, welche durch das Entfernen, Austauschen oder Hinzufügen von Atomen entstehen: *Leerstellen*, *Zwischengitteratome* und *Fremdatome*. Vor allem dann, wenn in einem Festkörper ohnehin relativ wenig Defekte vorliegen, bestimmt die Punktdefektkonzentration in erheblichem Maße seine Eigenschaften, wie z.B. die atomare Diffusion in Kristallen, die Begrenzung der elektrischen Leitfähigkeit in Halbleitern und Metallen oder die dielektrischen und optischen Eigenschaften in Isolatoren. Auch mehrere am Defekt beteiligte Atome werden als Punktdefekte bezeichnet, solange sich ihr Abstand auf wenige Gitterkonstanten beschränkt.

Die in diesem Abschnitt zusammengestellten Informationen über die Natur der Punktdefekte und ihren Einfluss auf den Szintillationsprozess sind [11, 32] und [58] entnommen.

2.3.1 Leerstellen

Der denkbar einfachste Punktdefekt ist die Leerstelle bzw. der *Schottky-Defekt*.

Die freie Enthalpie $G = F + pV = U - TS + pV$ eines thermodynamischen Systems setzt sich aus den Beiträgen der inneren Energie U , der Entropie S und der Verschiebearbeit pV zusammen. Unter der Voraussetzung, dass Druck p und Temperatur T konstant bleiben, und sich das Probenvolumen V durch den Einbau von Leerstellen nicht wesentlich ändert, kann die Änderung der freien Enthalpie geschrieben werden als $\Delta G = \Delta U - T \Delta S$. Die Änderung der inneren Energie $\Delta U = N_L \cdot E_L$ setzt sich hierbei zusammen aus dem Beitrag von N_L Leerstellen der Probe und der Energie E_L , die nötig ist, um eine Leerstelle zu erzeugen. Berücksichtigt man nun noch, dass jede Leerstelle durch die Änderung der thermischen Schwingungszustände in ihrer unmittelbaren Umgebung einerseits einen Beitrag zur Schwingungsentropie S_L liefert, und zum anderen durch die Vielzahl der Möglichkeiten des Einbaus von N_L Leerstellen auf N Gitterplätzen einen Beitrag zur Konfigurationsentropie S_K liefert, so erhält man für den Beitrag der Leerstellen zur freien Enthalpie:

$$\Delta G = N_L E_L - N_L T S_L - k_B T \ln \left(\frac{(N + N_L)!}{N! N_L!} \right) \quad (2.19)$$

Da im thermodynamischen Gleichgewicht die freie Enthalpie minimal wird, ist für die sich einstellende Leerstellendichte $dG/dN_L = 0$ gefordert. Für die resultierende Leerstellenkonzentration N_L/N gilt schließlich:

$$N_L/N = \exp \left(\frac{S_L}{k_B} \right) \exp \left(- \frac{E_L}{k_B T} \right) \quad (2.20)$$

Das bedeutet also, dass die Anzahl gebildeter Leerstellen mit der Temperatur exponentiell zunimmt. Entscheidend ist dabei die zur Bildung einer Leerstelle erforderliche Energie E_L . Da für die Erzeugung einer Leerstelle im Wesentlichen die Bindungsenergie zwischen 2 Partnern überwunden werden muss,

müssen demzufolge E_L und die Bindungsenergie ähnlich sein und Werte um 1 eV/Atom annehmen. Die Schwingungsentropie S_L hängt von der Kristallstruktur ab und liegt typischerweise zwischen $0,5 - 5 k_B$. Somit errechnet sich für eine angenommene Energie $E_L = 0,8$ eV und $S_L = 4 \cdot k_B$ eine typische Leerstellenkonzentration von $N_L/N \sim 5 \cdot 10^{-3}$ bei 1000 K aber nur $\sim 10^{-12}$ bei RT. Nimmt man weiter an, dass in einem Volumen von 1 cm^3 Material ca. eine Stoffmenge von 1 mol enthalten ist, so bedeutet dies, dass selbst in einem „perfekten“ Kristall bei RT eine Defektkonzentration von $\sim 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ vorhanden ist. Tatsächlich können die Defektkonzentrationen eines realen Kristalls z.B. aufgrund mechanischer und thermischer Belastungen, Verunreinigungen im Kristall etc. noch weitaus höher sein ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Bei ionisch oder kovalent gebundenen Materialien sind die Gegebenheiten überdies etwas komplizierter, da bei der Erzeugung von Leerstellen zusätzlich die Ladungsneutralität gewahrt werden muss. Dies bewirkt, dass durch das Einbringen von Fremdionen, deren Ladung sich von der der Matrixionen unterscheidet, Leerstellen neu gebildet werden müssen, um diese zusätzlich eingebrachte Ladung zu kompensieren.

2.3.2 Farbzentren

Auf dem Gebiet der Festkörperspektroskopie spielen Farbzentren eine besondere Rolle, da historisch betrachtet die Untersuchung von Farbzentren in Alkalihalogeniden als Ausgangspunkt für die Entwicklung der Festkörperphysik angesehen werden kann [59].

Farbzentren sind im Wesentlichen Gitterfehlstellen, die durch den Einfang von Elektronen bestimmte elektronische bzw. optische Eigenschaften aufweisen. Der Name Farbzentren rührt aus ihrer Fähigkeit, Licht im sichtbaren Spektralbereich zu absorbieren [60]. So verfärbten sich beispielsweise reine Alkalihalogenide durch eine Bestrahlung mit ionisierender Strahlung (Röntgen-, Gamma- oder energiereiche Teilchenstrahlung) gelb-braun. Die Erzeugung von Farbzentren durch ionisierende Strahlung kann somit als Alternativprozess zur Szintillation betrachtet werden. Die Lage der Absorptionsbanden kann verschiedenen Farbzentren zugeordnet werden. Neben dem einfachen F-Zentrum, einer mit einem Elektron besetzten Leerstelle², existieren auch kompliziertere Zentrentypen, an denen mehrere Leerstellen bzw. Ionen beteiligt sein können. Da die Bewegung der Elektronen stark an die der Ionen gekoppelt ist, entstehen im Absorptionsspektrum keine schmalen Linien, sondern relativ breite Banden ($FWHM \sim 1$ eV), siehe auch Abschnitt 2.2.3. Zur Färbung kommt es, da diese Absorptionsbanden sehr häufig im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen (siehe auch Abbildung 2.10). Wie in dieser Beispielaufnahme deutlich zu erkennen ist, kommt es für höhere Fluenzen $\Phi > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ zu einem Bruch der Keramiken. Dieser Ursache wird näher in Abschnitt 4.5 erläutert.

Einige der erzeugten Defekte sind thermisch stabil und nehmen mit der Dauer der Bestrahlung zu. Die Bildung und Akkumulation von Farbzentren ist ein mehrstufiger Prozess [61]. Zunächst kann die Bildung von Farbzentren auf den Einfang angeregter Ladungsträger durch bereits vorhandene Defekte zurückgeführt werden. In diesem Fall ist die benötigte Energie zur Erzeugung von Farbzentren relativ klein. Im ersten Schritt hängen Bildungsrate und -effizienz stark von der Qualität des Szintillatorkristalls (chemische Reinheit, mechanische und thermische Belastung) ab.

² Dies gilt bspw. nur für Alkalihalogenide, in Materialien mit anderen stöchiometrischen Verhältnissen (z.B. Al_2O_3), entsteht das F-Zentrum durch den Einfang von 2 Elektronen pro Sauerstoffleerstelle.

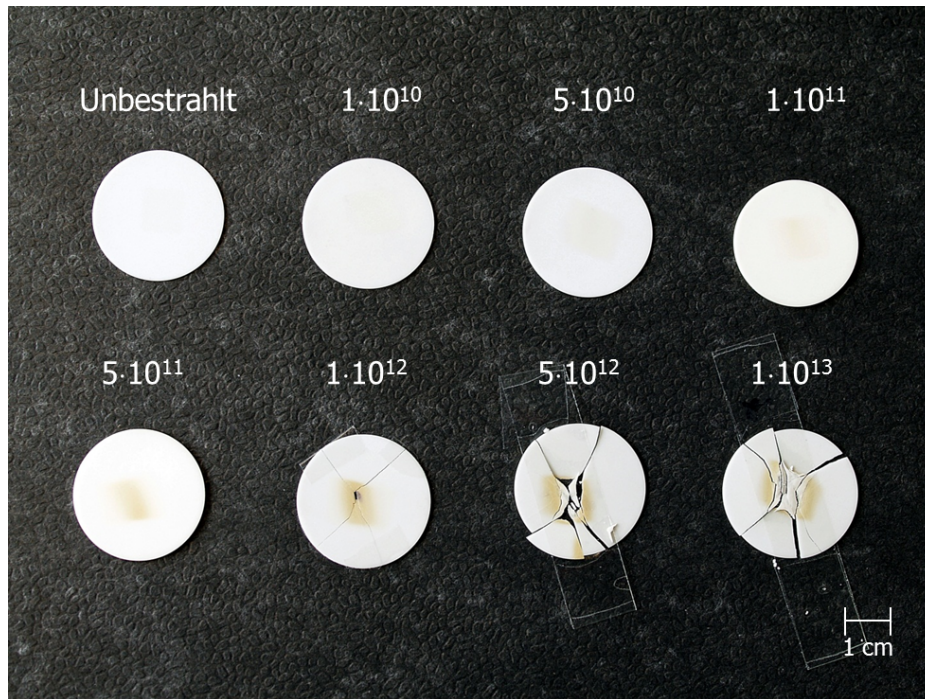


Abbildung 2.10.: α - Al_2O_3 -Proben vor und nach der Bestrahlung mit ^{197}Au -Ionen bei 5,9 MeV/u (Werte für die Fluenzen in Ionen/ cm^2).

Ab einer akkumulierten Strahlendosis von ca. 1 – 10 kGy (γ -Strahlung) setzt der zweite Schritt der Bildung von Farbzentren ein. Hier ist die Akkumulation der Zentren auf die Bildung und Stabilisierung an regulären Gitterplätzen bestimmt [61]. Auch dieser Schritt ist maßgeblich durch die Qualität des Szintillators geprägt.

Im dritten Schritt oberhalb von ca. 100 kGy setzt die Aggregation bereits gebildeter Farbzentren ein. Durch die zunehmende Defektkonzentration bei höheren Dosen können benachbarte Defekte auch komplexere Agglomerate bilden [62]. Im Falle von Anionvakanz sind dies z.B. Farbzentren der Form F_2 , F_2^+ , F_3 , etc. oder sogar F-Zentrenagglomerate entsprechend $n\text{F}$, wobei n für die Anzahl der Farbzentren im Cluster steht [63]. Bei der Bestrahlung gebildete Frenkel-Paare können entsprechend jeweils Elektronen oder Löcher einfangen und zur Zentrenbildung beitragen.

Wenn die Lage der Absorptionsbanden der Farbzentren mit der der Emission überlappt, nimmt die Lichtausbeute des Szintillators ab. Zusätzlich können flache Fallen nahe der Bandkanten erzeugt werden, welche für eine Phosphoreszenz noch lange nach der Anregung ($t_{\text{phos.}} \sim 1 \text{ s}$) sorgen können. Elektronen oder Löcher, welche in diesen flachen Fallen während der Bestrahlung gefangen werden, können bereits bei Raumtemperatur wieder lumineszierend kombinieren und sorgen so für eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses [64].

Die einfachste Möglichkeit Defekte zu erzeugen, sind elastische *knock-on* Kollisionen des einfallenden Teilchens mit den Gitteratomen. Hat das einfallende Projektil genug Energie, ist es möglich, ein Atom von einem regulären Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz zu versetzen. Die dazu nötige Schwellenenergie ist von der Kristallstruktur und den Bindungsverhältnissen abhängig und liegt typischerweise im Bereich von $E_s \sim 10 - 100 \text{ eV}$.

Solche *knock-on* Mechanismen treten in allen Festkörpern auf. Ein Effekt wird jedoch nur sichtbar, wenn keine Rekombinationsprozesse durch *STH*-Bildung unter Erzeugung eines V_K -Zentrums im Material auf-

treten. Die Defektbildung durch elastische Stöße ist daher sehr effektiv in Oxiden (z.B. Al_2O_3 , ZnO , MgAl_2O_4 , etc.), aber vernachlässigbar in Halogeniden [65].

Da im Rahmen dieser Arbeit oxidische und nitridische Keramiken untersucht wurden, soll kurz auf die Defektbildungsmechanismen in Oxiden eingegangen werden.

In einem Ionenkristall A^+X^- gibt es prinzipiell 4 Möglichkeiten der Erzeugung einfacher Punktdefekte durch ionisierende Strahlung:

- Schottky-Defekt: Erzeugung einer Anionvakanz V_X^\bullet bzw. Kationvakanz V_A'
 $A_A + X_X \longrightarrow V_A' + V_X^\bullet + AX$
- Frenkel-Paar-Bildung: Versetzung eines Anions bzw. Kations von einem regulären Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz
 $X_X \longrightarrow V_X^\bullet + X_i'$
- Substitutionsatome
 $A_A + B^\bullet \longrightarrow B_A + A^\bullet$
- Zwischengitteratome
 $V_i + B^\bullet \longrightarrow B_i^\bullet$

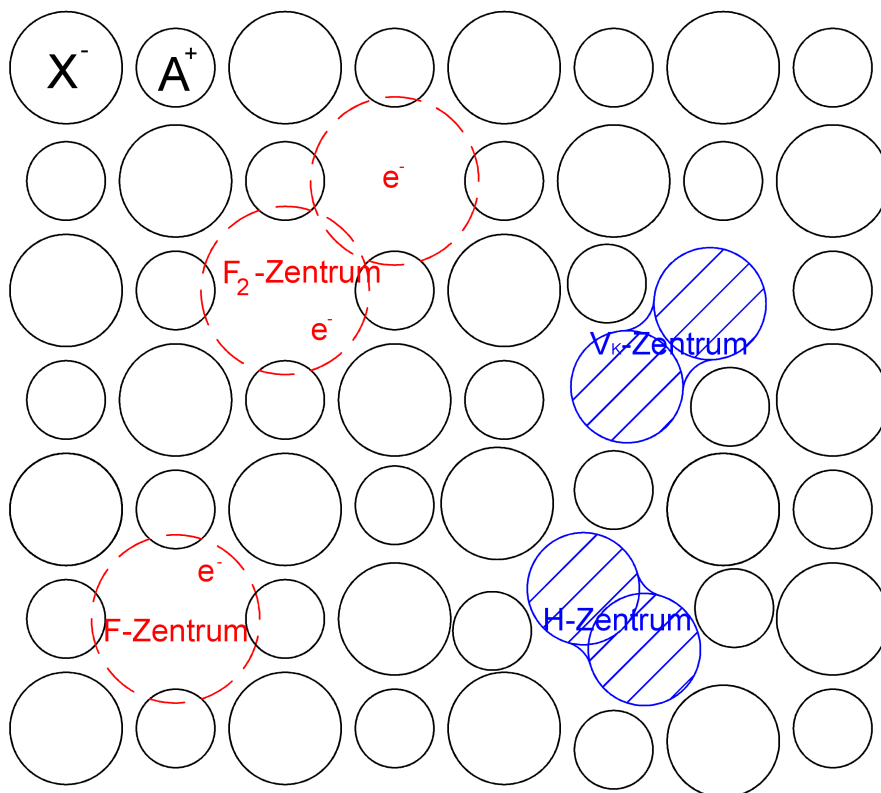


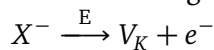
Abbildung 2.11.: Schematische Struktur eines F-Zentrums, eines V_K -Zentrums (*self-trapped hole, STH*) und eines H-Zentrums in einem Ionenkristall mit NaCl-Struktur, nach [11].

Am Beispiel der Oxidkeramiken sind die primär erzeugten Defekte Sauerstoff-Vakanzen, das Kation-Untergitter bleibt weitestgehend intakt. Die gebildeten Leerstellen können aufgrund ihrer zweifach positiven Ladung die durch die Bestrahlung in das Leitungsband angeregten Elektronen einfangen, sodass

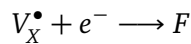
diese am (strahlenden) Rekombinationsprozess teilnehmen können. Die hierbei dominierenden Defekte sind v.a. das F-Zentrum ($V_O^{\bullet\bullet} + 2e^-$) bzw. das F^+ -Zentrum ($V_O^{\bullet\bullet} + e^-$) Zentrum, d.h. es sind zwei bzw. ein Elektron an einer Sauerstoff-Leerstelle lokalisiert. Demzufolge kann die Bildung von Farbzentren als Sonderfall der Substituierung von Atomen angesehen werden, da hier das fehlende Anion durch ein Elektron ersetzt wird. Komplementär dazu können Kationvakancen angeregte Löcher aus dem Valenzband einfangen.

Der Defektbildungsmechanismus kann am Beispiel eines A^+X^- -Ionenkristalls durch folgenden Ablauf beschrieben werden:

- 1.1 Anregung (E) eines Anions durch ionisierende Strahlung, Erzeugung eines freien Elektrons und eines Lochzentrums durch Bildung eines einfach negativ geladenen X_2^- -Moleküls (V_K -Zentrum), dessen Ladungsschwerpunkt auf einem Zwischengitterplatz liegt.



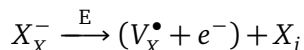
- 1.2 Anschließende Bildung eines Farbzentrums z.B. durch Migration des Elektrons zu einer bereits im Gitter vorhandenen Anionvakanz [66]



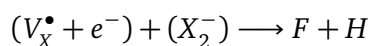
Der in Punkt 1.1 gebildete wasserstoffähnliche Zustand zwischen Elektron und Lochzentrum wird auch als Exziton (*self-trapped exciton*, *STE*) bezeichnet. Das Exziton ist beweglich und transportiert Energie, aber keine Ladung. In intrinsischen Szintillatoren ist die Rekombination der *STEs* das bestimmende Element für die Lumineszenz (siehe Abschnitt 2.2.2).

Alternativ ist auch folgender Prozess denkbar:

- 2.1 Bildung eines Frenkel-Paars: Versetzung des Anions durch Stoßprozesse von einem regulären Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz, was mit der gleichzeitigen Erzeugung einer Anionvakanz verbunden ist.



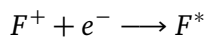
- 2.2 Bildung eines F-Zentrums aus dem zurückgelassenen Elektron und der Anionvakanz und eines Lochzentrums aus der Vereinigung des verdrängten X-Atoms mit einem weiteren Anion zu einem einfach negativ geladenem X_2^- -Molekül (H-Zentrum), dessen Ladungsschwerpunkt aber nun auf einem regulären Anionplatz liegt [67].



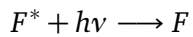
An dieser Stelle ist nun entscheidend, ob das entstandene F-H-Paar in der Lage ist zu dissoziieren und sich zu stabilisieren oder ob ein Rekombinationsprozess möglich ist. Es sei bemerkt, dass der oben beschriebene Mechanismus der F-H-Paarbildung in Oxiden im Gegensatz zu Halogeniden weniger effektiv ist, woraus die im Allgemeinen bessere Strahlenhärte resultiert. Wenn sich F- und H-Zentrum voneinander entfernen, kann das H-Zentrum stabilisiert werden und eine Rekombination ist nicht mehr möglich.

Als Rekombinationsprozess ist dann z.B. folgender Mechanismus denkbar [68]:

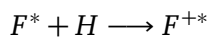
3. Anregung eines Farbzentrums durch Elektroneneinfang



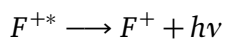
4.1 Farbzentrenemission



4.2 oder Bildung eines angeregten Farbzentrums durch Locheneinfang



4.3 mit anschließender Farbzentrenemission



In Oxidkeramiken sorgt der auf Zwischengitterplätze versetzte Sauerstoff zu einer Verzerrung der Sauerstoff-Polyeder in der nächsten Umgebung, was zur Schaffung zusätzlicher flacher elektronischer Fallenzustände führt [32].

Die gebildeten Farbzentren sind insofern metastabil, als jeweils eine bestimmte Temperatur existiert, bei der es zur Ausheilung der Zentren und somit zur Wiederherstellung des ursprünglichen Gitters kommt.

2.4 Teilchenbeschleunigung

Die Bestrahlungsexperimente fanden an zwei Beschleunigereinrichtungen statt, dem *UNIversal Linear ACcelerator* (UNILAC) der GSI Gesellschaft für Schwerionenforschung GmbH, Darmstadt und am 6 MV Tandetron-Beschleuniger des Ionenstrahlzentrums (IBC) des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf. Um eine Übersicht der Anlagen zu erhalten, werden diese im Folgenden vorgestellt und das generelle Funktionsprinzip kurz erläutert.

Nach Maxwell kann die Bewegungsgleichung eines z -fach geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld geschrieben werden als:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = ze \cdot \left(\vec{E} + \frac{d\vec{x}}{dt} \times \vec{B} \right), \quad (2.21)$$

mit dem Impuls des Teilchens $\vec{p} = m \frac{d\vec{x}}{dt}$. Die verrichtete Arbeit dE ist dann das Skalarprodukt aus der anliegenden Kraft und dem zurückgelegten Weg:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\vec{x}}{dt} \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = z \cdot e \cdot \frac{d\vec{x}}{dt} \cdot \left(\vec{E} + \frac{d\vec{x}}{dt} \times \vec{B} \right) \quad (2.22)$$

Bei Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes \vec{E} ist die Richtung der Kraft somit immer parallel zur Feldrichtung, d.h. sowohl die Trajektorie als auch die Geschwindigkeit des Teilchens können verändert werden, was bedeutet, dass der Impuls und die Teilchenenergie variiert werden können. Somit kann die elektrische Kraft dazu verwendet werden, geladene Teilchen zu beschleunigen oder abzubremesen.

Die (konstante) magnetische Kraft \vec{B} hingegen steht senkrecht zur Bewegungsrichtung des Teilchens, d.h. die Trajektorie des Teilchens kann modifiziert werden, nicht aber seine Geschwindigkeit.

Beim Tandem-Beschleuniger handelt es sich um eine Weiterentwicklung eines Van-de-Graaff-Beschleunigers, bei dem die Terminalspannung zweifach genutzt und die Ionen durch eine Umladung im Inneren des Beschleunigertanks doppelt beschleunigt werden. In Abbildung 2.12 ist ein schematischer Aufbau gezeigt.

Durch das Sputtern eines Targets mittels einer Cs-Sputterquelle werden negativ geladene Ionen erzeugt, nach Durchlaufen einer Vorbeschleunigungsstrecke in den Haupttank eingespeist und zum positiv geladenen Terminal beschleunigt. Hier werden die Ionen nach Durchlaufen einer Gasstrecke umgeladen. Durch das Abstreifen (engl. *strippen*) von Elektronen liegt je nach Beschleunigungsspannung und verwendeter Ionensorte eine statistische Verteilung von z -fach positiv geladenen Ionen vor. Die maximale Energie der Ionen ist gemäß Gleichung (2.22) direkt von der Stärke des elektrischen Feldes bzw. der Terminalspannung U_T und der Extraktionsspannung U_{ex} abhängig (Gleichung (2.23)).

$$E_{Ion} = e \cdot (U_{ex} + (1 + z)U_T) \quad (2.23)$$

Die Vorteile des Tandembeschleunigers gegenüber dem einfachen Van-de-Graaff-Beschleuniger sind die zweimalige Nutzung der Beschleunigungsspannung, die gut zugängliche auf geringem Potential lie-

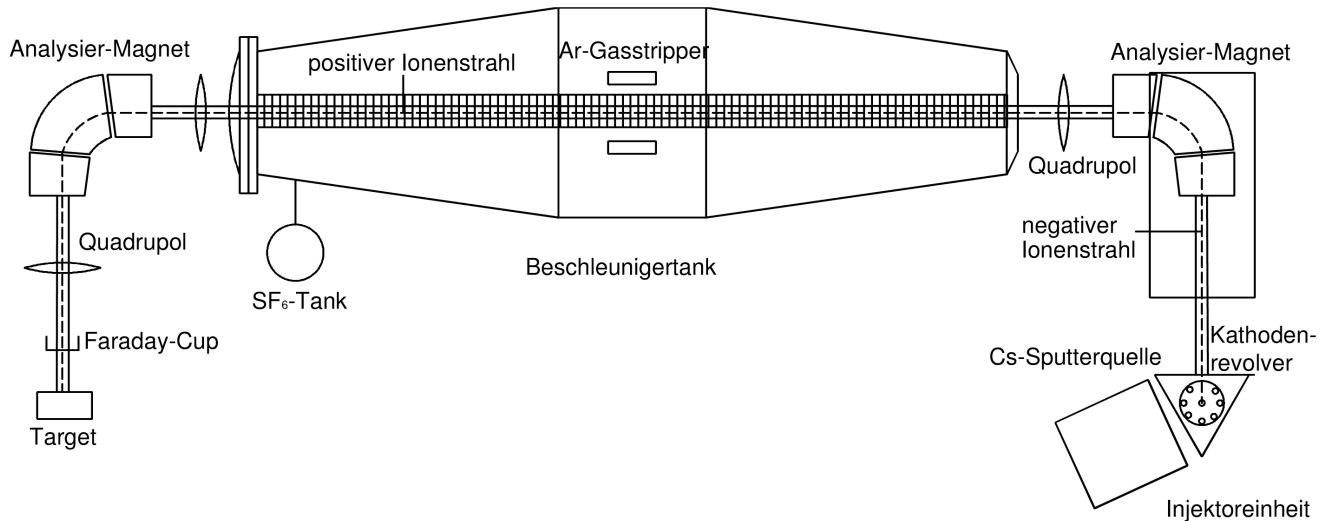


Abbildung 2.12.: Prinzipskizze eines Zweistufen-Tandembeschleunigers, nach [71]

gende Ionenquelle und der äußerst stabil laufende Betrieb des Beschleunigers.

Nachteile des Tandem-Beschleunigers ergeben sich aus der notwendigen Verwendung von negativ geladenen Ionen im ersten Beschleunigungsschritt, wodurch keine Edelgase beschleunigt werden können. Ein weiterer Nachteil besteht in der maximal erreichbaren Energie der Ionen, welche von der maximalen Durchschlagfestigkeit abhängt und bei etwa 18 MV liegt [69]. Eine Erhöhung des Durchschlagpotentials wird durch eine Füllung ($p \sim 10 - 15$ bar) des Beschleunigertanks mit SF_6 -Gas erreicht [70].

Bei dem 6 MV Tandem-Beschleuniger des HZDR handelt es sich um ein kommerzielles Produkt der Fa. *High Voltage Engineering Europa B.V., HVEE*. Eine genauere Beschreibung der Anlage ist in [71] zu finden. Eine Cs-Sputterquelle (Modell 860-C) liefert einfach negativ geladene Ionen, es können bis zu 10 Kathoden gleichzeitig im Kathodenrevolver positioniert werden. Die Beschleunigung der Ionen basiert auf dem oben beschriebenen Tandem-Prinzip. Als Strippermedium dient Argon. Die Terminalspannung wird nach dem *Dynamitron*-Prinzip durch in Serie geschaltete Gleichrichterelemente erzeugt. Diese werden durch eine parallel geschaltete Wechselspannung versorgt, was einen geringeren Schaden bei eventuellen Durchschlägen im Vergleich zu einer in Reihe geschalteten Versorgungsspannung bewirkt (*Cockroft-Walton-Beschleuniger*). Da beide Enden der Beschleunigungsstrecke auf Erdpotential liegen, wird diese Art eines Tandembeschleunigers auch als *Tandetron* bezeichnet. Die Terminalspannung kann zwischen 300 kV und 6 MV variiert werden, die erreichbaren Strahlstromdichten liegen zwischen $0,01$ bis 100 nA/cm². Mit einem 90°-Analysemagneten kann der gewünschte Ladungszustand des Ions selektiert werden. Die maximale Energie der Ionen liegt zwischen 600 keV bis 50 MeV, je nach Ionensorte und Ladungszustand. Eine Aufnahme des Beschleunigertanks ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Die Kenndaten der Anlage sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Um Ionen auf höhere Energien zu beschleunigen, müssen daher andere Methoden verwendet werden. Während die Beschleunigung der Ionen am Tandem-Beschleuniger mittels einer hohen Gleichspannung erreicht wird, geschieht dies am UNILAC der GSI durch das Anlegen eines hochfrequenten elektrischen Wechselfeldes. Dieses Prinzip eines Linearbeschleunigers wurde erstmals 1924 von G. Ising vorgeschla-



Abbildung 2.13.: Tank des 6 MV Tandatron Beschleunigers am Ionenstrahlzentrum des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf.

gen [72] und 1928 von R. Wideröe mit der Beschleunigung von 50 keV Na-Ionen umgesetzt [73]. Bei Anlegen eines zeitlich variierenden elektrischen Feldes der Frequenz $f = \omega/2\pi$ wird Gleichung (2.21) modifiziert zu Gleichung (2.24):

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = q \left(\vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_0)} + \frac{d\vec{x}}{dt} \times \vec{B} \right) \quad (2.24)$$

In Abbildung 2.14 ist das Prinzip eines Linearbeschleunigers skizziert. Ein Hochfrequenzgenerator erzeugt eine elektromagnetische Welle einer definierten Frequenz (typisch: 10–500 MHz). Das erzeugte E-Feld wird in eine Kavität eingekoppelt, welche im Wesentlichen aus einem metallisch beschichteten zylindrischen Rohr besteht [74]. Innerhalb des Rohres befinden sich die sog. Driftröhren, die an der Rohrwand befestigt sind. Fliegt ein geladenes Teilchen entlang einer geraden Achse durch eine Anzahl an ringförmigen Driftröhren, so wirkt im Inneren der Röhre keine Kraft auf das Teilchen, da es sich in einem Faraday'schen Käfig befindet. Verlässt das Teilchen hingegen die Driftröhre und befindet sich im Spalt zwischen zwei benachbarten Röhren, wirkt das anliegende elektrische Wechselfeld und beschleunigt es. Damit das Teilchen stets eine Beschleunigung erfährt, muss es also zwischen den Röhren die geeignete Feldrichtung vorfinden, d.h. die Polung des Feldes muss wechseln. Je größer dabei die Geschwindigkeit des Teilchens wird, umso länger müssen die Driftröhren werden, da die angelegte Frequenz, d.h. die zur Umpolung benötigte Zeit, gleich bleibt. Je höher die anliegende Frequenz ist, umso größer ist die pro Wegstrecke erfolgte Beschleunigung [69, 74]. Nach Durchlaufen von n Röhren hat ein z -fach geladenes Ion daher die Energie E_{Ion}

$$E_{Ion} = n \cdot z \cdot e \cdot U_0 \cdot \sin(\omega t + \phi_0) \quad (2.25)$$

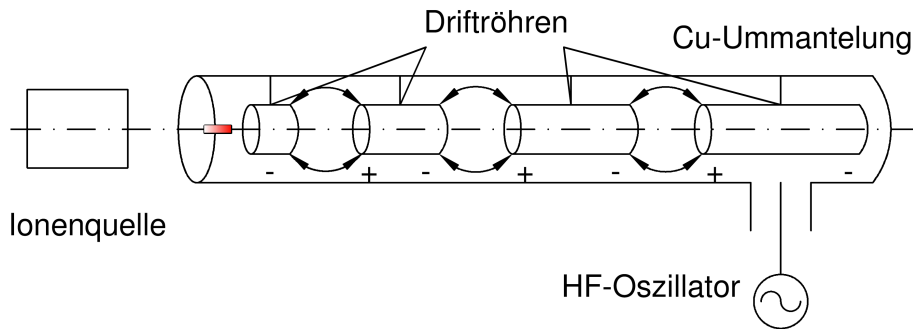


Abbildung 2.14.: Prinzipschema eines HF-Linearbeschleunigers, nach [69]

Im UNILAC der GSI wird je nach Anforderung die Ionensorte durch verschiedene Quellensysteme zur Verfügung gestellt. Bei GSI gibt es derzeit vier verschiedene Typen von Ionenquellen: EZR (*Elektron-Zyklotron-Resonanz*)-Ionenquellen, Penning-Ionenquellen, MUCIS (*MULTI Cusp*)-Ionenquellen und MEV-VA (*MEtal Vapor Vacuum Arc*)-Ionenquellen. Damit die Ionen in die sich anschließende Hochstrominjektionsstrecke (HSI) eingespeist werden können, werden sie zunächst auf eine Energie von 2,2 keV/u vorbeschleunigt. Der HSI (Abbildung 2.15) besteht aus einem RFQ- (*radio frequency quadrupole*) und 2 IH- (*Interdigital H-Mode*) Kavitäten. Hier werden die Ionen durch ein angelegtes Wechselfeld von jeweils 36,1 MHz auf maximal 1,4 MeV/u beschleunigt. Anschließend können die Ionen in einer Abfolge von vier Alvarez-Tanks ($f = 108,4$ MHz) auf eine maximale Energie von 11,4 MeV/u (entspricht $\beta = 15,5$ %) beschleunigt werden (Abbildung 2.16). Die Gesamtlänge des UNILACs beträgt ca. 120 m. Im Anschluss daran befinden sich die verschiedenen Strahlplätze und Experimenteinrichtungen. Der maximale Strahlstrom beträgt ~ 10 mA. Bei einer maximalen Pulsrate von 50 Hz können somit Strahlleistungen erreicht werden, die im Megawatt-Bereich liegen. Die Kennwerte sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Im sich anschließenden SIS18 (*SchwerIonenSynchrotron*) können die Ionen auf bis zu 4 GeV/u (entspricht 98,2 % Lichtgeschwindigkeit) beschleunigt werden. Die Informationen zur GSI-Beschleunigeranlage sind [75] entnommen.

Tabelle 2.1.: Vergleich der Beschleunigeranlagen

	6 MV Tandatron	UNILAC
Institut	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf	GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung
Beschleunigungsart	Tandembeschleuniger	HF-Linearbeschleuniger (Alvarez-Prinzip)
Ionenstrahl	kontinuierlich, CW	gepulst, max. 50 Hz
verfügbare Ionen	^1H - ^{197}Au	^1H - ^{238}U
typ. Energie	0,02-6 MeV/u	1,4-11,4 MeV/u
typ. Strahlstrom	0,01-100 nA/cm ²	0,1-100 nA/(Puls·cm ²)
typ. Flux	10^7 - 10^{10} Ionen/(s·cm ²)	10^8 - 10^{10} Ionen/(Puls·cm ²)

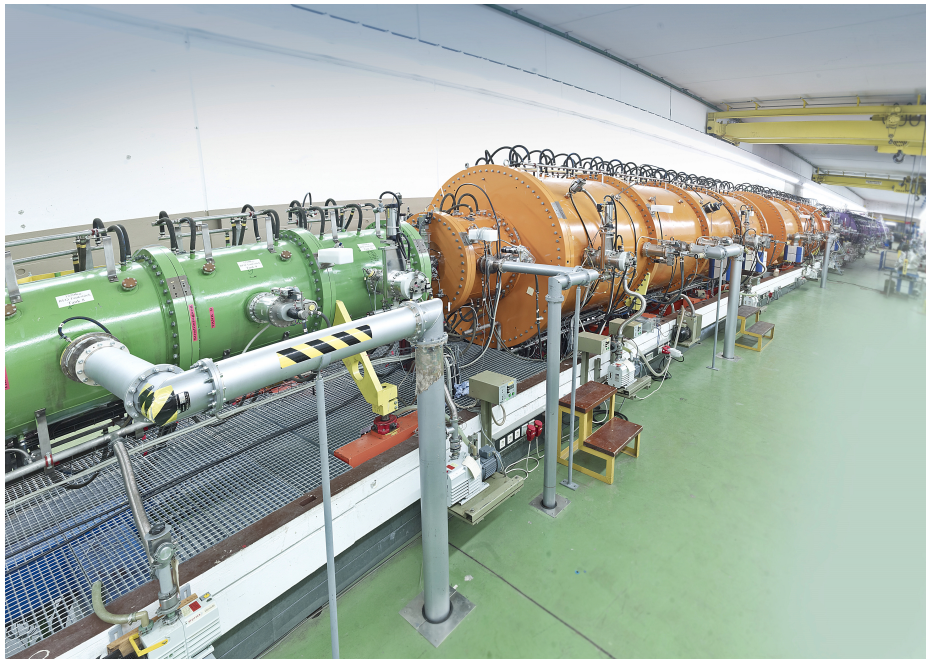


Abbildung 2.15.: Die Aufnahme zeigt einen Ausschnitt des 120 m langen UNILACs der GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH. Zu erkennen ist der Hochstrominjektor HSI, bestehend aus einem RFQ (grün) und 2 IH-Kavitäten (orange). Im Hintergrund schließen sich die Alvarez-Tanks an [76].

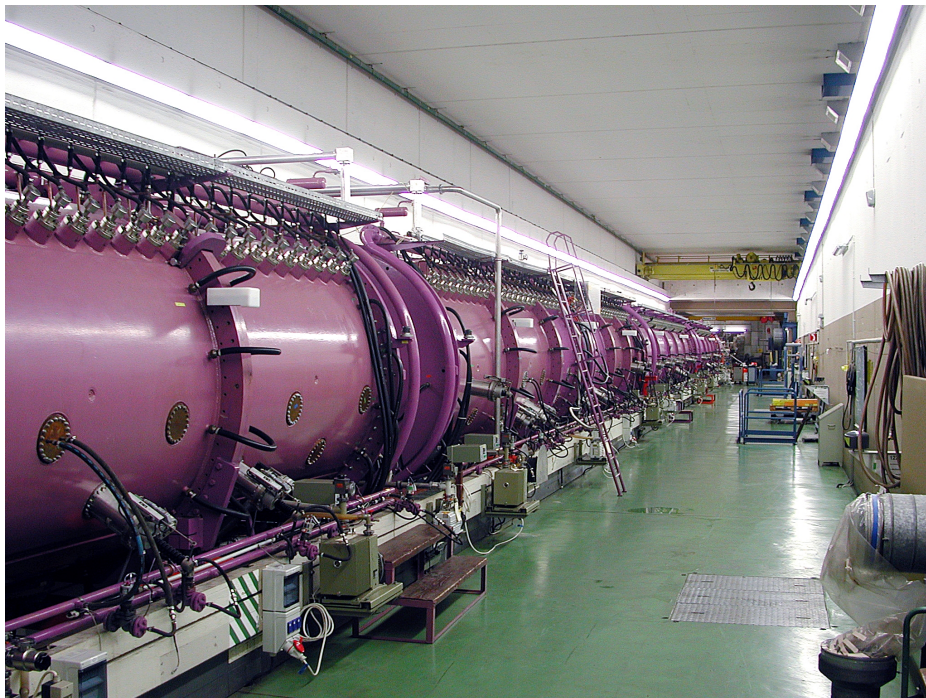


Abbildung 2.16.: Aufnahme der 4 Alvarez-Tanks, in denen die Ionen von 1,4 MeV/u auf eine maximale Energie von 11,4 MeV/u beschleunigt werden.

3 Experimentelles

3.1 Materialien und Parameter

Die Auswahl eines geeigneten Szintillatormaterials gestaltet sich äußerst schwierig. Aufgrund der sehr hohen Dosisleistungen von $> 10^2 - 10^6$ MGy/h (abhängig von Strahlstrom und Ladungszustand) sowohl unter UNILAC-, als auch Tandembedingungen, ist ein Einsatz von typischen Szintillatormaterialien wie z.B. NaI:Tl, YAG:Ce oder PWO nicht möglich, da diese sehr schnell degradieren würden [77, 78, 79, 80]. Daher wurden verstärkt einfache, intrinsisch lumineszierende Oxid- und Nitridkeramiken getestet, welche auch schon in [5, 6] Gegenstand der Untersuchung waren. Diese Keramiken zeichnen sich v.a. durch eine intrinsische Lumineszenz aus und sind als strahlenharte Materialien bekannt, was die Betriebszeiten unter erhöhten Dosiswerten verlängert [81]. Die Auswahl der erprobten Keramiken ist neben oben genannten Gründen auch historisch bedingt. So wurden bereits in den 1960er Jahren bei CERN systematisch neben herkömmlichen Szintillatormaterialien wie beispielsweise ZnS oder NaI auch kommerzielle Keramiken getestet, von denen sich ein mit 0,5 % Cr_2O_3 dotiertes Aluminiumoxid (Handelsname „Chromox“) als sehr strahlenresistent bei gleichzeitig hoher Lichtausbeute erwies. Seitdem wird bis heute an allen großen Beschleunigereinrichtungen weltweit (z.B. CERN, LBNL, GSI) v.a. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ als Leuchtschirmmaterial verwendet [82].

Da bei der späteren täglichen Verwendung bei FAIR stets auch der Kostenpunkt im Auge behalten werden muss, wurden ausschließlich polykristalline Materialien im Gegensatz zu teureren Einkristallen untersucht.

Die Szintillatoren wurden hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber ionisierender Strahlung unter Dauerbelastung getestet. Dafür wurden folgende Eigenschaften untersucht:

- (a) Verlauf der Lichtausbeute in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz. Damit der Szintillator verlässlich betrieben werden kann, sollte dieser möglichst auch bei hohen Fluenzen keine bzw. nur eine geringe Degradation der Lichtausbeute aufweisen.
- (b) Untersuchung der Intensität der Lichtausbeute in Abhängigkeit des Teilchenflux. Um mit dem Szintillator korrekt messen zu können, sollte diese möglichst linear sein.
- (c) Analyse der spektralen Emissionseigenschaften der Materialien. Diese Untersuchungen ermöglichen Rückschlüsse auf Art und Lage der lumineszierenden Zentren und helfen beim Verständnis der aufgrund ionisierender Strahlung verursachten Degradationsmechanismen.

In Tabelle 3.1 sind die untersuchten Keramiken zusammengefasst. Bei diesen Leuchtschirmmaterialien handelt es sich um kommerziell erhältliche Keramiken der Firmen BCE Special Ceramics GmbH [83] bzw. des Fraunhofer Instituts für Keramische Technologien und Systeme IKTS [84] sowie um ein amorphes a-SiHfN-Komposit, pyrolysiert bei 1000°C am Fachgebiet „Disperse Feststoffe“ der TU Darmstadt [85].

Tabelle 3.1.: Untersuchte Materialien.

Material	Hersteller	Maße ($\varnothing \times d$) [mm \times mm]	Dichte [g/cm ³]	Korngröße [μm]	Anmerkung
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	BCE Special Ceramics	30 \times 0,5	>3,9	5	Reinheit: 99,8 %
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	BCE Special Ceramics	30 \times 0,5	>3,9	3	Reinheit: 99,9 %
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fraunhofer IKTS	25 \times 0,5	3,87	0,35	sub- μm Al_2O_3
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fraunhofer IKTS	25 \times 0,5	3,91	0,5	sub- μm Al_2O_3
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	BCE Special Ceramics	30 \times 0,5	4,1	0,5	partikelverstärkt (86 % : 14 %)
Mg-PSZ	BCE Special Ceramics	30 \times 0,5	5,7	50	$\text{ZrO}_2:\text{MgO}$ teilstabilisiert
AlN	BCE Special Ceramics	30 \times 1	N/A	N/A	-
h-BN	BCE Special Ceramics	30 \times 1	2	N/A	-
a-SiHfN	AG Riedel	15 \times 10	N/A	amorph	-

Um einen möglichen Einfluss der Korngröße und der Porosität auf die Szintillationseigenschaften zu untersuchen, wurden im Falle des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hochdichte, grobkörnige (mittlerer Korndurchmesser $d \sim 3 - 5 \mu\text{m}$) Proben, sowie feinkristalline Proben ($d \sim 0,3 - 0,5 \mu\text{m}$) getestet.

Die getesteten Materialien wurden im Anschluss an die Bestrahlung mit Schwerionen hinsichtlich der entstandenen Strahlenschäden mit optischen Methoden (UV-Vis-NIR-Spektroskopie und Raman-Streuung), sowie mittels Röntgenbeugung untersucht.

3.2 Bestrahlung

Die Bestrahlungsexperimente mit Schwerionen wurden wie erwähnt an zwei Standorten durchgeführt, dem 6 MV Tandatronbeschleuniger des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf und am UNILAC der GSI. Die totale kinetische Energie (TKE) der verwendeten Projektile (^{12}C bis ^{209}Bi) variierte von 32 MeV bis 1162 MeV. Der Teilchenflux lag in der Größenordnung von $10^8 - 10^{10}$ Ionen/s $\cdot\text{cm}^2$. Die Proben wurden bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 1073 K bestrahlt. Die Bestrahlungen mit ^{63}Cu und ^{127}I fanden am Ionenstrahlzentrum des HZDR statt, alle anderen Experimente bei GSI.

In Tabelle 3.2 sind die Strahlparameter aller Bestrahlungsexperimente aufgelistet.

Die Reichweiten der Ionen im Material lagen stets unterhalb der Dicke der Proben, was bedeutet, dass der Ionenstrahl im Material gestoppt wurde. Die Reichweiten der Ionen wurden mit dem Monte-Carlo-Simulationsprogramm *The Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM) [13] berechnet. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, sind die Wechselwirkungen des Projektils mit dem Target hauptsächlich durch elektronische Anregungen charakterisiert. Da jedoch die aufgezeichneten Daten (Lichtausbeute, Emissions- und Absorptionsspektren) aus dem gesamten angeregten Volumen stammen, ist hier ergänzend neben dem mit SRIM ermittelten maximalen elektronischen Energieverlust S_e auch der mittlere Energieverlust E/R (Gesamtenergie des Projektils geteilt durch dessen Reichweite im Material) als Wert angegeben.

Die am HZDR durchgeführten Bestrahlungsexperimente fanden am Strahlkanal K3 des Ionenstrahlen-

trums statt. Eine schematische Skizze bzw. ein Foto des Messaufbaus ist in den Abbildungen 3.1 und 3.2 (a) gezeigt. Da der Bestrahlungsplatz normalerweise der Ionenimplantation von Halbleiterwafern dient, war die zusätzliche Entwicklung von Targethaltern notwendig (technische Zeichnung siehe Anhang A.1). Durch die Montage der Halterungen auf ein Targetrad können diese jeweils einzeln vor den Ionenstrahl gefahren werden. Die Größe der Targetkammer ermöglicht es bis zu 14 Probenhalter gleichzeitig einzubauen und somit die Pumpzeiten zu reduzieren.

Tabelle 3.2.: Strahlparameter zur Untersuchung der Szintillatoren¹.

Ionensorte	Energie E [MeV/u]	TKE [MeV]	Reichweite R (in Al_2O_3) [μm]	S_e [keV/nm]	E/R [keV/nm]	Flux F [Ionen/s·cm ²]	Fluenz Φ [Ionen/cm ²]
¹² C	11,4	136,8	169	0,5	0,8	N/A	10 ¹¹ bis 10 ¹²
¹⁴ N	3,6	50,4	26	1,5	1,9	1,8 · 10 ⁹ bis 2,6 · 10 ¹⁰	5 · 10 ¹² bis 10 ¹³
⁵⁰ Ti	11,4	569,4	79	5,3	7,2	N/A N/A	10 ¹¹ bis 4 · 10 ¹³
⁶³ Cu	0,5	32	5	11,6	6,4	10 ⁸ bis 5 · 10 ¹⁰	5 · 10 ¹⁰ bis 3 · 10 ¹⁴
¹²⁷ I	0,5	59,9	7	16,3	8,6	5 · 10 ⁸ bis 2 · 10 ⁹	5 · 10 ¹⁰ bis 2,5 · 10 ¹³
¹³² Xe	4,8	633,1	27	28,5	23,5	3 · 10 ⁸ bis 2,5 · 10 ⁹	5 · 10 ¹¹ bis 5 · 10 ¹²
¹⁹⁷ Au	5,9	1162,1	37	38,5	31,4	3,6 · 10 ⁹ bis 2,5 · 10 ¹⁰	10 ¹⁰ bis 10 ¹³
²⁰⁹ Bi	4,8	1003,1	31	41,4	32,4	8 · 10 ⁸ bis 5 · 10 ⁹	5 · 10 ¹¹ bis 10 ¹³

3.3 Messung der Lichtausbeute

Der auf das Target in einem Winkel von 45 Grad treffende Ionenstrahl regt dieses zur Szintillation an. Das Leuchten des Materials wird mit einer CCD-Kamera *AVT Stingray F-033B* (8 Bit ADC) mit einem monochromen Chip *Sony ICX414*, mit einer Auflösung von 656 × 494 Pixel aufgenommen.

Ein *Linos MeVis-Cm*-Objektiv (Brennweite 25 mm), ausgestattet mit einer stufenlos regelbaren Iris ermöglicht es die Lichtausbeute über einen großen dynamischen Bereich aufzunehmen. Der Objektivfokus ist auf das Zentrum des Leuchtflecks eingestellt. Der Abstand zwischen Target und Objektiv liegt bei ca. 30 cm. Die digitalisierten Bilder werden via *FireWire* Schnittstelle (IEEE 1394) auf dem Messrechner (*Kontron KISS 4U*) abgespeichert. Über eine Remotedesktopverbindung können Kamera, Objektiv und Oszilloskop direkt vom ca. 30 m entfernten Messplatz aus ferngesteuert werden.

¹ Die Experimente mit den Projektilionen ⁶³Cu sowie ¹²⁷I erfolgten am HZDR, die übrigen Messungen bei GSI.

Die verwendete Kamera kann in 2 Modi betrieben werden, einem *free run*-Modus (Standard Video) und einem getriggerten Modus, bei dem die Bildaufnahme zum Zeitpunkt des Sendens eines *Timing Signals* an die Kamera geschieht. Der Betrieb im getriggerten Modus ist für die Untersuchung der Leuchtschirme am HZDR optional, da hier der CW-Ionenstrahl kontinuierlich auf die Probe trifft. Um die erzeugten Datenmengen jedoch gering zu halten, wurde die Kamera mit einem Funktionsgenerator *Quantum 9514* getriggert betrieben. Das Triggersignal wird vom Funktionsgenerator an die Steuereinheit der Kamera gesendet.

Für die Untersuchung der Leuchtschirme am UNILAC der GSI ist der Betrieb der Kamera im Trigger-Modus unabdingbar, da hier der Ionenstrahl gepulst ist.

Es muss beachtet werden, dass die beobachtete Szintillation von der Transmission der verwendeten Optik abhängig ist. Das oben beschriebene Setup deckt einen Wellenlängenbereich von 370 – 900 nm ab. Durch den zusätzlichen Einbau eines Quarzfensters, sowie der Verwendung eines UV-Objektives (*Linos inspec.x 2.8/50 UV-VIS APO*), einer UV-Kamera (*pco.1600*) und eines UV-Vis-Spektrometers (*Horiba Jobin Yvon CP140-202*), war es möglich die Emissionsspektren der Leuchtschirmmaterialien in einem Wellenlängenbereich von 240 – 700 nm zu untersuchen (siehe auch Abschnitt 3.4).

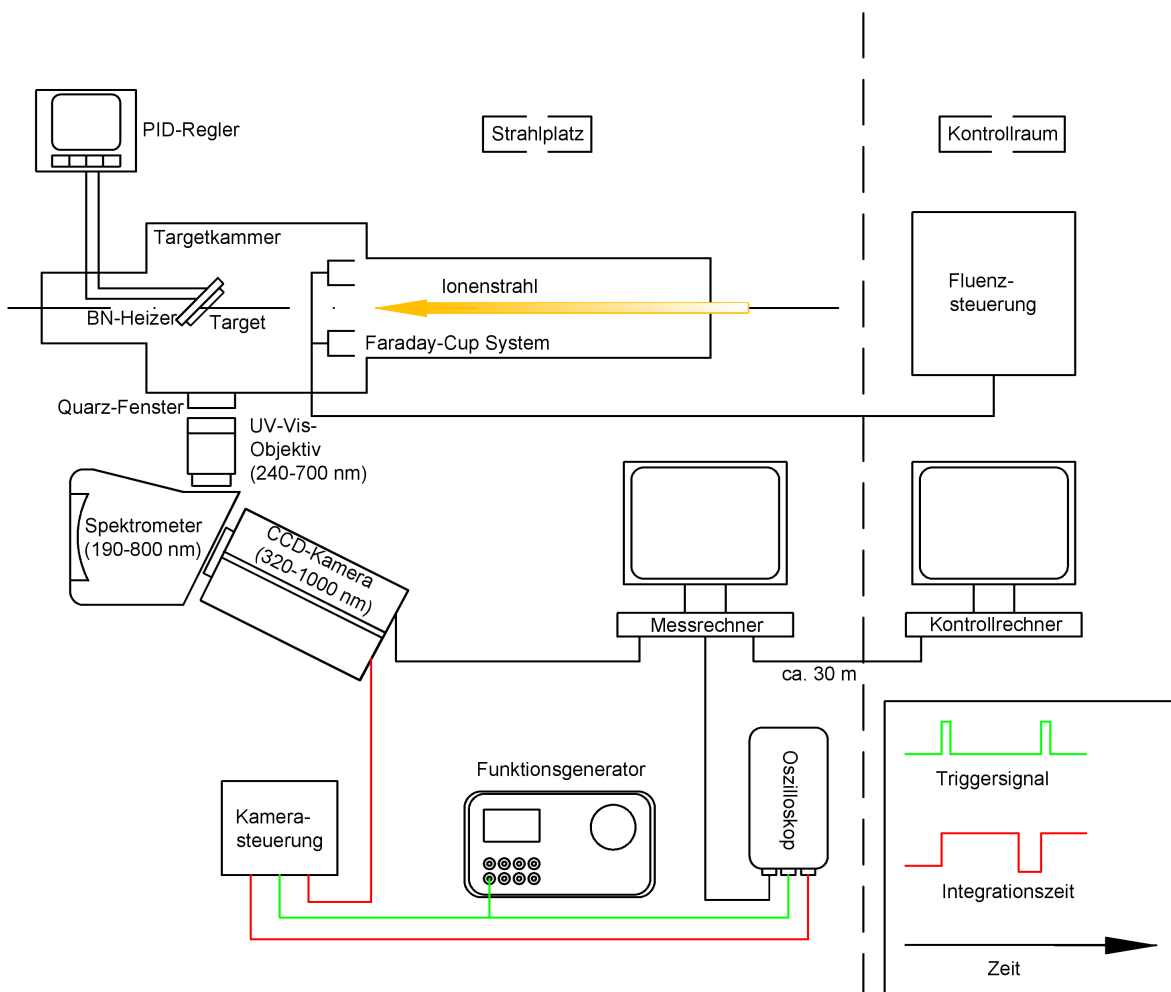


Abbildung 3.1.: Experimenteller Aufbau zur Aufnahme der Szintillation am HZDR

Die Strommessung erfolgt am HZDR über ein 4-Faraday Cup-System, welches um das zentral installierte Target angeordnet ist. Das Messsignal wird direkt in den Kontrollraum weitergeleitet, wo die gewünschte Fluenz Φ eingestellt werden kann. Die zu applizierende Dosis berechnet sich aus Gleichung (3.1).

Es muss dabei beachtet werden, dass sich durch den Winkel von 45° zwischen Ionenstrahl und der Probe die eingestellte Fluenz von der tatsächlich akkumulierten Fluenz um einen Faktor $\sqrt{2}$ unterscheidet.

$$\Phi = \frac{\sqrt{2} \cdot MB}{4 \cdot 10^7 \cdot A_{FC} \cdot z \cdot e \cdot N \cdot V_1 \cdot V_2}, \quad (3.1)$$

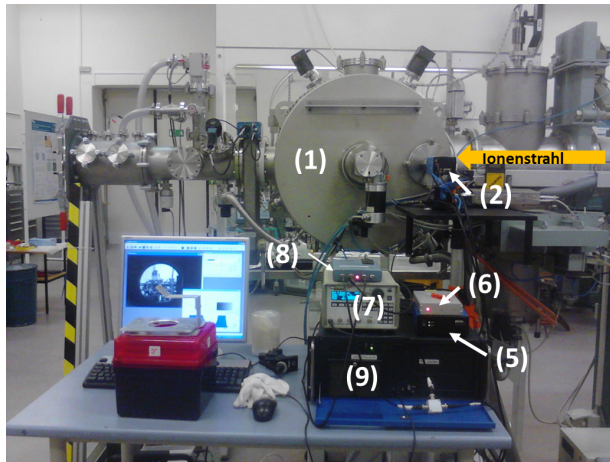
wobei Φ die Fluenz in (Ionen/cm²) ist, z ist der Ladungszustand des Projektilions, e die Elementarladung, A_{FC} die Fläche eines Faraday Cups in (cm²), N die Anzahl der eingestellten Impulse, V_1 ist die Einstellung des Vorverstärkers, V_2 ist die Einstellung am Hauptverstärker und MB ist der eingestellte Messbereich in (μA).

Eine homogene Bestrahlung des Targets wird durch das Wobbeln des Ionenstrahls gewährleistet. Dabei wird mit einer vertikalen Frequenz $f_{\updownarrow} = 1032$ Hz und einer horizontalen Frequenz $f_{\leftrightarrow} = 1017$ Hz über die entsprechend eingestellte Fläche gerastert. Durch das Rastern entsteht eine komplizierte Lissajous-Figur, deren Schwebungsfrequenz $f_s = f_{\updownarrow} - f_{\leftrightarrow} = 15$ Hz ist. Diese gewährleistet eine nahezu homogene Bestrahlung.

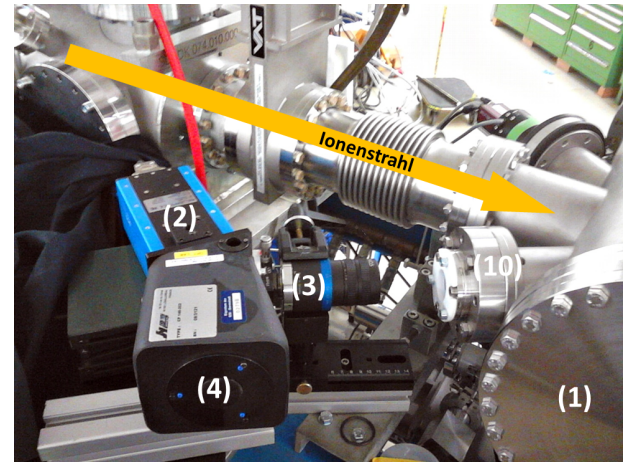
Die Bestrahlungsexperimente bei GSI erfolgten am Strahlplatz M3 des UNILACs. Eine Fotoaufnahme des Experimentaufbaus ist in Abbildung 3.2 (b) gezeigt, eine schematische Skizze ist in Anhang A.2 zu finden. Bis zu 3 Targets können auf einem verfahrbaren Schlitten in der Ofenkammer installiert werden. Der Ionenstrahl trifft senkrecht auf das Target und regt dieses zum Leuchten an. Die Lumineszenz wird mit einem dem in Rossendorf vergleichbaren Messaufbau aufgenommen. Die Montage zweier Sichtfenster, bestehend aus CaF₂ bzw. Borosilikatglas, ermöglichte die gleichzeitige Installation zweier optischer Aufbauten. Damit war es möglich sowohl die integrale Lichtausbeute als auch die Emissionsspektren der bestrahlten Proben aufzunehmen. Mittels einer Infrarot-Kamera (*FLIR SC7500*) war es weiterhin möglich, die durch den Ionenstrahl verursachte Heizung der Targets zu beobachten.

Die Messung des Strahlstroms erfolgt hier mit einem dem Faraday Cup ähnlichem System, welches aus verfahrbaren metallenen Backen besteht, mittels denen der Ionenstrahl beschnitten werden kann. Somit können gleichzeitig sowohl Strahlflux bzw. die akkumulierte Fluenz kontrolliert als auch die Homogenität des Ionenstrahls eingestellt werden.

Sämtliche Kontrollsysteme können von der ca. 15 m entfernten Messhütte aus ferngesteuert werden.



(a) Experimenteller Aufbau am Strahlplatz K3 des Ionenstrahlzentrums am HZDR.



(b) Spektroskopischer Aufbau am Strahlplatz M3 der GSI.

Abbildung 3.2.: Experimentelle Aufbauten mit (1) Probenkammer, (2) CCD-Kamera, (3) Objektiv, (4) Spektrometer, (5) Kamerakontrolleinheit, (6) Objektiv-Steuereinheit, (7) Funktionsgenerator, (8) USB-Oszilloskop, (9) Messrechner, (10) Sichtfenster

3.4 Spektroskopie

Die Kenntnis des Emissionsspektrums eines Materials ermöglicht das nähere Verständnis der in Abschnitt 2.2 dargestellten Szintillationsprozesse. Um Rückschlüsse über eine mögliche Verwendbarkeit des Materials als geeigneten Szintillator zu treffen, ist es wichtig die im Material aufgrund der Bestrahlung induzierten Wechselwirkungen zu verstehen.

Für die Untersuchung der Emissionsspektren wurde ein wie in Abbildung 3.1 vorgestellter Versuchsaufbau verwendet, ein Foto ist in Abbildung 3.2 (b) gezeigt. Der modulare Aufbau des Systems ermöglicht eine Montage innerhalb kurzer Zeit (ca. 30 min).

Das emittierte Licht des Szintillators wird durch das Quarzfenster und das Objektiv auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert. Das UV-Objektiv (*Linos inspec.x 2.8/50 UV-VIS APO*) besitzt eine Brennweite von 50 mm und hat eine hohe Transmission im Wellenlängenbereich von 240 – 700 nm. Über einen Spiegel wird das in das Spektrometer einfallende Licht auf das aberrations-korrigierte konkave Beugungsgitter reflektiert. Das auf diese Weise dispergierte Lichtspektrum wird über ein Austrittsloch auf den CCD-Chip der Kamera abgebildet. Das verwendete Spektrometer der Fa. *HORIBA Jobin Yvon (CP140-202)* ist im Wellenlängenbereich von 190 – 800 nm einsetzbar und besitzt eine durchschnittliche Dispersion von 50 nm/mm.

Die Spektren wurden mit einer doppelt Peltier-gekühlten CCD-Kamera *pco.1600* aufgenommen, welche das elektronische Rauschen besonders effizient unterdrückt. Der RMS-Wert des Ausleserausens pro Pixel beträgt etwa 10 Elektronen. Die Kamera ist laut Herstellerangaben für Wellenlängen oberhalb von 320 nm einsetzbar. Durch die gute Auflösung des CCD-Chips der Kamera (1600 × 1200 Pixel) wird eine hohe Wellenlängenauflösung von $\sim 0,3$ nm/Px erreicht. Die Wellenlängenkalibration wurde mit einer Quecksilber-Argon-Lampe (*Ocean Optics CAL 2000*) durchgeführt (siehe Abbildung 3.4 (a)).

Jedes Bauteil des optischen Aufbaus (Quarzfenster, Objektiv, Spektrometer und Kamera) hat eine spezifische wellenlängenabhängige Transmissions- bzw. Effizienzkurve. Die Gesamttransmission des optischen

Aufbaus setzt sich daher aus denen der Einzelkomponenten zusammen. Um die Emissionsintensitäten bei verschiedenen Wellenlängen relativ zueinander vergleichen zu können, wurde daher stets eine Intensitätskalibrierung mit einer kontinuierlich emittierenden Wolframlampe (*Ocean Optics HL-2000 CAL*) durchgeführt (siehe Abbildung 3.4 (b)).

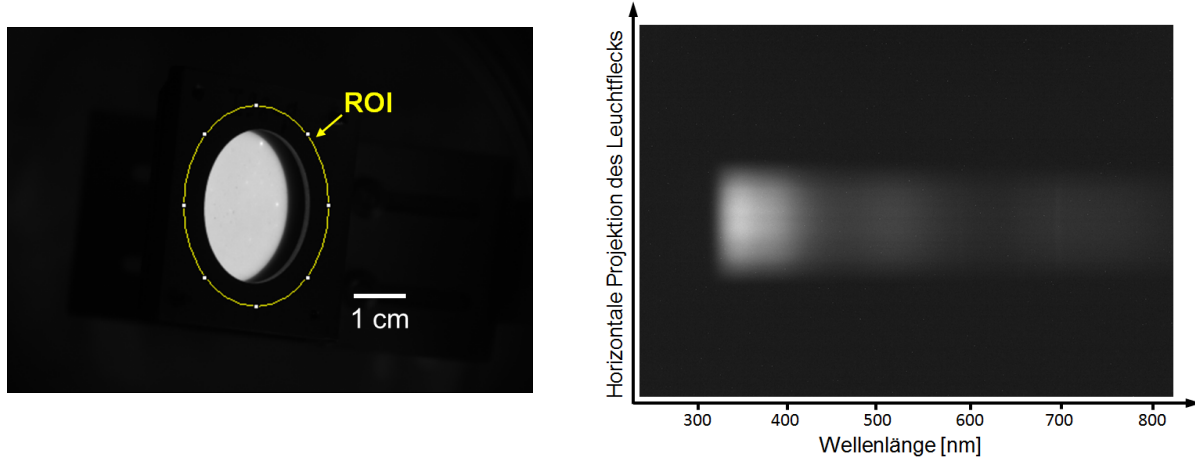


Abbildung 3.3.: Leuchtfleck von Aluminiumoxid während der Bestrahlung mit ^{63}Cu -Ionen @ 0,5 MeV/u mit eingezeichneter *region of interest*, ROI (links) und Emissionsspektrum des selben Materials (rechts).

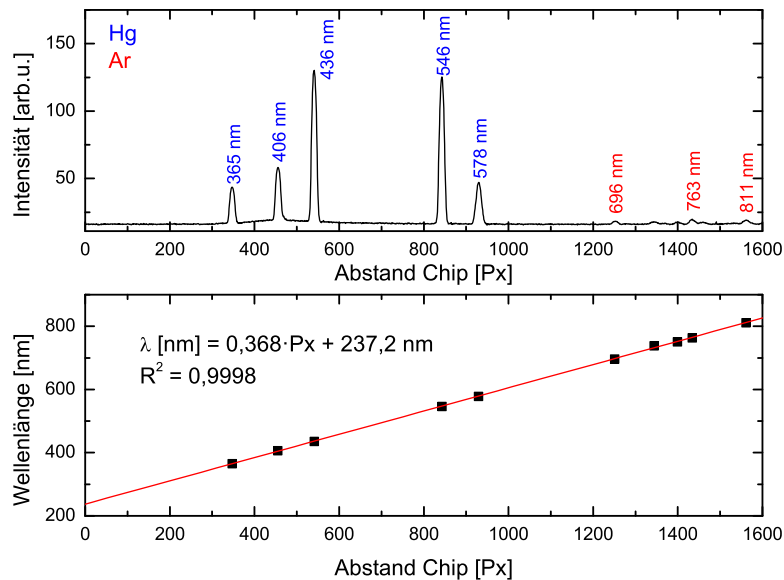
In Abbildung 3.3 ist links beispielhaft eine Aufnahme eines Aluminiumoxid-Leuchtschirms unter Bestrahlung mit ^{63}Cu -Ionen gezeigt, rechts ist eine Aufnahme des entsprechenden Emissionsspektrums des selben Materials dargestellt.

In diesem spektroskopischen Aufbau entspricht die horizontale Achse (d.h. die Pixelposition auf dem Chip) des aufgenommenen Bildes der emittierten Wellenlänge und kann nach erfolgter Kalibration direkt in diese umgerechnet werden. Die vertikale Achse gibt die horizontale Projektion des Strahlprofils auf dem CCD-Chip wieder. Durch die Projektion der z-Achse auf die Pixelposition wird die Helligkeitsverteilung erhalten, welche ein Maß für die wellenlängenabhängige Emissionsstärke ist. In Abbildung 3.4 (a) und (b) sind die jeweiligen Kalibrationskurven des Aufbaus für die Wellenlängen- bzw. Intensitätskalibrierung abgebildet. Dabei sind in Abbildung 3.4 (a) oben die jeweiligen Intensitäten der Hg- bzw. Ar-Spektrallinien der Kalibrationslampe als Funktion der Pixelposition dargestellt und unten die daraus folgende Regressionsgerade zur Berechnung der Wellenlänge. Aus dieser linearen Abhängigkeit kann die horizontale Position auf dem CCD-Chip direkt in die Wellenlänge umgerechnet werden. Der verwendete C-Mount-Gewindeanschluss beschneidet den theoretisch nutzbaren Wellenlängenbereich des Spektrometers auf ca. 230 – 800 nm.

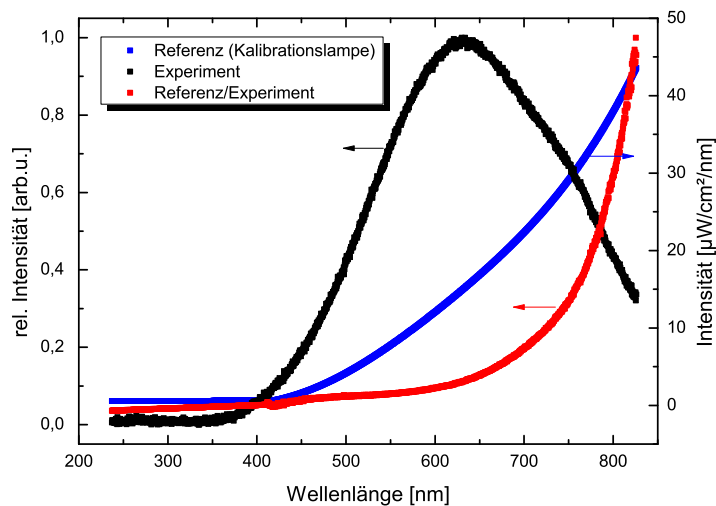
Die starke Abweichung des experimentell ermittelten Verlaufs der Intensität gegenüber der Kalibrationskurve ist den unterschiedlichen Transmissionen der optischen Komponenten geschuldet. So steigt die experimentell bestimmte Kurve bis zu einer Wellenlänge von ca. 550 nm zunächst an, was v.a. der zunehmenden Quanteneffizienz des CCD-Chips zuzuschreiben ist; nach Durchlaufen eines Maximums bei ca. 600 nm fällt die Kurve aufgrund der sinkenden Effizienzen des Spektrometers und des Kamera-chips ab. In Abbildung 3.4 (b) sind die wellenlängenabhängigen Intensitätsverläufe der kontinuierlich abstrahlenden Kalibrationslampe (Referenzkurve nach Herstellerangaben) und der experimentell ermit-

telte Intensitätsverlauf dargestellt. Die daraus resultierende Korrekturkurve ist in rot eingezeichnet. Für die richtige Intensitätskalibrierung der Spektren müssen daher stets die Intensitäten der aufgenommenen Bilder mit der Resultierenden multipliziert werden. Günstigerweise verläuft die resultierende Kurve im interessierenden Wellenlängenbereich relativ konstant.

Der Experimentaufbau ermöglicht somit die optische Untersuchung der emittierenden Zentren der Szintillatormaterialien.



(a) Wellenlängenkalibration



(b) Intensitätskalibration

Abbildung 3.4.: Kalibration der Wellenlänge und der Intensität.

3.5 Datenaufnahme

In Abbildung 3.5 ist ein *Screenshot* der zur Bildaufnahme verwendeten Software *BeamView* gezeigt [86]. Das Programm ermöglicht es Bilder sowohl im *free run*-Modus als auch im getriggerten Modus anzuzeigen und abzuspeichern. Integrationszeit und Verstärkung (*Gain*) der Kamera können kontrolliert und

eingestellt werden.

Weiterhin werden die Bildprojektionen (horizontal und vertikal), ein Pixel-Histogramm sowie wahlweise ein Falschfarbenmodus angezeigt. Besonders bei der *online*-Analyse sind diese Werkzeuge sehr hilfreich, um die Kamera-*Settings* richtig zu wählen. Die in Abbildung 3.5 beschrifteten Komponenten der Programmoberfläche sind folgende:

1. Bild, diese werden im 8-bit .jpg-Format abgespeichert
2. Projektion des Bildes auf die horizontale bzw. vertikale Achse
3. Pixel-Histogramm zur Darstellung der Grauwerte
4. Fenster zum Einstellen der Bildaufnahme, Falschfarbenmodus, Integrationszeit, *Gain*
5. Log-File zur Speicherung der Befehlshistorie



Abbildung 3.5.: Screenshot des zur Datenakquise verwendeten Programms *Beamview*. (1) Bild, (2) horizontale und vertikale Projektion des Bildes, (3) Histogramm (4) Fenster zum Starten und Beenden der Messung sowie zum Speichern der Bilder, (5) Log-Fenster, indem alle vorgenommenen Änderungen angezeigt werden.

Die Aufzeichnung der Emissionsspektren mit der *pc0.1600*-Kamera erfolgt komplementär über eine *GigE*-Schnittstelle über das vom Hersteller mitgelieferte Bildbetrachtungsprogramm. Auch hier können Integrationszeit und *Gain*-Einstellungen variiert, sowie zwischen *Freerun* und getriggertem Betrieb gewählt werden.

Die aufgezeichneten Bilder wurden mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms *ImageJ* ausgewertet [87]. Nach Einlesen der Bilder in das Programm wird zur Bestimmung der Lichtausbeute eine *region of interest* (ROI) um den Strahlfleck definiert und für jedes Bild dessen integrale Dichte bestimmt. Da 8-bit Bilder abgespeichert wurden, liegt der jeweilige Grauwert eines Pixels zwischen 0 und 255. Durch Integration über die ROI wird die Gesamtintensität I_{ROI} erhalten. Dieser Wert wurde jeweils um den Beitrag des Untergrundes korrigiert. Die so erhaltenen Daten werden im Anschluss zur Weiterverarbeitung genutzt. Damit gewährleistet ist, dass der CCD-Chip der Kamera noch nicht in Sättigung geht, aber die Signalstärke hinreichend gut ist, müssen die Iriseinstellungen des Objektivs während jeder Bestrahlung entsprechend angepasst werden. Um die Lichtausbeute des Materials zu bestimmen, müssen daher zusätzlich die Irisfunktion des Objektivs und die Intensität und Energie des Ionenstrahls berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.6).

Die zur Bestimmung der Lichtausbeute S verwendete Gleichung kann geschrieben werden als

$$S \left[\frac{1}{\text{Ion} \cdot \text{MeV}} \right] = \frac{I_{ROI} - N_{ROI}}{\sqrt{2} \cdot F \cdot A \cdot t_{int} \cdot f(\text{Iris}) \cdot E}, \quad (3.2)$$

wobei $(I_{ROI} - N_{ROI})$ die untergrundkorrigierte integrale Intensität des CCD-Chips innerhalb der ROI ist, F ist der gemessene Teilchenflux im Faraday-Cup in (Ionen/cm²·s), A die bestrahlte Targetfläche in (cm²), t_{int} die Integrationszeit der Kamera in (s), $f(\text{Iris})$ ist die Irisfunktion und E die Energie des Projektils in (MeV). Es muss beachtet werden, dass bei den Experimenten am HZDR das Target unter einem Winkel von 45° zum Ionenstrahl bestrahlt wird. Dadurch ist der effektive Teilchenflux auf dem Target größer als der im Faraday-Cup gemessene ($F_{eff} = \sqrt{2}F$). Dies hat den Korrekturterm in Gleichung (3.2) zur Folge.

Gleichung (3.2) ist für die Berechnung der Lichtausbeute S der am Ionenstrahlzentrum des HZDR bestrahlten Szintillatoren gültig, für die Auswertung der am UNILAC durchgeführten Experimente muss sie etwas modifiziert werden.

$$S \left[\frac{1}{\text{Ion} \cdot \text{MeV}} \right] = \frac{I_{ROI} - N_{ROI}}{F \cdot A \cdot f(\text{Iris}) \cdot E} \quad (3.3)$$

Bei Bestrahlungen am UNILAC der GSI wurden die Kameraeinstellungen so gewählt, dass stets über die gesamte Makropulslänge integriert wurde, was ein Herausrechnen der Integrationszeit nicht nötig macht. Der Teilchenflux ist hier in (Ionen/Puls·s) gegeben.

Die so berechneten Lichtausbeuten pro Ion und Energie sind nun für alle untersuchten Materialien und die unterschiedlichen Strahlbedingungen vergleichbar. Jedoch muss beachtet werden, dass aufgrund des experimentellen Aufbaus (Transmissivität des optischen Systems, Abhängigkeit des erfassten Raumwinkels) nur ein Bruchteil der gesamten Szintillation L erfasst wird. Der so ermittelte Wert hat daher auch nicht die Einheit (Photonen/MeV) und wird in (1/Ion·MeV) angegeben.

3.6 Vorexperimente

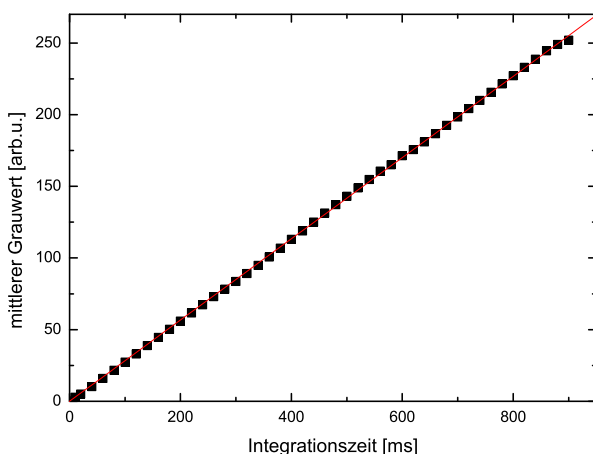
Für die sinnvolle Verwertung der bei den Bestrahlungen erhobenen Daten ist es wichtig einige unbekannte Parameter vorab zu bestimmen. Dazu zählen:

- Bestimmung der Dynamik des optischen Setups, hierzu zählen v.a. die Überprüfung der Linearität der Intensität des CCD-Chips in Abhängigkeit der Integrationszeit und die Bestimmung des Transmissionsgrades des verwendeten Objektivs in Abhängigkeit der Irisöffnung.
- Untersuchung der Homogenität des Ionenstrahls.

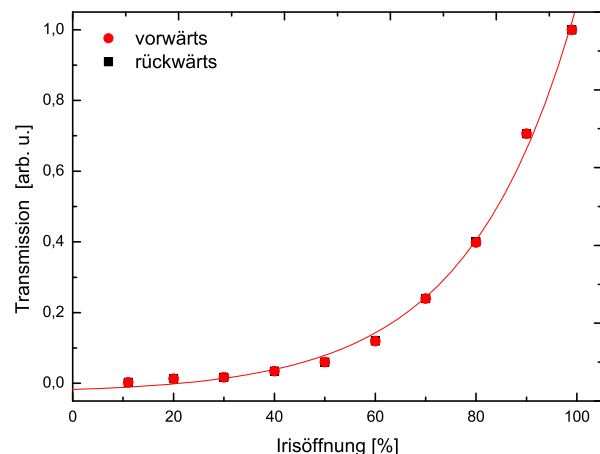
3.6.1 Bestimmung der Chip- und Irisfunktion

Da während der Experimente unterschiedliche Materialien mit verschiedenen Ionensorten, Strahlintensitäten und Energien hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht wurden, ist es unerlässlich, dass das verwendete optische Setup einen großen dynamischen Bereich umfasst. Um das Verhalten des optischen Aufbaus zu erfassen, wurde der CCD-Chip der Kamera hinsichtlich seiner Linearität überprüft und die Irisfunktion des verwendeten Objektivs bestimmt.

Dazu wurde das Kamera-Objektiv-Ensemble auf einem Teststand in einer optischen Box nachgebaut. Als Lichtquelle und zur Simulation des Ionenstrahls diente das von einer Ulbricht-Kugel abgestrahlte Licht einer weißen LED. Zur Bestimmung der Chip-Linearität wurde der Iriswert konstant gehalten und schrittweise die Integrationszeit von 1 ms bis 900 ms erhöht. Für die im Anschluss folgende Auswertung wurden jeweils 10 Bilder gemacht. Bei diesen wurde eine ROI um den Lichtfleck gelegt und dessen integrale Intensität bestimmt. In Abbildung 3.6 (a) ist die gemessene Signalstärke auf dem CCD-Chip, dargestellt als mittlerer Grauwert², in Abhängigkeit der Integrationszeit der Kamera aufgetragen.



(a) Gemessene Intensität des CCD-Chips in Abhängigkeit der Integrationszeit der Kamera (AVT Stingray F-033B).



(b) Transmission des verwendeten *Linos MeVis-Cm* Objektivs in Abhängigkeit der eingestellten Irisöffnung.

Abbildung 3.6.: Bestimmung der Chip- und Irisfunktion.

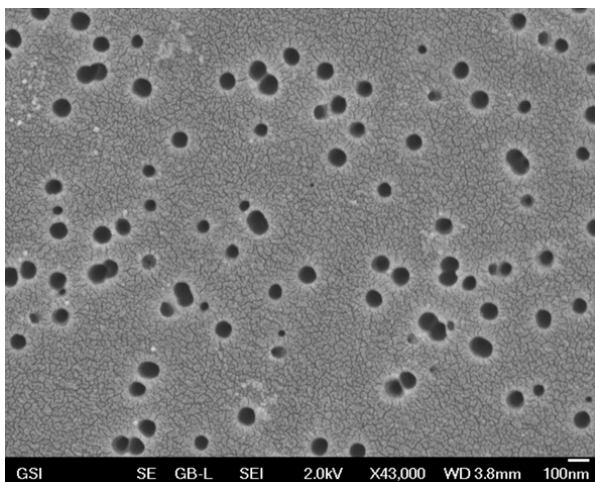
² Für 8-bit Bilder wird ein Wert zwischen 0 und 255 erhalten.

Es zeigt sich, dass das Signal des CCD-Chips über einen weiten Bereich linear verläuft, für höhere Integrationszeiten bzw. stärkere Lichtquellen muss jedoch die Iris entsprechend angepasst werden, damit der Chip nicht in Sättigung gerät (hier ansatzweise zu erkennen für Integrationszeiten im Bereich um 900 ms).

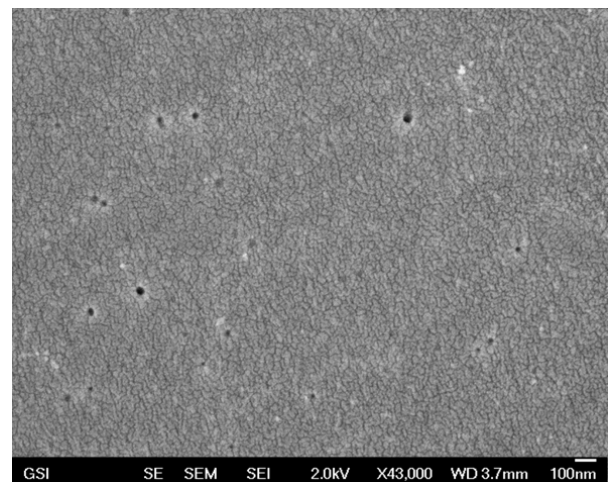
Zur Bestimmung der Irisfunktion wurde die Transmission der Iris in Abhängigkeit der Irisöffnung gemessen (Abbildung 3.6 (b)). Dazu wurde die Integrationszeit der Kamera konstant gehalten und dann schrittweise die Iris aufgeföhren. Um einen möglichen Hystereseeffekt auszuschließen, wurde die Messung wiederholt und die Transmission bei Schließen der Iris bestimmt.

3.6.2 Fluenzverifizierung

Im Vorfeld der Untersuchungen am Ionenstrahlzentrum des HZDR wurden Polycarbonat (PC)-Folien unterschiedlicher Dicke (7 bzw. 10 μm) bestrahlt. Die Bestrahlungen wurden durchgeführt, um die Homogenität des Ionenstrahls und die Streuung der eingestellten Fluenzen zu ermitteln. Dazu wurden die PC-Folien mit ^{63}Cu -Ionen ($E=0,5 \text{ MeV/u}$) einer zuvor festgelegten Fluenz ($\Phi = 10^8$ bzw. $\Phi = 10^9 \text{ Ionen/cm}^{-2}$) bestrahlt. Im Anschluss wurden die Folien in NaOH (6 M) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min geätzt um die durch die Bestrahlung entstandenen latenten Spuren aufzuweiten. Danach wurden die Folien mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) *JEOL JSM-7401F* untersucht und die Aufnahmen mit dem Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ* ausgewertet. In Abbildung 3.7 ist beispielhaft eine Sekundärelektronenaufnahme einer bestrahlten Polycarbonatfolie (nominelle Fluenz $\Phi = 10^9 \text{ Ionen/cm}^{-2}$) gezeigt.



(a) Vorderseite.



(b) Rückseite.

Abbildung 3.7.: REM-Aufnahmen (SE-Bild) einer mit ^{63}Cu -Ionen ($E = 0,5 \text{ MeV/u}$; $\Phi = 10^9 \text{ Ionen/cm}^{-2}$) bestrahlten Polycarbonatfolie nach Aufätzen der latenten Teilchenspuren.

Aus den REM-Aufnahmen lässt sich schließen, dass bei kleinen Fluenzen die ermittelte Fluenz im Mittel ca. 30 % zu hoch ist, bei großen Fluenzen nimmt die Abweichung ab. Dies ist dem Auflösungsvermögen der verwendeten Faraday-Cups geschuldet, deren Empfindlichkeit bei ca. 15 pA liegt (entspricht einer Teilchenfluenz von ca. 10^7 cm^{-2} für ein Ion mit dem Ladungszustand $q = 5+$). Die homogene Bestrahlung der Proben ist ebenfalls gewährleistet, allerdings kommt es bereits bei niedrigen Fluenzen

$\Phi = 10^9$ Ionen/cm⁻² zur Bildung von Doppelspuren. Offensichtlich ist die Energie der Ionen nicht ausreichend, um die Polymerfolien zu passieren. Dies macht sich an den fehlenden Aufweitungen auf der Rückseite der geätzten Folien bemerkbar (Abbildung 3.7 (b)).

Dies ist insofern überraschend, als in SRIM-Simulationen Ionenreichweiten von $R = 13 \mu\text{m}$ berechnet wurden. Somit überschätzt die Monte-Carlo-Simulation die tatsächliche Reichweite um ca. 30 %. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in [88] und [89] bei der Schwerionenbestrahlung von Metallen und Gasen gemacht. Der Effekt wird darauf zurückgeführt, dass der SRIM-Code den elektronischen Energieverlust S_e generell unterschätzt, woraus eine Überschätzung der tatsächlichen Reichweite der Ionen im Material resultiert. Die Genauigkeit der mit SRIM berechneten Reichweiten gegenüber dem Experiment liegt typischerweise zwischen 10 – 30 % [88].

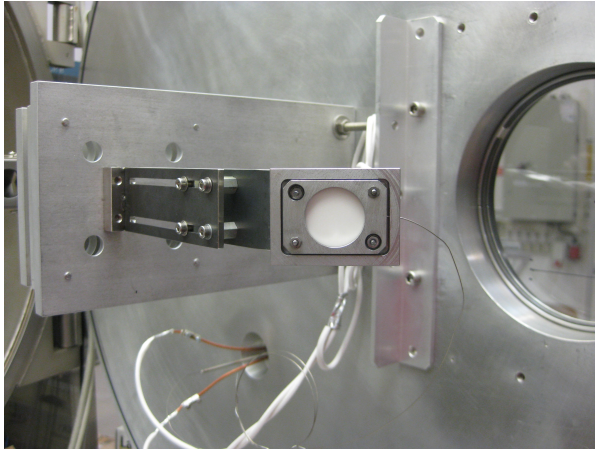
3.7 Thermische Behandlung

Für die Realisierung der Heizexperimente wurde eine Halterung aus einer auch bei hohen Temperaturen stabilen TiZrMo-Legierung entwickelt, in welcher ein UHV-kompatibler Bornitrid-Heizer integriert ist (Abbildung 3.8 sowie technische Zeichnungen in Anhang A.3 und A.4).

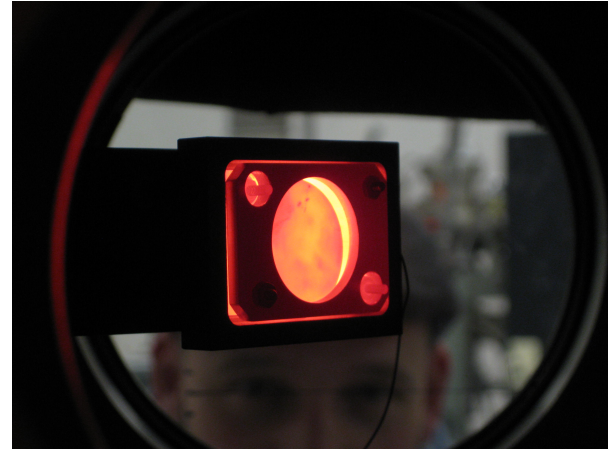
Der BN-Heizer besteht aus einem dielektrischen BN-Substrat, in welches elektrisch leitfähiges Graphit als Widerstandsheizler eingelagert ist. Pyrolytisches Bornitrid besitzt einen hohen elektrischen Widerstand ($\rho = 10^{15} \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$), eine sehr gute thermische Leitfähigkeit ($\lambda = 60 \text{ W/mK}$) und ist im Vakuum chemisch inert. Der Heizer wird in einem CVD-*printed circuit*-Verfahren hergestellt. Die integrierte Bauweise ermöglicht Betriebstemperaturen bis zu 1500 °C [90].

Aufgrund der geringen thermischen Masse des Heizers und der hohen Leistungsausgabe ($P = 35 \text{ W/cm}^2$), ist es möglich, sehr steile Temperaturrampen ($\Delta T/\Delta t > 100 \text{ K/s}$) zu gewährleisten und somit das Target innerhalb kurzer Zeit auf bis zu 1100 °C zu heizen³. Die Temperatur wird im Innern des BN-Heizers mit einem Thermoelement gemessen, welches wie die elektrische Kontaktierung durch eine UHV-Durchführung direkt mit einem PID (*Proportional-Integral-Differential*)-Regler verbunden ist. Durch die Wahl geeigneter PID-Parameter können hohe Heizraten bei gleichzeitig kleinen Temperaturüberschwingern erzielt werden. Ein direkter Kontakt zwischen Heizer und Probe ist durch die Fixierung mit einer Maske gegeben.

³ Diese Limitierung ist durch das verwendete Thermoelement Typ K gegeben.



(a) Targethalter mit integriertem Bornitridheizer. Elektrische Kontakte sowie Thermoelemente werden über eine verkapselte Durchführung nach außen zum PID-Regler geführt.



(b) Der Heizer im Betrieb bei 1000 °C. Das Bild wurde durch das Quarzfenster aufgenommen.

Abbildung 3.8.: Aufnahmen des Bornitrid-Heizers

3.8 Optische Untersuchungen

3.8.1 UV-Vis-Spektroskopie

In Abbildung 2.10 auf Seite 29 sind beispielhaft Aluminiumoxid-Proben vor und nach der Bestrahlung mit ^{197}Au -Ionen ($E = 5,9 \text{ MeV/u}$) bei verschiedenen Fluenzen gezeigt. Die durch die ionisierende Strahlung erzeugten Defekte absorbieren Licht u.a. im sichtbaren Spektralbereich, was zur beobachteten Verfärbung führt.

Um die Art und Anzahl der gebildeten Defekte qualifizieren und quantifizieren zu können, wurde die optische Absorption der Proben mit einem UV-Vis-NIR-Spektrometer *Perkin Elmer Lambda 900* im Spektralbereich von 200 – 2000 nm bestimmt. Eine schematische Skizze des Spektrometers ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Das Spektrometer verfügt über 2 Lichtquellen, eine Wolfram-Halogenlampe für den Vis-NIR-Bereich und eine Deuterium-Lampe zur Abdeckung des UV-Bereiches von 200 bis 330 nm. Über einen verfahrbaren Spiegel kann die jeweilige Lichtquelle ausgewählt werden. Der Lichtstrahl trifft nach Passage eines Blenden- und Filtersystems auf den Monochromator, wo er am Beugungsgitter in die spektralen Bestandteile zerlegt wird. Die dispergierte Strahlung wird über ein Spiegelsystem auf einen rotierenden *Chopper* geleitet, der aus einem Spiegelsegment, einem Fenstersegment und zwei absorbierenden Segmenten besteht. Wenn das Spiegelsegment den Strahlengang passiert, wird die Strahlung reflektiert und der Referenzstrahl erzeugt. Dieser trifft dann auf den Detektor. Tritt ein Dunkelsegment in den Strahlengang, erreicht die Strahlung den Detektor nicht. Wenn das Fenstersegment in den Strahlengang tritt, wird die Strahlung durchgelassen und der Probenstrahl erzeugt [91].

Da die Proben mit $\sim 0,5 \text{ mm}$ relativ dick sind und überdies aufgrund des polykristallinen Gefüges opak erscheinen, ist die gerichtete Messung in Transmission nicht ohne weiteres möglich. Daher wurde das Absorptionsspektrum der Proben mit einer Ulbricht'schen Integrationskugel bestimmt. Die am

Gitter gebeugte Analysestrahlung passiert die vor der Eintrittsöffnung montierte Probe und tritt in die Ulbrichtkugel ein. Hier wird das diffus gestreute Licht auf die mit einem stark reflektierendem Material (z.B. BaSO₄ oder optisches PTFE) beschichtete Kugelinnenfläche geworfen und solange reflektiert, bis die Strahlung in den Detektor gelangt. Die hinter der Probe diffus gestreute Strahlung wird über die ganze Kugeloberfläche integriert und somit der Transmissionsgrad der Probe ermittelt. Das Spektrometer besitzt 2 Detektoren, welche senkrecht zur Lichteintrittsöffnung angebracht sind, einen Photomultiplier für den UV-Vis-Bereich und einen PbS-Detektor für den NIR-Bereich [91]. Die Auflösung des Spektrometers kann über die Einstellung der Schlitzweite geregelt werden und beträgt hier 1 nm.

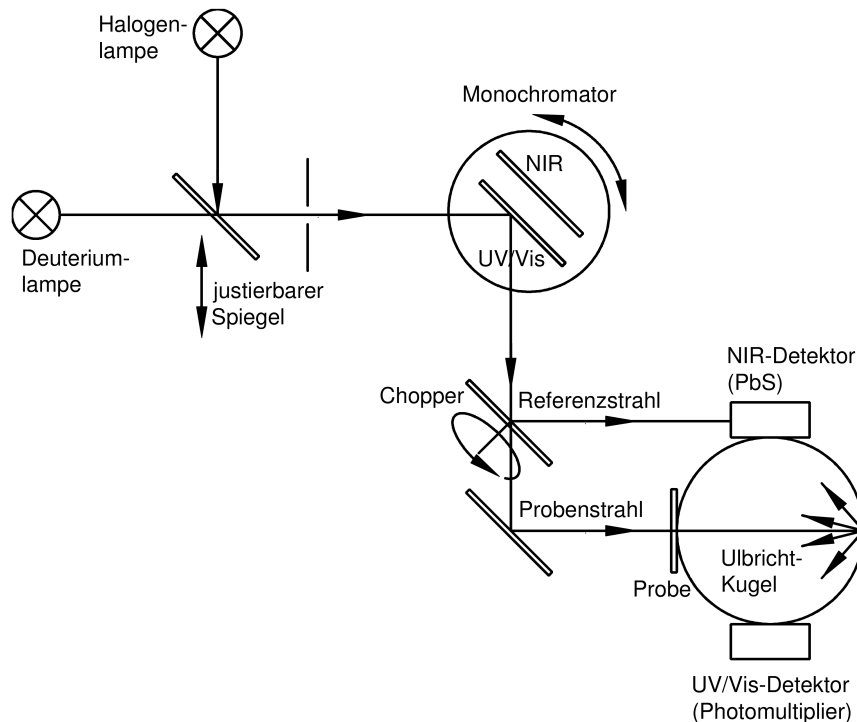


Abbildung 3.9.: Schematischer Aufbau des verwendeten UV-Vis-NIR-Spektrometers, nach [91].

3.8.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie untersucht die inelastische Streuung von sichtbarem Licht an einem Festkörper. Voraussetzung dafür ist, dass sich die Polarisierbarkeit des Materials $P(\omega) = \alpha_0 E(\omega)$ bei Anlegen eines elektrischen Feldes $E(\omega)$ ändert. Bei einem cosinusförmigen elektrischen Feld gilt dann [34, 92]

$$P = (\alpha_0 + \alpha_1 \cos(\Omega t)) \cdot E_0 \cos(\omega t) \quad (3.4)$$

Unter Ausnutzung der trigonometrischen Summenregel $\cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta$ ergibt sich

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \left(\frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \right) \cdot (\cos((\omega + \Omega)t) + \cos((\omega - \Omega)t)) \quad (3.5)$$

Nach Gleichung (3.5) werden neben dem elastisch gestreuten Licht der Frequenz ω (auch als *Rayleigh-Streuung* bezeichnet), auch 2 schwächere Seitenbänder bei $\omega \pm \Omega$ erhalten. Somit handelt es sich bei der Raman-Streuung um einen 2-Photonen-Prozess, d.h. ein anregendes Photon fällt ein, wird gestreut und erzeugt oder vernichtet dabei ein Phonon⁴ [92].

Nach Energie- und Impulserhaltungssatz können folgende Auswahlregeln definiert werden [34]:

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= \hbar\omega' \pm \hbar\Omega \\ \hbar k &= \hbar k' \pm \hbar q\end{aligned}\tag{3.6}$$

Dabei sind $\hbar\omega$ und $\hbar\omega'$ die Energie der anregenden Strahlung bzw. des Streulichtes und $\hbar\Omega$ ist die Energie des erzeugten bzw. vernichteten Phonons. Analog verhält sich die Auswahlregel für den Impuls $\hbar k$. Wird ein Phonon emittiert, so wird dies als *Stokes-Prozess* bezeichnet und das Streulicht besitzt eine niedrigere Frequenz als die einfallende Strahlung, bei der Absorption eines Phonons spricht man von einem *Anti-Stokes-Prozess*. Es sei bemerkt, dass aufgrund der Auswahlregeln bei der Raman-Streuung nur Phononen mit sehr kleinem q im Vergleich zu allen q -Vektoren der ersten *Brillouin-Zone* erlaubt sind [34]. Die Energie des an der Probe gestreuten Raman-Lichts ist charakteristisch für das jeweilige Material und kann in einem entsprechenden Spektrometer detektiert werden.

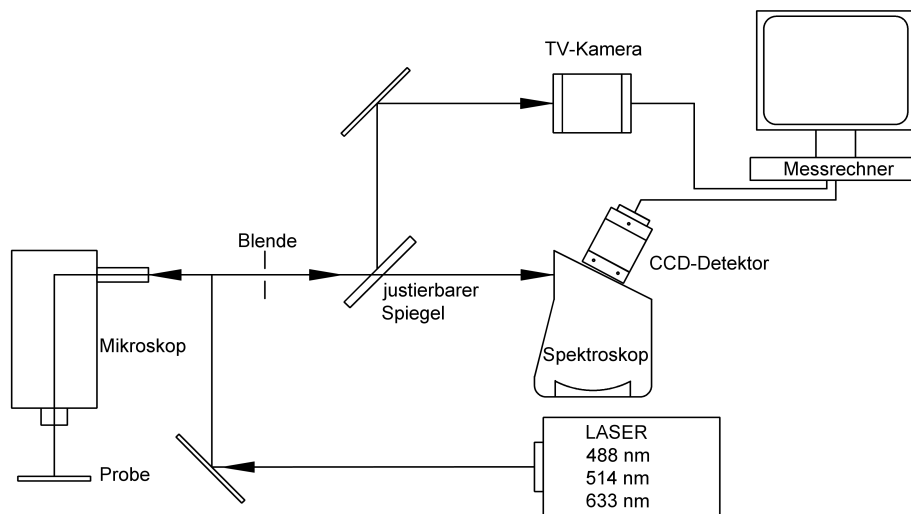


Abbildung 3.10.: Schema des verwendeten Raman-Spektroskops, nach [93].

Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein kombiniertes Raman/FT-IR Spektroskop *Horiba LabRAM HR 800* [94]. Zur Anregung dienen ein Ar-Multilinen-Laser mit Wellenlängen bei 488 nm und 514,5 nm, sowie ein He-Ne-Laser mit einer anregenden Wellenlänge bei $\lambda = 633$ nm. Die Apparatur besteht aus einem Mikroskop (*Typ BXFM*), welches konfokal mit einem Spektroskop (Brennweite 800 mm) gekoppelt ist. Der Monochromator besteht aus einem Beugungsgitter mit 600 Linien/mm, womit eine Auflösung von ca. 1 cm^{-1} erreicht wird. Das Raman-Licht trifft dann auf einen CCD-Detektor, von wo aus das verstärkte Messsignal an einen Rechner weitergeleitet wird. Um einen Messbereich auf der Probe

⁴ Es kann aber auch ein anderes Quasiteilchen wie z.B. ein Magnon erzeugt bzw. vernichtet werden.

auszuwählen, stehen für Raman-Untersuchungen Standard-Objektive mit 10×, 50× und 100× Vergrößerung zur Verfügung. Eine Farb-CCD-Kamera gibt ein Livebild der Probenoberfläche auf einem Bildschirm wieder. In Abbildung 3.10 ist eine schematische Skizze des Messaufbaus dargestellt.

3.9 Röntgenbeugung

Mit Hilfe der Röntgenbeugung kann die innere Struktur eines Materials analysiert werden. Dabei wird eine Röntgenwelle elastisch an der Struktur eines Festkörpers gebeugt. Voraussetzung dafür ist, dass die Wellenlänge der eintreffenden Strahlung etwa den Gitterkonstanten des Materials entspricht.

Die Röntgenstrahlen wechselwirken mit den Elektronen der Atomhülle derart, indem sie Valenzelektronen beschleunigen, welche daraufhin wiederum eine elektromagnetische Welle gleicher Polarisation aussenden. Da es sich hier um einen elastischen Prozess handelt, bleibt die Energie bzw. der Impuls des gestreuten Lichts gleich. Kohärent ausgesandte Strahlen können nach dem Streuprozess interferieren.

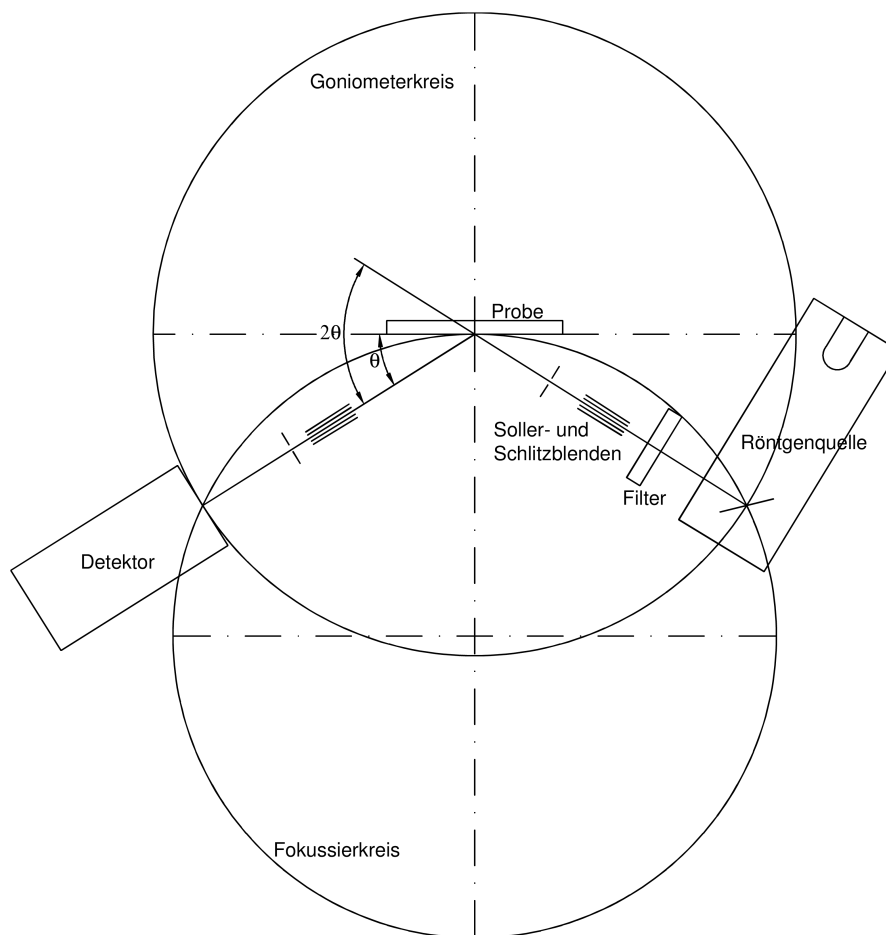


Abbildung 3.11.: Bragg-Brentano-Geometrie mit Filter, nach [96].

Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist durch die *Bragg'sche Gleichung* gegeben [95].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.7)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, d_{hkl} der Netzebenenabstand zur Ebene mit den entsprechenden Miller'schen Indizes hkl und θ der Winkel, unter dem die Strahlung auf die jeweilige Ebene trifft. Anhand der Reflexlage und Intensität kann die Kristallstruktur des Materials ermittelt werden [95].

Die Proben wurden mit einem Standard-Pulverdiffraktometer *Bruker D8 Advance* untersucht. Anlagensteuerung und Erfassung der Messdaten erfolgen über ein PC-Programm. Es wurde mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm) ohne Monochromator gearbeitet. Die Messung erfolgte in Bragg-Brentano-Geometrie (Abbildung 3.11). Bei dieser Geometrie liegen Quelle, Probe und Detektor stets auf einem gemeinsamen Fokussierkreis [96]. Die polychromatische Röntgenstrahlung trifft vor der Probe auf einen Filter, der die Auswahl der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ermöglicht. Über ein System aus Soller- und Schlitzblenden wird die Strahldivergenz minimiert. Das primärseitige Aufstellen der Blende hat allerdings einen ersten Intensitätsverlust zur Folge. Anschließend trifft der Strahl auf die Probe, wird dort nach Gleichung (3.7) gebeugt und in den Detektor geleitet. Vor dem Detektor sind weitere Blenden installiert. Als Detektor dient ein NaI:Tl-Szintillator mit Photomultiplier.

Bei der Bragg-Brentano-Geometrie ist der Winkel θ zwischen Röntgenquelle und Probe definiert und der Winkel 2θ wird von der Probe und dem Eintrittsspalt des Detektors eingeschlossen. Dies hat zur Folge, dass sich die Probe während der Messung mit der halben Winkelgeschwindigkeit um den gemeinsamen Mittelpunkt des Goniometerkreises drehen muss. Somit wird der einfallende Röntgenstrahl bei der *Bragg-Brentano-Geometrie* stets an Kristallebenen gebeugt, welche parallel zur Probenoberfläche liegen. Da sich außerdem der Abstand Quelle/Probe und Probe/Detektor nicht ändert, muss beachtet werden, dass der Radius des Fokussierkreises während der Messung variiert [96].

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente zusammengestellt. Zunächst soll das Degradationsverhalten der Szintillation der verwendeten Leuchtschirmkeramiken diskutiert und der Einfluss verschiedener Strahlparameter, insbesondere der akkumulierten Teilchenfluenz Φ , des Teilchenflux F sowie des elektronischen Energieverlustes S_e , untersucht werden.

Im zweiten Abschnitt wird der Einfluss der durch die Bestrahlung erzeugten Defekte auf das Emissions- und Absorptionsverhalten der Targets untersucht, sowie der Einfluss des kristallinen Gefüges betrachtet. Im dritten Abschnitt wird der Einfluss der Temperatur auf die Defektbildungsmechanismen der Leuchtschirme diskutiert und eine Möglichkeit zur Ausheilung bzw. Reduzierung der Strahlenschäden aufgezeigt.

Schließlich wird die bestrahlungsinduzierte Amorphisierung der Proben anhand von XRD- und Raman-Messungen diskutiert.

4.1 Lichtausbeute

Die mit der Kamera aufgezeichneten Bilder wurden mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware *ImageJ* ausgewertet. In Abbildung 4.1 ist die auf das Maximum normierte Lichtausbeute in Abhängigkeit der Teilchenfluenz für einen $^{63}\text{Cu}^{5+}$ -Ionenstrahl bei einer kinetischen Energie von 32 MeV für verschiedene getestete Keramiken doppelt-logarithmisch aufgetragen. Bestrahlt wurden polykristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A998, Reinheit 99,8 %), sub- μm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Korngrößen von jeweils $d = 0,5 \mu\text{m}$ und $d = 0,3 \mu\text{m}$, ZrO_2 verstärktes Aluminiumoxid (ZTA), MgO teilstabilisiertes Zirkonoxid (Z507), h-BN sowie eine a-SiHfN-Keramik (siehe auch Tabelle 3.1).

Es ist zu beachten, dass die hier präsentierten Daten stark den Gegebenheiten des experimentellen Aufbaus und der Strahlbedingungen unterliegen:

- (a) Die gewonnenen Daten enthalten stets die gesamte Information des Szintillationsverhaltens des Materials im Wellenlängenbereich von 370 bis 900 nm.
- (b) Da die Dicke der Proben größer ist als die Eindringtiefe der Ionen im Material, wird stets die gesamte Szintillation des entsprechend angeregten Probenvolumens erhalten. Hieraus folgt, dass die Information über die Szintillation in Abhängigkeit der Projektil-Target-Kombination verschiedenen Probentiefen entstammt und daher aufgrund der Eigenabsorption des jeweiligen Materials entsprechend abgeschwächt wird. Diese Abschwächung wurde anhand der durchgeführten Absorptionsmessungen (siehe Anhang A.5) abgeschätzt und liegt maximal bei ca. 10 %. Sie kann daher als marginal angesehen werden.
- (c) Es können keine Aussagen über die Lumineszenz eines bestimmten optischen Übergangs getroffen werden. Hierzu sei auf die in Kapitel 4.2 vorgestellten Ergebnisse der spektroskopischen Messungen verwiesen.

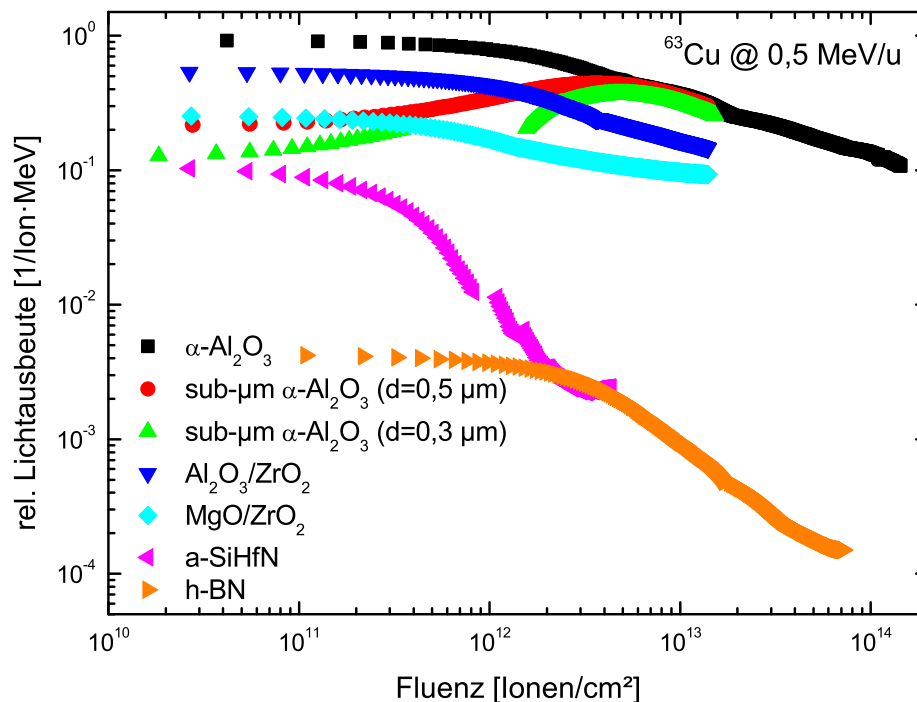


Abbildung 4.1.: Relative Lichtausbeute für bestrahlte Keramiken als Funktion der akkumulierten Fluenz für einen ^{63}Cu -Ionenstrahl bei einer kinetischen Energie von $0,5 \text{ MeV/u}^1$.

(d) Die Abschwächung der Szintillation durch die Probe (Selbstabsorption) bleibt unberücksichtigt. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Ionen im Material (wenige $1\text{-}10 \mu\text{m}$) ist der Effekt allerdings auch vernachlässigbar.

Bei Betrachtung der Messdaten fällt auf, dass einige der Materialien gegenüber ionisierender Strahlung resistenter sind als andere. Dies äußert sich in einer weniger starken Abnahme der Lichtausbeute in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz. So weisen sämtliche Oxide eine höhere Strahlenhärte auf als die untersuchten Nitride. Weiterhin fällt auf, dass allen bestrahlten Materialien der exponentielle Abfall der Lichtausbeute in Abhängigkeit der applizierten Fluenz gemein ist. Im Allgemeinen kann die Degradation der Lichtausbeute der Materialien mit der durch die ionisierende Strahlung verursachten Defektbildung assoziiert werden. Für die spätere Anwendung der Leuchtschirme als tatsächliches Messinstrument für die Intensität des Ionenstrahls ist es jedoch unerlässlich, das dynamische Verhalten der Lichtausbeute der Materialien zu kennen und vorhersagen zu können. Daher muss das Szintillationsverhalten der Leuchtschirme in Abhängigkeit der Teilchenfluenz bekannt sein. Im Folgenden wird ein Modell vorgeschlagen, welches die Lichtausbeute der Materialien unter verschiedenen Strahlbedingungen korrekt wiedergeben soll.

Weiterhin fällt auf, dass ein ansonsten gleiches Material in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen ein unterschiedliches Szintillationsverhalten aufweist. Dies ist in Abbildung 4.1 am Beispiel von Aluminiumoxid mit verschiedenen Korngrößen gezeigt. Dieser Effekt wird genauer in Abschnitt 4.2.3 erläutert.

¹ Die im Fluenzintervall von $3 \cdot 10^{11}$ bis $1,5 \cdot 10^{12}$ Ionen/cm² fehlenden Werte der Lichtausbeute für das sub- μm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 0,3 \mu\text{m}$) sind einem Ausfall der Kamera geschuldet.

4.1.1 Strahlenhärte

Im Folgenden soll die Schädigung der Probe nach dem in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen *Direct-impact Modell* hergeleitet werden, da dieses für die bestrahlten Szintillatorkeramiken dominiert.

Im Modell wird die Gesamtoberfläche $A_0 = A_V + A_D$ eines Targets definiert, welche sich aus einer unbestrahlten Fläche A_V und einer geschädigten Fläche $A_D = \sigma_D \Phi$ zusammensetzt, wobei $\sigma_D = \pi r^2$ einen kreisförmigen Schadensquerschnitt darstellt, welcher durch ein einzeln auftreffendes Ion verursacht wird.

In Analogie zum *Thermal Spike Modell* werden dabei folgende Annahmen gemacht:

- Jedes Ion trägt zur Spurbildung und damit zum verursachten Schaden bei.
- Der Schaden wird nur im Inneren des Kreises mit der Fläche $\sigma_D = \pi r^2$ verursacht.
- Der Schaden wird in radialer Richtung als homogen verteilt angenommen, d.h. die radial mit $\frac{1}{r^2}$ abnehmende Verteilung der Dosis (siehe Kapitel 2.1) wird vernachlässigt und die Grenzfläche zwischen geschädigtem und intaktem Material als scharf angenommen.
- Einander überlappende Schadenszonen tragen nicht zu einem zusätzlichen Schaden bei, d.h. dass der durch zwei überlappende Spuren entstandene Schaden kleiner ist als die Summe von zwei getrennten Ionenspuren.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen wird mit andauernder Bestrahlung die nicht-bestrahlte Fläche in Abhängigkeit der Fluenz Φ abnehmen.

$$dA = -A\sigma_D d\Phi \quad (4.1)$$

Die Integration von Gleichung (4.1) führt zur Lösung dieser einfachen *Poisson'schen* Differentialgleichung und beschreibt die Abnahme der nicht-bestrahlten Fläche A_V .

$$A_V = A_0 \cdot \exp(-\sigma_D \Phi) \quad (4.2)$$

Die Substitution des rechten Teils von Gleichung (4.2) in $A_0 = A_V + A_D$ führt zu Gleichung (4.3).

$$A_D = A_0 - A_V = A_0 \cdot (1 - \exp(-\sigma_D \cdot \Phi)) \quad (4.3)$$

Somit beschreibt der Ausdruck $x = A_D/A_0$ die Zunahme des geschädigten Flächenanteils in Relation zum noch unbestrahlten Material (vgl. auch Gleichung (2.17)). Für kleine Fluenzen erfolgt die Zunahme zunächst linear und geht für sehr hohe Fluenzen schließlich in Sättigung (d.h. $A_D/A_0 \sim 1$). Wie schnell das System in Sättigung geht, hängt vom Wert des Schädigungsquerschnitt σ_D ab. In Anlehnung an

das von Birks und Black entwickelte Modell, welches die Abnahme der relativen Lichtausbeute S/S_0 in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz Φ beschreibt [27], wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + K \cdot x} = \frac{1}{1 + K \cdot (1 - \exp(-\sigma_D \cdot \Phi))}, \quad (4.4)$$

wobei der Faktor $K = \frac{k_q}{k_f + k_i}$ die Wechselwirkungen zwischen Quenching im geschädigten Material (k_q) und strahlender Emission (k_f) oder internem Quenching (k_i) beschreibt. Dies bedeutet, je größer der Faktor K ist, umso effektiver wird das Material gequenchet. In Abhängigkeit der Stärke des Quenching kann die Szintillation des Materials daher selbst bei sehr hohen Fluenzen noch hinreichend hoch sein. K ist jedoch kein reiner Materialparameter, sondern vielmehr ein Maß für die Anzahl der gebildeten Defekte und Strahlenschäden und ist somit neben dem verwendeten Szintillatormaterial auch von den Strahlparametern (Energie, Projektil), der Strahlungsart und der Ausgangsqualität der Proben abhängig [28]. Der Parameter $\sigma_D = \pi \cdot r_D^2$ bezeichnet einen Schadensquerschnitt, welcher die durch das auftreffende Ion geschädigte Fläche beschreibt und somit ein Maß für die Strahlenhärte des Materials ist.

Es muss beachtet werden, dass im Rahmen dieses einfachen Modells keine sekundären Prozesse, wie z.B. das durch Ionenstrahlheizen verursachte thermische Quenching des Materials oder die mit zunehmender Fluenz steigende Selbstabsorption aufgrund der zunehmenden Verfärbung der Probe berücksichtigt werden. Auch Prozesse, welche bei höheren Fluenzen auftreten, wie z.B. Oberflächenamorphisierung werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Weiterhin sind Ausheilungsprozesse, welche durch die Anregung des Materials initiiert werden können (z.B. durch eine erhöhte Targettemperatur), nicht berücksichtigt.

Die Daten wurden entsprechend Gleichung (4.4) angefitet und sind am Beispiel einer Bestrahlung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem ^{63}Cu -Ionenstrahl ($E = 0,5 \text{ MeV/u}$) in Abbildung 4.2 dargestellt. Aufgetragen ist die relative Lichtausbeute S/S_0 des Materials in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz. Die Rohdaten wurden mit einem Filter nach Savitzky und Golay geglättet [97]. In Abhängigkeit der Fluenz können drei Stufen bei der Bestrahlung des Materials identifiziert werden, welche in Abbildung 4.2 oben schematisch dargestellt sind. Es ist ein stark vergrößerter Oberflächenausschnitt einer Probe gezeigt, dabei ist die noch unbestrahlte Fläche A_V farblos und die bereits bestrahlte Fläche $A_D = \Phi \cdot \pi r^2$ schraffiert dargestellt.

1. Linearer Bereich

In diesem Bereich trägt jedes auftreffende Ion zu einer Schädigung des Materials bei.

2. Sublinearer Bereich

Mit fortwährender Bestrahlung beginnen die Ionenspuren zu überlappen, was zur Bildung von Doppelspuren ab typischen Fluenzen von $\Phi \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ führt. In diesem Bereich kommt es zu einer Abnahme der Schädigungsrate, da mit zunehmender Bestrahlungsdauer die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass ein auftreffendes Ion noch nicht geschädigtes Material erreicht.

3. Sättigung

Die Spuren bedecken nahezu das gesamte Target, d.h. das entsprechende Probenvolumen ist in Abhängigkeit der jeweiligen Ionenreichweite modifiziert.

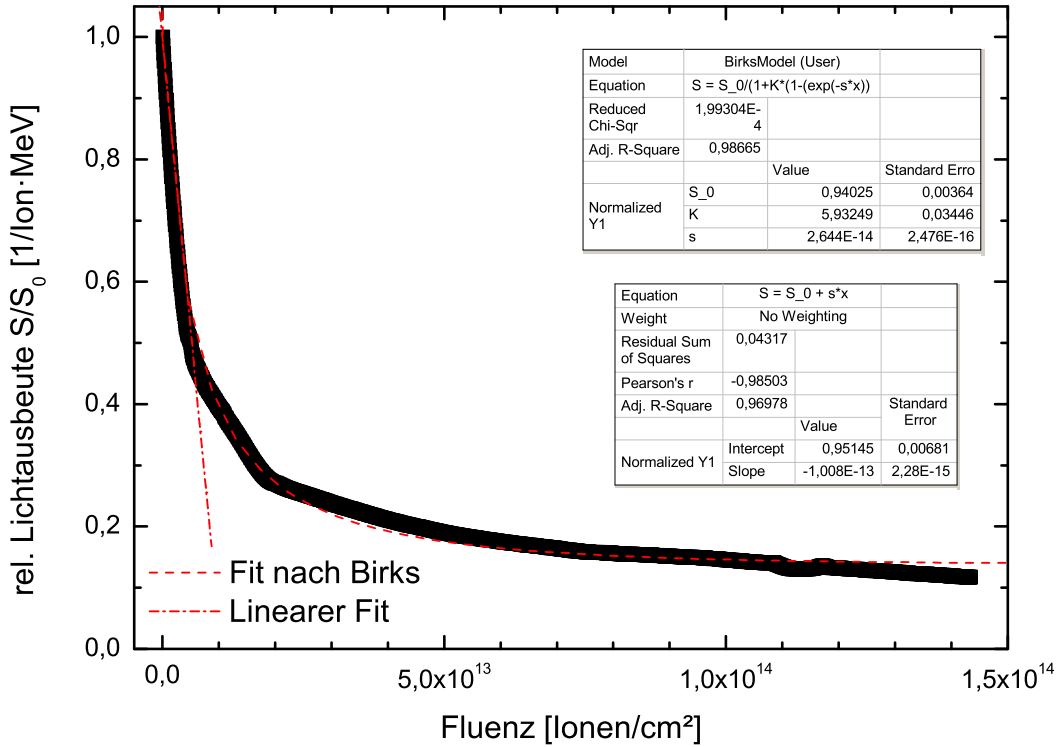
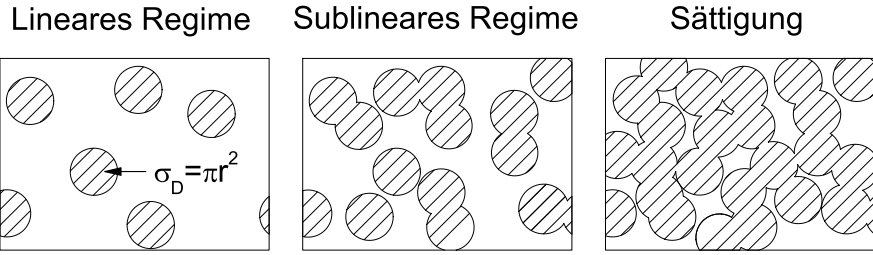


Abbildung 4.2.: Relative Lichtausbeute von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz für einen Cu-Ionenstrahl einer Energie von 0,5 MeV/u. Die Daten wurden entsprechend Gleichung (4.4) sowie linear gefittet.

Die Defektbildung im Material kann somit auf einen solchen dreistufigen Schädigungsmechanismus zurückgeführt werden, welcher sich auch in Abbildung 4.2 direkt im Szintillationsverhalten der Materialien widerspiegelt.

Zu Beginn der Bestrahlung ist ein steiler linearer Abfall der Szintillation zu verzeichnen; bei einer Fluenz von $\sim 5 \cdot 10^{12}$ ist die relative Lichtausbeute bereits auf die Hälfte des Anfangswertes abgesunken. Neben dem Fit nach Birks und Black (Gleichung (4.4)) wurde an die Daten daher auch eine Gerade der Form $S = S_0 + \sigma \cdot \Phi$ gefittet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Aus Abbildung 4.1 geht hervor, dass insbesondere für die bestrahlten Nitride (h-BN, a-SiHfN) die Szintillation der Materialien einem sigmoidalen Verhalten in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz folgt. Daher wird für diese Materialien ein Schädigungsmechanismus nach dem *Cascade-overlap Model* angenommen. Nach diesem Modell folgt die Schädigung des Materials einem sigmoidalen Verlauf [51].

$$A_V = A_0 \cdot \left(1 + \sigma_D \Phi + \frac{\sigma_D^2 \Phi}{2} \right) \cdot \exp(-\sigma_D \Phi) \quad (4.5)$$

Analog zu Gleichung (4.3) lässt sich auch hier ein Verhältnis x des geschädigten zum unbestrahlten Material definieren, wobei der Term $\sigma_D^2 \Phi / 2$ vernachlässigt wird.

$$x = \frac{A_D}{A_0} = 1 - (1 + \sigma_D \Phi) \cdot \exp(-\sigma_D \Phi) \quad (4.6)$$

Dieser Ausdruck für die Schädigung des Materials kann nun in Gleichung (4.4) eingesetzt werden.

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + K \cdot x} = \frac{1}{1 + K \cdot (1 - (1 + \sigma_D \Phi) \cdot \exp(-\sigma_D \Phi))} \quad (4.7)$$

Auch im Rahmen dieses Modells stellt σ_D den Schadensquerschnitt dar und K beschreibt das effektive Quenching des Materials.

Die oben beschriebenen Modelle wurden verwendet, um eine Aussage zur Strahlenhärte der getesteten Materialien treffen zu können. In Abbildung 4.3 ist die Lichtausbeute der untersuchten Keramiken in Abhängigkeit der Teilchenfluenz doppelt-logarithmisch dargestellt. Die Targets wurden am Ionenstrahlzentrum des HZDR mit ^{63}Cu -Ionen ($E = 0,5 \text{ MeV}$) bestrahlt. Im Anschluss wurden die erhaltenen Werte entsprechend den Gleichungen (4.4) bzw. (4.7) gefittet um den Schadensquerschnitt σ_D bzw. Quenching-Effizienzen K zu bestimmen. Es zeigt sich, dass die Lichtausbeute sämtlicher Oxide einem Verlauf gemäß Gleichung (4.4) folgt, während die Daten der bestrahlten Nitride nicht oder nur schwer daran gefittet werden können. Im Bereich niedriger Fluenzen fällt die Lichtausbeute nicht sofort ab, sondern es kann ein inkubationsartiges Verhalten beobachtet werden. Ein solches Schädigungsmuster ist typisch für viele Keramiken wie z.B. SiC [98] oder ZrSiO_4 [99] und wird damit erklärt, dass es zur lokal begrenzten Akkumulation von Defekten kommt, wenn eine Überlappung der Ionenspuren wahrscheinlich ist [51]. Für die Nitride wird aufgrund des beobachteten Verhaltens eine Schädigung nach dem *Double-cascade Model* angenommen und die Daten nach Gleichung (4.7) gefittet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Indizierung DI bzw. DC gibt an, ob die Lichtausbeute anhand des *Direct-impact*, d.h. Gleichung (4.4) oder des *Double-cascade* (Gleichung (4.7)) gefittet wurde.

Tabelle 4.1.: Schadensquerschnitt σ_D und Birks-Faktor K der Szintillatoren

Material	Modell	σ_D [cm ²]	r_D [nm]	K [arb.u.]	R^2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	DI	$2,64 \pm 0,21 \cdot 10^{-14}$	$0,92 \pm 0,25$	$5,9 \pm 0,5$	0,977
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	DI	$8,29 \pm 0,05 \cdot 10^{-14}$	$1,62 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,5$	0,970
ZrO_2/MgO	DI	$3,86 \pm 0,20 \cdot 10^{-13}$	$3,51 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	0,991
a-SiHfN	DC	$4,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-13}$	$3,83 \pm 1,26$	110 ± 17	0,962
h-BN	DC	$9,44 \pm 0,4 \cdot 10^{-14}$	$1,73 \pm 0,35$	$22,8 \pm 5,5$	0,978

Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass die bestrahlten Oxidkeramiken die höchsten Strahlenhärten aufweisen. Der Quenching-Faktor K des reinen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist gegenüber den Mischoxiden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ZTA) und ZrO_2/MgO (Z507) ungefähr doppelt so groß, was auf ein effektiveres Quenching des Materials hinweist. Dies macht sich im schnelleren Abfall der Lichtausbeute in Abhängigkeit der Fluenz bemerkbar. Jedoch ist die geschädigte Fläche bei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehr viel kleiner als bei ZTA. Während ein Schadensquerschnitt von ca. $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ermittelt wird, wird für das Mischoxid $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ein etwa

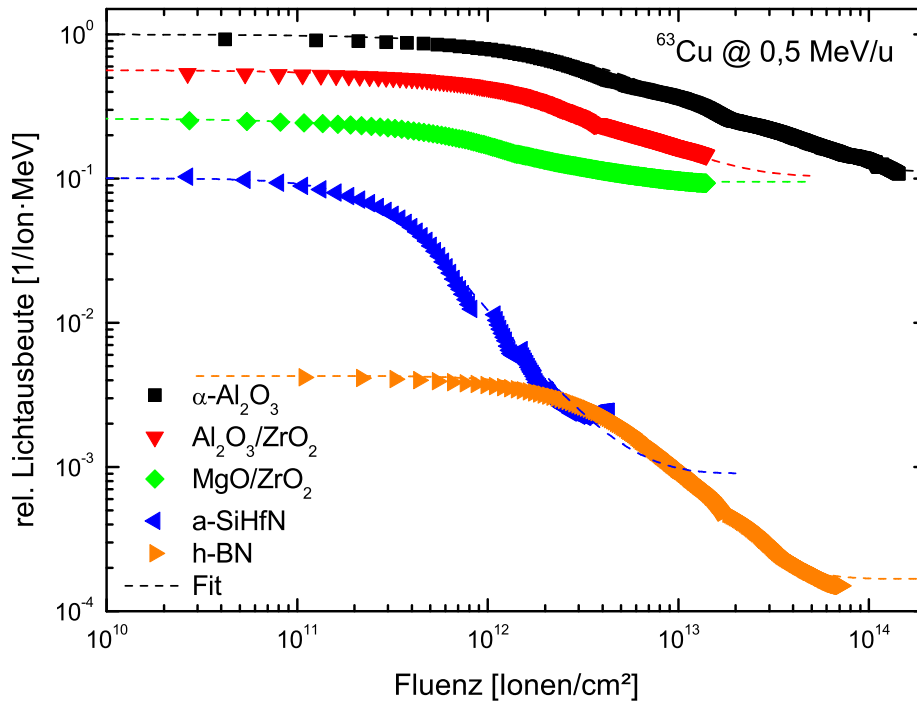


Abbildung 4.3.: Relative Lichtausbeute für alle getesteten Keramiken als Funktion der akkumulierten Fluenz für einen Cu-Ionenstrahl einer Energie von 0,5 MeV/u. Die Daten wurden für die Oxide entsprechend Gleichung (4.4) und für die Nitride nach Gleichung (4.7) gefittet.

dreimal höherer Wert von $8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ erhalten und für ZrO_2/MgO sogar ein mehr als 10-fach größerer Schadensquerschnitt ($\sigma_D = 3,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$). Darüber hinaus ist Al_2O_3 von den getesteten Materialien dasjenige mit der höchsten Lichtausbeute. Im Vergleich zu anderen Szintillatormaterialien ist die Lichtausbeute von Aluminiumoxid allerdings relativ gering [100, 101]. In [100] wird gezeigt, dass die Lichtausbeute von Al_2O_3 nur ca. 10 % der von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ und sogar nur 1 % der von $\text{YAG}:\text{Ce}$ oder $\text{CsI}:\text{Tl}$ entspricht. Dies ist dem Fehlen von Aktivatorionen wie z.B. Cr^{3+} geschuldet, sodass pures Al_2O_3 ein intrinsisch lumineszierendes Material ist. Auf der anderen Seite sorgt gerade dieses Fehlen dafür, dass Al_2O_3 eine erhöhte Strahlenhärte zeigt, da weniger aktive Zentren vorhanden sind, welche gequenchet werden könnten. Untersuchungen von Leuchtschirmen hinsichtlich der Abbildungseigenschaften gegenüber Schwerionenstrahlen zeigen, dass Al_2O_3 das Strahlprofil besonders treu abbildet [5, 6]. Auch hier wird für das Aluminiumoxid die höchste Strahlenhärte der untersuchten Materialien ermittelt, was sich in der schwach abfallenden Lichtausbeute und dem konstanten Verlauf des ermittelten Strahlprofils widerspiegelt.

Nach Miersch et al. wird als Strahlenhärte diejenige Fluenz Φ_c definiert, bei der die Lichtausbeute des jeweiligen Materials auf die Hälfte des Anfangswertes abgefallen ist [49]. Da für kleine Fluenzen gilt $\sigma_D \cdot \Phi < 1$, kann Gleichung (4.4) vereinfacht werden zu

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + \frac{\Phi}{\Phi_c}} \quad (4.8)$$

Entsprechend Gleichung (4.8) stellt Φ_c die kritische Halbwertsfluenz dar. Für zahlreiche anorganische Szintillatoren wurde dieses Modell durch Miersch et al. getestet (z.B. YAP(Ce), GSO(Ce), CsI) [49]. Die Autoren zeigen, dass eine Substitution von Φ/Φ_c durch $\sqrt{\Phi/\Phi_c}$ in Gleichung (4.8) bessere Fitergebnisse liefert, um das Szintillationsverhalten von anorganischen Materialien zu beschreiben. In Referenz [102] zeigen die Autoren, dass die Degradation der Lichtausbeute in Polyimid-basierten Filmen am besten durch eine doppelt-exponentiell abfallende Funktion beschrieben werden kann.

Für die bestrahlten Oxid- und Nitridkeramiken kann die Halbwertsfluenz Φ_c als ein für die Strahldiagnose relevanter technischer Parameter für die praktische Anwendbarkeit der Leuchtschirme definiert werden. Dazu wurden die vorliegenden Daten nach einer korrigierten Form von Gleichung (4.8) im Fluenzbereich bis 10^{12} cm^{-2} gefittet. In Anlehnung an [49] wird anstelle der Wurzelfunktion ein variabler Exponent c eingeführt.

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Phi}{\Phi_c}\right)^c} \quad (4.9)$$

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die nach Gleichung (4.9) gefitteten Daten sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

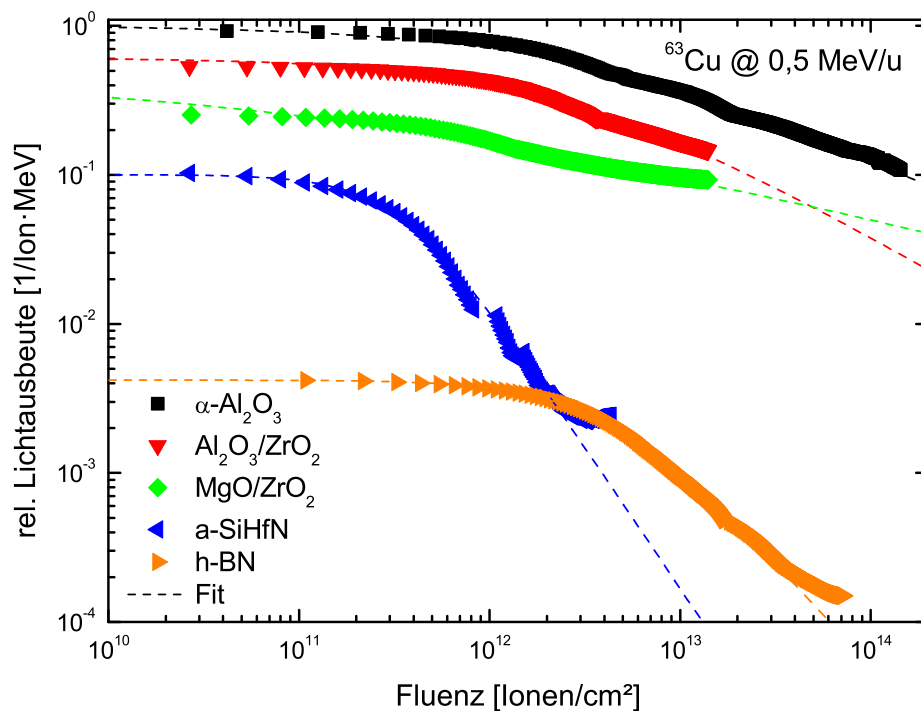


Abbildung 4.4.: Relative Lichtausbeute der getesteten Keramiken als Funktion der akkumulierten Fluenz für einen Cu-Ionenstrahl einer Energie von 0,5 MeV/u. Die Daten wurden entsprechend Gleichung (4.9) gefittet.

Es zeigt sich, dass alle Keramiken Halbwertsfluenzen im Bereich um $1 - 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ aufweisen, was jedoch bereits außerhalb des gültigen Definitionsbereichs liegt, wenn die Bedingung $\sigma_D \cdot \Phi < 1$ weiter erfüllt sein soll.

Tabelle 4.2.: Halbwertsfluenzen der Szintillatoren unter Bestrahlung mit ^{63}Cu -Ionen @ 0,5 MeV/u

Material	Φ_c [cm^{-2}]	c	R^2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$3,58 \pm 1,21 \cdot 10^{12}$	$0,52 \pm 0,25$	0,747
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	$2,71 \pm 0,1 \cdot 10^{12}$	$1,40 \pm 0,07$	0,942
ZrO_2/MgO	$1,36 \pm 0,05 \cdot 10^{12}$	$0,64 \pm 0,02$	0,992
a-SiHfN	$3,11 \pm 0,3 \cdot 10^{11}$	$1,61 \pm 0,24$	0,918
h-BN	$3,50 \pm 0,96 \cdot 10^{12}$	$2,52 \pm 1,13$	0,598

Auch die in [49] vorgeschlagene wurzelförmige Degradation der Lichtausbeute kann näherungsweise nur für die Szintillatoren $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($c = 0,52$) und das Mischoxid aus ZrO_2/MgO ($c = 0,64$) bestätigt werden. Die Regression des Modells an die Daten ist zu ungenau.

Somit zeigt sich, dass dieses empirische Modell für eine erste Abschätzung der Halbwertsfluenz Φ_c verwendet werden kann, das weitere Degradationsverhalten der Leuchtschirme aber zu ungenau abgebildet wird. Die weiter oben diskutierten Modelle des *Direct-impact* bzw. *Double-cascade Model* sind hingegen gut geeignet, um das Szintillationsverhalten der Keramiken zu beschreiben.

Im Folgenden soll das weitere Szintillationsverhalten am Beispiel von Aluminiumoxid diskutiert werden, da sich dieses von den untersuchten Keramiken als am stabilsten erwiesen hat.

4.1.2 Linearität der Lichtausbeute

Für die spätere Anwendung der Leuchtschirme als tatsächliches Messinstrument für den Ionenstrahl ist es unerlässlich das dynamische Verhalten der Lichtausbeute der Materialien zu untersuchen. Idealerweise wird ein lineares Verhalten erwartet, sodass das Verhältnis der Lichtausbeute S zum Teilchenflux F konstant ist: $dS/dF = \text{const}$. Aufgrund der gleichzeitig großen Langzeitstabilität und hohen Lichtausbeute wurde hier $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Targetmaterial verwendet. Die Proben wurden mit $^{63}\text{Cu}^{5+}$ und $^{127}\text{I}^{9+}$ -Ionen mit einer Energie von jeweils $E = 0,5$ MeV/u bestrahlt. In Abbildung 4.5 links ist das Verhalten der Lichtausbeute in Abhängigkeit des Teilchenfluxes für einen ^{63}Cu -Ionenstrahl doppelt-logarithmisch aufgetragen. Die Daten repräsentieren jeweils die initiale Lichtausbeute zu Beginn einer Bestrahlung mit einem definierten Teilchenflux und wurden auf den höchsten erreichten Wert für den maximalen Flux $F = 2,6 \cdot 10^{10}$ Ionen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ normiert. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Material selbst für sehr hohe Strahlströme noch linear verhält und somit zum korrekten Messen verwendet werden kann. Die Steigung des linearen Fits (in der Abbildung in rot) ist $m = 0,88 \pm 0,02$ ($R^2 = 0,996$) und zeigt, dass das Verhältnis der Lichtausbeute zum Teilchenflux $\sim 1 : 1$ für Al_2O_3 ist. Ein Sättigungseffekt, bei dem durch massive simultane Anregungen nicht mehr sämtliche deponierte Energie umgesetzt werden könnte und der zu einem Abfall der Linearität führen würde, kann innerhalb des experimentell möglichen Fluxfensters nicht festgestellt werden.

In Abbildung 4.5 rechts ist das Verhalten der Lichtausbeute in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz für unterschiedliche Fluxraten gezeigt. Die Daten wurden auf den jeweiligen Teilchenflux und die deponierte Energie normiert. Als Referenz dient die Messung der Lichtausbeute bei einem Flux von $F = 10^8$ Ionen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$.

Aus den Messungen lassen sich folgende Eigenschaften für das polykristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ableiten:

1. Die Linearität des Materials ist auch für einen hohen Teilchenflux gegeben, die relative initiale Lichtausbeute pro Ion und deponierter Energie liegt dementsprechend (innerhalb der Fehlergrenzen) um den Wert 0,9.
2. Die Lichtausbeute bleibt über einen größeren Bereich stabil, ein starker Abfall kann ab einer Fluenz $\sim 10^{11}$ Ionen/cm² festgestellt werden. Dies entspricht einer Fluenz, bei der die Anzahl der gebildeten Defekte im Material bereits sehr hohe Werte annimmt (siehe auch Abschnitt 4.2.2) und kann im Rahmen des *Direct-impact Model* beschrieben werden.
3. Der Abfall in der Lichtausbeute erfolgt unabhängig vom Teilchenflux, vielmehr ist die gesamte akkumulierte Fluenz und damit die Anzahl der gebildeten Defekte ausschlaggebend für die Degradation.
4. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte ist hinreichend gewährleistet. Dies scheint auf den ersten Blick trivial, hält man sich jedoch vor Augen, dass zum einen die bestrahlten Proben unterschiedlichen Produktionschargen entstammen und die gemessenen Daten der Lichtausbeute noch dazu während verschiedener Strahlzeitkampagnen gewonnen wurden, ist dieser Fakt umso bemerkenswerter.

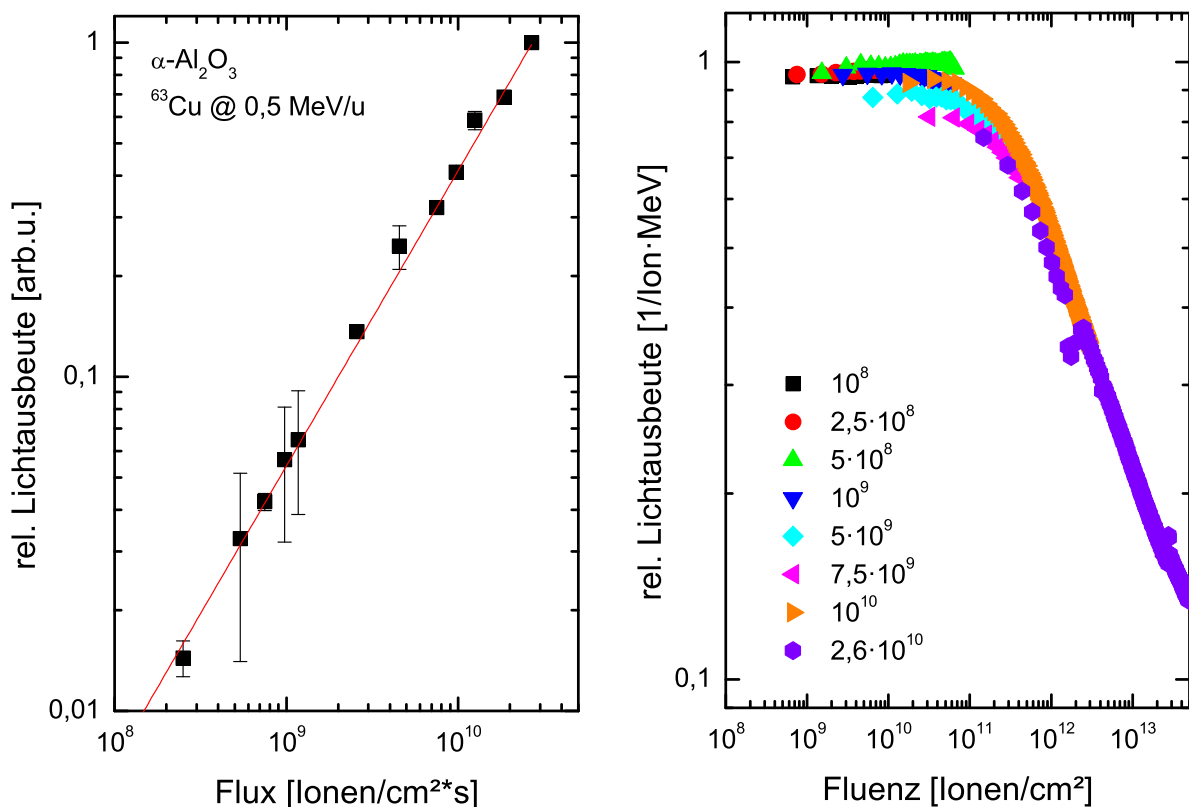


Abbildung 4.5.: Links: Relative Lichtausbeute für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Funktion des Partikelfluxes für einen ⁶³Cu-Ionenstrahl. Die Daten sind linear gefittet (rot).

Rechts: Relative Lichtausbeute pro Ion und deponierter Energie als Funktion der akkumulierten Teilchenfluenz für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Legende gibt den Teilchenflux in Ionen/cm²·s an.

4.1.3 Einfluss des elektronischen Energieverlustes

Beeinflussung der Lichtausbeute

In Abbildung 4.6 ist die Entwicklung der relativen Lichtausbeute eines α - Al_2O_3 -Leuchtschirms in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz gezeigt. Die Bestrahlungen wurden am M-Zweig des UNILAC mit verschiedenen Projektionen unterschiedlicher Massen und Energien durchgeführt (siehe Legende)². Im Folgenden soll der Einfluss des elektronischen Energieverlustes S_e auf die initiale Lichtausbeute des Materials S sowie auf den Schadensradius r_D und den Quenching-Faktor K diskutiert werden.

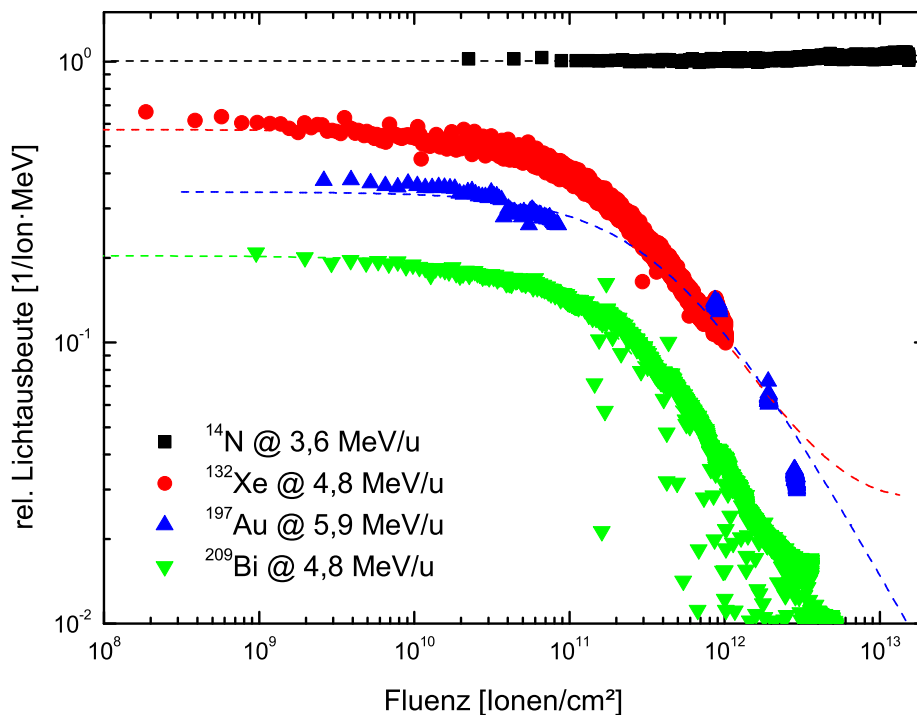


Abbildung 4.6.: Relative Lichtausbeute pro Ion und Energie für α - Al_2O_3 als Funktion der Fluenz für Projektile unterschiedlicher Massen und Geschwindigkeiten.

Zunächst fällt auf, dass die relative Lichtausbeute pro Ion und Energie des Teilchens mit zunehmendem S_e -Wert abnimmt. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 4.7 unten dargestellt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem *Birks-Modell* und zeigt, dass dieses auch für anorganische Szintillatoren Gültigkeit besitzt. Nach dem Modell von Menchaca-Rocha nimmt die Lichtausbeute eines Szintillators mit der Masse des Projektilions ab [24]. Begründet wird das Verhalten mit dem Verlauf der radialen Dosis. Im Modell wird ein materialspezifischer Dosiswert ρ_q angenommen, oberhalb dessen ein Quenching des Szintillators einsetzt (siehe Abbildung 4.7). Da für gleiche Projektilenergien die Geschwindigkeit der Ionen mit zunehmender Masse des Projektilions abnimmt, wird der Verlauf der radialen Dosis immer steiler. Gleichzeitig nimmt die maximale Reichweite der erzeugten δ -Elektronen ab. Daraus resultiert, dass we-

² Die weiteren am HZDR durchgeführten Bestrahlungen mit ^{63}Cu @ 32 MeV und ^{127}I @ 60 MeV sind in dieser Abbildung nicht gezeigt, da ein absoluter Vergleich der Lichtausbeuten aufgrund der unterschiedlichen optischen Aufbauten nicht möglich ist.

niger der eingebrachten Energie in Szintillation umgesetzt werden kann. In Abbildung 4.7 oben ist der Verlauf der radialen Dosis exemplarisch für verschiedene Ionen der Massen von ^{14}N bis ^{197}Au bei einer totalen kinetischen Energie von jeweils 500 MeV gezeigt. Der Szintillator kann die eingebrachte Energie bis zu einer Dosis ρ_q in Szintillation umsetzen, diese ist hier mit $\rho_q = 200$ Gy angenommen. Nach Menchaca-Rocha [24] ist die Lichtausbeute pro Wegstrecke dS/dx dann gegeben als

$$\frac{dS}{dx} = C \cdot \left(\frac{dE}{dx} - \left(\frac{dE_q}{dx} - \pi r_q^2 \rho_q \right) \right), \quad (4.10)$$

wobei ρ_q als konstant angenommen wird und r_q den Abstand von der Spur des Ions darstellt, ab dem die Szintillation proportional zum Verlauf der radialen Dosis ist. Der Term $\frac{dE_q}{dx}$ repräsentiert somit den Anteil der eingebrachten Energie, welcher nicht in Szintillation umgesetzt werden kann. Dies ist in Abbildung 4.7 am Beispiel von ^{12}C anhand der schraffierten Fläche markiert.

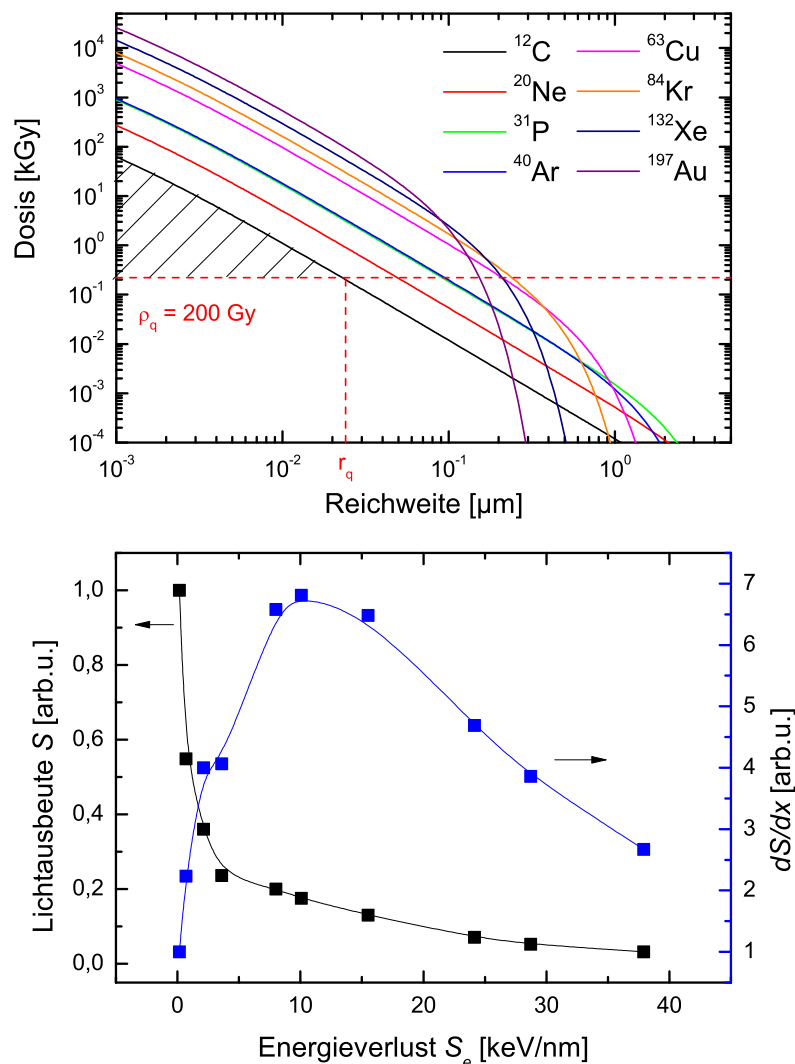


Abbildung 4.7.: Oben: Verlauf der radialen Dosis für verschiedene Ionen bei einer Energie von jeweils 500 MeV. Unten: Abhängigkeit der Lichtausbeute S bzw. der Lichtausbeute pro Wegstrecke dS/dx vom elektronischen Energieverlust S_e .

Der untere Graph der Abbildung repräsentiert den aus Gleichung (4.10) folgenden Verlauf der Lichtausbeute S in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlustes S_e . Mit zunehmendem Bremsvermögen nimmt die Lichtausbeute pro Ion für gleiche (totale) Energien ab. Dies wiederum ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen aus Abbildung 4.6, wo dieses Verhalten ebenfalls beobachtet werden kann. Da hier jedoch sowohl kinetische Energie als auch Masse der Projektilionen gleichzeitig verändert sind, muss an dieser Stelle die Lichtausbeute pro Ion und eingebrachter Energie ermittelt werden. Dieses Verhalten der Lichtausbeute in Abhängigkeit des Energieverlustes ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Zusätzlich sind die mit dem Modell berechneten Werte eingetragen. Die Verläufe der Lichtausbeuten sind ähnlich, jedoch liegen die Werte aus dem Experiment signifikant oberhalb derer mit dem Modell berechneten. Diese Diskrepanz kann nicht erklärt werden, könnte jedoch an einem unpassend gewählten Wert für ρ_q liegen. Da dieser Wert nicht bekannt ist, wurde er für das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $\rho_q = 200$ Gy angenommen.

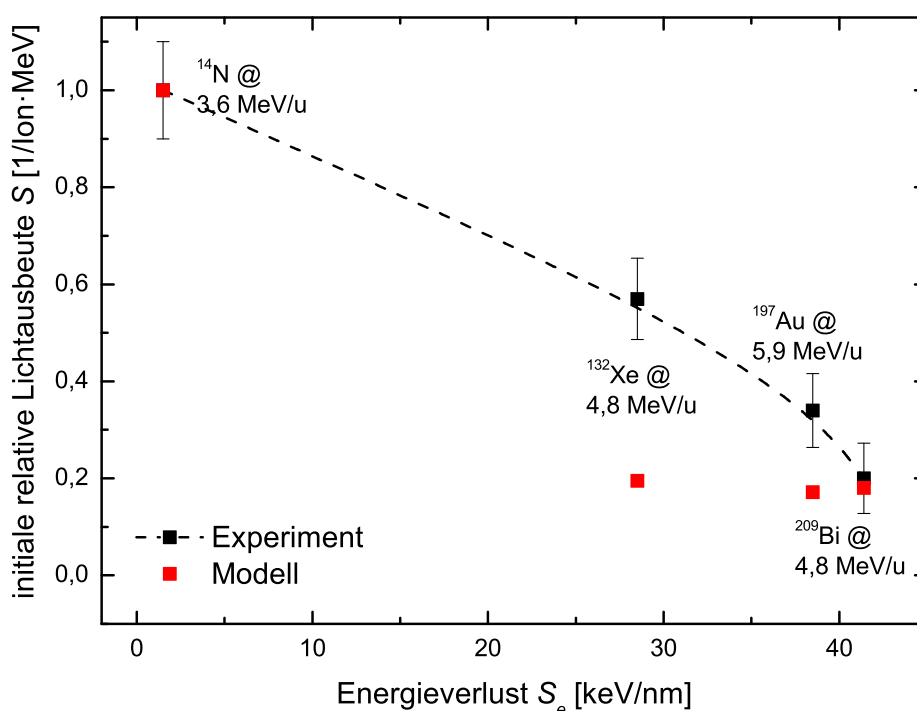


Abbildung 4.8.: Abhängigkeit der relativen initialen Lichtausbeute S/S_0 vom elektronischen Energieverlust S_e .

Abhängigkeit der Strahlenschäden vom Energieverlust

Für die Schädigung des Materials in Abhängigkeit der Fluenz wurde das *Direct-impact Model* angenommen und die Daten entsprechend Gleichung (4.4) gefittet um den Schadensquerschnitt $\sigma_D = \pi r_D^2$ und den Birks-Faktor K zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

In Abbildung 4.9 ist der Schadensradius r_D in Abhängigkeit des elektronischen Energieverlustes S_e aufgetragen. Die Werte für S_e sind SRIM-Simulationen [13] entnommen und entsprechen dem maximalen elektronischen Energieverlust am *Bragg-Peak*. Die gestrichelte Linie entspricht einem gedachten Verlauf und schneidet die Abszisse bei 9,5 keV/nm, was dem Schwellwert für die Spurbildung in Al_2O_3 entspricht [103]. Aus der Entwicklung des Radius lässt sich schließen, dass die Schädigung des Materials hauptsächlich durch den elektronischen Energieverlust geprägt ist. So haben beispielsweise die

Tabelle 4.3.: Fitparameter K , σ_D und r_D in Al_2O_3 für verschiedene Projektile

Ion	Energie [MeV/u]	Reichweite [μm]	S_e [keV/nm]	K [arb.u.]	σ_D [cm^2]	r_D [nm]
^{14}N	3,6	25,6	1,5	$0,04 \pm 0,22$	$2,5 \pm 8 \cdot 10^{-16}$	$0,09 \pm 0,16$
^{63}Cu	0,51	5	11,6	$6,79 \pm 0,04$	$2,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-14}$	$0,7 \pm 0,31$
^{127}I	0,47	6,8	16,3	$7,33 \pm 0,06$	$1,13 \pm 0,03 \cdot 10^{-13}$	$2,1 \pm 0,1$
^{132}Xe	4,8	27	28,5	$19,46 \pm 2,31$	$1,96 \pm 0,03 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \pm 0,3$
^{197}Au	5,9	37,3	38,5	$16,88 \pm 0,7$	$3,85 \pm 1,5 \cdot 10^{-13}$	$3,5 \pm 2,2$
^{209}Bi	4,8	31,2	41,4	$19,98 \pm 0,18$	$4,78 \pm 0,12 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \pm 0,1$

verwendeten Ionensorten ^{127}I und ^{132}Xe nahezu gleiche Massen, aber der Szintillator wird durch die Xe-Bestrahlung bei 4,8 MeV/u deutlich stärker gequench als dies bei der Bestrahlung mit Iod der Fall ist. Auch der Schadensradius ist signifikant größer. Noch ausgeprägter ist das Verhalten, wenn man die Werte des Birks-Faktors und des Schadensradius für die Bestrahlung mit ^{58}Ni @ 300 MeV/u und ^{63}Cu @ 0,5 MeV/u vergleicht (siehe Anhang A.6). Während die Lichtausbeute bei Bestrahlung mit schnellen Ni-Ionen sehr flach abfällt, ist die Schädigung durch die Cu-Ionen deutlich stärker. Dass die Stärke der Schädigung von Keramiken im Wesentlichen von der Höhe des S_e -Wertes abhängt, wurde auch in [16] gezeigt. Lang et al. vergleichen die Schädigung verschiedener Keramiken bei unterschiedlichen Strahlparametern. Es wird gezeigt, dass die Schädigung in allen bestrahlten Keramiken ähnlich verläuft. So gibt es stets einen Schwellwert für die Bildung einer latenten Ionenspur, deren Radius mit dem Energieverlust ansteigt. Begründet wird dieses Verhalten mit dem inelastischen *Thermal Spike Model*.

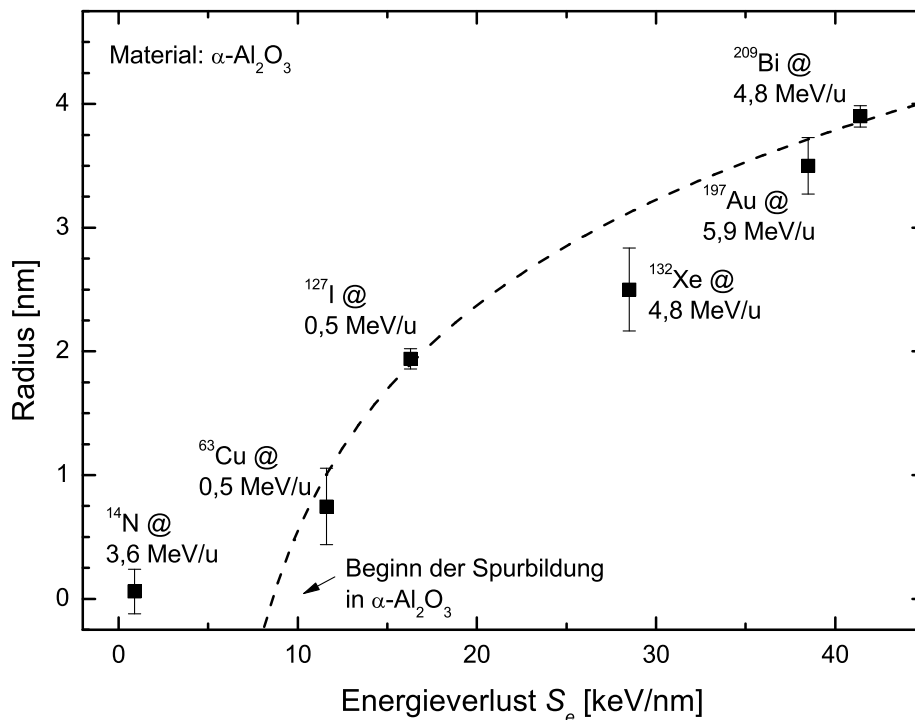


Abbildung 4.9.: Abhängigkeit des Schadensradius um die Ionenspur vom elektronischen Energieverlust S_e . Die gestrichelte Linie stellt den gedachten Verlauf dar.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wird die Energie des auftreffenden Ions zunächst an die Elektronen des Targetmaterials abgegeben. Durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung kommt es zur Anregung von Sekundärelektronen und schließlich wird die Energie über Elektron-Phonon-Kopplung an die Atome des Gitters übertragen. Dadurch wird, abhängig von der Stärke des Energieverlustes S_e , eine hohe Temperatur entlang der Spur des Ions induziert, der sog. *Thermal Spike*. Ist die Temperatur hoch genug, kann es zum Schmelzen des Materials in einem schmalen Bereich um die Ionenspur kommen. Aufgrund der raschen Erstarrung ($t \sim 10^{-11}$ s) wird eine amorphe Zone um die Spur hinterlassen.

Da sich in diesem Bereich sehr viel mehr Defekte (Leerstellen, Farbzentren) befinden als in einem kristallinen Festkörper, wird der Szintillator deutlich effektiver gequenchet.

Aus der Auftragung lässt sich weiter erkennen, dass die Schädigung durch langsame Ionen (^{63}Cu und ^{127}I) größer ist, als durch schnelle Ionen. Dieser sog. *Velocity Effect* wird auf die höhere Anregungsdichte zurückgeführt. So ist bei vergleichbaren S_e -Werten die Anregungsdichte in langsamen Ionen größer als in schnellen (siehe auch Abbildung 2.4). Konsequenterweise wird daher auch mehr Energie auf die Atome übertragen, was letztendlich zu einer höheren Schädigung des Materials führt [16]. Dies führt auch zu einer Zunahme des Quenching-Faktors K mit zunehmendem Energieverlust. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Es kann eine nahezu lineare Zunahme von K beobachtet werden.

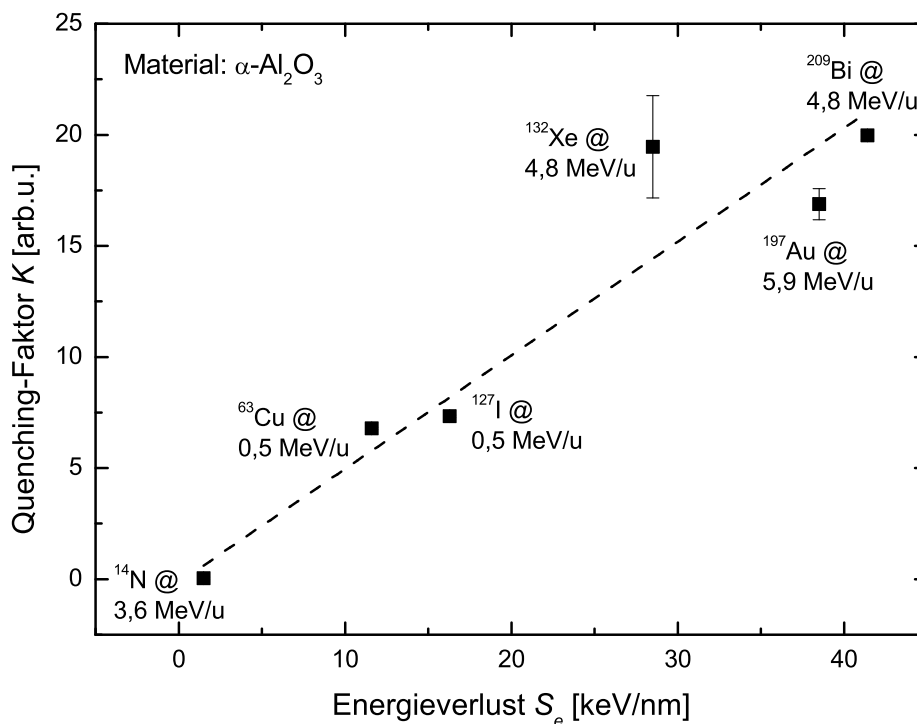


Abbildung 4.10.: Abhängigkeit des Quenching-Faktors K vom elektronischen Energieverlust S_e .

4.2 Absorption und Emission

Mit der Auswertung der mit dem spektroskopischen Aufbau gewonnenen Daten wird der abfallende Verlauf der Lichtausbeute in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz verständlich.

Die durch ionisierende Strahlung primär erzeugten Defekte im Al_2O_3 sind hauptsächlich einfache Sauerstofffehlstellen, d.h. F- und F^+ -Zentren mit einem bzw. zwei lokalisierten Elektronen [68, 104]. Mit zunehmender Strahlendosis wird die Konzentration der einzelnen Defekte schließlich so groß, dass benachbarte Defekte zu überlappen beginnen und die Aggregation zu komplexeren Zentren möglich wird, z.B. zu F_2 , F_2^+ oder F_2^{2+} -Zentren [105].

Da das Szintillationsvermögen eines Materials direkt mit dem Auftreten von Defekten, Verunreinigungen, etc. verknüpft ist, ist es gerade die Bildung dieser Farbzentren, die zum Abfall in der Lichtausbeute der Leuchtschirme führt [11]. Wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, führen die mit der akkumulierten Teilchenfluenz zunehmend gebildeten Defekte zu einer Art Konzentrationsquenching der lumineszierenden Zentren. Die gesteigerte Wahrscheinlichkeit des Energietransfers zwischen benachbarten Zentren sorgt dabei für eine strahlungslosen Rekombination der Ladungsträger [33]. So ist beispielsweise die Wellenfunktion eines F-Zentrums sehr langreichweitig und kann sich über mehrere Gitterparameter erstrecken [104]. Aufgrund der mit fortdauernder Bestrahlung zunehmenden Konzentration an F-Zentren können die Wellenfunktionen der gebildeten Defekte überlappen, was zum beobachteten Quenching der aktiven lumineszierenden Zentren führt.

In Abbildung 4.11 sind die Emissions- und Absorptionsspektren von Aluminiumoxid unter Bestrahlung bei Raumtemperatur mit einem 32 MeV ^{63}Cu -Strahl für verschiedene Fluenzen dargestellt. Es kann eine breite Emissionsbande im Wellenlängenbereich von 320 bis 500 nm beobachtet werden³. Die beobachteten optischen Übergänge können der Rekombination verschiedener angeregter Farbzentren zugeordnet werden, wobei hauptsächlich eine Emission von F- (3 eV), F^+ - (3,8 eV), sowie F_2^+ -Zentren (3,26 eV) beobachtet wird. Die Lagen der den Emissions- und Absorptionsbanden zugehörigen Farbzentren sind [104] und [106] entnommen und in der Abbildung markiert und zusammengefasst in Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4.: Überblick der Emissions- und Absorptionsbanden der Anionvakanzzentren in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [104, 106]

Zentrum	Anzahl der Sauerstofffehlstellen	Anzahl getrappter Elektronen	Absorption		Emission	
			[eV]	[nm]	[eV]	[nm]
F	1	2	6,05	205	3,0	413
F^+	1	1	6,3	197	3,8	326
			5,4	230		
			4,8	258		
F_2	2	4	4,8	258	3,85	322
			4,1	302	2,4	517
F_2^+	2	3	3,47	357	3,26	380
F_2^{2+}	2	2	2,75	451	2,2	564

³ Die untere Grenze von ~ 320 nm ist der abfallenden Quanteneffizienz des CCD-Chips der Kamera geschuldet, siehe auch Beschreibung des experimentellen Aufbaus in Abschnitt 3.4.

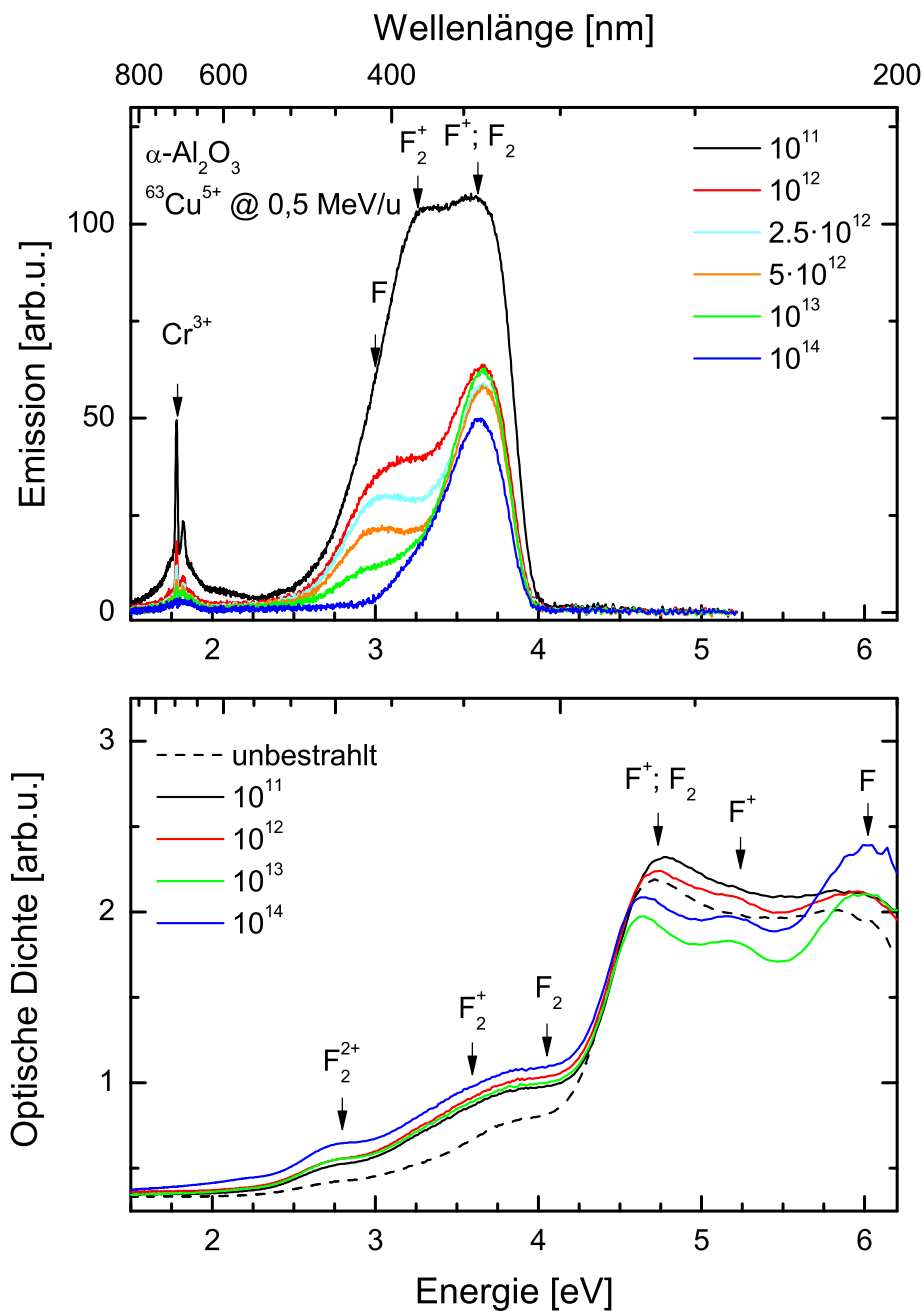


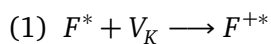
Abbildung 4.11.: Emissionsspektren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Bereich von 320 bis 800 nm bei Raumtemperatur (oben) und Absorptionsspektren (unten) bei verschiedenen Fluenzen. Die in der Legende angezeigten Fluenzen sind in [Ionen/cm²] angegeben. Die Positionen der entsprechenden Farbzentren sind markiert nach [104, 106].

Mit zunehmender Bestrahlung ist ein starker Abfall in der Emission aller Zentren zu verzeichnen. Allerdings wird ein Teil des hohen anfänglichen Intensitätsverlustes in der Lumineszenz u.a. dem durch Ionenstrahlheizen verursachten thermischen Quenching des Materials zugeschrieben (siehe auch Abschnitt 4.3.1). Die Targets wurden zwar bei Raumtemperatur bestrahlt, dies bedeutet jedoch in diesem Zusammenhang nur, dass die Proben nicht aktiv geheizt wurden. Mit einer IR-Kamera *FLIR SC7500* kann in Abhängigkeit der Strahlleistung, d.h. des Teilchenfluxes, aber ein Aufheizen der Targets bis auf ~ 420 K registriert werden.

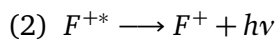
Im Folgenden soll die Auswirkung der erzeugten Strahlenschäden auf die Emission und Absorption am Beispiel des strahlenharten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ diskutiert werden. Für die Emissionsspektren der weiteren getesteten Materialien sei auf Anhang A.6 verwiesen.

4.2.1 Auswirkung der Strahlenschäden auf Emissionsprozesse

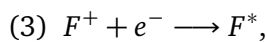
Die Emission der F- und F_2^+ -Zentren (3 eV and 3,26 eV) nimmt stetig mit der Dauer der Bestrahlung ab. Die F^+ - (3,8 eV) und F_2^- (3,85 eV) Emission fällt ebenfalls schnell ab, verharrt jedoch auf einem relativ stabilen Niveau für Fluenzen $\Phi > 10^{12}$ Ionen/cm². Untersuchungen von einkristallinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Bestrahlung mit schnellen Neutronen zeigen, dass bereits bei niedrigen Temperaturen eine beträchtliche Anzahl von F-Zentren unter Einfang eines V_K -Zentrums in F^+ -Zentren umgewandelt werden können [107, 108]. Die Überlegungen gehen davon aus, dass die Energie der ionisierenden Strahlung zunächst hauptsächlich von den Elektronen des Festkörpers absorbiert wird und diese vom Leitungs- in das Valenzband angeregt werden (siehe Kapitel 2.2). Die gebildeten Elektronen und Löcher können dann entweder rekombinieren oder mit anderen Defekten im Festkörper wechselwirken. So wird beispielsweise durch die Wechselwirkung eines angeregten F-Zentrums mit einem Loch ein angeregtes F^+ -Zentrum gebildet [68]:



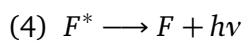
Das F^+ -Zentrum kann dann entweder strahlend rekombinieren,



oder es kann sich durch den Einfang eines im Leitungsband befindlichen Elektrons erneut ein F-Zentrum bilden:



welches im Anschluss strahlend rekombinieren kann



oder seinerseits den oben beschriebenen Zyklus wiederholt, indem das angeregte F-Zentrum erneut mit einem Lochzentrum wechselwirkt.

Welche der involvierten Prozesse vorherrschen, hängt stark von den äußeren Bedingungen wie z.B. dem Teilchenflux oder der Art der Strahlung ab [68].

Dass der oben diskutierte F- F^+ -Umwandlungsmechanismus nur einer der möglichen Prozesse ist, wird deutlich, wenn man die Intensitätsverhältnisse der Farbzentren in Abhängigkeit des Teilchenfluxes näher betrachtet. Zunächst wird die in Abbildung 4.11 beobachtete Bildung von F_2^- bzw. F_2^+ -Zentren vernachlässigt und angenommen, dass hauptsächlich F- und F^+ -Zentren bei der Bestrahlung entstehen⁴. Da die F^+ -Szintillation S_{F^+} nach [68] aus der Ionisierung eines F-Zentrums resultiert (Schritte (1) und (2)) und direkt proportional zur Anzahl der angeregten F^{+*} -Zentren ist, kann man schreiben

$$S_{F^+} = C_1 \cdot N_{F^{+*}}, \quad (4.11)$$

⁴ Dies ist nach Referenz [107] jedoch nur für Elektronenbestrahlung der Fall.

wobei C_1 eine Konstante und N_{F^+} die Anzahl der angeregten F^+ -Zentren ist. Voraussetzung ist, dass sich sämtliche in Schritt (2) gebildeten F^{++} zu F^+ -Zentren abregen. Im Gegensatz dazu ist die F-Zentren Lumineszenz S_F nicht direkt mit der Anzahl der F-Zentren korreliert, da entweder eine Abregung stattfindet (Schritte (3) und (4)) oder eine Umwandlung in ein F^{++} -Zentrum geschehen kann (Schritt (1)). Das bedeutet, dass S_F proportional zur Anzahl der angeregten F^* -Zentren N_{F^*} , und umgekehrt proportional zur Anzahl der in F^{++} umgewandelten Zentren ist. Die Anzahl der gebildeten F^{++} -Zentren wiederum ist abhängig von der Zahl der in Schritt (1) gebildeten Löcher, d.h. dem Teilchenflux bzw. Strahlstrom I_B .

$$S_F = C_2^* \cdot \frac{N_{F^*}}{N_{F^{++}}} = C_2 \cdot \frac{N_{F^*}}{I_B} \quad (4.12)$$

Im Gleichgewicht ist die Anzahl der F-, F^* -, F^+ - und F^{++} -Zentren konstant. Das bedeutet, dass die Anzahl der in F^{++} -Zentren umgewandelten F^* -Zentren (Schritt (1)) gleich der Anzahl an F^* -Zentren ist, welche durch die Rekombination eines Elektrons mit einem F^{++} -Zentrum entstehen (Schritte (2) und (3)). Somit ist die F^{++} -Konzentration $N_{F^{++}}$ proportional zur Anzahl der F^* -Zentren und der Lochbildungsrate, d.h. dem Strahlstrom ist ($N_{F^{++}} \propto N_{F^*} \cdot I_B$). Die Anzahl der in Schritt (3) gebildeten F^* -Zentren hingegen ist neben der Anzahl der F^+ -Zentren auch von der Anzahl freier Elektronen abhängig:

$$N_{F^*} \cdot I_B = C_3 \cdot N_{F^+}^2 \quad (4.13)$$

Die Substitution von N_{F^*} und N_{F^+} aus den Gleichungen (4.11) und (4.12) führt zu

$$\frac{1}{C_2} \cdot S_F \cdot I_B^2 = \frac{C_3}{C_1^2} \cdot S_{F^+}^2 \quad (4.14)$$

und weiter zu:

$$S_{F^+} = \frac{C_1}{\sqrt{C_2 C_3}} \cdot I_B \cdot \sqrt{S_F} \quad (4.15)$$

Aus Gleichung (4.15) geht hervor, dass die Szintillation der F^+ -Zentren proportional zum Strahlstrom I_B und der Wurzel der F-Zentren Lumineszenz sein sollte. In Abbildung 4.12 ist diese Abhängigkeit gezeigt. Wie deutlich zu erkennen ist, kann eine solch linearer Trend nur bedingt bestätigt werden. Vielmehr scheint es so, dass für höhere Strahlströme, d.h. Defektbildungsrate, die F^+ -Zentren Lumineszenz abschwächt, was auf eine zusätzliche Involvierung anderer Zentrenarten schließen lässt.

Die hier gemachten Betrachtungen sollen verdeutlichen, dass dem Szintillationsverhalten der Materialien komplexe Prozesse zugrunde liegen.

In [56] und [57] wird ebenfalls ein F- zu F^+ -Umwandlungsprozess für Saphir bei niedrigen Temperaturen beschrieben. Die dem Lochzentrum zugehörige Emissions- bzw. Absorptionsbande des korrespondierenden Al_i^+ -Zwischengitteratoms kann jedoch nicht in den Spektren registriert werden. Nach [109] liegt die Absorption des Al_i^+ -Zentrums bei 4,1 eV und die Emission bei 3,8 eV bzw. 2,45 eV. Da sich in diesem Energiebereich jedoch auch die Emission bzw. Absorption des F_2 -Zentrums befindet (3,85 eV und 2,4 eV bzw. 4,1 eV, siehe auch Tabelle 4.4), kann keine konkrete Aussage über das tatsächliche Auftreten eines

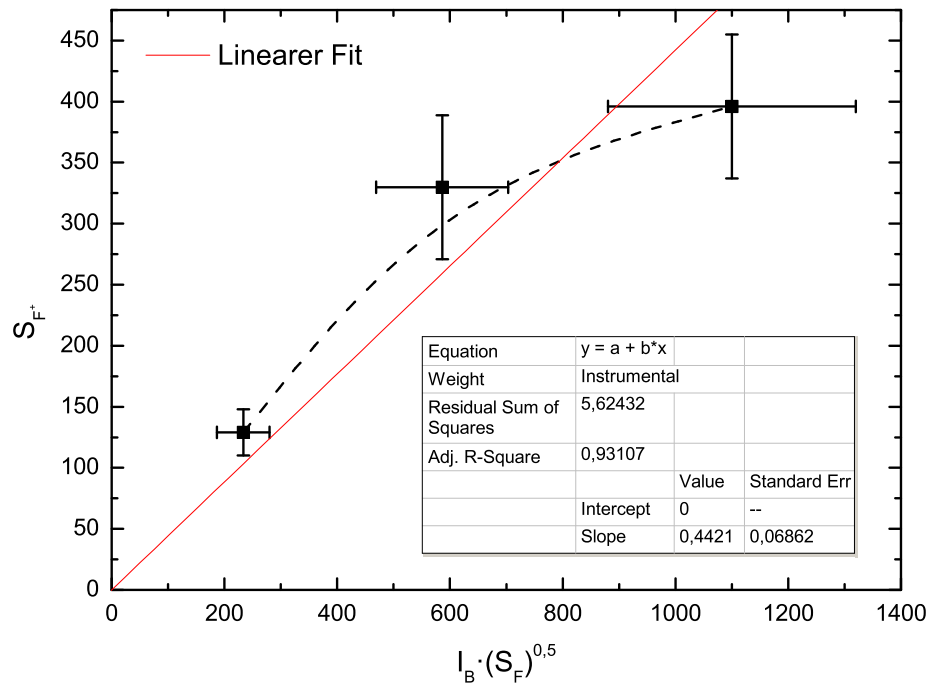


Abbildung 4.12.: Intensität der F⁺ Lumineszenz in Abhängigkeit des Produkts aus Dosisrate (Strahlstrom) und der Wurzel der F-Zentren Emission.

Al_i⁺-Zentrums gemacht werden. Da die F⁺- und F₂-Lumineszenz jedoch selbst für sehr hohe Fluenzen $\Phi > 10^{13} \text{ cm}^2$ weiter stabil bleibt, wird der oben beschriebene Umwandlungsprozess daher auch hier vorgeschlagen.

Herstellungsbedingte Cr-Verunreinigungen⁵ führen zur beobachteten Cr³⁺-Emission bei 677 nm (1,8 eV), welche jedoch schnell mit zunehmender Fluenz abnimmt.

4.2.2 Absorption und Farbzentrenkonzentration

In Abbildung 4.11 unten sind die Absorptionsspektren von polykristallinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Energiebereich von 1,5 bis 4,5 eV (entspricht 827 – 276 nm) vor und nach der Bestrahlung mit ⁶³Cu-Ionen mit einer Energie von 0,5 MeV/u bei verschiedenen Fluenzen gezeigt. Beim Vergleich der Absorptionsspektren des unbestrahlten Materials mit den bestrahlten Proben fällt auf, dass die Absorption und somit die Bildung der Farbzentren als dynamischer Prozess in Abhängigkeit der applizierten Fluenz betrachtet werden muss. Für kleine Fluenzen resultieren die Strahlenschaden hauptsächlich aus mikroskopischen Strukturveränderungen im Material, wobei der Einfang von freien Ladungsträgern durch die anfängliche Farbzentrenkonzentration des ungestörten Materials begrenzt ist ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für polykristalline Materialien). Bei größeren Fluenzen, wenn die neu gebildete Defektkonzentration vergleichbar mit dem Anteil der initial existierenden Defekte wird, treten zusätzliche Modifikationen der Elektronenkonfiguration der nächsten Nachbaratome auf und die Szintillation des Materials wird zunehmend *gequencht*. Nach SRIM-Simulationen liegt die gebildete Defektkonzentration in Al₂O₃ unter ⁶³Cu-Bestrahlung ($E = 32 \text{ MeV}$) bei $\sim 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ für eine moderate Fluenz von $\Phi = 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$. Dies bedeutet, dass aufgrund des hohen elektronischen Energieverlusts der Ionen und den damit verbundenen hohen Defektbildungsraten

⁵ Die Reinheit des Materials liegt bei 99,8 %.

schon bei relativ geringen Fluenzen ein Konzentrationsquenching einsetzt.

Die Absorptionsmessungen in Abbildung 4.11 zeigen eindeutig, dass im Gegensatz zu einkristallinen Saphir-Proben im polykristallinen α -Aluminiumoxid schon bei Raumtemperatur ein erheblicher Anteil an F_2^- , F_2^+ , und F_2^{2+} -Clustern vorliegt. Eine Zunahme der F^- , F_2^- und F_2^+ -Absorptionsbanden kann über die gesamte Bestrahlungsdauer beobachtet werden. Die F^+ -Absorption hingegen fällt bis zu einer Fluenz von $\sim 10^{13}$ Ionen/cm² ab, und nimmt anschließend wieder zu, erreicht aber bis zu sehr hohen Fluenzen von $\sim 10^{14}$ Ionen/cm² nicht den Wert der Ausgangskonzentration.

Dies impliziert, dass die F^- zu F^+ -Zentren Umwandlung, wie in [57, 107] und [108] vorgeschlagen, nicht der alleinige dominierende Prozess ist, sondern in polykristallinem α -Al₂O₃ zudem eine Umwandlung von einfachen F^- -Zentren zu komplexeren Agglomeraten stattfindet.

Durch die Bestrahlung mit Ionen kommt es demnach zur verstärkten Bildung von Farbzentren bei den Szintillatormaterialien. Die Lage der Absorptionsbanden befindet sich gewöhnlich im UV-Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums, siehe z.B. [104, 110]. Am Beispiel des Aluminiumoxids sind die Absorptions- und Emissionsbanden in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Wie oben beschrieben zeigt bereits das unbestrahlte Material (gestrichelte Linie) eine deutliche Absorption im Wellenlängenbereich von ca. 200 nm bis 450 nm. Die auftretenden Absorptionsbanden können verschiedenen Farbzentren zugeordnet werden. Vor allem F^- und F^+ -Zentren (bei 4,8 eV bzw. 5,4 eV und 6 eV), aber auch kompliziertere Farbzentrencluster wie F_2^- (4,1 eV und 4,8 eV), F_2^+ (3,5 eV) und F_2^{2+} (2,75 eV) sind vorhanden. Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, liegt die Defektkonzentration in guten Einkristallen um $\sim 10^{12}$ cm⁻³, sie kann bei realen (poly)kristallinen Materialien aber auch sehr viel größer sein. Um die Defektkonzentration des Materials zu bestimmen, wurde die *Smakula-Dexter-Formel* angewandt [111]. Nach dem Lorentz'schen Oszillatormodell behandelt Smakula das einfache F^- -Zentrum als harmonisch gedämpften Oszillator, welcher von den Matrixatomen des dielektrischen Wirtskristalls umgeben ist und durch ein externes elektrisches Feld angeregt wird. Für eine detaillierte Herleitung sei auf [111] verwiesen. Die finale Formel besagt schließlich, dass die Farbzentrenkonzentration N_F (in cm⁻³) direkt proportional zur integrierten Absorption eines spezifischen optischen Übergangs ist.

$$N_F \cdot f = 0.87 \cdot 10^{17} \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \alpha \cdot FWHM, \quad (4.16)$$

wobei *FWHM* die Halbwertsbreite (engl. *Full Width at Half Maximum*) der jeweiligen Absorptionsbande in (eV) und α der entsprechende Absorptionskoeffizient am Peakmaximum in (cm⁻¹) sind. Die Werte für den wellenlängenabhängigen Brechungsindex n können bei Kenntnis der Koeffizienten mit Hilfe der *Sellmeier-Gleichung* [112] bestimmt werden und die Oszillatorstärken f sind Literaturangaben entnommen⁶. Die Oszillatorstärken für ein F^- -Zentrum in α -Al₂O₃ sind $f_F = 0,66$ und für ein F^+ -Zentrum $f_{F^+} = 1,3$ [113]. Der Absorptionskoeffizient α kann nach dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* berechnet werden.

$$\alpha = \frac{OD}{\log_{10} e \cdot d} \approx 2,3 \cdot \frac{OD}{d} \quad (4.17)$$

⁶ Umgekehrt kann bei Kenntnis der Defektkonzentration die Oszillatorstärke f berechnet werden.

Hier ist d die Dicke der Probe in (cm) und OD die optische Dichte⁷ des Materials, welche als negativer dekadischer Logarithmus des Transmissionsgrades T definiert ist und sich leicht aus einer spektroskopischen Messung berechnen lässt.

$$OD = -\lg(T) = \lg \frac{I_0}{I} \quad (4.18)$$

Die Werte für den Absorptionskoeffizient α und die Halbwertsbreite $FWHM$ wurden jeweils durch das Anpassen von Gaußkurven an das Absorptionsspektrum ermittelt. Dabei wurde der Schwerpunkt der Normalverteilung anhand der Lage des entsprechenden absorbierenden Farbzentrens vorgegeben (vgl. Tabelle 4.4). In Abbildung 4.13 ist ein solcher Fit beispielhaft für unbestrahltes Aluminiumoxid gezeigt. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten aus Gleichung (4.17) kann für das unbestrahlte Material die Dicke d der Probe gewählt werden. Sämtliche verwendete Proben haben eine Dicke von $0,5 \pm 0,02$ mm. Ein Fehlerbeitrag bei der Bestimmung der Defektkonzentration ist durch das verwendete UV-Vis-Spektrometer gegeben. Aus der gerätebedingten Standardabweichung beim Messen der Transmission ($\Delta T = 0,1$ %) und der verwendeten Spaltbreite von 1 nm ergibt sich ein Messfehler von $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Für das unbestrahlte Aluminiumoxid lässt sich somit eine Farbzentrenkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ abschätzen. Will man indes für eine bestrahlte Probe die korrekte Konzentration gebildeter Farbzentren ermitteln, so muss in Gleichung (4.17) die Probendicke d durch die Reichweite R der Ionen im Material ersetzt werden, da ja nur innerhalb der Reichweite der Ionen eine Modifizierung des Materials stattfindet. Die Reichweite wurde mit dem Programm *SRIM* ermittelt (siehe auch Tabelle 3.2) [13]. Die so ermittelten Ionenreichweiten liefern daher den größten Fehlerbeitrag bei der Bestimmung der Farbzentrenkonzentration ($\Delta R = 10 - 30$ %, vgl. auch Abschnitt 3.6.2).

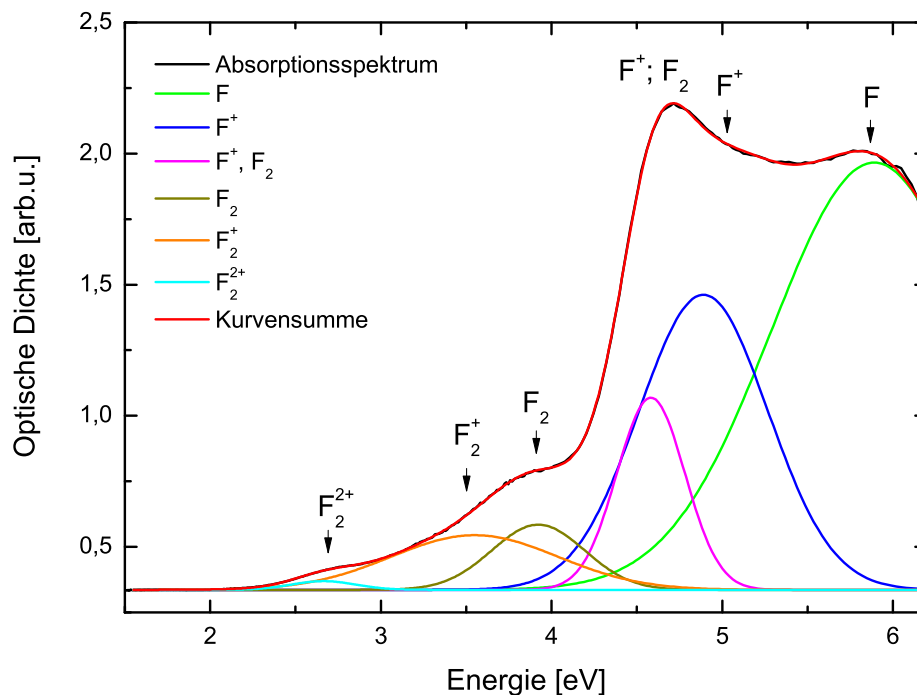


Abbildung 4.13.: Beispiel für die Dekonvolution des Absorptionsspektrums.

⁷ Die optische Dichte wird oft auch als Extinktion bezeichnet.

Gerade bei Bestrahlungen mit hohen Dosen kommt es jedoch auch zur Bildung von Farbzentrenagglomeraten, deren Absorptionen einander überlappen und daher nicht mehr scharf getrennt werden können. Da es zunehmend schwieriger wird, einem definierten Zentrum eine Absorptionsbande mit einer bestimmten Halbwertsbreite und Höhe zuzuordnen, wird eine exakte quantitative Auswertung dementsprechend ungenau. Es wurde daher für die Berechnung der Farbzentrenkonzentration u.a. auch die allgemein gültige Form der Smakula-Dexter-Formel verwendet.

$$N_F \cdot f = 8,21 \cdot 10^{16} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha(E) dE \quad (4.19)$$

Ein Nachteil der Verwendung dieser Form der Smakula-Formel ist, dass eine mittlere Oszillatorstärke f sowie ein mittlerer Brechungsindex n zur Berechnung der Farbzentrenkonzentration verwendet werden muss. Da der Brechungsindex im speziellen Fall von Al_2O_3 im Spektralbereich von 200 – 1000 nm Werte zwischen 1,78 bis 1,83 annimmt, wurde ein mittlerer Brechungsindex von $n = 1,8$ gewählt.

Die aus der Berechnung resultierende Volumenkonzentration der Farbzentren in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz ist in Abbildung 4.14 beispielhaft für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches mit ^{197}Au -Ionen bei einer kinetischen Energie von $E = 5,9 \text{ MeV/u}$ bestrahlt wurde, gezeigt. In der Abbildung sind die Entwicklungen der F- und F^+ -Zentrenkonzentration sowie die Summe der F_2^- , F_2^+ - und F_2^{2+} -Konzentrationen dargestellt. Die Dekonvolution der Daten mittels einer Anpassung von Gaußkurven ermöglicht es, den Verlauf der F- und F^+ -Konzentration darzustellen; für die bei größeren Wellenlängen absorbierenden Defektglomerate war dies jedoch aus oben genannten Gründen nicht möglich. Daher wurde das Kurvenintegral ermittelt und die Farbzentrenkonzentration mit Gleichung (4.19) abgeschätzt.

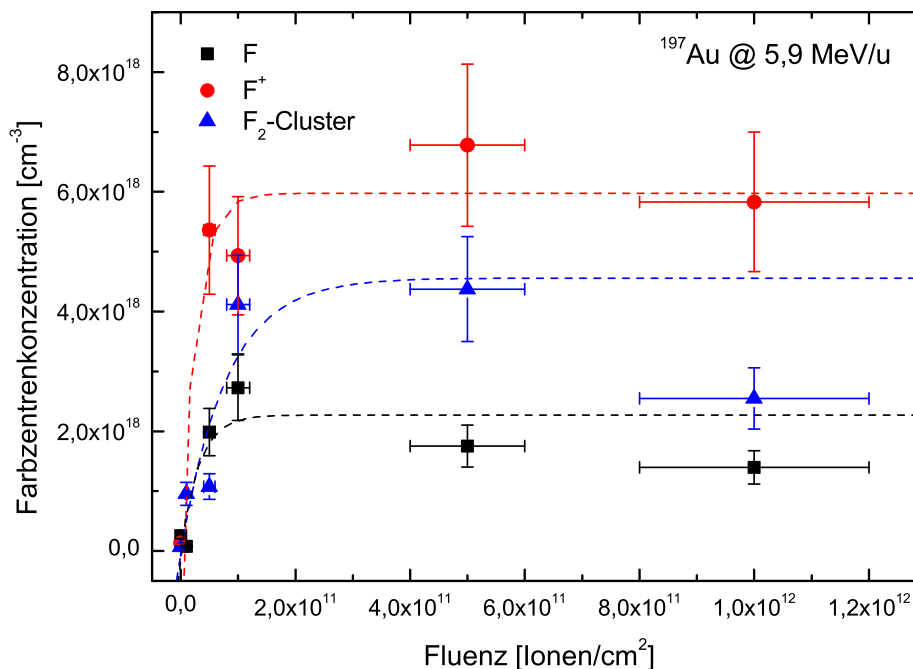


Abbildung 4.14.: Entwicklung der Farbzentrenkonzentrationen in Al_2O_3 in Abhängigkeit der Fluenz für einen ^{197}Au -Ionenstrahl (5,9 MeV/u).

Für kleine Fluenzen $\Phi < 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ nimmt die Konzentration der Defekte linear zu. Für höhere Fluenzen wird eine Sättigungskonzentration erreicht, was der vollständigen Überlappung der Ionenspuren

geschuldet ist (siehe auch Abbildung 4.2). Ein Fit der Daten folgt einem exponentiellen Wachstumsverlauf der Form

$$N_F = N_S \cdot (1 - \exp(-\sigma\Phi)) \quad (4.20)$$

In dieser Gleichung stellen die Parameter N_S eine Sättigungskonzentration und $\sigma = \pi r_H^2$ einen Schadensquerschnitt um die Ionenspur dar, welche stark von den Strahlparametern (Energie, Ion) abhängen. So kann für Al_2O_3 bei einer Bestrahlung mit ^{197}Au -Ionen bei einer kinetischen Energie von $E = 5,9 \text{ MeV/u}$ eine Sättigungskonzentration einfacher Farbzentren ($F + F^+$) von ca. $N_S = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt werden. Für höhere Fluenzen $\Phi > 10^{12}$ durchläuft die Farbzentrenkonzentration ein Maximum und nimmt danach wieder ab. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Bestrahlung mit langsamen ^{63}Cu -Ionen (siehe Tabelle 4.5), sowie in [114] und [63] bei der Bestrahlung von LiF mit Schwerionen beobachtet. Die Autoren erklären dies mit der Bildung komplexer Farbzentrenagglomerate nF bei hohen Fluenzen. Dadurch nimmt die Absorption bzw. Konzentration der F - und F^+ -Zentren mit zunehmender Bestrahlung ab.

Der berechnete Schadensquerschnitt beträgt $\sigma = 1,2 \pm 0,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$, was einem Radius von $r_H = 19,5 \text{ nm}$ entspricht. Das bedeutet, dass in einem Radius von 20 nm um die Spur des Ions Farbzentren gebildet werden. Für den Radius der mit Cu-Ionen bestrahlten Proben wird ein Wert von $r_H = 6,7 \text{ nm}$ erhalten. Die berechneten Radien sind in beiden Fällen sehr viel größer als die anhand des *Birks-Modells* erhaltenen Schadensradien ($r_D = 0,7 \text{ nm}$ für ^{63}Cu @ $0,5 \text{ MeV/u}$ bzw. $r_D = 3,5 \text{ nm}$ für ^{197}Au @ $5,9 \text{ MeV/u}$, vgl. auch Tabelle 4.3). Daraus kann geschlossen werden, dass einfache Farbzentren in einem größeren Halo mit Radius r_H um die Ionenspur gebildet werden, während in einer kleineren Region (Radius r_D) direkt an der Spur des Ions komplexe Cluster gebildet werden, die zum Konzentrationsquenching des Materials führen und maßgeblich die Szintillation beeinträchtigen. In Abbildung 4.15 ist dieses Modell schematisch dargestellt.

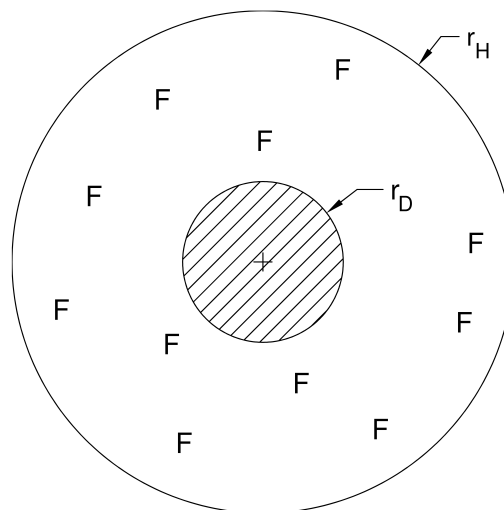


Abbildung 4.15.: Schematische Darstellung des erzeugten Strahlenschadens. Einfache Farbzentren werden in einem großen Halo um die Ionenspur erzeugt, während direkt an der Spur Clusterbildung dominiert.

Tabelle 4.5.: Berechnete Farbzentrenkonzentration der mit verschiedenen Ionen bestrahlten Aluminiumoxid-Proben

Ion	Energie [MeV]	Reichweite [μm]	Fluenz [Ionen/ cm^2]	Farbzentrenkonzentration [10^{19}cm^{-3}]			
				F	F ⁺	F ₂ -Cluster	Summe
unbestrahlt				0,025	0,013	0,007	0,046
¹² C	136,8	169	$2,8 \cdot 10^{11}$	0,086	0,088	0,083	0,257
¹² C	136,8	169	$4,1 \cdot 10^{12}$	0,034	0,170	0,057	0,260
⁵⁰ Ti	570	78,6	10^{11}	0,179	0,135	0,105	0,419
⁵⁰ Ti	570	78,6	$1,3 \cdot 10^{12}$	0,136	0,161	0,098	0,394
⁶³ Cu	32	5,1	$1,4 \cdot 10^{10}$	2,009	1,632	0,741	4,382
⁶³ Cu	32	5,1	$6,6 \cdot 10^{11}$	1,801	1,982	1,421	5,809
⁶³ Cu	32	5,1	$1,4 \cdot 10^{12}$	1,995	2,204	1,644	5,972
⁶³ Cu	32	5,1	$1,4 \cdot 10^{13}$	1,687	3,109	1,772	6,217
⁶³ Cu	32	5,1	$1,4 \cdot 10^{14}$	1,528	2,583	2,027	6,128
⁶³ Cu	32	5,1	$4,4 \cdot 10^{14}$	2,056	2,257	2,027	5,957
¹²⁷ I	59,95	6,8	$1,9 \cdot 10^{10}$	1,395	0,120	0,343	1,857
¹²⁷ I	59,95	6,8	$2,5 \cdot 10^{13}$	1,477	1,396	0,952	3,825
¹⁹⁷ Au	1162,3	37,3	10^{10}	0,008	1,031	0,096	1,134
¹⁹⁷ Au	1162,3	37,3	$5 \cdot 10^{10}$	0,199	0,536	0,108	0,842
¹⁹⁷ Au	1162,3	37,3	10^{11}	0,273	0,493	0,412	1,178
¹⁹⁷ Au	1162,3	37,3	$5 \cdot 10^{11}$	0,175	0,678	0,437	1,291
¹⁹⁷ Au	1162,3	37,3	10^{12}	0,139	0,583	0,255	0,977

4.2.3 Einfluss des Gefüges auf das Emissionsverhalten

Es gibt Hinweise darauf, dass auch die Mikrostruktur und das Gefüge eines Materials Einfluss auf das Lumineszenzverhalten haben und u.U. zu einer Erhöhung der Strahlenhärte beitragen können [115]. Im Rahmen der Messkampagne wurde daher neben polykristallinem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Korngröße von $5 \mu\text{m}$ auch feinkörniges Material mit mittleren Korngrößen von $d \sim 0,5 \mu\text{m}$ und $d \sim 0,35 \mu\text{m}$ getestet. In Abbildung 4.1 auf Seite 57 ist die Lichtausbeute dieser Materialien neben der des grobkörnigen Aluminiumoxids gezeigt. Wie der Abbildung entnommen werden kann, steigt für die feinkristallinen Targets die Lichtausbeute mit zunehmender Bestrahlung zunächst an, ab einer Fluenz von ca. $5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ folgt der Verlauf der Lichtausbeute der des grobkörnigen Materials. Dabei liegt die Lichtausbeute des Al_2O_3 mit einer Korngröße von $0,35 \mu\text{m}$ tendenziell leicht unter dem Material mit $d \sim 0,5 \mu\text{m}$. Dies wird auf die etwas höhere relative Dichte ($\rho/\rho_{th} = 99 \%$) des Aluminiumoxids mit $d \sim 0,5 \mu\text{m}$ gegenüber der Keramik mit einer Korngröße $d \sim 0,35 \mu\text{m}$ zurückgeführt ($\rho/\rho_{th} = 98 \%$). Diese Dichteunterschiede sind herstellungsbedingt, da der Sintervorgang abgebrochen werden muss, um ein weiteres Kornwachstum zu vermeiden (*Ostwald-Reifung*). Die aus dem Vorhandensein feinerer Körner resultierende erhöhte Anzahl an Defekten (Leerstellen, Korngrenzen, etc.) sorgt für eine höhere Eigenabsorption des Materials und zudem für ein effektiveres *Trapping* der Ladungsträger, was mit abnehmender Korngröße in einem Abfall der initialen Lichtausbeute resultiert. In der Tat ist die gesamte Defektkonzentration des unbestrahlten feinkörnigen Aluminiumoxids bereits stark erhöht. Dies ist auch bei Betrachtung der Absorptionsspektren des grob- bzw. feinkörnigen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu erkennen (Abbildung 4.16 oben).

Tabelle 4.6.: Gegenüberstellung der Farbzentrenkonzentrationen des grob- und feinkörnigen Aluminiumoxids

Zentrum	Farbzentrenkonzentration	
	[cm ⁻³] <i>d</i> = 5 μm	[cm ⁻³] <i>d</i> = 0,5 μm
F	2,54 · 10 ¹⁷	1,20 · 10 ¹⁷
F ⁺	1,35 · 10 ¹⁷	8,8 · 10 ¹⁶
F ₂	5,1 · 10 ¹⁶	5,43 · 10 ¹⁷
F ₂ ⁺	1,8 · 10 ¹⁶	1,9 · 10 ¹⁵
Summe	4,58 · 10 ¹⁷	7,53 · 10 ¹⁷

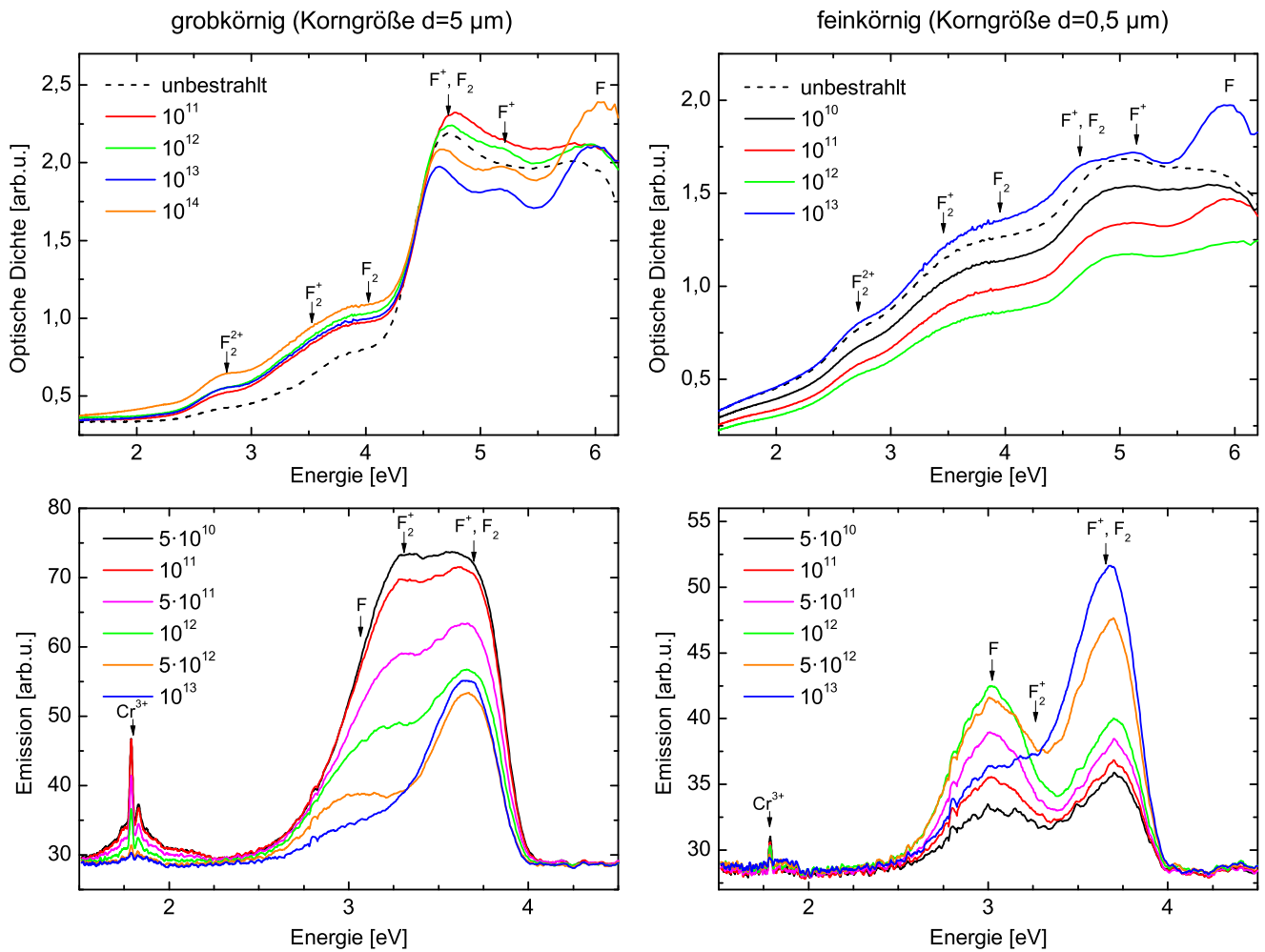


Abbildung 4.16.: Oben: Absorptionsspektren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit mittleren Kristallitgrößen von 0,5 μm (rechts) bzw. 5 μm (links) für verschiedene Fluenzen in [Ionen/cm²]. Unten: Emissionsspektren der Materialien. Gleiche Farben entsprechen der gleichen Fluenz. Die Positionen der korrespondierenden Farbzentren sind nach [104, 106] markiert.

In Tabelle 4.6 sind die mit der *Smakula-Formel* abgeschätzten Defektkonzentrationen des grob- bzw. feinkörnigen Oxids gegenübergestellt. Es ist auch zu erkennen, dass F- und F⁺-Zentren im feinkristallinen Material in geringerer Konzentration vorliegen, dafür aber die Anzahl der Agglomeratzentren sehr hoch ist. Dies wird auf die erhöhte Anzahl von Korngrenzen im feinkörnigen Material zurückgeführt, welche

eine ideale Senke für Leerstellen bilden [58].

In Abbildung 4.16 sind die Absorptions- und Emissionsspektren des grobkörnigen ($d \sim 5 \mu\text{m}$) und feinkörnigen ($d \sim 0,5 \mu\text{m}$) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegenüber gestellt. Oben sind die Absorptionsspektren und unten die Emissionsspektren des Aluminiumoxids für verschiedene Fluenzen dargestellt. Die Lage der absorbierenden bzw. emittierenden Zentren ist nach [104, 106] eingezeichnet.

Bei Auswertung der Emissionsspektren wird der Grund für den Unterschied des in Abbildung 4.1 beobachteten Szintillationsverhalten ersichtlich. In Abbildung 4.17 ist die Emission der F-, F⁺- und F-Zentren-Cluster sowie deren Summe für grob- und feinkörniges Aluminiumoxid in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz gezeigt. Während für das grobkörnige Material die Emission aller Zentren stetig abnimmt, steigt beim feinkörnigen Aluminiumoxid die Emission der F- und F⁺-Zentren sowie die der Farbzentrencluster (z.B. F₂) zunächst an. Dieses Verhalten kann mit einer Schaffung lumineszierender Zentren durch die Bestrahlung erklärt werden. Durch die Bestrahlung werden zusätzliche Defekte in das Material eingebracht, welche aber zu Beginn nicht zum *Quenching* des Materials führen, sondern vielmehr zur Bildung von aktivem Volumen beitragen. Erst wenn genug Defekte akkumuliert sind, kommt es auch hier zu einer Degradation der Lumineszenz.

Dabei scheint die in Abschnitt 4.2.1 diskutierte F-F⁺-Zentrenumwandlung auch für das feinkristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aktiv und deutlich effizienter zu sein. Aus Abbildung 4.17 (Mitte) ist zu erkennen, dass die Emission der F-Zentren nach Durchlaufen eines Maximums bei einer Fluenz von ca. $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ wieder abnimmt, während die Emission der F⁺-Zentren weiter zunimmt. Dies führt zu der schon in Abbildung 4.1 beobachteten Zunahme der Szintillation zu Beginn der Bestrahlung. Ab einer Fluenz von ca. $5 \cdot 10^{12} \text{ Ionen/cm}^2$ geht das Emissionsverhalten des feinkristallinen Oxids in das des grobkörnigen über (Abbildung 4.17 unten).

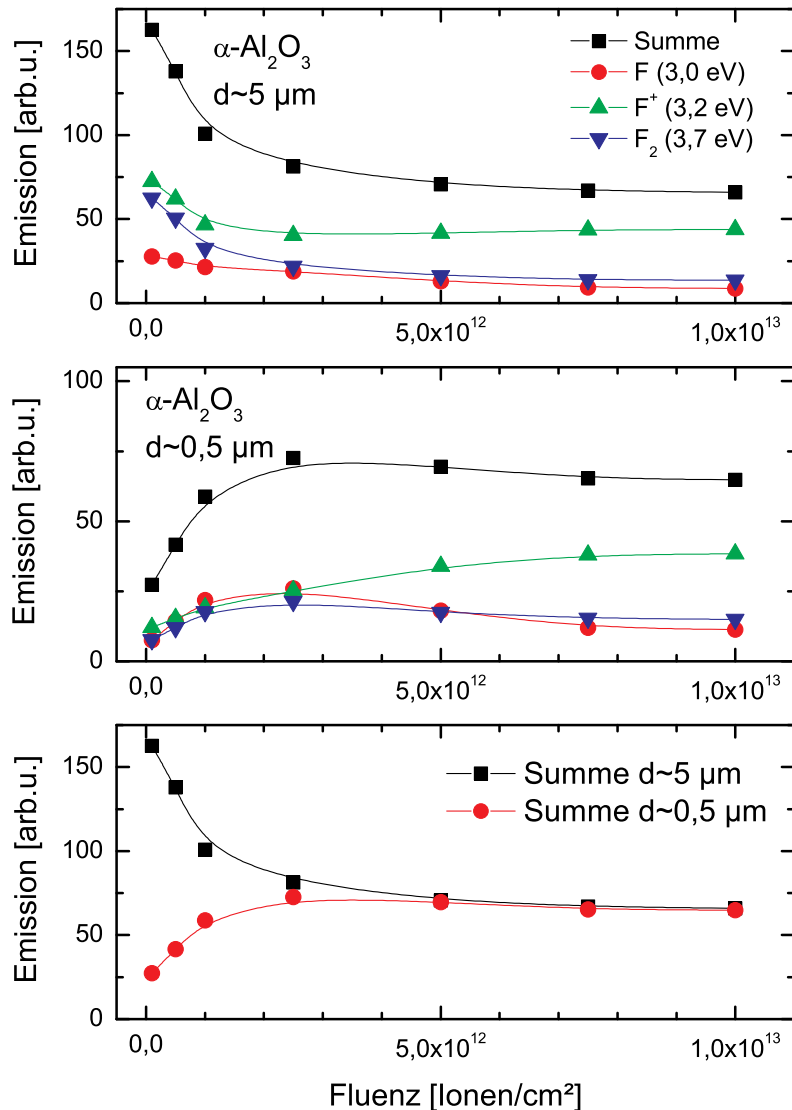


Abbildung 4.17.: Relative Emission der F-, F⁺ und F₂⁺-Zentren in α-Al₂O₃ mit mittleren Kristallitgrößen von 0,5 μm (oben) und 5 μm (Mitte). Unten ist die Summe der Emission dargestellt.

4.3 Temperaturabhängigkeit der Szintillation

Wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, ist die Bildung von Farbzentren hauptverantwortlich für die Degradation der Szintillation der Leuchtschirme.

Es ist bekannt, dass durch thermisch oder optisch stimulierte Rekombinationsprozesse die durch die Bestrahlung erzeugten Defekte ausgeheilt werden können [55, 56, 57, 104].

Da es für ein genaues und vor allem verlässliches Messen mit den Leuchtschirmen erstrebenswert ist, die Lichtausbeute auf einem stabilen Niveau zu halten, müssen die im Target während der Bestrahlung entstehenden Farbzentren möglichst eliminiert werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass dies durch ein Anlassen des Materials bei moderaten Temperaturen $500 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$ möglich ist [55]. Dieses Verhalten der Keramiken soll ausgenutzt werden. Dabei sollen zwei Fragestellungen geklärt werden:

1. Ist ein *ex-situ* Ausheilungsprozess möglich, d.h. erhält das Material nach einer Bestrahlung seine ursprünglichen optischen Eigenschaften zurück?

2. Untersuchung des *in-situ* Ausheilungsverhaltens, d.h. ist es möglich den Leuchtschirm während der Bestrahlung zu heizen und die entstandenen Strahlenschäden instantan auszuheilen? Ziel ist es möglichst einen sogenannten *Dynamic Annealing*-Bereich zu erhalten und die Szintillation über einen weiten Fluenzbereich zu stabilisieren. Mögliche Risiken, die in Kauf genommen werden müssen, sind massive Einbrüche der Lichtausbeute, welche v.a. durch ein thermisches Quenching des Materials hervorgerufen werden [60].

Zunächst wurde in einem ersten Prinzipversuch am UNILAC der GSI getestet, ob eine Ausheilung der Leuchtschirme möglich ist. Abbildung 4.18 zeigt die Lichtausbeute für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der Fluenz unter ^{209}Bi -Bestrahlung bei einer Energie von 4,8 MeV/u. Der Schirm wurde jeweils mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm² bestrahlt und anschließend für 20 min bei 1000 K im Vakuum ($p \sim 10^{-7}$ mbar) getempert. Darauf folgte eine erneute Bestrahlung. Durch das Tempern kann in diesem Fall der initiale Wert der Lichtausbeute bei Beginn der Wiederbestrahlung jeweils um ca. 55 % gegenüber des Endwertes der vorhergehenden Bestrahlung erhöht werden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass ein Ausheilen des Materials möglich ist. Im Folgenden werden die Leuchtschirmmaterialien hinsichtlich des Ausheilungsverhaltens diskutiert.

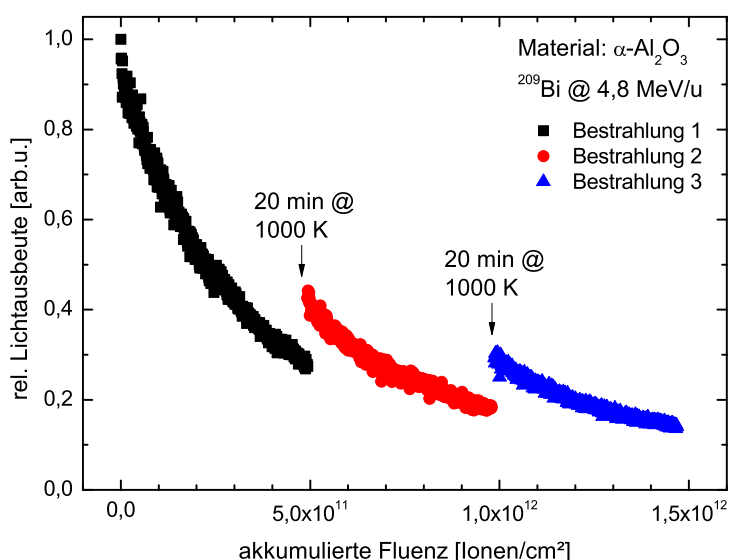


Abbildung 4.18.: Lichtausbeute für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Funktion der Teilchenfluenz für einen ^{209}Bi -Strahl. Die Probe wurde jeweils mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm² bestrahlt und anschließend für 20 min bei 1000 K getempert.

In Abbildung 4.19 ist die relative Lichtausbeute S/S_0 für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der Dosis für einen $^{63}\text{Cu}^{5+}$ -Ionenstrahl bei einer kinetischen Energie von 0,5 MeV/u für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Daten wurden in Relation zum Wert der Szintillation zu Beginn der Bestrahlung bei Raumtemperatur gesetzt und durch den Teilchenflux dividiert.

Die Proben wurden ungeheizt, sowie *in-situ* bei 573 K bzw. 773 K und 973 K bestrahlt. „Raumtemperatur“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Leuchtschirme nicht aktiv geheizt wurden, allerdings kann ein Aufheizen der Proben auf bis zu $T \sim 420$ K in Abhängigkeit des Strahlstroms registriert werden. Dies macht sich in einem rapiden Abfall der Lichtausbeute bemerkbar, siehe auch Abschnitt 4.3.1.

Für das „strahlgeheizte“ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist der in Abschnitt 4.1.1 diskutierte typische exponentielle Abfall der

Lichtausbeute zu beobachten. Wird der Leuchtschirm unter erhöhten Temperaturen betrieben, nimmt die Lichtausbeute global ab, was ebenfalls durch thermisches Quenching erklärt werden kann. Gleichzeitig erhöht sich das Bildrauschen, bedingt durch die Wärmestrahlung des Heizers. Es ist aber auch ersichtlich, dass sich die Stabilität des Leuchtschirms hinsichtlich des Szintillationsverhaltens deutlich erhöht. Die 573 K-Probe zeigt einen deutlich flacheren Abfall der Lichtausbeute. Für die 773 K-Probe scheint sich das Szintillationsverhalten sogar umzukehren und die Emission zunächst an Intensität zu gewinnen. Die Szintillation der bei 973 K *in-situ* getemperten und bestrahlten Probe ist aufgrund des massiven thermischen Quenching auf ca. 2,5 % des Raumtemperaturwertes abgesunken. Es scheint daher sinnvoll, den Leuchtschirm zwischen 573 K und 773 K zu betreiben, um einen guten Kompromiss zwischen erhöhter Lebensdauer und hinreichend hoher Lichtausbeute zu erzielen.

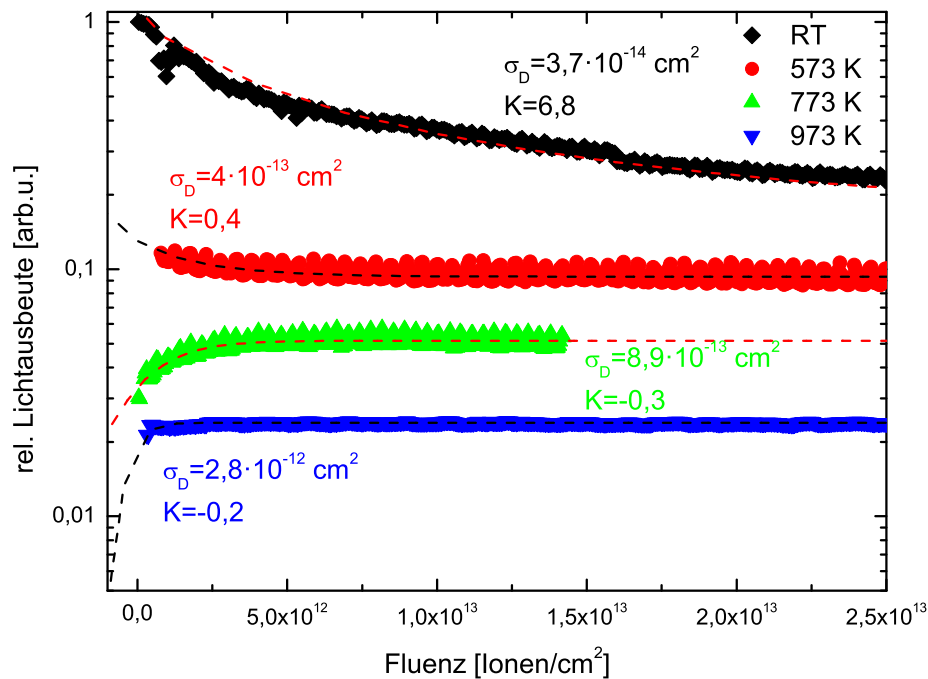


Abbildung 4.19.: Lichtausbeute für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Funktion der Teilchenfluenz für einen ^{63}Cu -Ionenstrahl bei 32 MeV. Die Proben wurden jeweils *in-situ* getempert und mit verschiedenen Fluenzen zwischen 10^{13} und $5 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm 2 bestrahlt.

4.3.1 Thermisches Quenching

Wie oben erwähnt, wurden die Proben während der Bestrahlung bei Raumtemperatur nicht aktiv geheizt, dennoch darf die Erwärmung der Probe durch den Ionenstrahl nicht vernachlässigt werden. Zum Nachweis der Aufheizung der Proben wurde die Oberflächentemperatur mittels einer IR-Kamera *FLIR SC7500* beobachtet. Es kann dabei eine Erwärmung auf bis zu ~ 420 K festgestellt werden. Die Stärke der Erwärmung ist dabei abhängig vom Teilchenflux und der akkumulierten Fluenz. So definiert der Strahlstrom die Heizleistung und die Fluenz bestimmt die Heizdauer. Am 6 MV Tandetron-Beschleuniger des HZDR können je nach Flux Strahlleistungsdichten bis zu ~ 3 W/cm 2 erreicht werden. Dementsprechend kann v.a. der steile Abfall der Lichtausbeute zu Beginn der Bestrahlung bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 4.19) einem durch Ionenstrahlheizen verursachten thermischem Quenching zugeschrieben werden. Anhang A.10 zeigt das Wärmebild eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Targets unter Bestrahlung mit einem ^{209}Bi -

Ionenstrahl. In Anhang A.11 ist der zeitliche Verlauf der Temperatur aufgetragen. Deutlich zu erkennen sind auch die Makropulse des UNILAC (hier im Betrieb bei 3,2 Hz), welche sich im plötzlichen Anstieg der Temperatur widerspiegeln.

In Abbildung 4.19 wird daher der sehr steile Abfall gleich zu Beginn der Bestrahlung zum Teil dem im Material stattfindenden thermischen Quenching zugeschrieben. Bei einer Bestrahlung mit höheren Temperaturen nimmt die absolute Lichtausbeute aufgrund des thermischen *Quenchings* ab. Diese Abhängigkeit der Quanteneffizienz eines Szintillators ist gut bekannt und wurde bereits 1948 durch Mott und Gurney beschrieben (Gleichung (2.16)) [46, 60].

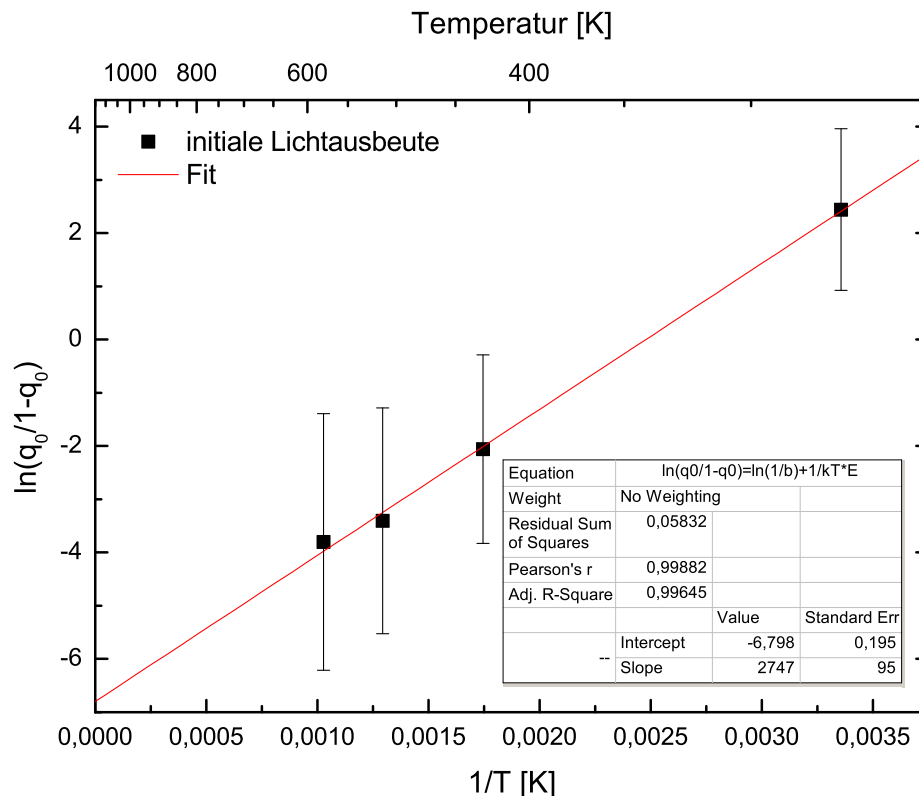


Abbildung 4.20.: Arrhenius-Plot von $\ln\left(\frac{q_0}{1-q_0}\right)$ als Funktion der inversen Temperatur $1/T$. Die rote Linie stellt den linearisierten Fit nach Mott und Gurney dar (Gleichung (2.16)).

In Abbildung 4.20 ist die logarithmierte relative Lichtausbeute zu Beginn der Bestrahlung⁸ $\ln\left(\frac{q_0}{1-q_0}\right)$ als Funktion der inversen Temperatur $\frac{1}{T}$ in Form einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Die Daten wurden entsprechend der linearisierten Form von Gleichung (2.16) angefitet:

$$\ln\left(\frac{q_0}{1-q_0}\right) = \ln\left(\frac{1}{b}\right) + \frac{E_q}{k_b} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.21)$$

Dabei wurden drei Annahmen gemacht:

1. Die Lichtausbeute S verhält sich proportional zur Quanteneffizienz q_0 des Materials innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs.

⁸ Das entspricht einer bereits akkumulierten Teilchenfluenz von $\Phi \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

2. Die Aktivierungsenergie wird als groß gegenüber Raumtemperatur angenommen, $E_q > k_B T_{298K}$, d.h. die Lichtausbeuten bei $T = 0$ K und $T = 298$ K sind vergleichbar [104].

3. Das Verhältnis der Quenching-Koeffizienten $b = k_q/k_f$ ist als temperaturunabhängig angenommen.

Der Fit führt zu einer berechneten Aktivierungsenergie von $E_q = 0,24 \pm 0,01$ eV und der Quenching-Koeffizient beträgt $b = k_q/k_f \approx 10^3$. Die berechneten Fehler resultieren hauptsächlich aus der Messung des Teilchenflux mit dem 4 Faraday Cup System. Die erhaltenen Werte für k_q/k_f und E_q sind keine intrinsischen Materialeigenschaften, sondern hängen stark von der Defektkonzentration, d.h. der anfänglichen Kristallqualität ab [28].

4.3.2 Stabilisierung der Lichtausbeute

Um das dynamische Verhalten der Lichtausbeute in Abhängigkeit der Teilchenfluenz beschreiben zu können, wurde ebenfalls das in Abschnitt 4.1.1 diskutierte Modell nach Birks und Black [27, 28] auf die in Abbildung 4.19 gezeigten Daten angewandt.

Wie oben beschrieben, lässt sich für das Aluminiumoxid eine Schädigung nach dem *Single Impact Model* annehmen und die Lichtausbeute degradiert gemäß Gleichung (4.4). Für die geheizten Proben kann aber in Abhängigkeit der Temperatur eine Stabilisierung der Lichtausbeute verzeichnet werden, was eine entsprechende Änderung der Fit-Parameter erwarten lässt. In Tabelle 4.7 sind die gefitteten Werte des Quenching-Koeffizienten K und des Schadensquerschnitts σ_D , sowie der relativen initialen Lichtausbeute S/S_0 aufgeführt; die entsprechenden Fits sind in Abbildung 4.19 gezeigt.

Tabelle 4.7.: Relative Lichtausbeute S/S_0 , sowie Fitparameter K und σ_D für polykristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

T [K]	S/S_0 [arb.u.]	K [arb.u.]	σ_D [cm ²]	r_D [nm]	R^2
298	1	$6,7 \pm 0,8$	$6,7 \pm 1,9 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \pm 0,4$	0,872
573	0,139	$0,5 \pm 0,2$	$3,2 \pm 1,81 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \pm 0,8$	0,729
773	0,030	$-0,4 \pm 0,1$	$1,04 \pm 0,09 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \pm 0,3$	0,977
973	0,024	$-0,8 \pm 0,2$	$1,48 \pm 0,67 \cdot 10^{-12}$	$9,7 \pm 1,0$	0,132

In Abbildung 4.21 ist die Temperaturabhängigkeit des Quenching-Faktor K und des Schadensradius r_D gezeigt. Der Radius nimmt in etwa linear mit steigender Temperatur zu. Dieses Verhalten wurde auch für andere mit Schwerionen bestrahlte Mineralien (Quarz, Apatit) beobachtet [116] und wird darauf zurückgeführt, dass bei höheren Temperaturen weniger Energie für eine Ionenspurbildung nötig ist, da dem Festkörper bereits Energie zugeführt ist. Die in [116] durchgeführten Experimente sind in guter Übereinstimmung mit auf dem *Thermal Spike Model* basierenden molekulardynamischen Simulationen, welche ebenfalls eine lineare Zunahme des Schadensradius mit der Bestrahlungstemperatur vorhersagen. Das bedeutet, dass die Defektbildung für höhere Temperaturen effektiver ist und man würde daher eine beschleunigte Degradation der Lichtausbeute des Materials erwarten.

Die Ergebnisse belegen allerdings, dass die Abnahme der Szintillation mit steigender Temperatur schwächer wird und sich für höhere Temperaturen $T > 573$ K sogar umkehrt. So nimmt die Lichtausbeute

zunächst zu und für hohe Fluenzen kommt es zu einer Stabilisierung der Lichtausbeute auf einem bestimmten Niveau, welches abhängig von der Temperatur, d.h. dem thermischen Quenching des Materials ist.

Aus Abbildung 4.21 ist ersichtlich, dass der K -Faktor mit der Temperatur abnimmt und für $T > 700$ K negativ wird. Da K im Rahmen des *Birks-Modells* ein Maß für die Stärke des Quenchings darstellt, bedeutet dies, dass das effektive Quenching des Materials sich mit zunehmender Temperatur verlangsamt und für hohe Temperaturen $T > 700$ K sogar umkehrt.

Die Ergebnisse werden daher so interpretiert, dass zwar durch den synergetischen Effekt der erhöhten Targettemperatur und des Ionenstrahls das Targetvolumen in einem größeren Umkreis um die Ionenspur modifiziert wird, dass aber gleichzeitig vermehrt Ausheilungsprozesse stattfinden. Das Szintillationsverhalten impliziert, dass thermisch aktivierte Prozesse wie z.B. die Diffusion oder die Dissoziation von Farbzentrenagglomeraten mit in Betracht gezogen werden müssen. Bei Raumtemperatur spielen Diffusionsprozesse keine große Rolle, was zur beobachteten kontinuierlichen Zunahme der Farbzentrenkonzentration in Abhängigkeit der Teilchenfluenz führt (vgl. Abschnitt 4.2.2). Die Zunahme der Defektkonzentration kann wiederum direkt mit der Degradation der Lichtausbeute korreliert werden (Abbildung 4.11), da es zu einer Art Konzentrationsquenching der lumineszierenden Zentren kommt. Aufgrund der erhöhten Migration von Leerstellen bei höheren Temperaturen können sich zunächst vermehrt angeregte Zentren bilden, was zur beobachteten Zunahme der Szintillation führt. Das Material wird sozusagen „positiv“ gequenchet. Mit zunehmender Bestrahlung werden die gebildeten Zentren durch neu entstehende Strahlenschäden kompensiert und die Lichtausbeute stabilisiert sich. Dieser temperaturabhängige Umwandlungsprozess von emittierenden Zentren wird im nächsten Abschnitt näher erläutert.

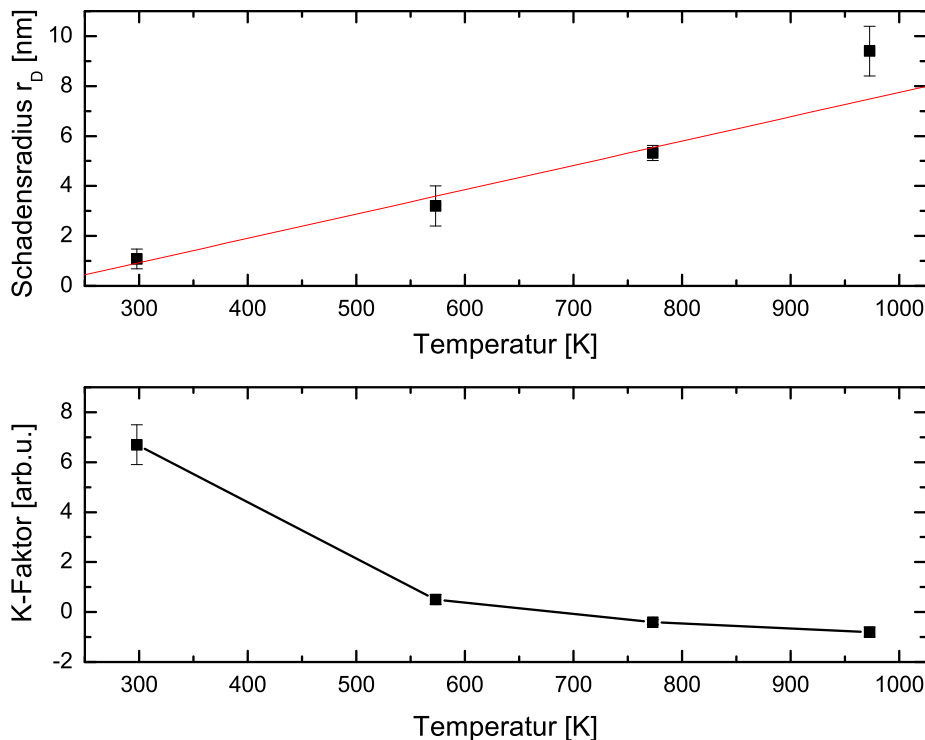


Abbildung 4.21.: Temperaturabhängigkeit des Quenching-Faktors K und des Schadensradius r_D .

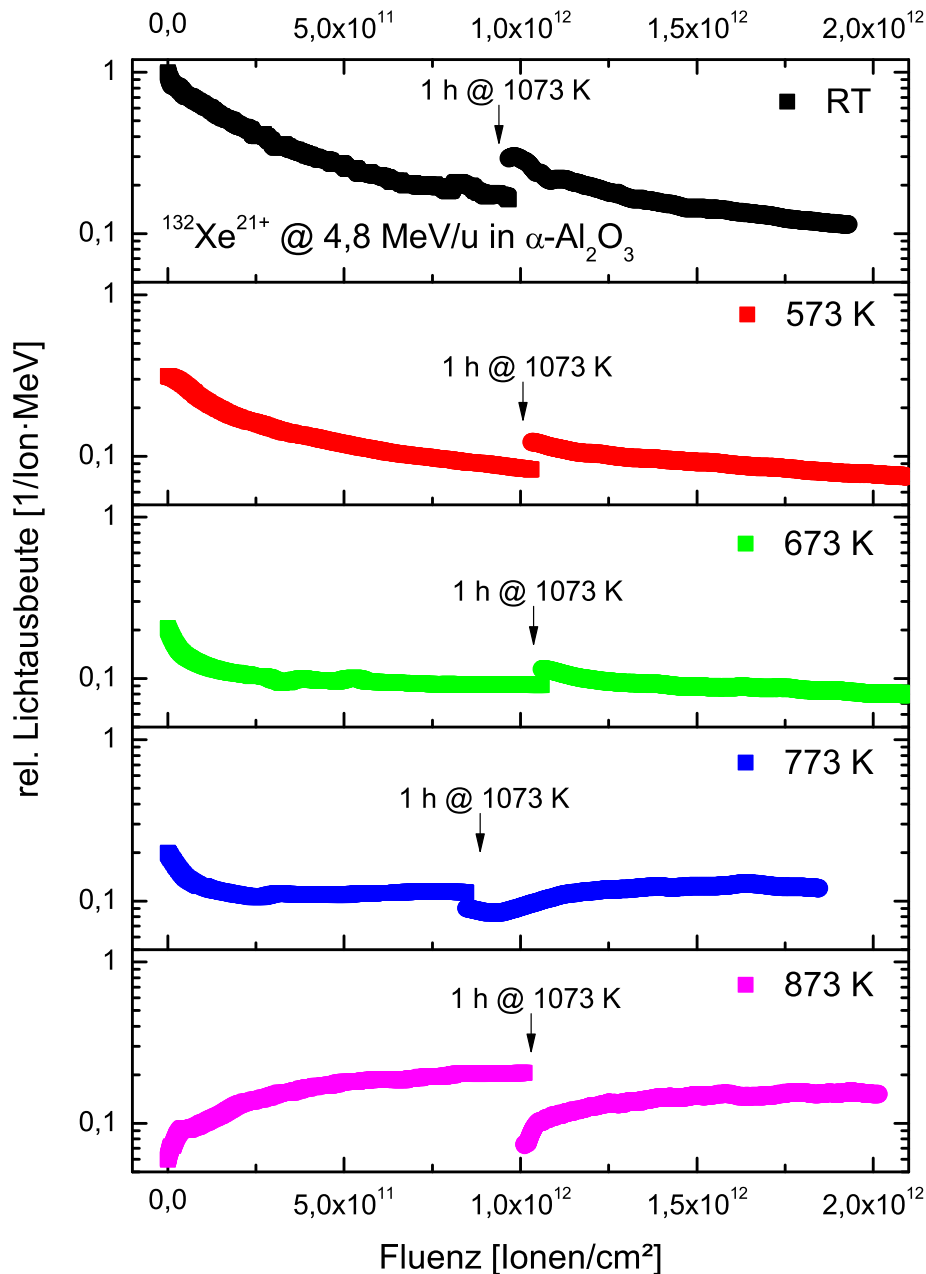


Abbildung 4.22.: Szintillation von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Bestrahlung mit ^{132}Xe -Ionen. Die Proben wurden bei RT, 573 K, 673 K, 773 K und 873 K bestrahlt.

Weiterhin wurden einige Proben einer zyklischen Belastung ausgesetzt, d.h. sie wurden zunächst mit einer definierten Fluenz bestrahlt und gleichzeitig *in-situ* ausgeheizt, im Anschluss jeweils für 1 h bei 1073 K im Vakuum ausgeheizt und danach erneut bestrahlt. In Abbildung 4.22 ist das Szintillationsverhalten für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Leuchtschirme während einer Bestrahlung am UNILAC mit ^{132}Xe -Ionen bei einer Energie von 4,8 MeV/u dargestellt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur (nominell), 573 K, 673 K, 773 K sowie 873 K bestrahlt. Zunächst ist der deutliche Rückgang der anfänglichen Lichtausbeute zu verzeichnen, was dem oben diskutierten thermischen Quenching des Materials zugeschrieben werden kann.

Die Daten wurden nach Gleichung (4.4) ausgewertet und die Fitparameter bestimmt (siehe Tabelle 4.8). Grundsätzlich kann ein ähnliches Verhalten der Leuchtschirme unter UNILAC-Bedingungen wie am 6 MV

Tandetron Beschleuniger (Abbildung 4.19) festgestellt werden. Mit zunehmender Targettemperatur wächst der Schadensquerschnitt an, während der Quenching-Faktor K sinkt. Dieses widersprüchliche Verhalten wird der erhöhten Mobilität der erzeugten Defekte zugeschrieben.

Tabelle 4.8.: Fitparameter K und σ_D für polykristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Xe-Bestrahlung bei 4,8 MeV/u.

T [K]	K [arb.u.]	σ_D [cm ²]	r_D [nm]	R^2
298	$22,5 \pm 5,0$	$2,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \pm 1,1$	0,992
573	$4,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \pm 3,1$	0,997
673	$1,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \pm 4$	0,971
773	$0,9 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-11}$	$22,6 \pm 8,0$	0,967
873	$-0,7 \pm 0,05$	$6,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}$	$14,5 \pm 1,8$	0,971

Die Szintillation des Materials ist abhängig von der Defektkonzentration, d.h. durch die Erzeugung zusätzlicher Defekte kommt es zum Energietransfer zwischen den lumineszierenden Zentren und damit zum Quenching des Materials. Der Grund dafür ist, dass durch einsetzende Energiemigration die Energie von einem angeregten an ein nichtangeregtes Zentrum so lange übertragen wird, bis ein Pfad für eine nicht-strahlende Rekombination gefunden ist. Durch die Erhöhung der Temperatur ist nun das thermische Quenching erhöht; die Szintillationseffizienz wird also gemäß Gleichung (2.16) gelöscht. Jedoch können die Defekte vermehrt diffundieren. Dies führt dazu, dass die durch die Bestrahlung erzeugten Farbzentren ausgeheilt bzw. umgewandelt werden (siehe auch Kapitel 4.4). Die Wechselwirkung zwischen strahlungsinduzierten Defekten und deren gleichzeitiger Ausheilung führt zum Erhalt des ursprünglichen Zustands des Kristallgitters und resultiert schließlich in der beobachteten Stabilisierung der Szintillation selbst für hohe Fluenzen.

4.3.3 Temperaturabhängiges Emissionsverhalten

Bei Betrachtung der Emissionsspektren in Abbildung 4.23 wird der Grund für die Dynamik des in Abbildung 4.19 gezeigten Szintillationsverhaltens ersichtlich. Dargestellt ist die Emission von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben für verschiedene Fluenzen zwischen $10^{11} - 5 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm², welche bei Raumtemperatur, sowie *in-situ* bei 573 K und 773 K bestrahlt wurden. Die Spektren wurden jeweils auf die während der Integrationszeit der CCD-Kamera akkumulierte Fluenz normiert. Aufgrund des zunehmenden Intensitätsverlustes bei höheren Temperaturen musste der Schlitz des Spektrometers geöffnet werden, daher sind die absoluten Werte der Emissions-Intensitäten zwar innerhalb der selben Messreihe, aber nicht für die Temperaturen untereinander vergleichbar.

Bei Raumtemperatur dominiert ein wie in Abschnitt 4.2 vorgeschlagener F- zu F⁺-Umwandlungsprozess. Wie in [56] und [57] hergeleitet wurde, ist bei erhöhten Temperaturen über ~ 573 K die Mobilität der Sauerstoffzwischengitteratome (H-Zentrum) groß genug, um zu diffundieren und die erzeugten Farbzentren-Cluster auszuheilen (z.B. $F_2 + H \rightarrow F + O_o$). Eben diese Frenkel-Paar-Rekombination der Agglomerate führt zur beobachteten relativ stabilen F₂- (2,4 eV und 3,8 eV) und F₂⁺-Emission (3,3 eV) in diesem Temperaturbereich. In Folge dessen verschwindet die Emission der einfachen F-Zentren (3 eV) nahezu vollständig.

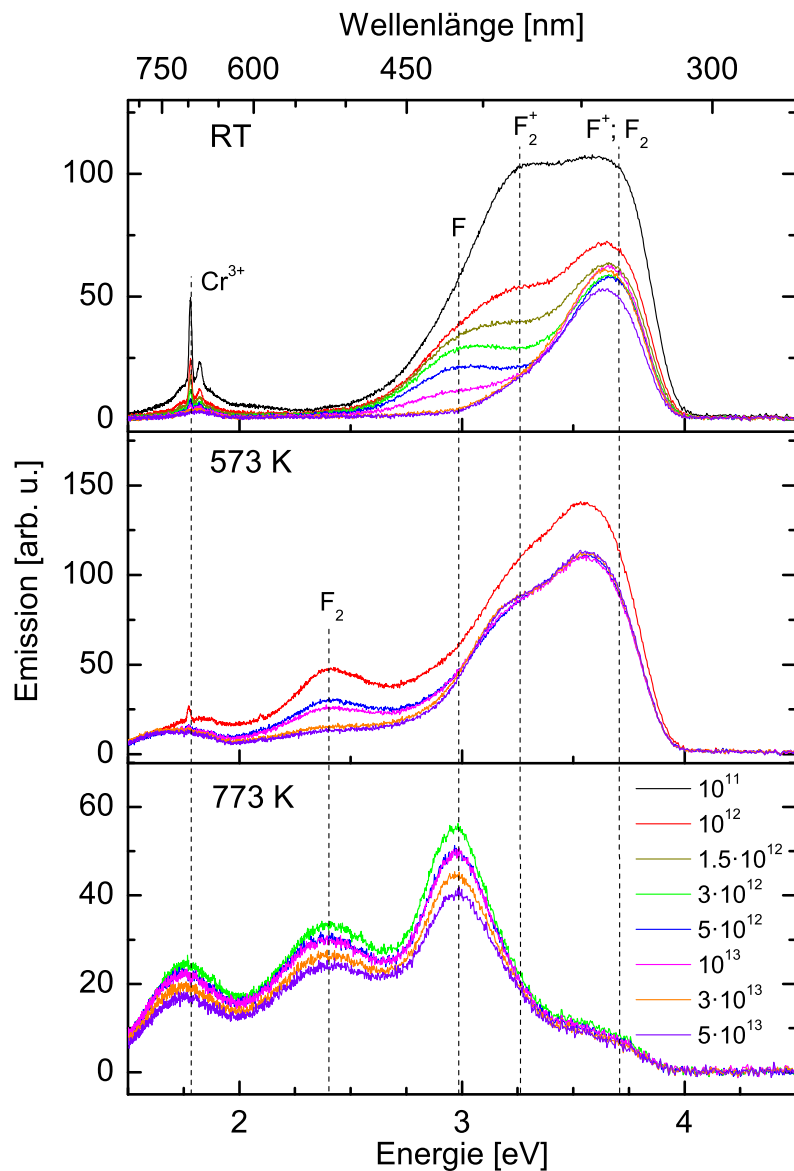


Abbildung 4.23.: Emissionsspektren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei RT, 573 K und 773 K. Die Teilchenfluenz ist in (Ionen/cm^2) gegeben. Die verwendeten Farben indizieren jeweils die gleiche Fluenz.

Für noch höhere Temperaturen oberhalb von 773 K findet eine Überlagerung von mehreren Ausheilungsprozessen statt, sodass eine saubere Trennung schwierig ist. Während die Emissionsbanden der F_2 - bzw. F_2^+ -Zentren verschwinden, ist die F-Zentren-Emission erneut der dominierende Rekombinationsprozess. Weiterhin ist die Emission der F^+ -Zentren (3,8 eV) nahezu vollständig verschwunden, während die Emission der F-Zentren (3 eV) zunächst bis zu einer Fluenz von ca. $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ zunimmt und dann auf einem stabilen Niveau verharrt. Gleichzeitig kann eine Emissionsbande bei 2,4 eV ausgemacht werden, welche sich sowohl dem F_2 -Zentrum als auch einem Al_i^+ -Lochzentrum zuordnen lässt [109]. Wie in Abschnitt 4.4 gezeigt wird, ist einerseits offenbar ein durch Sauerstoffdiffusion getriebener Prozess für das Ausheilen der Farbzentren verantwortlich. Allerdings erklärt dies nicht die erneute Stabilität der einfachen F-Zentren Emission. Daher wird in diesem Temperaturbereich ein Synergieeffekt aus Frenkel-Paar-Rekombination und Agglomerat-Dissoziation für das Verschwinden der F_2 - bzw. F_2^+ -Emissionen vermutet.

In Abbildung 4.24 ist die Entwicklung der Farbzentren-Emission für Bestrahlungen bei RT, 573 K und 773 K gezeigt. Die Spektren wurden anhand der jeweiligen Emissionslagen der Farbzentren (Tabelle 4.4) durch multiple Gauß-Kurven angefitzt und als Wert für die Emission das entsprechende Kurvenintegral verwendet.

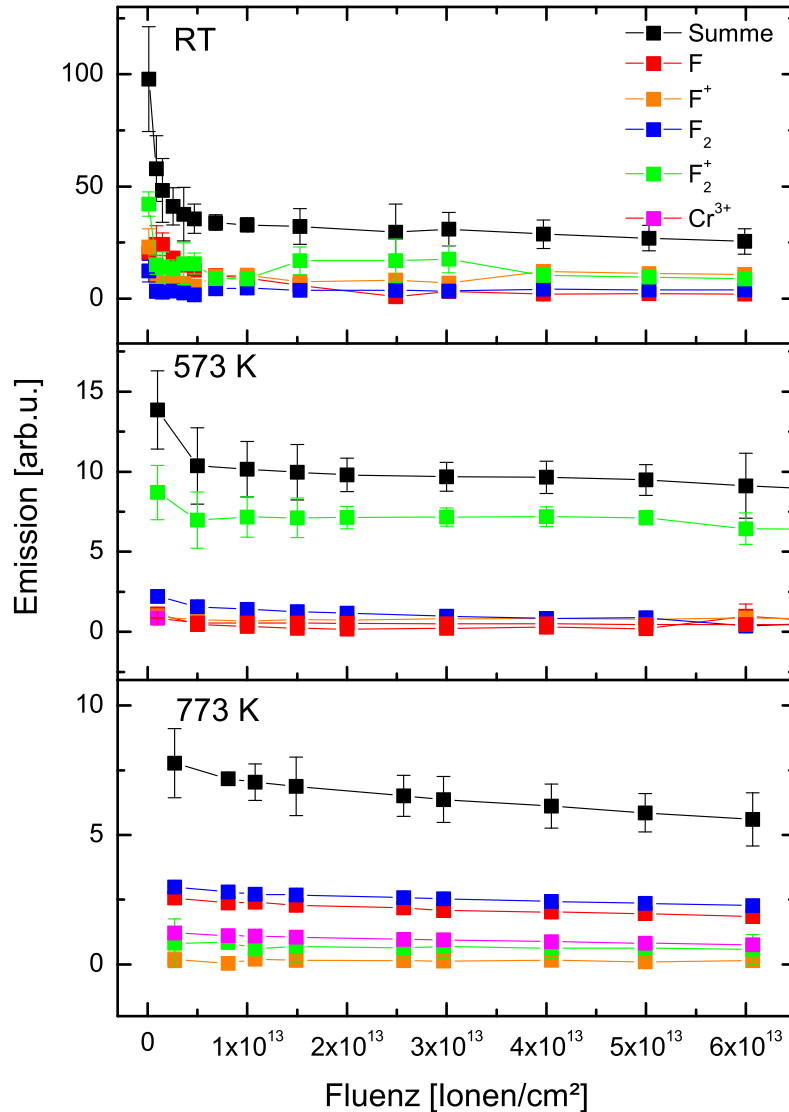


Abbildung 4.24.: Emission der Zentren bei RT, 573 K und 773 K in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz.

4.4 Thermisches Ausheilen der Strahlenschäden

Die bei der Bestrahlung erzeugten Punktdefekte können bei erhöhten Temperaturen im Festkörper diffundieren. Der Reaktionspfad eines Defektes kann als thermisch aktivierter Sprung von einem Gitterplatz zum nächsten beschrieben werden. Angenommen, die Defektkonzentration N_F hänge neben der Temperatur T und der Ausgangskonzentration der Defekte nach der Bestrahlung N_0 nur von der Reaktions-

geschwindigkeit (Frequenz-Faktor ν) ab, dann kann die zeitliche Änderung der Defektkonzentration als eine Reaktion der Ordnung $\gamma = 1$ interpretiert werden:

$$\frac{dN}{dt} = -\nu N^\gamma \quad (4.22)$$

Die Lösung dieser einfachen Differentialgleichung lautet

$$\frac{N}{N_0} = \exp(-\nu t) \quad (4.23)$$

Die Verhältnisse der Rekombinationswahrscheinlichkeiten bei einer bestimmten Temperatur T unterliegen der Boltzmann-Statistik und sind durch eine zur Migration nötige Aktivierungsenergie E_a bestimmt. Für die Frequenz ν folgt dann mit einem entsprechenden Vorfaktor ν_0 :

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.24)$$

Es sei bemerkt, dass der hier angegebene Frequenz-Faktor ν_0 nicht die Versuchsfrequenz darstellt, um die Energiebarriere zu überwinden und von einem Gitterplatz zum nächsten zu springen. Diese wird durch die Schwingungsfrequenz der Gitteratome repräsentiert und liegt in der Größenordnung von $\sim 10^{13}$ Hz. Vielmehr beschreibt ν_0 die inverse Lebensdauer des jeweiligen Zustands, bevor es zur Rekombination kommt.

Ein Einsetzen von Gleichung (4.24) in Gleichung (4.23) liefert schließlich die temperaturabhängige Beschreibung der Änderung der Defektkonzentration.

$$\frac{N_F}{N_0} = \exp\left(-\nu_0 t \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)\right) \quad (4.25)$$

Mit steigender Temperatur können demnach die durch eine Bestrahlung induzierten Defekte innerhalb des Kristallgitters vermehrt migrieren. Im Folgenden sollen die im vorherigen Abschnitt für das unterschiedliche Emissionsverhalten verantwortlich gemachten Diffusionsprozesse genauer untersucht werden.

4.4.1 Isochrones Ausheilungsverhalten

Aluminiumoxid-Proben der Dicke $d = 0,5$ mm wurden mit ^{63}Cu -Ionen mit einer kinetischen Energie $E = 0,5$ MeV/u bei definierten Fluenzen zwischen $10^{13} < \Phi < 10^{14}$ Ionen/cm² bestrahlt. Im Anschluss daran wurde die optische Absorption der Proben in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Dazu wurden die Proben isochron für jeweils 30 min in einem Temperaturbereich von $RT < T < 1073$ K in einem Muffelofen (*Nabertherm L3/11*) an Luft getempert und anschließend die Transmission mit einem UV-Vis-Spektrometer (*Perkin Elmer Lambda 900*) gemessen.

In Abbildung 4.25 ist die optische Absorption von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ für ausgewählte Temperaturen dargestellt. Die gestrichelte Kurve repräsentiert das unbestrahlte Material, die rote Kurve die mit einer Fluenz

von $\Phi = 10^{14}$ Ionen/cm² bestrahlte und bei Raumtemperatur gemessene Probe. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, kann eine deutliche Zunahme an Farbzentren beobachtet werden. Vor allem werden F-Zentren (6,05 eV), und Farbzentrencluster wie F₂, F₂⁺, F₂²⁺, etc. im Bereich zwischen 2,2 eV und 4,1 eV gebildet (siehe auch Tabelle 4.4); die Konzentration der F⁺-Zentren hingegen nimmt ab im Vergleich zum unbestrahlten Material.

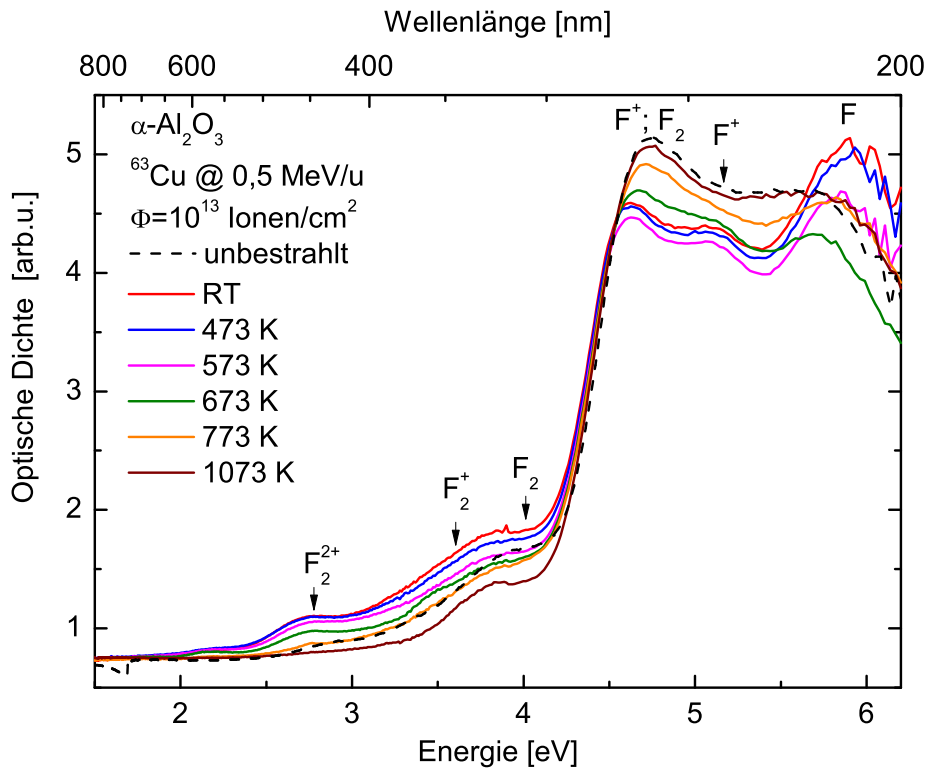


Abbildung 4.25.: Entwicklung der Absorptionsspektren von bestrahlten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen.

Mit zunehmender Temperatur kommt es insgesamt zu einer Abnahme der optischen Absorption, was ein Ausheilen der gebildeten Defekte impliziert.

In Abbildung 4.26 sind die jeweiligen relativen Farbzentrenkonzentrationen N_F/N_0 der F-, F⁺-, F₂ und F₂²⁺-Zentren in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Da der Brechungsindex n und die Oszillatorstärke f für ein bekanntes Farbzentrum als temperaturunabhängig angenommen werden, reicht es nach Gleichung (4.16) aus, die Absorption am Peakmaximum α und die Halbwertsbreite $FWHM$ der Absorptionsbanden zu ermitteln. Nach Auswertung der Daten können im Wesentlichen zwei markante Temperaturregime für das Ausheilen des Materials ausgemacht werden.

1. RT – 673 K
2. > 673 K

Bis zu einer Temperatur von ca. 473 K ist die Anzahl der F-Zentren sehr stabil und nimmt nur schwach ab. Bei höheren Temperaturen ab ~ 473 K wird die Absorption der F-Zentren (6,0 eV) zunehmend schwächer, wohingegen die der F⁺-Zentren (4,8 eV und 5,4 eV) zunächst etwas abnimmt (bis 573 K), dann

aber anwächst. Dieser Trend setzt sich bis zu einer Temperatur von ca. 673 K fort. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass in diesem Temperaturbereich zwischen RT und ~ 673 K F-Zentren abgebaut und dafür F^+ -Zentren erzeugt werden. Diese Beobachtung stützt den in Abschnitt 4.2 beim Emissionsverhalten diskutierten Prozess der $F-F^+$ -Zentren-Umwandlung für niedrige Temperaturen. Nach [56, 57] wird ein Rekombinationsprozess eines Lochs mit einem F-Zentrum zu einem angeregten F^{+*} -Zentrum vorgeschlagen ($F + h^{+*}$). Allerdings kann auch hier die korrespondierende Absorption des Al_i^+ -Zentrums (4,1 eV) aufgrund der Überlappung der Absorptionsbanden der F_2 -Zentren nicht eindeutig ausfindig gemacht werden.

Für Temperaturen oberhalb ~ 673 K kann dann wiederum eine Zunahme an F-Zentren beobachtet werden, welche sich auf dem ungefähren Niveau der Ausgangskonzentration des unbestrahlten Materials einpegelt.

Die Absorption der Farbzentrenagglomerate, d.h. F_2 (4,1 eV und 4,8 eV), F_2^+ (3,5 eV) und F_2^{2+} (2,8 eV) nimmt im Temperaturbereich von RT -473 K nur leicht, bei höheren Temperaturen $T > 473$ K dann stärker ab, dies setzt sich bis zu hohen Temperaturen fort. Es fällt auf, dass der Abbau der F_2 -Zentren bereits bei tieferen Temperaturen einsetzt und sehr viel schneller vonstattengeht, als der F_2^+ -Zentren. Der kontinuierliche Abbau der F_2^- , F_2^+ - und F_2^{2+} -Zentren steht in Kontrast zu dem in [57] beobachteten Verhalten der Farbzentren. Die Autoren untersuchten hier einkristallinen Saphir nach der Bestrahlung mit Neutronen und konnten im unteren Temperaturbereich ($T < 500$ K) eine Aggregation an Clustern und erst für höhere Temperaturen $T > 500$ K deren Umwandlung in einfache Farbzentren feststellen. Die hier beobachtete kontinuierliche Abnahme der Farbzentrencluster wird der erhöhten Diffusion von Sauerstoffzwischengitteratomen zugeschrieben. Bei Temperaturen oberhalb ~ 473 K setzt eine Umwandlung der Cluster in einfache Farbzentren ein, was zur beobachteten Zunahme der F- und F^+ -Zentren Konzentration führt. Aus Abbildung 4.26 können nach dem Fit der Daten (gestrichelte Linien) nach Gleichung (4.25) die Aktivierungsenergien E_a für das thermische Ausheilen der Farbzentren abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9.: Berechnete Aktivierungsenergien E_a und Frequenzen ν_0 für das Ausheilen der Farbzentren.

Zentrum	E_a [eV]	ν_0 [s ⁻¹]	Temperaturbereich
F	$0,3 \pm 0,03$	$0,012 \pm 0,006$	RT -673 K
F^+	$0,27 \pm 0,09$	$0,004 \pm 0,001$	RT -673 K
F_2	$0,16 \pm 0,02$	$8 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	RT -673 K
	$0,86 \pm 0,19$	$0,45 \pm 0,21$	> 673 K
F_2^+	$0,14 \pm 0,01$	$9 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	RT -1073 K
F_2^{2+}	$0,34 \pm 0,05$	$0,017 \pm 0,012$	RT -673 K
	$0,61 \pm 0,24$	$0,033 \pm 0,008$	> 673 K

Die erhaltenen Werte für die zum Ausheilen der Farbzentren nötigen Aktivierungsenergien stimmt in Temperaturbereich I gut mit den von Izerrouken et al. berechneten Werten überein [57]. Die Aktivierungsenergien für die F- und F^+ -Zentren sind mit $\sim 0,3$ eV nahezu identisch. Die Aktivierungsenergie für das Ausheilen des F_2 -Zentrums ist mit 0,13 eV etwas kleiner als die der F_2^+ - und F_2^{2+} -Defekte

($E_{a,F_2^+} = 0,16$ eV bzw. $E_{a,F_2^{2+}} = 0,34$ eV). Ein Vergleich der berechneten Aktivierungsenergien erklärt auch die früher einsetzende Ausheilung der F_2 -Zentren bei niedrigeren Temperaturen.

Ab initio Rechnungen von Kotomin et al. zeigen, dass die Aktivierungsenergien für die Migration von Sauerstoffzwischengitteratomen mit 0,3 bis 0,9 eV abgeschätzt werden können [117, 118]. Experimentelle Bestimmungen der Migrationsenergien für Al- und O-Atome in α - Al_2O_3 liefern noch etwas kleinere Werte ($E_a = 0,2 - 0,8$ eV) [119]. Die Angaben für die Migrationsenergien der Leerstellen in Al_2O_3 liegen hingegen zwischen 2,1 – 4,5 eV [117, 119]. Somit kann als treibender Prozess für die Ausheilung der Farbzentren die Diffusion von O_i -Zwischengitteratomen identifiziert werden. Bei niedrigen Temperaturen werden zunächst die komplexeren F_2 -Zentren durch Sauerstoffeinfang in einfache F-Zentren umgewandelt. Mit Zunahme der Temperatur erhöht sich die Mobilität der O_i -Atome, was ab ca. 700 K zur beobachteten Zunahme der einfachen F-Zentren führt (Abbildung 4.26 oben).

Die hier berechneten Migrationsenergien der Sauerstoffzwischengitteratome sind etwas kleiner als in [117] vorhergesagt, decken sich aber mit den in [119] berichteten Werten.

In zweiten Temperaturregime oberhalb ~ 673 K verlangsamt sich der Abbau der Defekttagglomerate, obwohl die Reaktionsgeschwindigkeiten zum Teil deutlich erhöht sind ($v_{F_2} = 0,45$ s $^{-1}$ bzw. $v_{F_2^{2+}} = 0,03$ s $^{-1}$). Dieses Verhalten wird dem Anstieg der Aktivierungsenergien zugeschrieben ($E_{a,F_2} = 0,86$ eV bzw. $E_{a,F_2^{2+}} = 0,61$ eV).

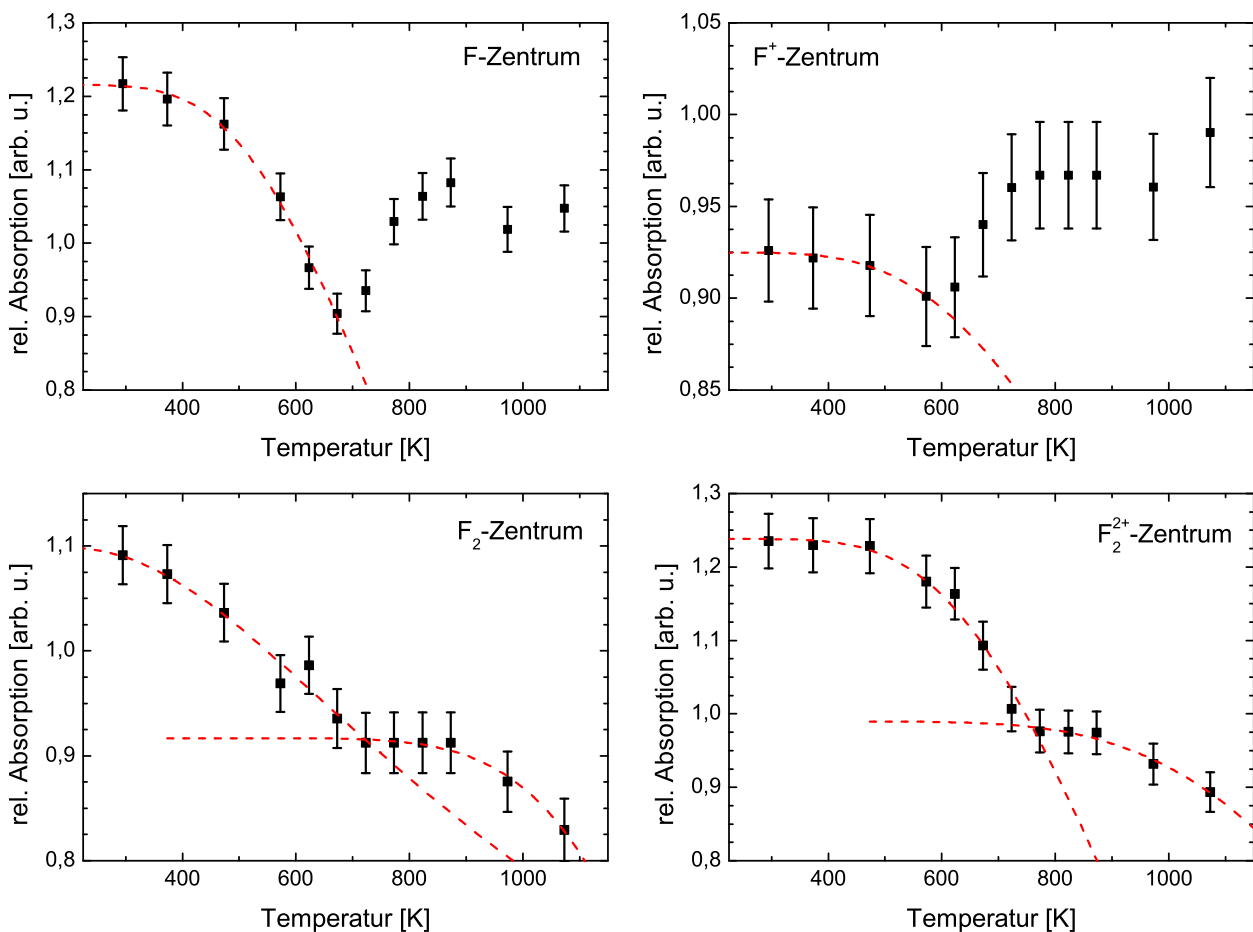


Abbildung 4.26.: Isochrones Ausheilungsverhalten der Farbzentren. Die gestrichelten Linien entsprechen dem Fit der Daten nach Gleichung (4.25). Erläuterungen siehe Text.

4.4.2 Isothermes Ausheilungsverhalten

Die unter isothermen Bedingungen bei 573 K, 773 K und 1073 K aufgenommenen Absorptionsspektren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Es wurden jeweils Proben mit einer applizierten Fluenz $\Phi = 6 \cdot 10^{13}$ Ionen/cm² für unterschiedliche Temperzeiten $t = 0, 25 - 4$ h isotherm an Luft ausgeheilt.

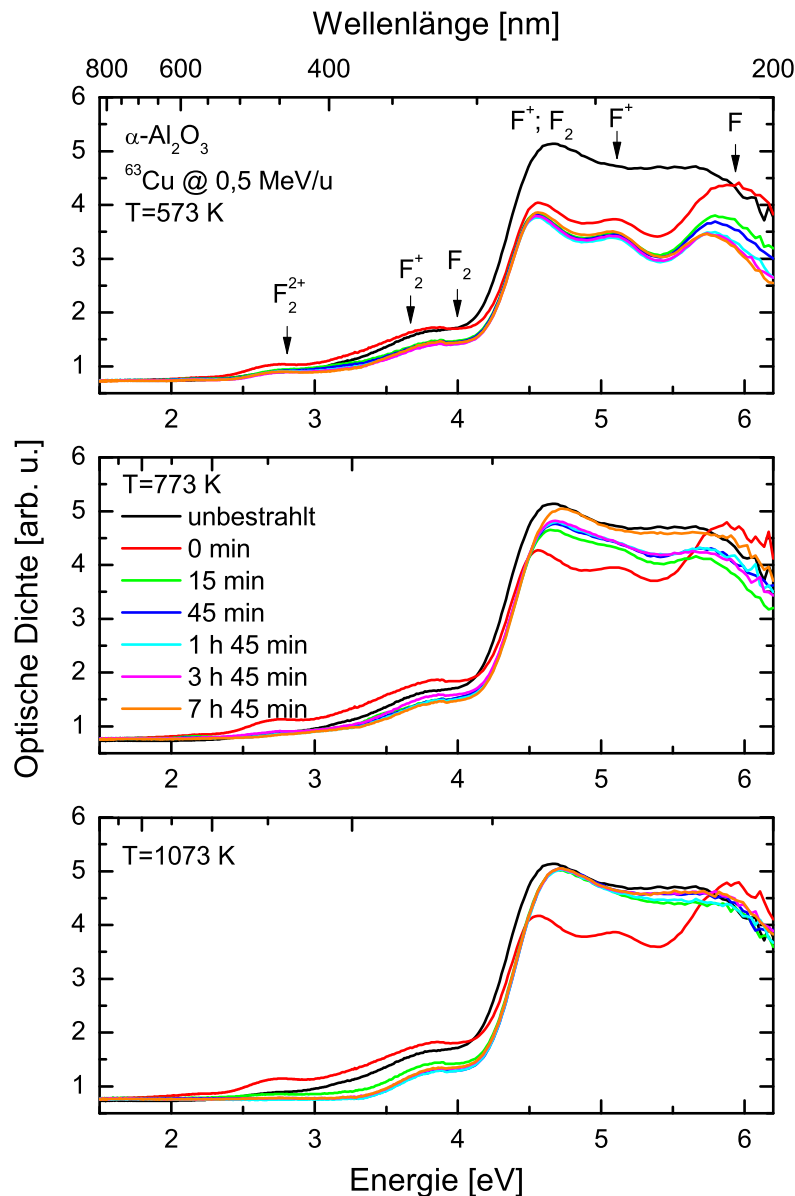


Abbildung 4.27.: Entwicklung der Absorption von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter isothermen Bedingungen bei 573 K, 773 K und 1073 K.

In Abbildung 4.28 ist die zeitliche Entwicklung der relativen Defektkonzentration $N(t)/N_0$ des bei 573 K, 773 K und 1073 K isotherm getemperten Materials gezeigt. Unter der Annahme, dass die Halbwertsbreite der Farbzentren konstant bleibt, wurde die Höhe der Absorptionsbanden aus Abbildung 4.27 bei der Lage ausgewählter Farbzentren nach jedem Temperschnitt ermittelt und in Relation zum Wert des bestrahlten Materials gesetzt. In Abbildung 4.28 sind jeweils die zeitlichen Verläufe der F^- , F^+ - und

F_2^+ -Zentren gezeigt. Aus dem Verlauf der Daten wird deutlich, dass die Entwicklung der Farbzentrenkonzentration stark von der Ausheilungstemperatur und -dauer abhängig ist.

1. 573 K

Bei einer Temperatur von 573 K (Abbildung 4.27 oben) zeigt sich eine stetige Abnahme der F-, F^+ - und F_2^+ -Zentrenkonzentration. Zu Beginn der thermischen Behandlung kann eine rasche Abnahme der Defektkonzentration verzeichnet werden, welche mit zunehmender Dauer schwächer wird. So sinken die F- und F_2^+ -Konzentration auf ca. 80 % des Wertes nach der Bestrahlung, die F^+ -Konzentration auf ca. 90 %. Die Beschreibung des Verlaufs durch eine einfache exponentielle Funktion der Form

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.26)$$

wobei τ eine Zerfallskonstante repräsentiert, ist jedoch nicht möglich, was die Komplexität des Ausheilungsprozesses verdeutlicht. Allerdings sind die Konzentrationen der F-, F^+ - und F_2^+ -Zentren proportional zum Logarithmus der Zeit $\ln(t)$. Ein solches Verhalten wurde auch schon in [120] und [121] beobachtet bzw. vorhergesagt. Demnach kann eine physikalische Eigenschaft P (z.B. Dichte, Gitterparameter, Fehlstellenkonzentration etc.) eines Festkörpers zum Zeitpunkt t durch Gleichung (4.27) beschrieben werden.

$$P(t) = P_0 - k \cdot \ln\left(\frac{t}{t_0}\right), \quad (4.27)$$

wobei k eine Konstante darstellt. So kann eine lineare Abnahme der Defektkonzentration mit dem Logarithmus der Zeit erwartet werden, wenn an der Ausheilung multiple Prozesse beteiligt sind und man von mehreren benötigten Aktivierungsenergien ausgehen kann [121]. Vorausgesetzt wird dabei stets eine Reaktion erster Ordnung. Wie aus Abbildung 4.28 entnommen werden kann, trifft diese Annahme gut auf die Ausheilung bei 573 K zu. Die linearen Fits sind gestrichelt eingezeichnet.

2. 773 K

Bei 773 K kann zunächst ein Anstieg der F^+ -Zentrenkonzentration festgestellt werden, wohingegen die Konzentration der F-Zentren zunächst abnimmt. Dies unterstützt den weiter oben diskutierten Prozess der F- F^+ -Zentren-Umwandlung. Es ist bemerkenswert, dass hierbei anscheinend das Verhältnis der Defektkonzentrationen von Bedeutung ist. Das Verhältnis der F/ F^+ -Absorptionsbanden ist stets konstant, was zu einem parallelen zeitlichen Verlauf der Konzentrationen führt. Als treibende Kraft für den Ausheilungsprozess wird das Erreichen der ursprünglichen Gleichgewichtskonzentrationen der Farbzentren interpretiert, welche nach der Bestrahlung so nicht mehr gegeben sind. Nach dem Erreichen des Gleichgewichtsverhältnisses nach einer Temperzeit $t > 3,5$ h nehmen auch die absoluten F- und F^+ -Konzentrationen wieder zu und gleichen sich den Werten der Gleichgewichtskonzentration für das unbestrahlte Material an. Weiterhin kann ein linearer Fit nach Gleichung (4.27) nicht angepasst werden, woraus sich schließen lässt, dass ein Prozess erster Ordnung nicht mehr vorliegt.

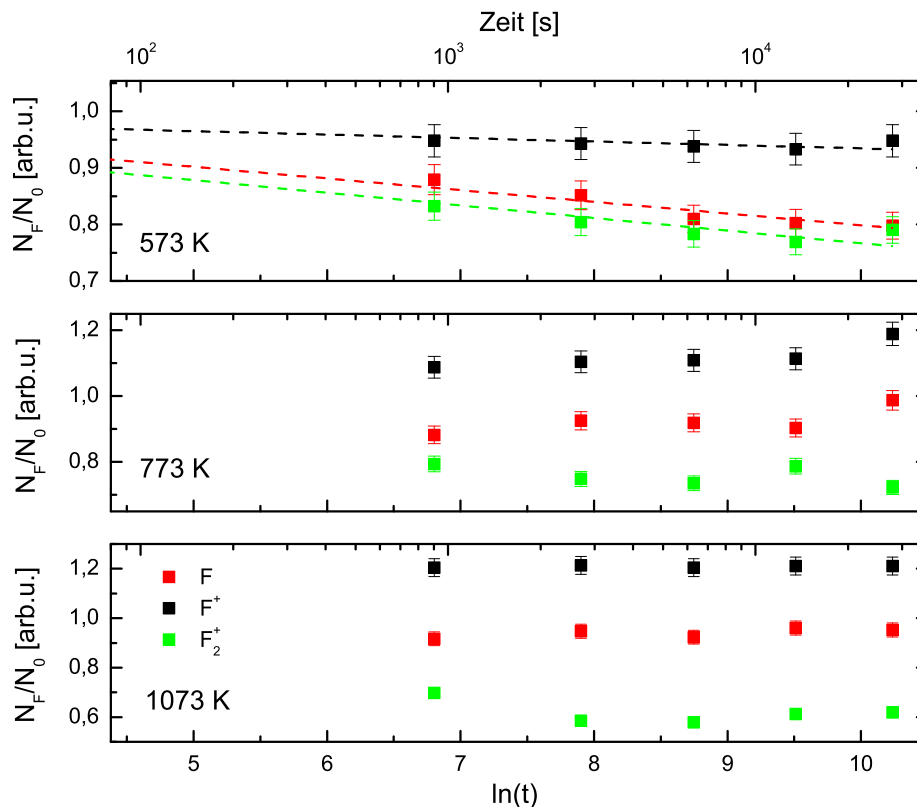


Abbildung 4.28.: Isothermes Ausheilungsverhalten der F-, F⁺- und F₂⁺-Farbzentren bei 573 K, 773 K und 1073 K.

3. 1073 K

Die Ausheilung bei 1073 K verläuft ähnlich der bei 773 K, allerdings aufgrund der erhöhten Temperatur sehr viel schneller. Auch hier strebt das F/F⁺-Verhältnis zu Beginn der Ausheilung einen konstanten Wert von $\alpha_F/\alpha_{F^+} \sim 0,9$ an. Für längere Temperzeiten ($t > 4$ h) kann jedoch keine weitere Abnahme der Farbzentrenkonzentration wie in [57] für einkristallinen Saphir beobachtet werden, sondern die Werte bleiben bereits nach ca. 45 min sehr konstant. Dieses Verhalten kann mit dem Streben des Materials in den temperaturabhängigen Gleichgewichtszustand der Defektkonzentration erklärt werden, welcher bereits nach kurzer Zeit erreicht scheint. Aus Abbildung 4.27 ist ersichtlich, dass die Absorptionsspektren für $t > 45$ min quasi deckungsgleich zum Spektrum des unbestrahlten Materials sind.

Weiterhin kann beobachtet werden, dass in Abhängigkeit der Temperatur die Konzentration der Zentrenagglomerate deutlich verringert werden kann. So liegen die relativen Defektkonzentrationen der F₂⁺-Zentren zum Ende einer jeden isothermen Temperreihe bei ca. 80 % (573 K), 72 % (773 K) bzw. 60 % (1073 K) der durch die Bestrahlung gebildeten Agglomerate. Eine solche Verringerung der Defektkonzentration kann durch eine temperaturabhängige Dissoziation der Agglomerate erklärt werden.

Anhand der Auswertung der isochronen und isothermen Ausheilungsexperimente lässt sich schließen, dass der Ausheilungsprozess in α -Al₂O₃ komplexen Wechselwirkungen der Farbzentren untereinander unterliegt. Es können unterschiedliche Aktivierungsenergien der Farbzentren in zusätzlicher Abhängigkeit des Temperaturregimes festgestellt werden. Die Migrationsenergien der F- und F⁺-Zentren sind mit

$\sim 0,3$ eV im Temperaturbereich bis 673 K ähnlich zu den in [57] berechneten Werten. Die Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, dass für Temperaturen oberhalb 673 K eine Dissoziation von aggregierten Farbzentren und somit eine Umwandlung in F- und F⁺-Zentren in polykristallinem Material einsetzt.

4.5 Röntgendiffraktometrie

In Abbildung 4.29 ist das Diffraktogramm einer unbestrahlten und einer mit ²⁰⁹Bi-Ionen ($E = 4,8$ MeV/u, $\Phi = 5 \cdot 10^{12}$ cm⁻²) bestrahlten α -Al₂O₃-Probe dargestellt. Die Messungen wurden an einem $\theta/2\theta$ -Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Es wurde mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,542$ Å) gearbeitet. Es muss beachtet werden, dass die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit des Winkels einige Mikrometer beträgt. So beträgt der Massenabsorptionskoeffizient für Cu-K α -Strahlung in Aluminiumoxid $\frac{\mu}{\rho} = 27 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$ [122], woraus eine Reichweite der Röntgenstrahlung (bei senkrechtem Einfall) von ca. 90 μm abgeschätzt werden kann⁹. Deshalb wurden bewusst Proben zur Untersuchung ausgewählt, welche mit ²⁰⁹Bi-Ionen bei 4,8 MeV/u bestrahlt wurden, da hier die Reichweite der Ionen ca. 31 μm beträgt. Außerdem ist die Schädigung aufgrund des sehr hohen Energieverlustes der Bi-Ionen sehr groß ($S_e = 41,4$ keV/nm).

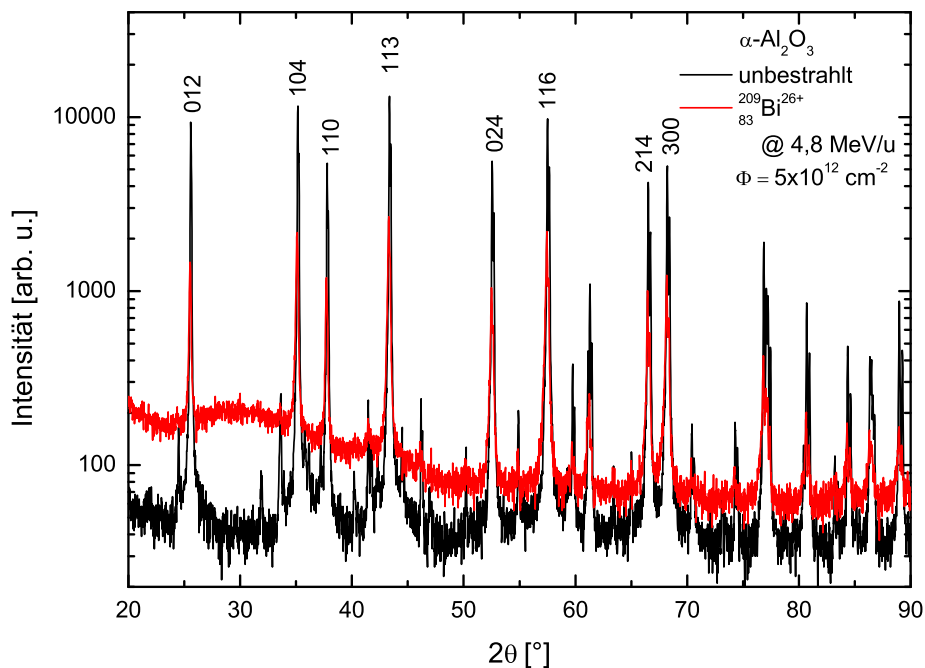


Abbildung 4.29.: Diffraktogramm einer unbestrahlten und mit ²⁰⁹Bi-Ionen @ 4,8 MeV/u bestrahlten α -Al₂O₃-Probe. Die Reflexe sind gekennzeichnet. Der Intensitätsverlust sowie die leichte Reflexverbreiterung bei der bestrahlten Probe deuten auf eine Amorphisierung des Materials hin.

Aus Abbildung 4.29 kann das im rhomboedrischen Kristallsystem (Raumgruppe R $\bar{3}c$) vorliegende α -Al₂O₃ identifiziert werden [123]. Die intensivsten Beugungsreflexe sind indiziert. Bei Vergleich der bestrahlten und unbestrahlten Probe kann keine Änderung der Reflexe und somit des Kristallsystems

⁹ Als Reichweite ist der Ort definiert, an dem die ursprüngliche Intensität der Strahlung auf den Wert 1/e (ca. 36,8 %) abgefallen ist.

festgestellt werden, d.h. auch nach der Bestrahlung liegt das Al_2O_3 weiter als Korund vor. Es kann jedoch eine schwache aber signifikante Zunahme der Halbwertsbreite *FWHM* der bestrahlten Probe im Vergleich zur unbestrahlten beobachtet werden. Die Zunahme von *FWHM* impliziert eine Kornfeinung der Kristallite. Weiterhin kann eine Intensitätsabnahme der Reflexe sowie eine gleichzeitige Zunahme des Röntgenuntergrundes beobachtet werden, was ebenfalls auf zunehmende Amorphisierung hindeutet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.2 diskutierten Ergebnissen, die eine bestrahlungsinduzierte Erzeugung von Sauerstoffleerstellen belegen (siehe z.B. Abbildungen 4.11 und 4.14). Es muss allerdings die oben diskutierte Reichweite der Röntgenstrahlung beachtet werden, da auch das ungeschädigte Material einen wesentlichen Signalbeitrag leistet. In Abbildung 4.29 lassen sich weiter Reflexe einer zweiten Phase erkennen (hier nicht beschriftet). Diese Reflexe lassen sich Cr_2O_3 -Spuren zuordnen und sind je nach Materialqualität bzw. Chargennummer mehr oder weniger stark ausgeprägt. Die durch die Bestrahlung mit Schwerionen verursachte Amorphisierung von Keramiken wurde auch in [78, 124] und [125] beobachtet. Mit zunehmender Strahlendosis nimmt der Grad der Amorphisierung zu, da sich die geschädigten Bereiche immer mehr überlappen. Dabei kann eine kritische Fluenz ausgemacht werden, bei der die Amorphisierung einsetzt. Diese ist abhängig vom Targetmaterial, dem Ionenstrahl oder der Bestrahlungstemperatur. Da die Migrationsenergie der erzeugten Punktdefekte in Metallen niedriger ist als in Keramiken, kann hier keine Amorphisierung beobachtet werden. Bei sonst gleichen Strahlbedingungen setzt eine Schädigung bei erhöhten Temperaturen i.A. später ein, da mehr Ausheilungsprozesse (erhöhte Diffusion) stattfinden können [126]. Weiter wird die Amorphisierung des Materials begünstigt, wenn der Energieverlust einen materialspezifischen Schwellwert überschreitet (für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 9,5 \text{ keV/nm}$) [103]. Liegt der Wert für S_e unterhalb des Schwellwertes, kann keine Amorphisierung beobachtet werden. Neben den mit Bi-Ionen bestrahlten Proben wurden auch Leuchtschirme, welche mit ^{63}Cu -Ionen @ 0,5 MeV/u bestrahlt wurden, röntgendiffraktometrisch untersucht. Obwohl der elektronische Energieverlust den Grenzwert übersteigt ($S_e = 11,6 \text{ keV/nm}$) kann bei diesen Proben weder eine Zunahme des Untergrundes noch von *FWHM*, welche auf eine Amorphisierung des Materials deuten würden, festgestellt werden. Der Befund wird auf die gegebenen instrumentellen Bedingungen zurückgeführt. Da der Röntgenstrahl je nach Winkel mehrere Mikrometer in das Material eindringt, die Reichweite der Ionen für den gegebenen Cu-Strahl jedoch nur ca. $5 \mu\text{m}$ beträgt, trägt auch das darunterliegende ungeschädigte Material zum Signal bei.

In diesem Zusammenhang kann auch der in Abbildung 2.10 auf Seite 29 beobachtete Bruch der Keramiken betrachtet werden. Wie aus der Aufnahme zu erkennen ist, setzt ein mechanisches Versagen der Proben oberhalb einer Fluenz von $\Phi > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ein. Zieht man den in Abschnitt 4.2.2 ermittelten Schadensquerschnitt heran ($\sigma_D = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$ für ^{197}Au @ 5,9 MeV/u), so lässt sich abschätzen, dass bereits bei relativ niedrigen Fluenzen von ca. 10^{11} cm^{-2} eine vollständige Modifizierung der Oberfläche (des Volumens) stattfindet. Darüber hinaus ist der elektronische Energieverlust der ^{197}Au -Ionen im Material so groß, dass es zur Bildung latenter Ionenspuren kommt. Eine derartige Schädigung führt neben der beobachteten Amorphisierung auch zur Induzierung von Eigenspannungen, was das Material schließlich versagen lässt. Der Einfluss der ionenstrahlinduzierten Eigenspannungen auf die mechanische Stabilität wird in Abschnitt 4.6 diskutiert.

Die Kristallitgröße D kann mit Hilfe der *Scherrer-Gleichung* bestimmt werden [127].

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\text{FWHM}_D \cdot \cos(2\theta/2)}, \quad (4.28)$$

dabei ist λ die Wellenlänge und K ein Geometriefaktor, welcher für (angenommene) sphärische Kristalle $\sim 0,88$ ist. Aus der größenabhängigen Zunahme der Halbwertsbreite FWHM_D der Beugungsreflexe kann somit der mittlere Korndurchmesser D der Probenkristallite abgeschätzt werden. Die Halbwertsbreite der Reflexe ist im Bogenmaß zu verwenden. Es ist zu beachten, dass die aus der Messung gewonnene Größe für die Halbwertsbreite $\text{FWHM}_{\text{Mess}}$ nur deren Zunahme darstellt, nicht aber die tatsächliche Halbwertsbreite FWHM_D präsentiert. Diese beinhaltet zusätzlich einen von der Apparatur abhängigen Anteil FWHM_{App} , welcher aus Referenzmessungen bestimmt und abgezogen werden muss [95]:

$$\text{FWHM}_D^2 = \text{FWHM}_{\text{Mess}}^2 - \text{FWHM}_{\text{App}}^2 \quad (4.29)$$

In Tabelle 4.10 sind die gemessenen Halbwertsbreiten der intensivsten Reflexe für das unbestrahlte und bestrahlte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegenübergestellt. Die aufgeführten Werte der Intensitäten sind auf den intensivsten Reflex (113) der unbestrahlten Probe normiert. Es ist zu erkennen, dass die Zunahme von FWHM für alle Reflexe zwischen 30 – 50 % liegt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Amorphisierung nicht präferenziell in eine Kristallrichtung erfolgt, sondern homogen ist. Anhand des Diffraktogramms kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob die beobachtete Amorphisierung eine Abhängigkeit von der Reichweite des Ions bzw. damit einhergehend des elektronischen Energieverlustes S_e zeigt. Aufschluss darüber könnten transmissionselektronenmikroskopische Messungen geben. Die in [128] und [129] durchgeführten Experimente belegen, dass eine vollständige Amorphisierung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beobachtet werden kann, wenn sowohl die Teilchenfluenz ($\Phi > 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) als auch der elektronische Energieverlust ($S_e > 10 \text{ keV/nm}$) die jeweiligen Grenzwerte überschreiten. Röntgendiffraktometrische Messungen unter streifendem Einfall von unbestrahltem und bestrahltem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zeigen ein ähnliches Amorphisierungsverhalten [130]. Auch die Ergebnisse der im Anschluss diskutierten Raman-Untersuchungen (Abschnitt 4.7) deuten auf eine Amorphisierung der Proben hin. Mit Hilfe der *Scherrer-Formel* wurde der mittlere Kristallitdurchmesser mit $D = 168 \pm 33 \text{ nm}$ für das unbestrahlte und $D = 46 \pm 12 \text{ nm}$ für das bestrahlte Material bestimmt. Dieser berechnete Wert darf nicht mit der tatsächlichen Korngröße verwechselt werden, welche laut Herstellerangaben ca. $5 \mu\text{m}$ beträgt [83].

Tabelle 4.10.: Mittlere Kristallitgröße von unbestrahltem und bestrahltem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Reflex hkl	2θ [°]	FWHM _{Mess} [rad]		rel. Intensität [%]	
		unbestrahlt	^{209}Bi @ 4,8 MeV/u	unbestrahlt	^{209}Bi @ 4,8 MeV/u
012	25,6	0,0015	0,0039	71	11
104	35,1	0,0014	0,0038	88	17
110	37,8	0,0013	0,0035	41	9
113	43,3	0,0013	0,0044	100	20
024	52,5	0,0016	0,0033	42	8
116	57,5	0,0016	0,0042	74	17
214	66,5	0,0016	0,0025	32	8
300	68,2	0,0017	0,0034	40	9

4.6 Einfluss der Eigenspannungen

Es fällt auf, dass sich die ungeheizten Proben ab akkumulierten Fluenzen von ca. $\Phi = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ zunächst krümmen und bei weiterer Bestrahlung total versagen. Dies wird auf die durch das Ionenbombardement induzierten Eigenspannungen im Material zurückgeführt.

Der Einfluss der im Material enthaltenen Dehnungen kann nach Williamson und Hall abgeschätzt werden [131]. Diese Methode kann als Weiterentwicklung der *Scherrer-Gleichung* angesehen werden. Demnach setzt sich die totale Linienverbreiterung (nach Abzug des apparativen Anteils) aus dem Anteil der Kristallitgröße und einem von der Dehnung ϵ abhängigen Anteil zusammen [132].

$$\text{FWHM} = \text{FWHM}_D + \text{FWHM}_\epsilon = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos(2\theta/2)} + 4\epsilon \cdot \tan(\theta) \quad (4.30)$$

Das Umstellen von Gleichung 4.30 führt zu

$$\text{FWHM} \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{K \cdot \lambda}{D} + 4\epsilon \cdot \sin(\theta) \quad (4.31)$$

Wird Gleichung (4.31) nun in linearisierter Form aufgetragen, so erhält man aus dem Ordinatenabschnitt die Kristallitgröße D und aus der Steigung die Dehnung im Material. Es muss beachtet werden, dass diese Methode nur eine einfache Abschätzung liefert, da sowohl der Anteil der Kristallite (sphärische Körner) als auch der dehnungsabhängige Anteil als isotrop angenommen werden. Genauere Ergebnisse des Einflusses der Eigenspannungen liefert die *Warren-Averbach-Methode* [133], welche hier jedoch nicht betrachtet wird.

In Abbildung 4.30 ist $\text{FWHM} \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)$ in Abhängigkeit von $4 \cdot \sin(\theta)$ für das bestrahlte und unbestrahlte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgetragen. Die Reflexe sind gekennzeichnet. Aus dem Ordinatenabschnitt kann der Kristallitdurchmesser für das unbestrahlte Material mit $D = 105 \pm 10 \text{ nm}$ und für das bestrahlte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $D = 24 \pm 2 \text{ nm}$ bestimmt werden. Auffällig ist die große Diskrepanz bei der Berechnung der Korngrößen zwischen der einfachen Bestimmung nach Scherrer und der nach Williamson-Hall. Dies ist den im Material vorhandenen Dehnungen geschuldet.

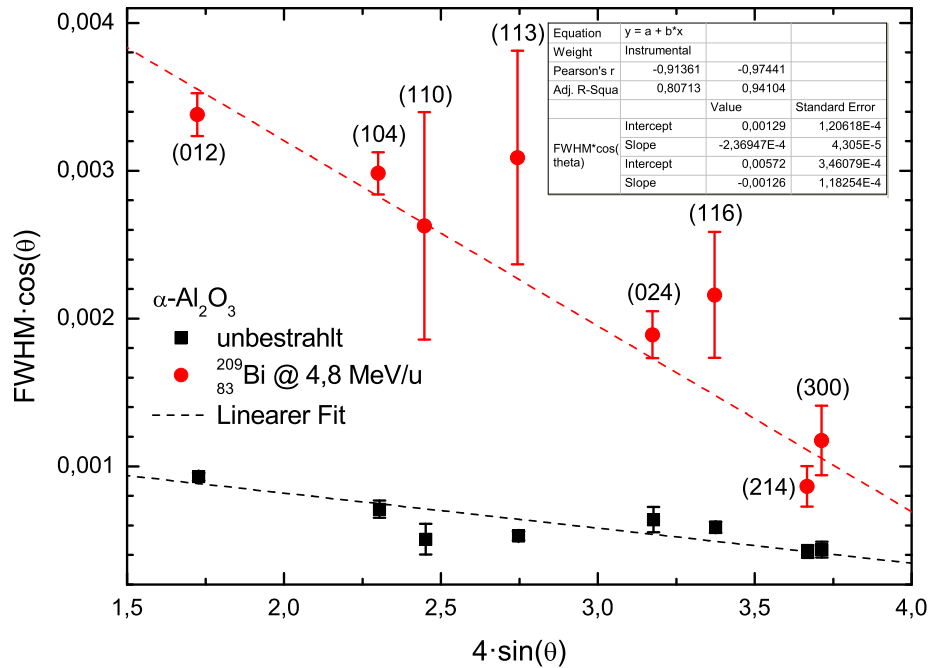


Abbildung 4.30.: Williamson-Hall-Plot des bestrahlten und unbestrahlten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Aus den Vorzeichen der Steigungen lässt sich schließen, dass sowohl im unbestrahlten als auch im bestrahlten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ negative Dehnungen, d.h. Stauchungen vorhanden sind, welche von Druckeigen-
spannungen im Material hervorgerufen werden. Die Dehnungen können direkt aus den Steigungen der
Geraden mit $\epsilon = -2,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ bzw. $\epsilon = -1,26 \pm 0,12 \cdot 10^{-3}$ abgelesen werden. Die Zunahme
der Steigung des bestrahlten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Gegensatz zum unbestrahlten Material kann somit als eine
Volumenausdehnung infolge der erzeugten Strahlenschäden interpretiert werden. Nimmt man nun die
Dehnungen der Einfachheit halber als isotrop verteilt an, so lassen sich anhand des *Hookeschen Gesetzes*
 $\sigma = \epsilon \cdot E$ die Druckeigen-
spannungen abschätzen. Der E-Modul des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beträgt $E = 380$ GPa [83].
Man erhält, dass bereits im unbestrahlten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ leichte Druckeigen-
spannungen von ca. -90 ± 19 MPa
vorliegen. Durch die Bestrahlung wachsen diese auf -479 ± 46 MPa an. Dieser Befund wird auch optisch
durch die leichte Krümmung der bestrahlten Proben bekräftigt.

Bei Kenntnis der Krümmung können die im Material vorhandenen Eigen-
spannungen anhand der *Stoney-
Gleichung* ebenfalls abgeschätzt werden [134]:

$$\sigma = \frac{E}{6(1-\nu)} \cdot \frac{d^2}{r \cdot R}, \quad (4.32)$$

dabei sind $E = 380$ GPa, $\nu = 0,22$ und $d = 0,5$ mm der E-Modul, die Querkontraktionszahl bzw. die
Dicke der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe und r der Krümmungsradius. R ist die Reichweite der Ionen im Material, d.h.
hier ca. $32 \mu\text{m}$ (siehe auch Tabelle 3.2 auf Seite 40). Da die Probendicke sehr viel größer ist als die
Eindringtiefe der Ionen, $d \gg R$, liegt ein biaxialer Spannungszustand vor und es muss der modifizierte
E-Modul $E/(1-\nu)$ verwendet werden [135].

Der Krümmungsradius r kann nach folgender geometrischer Überlegung ermittelt werden (Abbildung 4.31):

$$r = \frac{s^2 + 4w^2}{8w} \quad (4.33)$$

Aus der Messung der Sekantenlänge s und der Wölbung w kann so der Radius r des gedachten Kreises bestimmt werden.

Die so bestimmten Druckeigenstressungen betragen $\sigma = -0,9 \pm 0,5$ GPa. Diese Methode liefert die selbe Größenordnung wie die Bestimmung nach der *Williamson-Hall-Methode*, ist aber im Gegensatz zu dieser aufgrund der manuellen Bestimmung von s und w sehr viel ungenauer.

Beide Methoden zeigen, dass durch die Bestrahlung mit Schwerionen derart starke Eigenstressungen in das Material eingebracht werden, dass es zum mechanischen Versagen der Proben kommt. Dieser Aspekt muss bei der Verwendung der Leuchtschirme berücksichtigt werden.

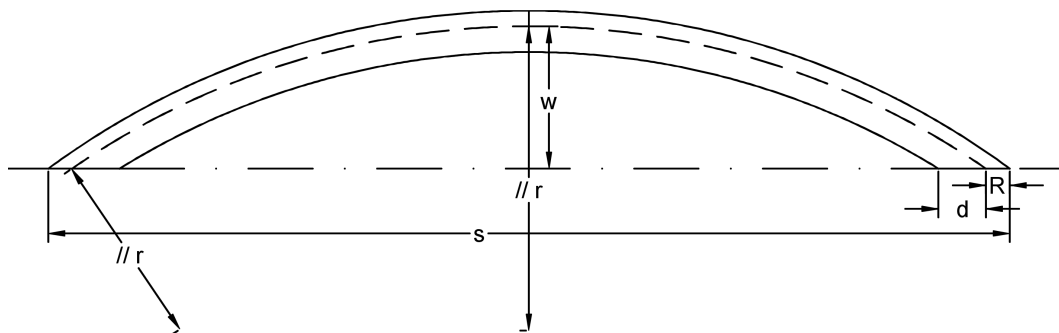


Abbildung 4.31.: Geometrie zur Bestimmung des Krümmungsradius (Probenquerschnitt).

4.7 Raman-Untersuchungen

Das in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ kristallisierende α -Aluminiumoxid besitzt 18 optische Moden, von denen 7 ($2A_{1g} + 5E_g$) Raman-aktiv und 6 ($2A_{2u} + 4E_u$) IR-aktiv sind. Die übrigen Moden ($2A_{1u} + 3A_{2g}$) sind weder Raman- noch IR-aktiv. Die Moden A_{1g} und E_g können dabei als symmetrische Streckschwingungen innerhalb eines $Al-O_6$ Koordinationsoktaeders interpretiert werden [136]. Dies ist schematisch in Abbildung 4.32 gezeigt.

In Abbildung 4.33 sind die Raman-Spektren für unbestrahltes und für mit verschiedenen Ionen bestrahltes $\alpha-Al_2O_3$ dargestellt. Die Untersuchung der Proben erfolgte mit einem Raman/FT-IR Spektroskop *Horiba LabRAM HR 800* mit einer anregenden Wellenlänge von $\lambda = 488$ nm.

Für das unbestrahlte Aluminiumoxid können die 7 Raman-aktiven Moden identifiziert werden (siehe Tabelle 4.11) [137].

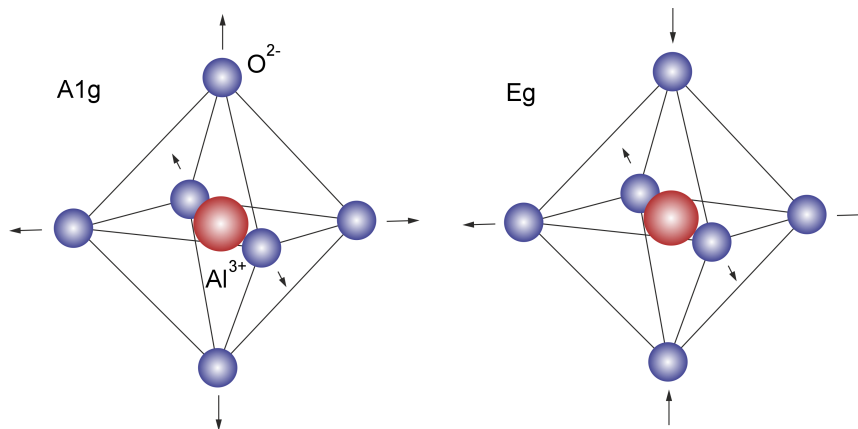


Abbildung 4.32.: Raman-Moden in $\alpha-Al_2O_3$. Links: A_{1g} -Mode, Rechts: E_g -Mode.

Tabelle 4.11.: Raman-Moden in $\alpha-Al_2O_3$. Die Referenzlagen der Schwingungen im Saphir-Einkristall sind [137] entnommen.

Mode	Peak-Position	
	[cm^{-1}] unbestrahlt	[cm^{-1}] Referenz
E_g	381	378
A_{1g}	419	418
E_g	434	432
E_g	452	451
E_g	580	578
A_{1g}	649	648
E_g	754	755

Für die in Abbildung 4.33 dargestellten Raman-Spektren ist ein starker Fluoreszenzuntergrund zu verzeichnen. Dieser nimmt mit der akkumulierten Teilchenfluenz zu. Dies kann auf die Anregung und Rekombination elektronischer Zustände mit dem Laser zurückgeführt werden (siehe auch Abschnitt 2.2.3). So lässt sich die breite Emissionsbande bei $\bar{\nu} \sim 592$ cm^{-1} (^{132}Xe @ 4,8 MeV/u) beispielsweise der F_2 -Emission zuordnen (siehe auch Tabelle 4.4 auf Seite 71). Zur Vermeidung der Fluoreszenzemission kann

z.B. ein langwelliger IR-Laser verwendet werden, dessen Energie nicht ausreicht ein Elektron in einen angeregten Zustand zu heben. Allerdings wird in diesem Fall auch die Intensität des Raman-Signals sehr viel kleiner sein ($I \propto \nu_{LASER}^4$) [92]. Bei der Verwendung eines kurzwelligeren Lasers (hier $\lambda = 488 \text{ nm}$) kann die Fluoreszenz angeregt werden, die Emission ist jedoch separiert von der Energie des Raman-Signals, sodass eine Auswertung des Spektrums möglich ist.

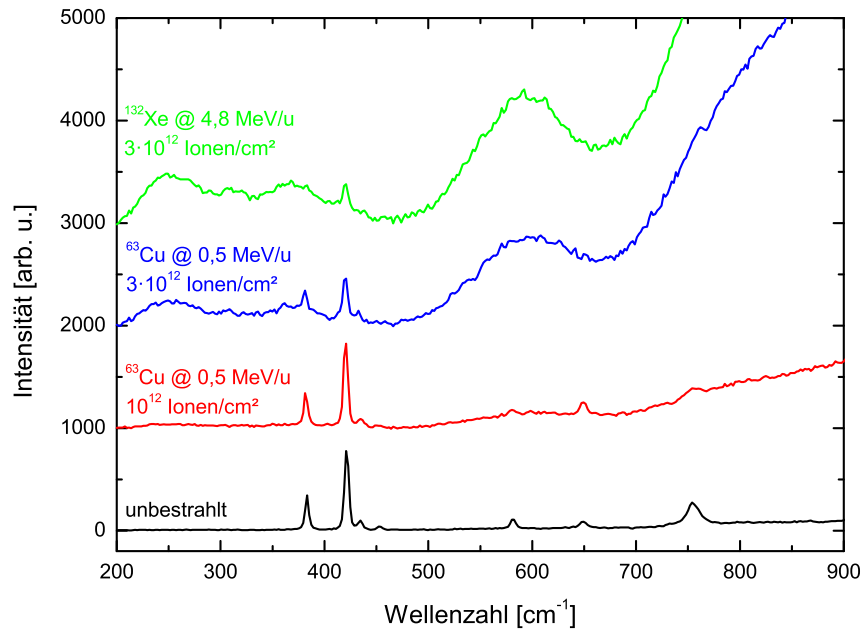


Abbildung 4.33.: Raman-Spektrum von unbestrahltem und bestrahltem Aluminiumoxid. Es können 2 A_{1g} -Moden bei 419 und 649 cm^{-1} , sowie 5 E_g -Moden bei 381 , 434 , 452 , 580 und 754 cm^{-1} gefunden werden [137].

Tabelle 4.12.: Peak-Position und Halbwertsbreite der Raman-Moden

Fluenz [cm^{-2}]	Peak-Position [cm^{-1}]		FWHM [cm^{-1}]	
	A_{1g}	E_g	A_{1g}	E_g
^{63}Cu @ 0,5 MeV/u				
unbestrahlt	419,4	381,2	4,1	3,5
$7 \cdot 10^{11}$	420,4	381,5	4,2	3,9
$2,80 \cdot 10^{12}$	420,4	381,8	4,4	4,6
$5,66 \cdot 10^{13}$	420,8	382,0	4,8	4,9
$8,50 \cdot 10^{13}$	422,1	381,9	5,9	7,1
$1,10 \cdot 10^{14}$	422,3	382,4	6,3	8,7

In Abbildung 4.34 ist ein Ausschnitt des Ramanspektrums von 350 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben gezeigt, welche mit verschiedenen Fluenzen (^{63}Cu @ 0,5 MeV/u) bestrahlt wurden. Es ist eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreite $FWHM$ der A_{1g} -Mode bei 419 cm^{-1} sowie der E_g -Mode bei 381 cm^{-1} in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz zu erkennen. Dazu kann eine Abnahme in der Höhe beobachtet werden (siehe Abbildung 4.34 und Tabelle 4.12).

Dies kann entweder durch eine Phasenänderung oder eine Amorphisierung des oberflächennahen Bereichs verursacht sein. Die XRD-Daten (Abbildung 4.29) belegen eindeutig, dass keine Phasenänderung des Materials vorliegt. Die Abnahme der Peak-Intensität bzw. Zunahme der Halbwertsbreite ist somit

auf die durch die auftreffenden Ionen erzeugte Störung des Kristallgitters und dem damit verbundenen Bruch von Al–O-Bindungen zurückzuführen [130]. Die erhöhte Unordnung des Kristallgitters verursacht die Abnahme der mittleren Lebensdauer eines Phonons, was eine Zunahme der Halbwertsbreite bewirkt [138]. Die Entwicklung der Halbwertsbreite *FWHM* der A_{1g} -Mode (419 cm^{-1}) und der E_g -Mode (381 cm^{-1}) in Abhängigkeit der Teilchenfluenz ist in Abbildung 4.35 oben gezeigt.

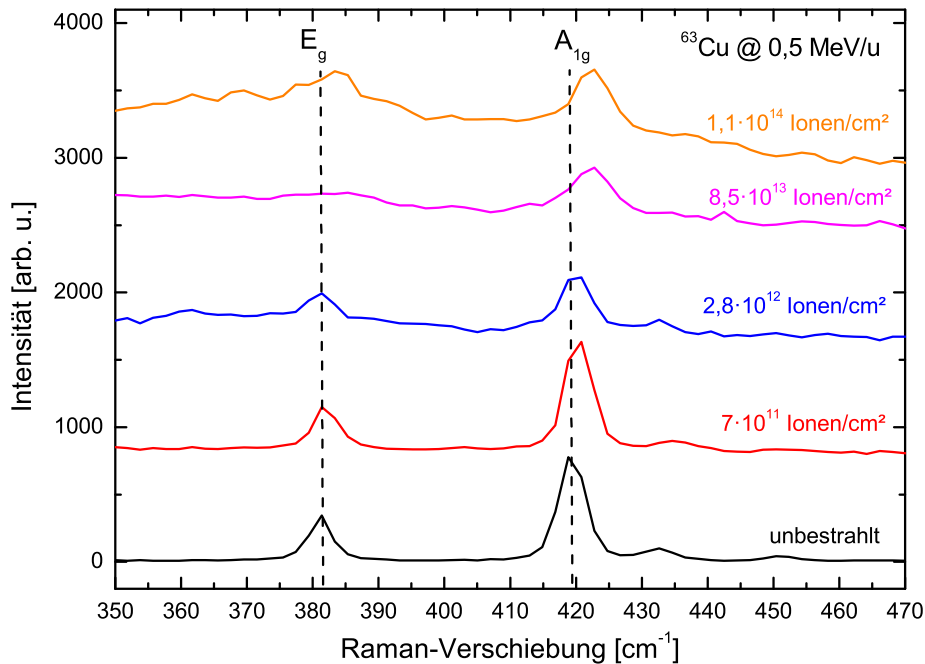


Abbildung 4.34.: Entwicklung der Raman-Spektren in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz.

Die Verschiebung von Raman-Moden im Festkörper ist darauf zurückzuführen, dass die Frequenz der mit dem einfallenden Photon wechselwirkenden Phononen abnimmt (Rotverschiebung) bzw. zunimmt (Blauverschiebung). Die Ursachen dafür können auf unterschiedliche Einflüsse wie z.B. Temperatur, Spannungen, strukturelle Änderungen des Materials etc. zurückgeführt werden [92]. Auch Eigenspannungen im Festkörper resultieren in einer Verschiebung der Position der Raman-Moden [139]. Im Allgemeinen kann man bei Druckeigenspannungen eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beobachten, während bei Zugeigenspannungen eine Verschiebung der Peak-Position zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten ist [140, 141].

Die Verschiebung des A_{1g} - sowie der E_g -Mode in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz ist in Abbildung 4.35 unten gezeigt. Es kann eine leichte Blauverschiebung des A_{1g} -Peaks von 419 cm^{-1} für das unbestrahlte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach 422 cm^{-1} für eine akkumulierte Fluenz von $\Phi \sim 10^{14}\text{ Ionen/cm}^2$ registriert werden. Eine Verschiebung der Raman-Moden kann nach [142] mit einer Dehnung des Kristallgitters und der daraus folgenden Lockerung der Auswahlregeln für den q -Vektor beschrieben werden (Gleichung (3.6)). Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten ($\lambda_{ex} = 488\text{ nm}$, d.h. $\bar{\nu} = 2 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$) folgt nach dem Impulserhaltungssatz, dass in einem idealen Kristall nur die Streuung an Phononen mit $q \approx 0$, also an Phononen aus dem Zentrum der *Brillouin-Zone* in Frage kommt. Wird der Festkörper nun durch die Schwerionenbestrahlung geschädigt, nimmt die räumliche Verteilungsfunktion der Phononen zu, was sich in der Aufweichung der Auswahlregel $q \approx 0$ bemerkbar macht. Das bedeutet, dass die Verschiebung

der Phononen-Linie zu höheren Wellenzahlen einer Zunahme des Volumens aufgrund der gebildeten Defekte zuzuschreiben ist.

Diese Beobachtungen sind komplementär zu den in Abschnitt 4.6 durchgeführten Untersuchungen, da auch die Ergebnisse nach der *Williamson-Hall*-Methode das Auftreten von Druckeigenstressungen belegen. Durch die Bestrahlung kommt es zu einer Volumenausdehnung des Kristalls in der geschädigten Region. Da eine solche Volumenzunahme nicht im ungeschädigten Material auftritt, sind hier Zugspannungen parallel zur Probenoberfläche zu erwarten. Sattonnay et al. zeigen ebenfalls, dass im geschädigten Material Druckeigenstressungen und im tiefer liegenden ungeschädigten Material Zugeigenstressungen auftreten um das mechanische Gleichgewicht herzustellen [143].

Raman-Untersuchungen an getemperten Proben zeigen, dass die Peak-Positionen der A_{1g} -Mode bzw. E_g -Mode wieder der des unbestrahlten Materials entsprechen. Ein Ausheilen des Materials bei erhöhten Temperaturen trägt daher auch dazu bei die erzeugten Eigenstressungen wieder abzubauen. Diese Betrachtungen zeigen, dass neben der Stabilisierung der Lichtausbeute auch die mechanische Stabilität der Leuchtschirme durch das Tempern gewährleistet wird. Dadurch wird die Lebensdauer der Leuchtschirme unter Schwerionenbestrahlung signifikant erhöht.

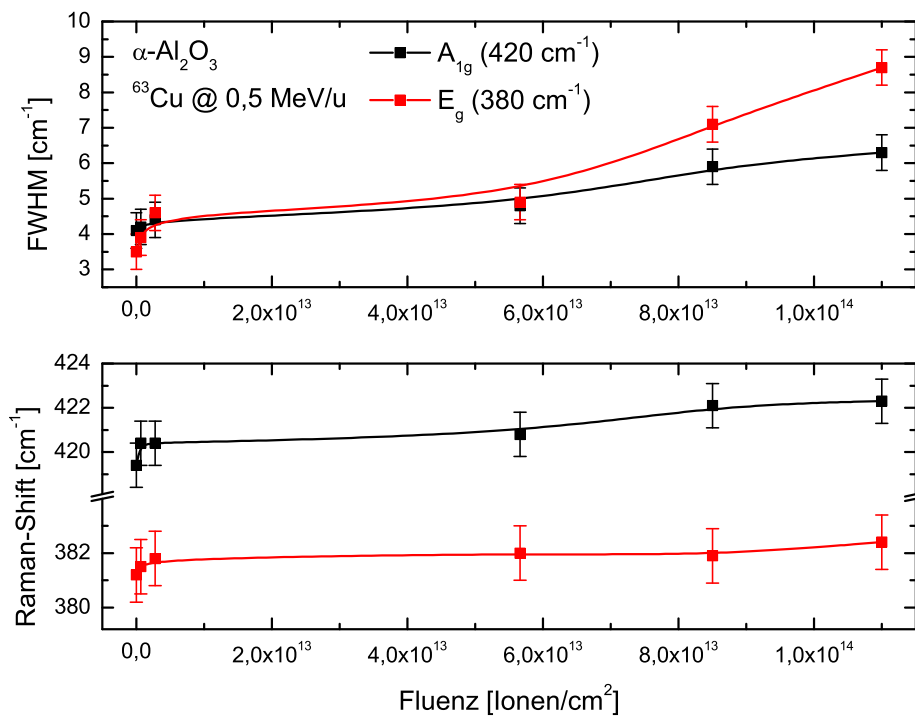


Abbildung 4.35.: Oben: Entwicklung der Peak-Halbwertsbreite *FWHM* in Abhängigkeit der Fluenz. Unten: Verschiebung der A_{1g} - und E_g -Peak-Position in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Fazit und Zusammenfassung

Es wurden einfache intrinsische Szintillatoren (α -Al₂O₃, Al₂O₃/ZrO₂, ZrO₂:MgO, AlN, h-BN) hinsichtlich ihrer lumineszierenden Eigenschaften gegenüber verschiedenen Schwerionenstrahlen unterschiedlicher Energien getestet (Tabelle 3.2). Dabei wurde sowohl die Degradation der Lichtausbeute als auch das Emissionsverhalten in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz untersucht.

In Abschnitt 4.1.1 wird gezeigt, dass das semi-empirische *Birks-Modell* (Gleichung (4.4)) das Degradationsverhalten der Szintillatoren hinreichend gut über einen weiten Fluenzbereich abbilden kann. Aus dem Fit der Daten können der Quenching-Faktor K und der Schadensquerschnitt σ_D bestimmt werden (Tabelle 4.1).

Von den untersuchten Keramiken besitzt α -Aluminiumoxid die höchste Strahlenhärte bei gleichzeitig hinreichend hoher Lichtausbeute (Abbildung 4.1). Trotz der relativ geringen Lichtausbeute gegenüber herkömmlichen Szintillatoren wie etwa P43, NaI:Tl, CsI etc. stellen die untersuchten Oxide dennoch eine Alternative für Leuchtschirmmaterialien aufgrund ihrer guten Strahlenhärte dar.

Es zeigt sich, dass die Strahlparameter, dabei insbesondere der elektronische Energieverlust S_e , einen großen Einfluss auf die Strahlenhärte und die Lichtausbeute hat. Die Lichtausbeute nimmt für Ionen gleicher Energien mit zunehmendem elektronischen Bremsvermögen ab. Die Ursache dafür liegt im Verlauf der radialen Dosis begründet (siehe Abbildungen 4.6 und 4.8). Sowohl der Quenching-Faktor K als auch der Schadensquerschnitt σ_D nehmen mit steigendem S_e -Wert zu (Tabelle 4.3 und Abbildungen 4.9 und 4.10). Für Ionenstrahlen ähnlicher Massen (⁵⁸Ni @ 300 MeV/u und ⁶³Cu @ 0,5 MeV/u) werden unterschiedliche Szintillationsverhalten beobachtet (Abbildung A.6). Die Ursache dafür ist in der Stärke der Defektbildung begründet.

Anhand der in Abschnitt 4.2 betrachteten Emissions- und Absorptionsspektren kann ein Defektbildungsmechanismus für das polykristalline Aluminiumoxid diskutiert werden. Die Emissionsspektren belegen einen komplexen Emissionsprozess in Abhängigkeit der Fluenz (Abbildungen 4.11 und 4.24). Im polykristallinen α -Al₂O₃ ist die Emission von angeregten Farbzentren (F, F⁺, F₂, F₂⁺) für die Szintillation verantwortlich. Die Emission der F- und F₂⁺-Zentren nimmt stetig mit der Dauer der Bestrahlung ab, während die F⁺- und F₂-Emission zu Beginn der Bestrahlung schnell abfällt, dann aber auf einem relativ stabilen Niveau verharrt (Abbildung 4.11). Dieses Verhalten wird einem F-F⁺-Umwandlungsprozess zugeschrieben ($F^* + h \rightarrow F^{+*} \rightarrow F^+ + h\nu$, Abbildung 4.12).

Die Absorptionsspektren zeigen, dass das unbestrahlte polykristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bereits eine erhebliche Konzentration an Defekten besitzt (Abbildung 4.11). Diese kann anhand der *Smakula-Dexter-Formel* (Gleichung (4.16)) auf ca. $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt werden. Die breiten Absorptionsbanden im Bereich von 2,5 eV bis 6 eV belegen die Existenz von F-, F^+ -, F_2^- , F_2^+ - und F_2^{2+} -Farbzentren (Tabelle 4.4). Mit zunehmender Bestrahlung kommt es zur Bildung von F-Zentren und F_2 -Agglomeraten. Der Anstieg der Konzentration an F-, F_2^- , und F_2^+ -Zentren erklärt das durch Konzentrationsquenching verursachte rasche Absinken der Emission dieser Zentren (Abbildung 4.11). Die Konzentration der F- und F^+ -Zentren nimmt zu Beginn der Bestrahlung ebenfalls zu, verharrt jedoch für höhere Fluenzen auf einem relativ stabilen Niveau ($N_F \sim 4,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für $10^{10} < \Phi < 10^{13} \text{ Ionen/cm}^2$ für einen Cu-Ionenstrahl @ 0,5 MeV/u). Im Falle der F^+ -Zentren nimmt deren Konzentration sogar im Laufe der Bestrahlung ab. Das Verhalten wird der mit der Bestrahlung zunehmenden Überlappung der Ionenspuren zugeschrieben, woraus eine Umwandlung von einfachen Farbzentren zu komplexeren Farbzentrenclustern resultiert. Anhand der Umwandlung von F^+ -Zentren kann auch die relative Stabilität der Emission für hohe Fluenzen erklärt werden, da ein Konzentrationsquenching nun vermehrt für die Farbzentrenagglomerate auftritt.

Ein Vergleich der Emissionseigenschaften von grobkörnigem (mittlere Korngröße $d = 5 \mu\text{m}$) und feinkörnigem ($d = 0,5 \mu\text{m}$) Aluminiumoxid zeigt, dass v.a. die Emission der F- und F^+ -Zentren des feinkörnigen Materials mit der Bestrahlung zunächst zunimmt und sich später dem Szintillationsverhalten des grobkörnigen Materials angleicht (Abbildung 4.17). Das gegensätzliche Verhalten zum grobkörnigen Material wird auf die geringere Konzentration an F- und F^+ -Zentren zurückgeführt (Abbildung 4.16 und Tabelle 4.6). Bei der Bestrahlung werden zwar auch Defekte erzeugt, diese tragen jedoch zunächst zur zusätzlichen Bildung lumineszierender Zentren bei und erst im Laufe der Bestrahlung setzt ein Quenching des Materials ein.

Die in Abschnitt 4.3 durchgeführten Heizexperimente haben das Ziel, ein thermisches Ausheilen der erzeugten Defekte zu erreichen. Es kann gezeigt werden, dass ein Ausheilen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bereits bei kurzen Temperzeiten ($t \sim 30 \text{ min}$) und moderaten Temperaturen ($T \sim 1000 \text{ K}$) zum Erhalt des ursprünglichen Zustands des Materials führt (Abbildungen 4.25 und 4.27). Dadurch wird die Lichtausbeute des ausgeheilten Materials bei einer erneuten Bestrahlung erhöht (Abbildung 4.18). Als Alternativprozess wird ein *in-situ Annealing* der Szintillatoren, d.h. ein Tempern bei erhöhten Temperaturen bei gleichzeitiger Schwerionenbestrahlung, vorgeschlagen. Durch die Maßnahme kann eine Degradation der Leuchtschirme verhindert und eine Stabilisierung der Lichtausbeute über einen weiten Fluenzbereich erreicht werden (Abbildung 4.19). Damit verbunden ist allerdings ein durch *thermisches Quenching* verursachter massiver Einbruch der Lichtausbeute (Abbildung 4.20).

Die Auswertung der Emissionsspektren zeigt, dass komplexe Umwandlungsprozesse in Abhängigkeit der Temperatur vorliegen (Abbildung 4.23). Während bei Raumtemperatur ein F- zu F^+ -Umwandlungsprozess dominiert (siehe Abschnitt 4.2), ist bei höheren Temperaturen ($T \sim 573 \text{ K}$) die Mobilität der Sauerstoffzwischenlückenatome hoch genug, dass es zu einer Frenkel-Paar-Rekombination der agglomerierten Farbzentren (F_2 , F_2^+ etc.) kommt (Abbildung 4.25). Daraus resultiert eine Stabilisierung der F_2^- - und F_2^+ -Emission bis hin zu hohen Fluenzen (Abbildung 4.23). Bei noch höheren Temperaturen ($T \sim 773 \text{ K}$) dissoziieren die gebildeten Cluster, was sich in einer Abnahme der Absorption der Agglomerate bei einer

gleichzeitigen Zunahme der Konzentration einfacher Farbzentren (F , F^+) bemerkbar macht (Abbildungen 4.25 und 4.26). Die Emission einfacher F-Zentren dominiert erneut (Abbildung 4.23).

Die Aktivierungsenergien E_a für das Ausheilen der Farbzentren können über Gleichung (4.25) abgeschätzt werden. Die berechneten Werte liegen bei $\sim 0,3$ eV für einfache Farbzentren (F , F^+) und zwischen 0,15 eV bis 0,8 eV für Agglomerate.

Somit stellt das Ausheizen des Materials ein wirksames Instrument dar, um die Strahlenhärte der Leuchtschirme zu erhöhen.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung bestrahlter Proben deutet auf eine Amorphisierung der Leuchtschirme hin. Dies ist in der Zunahme der Halbwertsbreite $FWHM$ und des Untergrundes sowie der Abnahme der Reflexintensitäten begründet (Abbildung 4.29). Anhand der *Scherrer-Gleichung* kann eine Abnahme des mittleren Kristallitdurchmessers der bestrahlten Proben im Vergleich zum unbestrahlten Material festgestellt werden. Die Auswertung der Daten nach der *Williamson-Hall-Methode* belegt die zunehmende Induzierung von Druckeigenstressungen im Laufe der Schwerionenbestrahlung (Abbildung 4.30). Die Raman-Untersuchungen belegen eine eindeutige Amorphisierung der Proben (Abbildung 4.34). Es wird eine signifikante Abnahme sowie Verbreiterung der Phononenlinien beobachtet, was auf einen Bruch der Al–O-Bindungen hinweist. Auch die Blauverschiebung der Raman-Moden zu höheren Wellenzahlen weisen auf die Induzierung von Druckeigenstressungen des Kristallgitters hin (Abbildung 4.35). Das Tempern des Materials baut die induzierten Eigenstressungen ab, was zur Erhöhung der mechanischen Langzeitstabilität der Leuchtschirme beiträgt.

5.2 Ausblick

Diese Arbeit studiert das Szintillationsverhalten und die Strahlenhärte verschiedener Keramiken in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz, des Teilchenflux, des elektronischen Energieverlustes und der Targettemperatur.

Die Degradation der Lichtausbeute der hier untersuchten Materialien kann mit dem von Birks und Black entwickelten Modell beschrieben werden.

Die in Abschnitt 5.1 zusammengefassten Ergebnisse belegen, dass sich von den untersuchten Materialien reines α - Al_2O_3 als strahlenhärteste Szintillatorkeramik bei hinreichend hoher Lichtausbeute als am besten erwiesen hat.

Das thermische Ausheilen der Leuchtschirme während des Strahlbetriebs ermöglicht es, die Lebensdauer weiter zu erhöhen. Ein thermisches Quenching des Materials muss dabei in Kauf genommen werden. Die Ergebnisse belegen jedoch, dass ein thermisches Ausheilen der Materialien zu einer deutlichen Stabilisierung der Lichtausbeute selbst bei hohen Teilchenfluenzen führt. Emissions- und Absorptionsspektren zeigen einen komplexen Ausheilungsprozess der Leuchtschirme in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Die Kinetik des Ausheilens der Farbzentren in Al_2O_3 wird dabei maßgeblich durch die erhöhte Mobilität von Sauerstoffzwischengitteratomen bestimmt, welche sehr viel größer ist als die der Farbzentren. Die Ausheilung setzt bereits bei moderaten Temperaturen von ca. 400 – 500 K ein.

Jedoch muss die Eignung der Methode hinsichtlich der Abbildungseigenschaften der Leuchtschirme überprüft werden, wie sie auch in [3] Gegenstand der Untersuchung waren. In einem möglichen Anschlussexperiment sollte daher das abgebildete Strahlprofil in Abhängigkeit von Targettemperatur und

akkumulierter Fluenz untersucht und mit geeigneten Referenzmethoden (Profilgitter, Backen-Scan) verglichen werden. Ein geeigneter Ort für das Experiment ist der Strahlzweig X2 des UNILAC, da hier bereits die erforderliche technische Ausstattung vorhanden ist. Der Strahlzweig muss jedoch um den nötigen Heizaufbau erweitert werden.

Weiterhin ist es nötig, die Effektivität der *ex-situ* Ausheilung zu überprüfen. Dazu müssen mit definierten Strahlparametern die Leuchtschirme bestrahlt und deren Lichtausbeute bestimmt werden. Anschließend müssen die Proben isochron getempert und erneut bestrahlt werden.

Da das thermische Quenching der Materialien einen immensen aber unvermeidlichen Effizienzverlust der Szintillation bedeutet, können alternativ andere Methoden getestet werden, um ein Ausheilen des Materials zu erzielen. Eine Möglichkeit bietet die Bestrahlung mit UV-Licht (*Optical bleaching*). Diese Methode kann jedoch nur während der Pulspausen des UNILAC verwendet werden, da das einstrahlende Licht sonst die Messung verfälschen würde. Alternativ wäre auch eine Ausheilung unter Verwendung eines Elektronenstrahls denkbar. Es ist bekannt, dass bei Überschreiten eines materialspezifischen Schwellwertes des elektronischen Energieverlustes die Diffusion von Defekten im Material deutlich erhöht werden kann [17]. Bei simultaner Bestrahlung von Keramiken mit Schwerionen und Elektronen ist es somit möglich die zur Amorphisierung nötige Dosis signifikant zu erhöhen [78]. Es sollte untersucht werden, ob dieses Verhalten auch auf die Ausheilung der Leuchtschirme übertragen werden kann.

Da die Sensitivität des für die Szintillationsmessungen verwendeten optischen Systems (Kamera und Objektiv) unterhalb von 370 nm stark abnimmt, kann es geeignet sein, einen UV-Aufbau zu verwenden. Ein solcher wurde bereits zur Bestimmung der Emissionsspektren genutzt; es zeigt sich dabei, dass gerade die Szintillation der untersuchten strahlenharten Oxidkeramiken oft im UV-Bereich liegt und zudem äußerst stabil ist. Auch bei der *in-situ* Temperung der α -Al₂O₃-Proben erweisen sich die F⁺- und F₂-Zentren als stabile Emissionszentren. Bisher sind allerdings die Abbildungseigenschaften der im UV-Bereich emittierenden F⁺- und F₂-Zentren nicht hinreichend untersucht worden.

Auch die in Kapitel 4.1.3 beobachteten Abhängigkeiten der Szintillation vom elektronischen Energieverlust S_e sollte weiter untersucht werden. Dazu sollten zunächst systematische Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses des Energieverlustes auf

- Lage bzw. Niveau der Szintillation
- Schadensquerschnitt σ und
- Quenching-Faktor K

betrieben werden und die Gültigkeit der Modelle überprüft werden. Die Kenntnis des Einfluss des elektronischen Energieverlustes auf die Szintillation ist von großer Bedeutung für eine korrekte Bestimmung des Teilchenflux mit dem Leuchtschirm.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Rutherford, The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom, *Philos. Mag.* **21** (1911), 669-688.
- [2] P. Strehl, Beam Instrumentation and Diagnostics, Springer-Verlag, Berlin, 2006.
- [3] E. Gütlich, Abbildungseigenschaften von Szintillatoren für Schwerionenstrahlen und diesbezügliche Modellrechnungen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2011.
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2699/>, [05.08.2015].
- [4] P. Forck, Lecture Notes on Beam Instrumentation and Diagnostics, Skript, GSI Darmstadt, 2010.
http://www-bd.gsi.de/conf/juas/juas_script.pdf, [05.08.2015].
- [5] E. Gütlich, P. Forck, B. Walasek-Höhne, W. Ensinger, Scintillation screen investigations for high-current ion beams, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57** (2010), 1414-1419.
- [6] E. Gütlich, P. Forck, B. Walasek-Höhne, W. Ensinger, Scintillation screen studies for high-dose ion beam applications, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59** (2012), 2354-2359.
- [7] B. Walasek-Höhne, C. Andre, P. Forck, E. Gütlich, G. Kube, P. Lecoq, A. Reiter, Scintillating Screen Applications in Accelerator Beam Diagnostics, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59** (2012), 2307-2312.
- [8] https://www.gsi.de/fileadmin/_migrated/pics/fair-topologie.jpg, [05.08.2015].
- [9] W.R. Leo, Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [10] K. Nakamura et al. (Particle Data Group), Particle Physics Booklet, *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **37**, 2010.
<http://pdg.lbl.gov>
- [11] P.A. Rodnyi, Physical Processes in Inorganic Scintillators, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [12] F. Bloch, Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie, *Annalen der Physik* **5** (1933), 285-320.
- [13] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010), *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **268** (2010), 1818-1823.
<http://srim.org/>
- [14] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged Particle Tracks in Solids, *J. Appl. Phys.* **36** (1965), 3645-3652.
- [15] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **166-167** (2000), 903-912.
- [16] M. Lang, R. Devanathan, M. Toulemonde, C. Trautmann, Advances in understanding of swift heavy-ion tracks in complex ceramics, *Curr. Opin. Solid St. M.* **19** (2015), 39-48.

- [17] S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, D.T. Hoelzer, On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **191** (2002), 758-766.
- [18] M. Toulemonde, S. Bouffard, F. Studer, Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **91** (1994), 108-123.
- [19] V.A. Skuratov, S.J. Zinkle, A.E. Efimov, K. Havancsak, Surface defects in Al₂O₃ and MgO irradiated with high-energy heavy ions, *Surf. Coat. Technol.* **196** (2005), 56-62.
- [20] J.C. Bourgoin, J.W. Corbett, H.L. Frisch, Ionization enhanced diffusion, *J. Chem. Phys.* **59** (1973), 4042-4046.
- [21] S.J. Zinkle, Effect of irradiation spectrum on the microstructural evolution in ceramic insulators, *J. Nucl. Mater.* **219** (1995), 113-127.
- [22] R. Katz, F.A. Cucinotta, C.X. Zhang, The calculation of radial dose from heavy ions; predictions of biological action cross sections, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **107** (1996), 287-291.
- [23] J.A. Gledhill, The range-energy relation for 0.1-600 keV electrons, *J. Phys. A: Math. Gen.* **6**, 1973.
- [24] A. Menchaca-Rocha, A simplified scintillator-response formula for multiple-ion energy calibrations, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **602** (2009), 421-424.
- [25] Bild: M. Skupinski, Universität Uppsala.
- [26] D. Horn, G.C. Ball, A. Galindo-Uribarri, E. Hagberg, R.B. Walker, R. Laforest, J. Pouliot, The mass dependence of CsI(Tl) scintillation response to heavy ions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **320** (1992), 273-276.
- [27] J.B. Birks and F.A. Black, Deterioration of Anthracene under α -Particle Irradiation, *Proc. Phys. Soc. A* **64** (1951), 511.
- [28] J.B. Birks, *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [29] V.I. Tretyak, Semi-empirical calculation of quenching factors for ions in scintillators, *Astropart. Phys.* **33** (2010), 40-53.
- [30] E. Belmont-Moreno, A. Menchaca-Rocha, K. Michaelian, Application of a specific luminescence model to heavy-ion scintillation detection, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **332** (1994), 202-205.
- [31] K. Michaelian, A. Menchaca-Rocha, E. Belmont-Moreno, Scintillation response of nuclear particle detectors, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **356** (1995), 297-303.
- [32] P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin, M. Korzhik, C. Pedrini, *Inorganic Scintillators for Detector Systems - Physical Principles and Crystal Engineering*, Springer Verlag, Berlin, 2006.
- [33] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [34] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie - Eine Einführung*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [35] C. Pedrini, Scintillation Mechanisms and Limiting Factors on Each Step of Relaxation of Electronic Excitations, *Phys. Solid State* **47** (2005), 1406-1411.
- [36] W. Shockley, Problems related to p-n junctions in silicon, *Solid State Electron.* **2** (1961), 35-67.

- [37] P.A. Rodnyi, Core-valence luminescence in scintillators, *Radiat. Meas.* **38** (2004), 343-352.
- [38] R.A. Glukhov, A.N. Belsky, C. Pedrini, A.N. Vasil'ev, Simulation of energy conversion and transfer in CeF₃ after VUV photon absorption, *J. Alloy. Comp.* **275-277** (1998), 488-492.
- [39] R.G. Abhilash Kumar, S. Hata, Ken-ichi Ikeda, K.G. Gopchandran, Luminescence dynamics and concentration quenching in Gd_{2-x}Eu_xO₃ nanophosphor, *J. Ceram. Int.* **41** (2015), 6037-6050.
- [40] R. Chen, J.L. Lawless, V. Pagonis, A model for explaining the concentration quenching of thermoluminescence, *Radiat. Meas.* **46** (2011), 1380-1384.
- [41] P.D. Johnson, F.E. Williams, Specific magnetic susceptibilities and related properties of manganese-activated zinc fluoride, *J. Chem. Phys.* **18** (1950), 323-326.
- [42] P.D. Johnson, F.E. Williams, The interpretation of the dependence of luminescent efficiency on activator concentration, *J. Chem. Phys.* **18** (1950), 1477-1483.
- [43] G. Grosso, G.P. Parravicini, Solid state physics, Academic Press, Amsterdam, 2000.
- [44] M.J. Weber, Selective excitation and decay of Er³⁺ fluorescence in LaF₃, *Phys. Rev.* **156** (1967), 231-241.
- [45] M.J. Weber, Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er³⁺ in LaF₃, *Phys. Rev.* **157** (1967), 262-272.
- [46] N.F. Mott, R.W. Gurney, Luminescence in solids, *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939), 69-73.
- [47] B.P. Sobolev, Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors, Inst. D'estudis Catalan, Barcelona, 1994.
- [48] Y.I. Gusev, V.Y. Egorov, E.N. Melchakov, I.A. Mironov, V.M. Reiterov, P.A. Rodnyi, D.M. Seliverstov, N.G. Zakharov, Effect of alkali-earth and rare-earth elements on scintillation properties of cerium fluoride crystals, Int. Workshop Physical Processes in Fast Scintillators (1994), 86.
- [49] G. Miersch, D. Habs, J. Kenntner, D. Schwalm, A. Wolf, Fast scintillators as radiation resistant heavy-ion detectors, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **369** (1996), 277-283.
- [50] D. Broggio, J.M. Jung, R. Barillou and T. Yamauchi, Degradation of the scintillation yield of anthracene under high-fluence carbon ion beams, *Radiat. Meas.* **39** (2005), 283-287.
- [51] W.J. Weber, Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **166-167** (2000), 98-106.
- [52] J.F. Gibbons, Ion implantation in semiconductors - Part II: Damage production and annealing, *Proc. IEEE* **60** (1972), 1062-1096.
- [53] R.P. Webb, G. Carter, The effects of annealing upon the accumulation of amorphousness in a composite model of disorder production, *Radiat. Eff.* **59** (1981), 69-76.
- [54] M. Kobayashi, M. Ishii, Effect of cerium doping on the radiation hardness of gadolinium silicate Gd₂SiO₅, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **82** (1993), 85-90.
- [55] Y. Chen, M.M. Abraham, Radiation damage in Al₂O₃ crystals implanted with 3.8 MeV Fe²⁺ ions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **59-60** (1991), 1163-1166.

-
- [56] M. Izerrouken, T. Benyahia, Absorption and photoluminescence study of Al_2O_3 single crystal irradiated with fast neutrons, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **268** (2010), 2987-2990.
- [57] M. Izerrouken, Y. Djouadi, H. Zirour, Annealing process of F- and F^+ -centers in Al_2O_3 single crystal induced by fast neutrons irradiation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **319** (2014), 29-33.
- [58] S. Hunklinger, Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, München, 2011.
- [59] R.H. Silsbee, F-Band Oscillator Strength Determination in KCl and NaCl, *Phys. Rev.* **103** (1956), 1675-1681.
- [60] N.F. Mott, R.W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press, Oxford, 1948.
- [61] F. Agullo-Lopez, F. Jaque, Unified model for all stages of F-coloring of NaCl, *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973), 1949-1960.
- [62] A.E. Hughes, Colloid formation in irradiated insulators, *Radiat. Eff.* **74** (1983), 57-76.
- [63] K. Schwartz, C. Trautmann, A.S. El-Said, R. Neumann, M. Toulemonde, W. Knolle, Color-center creation in LiF under irradiation with swift-heavy ions: Dependence on energy loss and fluence, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 184104.
- [64] D. Millers, S. Chernov, L. Grigorieva, et al., Luminescence and transient absorption of doped $PbWO_4$ scintillator crystals, Proc. of the 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications, SCINT99 (2000), 613-618.
- [65] A.I. Popov, E.A. Kotomin, J. Maier, Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **268** (2010), 3084-3089.
- [66] K. Takahashi, J. Miyahara, Y. Shibahara, Photostimulated Luminescence (PSL) and color centers in $BaFX:Eu^{2+}$ ($X=Cl, Br, I$) phosphors, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985), 1492-1494.
- [67] N. Itoh, Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides, *Adv. Phys.* **31** (1982), 491-551.
- [68] A. Morono, E.R. Hodgson, On the origin of F^+ centre radioluminescence in sapphire, *J. Nucl. Mater.* **249** (1997), 128-132.
- [69] F. Hinterberger, Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [70] K. Wille, Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen, Springer Fachmedien, Wiesbaden, 1992.
- [71] S. Akhmadaliev, R. Heller, D. Hanf, G. Rugel, S. Merchel, The new 6-MV AMS-facility DREAMS at Dresden, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **294** (2013), 5-10.
- [72] G. Ising, Prinzip einer Methode zur Herstellung von Kanalstrahlen hoher Voltzahl, *Ark. Mat. Astron. Fys.* **18** (1924), 1-4.
- [73] R. Wideröe, Über ein neues Prinzip zur Herstellung hoher Spannungen, *Arch. Elektrotech.* **21** (1928), 387-406.
- [74] L.W. Alvarez, The design of a proton linear accelerator, *Phys. Rev.* **70** (1946), 799-800.

- [75] Homepage des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung, https://www.gsi.de/de/forschung_beschleuniger/beschleunigeranlage.htm, [05.08.2015].
- [76] Foto: J.M. Hosan / HA Hessen Agentur
- [77] K. Trachenko, Understanding resistance to amorphization by radiation damage, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 1491-1515.
- [78] R. Devanathan, K.E. Sickafus, W.J. Weber, M. Nastasi, Effects of ionizing radiation in ceramics, *J. Nucl. Mater.* **253** (1998), 113-119.
- [79] N. Itoh, D.M. Duffy, S. Khakshouri, A.M. Stoneham, Making tracks: electronic excitation roles in forming swift heavy ion tracks, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 474205.
- [80] K. Trachenko, M. Pruneda, E. Artacho, M.T. Dove, How the nature of the chemical bond governs resistance to amorphization by radiation damage, *Phys. Rev. B* **71** (2005), 184104.
- [81] T. Lefèvre et al., Scintillating Screens Study For LEIR/LHC Heavy Ion Beams, Proceedings of DIPAC 2005 <http://www.jacow.org/>
- [82] C.D. Johnson, The Development of and Use of Alumina Ceramic Fluorescent Screens, CERN Status Report, CERN/PS/90-42(AR), 1990.
- [83] Homepage BCE Special Ceramics GmbH, Mannheim, Deutschland. <http://www.bce-special-ceramics.de/> [08.08.2015].
- [84] Homepage des Fraunhofer Instituts für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Dresden, Deutschland. <http://www.ikts.fraunhofer.de/> [08.08.2015].
- [85] C. Zhou, X. Gao, Y. Xu, G. Buntkowsky, Y. Ikuhara, R. Riedel, E. Ionescu, Synthesis and high-temperature evolution of single-phase amorphous Si–Hf–N ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** (2015), 2007-2015.
- [86] R. Haseitl, C. Andre, F. Becker, P. Forck, Beamview - A data acquisition system for optical beam instrumentation, Proc. Int. Workshop on Personal Computer and Particle Accelerator Controls (PCaPAC) (2008), 180-182.
- [87] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* **9** (2012), 671-675.
- [88] A.A. Golubev, A.V. Kantsyrev, V.E. Luckjashin, A. Fertman, A.V. Kunin, V.V. Vatulin, A.S. Gnutov, Y.V. Panova, H. Iwase, E. Mustafin, D. Schardt, K. Weyrich, N.M. Sobolevskiy, L.N. Latysheva, Measurement of the energy deposition profile for ^{238}U ions with specific energy 500 and 950 MeV/u in stainless steel and copper targets, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **263** (2007), 339-344.
- [89] P. Filliatre, C. Jammes, B. Geslot, Stopping power of fission fragments of ^{252}Cf in argon: A comparison between experiments and simulation with the SRIM code, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **618** (2010), 294-297.
- [90] Homepage der Momentive Performance Materials Inc. <http://www.momentive.com/ProductFamily/Ceramics.aspx?id=9589>, [01.07.2015].
- [91] Perkin Elmer Lambda 800/900 User's Guide, 2001.

-
- [92] A. Zoubir, Raman Imaging – Techniques and Applications, Springer-Verlag, Berlin, 2012.
- [93] E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach, John Wiley Sons Ltd, West Sussex, 2005.
- [94] HORIBA Jobin Yvon GmbH, LabRAM Series Brochure, Bensheim, Germany, 2001.
- [95] M. De Graef, M.E. McHenry, Structure of Materials, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [96] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, Vieweg+Teubner GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.
- [97] A. Savitzky, M.J.E. Golay, Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, *J. Anal. Chem.* **36** (1964), 1627-1639.
- [98] W.J. Weber, L.M. Wang, N. Yu, The irradiation-induced crystalline-to-amorphous phase transition in α -SiC, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **116** (1996), 322-326.
- [99] W.J. Weber, R.C. Ewing, L.M. Wang, The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in zircon, *J. Mater. Res.* **9** (1994), 688-698.
- [100] A. Lieberwirth, W. Ensinger, P. Forck, S. Lederer, Response from Inorganic Scintillation Screens Induced by High Energetic Ions, Proc. 15th Int. Conf. on Swift Heavy Ions in Matter, SHIM (2015), im Druck.
- [101] R. Krishnakumar, F. Becker, W. Ensinger, P. Forck, R. Haseitl, B. Walasek-Höhne, Imaging Properties of Scintillation Screens for High Energetic Ion Beams, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59** (2012), 2301-2306.
- [102] A. Quaranta, S. Vomiero, S. Carturan, G. Maggioni, G. Della Mea, New high radiation resistant scintillating thin films, *Synth. Metals* **138** (2003), 275-279.
- [103] N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Haas, C. Trautmann, A. Meftah, M. Toulemonde, Damage creation threshold of Al_2O_3 under swift heavy ion irradiation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **146** (2012), 247-253.
- [104] B. Evans, A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in α - Al_2O_3 : their relation to radiation-induced electrical degradation, *J. Nucl. Mater.* **219** (1995), 202-223.
- [105] Y. Song, Q. Liu, Y. Sun, J. Liu, Z. Zhu, Color center formation in α - Al_2O_3 induced by high energy heavy ions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **254** (2007), 268-272.
- [106] J. Crawford, Jr., Defects and defect processes in ionic oxides: where do we stand today? *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **1** (1984), 159-165.
- [107] K.H. Lee, J.H. Crawford Jr., Luminescence of the F-center in sapphire, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 3217-3221.
- [108] B.D. Draeger, G.P. Summers, Defects in unirradiated α - Al_2O_3 , *Phys. Rev. B* **19** (1979), 1172-1177.
- [109] N. Kristianpoller, A. Rehavi, A. Shmilevich, D. Weiss, R. Chen, Radiation effects in pure and doped Al_2O_3 crystals, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **141** (1998), 343-346.
- [110] R.H. Silsbee, R Center in KCl: Stress Effects in Optical Absorption, *Phys. Rev.* **138** (1969), 180-197.
- [111] D.L. Dexter, Theory of the Optical Properties of Imperfections in Nonmetals, *Solid State Phys.* **6** (1958), 353-411.

- [112] D. Poelman, P.F. Smet, Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) 1850-1857.
- [113] B. Evans, M. Stapelbroek, Optical properties of the F^+ center in crystalline Al_2O_3 , *Phys. Rev. B* **18** (1978) 7089-7098.
- [114] C. Trautmann, K. Schwartz, J.M. Costantini, T. Steckenreiter, M. Toulemonde, Radiation defects in lithium fluoride induced by heavy ions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **146** (1998), 367-378.
- [115] V.S. Kortov, Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection, *Radiat. Meas.* **45** (2010), 512-515.
- [116] D. Schauries, M. Lang, O.H. Pakarinen, S. Botis, B. Afra, M.D. Rodriguez, F. Djurabekova, K. Nordlund, D. Severin, M. Bender, W.X. Li, C. Trautmann, R.C. Ewing, N. Kirby, P. Kluth, Temperature dependence of ion track formation in quartz and apatite, *J. Appl. Crystallogr.* **46** (2013), 1558-1563.
- [117] E.A. Kotomin, V.N. Kuzovkov, A.I. Popov, R. Vila, Kinetics of F center annealing and colloid formation in Al_2O_3 , *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* (2015).
- [118] Y.F. Zhukovskii, A. Platonenko, S. Piskunov, E.A. Kotomin, *Ab initio* simulations on migration paths of interstitial oxygen in corundum, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* (2015).
- [119] S.J. Zinkle, C. Kinoshita, Defect production in ceramics, *J. Nucl. Mater.* **251** (1997), 200-217.
- [120] W.D. Kingery, Effect of low temperature neutron irradiation and 20-400° C annealing on the density and lattice parameters of aluminum oxide and magnesium oxide, *J. Nucl. Mater.* **24** (1967), 21-33.
- [121] W. Primak, Kinetics of Processes Distributed in Activation Energy, *Phys. Rev.* **100** (1955), 1677-1689.
- [122] C.T. Chantler, Theoretical Form Factor, Attenuation and Scattering Tabulation for $Z=1-92$ from $E=1-10$ eV to $E=0.4-1.0$ MeV, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24** (1995), 71-643.
National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, <http://physics.nist.gov/ffast>, [21.10.2015].
- [123] International Centre for Diffraction Data. PDF Card Number: 00-010-0173, 2015.
- [124] R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard, Jr., Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste, *Prog. Nucl. Energy* **29** (1995), 63-127.
- [125] L.W. Hobbs, F.W. Clinard, Jr., S.J. Zinkle, R.C. Ewing, Radiation effects in ceramics, *J. Nucl. Mater.* **216** (1994), 291-321.
- [126] S.J. Zinkle, Microstructure of Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$ irradiated at low temperatures, *J. Nucl. Mater.* **253** (1998), 120-132.
- [127] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Göttinger Nachrichten* **2** (1918), 98-100.
- [128] T. Aruga, Y. Katano, T. Ohmichi, S. Okayasu, Y. Kazumata, Amorphization behaviors in polycrystalline alumina irradiated with energetic iodine ions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **166-167** (2000), 913-919.
- [129] N. Okubo, N. Ishikawa, M. Sataka, S. Jitsukawa, Surface amorphization in Al_2O_3 induced by swift heavy ion irradiation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **314** (2013), 208-210.

-
- [130] K.R. Nagabhushana, B.N. Lakshminarasappa, F. Singh, Photoluminescence and Raman studies in swift heavy ion irradiated polycrystalline aluminum oxide, *Bull. Mater. Sci.* **32** (2009), 515-519.
- [131] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed Aluminium and Wolfram, *Acta Metall.* **1** (1953), 22-31.
- [132] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, Ramin Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sci.* **13** (2011), 251-256.
- [133] B.E. Warren, B.L. Averbach, The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns, *J. Appl. Phys.* **21** (1950), 595-599.
- [134] G.G. Stoney, The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis, *Proc. R. Soc. Lond. A* **82** (1909), 172-175.
- [135] G.C.A.M. Janssen, M.M. Abdalla, F. van Keulen, B.R. Pujada, B. van Venrooy, Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers, *Thin Solid Films* **517** (2009), 1858-1867.
- [136] Bilbao Crystallographic Server, <http://www.cryst.ehu.es/>, [15.07.2015].
- [137] R. Krishnan, R. Kesavamoorthy, S. Dash, A.K. Tyagi, B. Raj, Raman spectroscopic and photoluminescence investigations on laser surface modified α -Al₂O₃ coatings, *Scripta Mater.* **48** (2003), 1099-1104.
- [138] T. Jawhari, Micro-Raman spectroscopy of the solid state: applications to semiconductors and thin films, *Analisis* **28** (2000), 15-21.
- [139] X. Wang, Y. Zhang, S. Liu, Z. Zhao, Depth profiling by Raman spectroscopy of high energy ion irradiated silicon carbide, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **319** (2014), 55-61.
- [140] D. McNamara, P. Alveen, S. Damm, D. Carolan, J.H. Rice, N. Murphy, A. Ivankovi, A Raman spectroscopy investigation into the influence of thermal treatments on the residual stress of polycrystalline diamond, *Int. J. Refract. Met. H.* **52** (2015), 114-122.
- [141] J. Gou, L.Q. Zhang, C.H. Zhang, Y. Song, Y.T. Yang, J.J. Li, Y.C. Meng, H.X. Li, Effects of irradiation of 290 MeV U-ions in GaN epi-layers, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **307** (2013), 89-92.
- [142] E. Martin, J. Jiménez, M. Chafai, MicroRaman study of crystallographic defects in SiC crystals, *Solid-State Electron.* **42** (1998), 2309-2314.
- [143] G. Sattonnay, M. Lahrichi, A. Benyagoub, J.M. Costantini, F. Garrido, L. Thomé, C. Trautmann, Structural modifications induced by swift heavy ions in cubic stabilized zirconia: An X-ray diffraction investigation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **257** (2007), 476-479.

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Schematische Darstellung der existierenden GSI-Beschleunigeranlage (blau) sowie der geplanten FAIR-Anlage (rot) [8].	8
2.1.	Darstellung des Energieverlustes in Abhängigkeit der kinetischen Energie am Beispiel eines ^{63}Cu -Ionenstrahls in Al_2O_3 . Berechnet mit SRIM [13].	10
2.2.	<i>Bragg-Kurve</i> für ^{63}Cu @ 170 MeV/u in Al_2O_3 . Das Maximum des elektronischen Bremsvermögens wird Bragg-Peak genannt. Berechnet mit SRIM [13].	11
2.3.	Illustration der Wechselwirkungen eines Projektils mit einem Festkörper [25].	13
2.4.	Radiale Dosisverteilung von ^{63}Cu -Ionen in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	14
2.5.	Allgemeines Relaxationsschema angeregter elektronischer Zustände in einem intrinsischen Szintillator, nach [35].	16
2.6.	Strahlende und nichtstrahlende Übergänge angeregter Elektronen und Löcher. (E: Exziton, D: Donator, A: Akzeptor, H: Haftstelle, R: tiefe Störstelle, Rekombinationszentrum); nach [34].	19
2.7.	Franck-Condon-Modell. (1) Absorption, (2) Thermalisierung, (3) Emission, (4) Thermalisierung; nach [43].	21
2.8.	Einfluss der Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, der Energiedifferenz und der Bindungsstärke auf die Rate nichtstrahlender Übergänge; nach [33].	22
2.9.	Entwicklung des geschädigten Volumenanteils x als Funktion der Fluenz Φ für das <i>Direct-impact</i> und <i>Cascade-overlap</i> Modell.	25
2.10.	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben vor und nach der Bestrahlung mit ^{197}Au -Ionen bei 5,9 MeV/u (Werte für die Fluenzen in Ionen/cm ²).	29
2.11.	Schematische Struktur eines F-Zentrums, eines V_K -Zentrums (<i>self-trapped hole</i> , <i>STH</i>) und eines H-Zentrums in einem Ionenkristall mit NaCl-Struktur, nach [11].	30
2.12.	Prinzipskizze eines Zweistufen-Tandembeschleunigers, nach [71]	34
2.13.	Tank des 6 MV Tandetron Beschleunigers am Ionenstrahlzentrum des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf.	35
2.14.	Prinzipschema eines HF-Linearbeschleunigers, nach [69]	36
2.15.	Die Aufnahme zeigt einen Ausschnitt des 120 m langen UNILACs der GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH. Zu erkennen ist der Hochstrominjektor <i>HSI</i> , bestehend aus einem <i>RFQ</i> (<i>grün</i>) und 2 <i>IH-Kavitäten</i> (<i>orange</i>). Im Hintergrund schließen sich die Alvarez-Tanks an [76].	37
2.16.	Aufnahme der 4 Alvarez-Tanks, in denen die Ionen von 1,4 MeV/u auf eine maximale Energie von 11,4 MeV/u beschleunigt werden.	37
3.1.	Experimenteller Aufbau zur Aufnahme der Szintillation am HZDR	41
3.2.	Experimentelle Aufbauten mit (1) Probenkammer, (2) CCD-Kamera, (3) Objektiv, (4) Spektrometer, (5) Kamerakontrolleinheit, (6) Objektiv-Steuereinheit, (7) Funktionsgenerator, (8) USB-Oszilloskop, (9) Messrechner, (10) Sichtfenster	43
3.3.	Leuchtfleck von Aluminiumoxid während der Bestrahlung mit ^{63}Cu -Ionen @ 0,5 MeV/u mit eingezeichneter <i>region of interest</i> , <i>ROI</i> (links) und Emissionsspektrum des selben Materials (rechts).	44
3.4.	Kalibration der Wellenlänge und der Intensität.	45

3.5.	Screenshot des zur Datenakquise verwendeten Programms <i>Beamview</i> . (1) Bild, (2) horizontale und vertikale Projektion des Bildes, (3) Histogramm (4) Fenster zum Starten und Beenden der Messung sowie zum Speichern der Bilder, (5) Log-Fenster, indem alle vorgenommenen Änderungen angezeigt werden.	46
3.6.	Bestimmung der Chip- und Irisfunktion.	48
3.7.	REM-Aufnahmen (SE-Bild) einer mit ^{63}Cu -Ionen ($E = 0,5 \text{ MeV/u}$; $\Phi = 10^9 \text{ Ionen/cm}^{-2}$) bestrahlten Polycarbonatfolie nach Aufätzen der latenten Teilchenspuren.	49
3.8.	Aufnahmen des Bornitrid-Heizers	51
3.9.	Schematischer Aufbau des verwendeten UV-Vis-NIR-Spektrometers, nach [91].	52
3.10.	Schema des verwendeten Raman-Spektroskops, nach [93].	53
3.11.	Bragg-Brentano-Geometrie mit Filter, nach [96].	54
4.1.	Relative Lichtausbeute für bestrahlte Keramiken als Funktion der akkumulierten Fluenz für einen ^{63}Cu -Ionenstrahl bei einer kinetischen Energie von $0,5 \text{ MeV/u}$	57
4.2.	Relative Lichtausbeute von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der akkumulierten Fluenz für einen Cu-Ionenstrahl einer Energie von $0,5 \text{ MeV/u}$. Die Daten wurden entsprechend Gleichung (4.4) sowie linear gefittet. . .	60
4.3.	Relative Lichtausbeute für alle getesteten Keramiken als Funktion der akkumulierten Fluenz für einen Cu-Ionenstrahl einer Energie von $0,5 \text{ MeV/u}$. Die Daten wurden für die Oxide entsprechend Gleichung (4.4) und für die Nitride nach Gleichung (4.7) gefittet.	62
4.4.	Relative Lichtausbeute der getesteten Keramiken als Funktion der akkumulierten Fluenz für einen Cu-Ionenstrahl einer Energie von $0,5 \text{ MeV/u}$. Die Daten wurden entsprechend Gleichung (4.9) gefittet.	63
4.5.	Links: Relative Lichtausbeute für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Funktion des Partikelfluxes für einen ^{63}Cu -Ionenstrahl. Die Daten sind linear gefittet (rot). Rechts: Relative Lichtausbeute pro Ion und deponierter Energie als Funktion der akkumulierten Teilchenfluenz für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Legende gibt den Teilchenflux in $\text{Ionen/cm}^2\cdot\text{s}$ an.	65
4.6.	Relative Lichtausbeute pro Ion und Energie für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Funktion der Fluenz für Projektile unterschiedlicher Massen und Geschwindigkeiten.	66
4.7.	Oben: Verlauf der radialen Dosis für verschiedene Ionen bei einer Energie von jeweils 500 MeV . Unten: Abhängigkeit der Lichtausbeute S bzw. der Lichtausbeute pro Wegstrecke dS/dx vom elektronischen Energieverlust S_e	67
4.8.	Abhängigkeit der relativen initialen Lichtausbeute S/S_0 vom elektronischen Energieverlust S_e	68
4.9.	Abhängigkeit des Schadensradius um die Ionenspur vom elektronischen Energieverlust S_e . Die gestrichelte Linie stellt den gedachten Verlauf dar.	69
4.10.	Abhängigkeit des Quenching-Faktors K vom elektronischen Energieverlust S_e	70
4.11.	Emissionsspektren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Bereich von 320 bis 800 nm bei Raumtemperatur (oben) und Absorptionsspektren (unten) bei verschiedenen Fluenzen. Die in der Legende angezeigten Fluenzen sind in $[\text{Ionen/cm}^2]$ angegeben. Die Positionen der entsprechenden Farbzentren sind markiert nach [104, 106].	72
4.12.	Intensität der F^+ Lumineszenz in Abhängigkeit des Produkts aus Dosisrate (Strahlstrom) und der Wurzel der F-Zentren Emission.	75
4.13.	Beispiel für die Dekonvolution des Absorptionsspektrums.	77
4.14.	Entwicklung der Farbzentrenkonzentrationen in Al_2O_3 in Abhängigkeit der Fluenz für einen ^{197}Au -Ionenstrahl ($5,9 \text{ MeV/u}$).	78
4.15.	Schematische Darstellung des erzeugten Strahlenschadens. Einfache Farbzentren werden in einem großen Halo um die Ionenspur erzeugt, während direkt an der Spur Clusterbildung dominiert.	79
4.16.	Absorptions- und Emissionsspektren des fein- und grobkörnigen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	81

4.17. Relative Emission der F-, F ⁺ und F ₂ ⁺ -Zentren in α-Al ₂ O ₃ mit mittleren Kristallitgrößen von 0,5 μm (oben) und 5 μm (Mitte). Unten ist die Summe der Emission dargestellt.	83
4.18. Lichtausbeute für α-Al ₂ O ₃ als Funktion der Teilchenfluenz für einen ²⁰⁹ Bi-Strahl. Die Probe wurde jeweils mit einer Fluenz von 5 · 10 ¹¹ Ionen/cm ² bestrahlt und anschließend für 20 min bei 1000 K getempert.	84
4.19. Lichtausbeute für α-Al ₂ O ₃ als Funktion der Teilchenfluenz für einen ⁶³ Cu-Ionenstrahl bei 32 MeV. Die Proben wurden jeweils <i>in-situ</i> getempert und mit verschiedenen Fluenzen zwischen 10 ¹³ und 5 · 10 ¹³ Ionen/cm ² bestrahlt.	85
4.20. Arrhenius-Plot von $\ln\left(\frac{q_0}{1-q_0}\right)$ als Funktion der inversen Temperatur 1/T. Die rote Linie stellt den linearisierten Fit nach Mott und Gurney dar (Gleichung (2.16)).	86
4.21. Temperaturabhängigkeit des Quenching-Faktors K und des Schadensradius r _D	88
4.22. Szintillation von α-Al ₂ O ₃ unter Bestrahlung mit ¹³² Xe-Ionen. Die Proben wurden bei RT, 573 K, 673 K, 773 K und 873 K bestrahlt.	89
4.23. Emissionsspektren von α-Al ₂ O ₃ bei RT, 573 K und 773 K. Die Teilchenfluenz ist in (Ionen/cm ²) gegeben. Die verwendeten Farben indizieren jeweils die gleiche Fluenz.	91
4.24. Emission der Zentren bei RT, 573 K und 773 K in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz.	92
4.25. Entwicklung der Absorptionsspektren von bestrahlten α-Al ₂ O ₃ -Proben nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen.	94
4.26. Isochrones Ausheilungsverhalten der Farbzentren. Die gestrichelten Linien entsprechen dem Fit der Daten nach Gleichung (4.25). Erläuterungen siehe Text.	96
4.27. Entwicklung der Absorption von α-Al ₂ O ₃ unter isothermen Bedingungen bei 573 K, 773 K und 1073 K.	97
4.28. Isothermes Ausheilungsverhalten der F-, F ⁺ - und F ₂ ⁺ -Farbzentren bei 573 K, 773 K und 1073 K.	99
4.29. Diffraktogramm einer unbestrahlten und mit ²⁰⁹ Bi-Ionen @ 4,8 MeV/u bestrahlten α-Al ₂ O ₃ -Probe.	100
4.30. <i>Williamson-Hall-Plot</i> des bestrahlten und unbestrahlten α-Al ₂ O ₃	104
4.31. Geometrie zur Bestimmung des Krümmungsradius (Probenquerschnitt).	105
4.32. Raman-Moden in α-Al ₂ O ₃ . Links: A _{1g} -Mode, Rechts: E _g -Mode.	106
4.33. Raman-Spektrum von unbestrahltem und bestrahltem Aluminiumoxid. Es können 2 A _{1g} -Moden bei 419 und 649 cm ⁻¹ , sowie 5 E _g -Moden bei 381, 434, 452, 580 und 754 cm ⁻¹ gefunden werden [137].	107
4.34. Entwicklung der Raman-Spektren in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz.	108
4.35. Oben: Entwicklung der Peak-Halbwertsbreite <i>FWHM</i> in Abhängigkeit der Fluenz. Unten: Verschiebung der A _{1g} - und E _g -Peak-Position in Abhängigkeit der akkumulierten Teilchenfluenz.	109
A.1. Targethalter für die Keramikproben	129
A.2. Experimenteller Aufbau am Strahlzweig M3 des UNILAC	130
A.3. Targethalter mit integriertem Bornitridheizer: Teil 1	131
A.4. Targethalter mit integriertem Bornitridheizer: Teil 2	132
A.5. Relative Intensität der Lichtausbeute an der Oberfläche von α-Al ₂ O ₃ für die vorherrschenden optischen Übergänge. Die Reichweiten der verschiedenen Projektilionen sind gestrichelt eingezeichnet. Das eingeschobene Diagramm stellt den Verlauf über die gesamte Probendicke (d = 500 μm) dar.	133
A.6. Relative Lichtausbeute für α-Al ₂ O ₃ als Funktion der akkumulierten Fluenz für einen Schwerionenstrahl mit ähnlichen Projektilen (⁵⁸ Ni bzw. ⁶³ Cu) aber unterschiedlichen Energien. Die Daten wurden entsprechend Gleichung 4.4 gefittet.	134
A.7. Emissionsspektren von sub-μm α-Al ₂ O ₃ (d = 0,5 μm) im Bereich von 320 bis 800 nm unter Bestrahlung mit ⁶³ Cu @ 0,5 MeV/u. Die in der Legende notierten Fluenzen sind in [Ionen/cm ²] gegeben. Die Positionen der emittierenden Farbzentren sind entsprechend markiert.	135

A.8.	Emissionsspektren von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ZTA 86/14) im Bereich von 320 bis 800 nm unter Bestrahlung mit ^{63}Cu @ 0,5 MeV/u. Die in der Legende notierten Fluenzen sind in [Ionen/ cm^2] gegeben. Die Positionen der emittierenden Farbzentren sind entsprechend markiert.	136
A.9.	Emissionsspektren von MgO-teilstabilisiertem ZrO_2 (Z507) im Bereich von 320 bis 800 nm unter Bestrahlung mit ^{63}Cu @ 0,5 MeV/u. Die in der Legende notierten Fluenzen sind in [Ionen/ cm^2] gegeben.	136
A.10.	Wärmebild eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Targets unter Bestrahlung mit einem ^{209}Bi -Ionenstrahl einer Energie von 4,8 MeV/u und einer Pulsrate von 3,2 Hz. Das Bild wurde durch ein IR-transparentes CaF_2 -Glasfenster mit einer IR-Kamera <i>FLIR SC7500</i> aufgenommen.	137
A.11.	Zeitlicher Verlauf der Temperatur eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Targets unter Bestrahlung mit einem ^{209}Bi -Ionenstrahl @ 4,8 MeV/u. Im Bildausschnitt unten ist deutlich der Einfluss der Makropulsstruktur des UNILACs, hier mit einer Pulsrate von 3,2 Hz zu erkennen.	138

Tabellenverzeichnis

2.1. Vergleich der Beschleunigeranlagen	36
3.1. Untersuchte Materialien.	39
3.2. Strahlparameter zur Untersuchung der Szintillatoren	40
4.1. Schadensquerschnitt σ_D und Birks-Faktor K der Szintillatoren	61
4.2. Halbwertsfluenzen der Szintillatoren unter Bestrahlung mit ^{63}Cu -Ionen @ 0,5 MeV/u	64
4.3. Fitparameter K , σ_D und r_D in Al_2O_3 für verschiedene Projektile	69
4.4. Überblick der Emissions- und Absorptionsbanden der Anionvakanzzentren in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [104, 106]	71
4.5. Berechnete Farbzentrenkonzentration der mit verschiedenen Ionen bestrahlten Aluminiumoxid-Proben	80
4.6. Gegenüberstellung der Farbzentrenkonzentrationen des grob- und feinkörnigen Aluminiumoxids	81
4.7. Relative Lichtausbeute S/S_0 , sowie Fitparameter K und σ_D für polykristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	87
4.8. Fitparameter K und σ_D für polykristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Xe-Bestrahlung bei 4,8 MeV/u.	90
4.9. Berechnete Aktivierungsenergien E_a und Frequenzen ν_0 für das Ausheilen der Farbzentren.	95
4.10. Mittlere Kristallitgröße von unbestrahltem und bestrahltem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	103
4.11. Raman-Moden in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Referenzlagen der Schwingungen im Saphir-Einkristall sind [137] entnommen.	106
4.12. Peak-Position und Halbwertsbreite der Raman-Moden	107

Abkürzungsverzeichnis

A998	α -Al ₂ O ₃ (Aluminiumoxid, chem. Reinheit 99,8%)
CCD	<i>charge coupled device</i> (Bildsensor)
CW	<i>continuous wave</i>
FAIR	Facility for Antiproton and Ion Research
GSI	GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung
GSO	Gd ₂ SiO ₅ :Ce
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
IR	infrarot
OD	Optische Dichte, auch Extinktion
P43	Gd ₂ O ₂ S:Tb
PID	Proportional-Integral-Differential
PWO	PbWO ₄ (Bleiwolframat)
ROI	<i>region of interest</i>
RT	Raumtemperatur, d.h. ~ 295 K
SE	Sekundärelektron
SIS	Schwerionensynchrotron
STE	<i>self-trapped exciton</i>
STE	<i>self-trapped hole</i>
S_e	elektronisches Bremsvermögen
S_n	nukleares Bremsvermögen
TKE	Totale kinetische Energie
UNILAC	<i>UNI</i> versal <i>LI</i> near <i>AC</i> celerator, Linearbeschleuniger der GSI
UV	ultraviolett
YAG	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (Yttrium-Aluminium-Granat)
YAP	YAlO ₃ (Yttrium-Aluminium-Perowskit)
Z507	Mg-PSZ: Zirkonoxid teilstabilisiert mit Magnesiumoxid (<i>Partially Stabilized Zirconia</i>)
ZPL	<i>zero-phonon line</i>
ZTA	Aluminiumoxid partikelverstärkt mit Zirkonoxid (<i>Zirconia Toughened Alumina</i>)

A Anhang

A.1 Targethalter

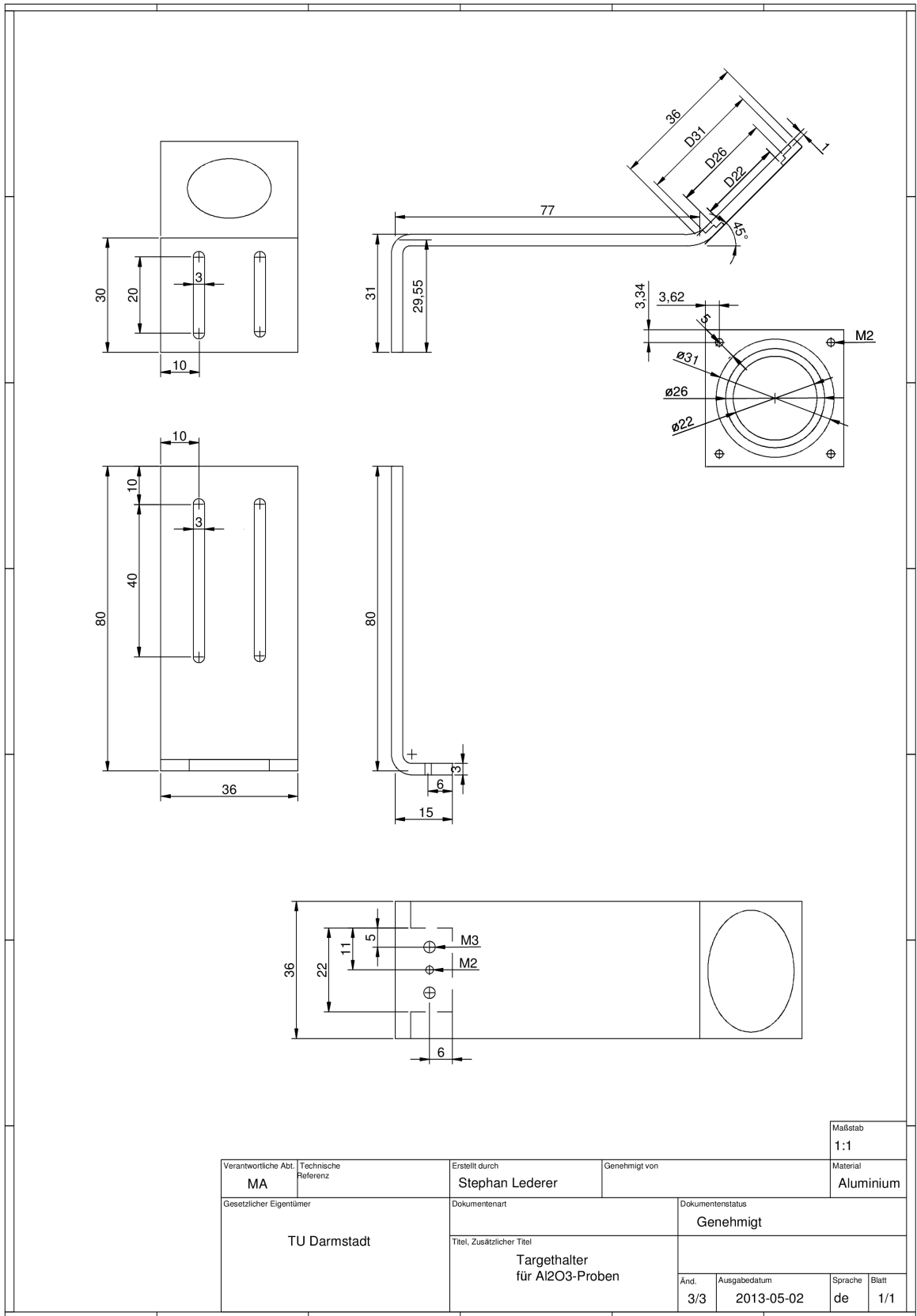


Abbildung A.1.: Targethalter für die Keramikproben

A.2 Experimenteller Aufbau

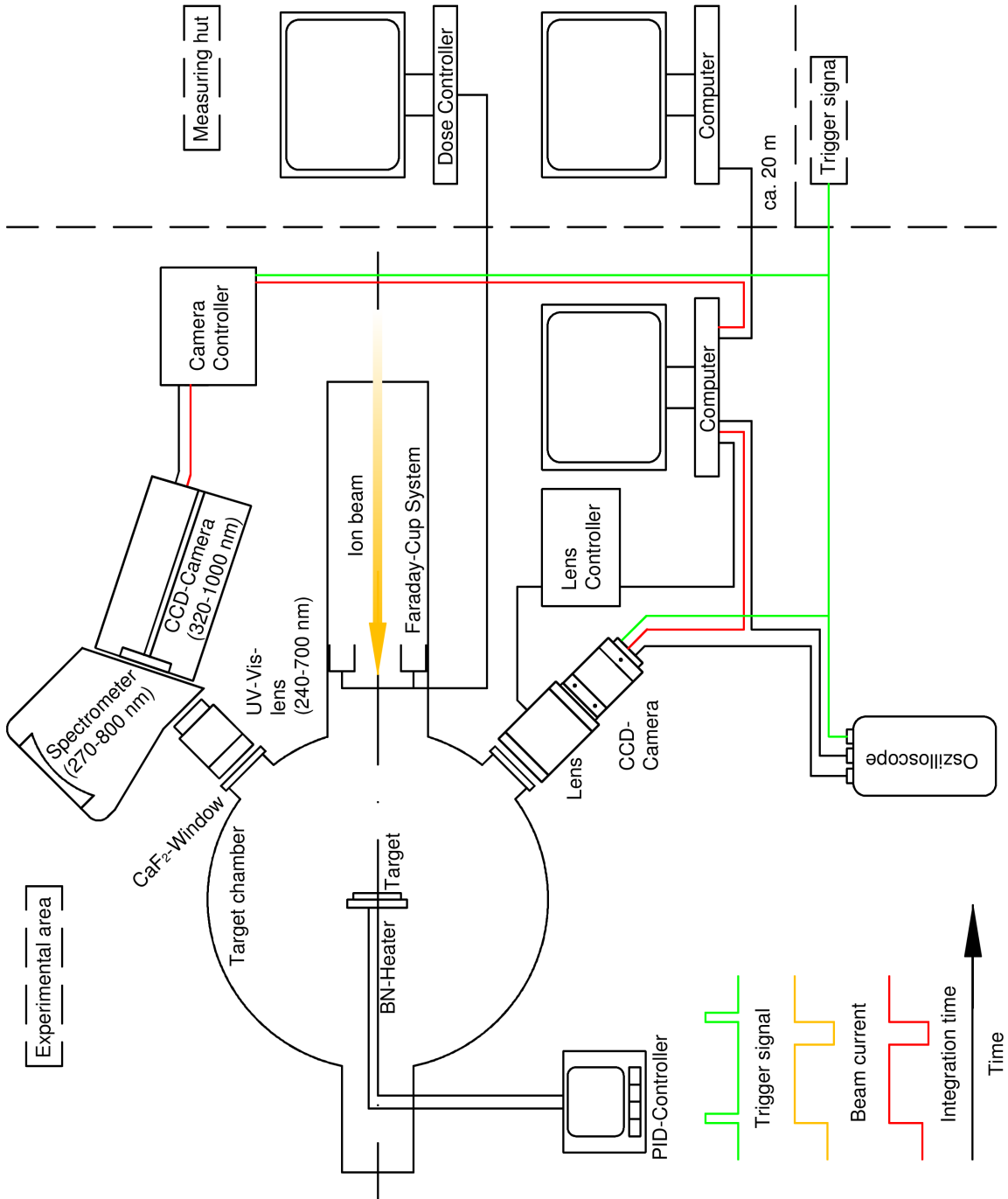


Abbildung A.2.: Experimenteller Aufbau am Strahlzweig M3 des UNILAC

A.3 Heizaufbau

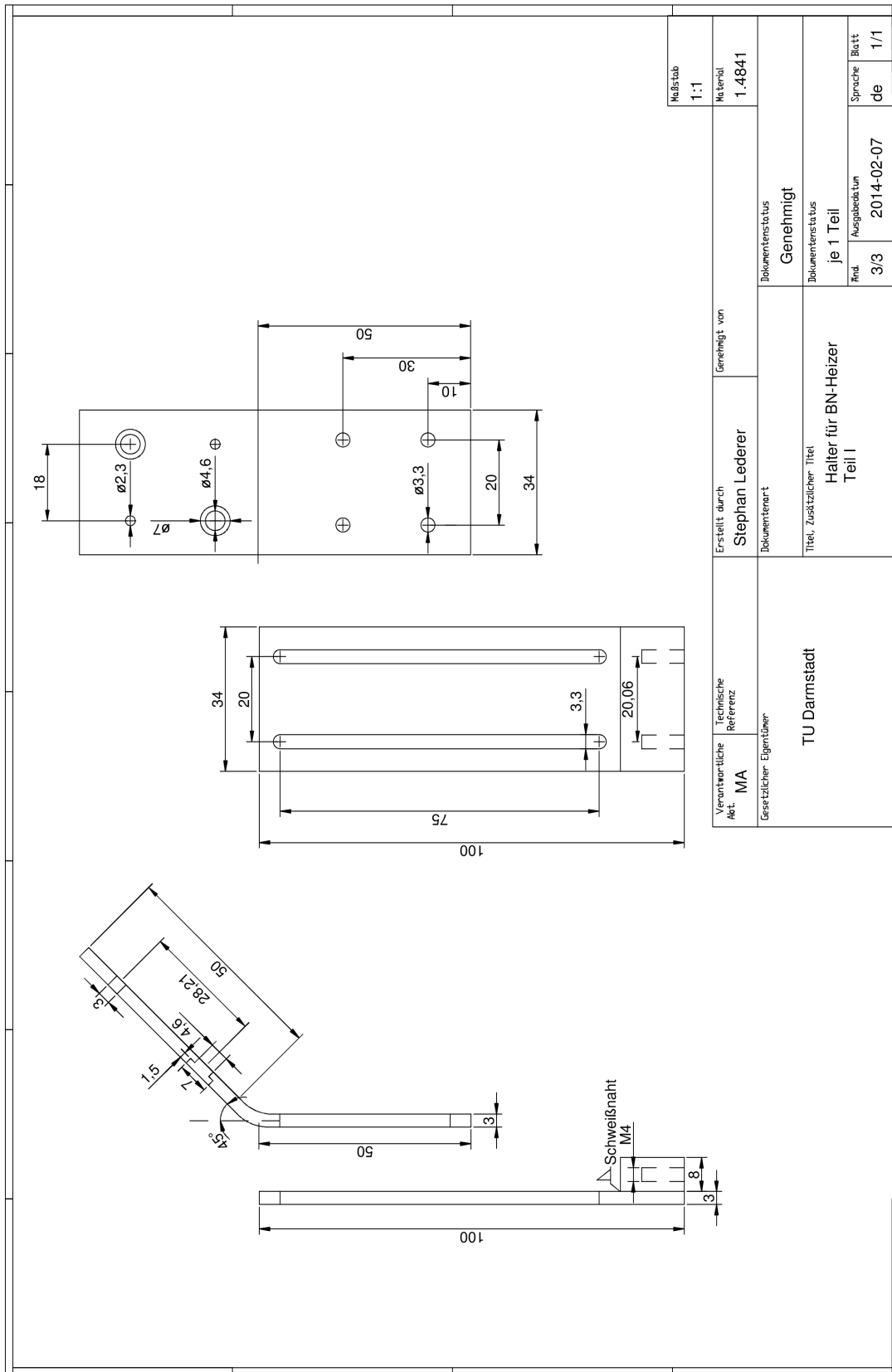


Abbildung A.3.: Targethalter mit integriertem Bornitridheizer: Teil 1

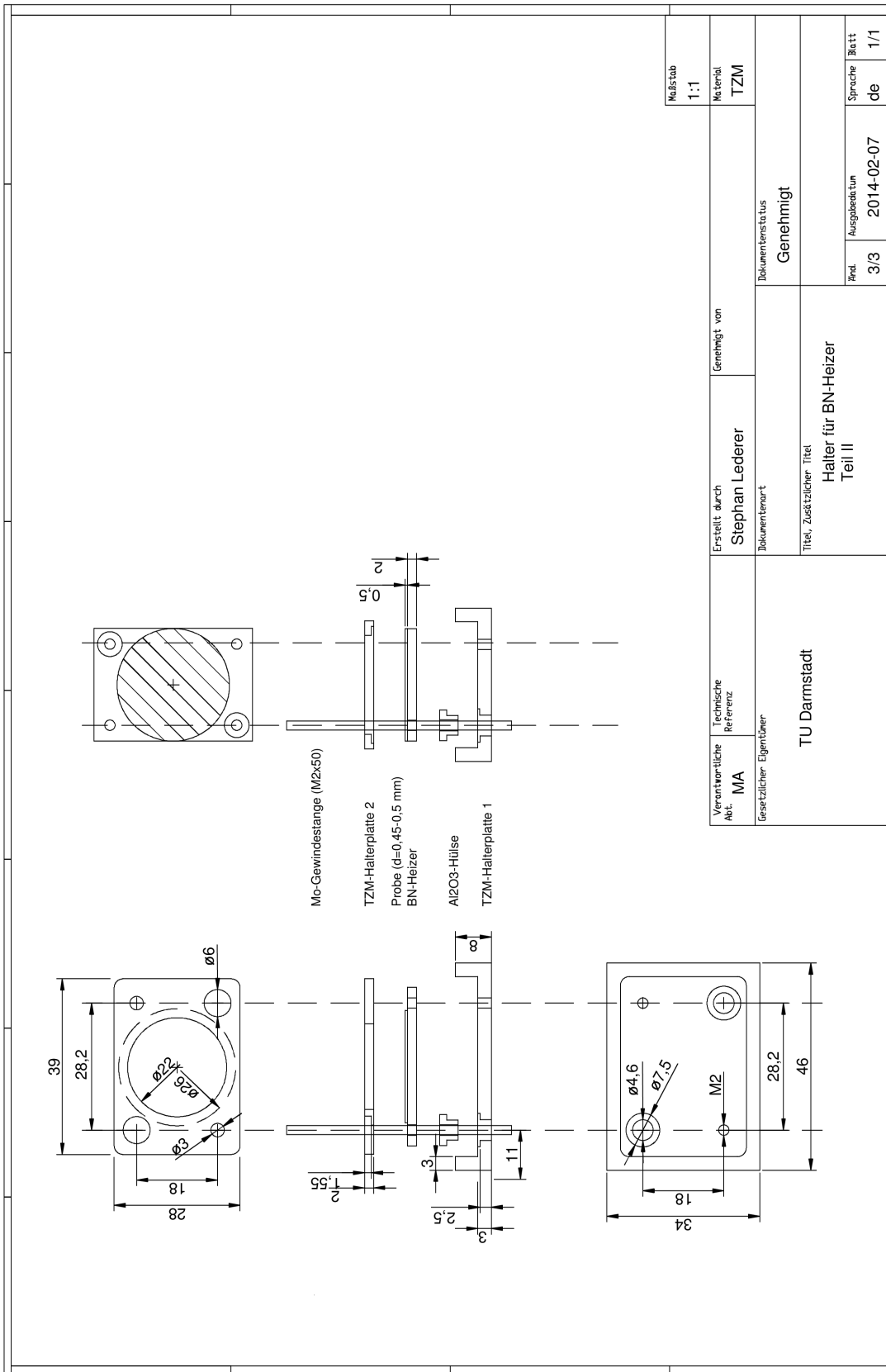


Abbildung A.4.: Targethalter mit integriertem Bornitridheizer: Teil 2

Verantwortliche Abt. MA Gesetzlicher Eigentümer	Technische Referenz TU Darmstadt	Erstellt durch Stephan Lederer Dokumententwurf	Genehmigt von Dokumententwurf Genehmigt	Maßstab 1:1	Material TZM	Ausgabedatum 2014-02-07	Sprache de	Blatt 1/1

A.4 Einfluss der Eigenabsorption

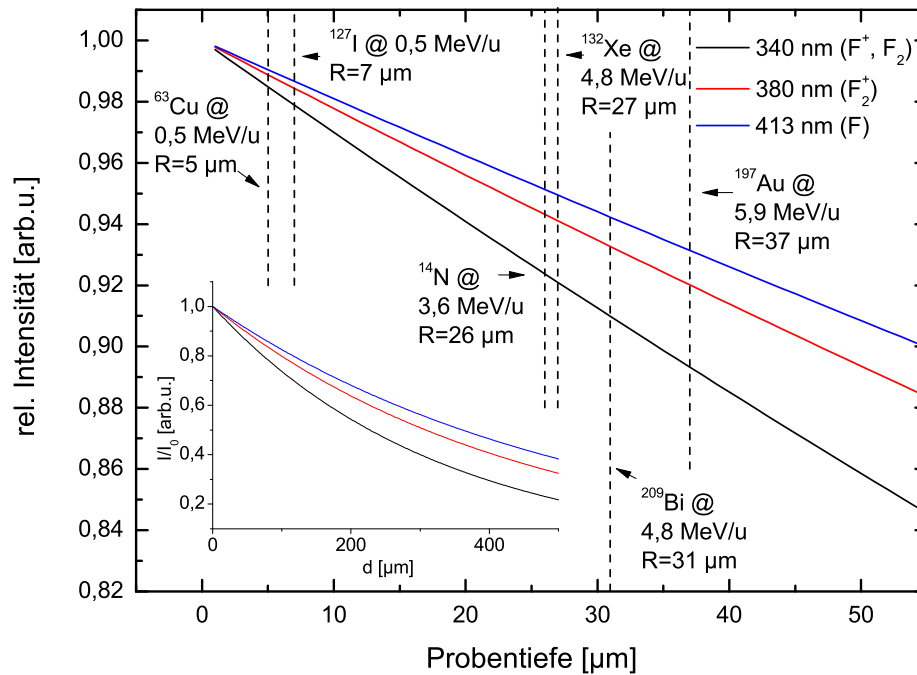


Abbildung A.5.: Relative Intensität der Lichtausbeute an der Oberfläche von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ für die vorherrschenden optischen Übergänge. Die Reichweiten der verschiedenen Projektionen sind gestrichelt eingezeichnet. Das eingeschobene Diagramm stellt den Verlauf über die gesamte Probendicke ($d = 500 \mu\text{m}$) dar.

A.5 Vergleich der Lichtausbeute

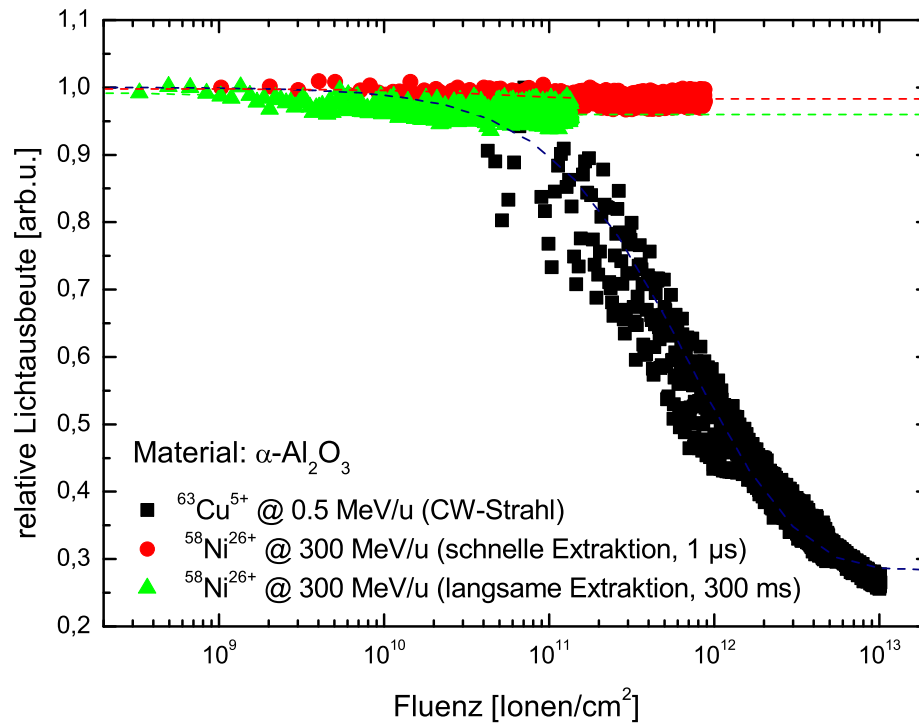


Abbildung A.6.: Relative Lichtausbeute für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Funktion der akkumulierten Fluenz für einen Schwerionenstrahl mit ähnlichen Projektilen (^{58}Ni bzw. ^{63}Cu) aber unterschiedlichen Energien. Die Daten wurden entsprechend Gleichung 4.4 gefittet.

A.6 Emissionsspektren

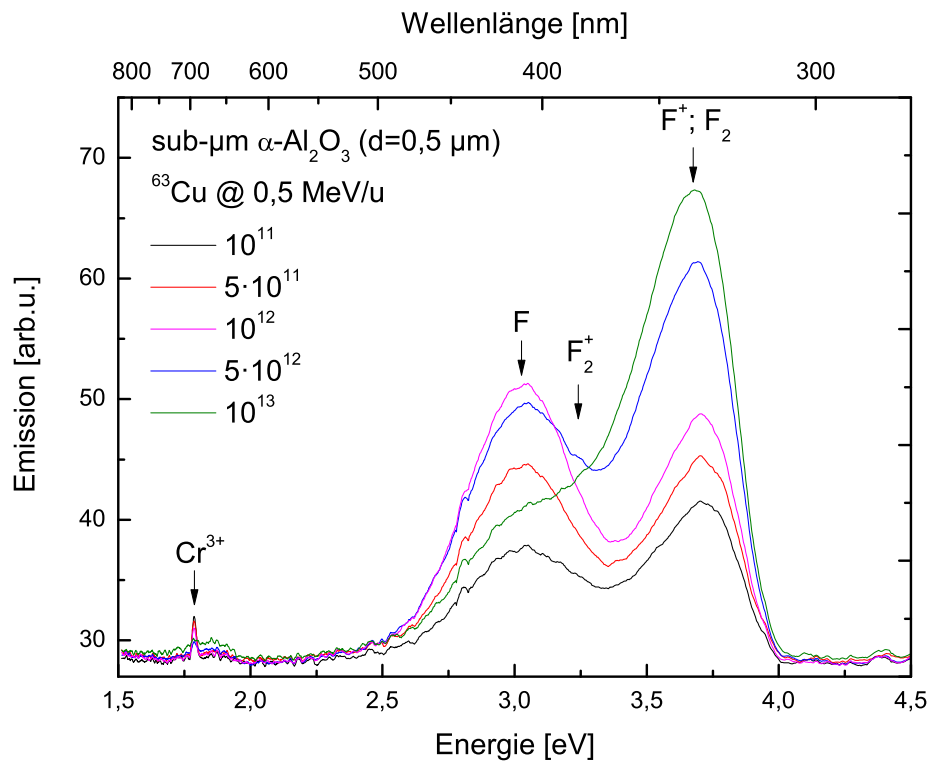


Abbildung A.7.: Emissionsspektren von sub- μm α - Al_2O_3 ($d = 0,5 \mu\text{m}$) im Bereich von 320 bis 800 nm unter Bestrahlung mit ^{63}Cu @ 0,5 MeV/u. Die in der Legende notierten Fluenzen sind in [Ionen/ cm^2] gegeben. Die Positionen der emittierenden Farbzentren sind entsprechend markiert.

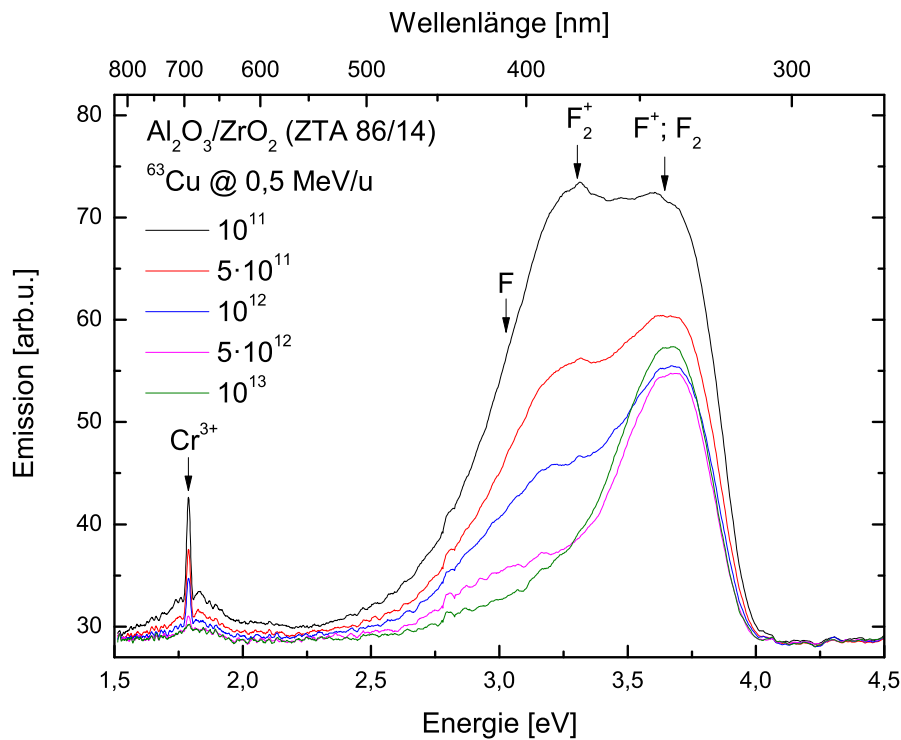


Abbildung A.8.: Emissionsspektren von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ZTA 86/14) im Bereich von 320 bis 800 nm unter Bestrahlung mit ^{63}Cu @ 0,5 MeV/u. Die in der Legende notierten Fluenzen sind in $[\text{Ionen}/\text{cm}^2]$ gegeben. Die Positionen der emittierenden Farbzentren sind entsprechend markiert.

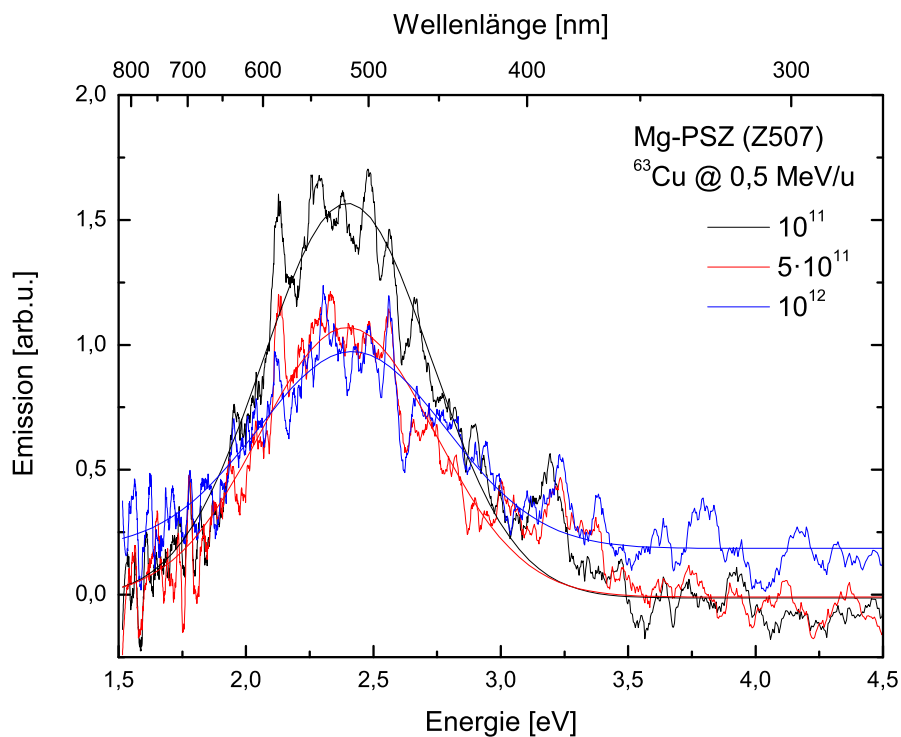


Abbildung A.9.: Emissionsspektren von MgO-teilstabilisiertem ZrO_2 (Z507) im Bereich von 320 bis 800 nm unter Bestrahlung mit ^{63}Cu @ 0,5 MeV/u. Die in der Legende notierten Fluenzen sind in $[\text{Ionen}/\text{cm}^2]$ gegeben.

A.7 Ionenstrahlheizen

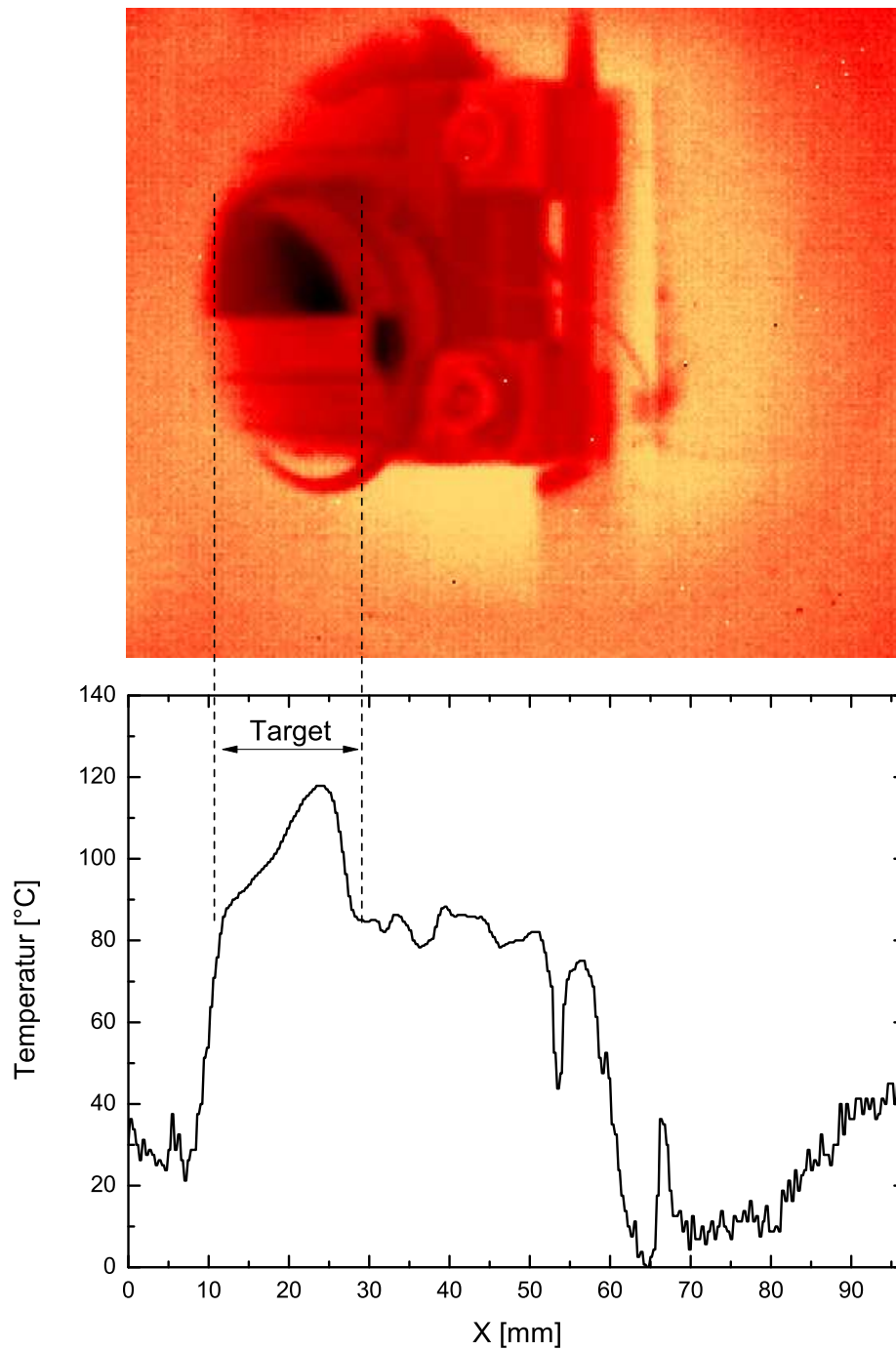


Abbildung A.10.: Wärmebild eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Targets unter Bestrahlung mit einem ^{209}Bi -Ionenstrahl einer Energie von 4,8 MeV/u und einer Pulsrate von 3,2 Hz. Das Bild wurde durch ein IR-transparentes CaF_2 -Glasfenster mit einer IR-Kamera FLIR SC7500 aufgenommen.

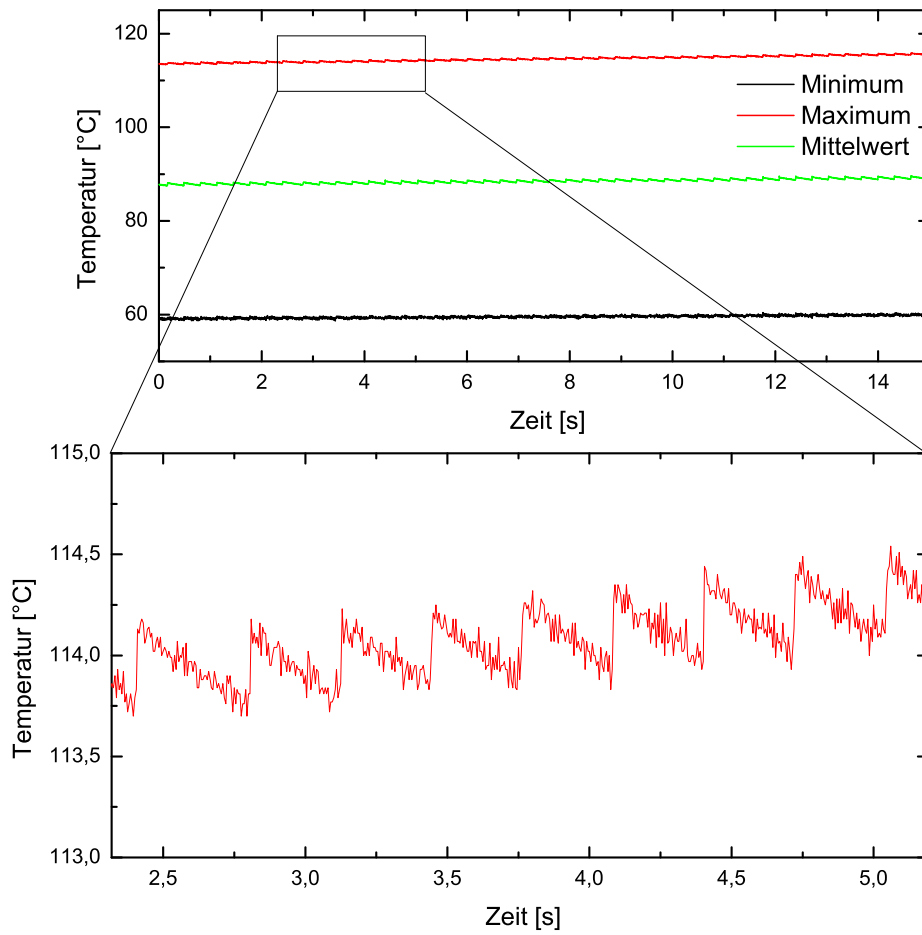


Abbildung A.11.: Zeitlicher Verlauf der Temperatur eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Targets unter Bestrahlung mit einem ^{209}Bi -Ionenstrahl @ 4,8 MeV/u. Im Bildausschnitt unten ist deutlich der Einfluss der Makropulsstruktur des UNILACs, hier mit einer Pulsrate von 3,2 Hz zu erkennen.

A.8 Lebenslauf

Stephan Lederer

Geboren am 10. 10. 1986 in Querfurt

E-Mail: S.Lederer@gsi.de

Schulbildung

08/1993 – 07/1997 Grundschule II „Am Tischplatt“ Bad Frankenhausen

08/1997 – 06/2005 Kyffhäuser-Gymnasium Bad Frankenhausen

Studium

10/2006 – 06/2012 Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt

Promotion

09/2012 – 01/2016 Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft

A.9 Veröffentlichungen, Berichte und Vorträge

A.9.1 Veröffentlichungen und Berichte

S. Lederer, E. Gütlich, P. Forck, B. Walasek-Höhne, W. Ensinger, Radiation Damage in Alumina irradiated with heavy Ions of high Fluences, *GSI Scientific Report* (2012), 279.

S. Lederer, P. Forck, E. Gütlich, A. Lieberwirth, W. Ensinger, Luminescence Degradation Behavior of Alumina irradiated with Heavy Ions of High Fluences, *GSI Scientific Report* (2014), 261.
doi:10.15120/GR-2015-1-APPA-MML-MR-09

A. Lieberwirth, P. Forck, S. Lederer, W. Ensinger, Light output of inorganic scintillating screens induced by fast and slow extracted beams from SIS18, *GSI Scientific Report* (2014), 424.
doi:10.15120/GR-2015-1-FG-GENERAL-07

A. Lieberwirth, P. Forck, S. Lederer, W. Ensinger, Luminescence spectra of inorganic scintillating screens induced by fast and slow extracted beams from SIS18, *GSI Scientific Report* (2014), 425.
doi:10.15120/GR-2015-1-FG-GENERAL-08

P. Forck, C. Andre, C. Dorn, W. Ensinger, R. Haseitl, A. Lieberwirth, S. Lederer, S. Löchner, A. Reiter, M. Schwickert, T. Sieber, B. Walasek-Höhne, M. Witthaus, Beam-based Tests of Intercepting Transverse Profile Diagnostics for FAIR, *Proc. Int. Particle Accelerator Conf., IPAC* (2014), 3480-3482.

S. Lederer, S. Akhmadaliev, J. von Borany, E. Gütlich, A. Lieberwirth, J. Zimmermann, W. Ensinger, High-temperature scintillation of alumina under 32 MeV $^{63}\text{Cu}^{5+}$ heavy-ion irradiation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **359** (2015), 161-166.
doi:10.1016/j.nimb.2015.07.131

S. Lederer, S. Akhmadaliev, P. Forck, E. Gütlich, A. Lieberwirth, W. Ensinger, Thermal annealing behavior of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ scintillation screens, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **365** (2015), 548-552.
doi:10.1016/j.nimb.2015.08.024

A. Lieberwirth, W. Ensinger, P. Forck, S. Lederer, Response from Inorganic Scintillation Screens Induced by High Energetic Ions, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **365** (2015), 533-539.
doi:10.1016/j.nimb.2015.07.111

A.9.2 Konferenzbeiträge

Poster: S. Lederer, S. Akhmadaliev, P. Forck, E. Gütlich, A. Lieberwirth, W. Ensinger, Thermal annealing behavior of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ scintillation screens, SHIM 2015 - 15th Int. Conf. on Swift Heavy Ions in Matter, Darmstadt, 18.-21. Mai 2015.

Vortrag: S. Lederer, Radiation Damage in Scintillation Screens irradiated with heavy Ions of high Fluences, Workshop für Ionenstrahlen und Nanostrukturen, Heidelberg, 22.-24. Juli 2015.

A.10 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Ensinger danke ich für die Annahme als Doktorand, den zahlreichen interessanten Gesprächen und wissenschaftlichen Anregungen, sowie seinem Vertrauen, das es mir ermöglichte meine Ideen zu verwirklichen.

Prof. Dr. Oliver Kester danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens sowie für die hilfreichen Anregungen zur Erstellung der Arbeit.

Bei Prof. Dr. Wolfgang Donner und Prof. Dr. Dr. Ralf Riedel bedanke ich mich, dass sie sich als Prüfer am Tag der Verteidigung zur Verfügung stellten.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Eiko Gütlich, der mich fachlich und wissenschaftlich stets unterstützt und gefördert hat und mir auch persönlich ein guter Freund geworden ist.

Den Mitarbeitern der Strahldiagnose der GSI gilt ebenfalls mein Dank. Insbesondere möchte ich mich bei meinen Betreuern Dr. Peter Forck sowie Dr. Marcus Schwickert für die Anregungen zur Arbeit, sowie die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft bedanken. Alice Lieberwirth danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und den regen Gedankenaustausch während der letzten drei Jahre. Beata Walasek-Höhne danke ich für die Unterstützung bei den spektroskopischen Experimenten. Weiter möchte ich Rainer Haseitl für die Hilfe und Mitarbeit bei der Datenaufnahme danken.

Ein großer Dank gilt Dr. Shavkat Akhmadaliev und Dr. Johannes von Borany, die es mir ermöglichten einen Großteil der Experimente am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf durchzuführen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch sehr herzlich bei den Mitarbeitern des Ionenstrahlzentrums des HZDR für die geleistete Unterstützung und sehr gute Zusammenarbeit während der Strahlzeitkampagnen bedanken.

Ich danke Prof. Dr. Christina Trautmann und ihrer Arbeitsgruppe für die gute Kooperation und Bereitstellung von Messequipment während der UNILAC-Strahlzeiten. Janina Krieg danke ich für die Hilfe bei den rasterelektronischen Untersuchungen.

Bei Dr. Jörg Zimmermann möchte ich mich für sein reges Interesse an meiner Arbeit und seine stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Für die Bereitstellung der a-SiHfN-Proben bedanke ich mich bei Dr. Emanuel Ionescu.

Für die Durchführung von XRD-Messungen sowie die anschließenden Diskussionen zur Auswertung möchte ich mich bei Dr. Joachim Brötz bedanken.

Bei Dr. Stefan Flege und Felix Roth bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Aufnahme der Raman-Spektren. Bei der Werkstatt des Fachbereichs Materialwissenschaft möchte ich mich für die Umsetzung der technischen Zeichnungen bedanken.

Selbstverständlich möchte ich mich ganz herzlich bei der gesamten Arbeitsgruppe Materialanalytik für die angenehme und schöne Zeit bedanken.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken. Sie haben mir stets den Rückhalt und die Kraft gegeben, ohne die mein Studium und meine Promotion nicht möglich gewesen wären.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 8. Februar 2016

(Stephan Lederer)