

Unterschrift des Betreuers



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

UNTERSUCHUNG STRAHLUNGSINDUZIERTER LUMINESZENZ
REINER UND TH-DOTIERTER CaF_2 -KRISTALLE IM UV-BEREICH

Ausgeführt am

Atominstitut

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Univ.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Thorsten Schumm

durch

Christoph Tscherne

Römergasse 18/8

1160 Wien

Wien, am 11. März 2014

Unterschrift des Studenten

Danksagung

Mein größter Dank gilt Prof. Thorsten Schumm, der mir diese Diplomarbeit ermöglicht hat. Ihm verdanke ich eine überaus interessante und unvergleichbar lehrreiche Zeit, in der ich die Experimentalphysik aus erster Hand erfahren durfte. Das ansprechende Thema und das wissenschaftliche Arbeiten konnten mich rasch begeistern und die gesammelten Erfahrungen erwiesen sich schlussendlich auch als richtungweisend für mein zukünftiges Berufsleben.

Simon Stellmer möchte ich für die intensive Betreuung während meiner Diplomarbeit danken. Er hatte stets ein offenes Ohr für die kleinen und großen Tücken, die einem in der Experimentalphysik begegnen können und war aufgrund seiner Erfahrung und seines Wissens immer erste Konsultationsquelle.

Ebenfalls danken möchte ich dem restlichen Thorium Team, insbesondere Matthias „crystal guy“ Schreitl, bei dem ich in den ersten Wochen meiner Diplomarbeit einen Einblick in die Kristallzucht, in das Kristallschneiden und -schleifen gewinnen konnte. Ich wurde vom gesamten Team herzlich aufgenommen und die kollegiale, freundliche Atmosphäre gestaltete das Arbeiten innerhalb der Forschungsgruppe äußerst angenehm. Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern, insbesondere meiner Mutter danken. Durch ihre finanzielle Unterstützung und persönlichen Rückhalt haben sie mein Studium erst ermöglicht. Ohne sie wäre all das nicht möglich gewesen.

Zusammenfassung

Seit ihren Anfängen versucht die Menschheit die Zeit durch Untersuchung periodischer Vorgänge der Natur zu erfassen. Das Bestreben nach immer größerer Genauigkeit führte dabei zu stets neuen Methoden. Dabei ist die Präzision der Zeitmessung heute wichtiger denn je, denn sie begrenzt die Genauigkeit der Satellitennavigation (GPS, Galileo, etc.), die zunehmend unser modernes Leben bestimmt. Somit scheint es nur eine Frage der Zeit, bis der heutige Standard der Cäsium-Atomuhr abgelöst wird. Vielversprechende Kandidaten hierfür sind optische Atomuhren, deren Frequenzen durch mehrfach verbotene Übergänge von Valenzelektronen bestimmt werden, sowie *nuclear clocks*, deren Frequenzen sich aus Energieübergängen im Atomkern ergeben.

Das Radioisotop Th-229 könnte durch einen in der Kernphysik einzigartig energetisch niedrig liegenden Kernübergang eine Anwendung als *nuclear clock* finden. Der am Atominsitut der TU Wien verfolgte Ansatz sieht das Einbringen von Th-229 in CaF₂ vor. Entsprechend dotierte Kristalle würden bei Strahlungsexposition nahe der Anregungsenergie verstärkte Lumineszenz aufweisen. Damit ließe sich erstmals die Frequenz des Kernübergangs direkt bestimmen.

Damit eine solche Untersuchung allerdings möglich ist, muss dotiertes und undotiertes CaF₂ ausführlich hinsichtlich seiner Lumineszenz charakterisiert werden. Diese Diplomarbeit beschäftigt sich daher mit der Lumineszenzmessung der Kristalle im für den Kernübergang relevanten UV-Bereich.

Sauerstoff absorbiert Licht unterhalb einer Wellenlänge von 200 nm. Daher erforderten die Messungen die Einrichtung eines vakuumtauglichen Messplatzes. Mit Hilfe eines fasergekoppelten Spektrometers versuchten wir eine spektrale Analyse der Lumineszenz. Zusätzlich verwendeten wir zwei Photomultiplier, die sich in ihrer spektralen Sensitivität unterscheiden. Mit diesen untersuchten wir ausführlich das Lumineszenzverhalten von CaF₂ und Th:CaF₂ bei verschiedenen Temperaturen auf unterschiedlichen Zeitskalen. Zusätzlich prüften wir das Vorliegen nichtlineare Effekte, wie etwa der Zwei-Photonen-Absorption für hohe Intensitäten. Auch der Einfluss von Bestrahlungsleistung und Bestrahlungsdauer auf die Lumineszenz wurde quantifiziert. Darüber hinaus widmeten wir uns der Lumineszenz ohne Laserbestrahlung, die allein durch den radioaktiven Zerfall von Thorium im dotierten Kristall induziert wird. Diesbezüglich gelang uns eine Quantifizierung, sowie eine Abschätzung der spektralen Verteilung.

Abstract

Since the beginning of mankind, great efforts have been made to define time through the observation of periodic events in nature, eventually leading to today's standard of the cesium atomic clock. Accuracy has never been more important than today, as it determines the quality of satellite navigation, which becomes more and more important in our modern society. Keeping this in mind, even the sophisticated standard of the cesium atomic clock might prove insufficient in the near future. Promising candidates for a replacement include optical and nuclear clocks, the latter using transitions between energy levels in atomic nuclei.

The radioisotope Th-229 shows an extremely low-lying excited state of the nucleus and could therefore be used for a nuclear clock. At the Institute of Atomic and Subatomic Physics of the Vienna University of Technology (TU Wien), Th-229 is used as dopant in CaF₂ crystals. Once exposed to UV-light on resonance with the nuclear transition, such Th-doped crystals would show increased luminescence – thus allowing the first direct measurement of the exact transition frequency.

A thorough investigation of the host crystal itself is required prior to the characterization of the isomer transition. In this diploma thesis, we study the luminescence of doped and undoped CaF₂ in the relevant UV-region following irradiation with UV light and alpha decay.

Due to the strong absorption of molecular oxygen for wavelengths below 200 nm, we started out by setting up an appropriate vacuum chamber for our measurements. We then investigated the spectral distribution of the luminescence with a fiber-coupled optical spectrometer. We used two photomultipliers of different spectral response to measure the luminescence of Th-doped and pure CaF₂ for different temperatures and time scales. In addition we also searched for non-linear effects, such as two-photon-absorption for high intensities. We also quantified the influence of irradiation energy and time on the luminescence of the crystals. Finally we studied the influence of the radioactive decay of thorium, which constitutes a major source of luminescence in the doped crystal. A rough estimation of the spectral composition of this type of luminescence was performed.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Das Thorium-Projekt	5
3. Theoretische Inhalte	7
3.1. Die Kristallstruktur von CaF_2	7
3.2. Mögliche Defekte in CaF_2	8
3.3. Nichtlineare Effekte	13
3.4. Das Radionuklid Thorium-229	14
3.4.1. Bildung und Zerfall	14
3.4.2. Aktivität	15
3.4.3. Niederenergetischer Isomierzustand	16
4. Die untersuchten Kristalle	17
4.1. Der CaF_2 -Kristall	17
4.2. Der Th: CaF_2 -Kristall	17
5. Einrichtung des Messplatzes	21
5.1. Excimer-Laser	22
5.2. AvaSpec-3648 Fiber Optic Spectrometer	23
5.3. Hamamatsu Photomultiplier R6836 & R8487	23
6. Lumineszenzanalyse mittels Spektrometer	29
7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier	33
7.1. Untersuchung möglicher nichtlinearer Effekte	34
7.1.1. Variation der Bestrahlungsintensität	35
7.1.2. Variation der Bestrahlungsdauer	38
7.2. Lumineszenz in Abhängigkeit des verwendeten Photomultipliers	39
7.3. Lumineszenz in Abhängigkeit des gewählten Kristalls	40
7.4. Lumineszenz in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer	43
7.5. Lumineszenz in Abhängigkeit der Temperatur	44

Inhaltsverzeichnis

7.6. Lumineszenz über kurze und lange Zeitskalen	48
8. Alpha-Zerfall-induzierte Lumineszenz	55
8.1. Abschätzung der Aktivität	57
8.2. Abschätzung der spektralen Verteilung	58
8.3. Temperaturabhängigkeit	59
9. Zusammenfassung und Ausblick	63
A. Parameter der Fitfunktionen aus 7.6	65
B. Hochspannungsproblematik	67
Literaturverzeichnis	68
Abbildungsverzeichnis	72
Tabellenverzeichnis	75

1. Einleitung

Anfang des 20. Jahrhunderts fand durch die Untersuchung der Radioaktivität (Nobelpreis für Physik 1903 an Henri Becquerel, sowie Pierre und Marie Curie) und den von Ernest Rutherford gewonnen Erkenntnissen aus der Streuung von Alpha-Teilchen an Goldfolie (Nobelpreis für Chemie 1908) ein neues Verständnis des Atomaufbaus Einzug in die Physik. Das neue Wissen um die Zusammensetzung des Atomkerns markiert gleichzeitig die Geburtsstunde der Kern- und Teilchenphysik, deren Forschungen heute wohl die populärsten und aufsehenerregendsten Ergebnisse und Apparaturen hervorbringt. Einen vorläufigen Höhepunkt bildet zweifelsohne die Suche nach dem viel zitierten „Gottesteilchen“, dem Higgs-Boson, an der europäischen Forschungseinrichtung CERN. Die Suche konnte 2012 erfolgreich beendet werden und brachte François Englert und Peter Higgs 2013 den Nobelpreis für Physik ein.

Die Atomphysik hingegen beschäftigt sich mit der Atomhülle und den darin ablaufenden Vorgängen. Die korrekte Beschreibung der Schwarzkörperstrahlung durch Einführung der Quantisierung von Max Planck (Nobelpreis für Physik 1918), die Deutung des Photoeffekts durch Albert Einstein (Nobelpreis für Physik 1921), das Atommodell von Niels Bohr (Nobelpreis für Physik 1922), die 1926 formulierte Schrödingergleichung (Erwin Schrödinger, Nobelpreis für Physik 1933 mit Paul Dirac), das Ausschließungsprinzip von Wolfgang Pauli (Nobelpreis für Physik 1945), sowie Werner Heisenbergs 1927 formulierte Unschärferelation seien hier nur exemplarisch angeführte Glanzlichter einer eindrucksvollen Forschungsperiode im Rahmen der Atomphysik in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts.

So ähnlich Atom- und Kernphysik durch die gemeinsame Historie und der gemeinsamen theoretischen Beschreibung mit Hilfe der Quantenphysik erscheinen, so unterschiedlich sind die experimentellen Zugänge der beiden Forschungsrichtungen. Die Größenskalen der untersuchten Objekte unterscheidet sich um fünf Zehnerpotenzen (Atomdurchmesser ca. 10^{-10} m, Kern ca. 10^{-15} m), wodurch die Kernforschung große Anlagen im MeV-Energiebereich benötigt, während zur Untersuchung der Elektronenhülle einige eV aus wesentlich kompakteren Laserquellen ausreichend sind.

Atom- und Kernphysik bedienen sich somit vollkommen unterschiedlicher experimenteller Methoden als Folge der unterschiedlichen zu untersuchenden Energiebereiche. Das Radioisotop Thorium-229 zeigt jedoch eine besondere Eigenschaft, die eine Brücke zwi-

1. Einleitung

schen den Methoden der Atom- und Kernphysik zu schlagen vermag: Es besitzt einen Isomierzustand ($\frac{3}{2}^+$ [631] nach Klassifizierung von Nilsson) mit der einzigartig niedrigen Anregungsenergie von $7,6 \pm 0,5$ eV [1] und hat somit einen Kernübergang in der Größenordnung gängiger Ionisierungsenergien von Hüllenelektronen¹. Diese Anregungsenergie entspricht UV-Licht der Wellenlänge von 150 bis 170 nm, wodurch Th-229 die Untersuchung eines Kernüberganges mit Hilfe der in der Atomphysik bewährten Methode der Laserspektroskopie erlaubt. Bislang ist jedoch die genaue Anregungsenergie, ebenso wie die Lebensdauer des angeregten Zustandes, noch nicht direkt experimentell ermittelt worden. Die Abschätzung der Übergangsenergie erfolgte bisher indirekt durch hochauflösende Gammaspektroskopie [1, 2].

Ziel des Thorium-Projekts am Atominstitut der Technischen Universität Wien unter der Leitung von Prof. Dr. Thorsten Schumm ist es, die exakte Übergangsenergie des niederenergetischen Isomierzustandes des Thoriumisotops Th-229 zu ermitteln. Th-229-dotierte Calciumfluorid-Kristalle könnten eine Anwendung in *nuclear clocks* finden. Als solche hätten sie das Potential, heutige Atomuhren in ihrer Genauigkeit weit zu übertreffen [3]. Da der zu untersuchende Kernübergang zudem sensitiv auf Änderungen der Feinstrukturkonstante ist, würde dies eine Untersuchung der zeitlichen Veränderung der Naturkonstanten erlauben.

In dieser Diplomarbeit stelle ich die optische Untersuchung Th-dotierter und undotierter CaF₂ Kristalle mit einem 157 nm Excimer-Laser dar. Das Ziel ist es, CaF₂ als Trägerstruktur für das zu spektroskopierende Thoriumisotop Th-229 zu charakterisieren. Da eine Messung des Kernübergangs im Endeffekt eine Lumineszenzmessung eines dotierten Kristalls darstellt, gilt es, die Lumineszenz von reinem und dotiertem CaF₂ ausführlich zu analysieren und sämtliche Einflüsse darauf zu untersuchen. Da der erwartete Kernübergang im Energiebereich um 7,6 eV liegt, liegen sowohl die Bestrahlungsquelle, als auch die von uns vorgenommenen Emissions- und Lumineszenzuntersuchungen, im UV-Bereich. Charakterisiert werden sowohl ein reiner als auch ein Th-232-dotierter CaF₂-Kristall. Th-232 und Th-229 sind chemisch ident. Somit besteht kein Unterschied hinsichtlich der Dotierung im Kristall. Dies ermöglicht eine Charakterisierung eines Th-dotierten CaF₂-Kristalls ohne den Einfluss des Kernübergangs von Th-229.

Sauerstoff absorbiert Licht unterhalb einer Wellenlänge von 200 nm. Daher bedarf es der Einrichtung eines entsprechenden Messplatzes, denn sowohl Bestrahlung, als auch Messung müssen im Vakuum oder zumindest unter Ausschluss von Sauerstoff stattfinden.

¹Der nächstniedrigere Kernübergang ist eine 76 eV Oktupolresonanz von U-235.

Details zum Aufbau des Messplatzes finden sich in Kapitel 5. Näheres zur Untersuchung des niederenergetischen Kernübergangs von Th-229 im Rahmen des Thorium-Projekts findet sich in Kapitel 2. Wesentliche theoretische Inhalte werden in Kapitel 3 behandelt. Detaillierte Informationen zu den untersuchten Kristallen befinden sich in Kapitel 4. Den von uns durchgeführten Messungen sind die Kapitel 6 bis 8 gewidmet, ehe am Ende der Arbeit in Kapitel 9 eine Zusammenfassung und abschließende Bewertung der Eignung von CaF_2 als Trägerstruktur zur Spektroskopie des Kernübergangs vorgenommen wird.

2. Das Thorium-Projekt

Das Atominstitut der TU Wien unterhält seit Jänner 2010 ein Forschungsprojekt zum Thema „Thorium-229 - towards a solid-state nuclear clock“. Das engagierte Ziel des Projekts ist es, die genaue Anregungsenergie, sowie die Lebensdauer des ungewöhnlich niederenergetisch liegenden Anregungszustand des Atomkerns des Radioisotops Th-229 zu bestimmen, der aufgrund indirekter Messungen mittels hochauflösender Gammaspektroskopie bei $7,6 \pm 0,5$ eV [1] vermutet wird.

Diese, für einen Atomkern einzigartig niedrig liegende Anregungsenergie, ermöglicht die spektroskopische Analyse mittels UV-Laser. Um Th-229 einer spektroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen, gibt es im Wesentlichen zwei komplementäre Ansätze:

- Untersuchung von ^{229}Th -Ionen in Ionenfallen
- Einbau von ^{229}Th -Ionen in einen UV-transparenten Kristall

Da die erste Ionisierungsenergie von Th-229 energetisch unterhalb der erwarteten Anregungsenergie des Kerns liegt, ist es durchaus praktisch, dass in Ionenfallen bereits ionisiertes Th untersucht wird. Einer gut kontrollierten, sauberen Umgebung für spektroskopische Untersuchungen, stehen die Nachteile der verhältnismäßig geringen Ionenanzahl ($\sim 10^6$ Ionen) und der schwierigen Handhabung der extrem reaktiven Ionen gegenüber [3].

Der am Atominstitut in Wien verfolgte Ansatz der Untersuchung von Th-229 sieht hingegen das Einbringen des Isotops in einen UV-transparenten Kristall, konkret in CaF_2 , vor. Der größte Vorteil – die „simple“ Umgebung durch schlichte Dotierung von Th-229 in CaF_2 – ist gleichzeitig jedoch auch die Achillesverse der Methode. Der Einfluss des eingebrachten Thoriumisotops und das Lumineszenzverhalten von CaF_2 muss theoretisch und experimentell ausführlich analysiert werden. Außerdem ist es wichtig, die Lumineszenz von CaF_2 und Th-232:CaF_2 bei Strahlungsexposition im UV-Bereich ausführlich zu charakterisieren, um sie anschließend mit jener eines Th-229-dotierten Kristalls vergleichen zu können.

2. Das Thorium-Projekt

Die finale Messung zur Bestimmung der exakten Anregungsenergie des Isomerzustandes von Th-229 erfolgt über eine Lumineszenzmessung des dotierten Kristalls. Die Lumineszenz wird nach mehreren Strahlungsexpositionen mit unterschiedlichen Energien im relevanten Bereich um 7,6 eV aufgezeichnet. Entspricht die Anregungsenergie der Übergangsenergie des Kerns, so kommt es zu einer Resonanz und somit zu vermehrter Lumineszenz. So ist eine direkte Messung der Anregungsenergie möglich.

Bisherige theoretische Überlegungen sprechen für die Möglichkeit einer Realisierung dieses Ansatzes. So weisen der dotierte, als auch der undotierte CaF_2 -Kristall nach DFT-Berechnungen (*density functional theory*) eine ausreichend große Bandlücke von etwa 12 eV auf [4]. Überlegungen zeigen, dass die Dopplerverbreiterung von Spektrallinien im Kristall vernachlässigt und der Einfluss elektrischer und magnetischer Multipole theoretisch abgeschätzt und vorhergesagt werden kann [4, 5, 6].

Um zukünftig geeignete Th-229-dotierte CaF_2 -Kristalle herzustellen, umfasst das Projekt den Aufbau und Betrieb einer hauseigenen Kristallzuchtanlage. Die gezüchteten Kristalle werden geschnitten und poliert, um schließlich einer spektroskopischen Analyse zugänglich gemacht zu werden.

Um in späterer Folge die genaue Energie des Kernübergangs adäquat ermitteln zu können, wird auch an der Einrichtung eines Ti:Sa Laser-basierenden Frequenzkamms inklusive HHG (*high harmonic generation*) gearbeitet. Darüber hinaus besteht eine enge Zusammenarbeit mit der hausinternen Radiochemie.

Th-229-dotierte CaF_2 -Kristalle könnten eine Anwendung als *nuclear clocks* finden. Als solche wären sie hinsichtlich ihrer Kompaktheit und Genauigkeit vielversprechende Kandidaten für zukünftige Frequenzstandards [7].

3. Theoretische Inhalte

In diesem Kapitel werden ausgewählte theoretischen Inhalte ausführlicher erläutert, die für die nachfolgende Analyse und Interpretation der Messergebnisse wesentlich sind. Dies beginnt bei einer genaueren Charakterisierung des Calciumfluorid-Kristalls (Struktur und wichtige Eigenschaften), übliche Kristalldefekte (F-, H- und V_k -Zentren, *self-trapped excitons*, etc.), sowie die dadurch bedingte Lumineszenz. Behandelt werden auch das zu untersuchende Radioisotop Thorium-229 bzw. das von uns im Zuge dieser Diplomarbeit verwendete langlebigere Schwesternuklid Th-232 als Quellen radioaktiver Zerfälle im dotierten Kristall.

3.1. Die Kristallstruktur von CaF_2

Calciumfluorid (CaF_2) ist ein Halogenid und besitzt aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativitäten von Calcium und Fluor eine ionische (polare) Bindung. Fluor bildet im Kristall negativ geladene F^- -Anionen, Calcium positiv geladene Ca^{2+} -Kationen. Im Gegensatz zur kovalenten Bindung kommt es bei Ionenbindungen nicht zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte und elektrostatische Überlegungen sind für eine adäquate physikalische Beschreibung oftmals ausreichend [8].

	Ca	F	Th
Ordnungszahl	20	9	90
Elektronenkonfiguration	$[\text{Ar}] 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$[\text{Rn}] 5f^0 6d^2 7s^2$
Ionisierungsenergien (I, II) [eV]	6,1; 11,9	17,4; 35,0	6,95; 11,5
Atom- bzw. Ionenradius ^(Ladung) [pm]	197; 99 ⁽²⁺⁾	71; 136 ⁽⁻⁾	180; 102 ⁽⁴⁺⁾
Elektronegativität	1,00	3,98	1,30

Tabelle 3.1.: Einige relevante Kenngrößen der Elemente Ca, F und Th (Werte für die Elektronegativität nach Pauling). Quelle: [8]

Die Einheitszelle des CaF_2 -Kristalls entspricht einem kubisch-flächenzentrierten Bravais-Gitter (fcc) mit Fluorionen in den jeweiligen tetraedisch-kordinierten Zwischenplätzen (vgl. Abb. 3.1). Jedes Fluor-Anion hat somit vier gegensätzlich geladene Nachbarionen,

3. Theoretische Inhalte

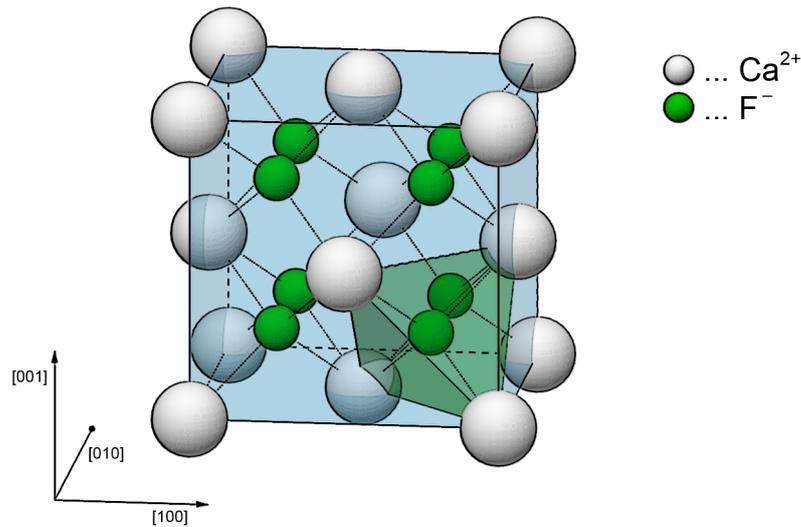


Abbildung 3.1.: Modell einer Einheitszelle eines CaF₂-Kristalls. Die Ca-Ionen (im Modell weiß dargestellt) in einem kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter mit F-Ionen (im Modell grün) an tetraedisch-koordinierten Zwischenplätzen.

jeweils an den Ecken eines regelmäßigen Tetraeders, welches das Fluorion umgibt. Calcium hingegen wird von acht Fluorionen benachbart, platziert an den Eckpunkten eines umgebenden Würfels (vgl. Abb. 3.2). Das Verhältnis Ca:F in einer Einheitszelle ist 4:8 bzw. 1:2.

Eine Analyse der Zustandsdichte ergibt für CaF₂ eine breite Bandlücke von 12 eV [4] mit einem Transmissionsbereich von etwa 0,13 bis über 8 μm [9]. Diese Eigenschaft macht CaF₂ zu einem der wenigen UV-transparenten Kristalle und somit zu einem interessanten Kandidaten für die Dotierung mit Thorium, um den Isomierzustand des Nuklids zu spektroskopieren.

3.2. Mögliche Defekte in CaF₂

Da die Anregungsenergie des gesuchten Kernübergangs von Th-229 im UV-Bereich liegt, sind mögliche Defekte des Kristalls, die zu Emission bzw. Lumineszenz, oder auch zu Absorption von Photonen entsprechender Wellenlänge führen, von zentralem Interesse. Daher seien die wichtigsten optisch-induzierten Defekte in Kristallen hier überblicksartig angeführt und ihre Entstehung im Kristallgitter erläutert.

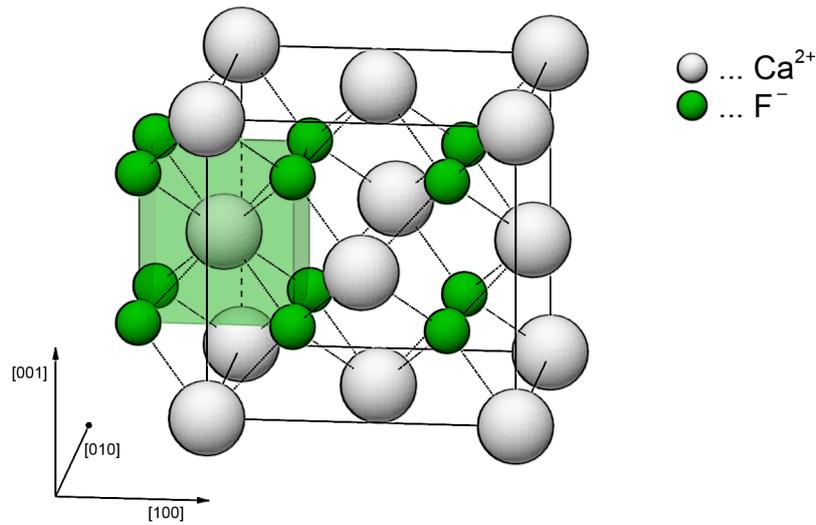


Abbildung 3.2.: Modell einer erweiterten Einheitszelle eines CaF_2 -Kristalls. Grafisch hervorgehoben sind die acht F-Ionen, die jedes Ca-Ion umgeben.

Durch jegliche auf den Kristall wirkende Energie kann es zu einer Besetzung zuvor nicht besetzter Zustände der Bandlücke kommen. Die neuen Energieniveaus entsprechen angeregten Zuständen, die sich strahlungslos über Phononen oder über elektromagnetische Übergänge durch Aussendung von Photonen abregen können. In letzterem Fall spricht man allgemein von Lumineszenz. Unter Beteiligung metastabiler Energieniveaus kann ein solches „Nachleuchten“ auch noch Stunden nach der eigentlichen Anregung beobachtet werden. Lumineszenz, die innerhalb von 1 ms nach Anregung erfolgt, heißt Fluoreszenz, während Strahlungsemission mit einer typischen Zeitkonstante von mehr als 1 ms Phosphoreszenz genannt wird.

Kristalldefekte werden allgemein in null-, ein- und zweidimensionale Defekte unterteilt. Punktfehler sind nulldimensional, Versetzungen entlang eines Linienelements ein-dimensional und Kongruenzen, welche eine gleiche Struktur, allerdings unterschiedliche Ausrichtung der Zellen aufweisen, sind flächige, zweidimensionale Kristallfehler. Im folgenden soll auf die Punktfehler näher eingegangen werden, da dies die einzige Art von Defekten ist, die auch im thermodynamischen Gleichgewicht auftreten kann.

Punktfehler in Kristallen sind entweder Leerstellen oder sogenannte Zwischengitteratome. Aufgrund der geänderten Konfiguration kommt es zu einer Änderung des elektro-

3. Theoretische Inhalte

statischen Potentials in der gesamten Umgebung und somit auch zu einer Verschiebung der benachbarten Atome. Neben der Dotierung oder Verunreinigung mit Fremdatomen kann es auch zu intrinsischen Fehlstellen kommen, indem Atome ihren ursprünglichen Platz im Gitter verlassen. Diese, besonders bei ionischen Bindungen wie CaF_2 häufig auftretenden Defekte, sind:

Schottky-Defekt: Sowohl Anion als auch Kation haben sich von ihren Gitterplätzen entfernt. Im Kristallgitter verbleibt ein in Summe neutrales Anionen-Kationen-Leerstellenpaar.

Frenkel-Defekt: Ein Ion verlässt seinen Gitterplatz und wird zu einem Zwischengitterion im Kristall. Zurück bleibt eine Leerstelle mit entgegengesetzter Ladung.

F-Zentren: Verlässt ein Anion seinen Platz im Kristallgitter, so kann die fehlende n-fache negative Ladung durch n Elektronen ausgeglichen werden. Solche Stellen werden als F- bzw. Farbzentren bezeichnet, da es zu Absorption von Licht im sichtbaren Bereich und somit zu einer Verfärbung des Kristalls kommen kann.²

V_k -Zentren: Entsteht durch äußere Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband ein neutrales Fluoratom, so ist dies an seinem Gitterplatz nicht länger stabil und relaxiert, indem es mit einem benachbarten Fluorion eine kovalente Bindung eingeht. Der Schwerpunkt des so entstehenden F_2^- -Moleküls befindet sich zwischen den ursprünglichen Gitterplätzen. Bei der Bildung eines V_k -Zentrums bleibt die Orientierung in [100]-Richtung erhalten.

H-Zentren: Wird eine positiv geladene Lochfehlstelle durch ein F^- -Ion eingefangen, so kann sich dieses neutrale Fluor-Zwischengitteratom kovalent an ein Fluorion im Kristallgitter binden. Dieses behält seine Position im Gitter nahezu bei. Das dadurch entstehende F_2^- -Molekül dreht sich zur Energieminimierung in die [111]-Richtung des Kristallgitters.

Ein H-Zentrum kann als Gegenpart zu einem F-Zentrum gedeutet werden, in der Hinsicht, dass H- und F-Zentren einander auflösen können. Die Fluorbindung bricht auf und das Elektron des F-Zentrums wird zum Valenzelektron des neutralen Fluoratoms.

Self-trapped excitons: Bildet sich ein H-Zentrum, so kann sich an der Fehlstelle des ursprünglichen Fluor-Ions ein Elektron einfinden – ein F-Zentrum entsteht. Dieser metastabile Zustand eines H- und F-Zentrums wird als *self-trapped exciton* (STE) bezeichnet.

²Es ist dies auch jene Art von Defekt bzw. Unvollkommenheit, die Diamanten ihre jeweilige charakteristische Färbung verleiht und entsprechend begehrenswert und teuer macht.

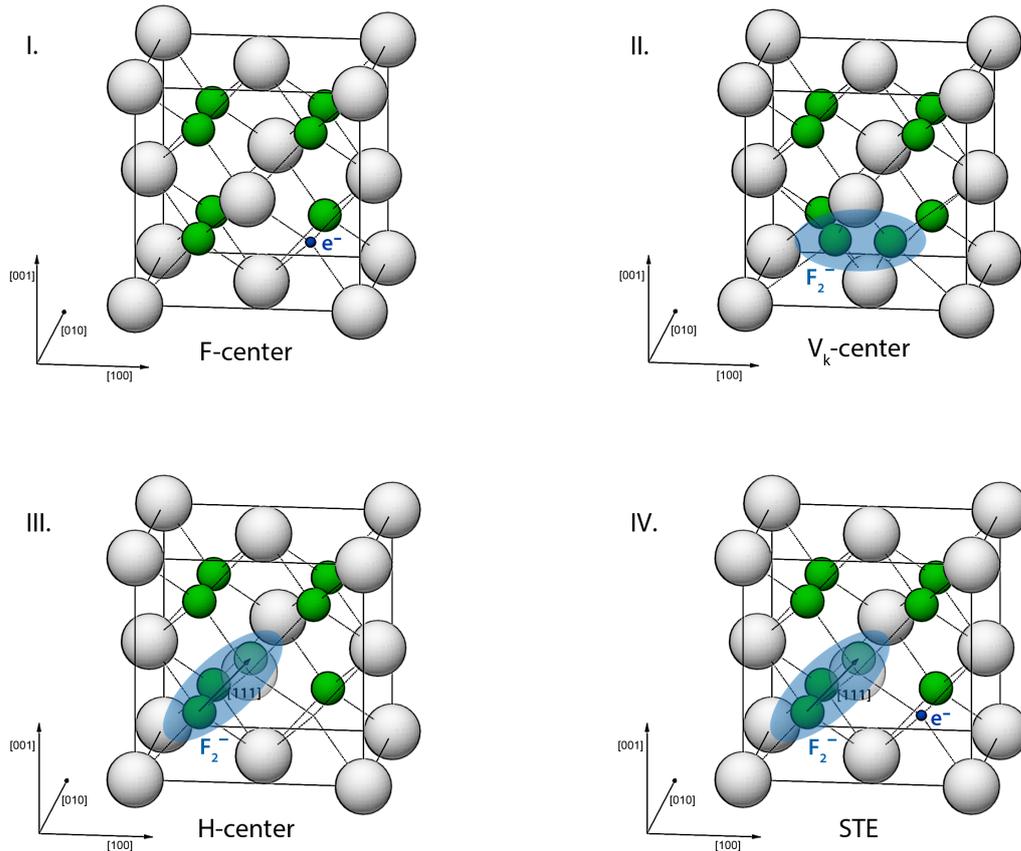


Abbildung 3.3.: Mögliche Punktfehler in CaF_2 : (1) F-Zentrum als Elektron anstatt eines Anions, (2) V_k -Zentrum als F_2^- -Molekül in [100]-Orientierung, (3) H-Zentrum als F_2^- -Molekül in [111]-Orientierung und (4) STE als Kombination eines H- und eines F-Zentrums. Für die Bildung von (3) und (4) kommen theoretisch sämtliche Fluorionen in der Einheitszelle in Frage, jedoch scheinen bevorzugte Konfigurationen zu existieren. Eine ausführliche Analyse hierzu findet sich in [10].

F-Zentren sind bei Zimmertemperatur stabil. V_k -Zentren in Fluoriden von Erdalkalimetallen sind bis etwa 110 K, H-Zentren bis etwa 170 K stabil [11]. Reines CaF_2 emittiert STE breitbandig mit einem Maximum bei etwa 280 nm mit temperaturabhängiger Intensität [12] (vgl. Abb. 3.4).

Für die Intensität der durch sämtliche Kristalldefekte hervorgerufenen Lumineszenz, kann eine Temperaturabhängigkeit angenommen werden. Nimmt man an, dass Lumineszenzzentren direkt über Photonen angeregt werden (Photolumineszenz), so kann die Lichtausbeute q , definiert als Zahl der emittierten zu jener der absorbierten Photonen als Effektivität der Lumineszenz interpretiert werden. Gleichzeitig ergibt sich diese

3. Theoretische Inhalte

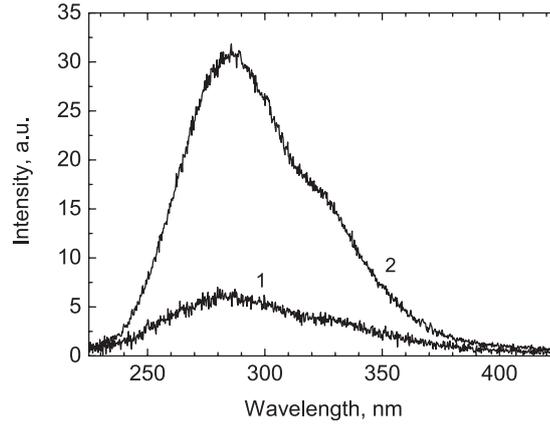


Abbildung 3.4.: Spektrale Verteilung der STE in reinem CaF₂ unter Anregung durch 31 eV Photonen bei 300 (1) und 9 K (2). Abbildung entnommen aus Ref. [12].

Lichtausbeute als Verhältnis von strahlenden (p_r) zu strahlungslosen (p_{nr}) Übergängen und der Überlegung, dass die Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp(E_q/k_B T)$ ist, während ein Übergang unter Strahlungsemission nicht von der Temperatur abhängt [13]:

$$q(T) = \frac{p_r}{p_r + p_{nr}} = \frac{1}{1 + C \exp\left(\frac{E_q}{k_B T}\right)}. \quad (3.1)$$

Laut P. RODNYI [13] werden dabei die Parameter C und E_q , bezeichnet als *quenching constant* und *quenching energy*, üblicherweise so gewählt, dass eine bestmögliche Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Kurve gegeben ist. Für CaF₂ liegt die Aktivierungsenergie, ab der es zur Auslöschung der Lumineszenz kommt, bei 0,43 eV. Diese Energie entspricht einer Phonontemperatur von ca. 5000 K.

Qualitativ kann die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz auch mit Hilfe der Potentialverläufe und den in ihnen möglichen Energieübergängen verstanden werden. Das Konfigurationskoordinaten-Modell (vgl. Abb. 3.5) zeigt die Energie E zur Konfigurationskoordinate Q , welche den mittleren Abstand zwischen dem Lumineszenzzentrum und den umgebenden Ionen beschreibt. Die beiden Parabeln entsprechen dem Modell eines harmonischen Oszillators im Grundzustand und angeregtem Zustand. Dazwischen sind diskrete Vibrationsenergieniveaus $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ möglich, welche in Abbildung 3.5 durch die horizontalen Linien angedeutet sind.

Durch äußere Anregung $h\nu_{exc}$ wird ein Energieniveau des angeregten Potentialzustands

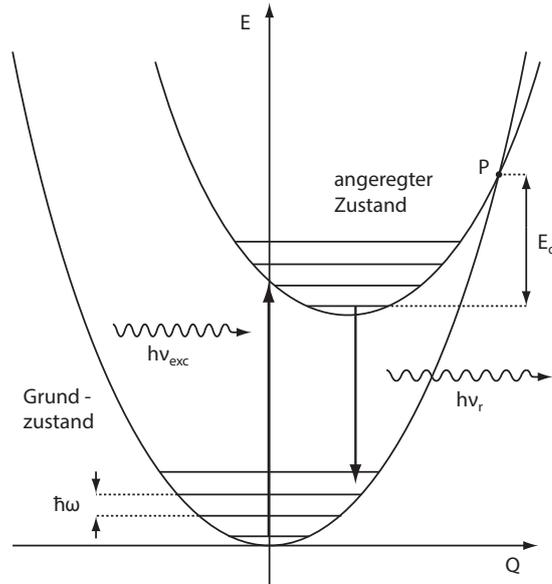


Abbildung 3.5.: Konfigurationskoordinaten-Modell für ein Lumineszenzzentrum. Wird ausreichend thermische Energie zugeführt, so werden strahlungslose Übergänge zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand möglich.

erreicht, welches strahlungslos in das niedrigste Energieniveau des angeregten Zustandes relaxieren kann. Erst durch die finale Abregung in den Grundzustand wird eine ausreichend große Potentialdifferenz überwunden, sodass es zu einer tatsächlich messbaren Emission von Strahlung in Form von Lumineszenz kommt.

Im Rahmen dieses Schemas kann auch die Rolle der *quenching energy* E_q für die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz sinnvoll gedeutet werden. E_q ist jene thermische Energie, die angeregte Elektronen haben müssen, um den Übergangspunkt P zu erreichen. Dadurch wird ein Wechsel aus dem Potential des angeregten Zustands in das Potential des Grundzustandes ohne Abregung und in weiterer Folge ein strahlungsloses Relaxieren bis auf das Grundniveau des Grundzustands möglich. Für ausreichend hohe Temperatur kommt es somit zu einer Auslöschung (*quenching*) der Lumineszenz.

3.3. Nichtlineare Effekte

Für die in den Maxwell'schen Gleichungen vorkommende Größe der elektrischen Flussdichte \vec{D} gilt

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (3.2)$$

3. Theoretische Inhalte

wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, \vec{E} den Vektor des elektrischen Feldes und \vec{P} die elektrische Polarisation beschreibt.

Für niedrige Intensitäten kann ein linearer Zusammenhang zwischen \vec{E} und \vec{P} angenommen werden:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}. \quad (3.3)$$

In der nichtlinearen Optik muss jedoch diese Annahme fallen gelassen und höhere Ordnungen des elektrischen Feldes berücksichtigt werden (mit χ als Tensor höherer Stufe). Wichtige Beispiele für die Anwendung nichtlinearer Optik sind Frequenzvervielfachungen, Summenfrequenz- oder Differenzfrequenzerlegungen, Selbstfokussierung oder die Zwei-Photonen-Absorption.

Bei der Zwei-Photonen-Absorption kommt es zur simultanen Absorption zweier Photonen. Die Anregungsenergie des Atoms oder Moleküls entspricht dabei der Summe der beiden Photonenenergien. Da die Energie eines einzelnen Photons für eine entsprechende Anregung nicht ausreichend ist, muss die Absorption der beiden Photonen nahezu gleichzeitig, innerhalb von etwa 10^{-16} s erfolgen. Im Gegensatz zur gewöhnlichen Absorption ist die Zwei-Photonen-Absorption um einige Größenordnungen schwächer und hängt quadratisch von der Intensität der eingehenden Strahlung ab. Eine Untersuchung von CaF_2 hinsichtlich des Auftretens nichtlinearer Effekte findet sich in Abschnitt 7.1.

3.4. Das Radionuklid Thorium-229

3.4.1. Bildung und Zerfall

Das Element Thorium zählt mit einer Kernladungszahl von 90 zur Gruppe der Actinoiden. Das Isotop Th-229 ist Teil der vierten, auf Grund der vergleichsweise geringen Halbwertszeiten nicht mehr natürlich vorkommenden, Zerfallsreihe, der sogenannten „Neptunium-Reihe“ ($4n+1$ -Reihe), welche bei Neptunium-237 beginnt und mit Thallium-205 endet³. Th-229 entsteht bei einem Alphazerfall von Uran-233, ist selbst wiederum Alphastrahler und zerfällt mit einer Halbwertszeit von ca. 7880 Jahren zu Radium-225. Dadurch, dass die Tochterkerne vergleichsweise viel kurzlebiger sind, gehen Zerfälle von Th-229 meist auch mit β -, γ - und Röntgenstrahlung, Auger- und Photoelektronen, sowie zusätzlichen α -Teilchen einher. Ein Überblick über die Tochterprodukte von Th-229, ihren Halbwertszeiten und Zerfällen bietet Abbildung 3.6.

³Quelle für Halbwertszeiten und Zerfallsreihen: [14]

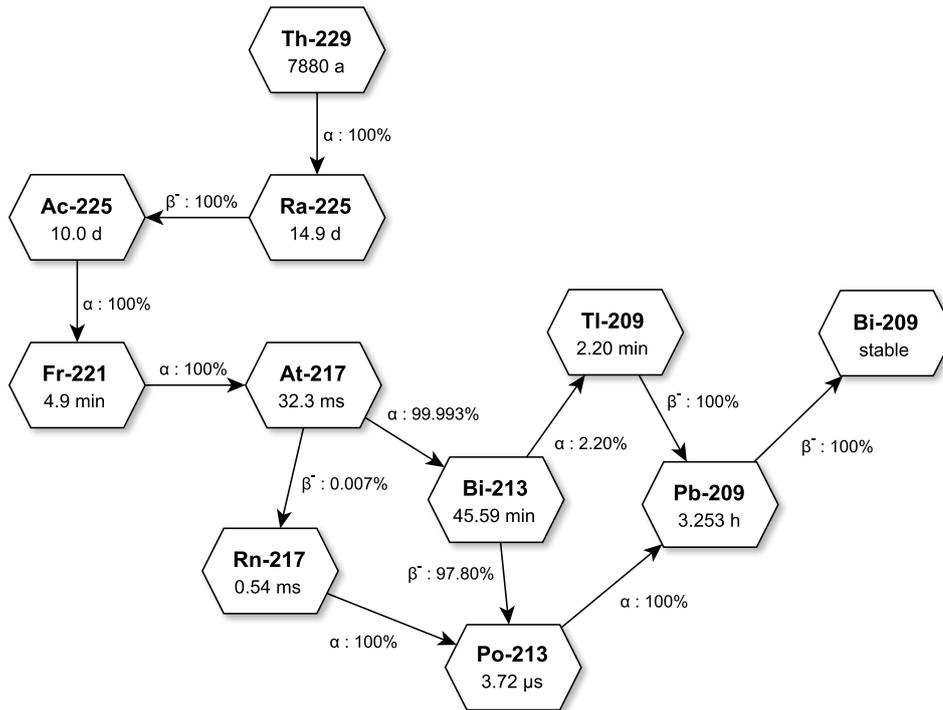


Abbildung 3.6.: Die Zerfallskette von Thorium-229. Quelle: [14]

3.4.2. Aktivität

Als Aktivität A wird die Anzahl der pro Sekunde stattfindenden Zerfälle eines radioaktiven Stoffes definiert. Die Einheit ist das Becquerel und es gilt: $1 \text{ Becquerel} = 1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$. Bezeichne $N(t)$ die zum Zeitpunkt t vorhandene Menge eines radioaktiven Stoffes und λ die charakteristische Zerfallskonstante für ebendiesen Stoff, so gilt:

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = \lambda N(t). \quad (3.4)$$

Durch Integration nach Trennung der Variablen erhält man das bekannte exponentielle Zerfallsgesetz:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (3.5)$$

Die Integrationskonstante N_0 bezeichnet dabei die zum Zeitpunkt $t = 0$ vorhandene radioaktive Stoffmenge. Über den Zusammenhang zwischen Zerfallskonstante und Halbwertszeit

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}, \quad (3.6)$$

3. Theoretische Inhalte

ergibt sich aus Gleichung (3.4) für die Aktivität

$$A(t) = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} N(t). \quad (3.7)$$

3.4.3. Niederenergetischer Isomerzustand

Ähnlich den quantisierten Energieniveaus von Elektronen in der Hülle, weisen auch die Nukleonen im Kern diskrete Energiezustände auf. Die Differenz zwischen benachbarten Energiebändern liegt üblicherweise zwischen 10 und 100 eV. Daher ist es erstaunlich, dass Th-229 einen Isomerzustand ($\frac{3}{2}^+$ [631] nach Klassifizierung von Nilsson) mit einer Energie von nur wenigen eV über dem Grundzustand aufweist. Eine Messung der genauen Übergangsenergie gelang bislang allerdings nur indirekt über den radioaktiven Zerfall von U-233. Ausgehend von den Messungen von L.A. KROGER und C.W. REICH 1976 [15] wurden im Laufe der Zeit stets neue, teils präzisere, teils auch widersprüchliche Werte vorgeschlagen. So liegt der von B.R. BECK et al. 2007 ermittelte Wert von $7,6 \pm 0,5$ eV [1] deutlich über den von u.a. R.G. HELMER und C.W. REICH 1994 genannten $3,5 \pm 1,0$ eV [16]. Die abgeschätzte Lebensdauer des Isomerzustandes beträgt wenige Stunden [17].

4. Die untersuchten Kristalle

In dieser Diplomarbeit wird ein reiner CaF_2 -Kristall und ein Thorium-232-dotierter CaF_2 -Kristall untersucht. Für eine Untersuchung der Anregungsenergie des niederenergetischen Kernübergangs von Th-229 ist ein Th-232-dotierter Kristall selbstverständlich nicht direkt geeignet.

Die Chemie ist isotopenunabhängig. Th-229 und Th-232 besitzen gleich viele Protonen und Elektronen und können daher die gleichen Ionen bilden. Dadurch besteht kein Unterschied hinsichtlich der Dotierung im Kristall. Auf Grund der wesentlich höheren Halbwertszeit ist das stabilere, natürlich vorkommende Isotop Th-232 in der praktischen Anwendung allerdings dem künstlich aus U-233 zu isolierenden Th-229 vorzuziehen. Zudem gilt es die Lumineszenz der Kristalle vorerst ohne den Einfluss des Kernübergangs von Th-229 ausreichend zu charakterisieren.

4.1. Der CaF_2 -Kristall

Abbildung 4.1 zeigt den für die Messungen verwendeten undotierten CaF_2 -Kristall. Abbildung 4.2 zeigt die typische Präparation, die wir für das Aufheizen des Kristalls vornehmen. Dabei wird der Kristall seitlich möglichst gleichmäßig und dicht mit isoliertem Kupferdraht ($\varnothing = 0,15 \text{ mm}$) umwickelt und mit Kapton-Klebeband fixiert. Besonderes Augenmerk liegt dabei darauf, die seitliche, polierte Fläche möglichst wenig zu bedecken. Diese ist in den Messungen dem Photomultiplier oder der Faser des Spektrometers zugewandt und sollte daher eine möglichst geringe Abschirmung aufweisen.

Der CaF_2 -Kristall wurde vom Fraunhofer-Institut für Integrierte Systeme und Bauelementetechnologie IISB bezogen und nach der Bridgman-Stockbarger-Methode hergestellt.

4.2. Der Th: CaF_2 -Kristall

Abbildung 4.3 zeigt den für die Messungen verwendeten Thorium-232-dotierten CaF_2 -Kristall. Im Bild ist dieser, wie der undotierte Kristall in Abb. 4.2, mit einem Kupfer-

4. Die untersuchten Kristalle

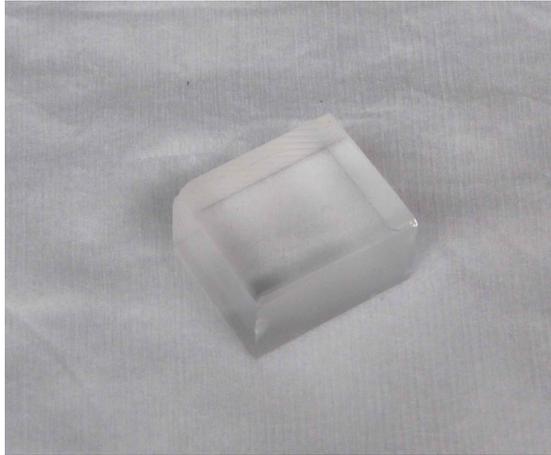


Abbildung 4.1.: Der untersuchte $3 \times 2,5 \times 1,5$ cm große CaF₂-Kristall.

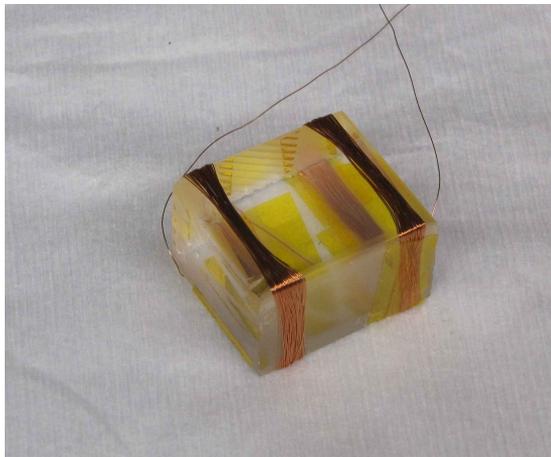


Abbildung 4.2.: Der untersuchte undotierte CaF₂-Kristall inkl. Kupferdraht zum Heizen.

draht umwickelt, der das Heizen des Kristalls über eine Versorgungsspannung ermöglicht. Zusätzlich ist die Verkabelung für den Pt1000-Temperaturfühler zu sehen, welcher am Kristall befestigt ist. Dies ist ein Platin-Messwiderstand, mit einem Widerstand von 1000Ω bei 0°C und einem weiten, nahezu linearen Messbereich zwischen -200°C und 850°C .

Der Th-232-dotierte CaF₂-Kristall stammt vom Institut für Kristallzüchtung in Berlin IKZ und wurde mittels Czochralski-Verfahren hergestellt. Für ihn wurde eine Dotierung von $6,3 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ ermittelt.

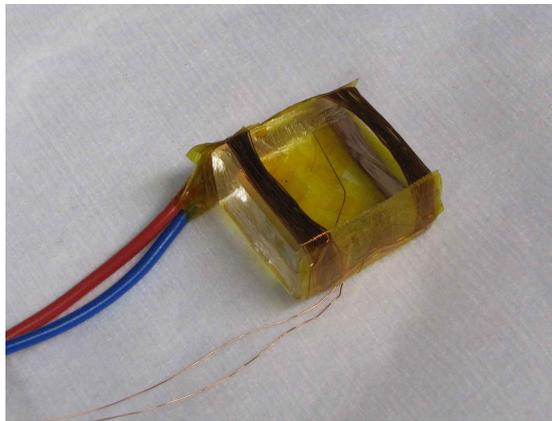


Abbildung 4.3.: Der untersuchte Th-dotierte CaF₂-Kristall inkl. Kupferdraht zum Heizen und Pt1000-Temperaturfühler. Größe ca. 2 × 2 × 1 cm.

5. Einrichtung des Messplatzes

Eine Beleuchtung und Untersuchung von CaF_2 - und Th:CaF_2 -Kristallen kann im VUV-Bereich nur unter Ausschluss von Sauerstoff stattfinden. Für Wellenlängen unter 200 nm steigt der Absorptionswirkungsquerschnitt von Sauerstoff stark an, die Sauerstoffmoleküle in der Luft (O_2) werden aufgebrochen und reagieren mit jeweils einem weiteren Sauerstoff zu Ozon (O_3) [18]. Daher müssen sämtliche Messungen im Vakuum stattfinden.

In Abbildung 5.1 ist der eingerichtete Messplatz zu sehen. Eine $70 \times 45 \times 35$ cm große, mit Gummidichtungen versehene, massive Metallbox dient als Vakuumkammer. Im Vordergrund ist der Excimer-Laser zu sehen, der durch ein zylindrisches Rohrstück luftdicht an die Metallbox angeschlossen ist. Um Photonen der Wellenlänge 157 nm zu erzeugen, ist eine Gasmischung aus Fluorgas und Helium notwendig. In der blauen Flasche links im Bild befindet sich eine entsprechende Füllung. Auf Grund der Toxizität von Fluor ist diese durch eine spezielle Kupferleitung mit dem Excimer-Laser verbunden. Auf dem Foto nur in Ansätzen zu erkennen, da hauptsächlich durch den Laser verdeckt, ist die Pumpstation, bestehend aus einer Membran-Vorpumpe und einer Turbopumpe mit 1500 Hz. Mit diesem Aufbau können innerhalb von 1 1/2 Stunden Drücke im Bereich von 10^{-3} mbar, nach mehreren Stunden sogar Drücke im 10^{-4} mbar-Bereich erreicht werden.

Weiters in Abbildung 5.1 zu sehen sind der Computer, zur Bedienung des Lasers und Aufzeichnungen der Messungen, ein Oszilloskop, sowie ganz rechts im Bild der SR430 Multichannel Scaler für die Lumineszenzmessungen mit den Photomultipliern. Hinter der Metallbox steht außerdem ein Helium-Neon-Laser, welcher über ein System von Spiegeln für die Justierung des Excimer-Lasers benötigt wird. Unter dem Laser befindet sich die Kontrolleinheit des Shutters für die Photomultiplier, sowie am vorderen Ende des Tisches auch die für ihren Betrieb notwendige Hochspannungsquelle. Das Multimeter in der Tischmitte wird für die Widerstandsmessung eines am Kristall befindlichen Pt1000-Temperaturfühlers verwendet. Anhand der gemessenen Widerstandswerte lassen sich die entsprechenden Temperaturen ermitteln. Dahinter befindet sich die Kontrolleinheit für einen motorisierten Spiegelhalter. Mit diesem kann der Kristall in das „Blickfeld“ des Photomultipliers geschwenkt werden. Die Ein- und Ausgänge sämtlicher

5. Einrichtung des Messplatzes

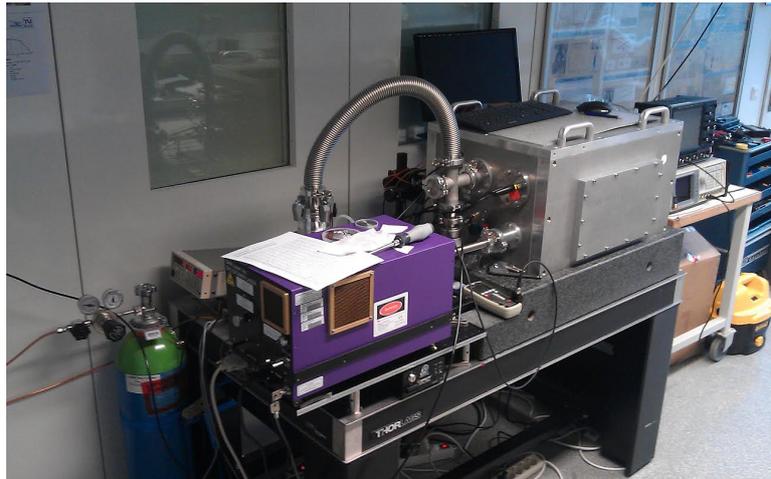


Abbildung 5.1.: Aufbau des Messplatzes.

Elektronik befinden sich an der Vorderseite der Box in Form von BNC-Durchführungen, für die Hochspannung sogar in Form entsprechender SHV-Durchführungen.

5.1. Excimer-Laser

Excimer-Laser erzeugen über Gasentladung Licht im UV-Bereich. Die Wellenlänge der emittierten Photonen hängt dabei vom eingesetzten Gas ab und deckt in 20–40 nm-Schritten den gesamten UV-Bereich ab.

Der von uns eingesetzte GAM EX5 Excimer-Laser erzeugt mittels 0,09 % F_2 in Helium eine Wellenlänge von 157 nm, was einer Energie von etwa 7,9 eV entspricht.

Für eine Erläuterung der Funktionsweise von F_2 betriebenen Excimer-Lasern, sowie eine ausführliche Betrachtung der Abhängigkeiten der Strahlungsenergie von Gasdruck und F_2/He -Mischungsverhältnisses sei auf Referenz [19] verwiesen.

Aufgrund der Kurzlebigkeit der Besetzungsinversion des angestrebten F_2 -Energiezustandes ist ein Betrieb des Excimer-Lasers technisch nur gepulst möglich. Die Pulsrate kann zwischen 20 und 250 Hz gewählt werden, die Pulsdauer beträgt 8 ns. Der erzeugte Strahl ist annähernd rechteckig mit einem Querschnitt von 3×6 mm. Die Pulsenergie kann durch Setzen vier unterschiedlicher Entladungsspannungen variiert werden und liegt zwischen 0,1 und 1 mJ.

5.2. AvaSpec-3648 Fiber Optic Spectrometer

Für eine Untersuchung der spektralen Verteilung der Lumineszenz benützen wir ein fasergekoppeltes Spektrometer. Die vom Kristall ausgesandte optische Strahlung wird durch einen Kollimator in ein Glasfaserkabel gebündelt und aus der Vakuumkammer in das AvaSpec-3648 Fiber Optic Spectrometer geführt. Dieses ist zur Minimierung des aufgezeichneten Rauschens mit einer Kühlung versehen, die eine Betriebstemperatur bis etwa $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erlaubt.

Optische Bank	Symmetrischer Czerny-Turner, 75 mm Brennweite
Wellenlängen-Bereich	200 – 1100 nm
Gitterlinien/mm	300
Spaltgröße	10 μm
Auflösung (FWHM)	0.5 nm
Empfindlichkeit	12000 counts/ μW pro ms Integrationszeit
Detektor	CCD linear array, 3648 Pixel
Integrationszeit	10 μs – 10 min
Abmessungen	175 \times 110 \times 44 mm
Gewicht	716 g

Tabelle 5.1.: Technische Daten des verwendeten Spektrometers. Quelle: [20]

5.3. Hamamatsu Photomultiplier R6836 & R8487

Für die zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen verwendeten wir zwei Photomultiplier der Firma Hamamatsu: R6836 und R8487 (siehe Abb. 5.2).

Bei dem R6836 handelt es sich um einen Photomultiplier (PMT) des Typs Head-On. Dabei lösen die über das flache, kreisförmige Eingangsfenster eintretenden Photonen Elektronen aus der semi-transparenten Photokathode, die entlang eines linearen Arrays von Dynoden bis zur Anode am hinteren Ende des Photomultipliers verstärkt werden. Der R8487 hingegen ist ein Photomultiplier des Typs Side-On. Die über ein Fenster eintretenden Photonen lösen Elektronen aus der Photokathode, die in Richtung der ersten Dynode reflektiert werden. Das Dynodenarray ist kreisförmig, die Abstände sind kürzer, wodurch eine höhere Verstärkung erzielt wird. Außerdem ist die Ansprechzeit kürzer als jene des Head-On-Typs. Ein Nachteil ist der geringere Öffnungswinkel, da die

5. Einrichtung des Messplatzes



Abbildung 5.2.: R6836 Typ Head-On und R8487 Typ Side-On Photomultiplier. Abb. von <http://www.hamamatsu.com>.

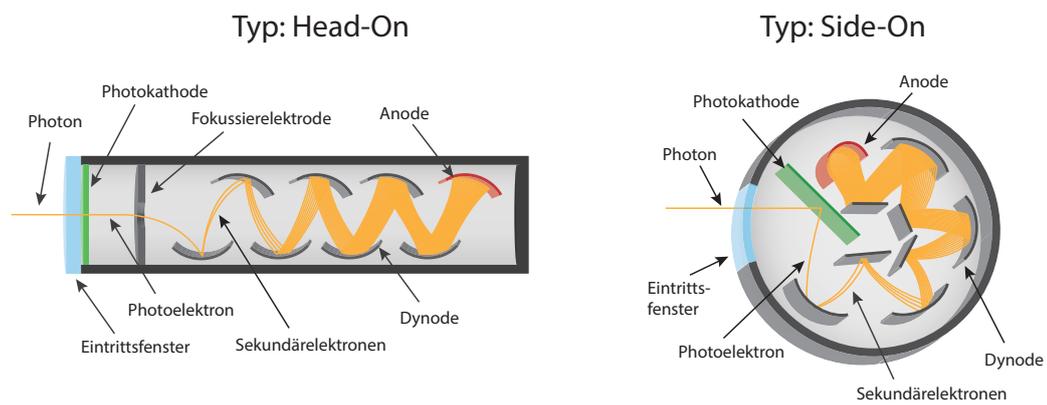


Abbildung 5.3.: Bautypen von Photomultiplier.

Photonen erst bis zur Photokathode im Inneren vordringen müssen. Diese weist darüber hinaus eine geringere Oberfläche auf. In Abbildung 5.3 sind die beiden Bautypen schematisch dargestellt.

5.3. Hamamatsu Photomultiplier R6836 & R8487

	R6836 Typ Head-On	R8487 Typ Side-On
Spektraler Bereich	115 – 320 nm	115 – 195 nm
Sensitivste Wellenlänge	240 nm	130 nm
Material - Photokathode	Cs-Te	Cs-I
Min. effektiver Bereich	23 mm dia.	8 × 12 mm
Material - Fenster	MgF ₂	MgF ₂
Dynoden	11 (linear)	9 (kreisförmig)
Versorgungsspannung	1500 V	1250 V
Verstärkung	$5,0 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^6$
Ansprechzeit	4,0 ns	2,2 ns

Tabelle 5.2.: Vergleich der verwendeten Photomultiplier. Quellen: [21, 22]

Tabelle 5.2 stellt die wichtigsten Eigenschaften der beiden verwendeten Photomultiplier gegenüber. Der bedeutendste Unterschied liegt dabei im spektralen Bereich. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, sind STE eine besonders häufig auftretende Defektstruktur in CaF₂. Abbildung 3.4 zeigt, dass die dadurch hervorgerufene Lumineszenz primär zwischen 200 und 400 nm liegt und somit folglich nur von einem der beiden Photomultiplier detektiert wird.

Die Angabe des sensitiven spektralen Bereichs des PMs erfolgt über die Quanteneffizienz QE. Sie gibt an, wie viele der auf der Photokathode auftreffenden Photonen tatsächlich ein messbares Signal erzeugen. Abbildung 5.4 zeigt die Quanteneffizienz der beiden verwendeten Photomultiplier, Abbildung 5.5 die Quanteneffizienz unter Berücksichtigung der jeweiligen effektiv zur Detektion zur Verfügung stehenden Fläche.

Um die beiden Photomultiplier sinnvoll einsetzen zu können, wurden von uns zwei Gehäuse aus Aluminium angefertigt, welche zusätzlich mit einem Shutter versehen sind. Die Möglichkeit des Abblendens, zusammen mit jener des schwenkbaren Kristalls mit Hilfe des umgebauten motorisierten Spiegelhalters, ermöglichen eine gewisse Flexibilität in den Messungen im Vakuum. Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen Fotos der beiden Gehäuse.

5. Einrichtung des Messplatzes

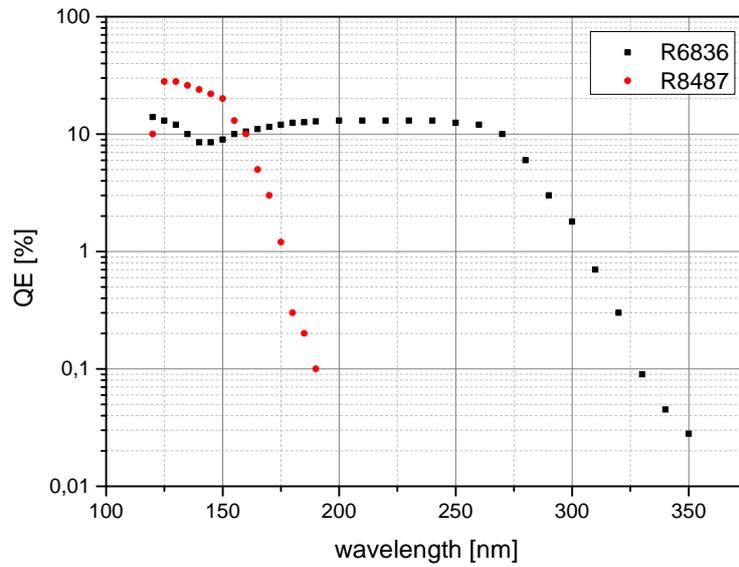


Abbildung 5.4.: Quanteneffizienz der beiden Photomultiplier.

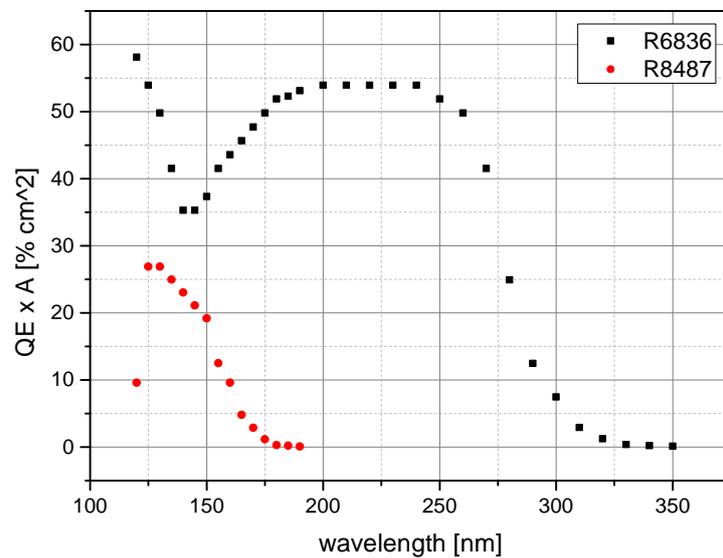


Abbildung 5.5.: Effektive Quanteneffizienz (= QE x minimaler effektiver Bereich der Photokathode) der beiden Photomultiplier

5.3. Hamamatsu Photomultiplier R6836 & R8487

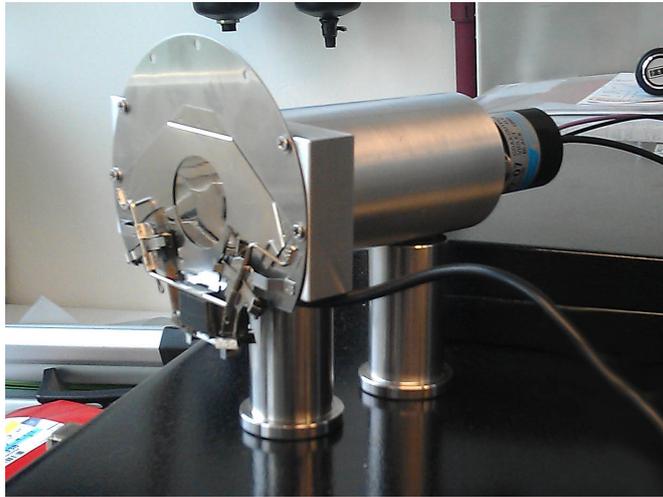


Abbildung 5.6.: Gehäuse des R6836 Head-On-PMT.

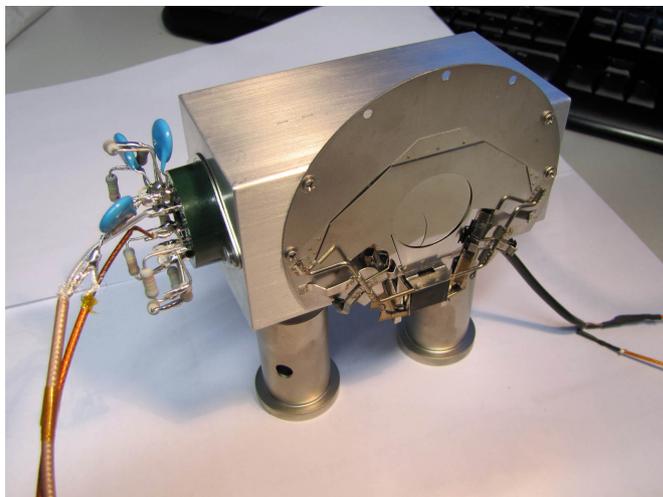


Abbildung 5.7.: Gehäuse des R8487 Side-On-PMT.

6. Lumineszenzanalyse mittels Spektrometer

Um die spektrale Verteilung der durch UV-Licht induzierten Lumineszenz zu untersuchen verwendeten wir das in Kapitel 5.2 beschriebene fasergekoppelte Spektrometer. Trotz intensiver Bemühungen ist uns allerdings keine Messung der Lumineszenz gelungen – weder für den dotierten, noch für den reinen CaF_2 -Kristall. Ist das Signal während des Beschusses durch den Laser noch ausreichend für eine spektrale Aufzeichnung, so gilt dies nicht für die Lumineszenz danach. Auf eine Dokumentation der Emissionsspektren des Th-dotierten und undotierten CaF_2 -Kristalls während der Strahlungsexposition wird hier allerdings verzichtet, da dies bereits in genügender Ausführlichkeit von Bianka Ullmann im Rahmen ihrer Diplomarbeit „Characterization of doped CaF_2 -crystals towards a solid-state optical clock“ [23] für diese Kristalle durchgeführt wurde. Obwohl eine spektrale Messung der Lumineszenz im Endeffekt misslang, seien hier in weiterer Folge dennoch kurz die diesbezüglichen Bemühungen angeführt, sowie eine Abschätzung des zu erwarteten Signals getroffen.

Gleich zu Beginn der ersten Messungen mittels Spektrometers zeigte sich, dass das relativ starke Hintergrundrauschen ein Problem darstellen würde. Eine Rücksprache mit der Herstellerfirma ergab, dass eine Kühlung des Spektrometers prinzipiell möglich und eine Temperatur von $+5^\circ\text{C}$ am geeignetsten sei. Die Kühlung des Spektrometers gelingt mit Hilfe zweier Peltier-Elemente zu je 19,6 W Leistung, welche auf einer am Spektrometer aufliegenden Kupferplatte kleben. Ein Abführen der Abwärme mittels Kühlrippen und Ventilator erwies sich als unzureichend, weswegen zur Wärmeabfuhr der Peltiers schließlich das Kühlwassersystem des Atominstututs verwendet wurde. Mittels Schlauchsystem wird dieses durch einen, auf der sich erwärmenden Seite aufliegenden, Kupferblock geleitet. Das Spektrometer selbst ist in Styropor eingebettet, um eine möglichst gute Isolation zu gewährleisten. Temperatursensoren (Pt-1000) in der am Spektrometer aufliegenden Kupferplatte, sowie direkt unterhalb des Geräts in der Isolation ermöglichen es, über die mittels Multimeter an diesen Stellen gemessenen Widerstandswerte die entsprechenden Temperaturen zu ermitteln.

6. Lumineszenzanalyse mittels Spektrometer

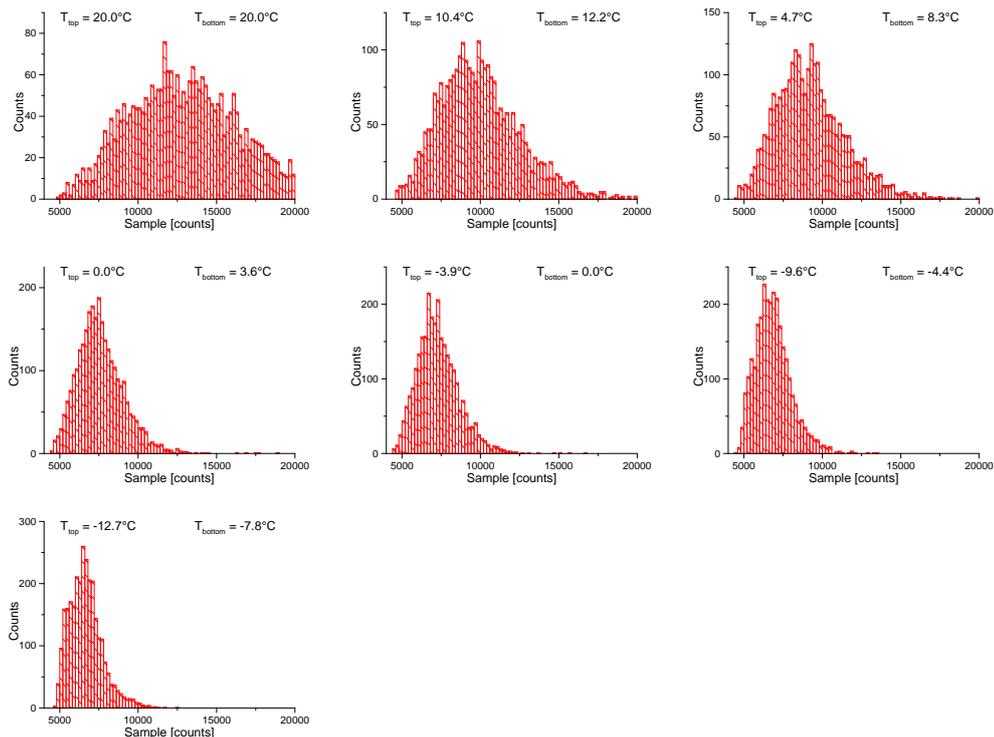


Abbildung 6.1.: Verteilung der Counts im Dunkelspektrum für verschiedene Temperaturen. Die Klassenbreite für sämtliche Messungen beträgt 200 Counts.

Tatsächlich zeigt das Dunkelspektrum mit sinkender Temperatur eine zunehmend geringere Amplitude. Auch gelingt es durch die Kühlung, bereits im Dunkelspektrum vorhandene Peaks effizient zu drücken. Mit sinkender Temperatur nimmt einerseits die Zählrate ab, andererseits kommt es zu einer Einebnung unerwünschter, signalähnlicher Peaks im Spektrum.

In Abbildung 6.1 ist die Verteilung der Counts im Dunkelspektrum des Spektrometers zu sehen. Die Integrationszeit beträgt für alle Messungen 60 Sekunden. Die Temperaturwerte beziehen sich auf die oben beschriebenen Temperaturmessungen in der Kupferplatte direkt auf dem Spektrometer, sowie unmittelbar darunter, zwischen dem Gerät und der Isolation. Gut sichtbar ist ein generelles Absinken der Zählrate.

Für eine Messung ist allerdings nicht nur das Rauschverhalten, sondern auch die absolute Zählrate wichtig. Daher ist es sinnvoll, nicht bloß das Rauschen zu minimieren, sondern das Signal-to-Noise Ratio – das Verhältnis „Signal zu Rauschen“ – zu maximieren. Um dieses für verschiedene Temperaturen zu ermitteln haben wir zwei Peaks

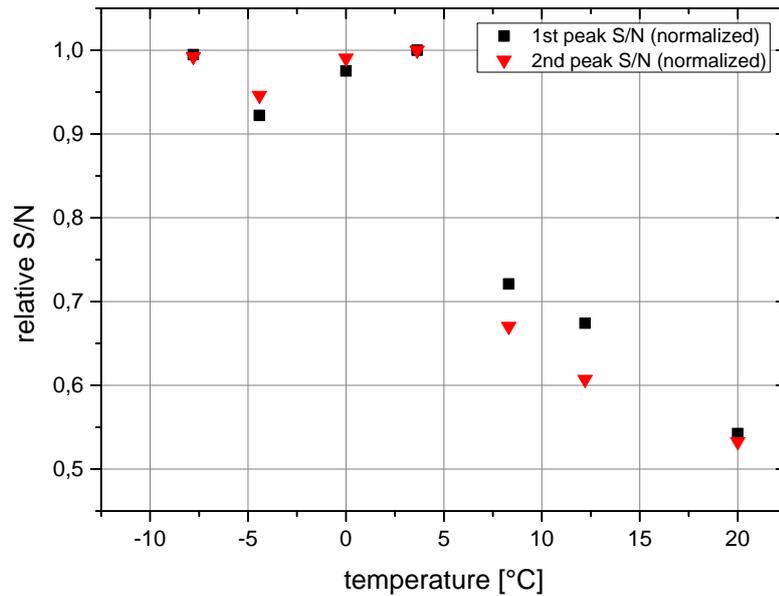


Abbildung 6.2.: S/N-Ratio des Spektrometers für verschiedene Temperaturen, normiert auf das größte gemessene Verhältnis.

des Excimer-Lasers bei 740 und 755 nm, welche neben der 157 nm Linie im sichtbaren Bereich emittiert werden, als Referenzsignal verwendet. Davon haben wir ein ebenfalls für jede Temperatur ermitteltes Dunkelspektrum abgezogen. Die Division der Counts für die korrigierten Peaks durch den Mittelwert der Counts des Dunkelspektrums liefert das gesuchte S/N-Ratio. In Abbildung 6.2 sind die für jede Temperatur ermittelten S/N-Quotienten zur besseren Vergleichbarkeit zusätzlich auf das größte gemessene Verhältnis normiert.

Eine Analyse des gesamten aufgezeichneten Datenmaterials zeigt, dass tatsächlich der Temperaturbereich zwischen 0 und +5 °C am geeignetsten zur spektrometrischen Untersuchung der Lumineszenz ist.

Abbildung 6.3 zeigt den ausführlichsten Versuch einer Lumineszenzmessung mittels Spektrometer. Zu sehen ist die Summation über zehn Lumineszenzmessungen eines CaF₂-Kristalls. Der Kristall wurde für jeweils zwei Minuten mit dem Excimer-Laser bestrahlt um anschließend ebenfalls für zwei Minuten die Lumineszenz aufzuzeichnen. Diese Prozedur wurde insgesamt zehn Mal ausgeführt. Sämtliche Spektren wurden schließlich um ein Dunkelspektrum korrigiert und summiert. Abbildung 6.3 zeigt somit

6. Lumineszenzanalyse mittels Spektrometer

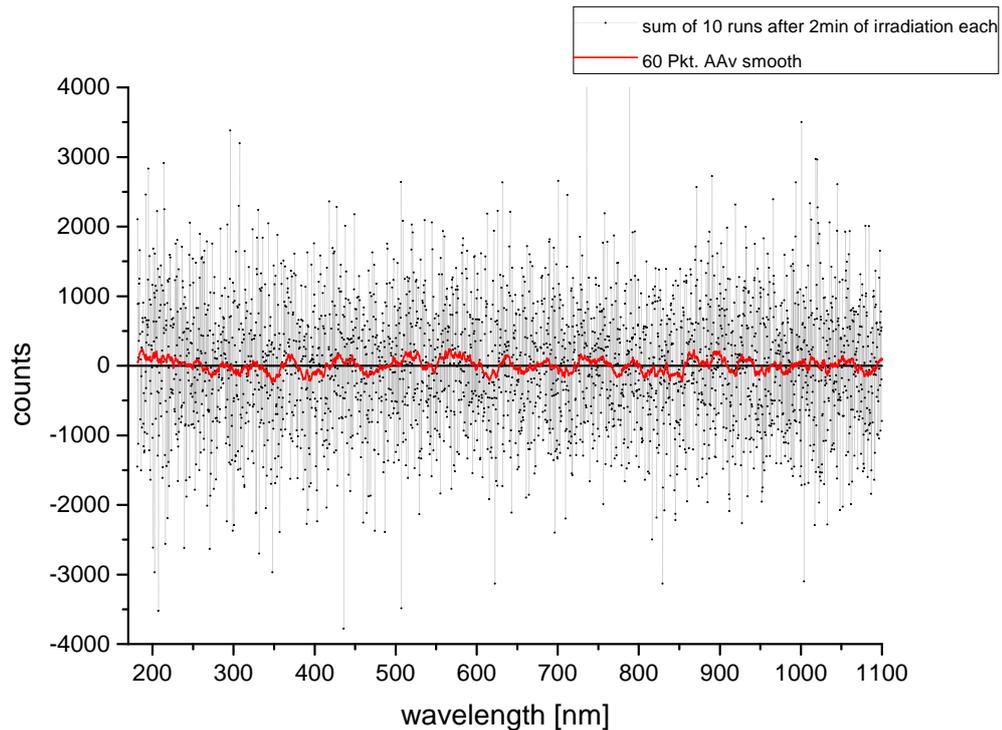


Abbildung 6.3.: Spektrale Analyse von CaF₂: Die Daten zeigen die Summe von zehn Messungen à zwei Minuten, korrigiert um das Dunkelspektrum nach jeweils zweiminütiger Beleuchtung mittels Excimer-Laser.

die Summe von zehn zweiminütigen Lumineszenzmessungen nach jeweils zweiminütiger Bestrahlung. Zusätzlich zu sehen ist außerdem eine über 60 Punkte gemittelte Kurve, was einer Mittelung über eine Wellenlänge von 20 nm entspricht.

Überraschenderweise zeigt vor allem der im weiteren Verlauf von uns mit Photomultipliern ausführlich untersuchte UV-Bereich unter 350 nm kein Signal. Verschiedenste Versuche mit diffusen Lichtstreuern anstelle des Kristalls haben uns schließlich eine Signalgröße von etwa 1000 Counts erwarten lassen. Doch trotz Kühlung und mehrmaliger Mittelung liegt auch das Hintergrundsignal in ebendieser Größenordnung.

Ein weiterer Ansatz zur Erfassung der spektralen Verteilung findet sich in den Kapiteln 7.2 und 8.

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

Für die Analyse der Lumineszenz mittels Photomultiplier wurden die CaF_2 - und Th:CaF_2 -Kristalle abwechselnd etwa mittig in der Box im Laserstrahl positioniert. Senkrecht zum Strahlengang, nahezu unmittelbar an die polierte Seitenfläche des Kristalls anschließend, wurde einer der beiden Photomultiplier im Gehäuse inklusive Shutter (siehe Kapitel 5.3) platziert. Dabei wurde stets darauf geachtet, die Distanz zwischen Kristall und Photomultiplier so gering wie möglich zu halten, um den Öffnungswinkel und somit die gemessene Intensität zu maximieren. Am Ende des Strahlengangs befand sich ein Detektor, um die vom Laser emittierte bzw. die durch den Kristall transmittierte Energie zu messen. Zum Aufheizen waren die Kristalle mit einem Kupferdraht umwickelt und mit einem Pt1000-Temperatursensor zur Temperaturmessung versehen.

Zur Aufzeichnung des Signals der Photomultiplier (PMT) verwenden wir einen Multichannel Scaler der Firma Stanford (Modell SR430). Das Signal wird je nach Bedarf noch zusätzlich durch einen Becker&Hickl 40 dB oder C5594 Hamamatsu 36 dB Verstärker geführt, um am Eingang ein ausreichend hohes, klares Signal zu gewährleisten. Im Gerät selbst wird das Eingangssignal über einen eingebauten Diskriminator gefiltert, die passierenden Peaks gezählt, in Bins aufsummiert und auf einem Bildschirm dargestellt. Die Höhe des Diskriminators kann von -300 mV bis $+300$ mV in Schritten zu $0,2$ mV eingestellt werden. Binbreiten sind in diskreten Schritten zwischen 5 ns und $10,486$ ms wählbar. Die Anzahl der Bins beträgt zwischen 1 k bis 16 k in 1 k Schritten. Das entspricht 1024 bis 32704 Bins, wobei maximal 32767 Counts pro Bin aufgezeichnet werden können. Die Darstellung der Daten erfolgt als zeitlicher Verlauf der Counts pro festgelegter Bin-Weite über die eingestellte Gesamtzahl an Bins. Eine Datenausgabe ist über Drucker, Disketten oder RS232 Schnittstelle möglich. Da ersteres im Interesse der Datendigitalisierung nicht erwünscht ist und zweiteres mangels Support von low-density floppy disks in heute gängigen Betriebssystemen zwangsweise ausscheidet, haben wir uns für ein Auslesen über die serielle Schnittstelle entschieden. Mit Hilfe eines Python-Skripts werden die aufgenommenen Daten ausgelesen und in einem ASCII-File aufbereitet, welches eine ausführliche Analyse ermöglicht.

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

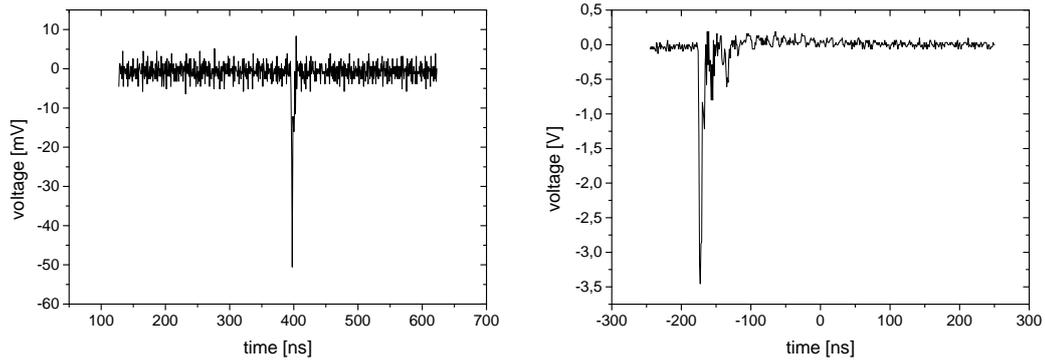


Abbildung 7.1.: Typisches Signal des R6836 Head-On-PMT bei der Detektion eines Photons. Links unverstärkt, rechts verstärkt.

Neben dem Betrieb im Photonenzählmodus mit Hilfe des Multichannel Scalers nutzen wir auch die Möglichkeit, das Signal der PMT direkt an einem Oszilloskop zu betrachten. Zur Signalanalyse verwendeten wir ein WaveSurfer Xs-A mit einem Frequenzbereich von 0 bis 1 GHz. Abbildung 7.1 zeigt das Signal eines vom R6836 Head-On-PMT detektierten Photons, wie es auch am Oszilloskop zu sehen ist. Unverstärkt (linke Grafik) zeigt sich ein etwa 20 ns breiter Peak mit einer Amplitude von ca. -50 mV über einem Hintergrund von 10 mV peak-to-peak, verstärkt (rechte Grafik) ein etwa 50 ns breiter Peak mit einer Amplitude von $-3,5$ V über einem Hintergrund von 300 mV peak-to-peak.

7.1. Untersuchung möglicher nichtlinearer Effekte

Wir wollen untersuchen, ab welcher Intensität nichtlineare Effekte (vgl. Kapitel 3.3) bemerkbar werden. Der Streuquerschnitts des zu untersuchenden Kernübergangs von Th-229 ist vergleichsweise gering. Um daher genügend Signal zu erhalten, wird es notwendig sein hohe Bestrahlungsintensitäten zu verwenden. Hohe Intensitäten begünstigen allerdings die Wahrscheinlichkeit des Auftretens nichtlinearer Effekte. Daher ist eine wesentliche Fragestellung, ab welchen Bestrahlungsintensitäten es zu einer Abweichung von der Linearität kommt und ob eine solche Abweichung in unseren zukünftigen Messungen berücksichtigt werden muss.

Es konnte im Zuge der hier angeführten Messungen in dem für uns relevanten Energieskalen und Frequenzbereichen kein Verhalten festgestellt werden, welches für die Notwendigkeit der Berücksichtigung etwaiger nichtlinearer Effekte sprechen würde.

7.1.1. Variation der Bestrahlungsintensität

Wir haben die Möglichkeit die Bestrahlungsintensität über die Pulsenergie und die gesamte gemittelte Intensität über die Pulsrate des Excimer-Lasers zu variieren. Ersteres kann in vier Stufen zwischen 12 und 15 kV, zweiteres in 1 Hz-Schritten zwischen 20 und 250 Hz geschehen.

Zuerst haben wir die Pulsenergien für alle vier möglichen Spannungsstufen mit Hilfe des Detektors ermittelt, indem wir den CaF_2 -Kristall aus dem Strahlengang geschwenkt haben. Anschließend haben wir den Kristall für jeweils 1 min mit jeder Pulsenergie beleuchtet und die Anzahl der vom Head-On-PMT registrierten Lumineszenz-Counts 15 s, sowie 1, 2, 3, 5 und 10 min nach Bestrahlungsende aufgezeichnet.

Abbildung 7.2 zeigt das Ergebnis der Messungen für 1 min, 5 min und 10 min nach der Strahlungsexposition. Zusätzlich sind die Parameter von linearen Fits angegeben, die den Daten angepasst wurden. Die Güte der Fits spricht dabei deutlich für einen linearen Zusammenhang zwischen der Lumineszenz und der im Kristall deponierten Strahlungsenergie.

Vergleicht man den zeitlichen Verlauf der Lumineszenz innerhalb der gemessenen 10 min für die vier unterschiedlichen Bestrahlungsenergien, so ist dieser unabhängig von der im Kristall innerhalb der einminütigen Bestrahlung deponierten Energie (siehe Abb. 7.3). Das ist ein weiteres Indiz dafür, dass für die verschiedenen Bestrahlungsenergien keine sich wesentlich von einander unterscheidenden physikalischen Prozesse induziert werden.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn statt der Entladungsspannung die Pulsrate verändert wird. Die Bestrahlungsdauer beträgt jeweils 5 s. Die Variation der in dieser Zeit deponierten Energie wurde durch verschiedene Pulsraten erreicht. Erneut haben wir vorab die Pulsenergie ohne Kristall ermittelt und die innerhalb der fünf Sekunden auftretende Strahlungsenergie anhand des Ergebnisses über die Pulsrate hochgerechnet.

Abbildung 7.4 zeigt das Ergebnis der Messungen für 5 s, 1 min und 5 min nach der Bestrahlung, jeweils für zwei verschiedene Entladungsspannungen und fünf unterschiedliche Pulsraten. Interessanterweise zeigt sich zwischen den Werten für die zwei verschiedenen Entladungsspannungen ein additiver Offset in der Countzahl. Der von uns verwendete Detektor ist allerdings nicht auf die von uns verwendeten Wellenlängenbe-

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

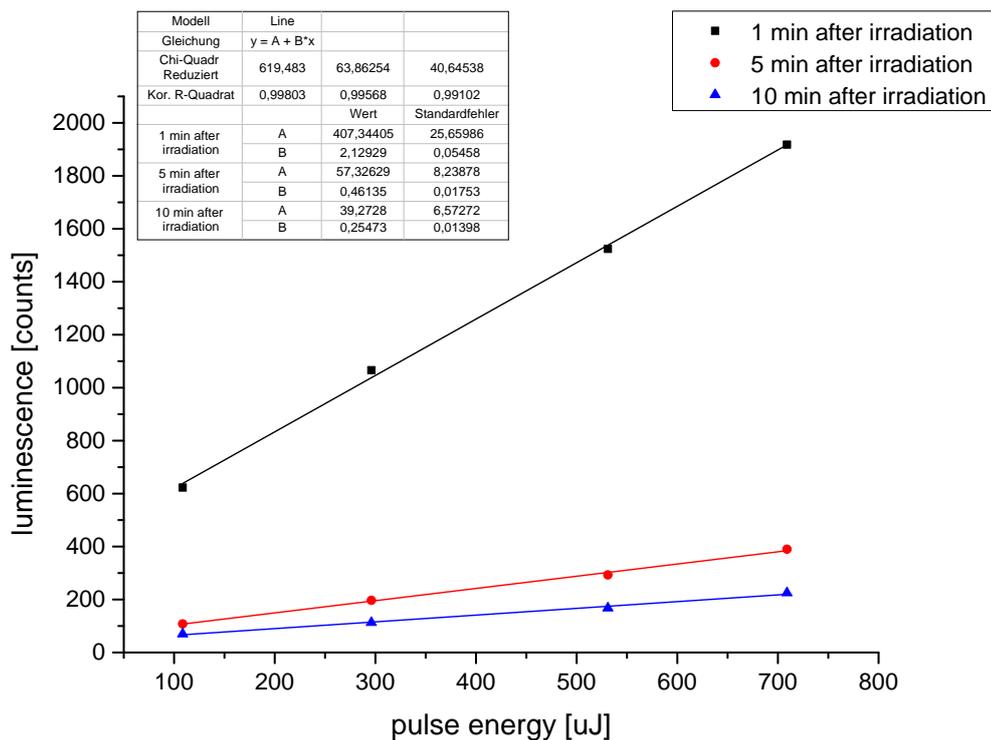


Abbildung 7.2.: Abhängigkeit der Lumineszenz von der Bestrahlungsenergie. Die Messungen entsprechen den vom R6836-PMT registrierten Photonen 1 min, 5 min und 10 min nach einminütiger Strahlungsexposition mit vier verschiedenen Pulsenergien. Binbreite: 10,486 ms.

reiche und Pulsraten ausgelegt und daher ungenau. Dadurch kann es zu teils ungenauen, mit Fehler behafteten Messungen kommen. Dies sehen wir als Grund für den Versatz der Linien in den ermittelten Daten an.

Abbildung 7.4 zeigt eine Abweichung von der Linearität im Bereich höherer Energien. Die Intensität flacht ab und es zeichnet sich eine Sättigung ab. Diese Abweichung spricht jedoch nicht zwangsläufig für das Vorliegen nichtlinearer Effekte. Würde man solche annehmen, so wäre, beispielsweise für die Zwei-Photonen-Absorption, ein quadratischer Anstieg der Lumineszenz für hohe Energien zu erwarten. Eine nahezu simultane Absorption zweier Photonen könnte energiereichere Defekte induzieren. Nach der Strahlungsexposition würde es durch Entleerung dieser zusätzlichen Energieniveaus zu einer vermehrten Lumineszenz kommen. Keine unserer Messungen zeigt allerdings einen sol-

7.1. Untersuchung möglicher nichtlinearer Effekte

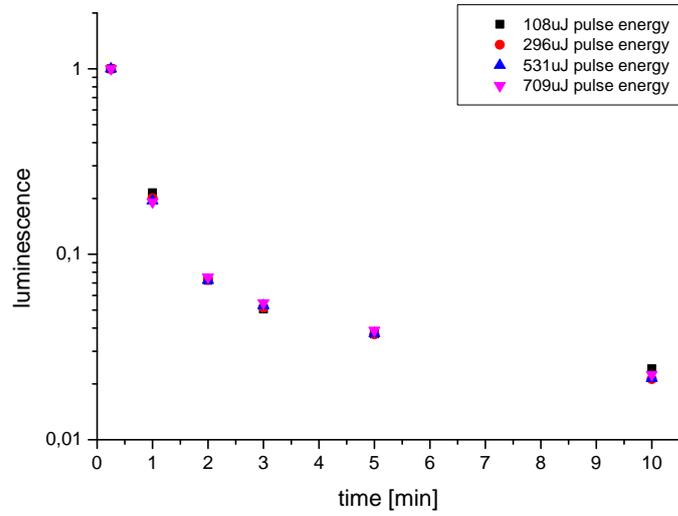


Abbildung 7.3.: Zeitlicher Verlauf der Lumineszenz für verschiedene Bestrahlungsenergien. Sämtliche Verläufe wurden auf ihren maximalen Wert, 15 s nach der Bestrahlung, normiert.

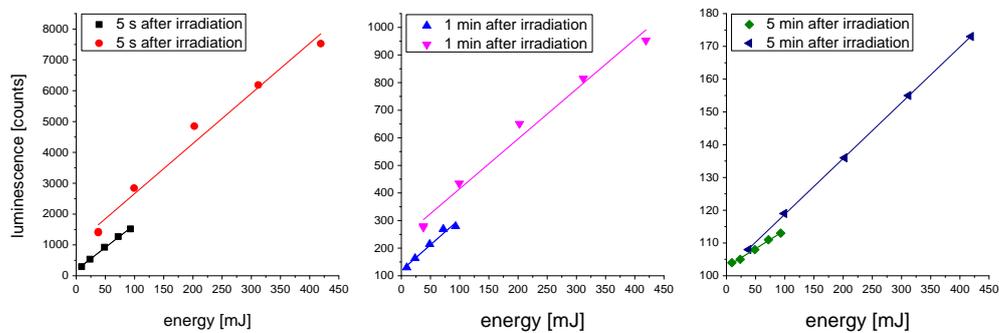


Abbildung 7.4.: Abhängigkeit der Lumineszenz von der Bestrahlungsenergie über Variation der Pulsrate und der Entladungsspannung. Die Bestrahlungsdauer für alle Messungen beträgt 5 s, die Binbreite 10,486 ms.

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

chen zunehmenden Anstieg der Lumineszenz für höhere Energien.

Diese Ergebnisse stimmen auch mit den Erfahrungen anderer Forschungsgruppen überein. So finden sich in der Literatur Werte im Bereich von GW/cm^2 für Intensitäten, ab denen es zu merkbaren nichtlinearen Effekten kommt – Größenordnungen, die in unseren Experimenten keine Rolle spielen. Der von uns eingesetzte GAM EX5 Excimer-Laser hat eine mittlere Intensität von $2 \text{ W}/\text{cm}^2$ und eine maximale Intensität von $1 \text{ MW}/\text{cm}^2$.

7.1.2. Variation der Bestrahlungsdauer

Für ein gutes Verständnis des Verhaltens von CaF_2 an sich, aber auch als Ausgangspunkt und Erfahrungswert für die folgenden Messungen, war es wichtig, die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Bestrahlungsdauer zu ermitteln. Dafür wurde der Kristall bei konstanter Strahlungsleistung für 1, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120 und 300 s beleuchtet und für jede Bestrahlungsdauer nach 5 s, 1 min und 5 min die Lumineszenz gemessen. Abbildung 7.5 zeigt das Ergebnis dieser Messung, wobei die Werte für 1 min und 5 min Wartezeit aus Gründen der besseren Erkennbarkeit um den Faktor 5 bzw. 10 vergrößert wurden. Klar erkennbar ist eine Sättigung der Lumineszenz, die bereits annähernd nach einer Bestrahlung von 1 min eintritt. Nach 1 s ist etwa ein Viertel, nach 5 s bereits ca. die Hälfte der Endintensität erreicht. Nachfolgende Messungen erfolgten oft mit Bestrahlungszeiten von 5 s und 1 min, welche sich anhand dieser Erfahrungswerte als nützlich erwiesen haben.

Aus der frühen Sättigung der Lumineszenz kann geschlossen werden, dass die Abregung primär durch kurzlebige Defekte dominiert ist. Dies wird besonders durch die Sättigung der Messwerte 5 min nach Bestrahlungsende deutlich: Wäre die Abnahme durch lange Zeitskalen dominiert, so hätten sich bis zur Messung nach 5 min die meisten kurzlebigen Defekte abgeregt und die langlebigen würden entsprechend hervortreten. Derartige Zerfälle mit langen Zeitkonstanten wären stark von einer weiteren Erhöhung der Bestrahlungsdauer abhängig und die Lumineszenz würde kein Plateau erreichen. Da allerdings sogar die Lumineszenz-Messung nach 5 min eine Sättigung vorweist, dies darüber hinaus sogar zu gleichen Zeiten wie die Messung nach 5 s, spricht dies klar gegen ein solches Szenario. Die Lumineszenz ist demnach primär durch Defekte mit kurzen Zeitkonstanten dominiert und hat bereits nach etwa 60 s annähernd ihr maximales Niveau erreicht.

7.2. Lumineszenz in Abhängigkeit des verwendeten Photomultipliers

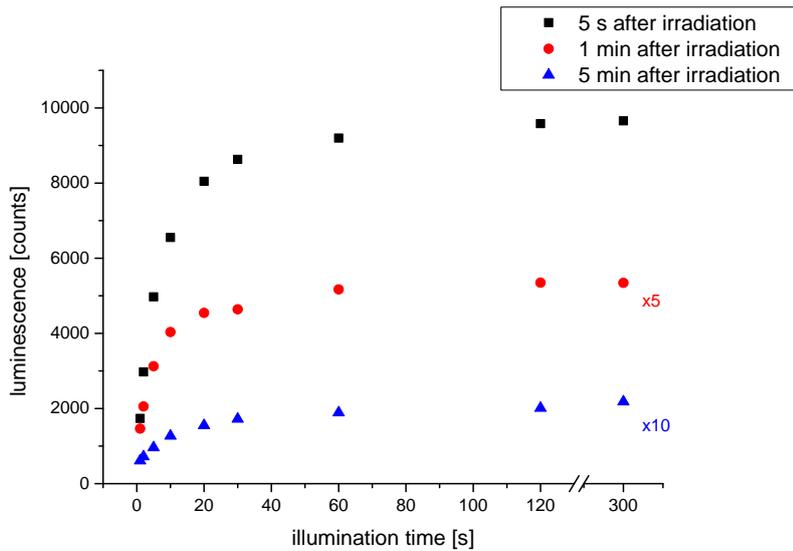


Abbildung 7.5.: Abhängigkeit der Lumineszenz von der Bestrahlungsdauer. Die Messwerte für 1 min und 5 min wurden zur besseren Erkennbarkeit erhöht. Binbreite: 10,486 ms.

7.2. Lumineszenz in Abhängigkeit des verwendeten Photomultipliers

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, unterscheiden sich die beiden, von uns im Zuge der Messungen verwendeten Photomultiplier nicht nur in ihrem Aufbau, sondern auch ganz wesentlich hinsichtlich des von ihnen auflösbaren spektralen Bereichs. STE emittieren in CaF_2 zwischen 200 und 400 nm, wodurch diese ausschließlich durch den R6836 Head-On-PMT detektiert werden können.

Tatsächlich verzeichnen wir in allen Temperatur- und Energiebereichen sowohl für den undotierten, als auch für den Th-dotierten Kristall deutlich weniger Counts mit dem R8487 Side-On-PMT. Berücksichtigt man die geringere effektive Quanteneffizienz, so wäre dennoch etwa $1/5$ der Counts im Bereich zwischen 115 bis 170 nm zu erwarten (vgl. Abb. 5.5). Der von uns für beide Kristalle beobachtete Unterschied liegt jedoch bei zwei Zehnerpotenzen. Es ist daher anzunehmen, dass STE eine starke Lumineszenzquelle in CaF_2 und Th:CaF_2 darstellen.

7.3. Lumineszenz in Abhängigkeit des gewählten Kristalls

Zunächst untersuchten wir die Lumineszenz von CaF_2 und Th:CaF_2 mit Hilfe der beiden Photomultiplier bei Zimmertemperatur. Für beide Kristalle wurde der zeitliche Verlauf der Lumineszenz nach 5 s und 60 s Bestrahlungsdauer aufgezeichnet und anschließend analysiert. Die Messdauer beträgt für die fünf-sekündige Bestrahlung je nach Bedarf zwischen 30 und 170 s, für die einminütige Bestrahlung 170 s. Die maximal mögliche Messzeit des SR430 Multichannel Scaler hängt von der eingestellten Binbreite ab und entspricht bei einer Binbreite von 10,486 ms 171,79 s. Für entsprechend kürzere Binbreiten ergibt sich durch die systembedingte Begrenzung der Maximalzahl an Bins mit 16 k eine dementsprechend kürzere mögliche Gesamtmesszeit.

Die von uns ermittelten Daten wurden anschließend in Origin aufbereitet und gefittet, wobei ein exponentieller Fit mit drei Zeitkonstanten üblicherweise die besten Ergebnisse lieferte. In sehr seltenen Fällen reichten zwei Zeitkonstanten aus, gelegentlich brauchte es allerdings auch vier Konstanten, um ein unauffälliges Residuum und ein angemessen hohes korrigiertes R^2 zu erreichen. Ein derartiger exponentieller Fit mit drei Zeitkonstanten bei Beendigung der Bestrahlung und gleichzeitigem Messbeginn zum Zeitpunkt $t = 0$ hat die Form

$$y(x) = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} + A_3 e^{-x/t_3}, \quad (7.1)$$

mit den Zeitkonstanten t_1 , t_2 und t_3 , Offset y_0 und Amplituden A_1 , A_2 und A_3 .

Für mehrere unabhängige Messungen, sowohl für den dotierten, als auch für den undotierten Kristall, sowie für beide Photomultiplier (in Kapitel 7.5 auch für höhere Temperaturen) haben wir den zeitlichen Verlauf der Lumineszenz aufgezeichnet und den jeweils bestmöglichen Fit ermittelt. Zu jeder Zeitkonstanten t_i eines exponentiellen Fits haben wir zusätzlich die dazugehörige relative Amplitude $a_i = A_i / \sum_{j=1}^n A_j$ – hier schematisch für einen Fit mit n Zeitkonstanten – ermittelt. Wir gehen davon aus, dass jede Defektstruktur durch eine charakteristische Zerfallskonstante beschrieben wird. Der Bezug der Zeitkonstanten auf eine relative Amplitude entspricht daher der relativen Anzahl dieser Art von Defekten. In Summe lässt sich daraus die Zusammensetzung der Defekte im Kristall ableiten. Abgesehen davon erlaubt der Bezug auf eine relative Amplitude einen Vergleich der verschiedenen Messungen, da es je nach Kristall, Bestrahlungsleistung und Photomultiplier zu unterschiedlichen Countzahlen kommen kann. Ein reiner Vergleich der absoluten Amplituden wäre somit nicht zielführend.

Abbildung 7.6 zeigt die anhand von sechs Messungen ermittelten Zeitkonstanten mit ih-

7.3. Lumineszenz in Abhängigkeit des gewählten Kristalls

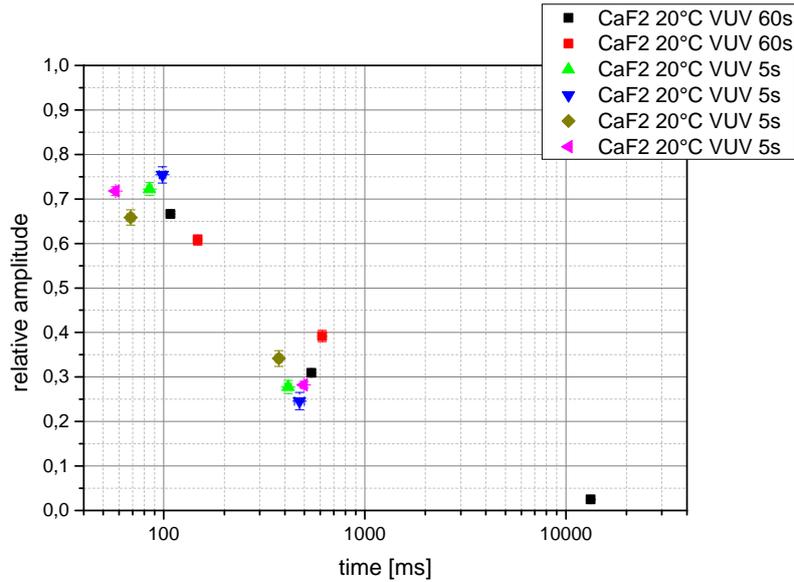


Abbildung 7.6.: Zeitkonstanten für exponentielle Fits mit dazugehöriger relativer Amplitude für reines CaF_2 bei 20°C mit dem R8487 Side-On-PMT.

ren jeweiligen Amplituden für undotiertes CaF_2 mit dem R8487 Side-On-PMT (sensitiv im VUV-Bereich) nach 5 bzw. 60s Bestrahlung. Die den exponentiellen Fits entnommenen Zeitkonstanten weichen zwar untereinander leicht ab, sammeln sich jedoch bei 100 und 500 ms, eine weitere liegt jenseits der 10s. Auch hinsichtlich der relativen Amplituden, welche als Häufigkeit der jeweiligen Defekte interpretiert werden können, gibt es gute Übereinstimmungen in den Daten. Insgesamt zeigt sich so eine Verteilung auf zwei Gruppen: Die erste Gruppe liegt bei 100 ms mit einer relativen Amplitude von 0,7 und die zweite Gruppe bei 500 ms mit einer relativen Amplitude von 0,3.

Führt man nun den gleichen Versuch mit dem Th-dotierten CaF_2 Kristall durch, fittet die ermittelten Daten ebenfalls und bereitet sie in gleicher Weise auf, so zeigt sich, siehe Abbildung 7.7, ein leicht verändertes Bild. Die Daten gruppieren abermals, auch liegt eine Zerfallskonstante erneut bei 100 ms, jedoch mit einer relativen Amplitude von 0,8. Mit 0,2 liegt die zweite Zeitkonstante allerdings nicht wie bei CaF_2 bei 500 ms, sondern bei etwa 2s. CaF_2 und Th: CaF_2 zeigen demnach unterschiedliche zeitliche Lumineszenzverhalten. Die Zeitkonstante mit 500 ms, die in CaF_2 noch deutlich hervorgetreten ist, lässt sich in den Lumineszenzverläufen des dotierten Kristalls nicht wiederfinden. Stattdessen findet sich ein Wert von etwa 2s, welcher wiederum für den undotierten Kristall nicht gemessen werden konnte.

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

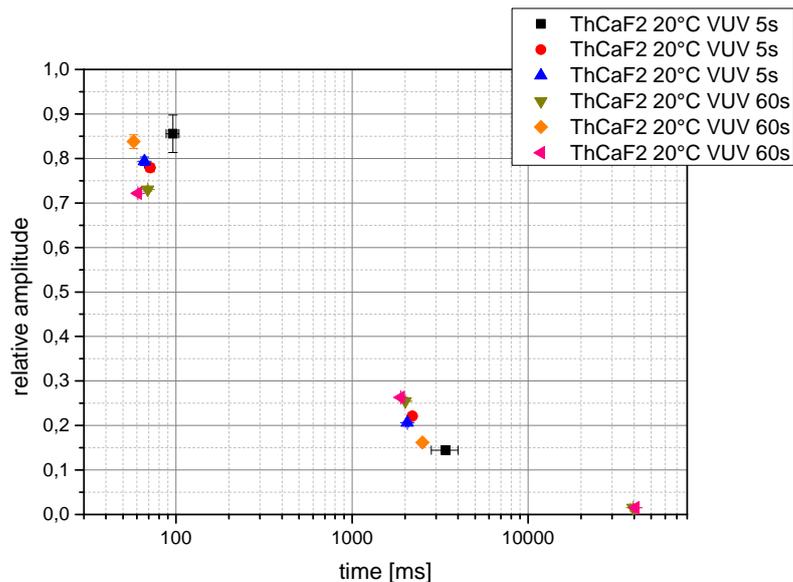


Abbildung 7.7.: Zeitkonstanten für exponentielle Fits mit entsprechender relativer Amplitude für Th:CaF₂ bei 20 °C mit dem R8487 Side-On-PMT.

Das Ergebnis einer analogen Messung mit dem zweiten Photomultiplier, dem R6836 Head-On-PMT, welcher mit einer spektralen Sensitivität bis 320 nm deutlich mehr des UV-Bereichs abdeckt, ist in Abbildung 7.8 zu sehen. Auch hier erhalten wir die gleichen Zeitkonstanten für Th:CaF₂ wie mit dem VUV-sensitiven Photomultiplier, allerdings gruppieren die Daten nicht mehr hinsichtlich ihrer relativen Amplituden (y -Achse). Mit dem R6836 Head-On-PMT erhält man nicht nur mehr Lumineszenzsignal durch STE, sondern dieses hält auch bedeutend länger an. Das Hinzukommen langer Zerfallskonstanten um die 100s mit einer relativen Amplitude von 0,1 spricht für ein deutlich langsames Abklingen der Lumineszenz im UV- gegenüber dem VUV-Bereich.

Dass auch hinsichtlich langer Zeitskalen ein unterschiedliches Lumineszenzverhalten von CaF₂ und Th:CaF₂ vorliegt, zeigt Abbildung 7.9. Zur Ermittlung der Daten haben wir beide Kristalle in aufeinanderfolgenden Messungen bei Zimmertemperatur jeweils eine Minute beleuchtet und anschließend die gemessenen Counts protokolliert. Da eine kontinuierliche Aufzeichnung nur bis maximal 170s möglich ist, haben wir stattdessen die Counts pro 10,4 ms-Bin als Mittelwert einer Messung über 1 k Bins für unterschiedliche Zeiten nach Bestrahlungsende notiert und in einer entsprechenden Grafik aufbereitet. Auf diese Art haben wir die Abnahme der Lumineszenz bis zu 16 Stunden nach Be-

7.4. Lumineszenz in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer

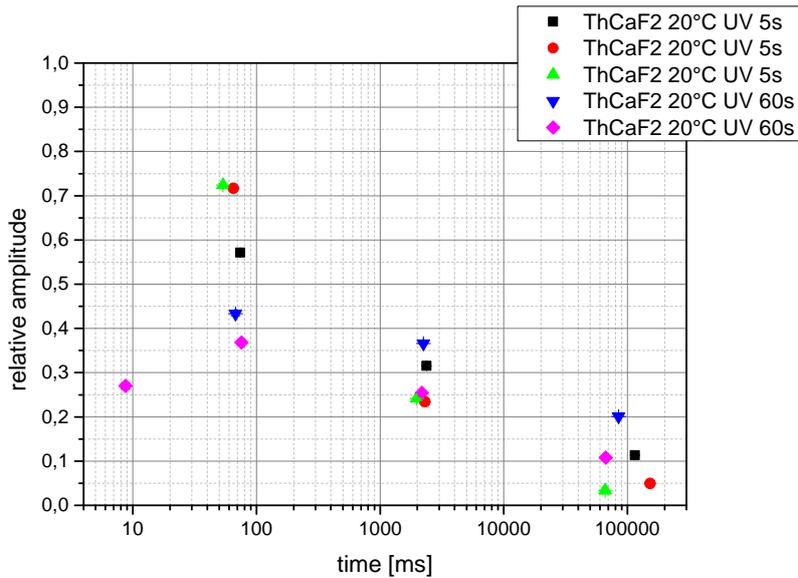


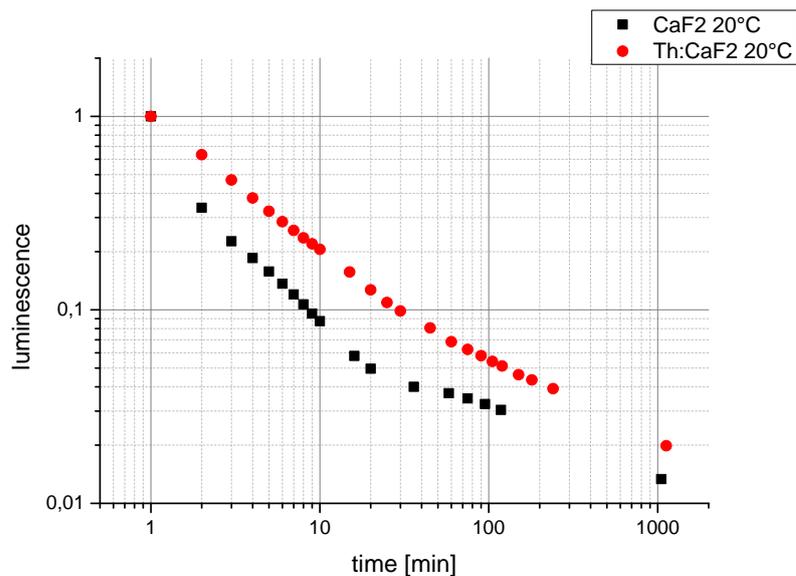
Abbildung 7.8.: Zeitkonstanten für exponentielle Fits mit entsprechender relativer Amplitude für Th:CaF₂ bei 20 °C mit dem R6836 Head-On-PMT.

strahlungsende verfolgt. Die beiden Lumineszenzverläufe weisen auf unterschiedliche Zeitkonstanten hin. Wie in den Messungen zuvor, zeigt auch hier der dotierte Kristall eine Tendenz zu einer verstärkt länger-anhaltenden Lumineszenz mit dementsprechend höheren Zeitkonstanten.

7.4. Lumineszenz in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer

Ein Vergleich der Werte für 5 s Bestrahlungsdauer mit jenen für 60 s in den Abbildungen 7.6, 7.7 und 7.8 in Kapitel 7.3 zeigt keine signifikanten Unterschiede. Fallweise ergibt sich bei einer Messung mit langer Bestrahlungsdauer eine zusätzliche, längere Zeitkonstante im exponentiellen Fit. In solchen Fällen stimmen die restlichen, kürzeren Zeitkonstanten jedoch mit jenen der kurzen Bestrahlungsdauer überein. Wie allerdings schon in 7.1.2 angedeutet, wäre ein deutliches Abweichen der Ergebnisse für verschiedene Bestrahlungsdauern überraschend gewesen. Wie nämlich in ebendiesem Kapitel gezeigt, wird allein durch 5 s Bestrahlungsdauer bereits ca. 50% der Lumineszenz der 60-sekündigen Bestrahlung erreicht. Zudem folgerten wir, dass die Abnahme der Lumineszenz hauptsächlich durch kurzlebige Defekte dominiert ist, wodurch ein übermäßiges Verlängern der Bestrahlungsdauer zu keiner dramatischen Änderung der Lumineszenz

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier



Abbildungung 7.9.: Vergleich der Lumineszenz von CaF_2 und Th:CaF_2 bei 20°C (gemessen mit dem R6836 Head-On-PMT). Die beiden Verläufe wurden zwecks Vergleichbarkeit auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

führen sollte. Dies spiegelt sich nun auch in den ermittelten Zeitkonstanten wider. Somit lässt sich folgern, dass die Variation der Bestrahlungszeit zwischen 5 und 60 Sekunden keinen erheblichen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Lumineszenz hat.

7.5. Lumineszenz in Abhängigkeit der Temperatur

Sehr viel Aufmerksamkeit widmeten wir im Zuge dieser Arbeit der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz. Zugleich überraschte uns dieser Themenbereich allerdings durch seine unerwartete Komplexität und Vielfältigkeit.

Wie einführend erklärt, wurden dafür die Kristalle mit Kupferdraht umwickelt und mit einem Temperatursensor versehen. Mit Hilfe einer regelbaren Spannungsquelle konnten wir die Kristalle dementsprechend beheizen und ihr Verhalten bei höheren Temperaturen charakterisieren.

Üblicherweise steigt die Lumineszenz anfangs im Zuge des Aufheizens. Durch die eingebrachte thermische Energie können Punktdefekte ihren metastabilen Zustand zwischen Valenz- und Leitungsband verlassen und auf niedrigere Energieniveaus zurückkehren.

7.5. Lumineszenz in Abhängigkeit der Temperatur

Die dabei freigesetzte Energie, welche zusätzlich zur Wärmestrahlung emittiert wird, wird als Thermolumineszenz bezeichnet. Einige natürlich vorkommende Mineralien, wie z.B.: Flusspat, wozu u.a. natürliches CaF_2 gehört, Quarz oder Feldspat weisen eine solche Eigenschaft auf und werden daher für die sogenannte Thermolumineszenzdatierung in der Archäometrie verwendet.

Ein wesentlicher Teil dieser Methode ist das Erstellen der *glow curve*. Die zu untersuchende Probe wird gleichmäßig erwärmt und die dabei emittierte Strahlung mit Hilfe von Photomultipliern aufgezeichnet. Die *glow curve* weist üblicherweise mehrere Peaks auf, aus deren Position und Lage auf die zugrundeliegenden Defektstrukturen geschlossen werden kann.

Auch unsere Kristalle reagierten mit einer erhöhten Lumineszenz während der Heizphase. Hier sei allerdings angemerkt, dass dies primär für den bis 320 nm sensitiven R6836 Head-On-PMT der Fall war. Mit dem R8487 Side-On-PMT konnte, außer wenige Minuten nach Laserexposition, kaum vom Hintergrund unterscheidbare Lumineszenz gemessen werden und Thermolumineszenz war nur während starken Heizphasen zu verzeichnen. Insgesamt jedoch lag auch für den R8487 Side-On-PMT die Countzahl bei höheren Temperaturen im Mittel klar über jener bei Zimmertemperatur.

Eng verbunden mit dem Begriff der Thermolumineszenz ist auch das Ausheilen (annealing) des Kristalls. Ist die Temperatur ausreichend hoch, so verflüchtigen sich die Defekte indem Fehlstellen besetzt und metastabile Elektronen oder Ionen in ihren Grundzustand wechseln. Ein ausgeheilte Kristall sollte demnach frei von Thermolumineszenz und Defekten sein.

Aus diesem Grund beginnen von uns durchgeführte temperaturabhängige Messungen stets mit einem Ausheilen des Kristalls bei einer möglichst hohen Temperatur. Für die anschließend bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Messungen wird die Bestrahlungsdauer wie üblich zwischen 5 und 60 s variiert. Untersucht wird sowohl der dotierte, als auch der undotierten Kristall mit dem R8487 Side-On und dem R6836 Head-On-Photomultiplier. Sämtliche Lumineszenzverläufe werden anschließend am Computer aufbereitet und ein bestmöglicher Fit gesucht. Wie in 7.3 repräsentieren exponentielle Zerfälle mit drei bis vier Zeitkonstanten die ermittelten Daten am besten. Zu den Konstanten haben wir auch hier die relativen Amplituden errechnet und zu Abbildung 7.6, 7.7 und 7.8 in Kapitel 7.3 vergleichbare Plots für höhere Temperaturen erstellt.

Abbildung 7.10 zeigt die Zeitkonstanten für CaF_2 und Th:CaF_2 für 20, 50 und 60 °C mit dem R8487 Side-On-Photomultiplier. Die schwarzen Punkte entsprechen den bereits

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

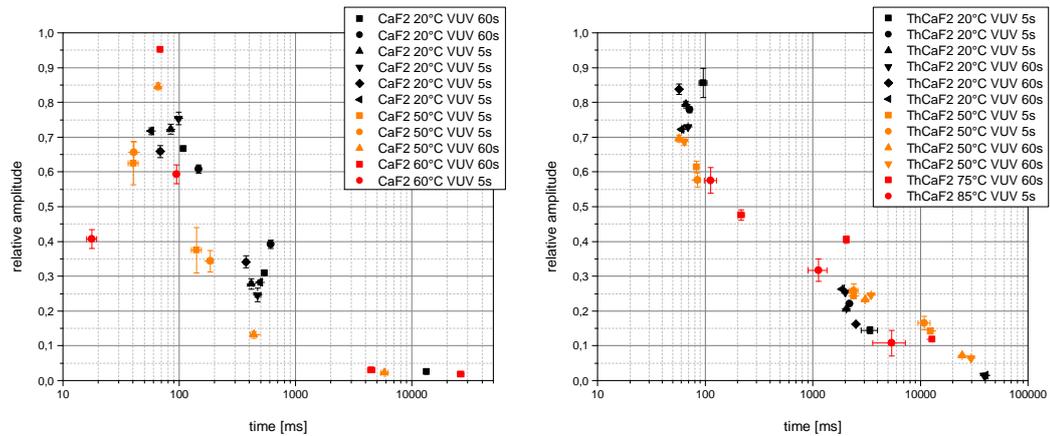


Abbildung 7.10.: Zeitkonstanten für CaF_2 und Th:CaF_2 für verschiedene Temperaturen mit dem R8487 Side-On-PMT. Eine eindeutige Temperaturabhängigkeit ist nicht zu erkennen.

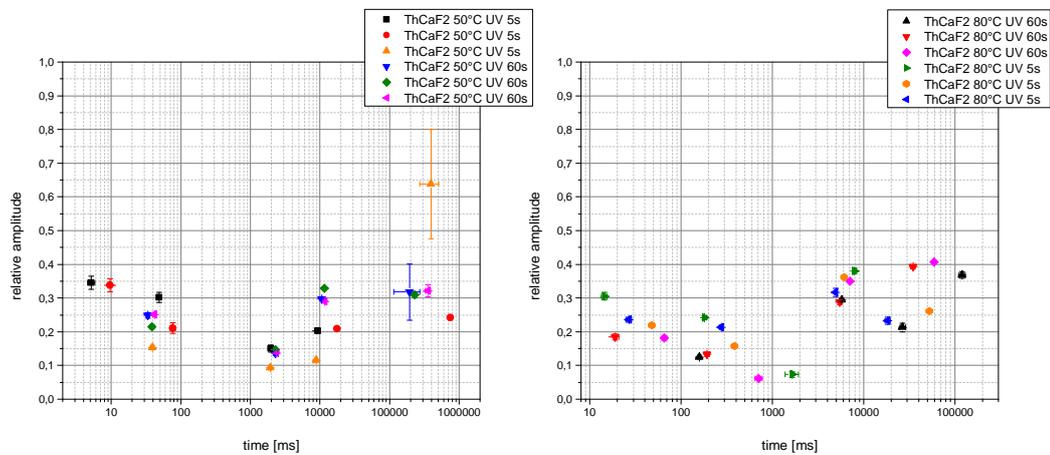


Abbildung 7.11.: Zeitkonstanten für Th:CaF_2 für verschiedene Temperaturen mit dem R6836 Head-On-PMT. Für steigende Temperatur scheint es zu einem „Ausschmieren“ der Zeitkonstanten zu kommen und die Gruppierung der Daten löst sich zusehends auf. Abbildung 7.8 zeigt die entsprechenden Werte für 20°C .

7.5. Lumineszenz in Abhängigkeit der Temperatur

in den Abbildungen 7.6 und 7.7 dargestellten Zeitkonstanten bei Zimmertemperatur. Orange und rot eingefärbt sind die ermittelten Werte für die höheren Temperaturen. Weder für CaF_2 , noch für Th:CaF_2 lässt sich eine klare Tendenz der Zerfallskonstanten der exponentiellen Fits herauslesen. Klar scheint jedoch, dass es zur Ausbildung bisher unbeobachteter Zeitkonstanten kommt. Ob dies allerdings eine Verschiebung der bereits bei Zimmertemperatur bestimmten Zeitwerte ist, ein Hinzukommen gänzlich neuer Konstanten, oder ob eine bislang untergeordnete Zerfallskonstante lediglich deutlicher hervortritt, lässt sich nur schwer feststellen. Scheinbar fehlen für höhere Temperaturen derart klar ausgeprägte Zeitkonstanten, wie sie noch zuvor bei den unbeheizten Kristallen deutlich hervorgetreten sind. Überraschend ist ein solch großer Unterschied jedoch allemal, bedenkt man, dass eine Erhöhung der Temperatur von 20 auf 50 °C einer absoluten Temperaturänderung von 293 auf 323 K und somit eine Erhöhung um lediglich 10% entspricht.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Messungen mit dem R6836 Head-On-Photomultiplier. Die Daten für den Th-dotierten Kristall sind in Abbildung 7.11 dargestellt, jene für 20 °C finden sich in Abbildung 7.8. Statt den bei niedrigen Temperaturen vorhandenen klaren Zeitkonstanten ergibt sich eine große Zahl an sehr unterschiedlichen Zerfallszeiten. Die durchgehend niedrigen relativen Amplituden sprechen zudem dafür, dass keine Zeitkonstante die Abnahme der Lumineszenz wesentlich dominiert. Ein Vergleich der Werte für 80 °C mit jenen für 20 °C aus Abb. 7.8 zeigt nahezu keine Gemeinsamkeiten.

Neben dem zeitlichen Verlauf untersuchten wir auch die absolute Lumineszenz in Abhängigkeit der Temperatur. Dafür wurde der CaF_2 -Kristall auf 130 °C aufgeheizt und anschließend einige Zeit konstant auf 100 °C gehalten, um den Einfluss thermisch bedingte Lumineszenz möglichst gering zu halten. Anschließend wurde der Kristall schrittweise abgekühlt, jeweils 60 s beleuchtet und die vom R6836 Head-On-Photomultiplier detektierten Counts eine Minute nach Bestrahlungsende protokolliert. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.12 zu sehen. Deutlich zu erkennen ist eine starke Abnahme der Lumineszenz oberhalb von 350 K. Über 370 K sinkt die Lumineszenz sogar unter 0,2% des Maximalwerts ab. Eine solche Auslöschung der Lumineszenz deckt sich mit diesbezüglichen theoretischen Überlegungen zu strahlungslosen Übergängen in CaF_2 , wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Durch Zuführen ausreichend thermischer Energie kommt es zum Überschreiten der sogenannten *quenching energy* E_q (vgl. Abb. 3.5) und somit zu einer Auslöschung der messbaren Lumineszenz.

Abbildung 7.12 zeigt außerdem ein Maximum der Lumineszenz bei 330 K. Die Intensität ist in diesem Temperaturbereich etwa zehn mal so hoch wie jene bei Zimmertempera-

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

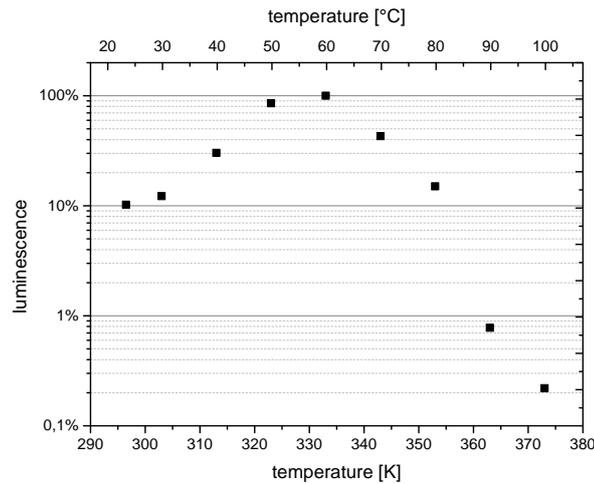


Abbildung 7.12.: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von CaF_2 .

tur. Da die Messung mit dem R6836 Head-On-Photomultiplier mit einer Sensitivität bis 320 nm erfolgte, ist anzunehmen, dass die Bildung von STE, wie bereits in Kapitel 7.2 angemerkt, auch hier eine wesentliche Rolle spielt. Es wäre denkbar, dass eine Erhöhung der Temperatur die Bildung von Defektstrukturen, wie beispielsweise STE, H-, F- und V_K -Zentren, begünstigt, da zusätzliche thermische Energie die Mobilität der Ionen im Kristall erhöht. Ein solcher Zusammenhang würde zu einer Zunahme der Lumineszenz mit steigender Temperatur führen.

Konkurrierend dazu sinkt allerdings die Lichtausbeute q (vgl. Kapitel 3.2) mit zunehmender thermischer Energie. Das bedeutet, dass für die Defekte zusehends strahlungslose Übergänge möglich werden und die Strahlungsausbeute abnimmt. Zwei derart konkurrierende Prozesse könnten ein Maximum für einen bestimmten Temperaturwert erklären, wie es für unsere Messung der Fall ist. Wir konnten jedoch keine vergleichbaren Ergebnisse in der Literatur finden.

7.6. Lumineszenz über kurze und lange Zeitskalen

Die von uns durchgeführten Messungen zur zeitaufgelösten Lumineszenz lassen sich grob in zwei Bereiche gliedern:

Kurze Zeitskalen: Dies umfasst sämtliche Messungen bis zu maximal 171 s. Eine längere kontinuierliche Aufzeichnung ist mit dem von uns verwendeten SR430 Multichannel Scaler von Stanford nicht möglich. Die Maximalanzahl an speicherba-

ren Bins ist auf 16 k (=16384) beschränkt und die maximale Binbreite beträgt 10,486 ms . Daraus ergibt sich die maximale Messdauer von etwa 171 s. Kürzere Binbreiten führen zu kürzeren maximalen Messzeiten.

Lange Zeitskalen: Um längere Zeitskalen zu untersuchen, verzichteten wir auf eine kontinuierliche Datenaufzeichnung und zeichneten stattdessen lediglich zu diskreten Zeitpunkten nach Bestrahlungsende auf. Um einen aussagekräftigen Messwert zu erhalten, wurde über 1 k Bins gemittelt, was für die maximale Binbreite etwa einer Messdauer von 10,7 s entspricht. Der ermittelte Wert entspricht dadurch der mittleren Anzahl an detektierten Counts pro Bin. Üblicherweise wurde innerhalb der ersten 10 Minuten im Minutentakt gemessen mit einem zusätzlichen Messwert nur wenige Sekunden nach der Bestrahlung.

Die Notwendigkeit zur Untersuchung der Lumineszenz hinsichtlich langer Zeitskalen zeigte sich uns nach den ersten Messungen mit dem R6836 Head-On-Photomultiplier. Dieser verzeichnete nach Bestrahlung der Kristalle und einen anfangs steilen Abfall eine schwache, allerdings sehr lang andauernde und nur extrem langsam abnehmende Restlumineszenz. Diese war meist sogar noch einen Tag später messbar, nachdem die komplette Anordnung über Nacht in der Box im Vakuum verblieb und lag stets deutlich über dem Dunkelrauschen des Photomultipliers. Durch die Möglichkeit, den Kristall durch den umgebauten motorisierten Spiegelhalter vom Photomultiplier wegzuschwenken, konnten Zweifel bezüglich der gemessenen Lumineszenz an sich, als auch an dem Kristall als tatsächliche Quelle der Lumineszenz auf einfache Weise zerstreut werden.

Ähnliche Beobachtungen konnten mit dem R8487 Side-On-Photomultiplier nicht gemacht werden. Kurz – meist nur innerhalb weniger Minuten – nach erfolgter Bestrahlung eines Kristalls sank die Intensität unter eine messbare Höhe ab. Ob dies an der in Kapitel 5.3 beschriebenen geringeren effektiven Quanteneffizienz aufgrund des schmälere Öffnungswinkels und der kleineren Photokathode oder aber an der spektralen Verteilung der vom Kristall emittierten Strahlung liegt, lässt sich nur schwer exakt feststellen. Naheliegend ist eine Kombination beider Faktoren. Eine Abschätzung der effektiven Quanteneffizienz ergibt, dass ca. 1/5 der Photonen bis 170 nm detektiert werden müssten. Es ist außerdem bekannt, dass STE (Kapitel 3.2) ein wesentliches Lumineszenzzentrum in CaF_2 darstellen. Diese können allerdings aufgrund ihrer spektralen Verteilung nur vom R6836 Head-On-Photomultiplier detektiert werden. Zudem stellen STE eine besonders stabile null-dimensionale Defektstruktur dar. Es ist demnach denkbar, dass diese Lumineszenz langer Zeitskalen eng mit der Entstehung bzw. Abregung von STE verknüpft ist.

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

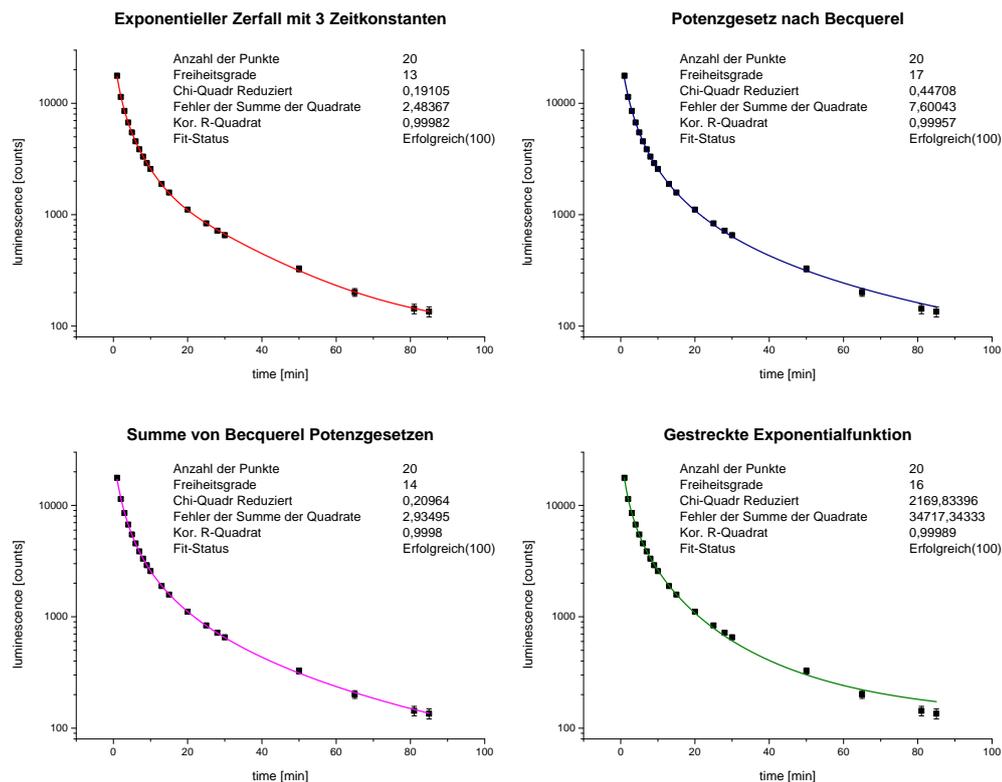


Abbildung 7.13.: Fitversuche für den Lumineszenzverlauf von Th:CaF₂ bei 100 °C für lange Zeitskalen. Binbreite: 10,486 ms. Die dazugehörigen Residuen zeigt Abbildung 7.14.

Neben der Existenz einer derart langlebigen Lumineszenz ist auch ihr Verlauf besonders interessant. Während die Abnahme der Intensität in kurzen Zeitskalen gut durch exponentielle Zerfälle repräsentiert wird, schlagen derartige Fitversuche für Daten langer Zeitskalen fehl. Selbst exponentielle Fits mit drei Zeitkonstanten scheinen oft den Verlauf der Punkte nicht gänzlich zu entsprechen und zeigen ein auffälliges Residuum. Exponentielle Fits mit mehr als drei Zeitkonstanten passen fallweise recht gut, bedenkt man allerdings die damit einhergehende hohe Anzahl an freien Parametern in Anbetracht der vergleichsweise geringen Zahl an Datenpunkten, so verwundert eine gute Übereinstimmung nicht.

Abbildung 7.13 zeigt mehrere Fitversuche für eine Messung von Th:CaF₂ bei 100 °C nach einminütiger Strahlungsexposition. Die dabei verwendeten Fitfunktionen sind:

Exponentieller Zerfall mit 3 Zeitkonstanten: Ein exponentieller Zerfall kann angenom-

7.6. Lumineszenz über kurze und lange Zeitskalen

men werden, wenn die zeitliche Abnahme proportional zur noch vorhandenen Menge ist. Die entsprechende Funktion mit drei Zeitkonstanten

$$y(x) = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} + A_3 e^{-x/t_3} \quad (7.2)$$

hat sieben frei wählbare Parameter. Das Auflösen von Defekten ist exponentialverteilt, wenn die einzelnen Ereignisse unabhängig von einander sind. Ein solcher Prozess zeichnet sich durch die sogenannte Gedächtnislosigkeit aus, d.h. $P(X \geq x + t | X \geq x) = P(X \geq t)$.

Potenzfunktion nach Becquerel: Edmond Becquerel führte bereits im 19. Jahrhundert Untersuchungen zur Lumineszenz durch und bemühte sich um eine mathematische Beschreibung. In [24] werden Becquerels Ansätze ausführlich analysiert und erweitert, sowie ein Zusammenhang zur Kohlrausch-Funktion (siehe unten) hergestellt. Die von Becquerel in seinen Untersuchungen verwendete Funktion wird mit

$$y(x) = \frac{1}{(1 + ax)^p} \quad (7.3)$$

angegeben und als *Becquerel decay law* bezeichnet. Für die praktische Anwendung haben wir die Funktion um einen Skalierungsparameter A im Zähler erweitert. Für den Parameter p gilt üblicherweise $1 < p < 2$, wodurch das Potenzgesetz gemäß Becquerel schneller abfällt als die gewöhnliche Hyperbel.

Summe von Potenzfunktionen: Eine Summe von Potenzfunktionen der eben definierten Art hat die Gestalt

$$y(x) = \frac{A_1}{(1 + a_1x)^{p_1}} + \frac{A_2}{(1 + a_2x)^{p_2}} \quad (7.4)$$

und somit bis zu sechs freie Parameter.

Gestreckte Exponentialfunktion: Bei der gestreckten Exponentialfunktion (engl.: *stretched exponential function*) handelt es sich um eine Verallgemeinerung der Exponentialfunktion mit einem zusätzlichen Parameter $h \geq 1$:

$$y(x) = y_0 + A e^{(-x/t)^h} . \quad (7.5)$$

Die Funktion wurde erstmals 1854 von Rudolf Kohlrausch eingeführt, um die Entladung eines Kondensators zu beschreiben [25], wodurch auch der Name Kohlrausch-Funktion gebräuchlich ist. Die gestreckte Exponentialfunktion fällt langsamer ab als ihr gewöhnliches Pendant und wird für die Beschreibung von Zerfällen komplexer Systeme verwendet.

7. Lumineszenzanalyse mittels Photomultiplier

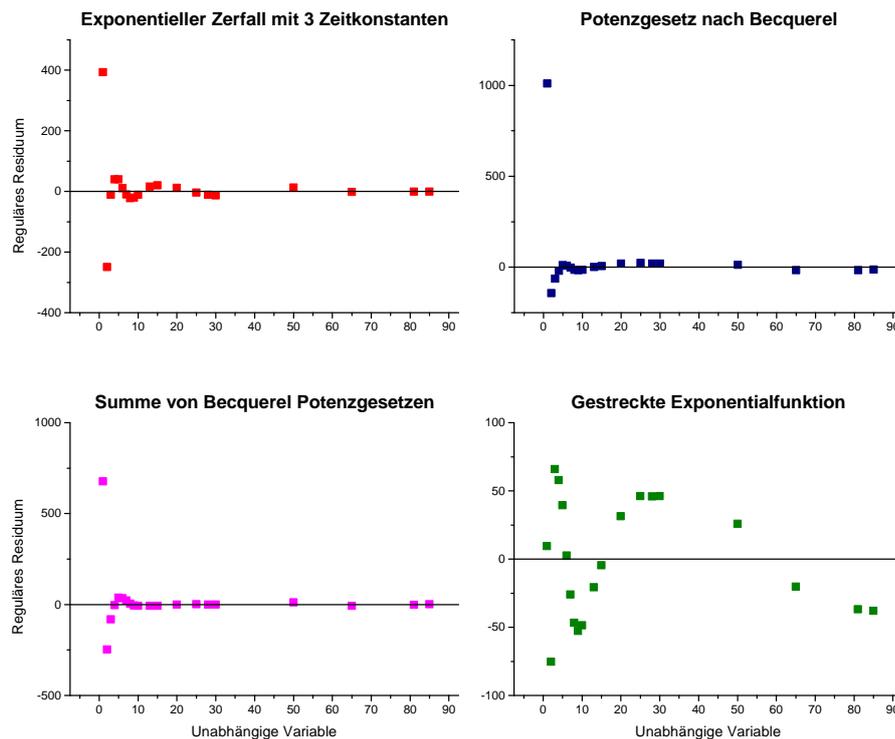


Abbildung 7.14.: Residuen der Fitversuche für den Lumineszenzverlauf von Th:CaF_2 bei 100°C aus Abbildung 7.13.

Der exponentielle Fit mit ausreichend Zeitkonstanten scheint den Verlauf am besten zu repräsentieren, allerdings ist es zugleich auch jene Funktion, welche die geringste Zahl an verbleibenden Freiheitsgraden aufweist. Es überrascht nicht, dass eine Funktion mit sieben Parameter den Verlauf von 20 Daten gut zu beschreiben vermag. Betrachtet man außerdem das entsprechende Residuum in Abbildung 7.14, so muss auch an der Güte dieses Fits gezweifelt werden. Bedenkt man, dass keine der Fits den Zusammenhang der Daten mit überzeugender Genauigkeit beschreibt, so überrascht die Qualität des Fits des Potenzgesetzes nach Becquerel. Die lediglich durch drei freie Parameter bestimmte Funktion repräsentiert den Datenverlauf erstaunlich gut. Der Exponent p erweist sich im Fit als 1,47 und liegt somit, wie in [24] angedeutet, zwischen 1 und 2.

Eine Summe von Becquerel-Potenzgesetzen repräsentiert die Daten nicht besser. Selbst bei einer Einschränkung der Parameter p_1 und p_2 zwischen 1 und 2 kommt es zu großen Fehlern in den Parametern. Die entsprechenden Werte, sowie sämtliche Parameter aller vier Fitfunktionen finden sich aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang.

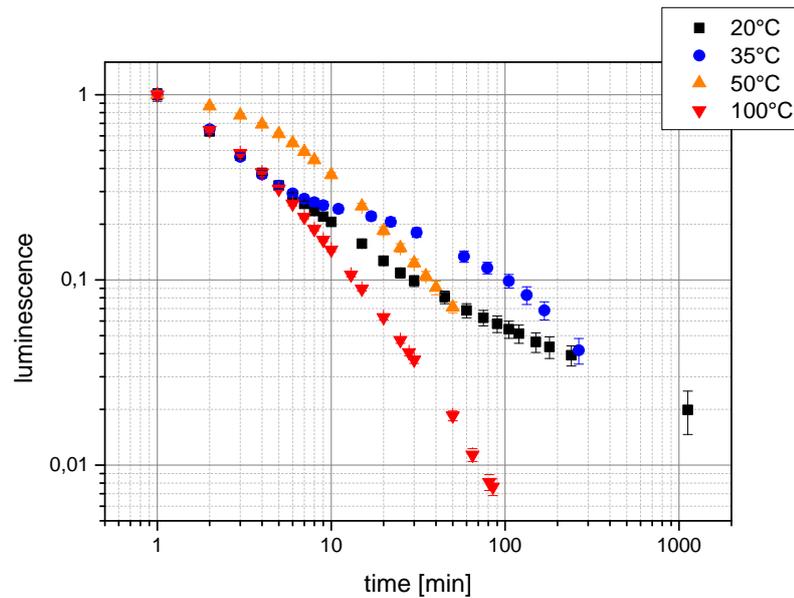


Abbildung 7.15.: Lumineszenzverläufe von Th:CaF₂ für verschiedene Temperaturen für lange Zeiten.

Ebenso, wie die Lumineszenz in kurzen Zeitskalen, weist auch die Lumineszenz bezüglich langen Zeitskalen eine signifikante Temperaturabhängigkeit auf. Abbildung 7.15 zeigt, wie deutlich der Verlauf der Lumineszenz auf eine Änderung der Temperatur des Th:CaF₂-Kristalls reagiert. Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um teils sehr komplexe Zusammenhänge handelt. Dahingehend betrachtet verwundert es auch nicht, dass sich die Suche nach einem passenden Fit für die ermittelten Daten als derart schwierig erweist.

Aus den ermittelten Daten lässt folgern, dass die Bildung von Defekten im Kristall stark temperaturabhängig ist. Die Lumineszenz ist nicht nur durch eine Art von Defekt mit der dazugehörigen charakteristischen Zerfallskonstanten definiert. Vielmehr kommt es für steigende Temperatur zu einer Ausbildung neuer Zerfallskonstanten und somit zu neuen Arten von Defekten bzw. zu einer Verschiebung ihres relativen Anteils.

Lumineszenz zeigt sich in CaF₂ und Th:CaF₂ auf Zeitskalen zwischen einigen 10 ms und vielen Stunden. Somit weisen die Kristalle auch langlebige Defekte auf. Die diesbezügliche Lumineszenz auf langen Zeitskalen folgt keinem einfachen Potenzgesetz.

8. Alpha-Zerfall-induzierte Lumineszenz

Thorium ist radioaktiv. Die Isotope Th-229 und Th-232 zerfallen unter Emission von Alphastrahlung in Ra-225 bzw. Ra-228. Die dadurch im dotierten CaF_2 -Kristall freigesetzte Energie wird u.a. in Photonen umgewandelt. Liegen diese im UV-Bereich, so können sie bei Austritt aus dem Kristall von den Photomultipliern detektiert werden. Wie von uns gezeigt wird, findet eine solche strahlungsinduzierte Lumineszenz auch im für die spektroskopische Untersuchung des Kernübergangs von Th-229 relevanten VUV-Energiebereich statt. Eine entsprechende Berücksichtigung ist daher notwendig.

Auch ohne vorhergehende Strahlungsexposition kommt es im Falle des Th-232-dotierten Kristalls in Verbindung mit dem R6836 Head-On-Photomultiplier zur Detektion von signifikanten Mengen an Strahlungsintensitäten. Diese strahlungsinduzierte Lumineszenz unterscheidet sich prinzipiell von jener, welche üblicherweise nach einer Bestrahlung verzeichnet wird, da es zu einer Aufzeichnung zeitlich dicht gepackter Salven von Photonen kommt. Diese Photonenpakete bestehen aus etwa 20 einzelnen Pulsen, welche innerhalb von 5 bis 10 μs detektiert werden. Abbildung 8.1 zeigt ein typisches Bild, welches solch ein Photonenpaket am Oszilloskop erzeugt. Die aufgezeichnete Spannung entspricht dem am Innenwiderstand des Oszilloskops abfallenden verstärkten Ausgangssignal des Photomultipliers. Zwischen zwei derartigen Photonenschauer liegt eine längere Phase ohne jeglicher Counts im ms-Bereich und übersteigt somit die Phasen von Strahlungsdetektion um etwa eine Größenordnung.

Offensichtlich handelt es sich dabei um Photonen, welche u.a. im Zuge des radioaktiven Alpha-Zerfalls von Thorium-232 im Kristall freigesetzt werden. Th-232 hat eine Halbwertszeit von $1,405 \cdot 10^{10}$ Jahren und zerfällt unter Emission von Alpha- und Gammastrahlung in Ra-228 [14]. Es liegt nahe, dass die dabei freigesetzte Energie von etwa 4 MeV/Zerfall primär im umgebenden Kristallgitter abgebaut wird. Stöße und Ionisationsprozesse, sowie dadurch induzierte Defekte bewirken eine zeitlich stark korrelierte Emission von Photonen, die vom Photomultiplier detektiert wird und den in Abbildung 8.1 gezeigten charakteristischen Spannungsverlauf erzeugt.

Ein weiteres Indiz dafür, dass diese Photonen tatsächlich vom Zerfall von Th-232 und

8. Alpha-Zerfall-induzierte Lumineszenz

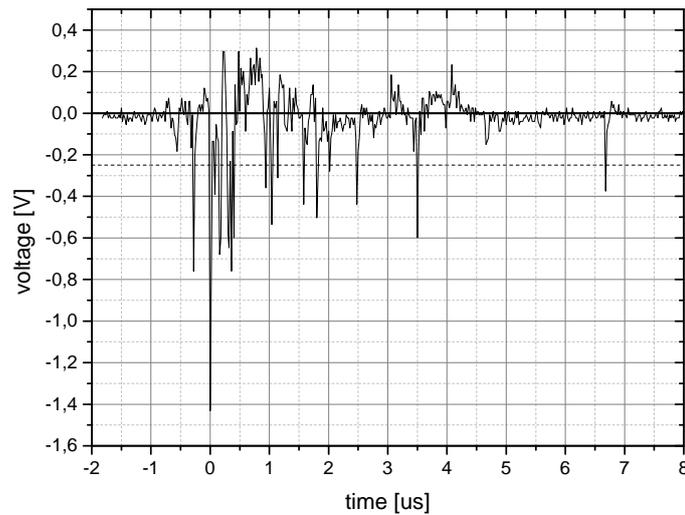


Abbildung 8.1.: Typisches Bild eines eintreffenden Photonenpakets am Oszilloskop. Die horizontale Linie bei -250 mV entspricht der Höhe des Diskriminators für die Photonenzählung mit dem SR430 Multichannel Scaler.

seinen radioaktiven Tochterkernen stammen, liefert der Vergleich mit dem undotierten CaF_2 -Kristall. In der Tat können im undotierten Kristall keine solchen charakteristischen Counts verzeichnet werden.

Abbildung 8.2 zeigt Histogramme von Messungen von CaF_2 und Th:CaF_2 mit dem R6836 Head-On-Photomultiplier. Beide Kristalle wurden zuvor bei 100°C ausgeheilt, um möglichst viele UV-induzierten Defekte zu beseitigen. Erst durch das Ausheilen ist es möglich, die laserstrahlungsinduzierte Lumineszenz derart zu verringern, dass die Alpha-Zerfall-induzierte Lumineszenz ausreichend messbar wird. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde nacheinander die Lumineszenz beider Kristalle bei Normaldruck in der lichtdichten Metallbox mit verschiedenen Binbreiten aufgezeichnet. Eine Binbreite von ein bis zwei Millisekunden erwies sich dabei als am geeignetsten. Dies erlaubt eine ausreichend lange Messzeit von 21 bzw. 42 s, in der ein Großteil der Bins 0 bis 1 Counts aufweist. Da die Alpha-Zerfall-induzierte Lumineszenz üblicherweise nur 5 bis $10\ \mu\text{s}$ überdauert, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass sämtliche Photonen eines solchen Events in einen 1 bzw. 2 ms langen Bin fallen. Genau dies zeigt Abbildung 8.2. Durch den Zerfall von Th-232 und den ebenfalls radioaktiven Folgenukliden kommt es gegenüber dem undotierten Kristall zu einer Ausprägung von Bins mit etwa 20 Counts. Auch die Verteilung der Counts im Histogramm lässt sich gut erklären: So kann es dazu

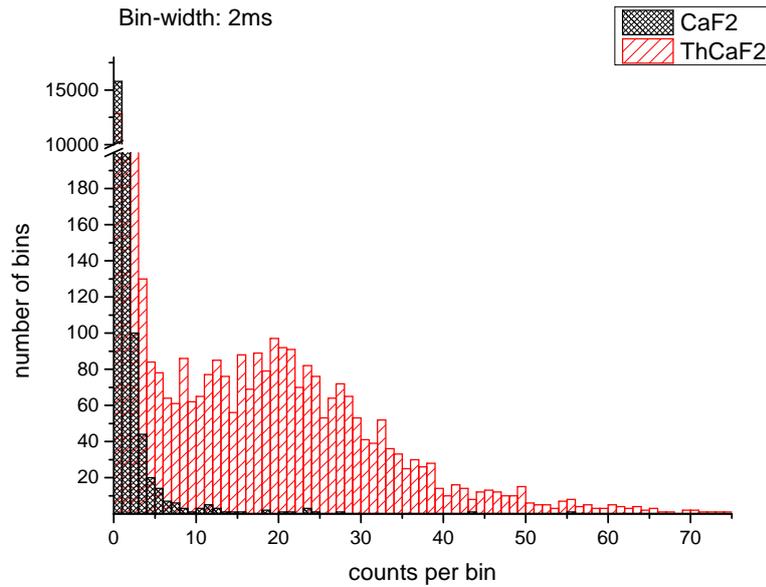


Abbildung 8.2.: Histogramme zweier Lumineszenzmessungen von CaF_2 und Th:CaF_2 . Th:CaF_2 zeigt aufgrund des radioaktiven Zerfalls von Th-232 auch ohne Laserbestrahlung deutliche Lumineszenz.

kommen, dass Photonenpakete über Bingrenzen hinaus aufgezeichnet werden, wodurch die Gesamtzahl der im Zuge des Zerfalls freigesetzten Photonen auf zwei Bins aufgeteilt wird. Zusätzlich können auch zwei oder mehrere Zerfälle pro Bin aufgezeichnet werden, wodurch sich eine höhere Anzahl an aufgezeichneten Counts für diesen Bin ergibt. Zusammen mit dem zuvor genannten Effekt des Beschnitts der Pakete durch Bingrenzen, lässt sich die gemessene Verteilung der Counts gut erklären. In Abbildung 8.2 ist deutlich zu erkennen, dass es lediglich im dotierten Kristall zu einem solchen Verhalten kommt. Ein klares Indiz dafür, dass es sich tatsächlich um zerfallsinduzierte Photonen handelt.

8.1. Abschätzung der Aktivität

Für den von uns im Zuge der Messungen verwendete Th-232 dotierten Kristall wird eine Dotierung von $6,3 \cdot 10^{18} / \text{cm}^3$ angegeben. Das Volumen ergibt sich aufgrund der Abmessungen von $2 \times 2 \times 1 \text{ cm}$ zu etwa 4 cm^3 . Unter Verwendung von Formel (3.7) aus Kapitel 3.4.2 und einer Halbwertszeit von Th-232 von $1,405 \cdot 10^{10}$ Jahren ergibt sich eine Aktivität von ca. 40 Bq. Statistisch gesehen bedeutet das, dass alle 25 ms ein Alphateilchen durch den radioaktiven Zerfall von Th-232 gebildet wird. Die Tochter-

8. Alpha-Zerfall-induzierte Lumineszenz

nuklide von Th-232 sind allerdings ebenfalls radioaktiv und stellen somit zusätzliche Strahlungsemitter im Kristall dar. Th-228, Ra-224, Rn-220, Po-216, Po-212 und Bi-212 sind Alphastrahler der Th-232-Zerfallsreihe mit Halbwertszeiten von $3 \cdot 10^{-7}$ Sekunden bis 5,7 Jahre und erhöhen dadurch die Aktivität im Kristall auf ca. 240 Bq.

Die von uns ermittelte durchschnittliche Zeit zwischen Alpha-Zerfall-induzierten Photonen liegt bei ca. 15 ms. Dies entspricht einer Aktivität von rund 65 Bq und somit weniger als die erwarteten 240 Bq. Diese Abweichung um den Faktor 4 kann jedoch durch die Unsicherheit im Grad der Dotierung erklärt werden.

Für das Isotop Th-229 ergibt sich aufgrund der viel geringeren Halbwertszeit von 7880 Jahren eine wesentlich höhere Aktivität von $7 \cdot 10^7$ Bq bei gleicher Dotierung und somit in etwa 10^6 mal so viele Zerfälle pro Zeiteinheit. Zerfallsinduzierte Lumineszenz muss demnach für Messungen mit Th-229-dotierten Kristallen in ausreichendem Maße berücksichtigt werden, bzw. wird eine Verringerung der Konzentration der Dotierung in Betracht gezogen werden müssen.

8.2. Abschätzung der spektralen Verteilung

Um herauszufinden, ob zerfallsinduzierte Photonen im dotierten CaF_2 eine relevante Lumineszenzquelle im VUV-Bereich darstellen und somit eine Untersuchung des Isomerzustandes von Th-229 erschweren bzw. unmöglich machen würden, haben wir eine grobe, aber äußerst relevante spektrale Analyse der zerfallsinduzierter Lumineszenz durchgeführt. Dafür haben wir die starke VUV-Absorption von Sauerstoff ausgenutzt. Dieser weist eine steile Absorptionskante bei 200 nm auf und stellt somit einen ausgezeichneten Filter dar [18]. Ein Vergleich zweier Messungen der zerfallsinduzierten Lumineszenz von Th: CaF_2 mit dem von 115 bis 320 nm sensitiven R6836 Head-On-Typ Photomultiplier bei Normaldruck und Vakuum ermöglicht eine grobe spektrale Einteilung.

Für eine solche spektrale Abschätzung haben wir zuerst die zerfallsinduzierte Lumineszenz von Th: CaF_2 mit dem R6836 Head-On-Typ Photomultiplier im Vakuum gemessen. Die ermittelte Lumineszenz ist dabei nur durch den spektralen Bereich des PMT begrenzt und liegt folglich zwischen 115 und 320 nm. Anschließend haben wir die Anlage mit Luft geflutet. Bei einer erneuten Messung der Lumineszenz kommt es zu einer Absorption der Photonen unter 200 nm durch Sauerstoff. Die gemessene Lumineszenz entspricht daher dem spektralen Bereich von 200 bis 320 nm. Durch den Vergleich beider Spektren lässt sich eine Einteilung der Lumineszenz in die Bereiche 115 – 200 nm und 200 – 320 nm vornehmen.

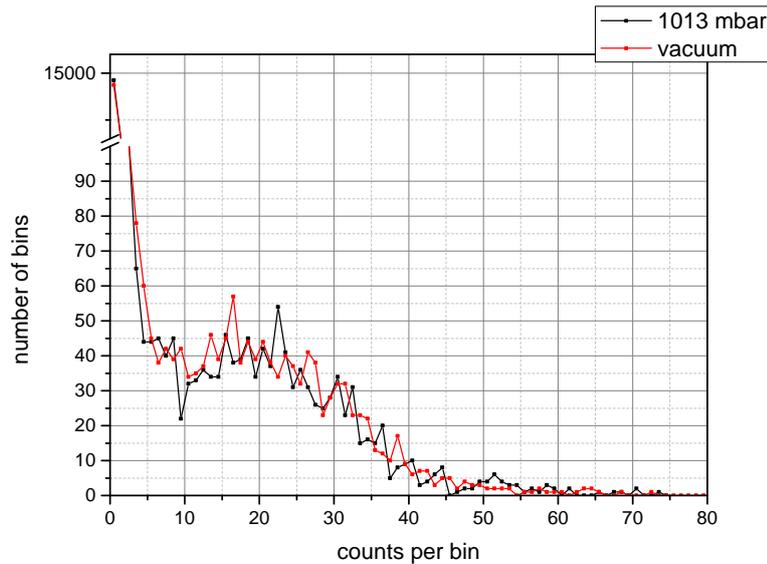


Abbildung 8.3.: Vergleich zweier Histogramme: Th:CaF₂ bei 1013 mbar und in Vakuum. Ein Vergleich der Flächen zeigt, dass im Vakuum lediglich 6% mehr Lumineszenz gemessen wird.

Abbildung 8.3 zeigt die beiden ermittelten Histogramme. Ein Vergleich der Flächen zeigt, dass im Vakuum etwa 6% mehr Lumineszenz gemessen werden kann. Daraus folgt unmittelbar, dass lediglich 6% und somit nur ein äußerst geringer Teil der zerfallsinduzierten Lumineszenz im VUV-Bereich zwischen 115 und 200 nm emittiert wird. Die vergleichsweise geringe Intensität der Lumineszenz im VUV-Bereich kann auch durch eine Messung mit dem VUV-sensitiven R8487 Side-On-PMT bestätigt werden. Dieser zeigt in der Tat keine messbare Intensität von zerfallsinduzierter Lumineszenz. Abschätzungen lassen lediglich zwischen 0,5 und 1 Photon pro Alpha-Zerfall erwarten.

8.3. Temperaturabhängigkeit

Für eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der zerfallsinduzierten Lumineszenz wurde der Th-232-dotierte CaF₂-Kristall auf 150 °C erwärmt und eine Stunde thermalisiert. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise reduziert und die zerfallsinduzierte Lumineszenz gemessen. Abbildung 8.4 zeigt das Ergebnis der Messung. Die dadurch ermittelte Kurve entspricht bis auf einen Normierungsfaktor der in Kapitel 3.2 definierten Lichtausbeute, welche das Verhältnis von strahlenden zu strahlungslosen Übergängen beschreibt. Gut ersichtlich ist die generelle Abnahme der Lumineszenz für höhere Tem-

8. Alpha-Zerfall-induzierte Lumineszenz

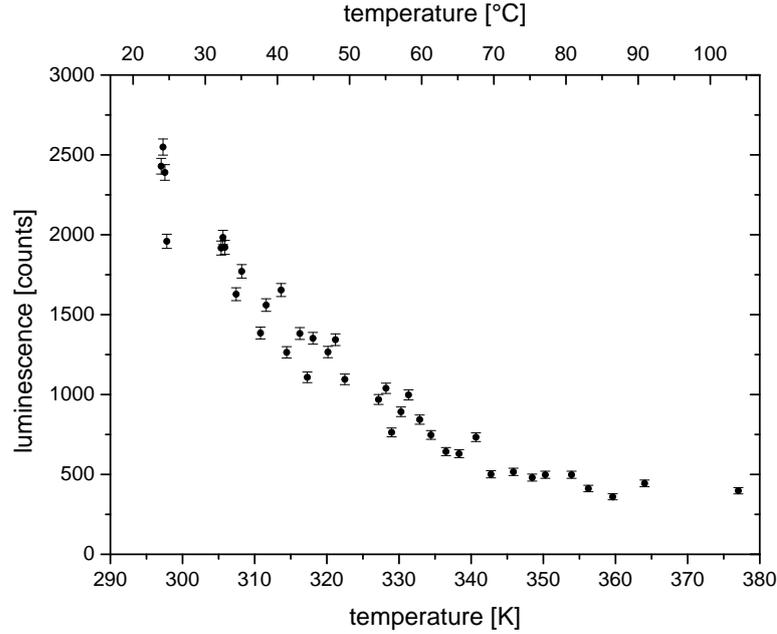


Abbildung 8.4.: Temperaturabhängige Lichtausbeute zerfallsinduzierter Lumineszenz von Th:CaF₂ gemessen mit dem R6836 Head-On-PMT. Für steigende Temperatur sinkt die Lichtausbeute und es kommt zu einer Auslöschung der Lumineszenz. Binbreite: 10,486 ms.

peraturen, gegründet in der zunehmend höheren Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Energieübergänge. Bei 100 °C beträgt die Lumineszenz lediglich 15% des Wertes bei Zimmertemperatur.

Abbildung 8.5 zeigt Daten derselben Messung, allerdings in Einheiten von $k_B T$ in eV. Zusätzlich wurde die Funktion

$$y(x) = \frac{A}{1 + C e^{-E_q/x}} \quad (8.1)$$

den Daten angepasst, welche für Substitution von x durch $k_B T$ bis auf den normierungsbedingten Faktor A exakt Funktion (3.1) für die temperaturabhängige Lumineszenz aus Kapitel 3.2 entspricht. Die Werte der einzelnen Parameter können der Tabelle in der Abbildung entnommen werden. E_q entspricht der *quenching energy* und beträgt gemäß unseren Daten etwa 0,29 eV. Dieser Wert liegt nahe an den 0,43 eV für undotiertes CaF₂ in [13].

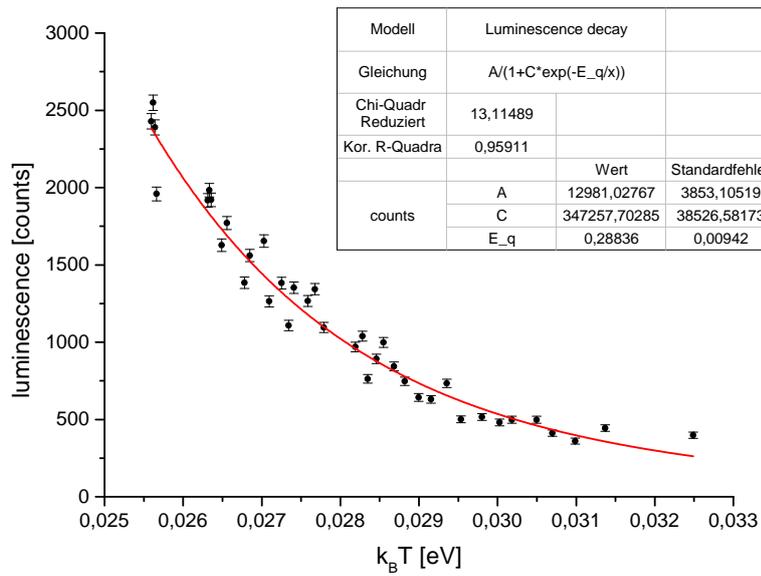


Abbildung 8.5.: Temperaturabhängige Lichtausbeute zerfallsinduzierter Lumineszenz von Th:CaF₂ in Einheiten von $k_B T$. Der Fit entspricht im wesentlichen Gleichung (3.1) und zeigt somit eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen aus Kapitel 3.2.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde CaF_2 als Trägerstruktur und Th-232-dotiertes CaF_2 als repräsentatives Modell eines strukturgleichen Th-229-dotierten Kristalls ausführlich experimentell analysiert und hinsichtlich einer Eignung zur Untersuchung des Isomierzustandes von Th-229 untersucht. Dabei lag besonderes Augenmerk auf den dafür relevanten Energiebereich um ca. 7,6 eV, welcher Wellenlängen im VUV-Bereich entspricht. Interesse galt diesbezüglich vor allem der Lumineszenz der Kristalle, da eine solche die Messung des zu analysierenden Kernübergangs von Th-229 erschweren bzw. im ungünstigsten Fall auf Grund zu hoher Intensität sogar gänzlich unmöglich machen könnte.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen sprechen prinzipiell für eine Eignung von CaF_2 , erfordern allerdings die Berücksichtigung zweier wesentlicher Faktoren: Die langanhaltende Lumineszenz des Kristalls nach UV-Bestrahlung einerseits, sowie andererseits die große Zahl an emittierten Photonen durch den radioaktiven Zerfall des eingebrachten Thoriumisotops.

Durch den Vergleich der Lumineszenzmessungen der beiden, sich hinsichtlich ihrer spektralen Sensitivität unterscheidenden Photomultiplier, gelang es uns festzustellen, dass ein überwiegender Teil der Strahlungsemission und somit vermutlich auch der langanhaltenden Lumineszenz im Bereich der STE liegt. Detektoren, welche für die Bestimmung der genauen Anregungsenergie des Kernübergangs von Th-229 herangezogen würden, sollten somit den Spektralbereich über 200 nm aussparen. Dies könnte auch durch geeignete Filter erreicht werden.

Definitiv in zukünftigen Messungen berücksichtigt werden muss allerdings Alpha-Zerfallsinduzierte Lumineszenz. Zwar konnte von uns gezeigt werden, dass lediglich 6% der zwischen 115 – 320 nm detektierten zerfallsinduzierten Lumineszenz im VUV-Bereich liegt, dennoch stellt selbst ein solch geringer Prozentsatz für das im Vergleich zu Th-232 wesentlich aktivere Thoriumisotop Th-229 eine beachtliche Lumineszenzquelle dar. Eine Möglichkeit, derartige zerfallsinduzierte Photonen von jenen des erwarteten Kernübergangs zu separieren, wäre eine Koinzidenzmessung mittels zweier Detektoren. Zusätzlich kann durch eine Erhöhung der Temperatur auf bereits knapp über 100 Grad Celsius eine Reduzierung der Lumineszenz um eine Zehnerpotenz erreicht werden.

Anhang A.

Parameter der Fitfunktionen aus 7.6

Exponentieller Zerfall mit 3 Zeitkonstanten

	Wert	Standardfehler
y_0	91,61594	10,48456
A_1	10343,50731	681,77659
t_1	4,37299	0,24083
A_2	15740,70384	1161,04875
t_2	1,19113	0,11484
A_3	2285,343	163,45849
t_3	21,48281	1,27472

Potenzgesetz nach Becquerel

	Wert	Standardfehler
A	27284,74202	968,93296
a	0,39807	0,0222
p	1,46795	0,01922

Summe von Becquerel Potenzgesetzen

	Wert	Standardfehler
A_1	26720,90695	7715,45834
a_1	0,34362	0,28279
p_1	1,81728	1,43246
A_2	1564,43234	5589,31321
a_2	0,03983	0,09293
p_2	2	1,68515

Gestreckte Exponentialfunktion

	Wert	Standardfehler
y_0	120,42995	28,50787
A	89533,79577	5618,73668
t	0,2401	0,03601
h	2,92469	0,08482

Anhang B.

Hochspannungsproblematik

Im Rahmen dieser Diplomarbeit kam es zum Betrieb von Hochspannungselektronik im Vakuum. Die Durchschlagsspannung ist abhängig von Druck und Anoden-Kathoden-Abstand. Wir beobachteten einen Kurzschluss beim Anlegen von Spannungen über 1 kV bei Drücken unter 10^{-2} mbar, welcher nicht dem Paschen-Gesetz entspricht. Eine Behebung der Problematik gelang schließlich durch einen Austausch der steckbaren Spannungsteiler (Sockets) der PMT.

Abhängigkeiten der Durchschlagsspannung von Druck und Anoden-Kathoden-Abstand sind für verschiedene Gase, so auch für Stickstoff, wohl bekannt und werden theoretisch durch das Paschen-Gesetz beschrieben. Im doppelt logarithmischen Maßstab zeigen sich charakteristische Verläufe der Durchschlagsspannung U über dem Produkt von Druck und Abstand pd . Durch Messungen der Kurzschlussspannung für verschiedene Drücke während des Abpumpens, konnten wir den Verlauf der Paschen-Kurve gut reproduzieren. Allerdings zeigte sich für unsere Messungen nach Durchschreiten des Minimums in Richtung Vakuum statt eines steilen Anstiegs ein nahezu konstantes Plateau für Drücke $< 10^{-2}$ mbar. Dieses lag bei ca. 1100 V – wir benötigten allerdings bis zu 1500 V für einen effektiven Betrieb des R6836 Head-On-PMT.

Schließlich erwiesen sich die an die PMT steckbaren Spannungsteiler als Ursprung des Problems. Diese Sockets sind direkt an die PMT ansteckbare Bauteile und bestehen aus mit Verbundmasse ausgegossenen Kondensatoren und Widerständen. Die Elektronik dieser Spannungsteiler auf passenden lötbaren Sockets nachzubauen und auf ein Ausgießen mit Kunststoff zu verzichten erwies sich als Lösung des Problems. Die entsprechend zum jeweiligen PMT passenden lötbaren Sockets werden entweder mitgeliefert (R6836) oder sind auf Anfrage bei Hamamatsu erhältlich (R8487). Die Modellnummer des passenden Sockets kann dem Datenblatt des jeweiligen Photomultipliers entnommen werden. Ebenso finden sich die Schaltpläne der Spannungsteiler auf der Homepage des Herstellers.

Literaturverzeichnis

- [1] Beck, B. R. et al. (2007) Energy Splitting of the Ground-State Doublet in the Nucleus ^{229}Th . *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 142501.
- [2] Helmer, R. and Reich, C. (1994) An excited state of ^{229}Th at 3.5 eV. *Phys. Rev.*, **C49**, 1845–1858.
- [3] Peik, E. and Tamm, C. (2003) Nuclear laser spectroscopy of the 3.5 eV transition in Th-229. *EPL (Europhysics Letters)*, **61**, 181.
- [4] Barth, J. et al. (1990) Dielectric function of CaF_2 between 10 and 35 eV. *Phys. Rev. B*, **41**, 3291–3294.
- [5] Dicke, R. H. (1953) The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines. *Phys. Rev.*, **89**, 472–473.
- [6] Rellergert, W. G. et al. (2010) Constraining the Evolution of the Fundamental Constants with a Solid-State Optical Frequency Reference Based on the ^{229}Th Nucleus. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 200802.
- [7] Kazakov, G. et al. (2012) Performance of a ^{229}Th Thorium solid-state nuclear clock. *New Journal of Physics*, **14**, 083019.
- [8] Hering, E. et al. (2005) Chemische Elemente und ihre Eigenschaften. *Taschenbuch Der Mathematik und Physik*, pp. 537–581, Springer DE, 4 edn.
- [9] Crystran Ltd., Calcium Fluoride (CaF_2) data sheet. Website, available online at <http://www.crystran.co.uk/userfiles/files/calcium-fluoride-caf2-data-sheet.pdf>; visited on February 11th 2014.
- [10] Mysovsky, A. and Radzhabov, E. (2010) The Refinement of Self-Trapped Excitons Structure in CaF_2 and SrF_2 Crystals: An Ab Initio Study. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, **57**, 1200–1203.
- [11] Hayes, W. (1973) Formation de centres colorés dans les halogénures alcalin-terreuxradiolysis of alkaline earth fluorides. *J. Phys. Colloques*, **34**, 499–502.

- [12] Mikhailik, V., Kraus, H., Imber, J., and Wahl, D. (2006) Scintillation properties of pure CaF_2 . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **566**, 522 – 525.
- [13] Rodnyi, P. (1997) *Physical Processes in Inorganic Scintillators*. Laser & Optical Science & Technology, Taylor & Francis.
- [14] IAEA, Live Chart of Nuclides. Website, available online at <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>; visited on February 12th 2014.
- [15] Kroger, L. and Reich, C. (1976) Features of the low-energy level scheme of ^{229}Th as observed in the α -decay of ^{233}U . *Nuclear Physics A*, **259**, 29 – 60.
- [16] Helmer, R. G. and Reich, C. W. (1994) An excited state of ^{229}Th at 3.5 eV. *Phys. Rev. C*, **49**, 1845–1858.
- [17] Gulda, K. et al. (2002) The nuclear structure of ^{229}Th . *Nuclear Physics A*, **703**, 45 – 69.
- [18] Ogawa, M. (1971) Absorption cross sections of O_2 and CO_2 continua in the Schumann and far-UV regions. *The Journal of Chemical Physics*, **54**, 2550–2556.
- [19] Kakehata, M., Uematsu, T., Kannari, F., and Obara, M. (1991) Efficiency characterization of vacuum ultraviolet molecular fluorine (F_2) laser (157 nm) excited by an intense electric discharge. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, **27**, 2456–2464.
- [20] Wilkens - Anderson Company, AvaSpec-3648 Fiber Optic Spectrometer. Website, available online at <http://www.wacolab.com/avantes/spectrometers14.pdf>; visited on February 13th 2014.
- [21] Hamamatsu, Photomultiplier Tube R6836 Data Sheet. Website, available online at https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/R6836_TPMH1264E01.pdf; visited on February 23th 2014.
- [22] Hamamatsu, Photomultiplier Tube R8487 Data Sheet. Website, available online at https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/R8486_R8487_TPMS1070E03.pdf; visited on February 23th 2014.
- [23] Bianka Ullmann (2012) *Characterization of doped CaF_2 -crystals towards a solid-state optical clock*. diploma thesis, TU Wien.
- [24] Berberan-Santos, M., Bodunov, E., and Valeur, B. (2005) Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions: 2. Becquerel

(compressed hyperbola) and related decay functions. *Chemical Physics*, **317**, 57 – 62.

- [25] Kohlrausch, R. (1854) Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche. *Annalen der Physik und Chemie* 91, pp. 56 – 82, Johann Christian Poggendorff.

Abbildungsverzeichnis

3.1. CaF ₂ : Modell einer Einheitszelle des Kristalls	8
3.2. CaF ₂ : Modell einer erweiterten Einheitszelle	9
3.3. Mögliche Punktfehler in CaF ₂	11
3.4. Spektrale Verteilung der STE in reinem CaF ₂	12
3.5. Konfigurationskoordinaten-Modell für ein Lumineszenzzentrum	13
3.6. Die Zerfallskette von Thorium-229	15
4.1. Der untersuchte undotierte CaF ₂ -Kristall	18
4.2. Der untersuchte undotierte CaF ₂ -Kristall inkl. Kupferdraht	18
4.3. Der untersuchte Th-dotierte CaF ₂ -Kristall inkl. Kupferdraht	19
5.1. Aufbau des Messplatzes	22
5.2. R6836 Typ Head-On und R8487 Typ Side-On Photomultiplier	24
5.3. Bautypen von Photomultiplier	24
5.4. Quanteneffizienz der beiden Photomultiplier	26
5.5. Effektive Quanteneffizienz der beiden Photomultiplier	26
5.6. Gehäuse des R6836 Head-On-PMT	27
5.7. Gehäuse des R8487 Side-On-PMT	27
6.1. Spektrometer: Verteilung der Counts im Dunkelspektrum für verschiedene Temperaturen	30
6.2. Spektrometer: Normiertes S/N-Ratio	31
6.3. Spektrometer: Spektrale Analyse von CaF ₂	32
7.1. Typisches Signal des R6836 Head-On-PMT	34
7.2. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Bestrahlungsenergie	36
7.3. Zeitlicher Verlauf der Lumineszenz für verschiedene Bestrahlungsenergien	37
7.4. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Bestrahlungsenergie über Variation der Pulsrate und der Entladungsspannung	37
7.5. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Bestrahlungsdauer	39
7.6. Zeitkonstanten für CaF ₂ bei 20 °C mit dem R8487-PMT	41
7.7. Zeitkonstanten für Th:CaF ₂ bei 20 °C mit dem R8487-PMT	42

Abbildungsverzeichnis

7.8. Zeitkonstanten für Th:CaF ₂ bei 20 °C mit dem R6836-PMT	43
7.9. Vergleich der Lumineszenz von CaF ₂ und Th:CaF ₂ bei 20 °C	44
7.10. Zeitkonstanten für CaF ₂ und Th:CaF ₂ für verschiedene Temperaturen mit dem R8487-PMT	46
7.11. Zeitkonstanten für Th:CaF ₂ für verschiedene Temperaturen mit dem R6836-PMT	46
7.12. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von CaF ₂	48
7.13. Fitversuche für den Lumineszenzverlauf von Th:CaF ₂ bei 100 °C	50
7.14. Residuen der Fitversuche für den Lumineszenzverlauf von Th:CaF ₂ bei 100 °C	52
7.15. Lumineszenzverläufe von Th:CaF ₂ für verschiedene Temperaturen für lange Zeiten	53
8.1. Typisches Bild eines eintreffenden Photonenpakets am Oszilloskop	56
8.2. Histogramme zweier Lumineszenzmessungen von CaF ₂ und Th:CaF ₂	57
8.3. Vergleich zweier Histogramme: Th:CaF ₂ bei 1013 mbar und in Vakuum	59
8.4. Temperaturabhängige Lichtausbeute zerfallsinduzierter Lumineszenz von Th:CaF ₂	60
8.5. Temperaturabhängige Lichtausbeute zerfallsinduzierter Lumineszenz von Th:CaF ₂ in Einheiten von $k_B T$	61

Tabellenverzeichnis

3.1. Wichtige Kenngrößen von Ca, F und Th	7
5.1. Technische Daten des verwendeten Spektrometers	23
5.2. Vergleich der verwendeten Photomultiplier	25