# Entwicklung hocheffizienter, γ-insensitiver Detektormaterialien und Bildplatten für Neutronen

Vom Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

Dissertation

von Diplom-Ingenieur Michael Schlapp aus Höchst/Odw

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. von Seggern	
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. T. Brückel	
	Prof. Dr. H. Fueß	
Tag der Einreichung:	23.04.2003	
Tag der mündlichen Prüfung:	06.06.2003	

Darmstadt

Der Beginn aller Wissenschaften ist das Erstaunen,

dass die Dinge sind, wie sie sind.

(Aristoteles, griechischer Philosoph [384 - 322 v. Chr.])

## Inhaltsverzeichnis

2.       Eigenschaften und Auswahl verschiedener Neutronenkonverter         2.1.       Die <sup>6</sup> Li Reaktion         2.2.       Die <sup>157</sup> Gd und <sup>157</sup> Gd Reaktion         2.3.       Alternative Neutroneneinfargreaktionen         2.3.       Alternative Neutroneneinfargreaktion         2.3.       Die <sup>159</sup> -Einfangreaktion         2.3.       Die <sup>159</sup> -Lop der <sup>339</sup> PU-Spaltreaktion         2.3.       Die <sup>250</sup> -Voder <sup>339</sup> PU-Spaltreaktion         2.4.       Neutronenempfindlichkeit         3.       Eigenschaften vor Speicherleuchtstoffe         3.       Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe         3.1.       Funktionsprinzip des Bildplattendetektors         2.2.2.       Aufbau des Bildplattendetektors         2.3.2.1       Funktionsprinzip des Bildplattendetektors         2.3.2.2       Aufbau des Bildplattendetektors         2.3.3.1       Probensynthese         2.3.3.2       Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)         2.3.3.3       Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)         2.3.4.       BaFBr:Eu <sup>2+</sup> 3.3.3.1       Synthesebedingungen         3.4.2       Korngröße         3.5.       KX:Eu <sup>2+</sup> (X=Cl, Br)         3.4.1       Synthesebedingungen <td< th=""><th>1.</th><th>Einleitung und Motivation</th><th>1</th></td<>	1.	Einleitung und Motivation	1
2.1       Die <sup>155</sup> Gd und <sup>157</sup> Gd Reaktion         2.3       Alternative Neutroneneinfangreaktionen       2         2.3.1       Die <sup>157</sup> Gd Reaktion       1         2.3.2       Die <sup>159</sup> L-Einfangreaktion       1         2.3.3       Die       3 <sup>20</sup> L Oder       2 <sup>38</sup> Pu-Spaltreaktion       1         2.3.2       Die       1 <sup>30</sup> L Oder       2 <sup>38</sup> Pu-Spaltreaktion       1         2.4       Neutronenempfindlichkeit       1       1       2       3       1         3.6       Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe       1       1       3       Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe       1         3.1       Funktionsprinzip des Bildplattendetektors       22       3.2.2       Aufbau des Bildplatten-Scanners       22         3.2.1       Funktionsprinzip des Bildplattendetektors       22       3.3.2       Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)       2         3.3.1       Probensynthese       22       3.3.3.1       Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)       22         3.4.1       Synthesebedingungen       33       3.4.3       Dotierung       33       3.4.4         3.5.       KX:Eu <sup>2+</sup> (X=CI, Br)       4       3.5.3       So	2.	Eigenschaften und Auswahl verschiedener Neutronenkonverter	6
2.4.       Neutronenempfindlichkeit       1         2.5.       Röntgen- und γ-Empfindlichkeit       1         3.       Eigenschaften und Optimierung von Speicherleuchtstoffe       1         3.1.       Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe       1         3.2.       Aufbau eines ortsauflösenden Bildplattendetektors       22         3.2.1       Funktionsprinzip des Bildplattendetektors       22         3.2.2       Aufbau des Bildplatten-Scanners       22         3.3.1       Probensynthese       22         3.3.2       Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)       22         3.3.3       Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)       22         3.4       BaFBr:Eu <sup>2+</sup> 33       3.4.1         Synthesebedingungen       33       3.4.2       Korngröße         3.4.3       Dotierung       33       3.5.4       Kx:Eu <sup>2+</sup> (X=CI, Br)         4       3.5.3       Korngröße       53       3.5.4       Atmosphäre         4.       Eigenschaften verschiedener Bildplattensysteme       55       3.5.4       Atmosphäre         4.1.1       Neutronen- und γ-Sensitivität       55       4.1.2       Präparation und Morphologie verschiedener Bildplattensysteme       64 <td< td=""><td></td><td><ul> <li>2.1. Die <sup>6</sup>Li Reaktion</li></ul></td><td></td></td<>		<ul> <li>2.1. Die <sup>6</sup>Li Reaktion</li></ul>	
2.5. Röntgen- und γ-Empfindlichkeit       1         3. Eigenschaften und Optimierung von Speicherleuchtstoffen       1         3.1. Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe       1         3.2. Aufbau eines ortsauflösenden Bildplattendetektors       2         3.2.1. Funktionsprinzip des Bildplattendetektors       2         3.2.2. Aufbau des Bildplatten-Scanners       2         3.3. Experimentelles       2         3.3.1. Probensynthese       2         3.3.2. Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)       22         3.3.3. Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)       22         3.3.4. BaFBr:Eu <sup>2+</sup> 3         3.4.1. Synthesebedingungen       3         3.4.2. Korngröße       3         3.4.3. Dotierung       3         3.5. KX:Eu <sup>2+</sup> (X=Cl, Br)       44         3.5.1. Synthesebedingungen       4         3.5.2. Dotierung       4         3.5.4. Atmosphäre       5         3.5.4. Atmosphäre       5         4.1. Eigenschaften vor Konverter und Speicherleuchtstoffkombinationen       5         4.1.1. Neutronen- und γ-Sensitivität       5         4.2.1. Polymerbasierte Neutronenbildplatten (C-NIPs)       7         4.2.3. "Pixelierte" Neutronenbildplatten (C-NIPs)       7 <t< td=""><td></td><td>2.4. Neutronenempfindlichkeit</td><td> 10</td></t<>		2.4. Neutronenempfindlichkeit	10
3.       Eigenschaften und Optimierung von Speicherleuchtstoffen       1         3.1.       Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe       1         3.2.       Aufbau eines ortsauflösenden Bildplattendetektors       2         3.2.1.       Funktionsprinzip des Bildplattendetektors       2         3.2.2.       Aufbau des Bildplatten-Scanners       22         3.3.1.       Probensynthese       2         3.3.2.       Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)       22         3.3.3.       Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)       22         3.4.1.       Synthesebedingungen       33         3.4.2.       Korngröße       33         3.4.3.       Dotierung       33         3.5.       KX:Eu <sup>2*</sup> (X=CI, Br)       44         3.5.1.       Synthesebedingungen       44         3.5.2.       Dotierung       44         3.5.3.       Korngröße       55         3.5.4.       Atmosphäre       55         3.5.4.       Atmosphäre       55         4.1.       Eigenschaften von Konverter und Speicherleuchtstoffkombinationen       55         4.1.1.       Neutronenaktivierung       66         4.2.1.       Neutronenaktivierung       67	_	2.5. Röntgen- und γ-Empfindlichkeit	11
3.1.Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe13.2.Aufbau eines ortsauflösenden Bildplattendetektors23.2.1Funktionsprinzip des Bildplattendetektors23.2.2Aufbau des Bildplatten-Scanners23.3.1Probensynthese23.3.2Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)23.3.3Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)23.4.1Synthesebedingungen33.4.2Korngröße33.4.3Dotierung33.5.KX:Eu <sup>2+</sup> (X=Cl, Br)43.5.2Dotierung43.5.3Korngröße53.5.4Atmosphäre53.5.4Atmosphäre53.5.4Atmosphäre54.5.2Dotierung43.5.3Korngröße53.5.4Atmosphäre54.5.1Rigenschaften verschiedener Bildplattensysteme54.1.1Neutronen- und $\gamma$ -Sensitivität54.2.2Präparation und Morphologie verschiedener Bildplattensysteme64.2.3"Pixelierte" Neutronenbildplatten (P-NIPs)774.3.4Monte-Carlo Simulation der optischen Eigenschaften774.4.1Polymerbasierte Neutronenbildplatten (P-NIPs)774.4.2Keramische Neutronenbildplatten (P-NIPs)774.4.3Pixelierte" Neutronenbildplatten (P-NIPs)774.4.4Auflösung verschiedener Bildplattensysteme774.4.3Pixelierte Neutronen	3.	Eigenschaften und Optimierung von Speicherleuchtstoffen	14
4.       Eigenschaften verschiedener Bildplättensysteme       54         4.1.       Eigenschaften von Konverter und Speicherleuchtstoffkombinationen       54         4.1.1       Neutronen- und γ-Sensitivität       56         4.1.2       Neutronenaktivierung       66         4.2.       Präparation und Morphologie verschiedener Bildplattensysteme       67         4.2.       Präparation und Morphologie verschiedener Bildplattensysteme       67         4.2.1       Polymerbasierte Neutronenbildplatten (P-NIPs)       67         4.2.2       Keramische Neutronenbildplatten (C-NIPs)       77         4.2.3       "Pixelierte" Neutronenbildplatten (Pix-NIPs)       77         4.3.       Monte-Carlo Simulation der optischen Eigenschaften       77         4.4.1       Polymerunterstütze Neutronenbildplatten (P-NIPs)       78         4.4.1       Polymerunterstütze Neutronenbildplatten (C-NIPs)       78         4.4.1       Polymerunterstütze Neutronenbildplatten (C-NIPs)       78         4.4.3       Pixelierte Neutronenbildplatten (C-NIPs)       78         4.4.3       Pixelierte Neutronenbildplatten (C-NIPs)       78         4.4.3       Pixelierte Neutronenbildplatten (Pix-NIPs)       88         4.5.       Detektive Quantum Efficiency (DQE)       99         4.6. </td <td></td> <td><ul> <li>3.1. Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe</li> <li>3.2. Aufbau eines ortsauflösenden Bildplattendetektors</li> <li>3.2.1 Funktionsprinzip des Bildplattendetektors</li> <li>3.2.2 Aufbau des Bildplatten-Scanners</li> <li>3.3. Experimentelles</li> <li>3.3.1 Probensynthese</li> <li>3.3.2 Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)</li> <li>3.3.3 Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)</li> <li>3.4. BaFBr:Eu<sup>2+</sup></li> <li>3.4.1 Synthesebedingungen</li> <li>3.4.2 Korngröße</li> <li>3.4.3 Dotierung</li> <li>3.5. KX:Eu<sup>2+</sup> (X=CI, Br)</li> <li>3.5.1 Synthesebedingungen</li> <li>3.5.2 Dotierung</li> <li>3.5.3 Korngröße</li> <li>3.5.4 Atmosphäre</li> </ul></td> <td> 14  22  22  26  27  28  32  32  35  39  46  46  45  55  55</td>		<ul> <li>3.1. Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe</li> <li>3.2. Aufbau eines ortsauflösenden Bildplattendetektors</li> <li>3.2.1 Funktionsprinzip des Bildplattendetektors</li> <li>3.2.2 Aufbau des Bildplatten-Scanners</li> <li>3.3. Experimentelles</li> <li>3.3.1 Probensynthese</li> <li>3.3.2 Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)</li> <li>3.3.3 Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)</li> <li>3.4. BaFBr:Eu<sup>2+</sup></li> <li>3.4.1 Synthesebedingungen</li> <li>3.4.2 Korngröße</li> <li>3.4.3 Dotierung</li> <li>3.5. KX:Eu<sup>2+</sup> (X=CI, Br)</li> <li>3.5.1 Synthesebedingungen</li> <li>3.5.2 Dotierung</li> <li>3.5.3 Korngröße</li> <li>3.5.4 Atmosphäre</li> </ul>	14 22 22 26 27 28 32 32 35 39 46 46 45 55 55
4.1.       Eigenschaften von Konverter und Speicherleuchtstoffkombinationen       56         4.1.1       Neutronen- und γ-Sensitivität       56         4.1.2       Neutronenaktivierung       67         4.1.1       Präparation und Morphologie verschiedener Bildplattensysteme       67         4.2.1       Polymerbasierte Neutronenbildplatten (P-NIPs)       67         4.2.2       Keramische Neutronenbildplatten (C-NIPs)       77         4.2.3       "Pixelierte" Neutronenbildplatten (Pix-NIPs)       77         4.3.       Monte-Carlo Simulation der optischen Eigenschaften       77         4.4.1       Polymerunterstütze Neutronenbildplatten (P-NIPs)       76         4.4.1       Polymerunterstütze Neutronenbildplatten (P-NIPs)       76         4.4.3       Pixelierte Neutronenbildplatten (C-NIPs)       76         4.4.3       Pixelierte Neutronenbildplatten (C-NIPs)       76         4.4.3       Pixelierte Neutronenbildplatten (P-NIPs)       76         4.5.       Detektive Quantum Efficiency (DQE)       9         4.6.       Vergleich der Morphologien       96         5.       Zusammenfassung und Ausblick       10         6.       Literatur       10	4.	Eigenschaften verschiedener Bildplattensysteme	58
5.       Zusammemassung unu Auspick	F	<ul> <li>4.1. Eigenschatten von Konverter und Speicherleuchtstoffkombinationen</li></ul>	58 58 67 69 70 72 73 75 78 83 88 91 98
	ว. 6.	Literatur	101

#### 1. Einleitung und Motivation

Streuexperimente mit Röntgen- und Neutronenstrahlung spielen in der modernen Festkörperphysik eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Untersuchung von Struktur und Dynamik in den unterschiedlichsten Materialien. Gerade Neutronen stellen aufgrund ihrer Eigenschaften eine einzigartige Sonde für die Erforschung kondensierter Materie dar.

Neutronen sind elektrisch neutrale Kernteilchen mit einer Masse m=1,675 $\cdot$ 10<sup>-27</sup> kg. Sie weisen einen Spin von ½ auf und besitzen dadurch ein magnetisches Moment von  $\mu_n$ =1,913 $\mu_N$  ( $\mu_N$ = Kernmagneton). Neutronen können als Materiewellen betrachtet werden und haben nach de Broglie bei einer Energie E=50 meV eine Wellenlänge von

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = 1,28 \text{ Å}$$
 Gl. 1.1

Für vergleichbare Wellenlängen liegt die Energie von Elektronen (1,23 Å=100 eV) und Photonen (1,24 Å = 10 keV) in einem völlig anderen Bereich. Dadurch sind mit Neutronen nicht nur Beugungsexperimente an Atomen möglich, sondern auch Anregungen von Phononen und Magnonen, deren Energie im Bereich von meV liegt. Da Neutronen elektrisch neutral sind, kommt es nicht zu einer Streuung an der Ladung der Elektronenhülle, sondern zur Streuung an Kernen aufgrund der Nukleon-Nukleon Wechselwirkung. Durch diese vergleichsweise schwache Interaktion haben Neutronen eine große Eindringtiefe in Materie und eignen sich hervorragend zur Untersuchung von dicken Proben. Aufgrund des magnetischen Moments der Neutronen können diese mit dem magnetischen Moment der Probe, d.h. der Kerne und nicht-abgeschlossener Elektronenschalen, wechselwirken und zur Untersuchung der magnetischen Struktur beitragen. Im Gegensatz zur Streuung von Röntgenstrahlen ist der Streuquerschnitt nahezu unabhängig von der Kernladungszahl Z, schwankt jedoch z. T. stark zwischen benachbarten Atomen und sogar zwischen unterschiedlichen Isotopen. Somit ist eine Untersuchung von Verbindungen aus leichten und schweren Elementen, sowie von ähnlich schweren Atomen (z.B. Fe-Ni-Legierungen) mittels Neutronen möglich. Durch geschickte Führung der Synthese können einzelne Atome gegen ihre Isotope ausgetauscht werden, wodurch sich der Streukontrast der Probe erheblich verändert. Vor allem der Austausch von <sup>1</sup>H gegen <sup>2</sup>D wird bei Experimenten mit weicher Materie häufig eingesetzt. Freie Neutronen wurden 1930 von Bothe und Becker entdeckt, aber noch nicht als solche erkannt. Diese Erkenntnis und auch der Nachweis, dass es sich dabei um neutrale Teilchen handelt, gelang erst im Jahr 1932 durch Chadwick, der für diese Entdeckung 1935 den Nobelpreis erhielt. Vier Jahre später wurde bereits von Mitchel und Powers das erste Streuexperiment mit Neutronen durchgeführt und kurz nach dem 2. Weltkrieg gelang Shull die Lösung der antiferromagnetischen Struktur von MnO<sub>2</sub> durch Neutronenstreuung (Nobelpreis 1994).

Mit der Etablierung von Neutronen als Mittel zur Aufklärung von Struktur und Dynamik wurde schnell der Ruf nach leistungsstärkeren Neutronenquellen laut. Da freie Neutronen instabil sind<sup>1</sup>, können sie nur durch Kernreaktionen erzeugt werden. Obwohl eine ganze Reihe von Methoden bekannt sind [Cie83], liefern nur Kernspaltung und Spallation die für Streuexperimente erforderlichen hohen Flüsse. Die z. Z. stärkste, kontinuierlich arbeitende Quelle ist der High Flux Reactor (HFR) am Institute Laue-Langevin in Grenoble mit einem mittleren Fluss  $\Phi_{\text{mean}} = 1.5 \cdot 10^{15}$  Neutronen s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. Eine Verbesserung ist durch den Einsatz gepulster Quellen, wie die geplante Europäische Spallationsquelle ESS, möglich. Bei der ESS liegt der erwartete mittlere Fluss im Bereich des HFR, allerdings soll der maximale Fluss  $\Phi_{\text{Peak}}$  etwa 100 mal höher liegen. Eine Gemeinsamkeit aller Neutronenguellen ist aber, dass nicht der gesamte, isotrope Fluss nutzbar ist, sondern nur kollimierte Strahlung in einem geringen Energiebereich. Die maximale Leuchtdichte, ein Kriterium für die Intensität einer Quelle, liegt zur Zeit bei einer Energieauflösung von  $\Delta E/E=0,01$  und einer Kollimation von  $\Delta \Omega=0,0003$  rad<sup>2</sup> bei etwa 10<sup>7</sup> Neutronen s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>. Synchrotronguellen, deren Intensitäten in den letzten Jahren um mehrere Größenordnungen gestiegen sind, zeigen im Vergleich dazu bei ∆E/E=0,001 und einer Kollimation im Bereich von mrad<sup>2</sup> eine Brillanz von 10<sup>20</sup> Photonen s<sup>-1</sup>mm<sup>-2</sup>. Obwohl die Erzeugung von vergleichsweise wenigen Neutronen mit einem ungeheuer großen Aufwand verbunden ist, bieten sie dennoch eine unverzichtbare Möglichkeit, Materialien zu untersuchen. Da keine Quantensprünge bzgl. der Intensität der Neutronen zu erwarten sind, konzentrieren sich z.Z. die Bemühungen auf eine effizientere Nutzung der zur Verfügung stehenden Neutronen. Dies zeigt sich einerseits am Milleniumprogramm des ILL, das eine grundlegende Modernisierung der verwendeten Instrumente vorsieht, und andererseits an der Gründung von TECHNI, einem europäischen Forschungsverbund zur Verbesserung der Neutroneninstrumentierung. In diesem Zusammenhang ist auch das neue thermische Spektrometer/ Diffraktometer SV30 zu sehen, das z.Z. am Forschungszentrum Jülich entwickelt wird [lof03a]. Dabei handelt es sich um ein Multi-Funktionsinstrument, das neben der Verwendung als Dreiachsenspektrometer auch als Diffraktometer für Streuexperimente mit polarisierten Neutronen mit Energien zwischen 5 und 125 meV eingesetzt werden soll. Abb. 1.1 zeigt den Aufbau des Spektrometers.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Freie Neutronen zerfallen mit einer Halbwertszeit von T<sub>1/2</sub>=889 s durch  $\beta$ -Zerfall



- 1. Monochromator-Abschirmung
- 2. Filter
- 3. austauschbare Kollimatoren
- 4. Doppelt-fokusierender Monochromator
- 5. Ortsauflösender Detektor (Bildplatte)
- 6. Flacher <sup>3</sup>He Neutronenspin Filter
- 7. bananenförmiger <sup>3</sup>He Neutronenspin Filter
- 8. Probe
- 9. Analysatoreinheit
- 10. Detektoreinheit

Abb. 1.1 Ansicht des thermischen Neutronenspektrometers SV30 [lof03a]

Um mit diesem Instrument sowohl intensive Bragg-Reflexe als auch schwache, diffuse Streuung von Neutronen messen zu können, muss ein an einer solchen Messapparatur eingesetzter, ortsauflösender Bildplattendetektor (Pos. 5 in Abb.1.1) folgende Anforderungen erfüllen [Mas03]:

- Großer dynamischer Bereich mit linearem Zusammenhang zwischen Neutronendosis und Messsignal
- Geringe γ-Empfindlichkeit, da das Instrument in der Reaktorhalle mit hohem γ-Hintergrund aufgebaut wird
- Räumliche Auflösung von kleiner 1 mm<sup>2</sup>
- ➤ Hohe Effizienz (Detective Quantum Efficiency DQE) für thermische Neutronen mit λ ≥ 0,8 Å

Bildplatten bieten eine Möglichkeit zur zweidimensional, ortsaufgelösten Detektion von Neutronen. Sie bestehen aus einer Mischung von Neutronenkonverter und Speicherleuchtstoff, die in der Regel, in einer Polymermatrix dispergiert, auf einem flexiblen Substrat aufgebracht wird. Nach Absorption eines Neutrons sendet der Konverter ionisierende Strahlung aus, die Elektron/Loch-Paare im Speicherleuchtstoff erzeugen kann. Diese Ladungsträgerpaare können entweder sofort wieder rekombinieren oder unterschiedliche Defekte im Leuchtstoff erzeugen, die als Speicher sowohl für Elektronen als auch für Löcher dienen können [Tak84, Seg88]. Die räumliche Verteilung der Defekte speichert somit ein latentes Bild der Neutronenstrahlung. Durch Stimulation mit (rotem Laser-) Licht werden die Elektronen aus ihren Fallen befreit und rekombinieren mit den Löchern. Die dabei freiwerdende Energie wird auf den Aktivator Eu<sup>2+</sup> transferiert, der dadurch eine charakteristische Emission von etwa 400 nm ausstrahlt, die photostimulierte Lumineszenz (PSL) genannt wird. Durch eine Korrelation der PSL-Intensität mit der Position des Stimulationslasers erhält man das ursprüngliche Bild. Nach dem Auslesen werden evtl. noch vorhandene Defekte durch Belichten mit einer starken Lampe gelöscht und die Bildplatte kann wiederverwendet werden. Einen Überblick über die Prozesse bei der Detektion von Neutronen durch eine Bildplatte gibt Abb. 1.2.



Abb. 1.2 Funktionsprinzip einer Neutronenbildplatte

Da Bildplatten auf der Basis von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> ursprünglich zur Detektion von Röntgenstrahlung entwickelt wurden, wurden zahlreiche Methoden vorgeschlagen, um diese auch für Neutronen empfindlich zu machen [Büc93, Kar94, Cip97, Che00]. Die Kombination von Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Neutronenkonverter und BaFBr:Eu<sup>2+</sup> als Speicherleuchtstoff ist heute am weitesten verbreitet und wird auch kommerziell von der Firma Fuji Film in dieser Form angeboten. Kommerzielle Neutronenbildplatten erfüllen oder übertreffen, bis auf die niedrige  $\gamma$ -Empfindlichkeit, alle Anforderungen, die an einen Detektor zur Verwendung am SV30 gestellt werden. Dies ist in der hohen mittleren Kernladungszahl Z der verwendeten Materialien begründet. Deshalb gilt es, eigens für dieses Diffraktometer einen Detektor zu entwickeln, der auch den Anforderungen nach der geringen  $\gamma$ -Empfindlichkeit nachkommt.

Ziel dieser Dissertation ist es, ein System von Neutronenkonverter und Speicherleuchtstoff zu finden, das sich durch eine hohe Sensitivität für thermische Neutronen bei gleichzeitig geringer Empfindlichkeit für  $\gamma$ -Strahlung auszeichnet. Weiterhin soll eine Technologie erarbeitet werden, um aus Materialien mit diesen Eigenschaften Bildplatten mit einer Auflösung von < 1 mm<sup>2</sup> herstellen zu können.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollen zunächst in Kap. 2 die Eigenschaften verschiedener Neutronenkonverter beschrieben werden, um eine Auswahl des am besten geeigneten Materials zur Erfüllung der Anforderungen aus Kap. 1 treffen zu können. Kap. 3 beschäftigt sich mit der Optimierung der Empfindlichkeit und Stimulierbarkeit von Speicherleuchtstoffen. Es werden sowohl das traditionell verwendete BaFBr:Eu<sup>2+</sup> als auch zwei Leuchtstoffe mit niedrigerer mittlerer Kernladungszahl nämlich KCI:Eu<sup>2+</sup> und KBr:Eu<sup>2+</sup> untersucht. Aufgrund der geringeren Kernladungszahl letzterer Materialien ist zu erwarten, dass diese Speicherphosphore für einen Einsatz in einer Umgebung mit hohem  $\gamma$ -Hintergrund besonders geeignet erscheinen. Durch deren systematische Untersuchung und Modifizierung soll erreicht werden, dass sie neben der geringen  $\gamma$ -Empfindlichkeit eine vergleichbar hohe Empfindlichkeit für Sekundärteilchen aus den Neutroneneinfangreaktionen aufweisen wie BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Der letzte Schritt soll die Erarbeitung der Technologie zur Herstellung von großflächigen Bildplatten sein, wobei auch Alternativen zur üblichen Morphologie von Bildplatten, d.h. einer Pulvermischung der Komponenten, eingebettet in eine Polymermatrix, untersucht werden. Diese Untersuchungen führen zu "pixelierten" Bildplatten, deren Auflösung nicht mehr durch das Streuverhalten von Licht in der Bildplatte selbst beschrieben wird, sondern durch die Größe der Zellen, in die die Bildplattenmaterialien eingebracht werden. Einen Vergleich der verschiedenen Konverter- und Speicherleuchtstoff-Kombinationen hat Kap.4 zum Inhalt. Dabei werden experimentelle Ergebnisse unterschiedlicher Morphologien mit Simulationen verglichen und deren Auflösung und Quanteneffizienz vorgestellt.

## 2. Eigenschaften und Auswahl verschiedener Neutronenkonverter

Die meisten Detektoren für Strahlung beruhen auf der Erzeugung und dem Nachweis von freien Ladungsträgern. Da Neutronen keine eigene Ladung aufweisen, können Elektron/Loch-Paare nur durch direkte Kollision und nachfolgende Verdrängung von Kernen oder durch Kernreaktion erzeugt werden. Aufgrund der geringen Energie (etwa 25 meV im Fall von thermischen Neutronen) bleibt nur der Weg des indirekten Nachweises über Neutronen-Einfangreaktionen. In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Einfangreaktionen für den Nachweis von thermischen Neutronen gegeben werden, die für diese Arbeit relevant sind. Eine umfassende Beschreibung der Möglichkeiten zur Detektion von Neutronen ist in den Arbeiten von Fraser [Fra95], Rausch [Rau96] und Peurrung [Peu00] zu finden.

Fast alle Elemente zeigen (n,  $\gamma$ )-Reaktionen, d.h. sie senden  $\gamma$ -Strahlung nach Neutroneneinfang aus. Aufgrund der hohen Energie der  $\gamma$ -Strahlung (bis zu einige MeV) findet jedoch kaum eine Absorption im Speicherleuchtstoff und damit keine Erzeugung freier Ladungsträger statt. Nur wenige Elemente weisen (n, p), (n,  $\alpha$ ), oder (n,  $\gamma$ )-Reaktionen mit einer hohen Wahrscheinlichkeit für interne Konversion auf. Tab. 2.1 gibt einen Überblick über die für die Detektion von thermischen Neutronen verwendeten Einfangreaktionen.

Bei (n,p) und (n, $\alpha$ )- Reaktionen wird die freiwerdende Energie durch die beiden Sekundärteilchen abgeführt, die sich aufgrund der Momenterhaltung in entgegengesetzte Richtungen bewegen. Durch starke Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und der Matrix, in der sie sich bewegen, beträgt die Reichweite oft nur einige µm bis mm.

<sup>3</sup> He + <sup>1</sup> n	$\rightarrow$	<sup>3</sup> H + <sup>1</sup> p + 0,77 MeV			
<sup>6</sup> Li + <sup>1</sup> n	$\rightarrow$	<sup>3</sup> H + <sup>4</sup> He + 4,79 MeV			
<sup>10</sup> B + <sup>1</sup> n	$\rightarrow$	<sup>7</sup> Li + <sup>4</sup> He + 2,78 MeV (7% Wahrscheinlichkeit)			
	$\rightarrow$	<sup>7</sup> Li + <sup>4</sup> He + 2,30 MeV (93% Wahrscheinlichkeit)			
		<sup>⊷7</sup> Li + <sup>4</sup> He + γ (0,48 MeV)			
<sup>155</sup> Gd + <sup>1</sup> n	$\rightarrow$	<sup>156</sup> Gd <sup>*</sup>			
		<sup>156</sup> Gd + γ + CE (7,9 MeV)			
<sup>157</sup> Gd + <sup>1</sup> n	$\rightarrow$	<sup>158</sup> Gd <sup>*</sup>			
		<sup>158</sup> Gd + γ + CE (8,5 MeV)			
<sup>235</sup> U + <sup>1</sup> n	$\rightarrow$	Spaltprodukte (~ 80 MeV)			
<sup>239</sup> Pu + <sup>1</sup> n	$\rightarrow$	Spaltprodukte (~ 80 MeV)			

Tab. 2.1 Neutroneneinfangreaktionen für die Detektion von thermischen Neutronen [Con83]

Bei der Auswahl eines Neutronenkonverters spielen neben einer hohen Energiefreisetzung noch der Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma_{abs}$  und die Isotopenhäufigkeit eine wichtige Rolle. In Tab. 2.2 sind die Absorptionsquerschnitte für thermische Neutronen mit 25 meV (=1,8 Å), die Energien der Sekundärteilchen sowie das natürliche Vorkommen der betrachteten Isotope in diesem Element aufgelistet.

Reaktion	$\sigma_{\text{abs}}$ [barn]	Teilchenenergie [MeV]		nat. Vorkommen
<sup>3</sup> He (n,p) <sup>3</sup> H	5333	<sup>1</sup> p 0,57	<sup>3</sup> H 0,19	0,00014 %
<sup>6</sup> Li (n,α) <sup>3</sup> H	940	<sup>₄</sup> He 2,05	<sup>3</sup> H 2,74	7,5 %
<sup>10</sup> Β (n,α) <sup>7</sup> Li	3837	<sup>4</sup> He 1,47	<sup>7</sup> Li 0,83 (93%)	18,8 %
<sup>155</sup> Gd (n,γ)	60900	Konv. Elektron	0,039-0,25	14,8 %
<sup>157</sup> Gd (n,γ)	254000	Konv. Elektron	0,029-0,23	15,7 %
<sup>nat</sup> Gd (n,γ)	48890	Konv. Elektron	0,029-0,25	100 %
<sup>235</sup> U (Spaltung)	583	Spaltprodukte	~ 80	0,72 %
<sup>239</sup> Pu (Spaltung)	742	Spaltprodukte	~ 80	0 %

Tab. 2.2 Wirkungsquerschnitte für thermische Neutronen (25 meV) von Neutronenkonvertermaterialien, nutzbare Energie der Sekundärteilchen und natürliche Häufigkeit der Isotope in Atomprozent [Con83]



Abb. 2.1 Wirkungsquerschnitte der wichtigsten Einfangreaktionen für Neutronen als Funktion der Energie [Bro02], die vertikalen Linien geben die Energien an, mit denen am SV 30 Experimente durchgeführt werden sollen. Das erwartete Spektrum am SV 30 ist in der unteren Kurve abgebildet [lof03a]

Abb. 2.1 zeigt den Verlauf des Wirkungsquerschnitts der wichtigsten Neutroneneinfangreaktionen mit der Neutronenenergie. Während Gadolinium den höchsten Wirkungsquerschnitt für kalte und thermische Neutronen aufweist, nimmt dieser im Vergleich zu <sup>6</sup>Li für epithermische Neutronen stark ab. Deshalb muss bei der Auswahl eines Konverters (siehe Kap. 4) die Wellenlänge der Neutronen berücksichtigt werden, die detektiert werden sollen.

## 2.1. Die <sup>6</sup>Li Reaktion

Der heutige Einsatz von <sup>6</sup>Li liegt hauptsächlich in Szintillatoren und als metallische Folien in Proportionalzählern. Allerdings kann <sup>6</sup>Li auch als Konverter in Speicherfolien verwendet werden, wobei der Sensor aus einer Mischung von <sup>6</sup>Li-Halogeniden und einem Speicherphosphor besteht. Im Idealfall kann die nach einer Neutroneneinfangreaktion am <sup>6</sup>Li freiwerdende Energie von 4,78 MeV vollständig zur Erzeugung von Farbzentren und Lochzentren im Speicherleuchtstoff genutzt werden. Die Energie verteilt sich zu 2,05 MeV auf ein  $\alpha$ -Teilchen und zu 2,74 MeV auf ein <sup>3</sup>H-Ion. Die Reichweite der Sekundärteilchen liegt bei 5-10 µm für das <sup>4</sup>He-Ion und bei 30-50 µm für das <sup>3</sup>H-Ion. Leider hat der recht geringe Absorptionsquerschnitt von 940 barn zur Folge, dass <sup>6</sup>Li entweder in sehr hohen Konzentrationen oder großen Schichtdicken eingesetzt werden muss. Das verstärkt sich durch die Tatsache, dass <sup>6</sup>Li als Halogenid mit einem Speicherleuchtstoff gemischt werden muss. Vorteilhaft an <sup>6</sup>Li ist jedoch, dass aufgrund der niedrigen Kernladungszahl eine deutlich geringere  $\gamma$ -Absorption zu erwarten ist.

## 2.2. Die <sup>155</sup>Gd und <sup>157</sup>Gd Reaktion

Natürliches Gadolinium ist ein Gemisch aus sieben stabilen Isotopen und weist den größten Absorptionsquerschnitt für thermische Neutronen aller natürlichen Elemente auf. Gadolinium wird hauptsächlich in Neutronenbildplatten eingesetzt, kann aber auch in Verbindung mit Proportionalitäts- oder Halbleiterdetektoren für die Detektion von Neutronen verwendet werden. Der Absorptionsquerschnitt geht jedoch mit zunehmender Neutronenenergie (epithermische Neutronen) stark zurück. Obwohl alle Isotope (n,  $\gamma$ )-Reaktionen zeigen [Gre78, See81], wird der größte Teil der Neutronen an den Isotopen <sup>155</sup>Gd und <sup>157</sup>Gd absorbiert. Die Kombination aus dem extrem hohen Absorptionsquerschnitt und der großen Isotopenhäufigkeit (siehe Tab. 2.2) bewirkt, dass über 99,99 % der einfallenden Neutronen an diesen beiden Isotopen absorbiert werden. Die bei der Neutroneneinfangreaktion freiwerdende Energie von etwa 8 MeV wird in einer komplexen  $\gamma$ -Kaskade mit über 100 Übergängen [Gro62, Gre78, Bäc82] freigesetzt. Bis auf die Übergänge der zwei niedrigsten angeregten Zustände haben die  $\gamma$ -Quanten jedoch Energien von > 200 keV und werden im Speicherleuchtstoff einer praktikablen Dicke nicht oder nur kaum absorbiert.

Nur die niederenergetischen  $\gamma$ -Quanten und die ebenfalls entstehenden Konversionselektronen, Auger-Elektronen und Röntgenfluoreszenzphotonen können zur Bildung von Speicherzentren beitragen. Konversionselektronen (CE) entstehen, wenn die Energie eines Übergangs direkt auf die Elektronenhülle übertragen und dadurch ein Elektron aus einer kernnahen Schale befreit wird. Die Energie dieser CEs entspricht der Differenz zwischen der Anregungsenergie und der Bindungsenergie der Elektronen [Sie65]. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines oder mehrerer Konversionselektronen liegt für Gadolinium bei etwa 70 % [Tho97a]. Auger-Elektronen und Röntgenfluoreszenzphotonen entstehen durch die Energie, die frei wird, wenn die Lücke in einer kernnahen Schale durch ein Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt wird. Von der bei der Neutroneneinfangreaktion an Gadolinium freiwerdenden Energie (8 MeV) ist nur ein geringer Teil (im Mittel 110 keV)<sup>2</sup> in der Lage, Speicherzentren zu erzeugen. Hinzu kommt, dass die nutzbare Energie sehr stark schwankt (Standardabweichung  $\sigma$  = 95 keV) [Rau96]. Diese Schwankung erhöht zwangsläufig das Rauschen im Signal der Bildplatte und verringert dadurch die Detective Quantum Efficiency (siehe Kap.4.5). Ein großer Nachteil von Gd in Bildplatten ist die große  $\gamma$ -Empfindlichkeit aufgrund der hohen Kernladungszahl Z.

#### 2.3. Alternative Neutroneneinfangreaktionen

## 2.3.1 Die <sup>3</sup>He-Einfangreaktion

<sup>3</sup>He zeichnet sich durch einen hohen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen aus (5333 barn) sowie, aufgrund seiner geringen Kernladungszahl Z = 2, durch einen kleinen Wirkungsquerschnitt für  $\gamma$ -Strahlung. Angesichts der dadurch erreichbaren n/ $\gamma$ -Diskriminierung wird es in zahlreichen Gas-Proportionalitätszählern verwendet. Ein Nachteil der Neutroneneinfangreaktion an <sup>3</sup>He ist die große Reichweite der Sekundärteilchen im Gas (~ 6 cm für <sup>1</sup>p und ~ 2,5 cm für <sup>3</sup>H). Diese Reichweite kann entweder durch einen höheren Gasdruck im Detektor oder durch die Verwendung von Stoppgasen (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CF<sub>4</sub>) verringert werden. Die erreichbaren Auflösungen liegen aber immer noch im Bereich von Millimetern.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Der größte Teil der Speicherzentren wird durch Konversionselektronen erzeugt. Die ebenfalls freiwerdenden  $\gamma$ -Quanten tragen deutlich weniger zur Bildung von Defekten bei, da sie aufgrund ihrer hohen Energie kaum absorbiert werden.

## 2.3.2 Die <sup>10</sup>B-Einfangreaktion

<sup>10</sup>B weist einen etwa viermal größeren Einfangquerschnitt für Neutronen auf als <sup>6</sup>Li, allerdings ist die Reichweite der Sekundärteilchen geringer als im Fall von <sup>6</sup>Li. Im Festkörper beträgt sie für das Spaltprodukt <sup>4</sup>He etwa 3-7 μm, die Reichweite des entstehenden <sup>7</sup>Li-Ions ist noch deutlich geringer. Da die energiereichen Sekundärteilchen auf einer kurzen Strecke abgebremst werden, liegt die Ionisierungsdichte, d.h. die Anzahl der erzeugten freien Ladungsträger, sehr hoch. Eine effiziente Nutzung der Sekundärteilchen nach einer Reaktion an <sup>10</sup>B ist nur dann möglich, wenn das Bor Bestandteil des Speicherleuchtstoffs und nicht als zweite Phase mit dem Leuchtstoff vermischt wird [Kni98, Kar00]. In 93 % der Fälle kommt es nach der Neutronenabsorption zur Emission eines 480 keV γ-Quants, durch das der Untergrund in integrierenden Detektoren, z.B. in Bildplatten, erhöht wird. Neben der Anwendung als Dotierstoff für Szintillatoren oder als metallischer Konverter wird das giftige BF<sub>3</sub> als Zählgas in Proportionalitätszählern eingesetzt, da die Reichweite der Sekundärteilchen geringer ist als bei <sup>3</sup>He und dadurch die Auflösung von Vieldrahtproportionalitätszählern erhöht werden kann.

## 2.3.3 Die <sup>235</sup>U- oder <sup>239</sup>Pu-Spaltreaktion

Obwohl bei der Spaltung von <sup>235</sup>U oder <sup>239</sup>Pu die größte Energiemenge der hier betrachteten Prozesse freigesetzt wird, finden diese beiden Reaktionen lediglich eine Anwendung in Spaltkammern mit geringer Nachweiswahrscheinlichkeit für die Messung von Neutronenflüssen in Reaktoren. Der geringe Wirkungsquerschnitt, die sehr geringe Reichweite der Spaltprodukte sowie genehmigungstechnische Schwierigkeiten bei hochangereicherten Materialien verhindern weitere Anwendungen.

#### 2.4. Neutronenempfindlichkeit

Um Aussagen hinsichtlich der Eigenschaften von Neutronendetektoren machen zu können, ist es wichtig zu wissen, welche Mengen oder Schichtdicken an Konvertermaterial notwendig sind, um einen bestimmten Anteil der einfallenden Neutronen bei unterschiedlichen Wellenlängen zu absorbieren. Der Anteil der Neutronen *P*, die bei Durchgang durch ein Material mit der Dicke *d* absorbiert werden, beträgt:

wobei  $\mu_n$  den linearen Schwächungskoeffizienten darstellt.

Dieser ist mit dem Wirkungsquerschnitt für Neutroneneinfang  $\sigma_n$  und der Anzahl der wechselwirkenden Kerne pro Volumen *N* verknüpft über

$$\mu_n = N\sigma_n \qquad \qquad \text{GI. 2.2}$$

Für N gilt:

$$N = \frac{\rho \cdot N_A \cdot W}{M}$$
 Gl. 2.3

mit der Dichte des Materials  $\rho$ , der Avogadro-Zahl N<sub>A</sub>, der Molmasse M und dem Masseanteil W der wechselwirkenden Kerne an der Gesamtsubstanz. Der lineare Schwächungskoeffizient  $\mu_n$  ist nach GI. 2.3 proportional zur Dichte und gibt einen Wirkungsquerschnitt pro Volumeneinheit an. Um unterschiedlich dichte Materialien miteinander vergleichen zu können, wird deshalb  $\mu_n$  mit der Dichte normiert, um den Massenschwächungskoeffizienten zu erhalten:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A \sigma_n W}{M}$$
Gl. 2.4

#### 2.5. Röntgen- und γ-Empfindlichkeit

Neben der erwünschten Absorption von Neutronen spielt die  $\gamma$ -Absorption eine weitere wichtige Rolle sowohl bei der Beurteilung von Konvertern, als auch von Bildplattenmaterialien. Bedingt durch die Erzeugung von freien Neutronen mittels Kernspaltung oder Spallation tritt immer auch  $\gamma$ -Strahlung im Neutronenstrahl auf. Anders als bei der Neutronenabsorption, bei der im wesentlichen nur die Konverter-Isotope aufgrund ihres hohen Wirkungsquerschnitts eine Rolle spielen, müssen bei der Absorption von  $\gamma$ -Strahlen alle Elemente berücksichtigt werden. Es ergibt sich eine Gleichung analog Gleichung 2.4 für den Anteil des Elements *i* am Massenschwächungskoeffizient:

$$\left(\frac{\mu_p}{\rho}\right)_i = \frac{N_A \sigma_{ph,i} W_i}{M_i}$$
GI. 2.5

mit σ<sub>ph,i</sub> dem totalen Photon-Wechselwirkungsquerschnitt pro Atom *i*.

Je nach Energie können γ-Quanten im Wesentlichen auf drei verschiedene Arten mit Materie wechselwirken [Sch97]:

Beim **Photoeffekt** wird die gesamte Energie des  $\gamma$ -Quants auf ein Hüllenelektron übertragen, wodurch dieses emittiert wird. Die entstehende Lücke wird durch ein Elektron aus einer äußeren Schale unter Emission von Auger-Elektronen oder Röntgenfluoreszenzphotonen wieder aufgefüllt. Der Wirkungsquerschnitt für den Photoeffekt gehorcht zwischen den Absorptionskanten näherungsweise der folgenden Gleichung:

$$\sigma_{ph} \propto E_{\gamma}^{-7/2} Z^5$$
 Gl. 2.6.

wobei *Z* die Kernladungszahl und  $E_{\gamma}$  die Energie der  $\gamma$ -Quanten darstellt. Dieser Photoeffekt dominiert hauptsächlich bei kleinen  $\gamma$ -Energien.

Beim **Compton-Effekt** wird das  $\gamma$ -Quant an einem freien Elektron gestreut. Es kann so einen Teil seiner Energie an das Elektron abgeben. Der Wirkungsquerschnitt für Compton-Streuung ist proportional zur Elektronendichte und invers-proportional zur Energie  $E_{\gamma}$ :

$$\sigma_c \propto E_{\gamma}^{-1} Z$$
 GI. 2.7.

Für Energien zwischen 1 und 5 MeV ist der Compton-Effekt der dominierende Wechselwirkungsmechanismus. Photonen, die einen Teil ihrer Energie durch den Compton-Effekt verloren haben, können danach noch über andere Mechanismen mit dem Material wechselwirken.

Bei der **Paarbildung** kommt es ab einer Energie von 1,02 MeV zur Bildung von Elektron/Positron-Paaren, jedoch spielt dieser Mechanismus erst bei  $\gamma$ -Energien oberhalb von 10 MeV eine größere Rolle. Der Wirkungsquerschnitt ist etwa proportional zu:

$$\sigma_{e^-e^+} \propto f(E_{\gamma})Z^2$$
 Gl. 2.8.

Die Energie  $\epsilon$ , die im Volumen  $\Delta V$  eines Materials mit der Dichte  $\rho$  pro Zeit bei einem Photonenflux  $\Phi(E)$  absorbiert wird, ergibt sich zu

Aus den Gl. 2.6 bis 2.8 ist zu erkennen, dass eine niedrige Kernladungszahl gleichbedeutend für eine geringe  $\gamma$ -Empfindlichkeit ist. Sowohl Speicherleuchtstoff als auch Neutronenkonverter müssen daher bei einer Optimierung der  $\gamma$ -Empfindlichkeit berücksichtigt werden.

Wie in Abb. 2.2 zu erkennen, liegen die Massenschwächungskoeffizienten für LiF und KCI deutlich unter den Werten von BaFBr und GdF<sub>3</sub>. Diese Tatsache schafft eine gute Voraussetzung für die Realisierung eines Neutronendetektors mit niedriger  $\gamma$ -Absorption.



Abb. 2.2 Massenschwächungskoeffizienten der verwendeten Materialien [XCO90]

## 3. Eigenschaften und Optimierung von Speicherleuchtstoffen

Nach der Absorption von Neutronen an einem Konverter und Aussendung von Sekundärteilchen wird deren Energie zur Erzeugung von Elektron/Loch-Paaren im Speicherleuchtstoff genutzt. Dazu werden folgende Anforderungen an den Speicherleuchtstoff gestellt:

- vollständige Absorption von Sekundärteilchen bei gleichzeitiger minimaler Absorption von γ-Strahlung
- > stabile Speicherung der Zentren bis zum Auslesen
- effiziente Stimulierbarkeit der Zentren mit preiswerten HeNe- oder Halbleiterlasern sowie klare, spektrale Trennung von photostimulierter Lumineszenz und Anregung
- möglichst schnelle (um die Auslesezeit gering zu halten) und vollständige (um die Entstehung von "Geisterbildern" zu verhindern) Rekombination der stimulierten Ladungsträger
- geringe Verluste durch Bildung von nicht-stimulierbaren Defekten oder nichtstrahlenden Rekombinationspfaden

Da zur Zeit kein Material alle Bedingungen vollständig erfüllt, sollen zunächst diejenigen Speicherleuchtstoffe vorgestellt werden, die einem Großteil der Anforderungen gerecht werden. Diese sind BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, KCI:Eu<sup>2+</sup> und KBr:Eu<sup>2+</sup>.

## 3.1. Eigenschaften verschiedener Speicherleuchtstoffe

Der einzige heute weit verbreitete Speicherleuchtstoff ist BaFBr:Eu<sup>2+</sup> [Son83] oder davon abgeleitete Verbindungen wie BaFBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>:Eu<sup>2+</sup> [Tak85] und Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>FBr:Eu<sup>2+</sup>[Agf03]. BaFBr kristallisiert in der tetragonalen Matlockit-Struktur, wodurch es doppel-brechend ist und sich leicht senkrecht zur c-Achse spalten lässt .

Obwohl die Wechselwirkungen zwischen ionisierender Strahlung und KBr oder KCl seit mehr als 50 Jahren untersucht werden [Fow68, Mar66 und Literaturangaben darin], findet man erst in den letzten Jahren verstärkt Arbeiten, die sich mit der Eignung von Kaliumhalogeniden als Speicherleuchtstoff beschäftigen [Kal91, Nan94]. Alle Kaliumhalogenide kristallisieren mit einer kubisch-flächenzentrierten Struktur, wodurch sie optisch isotrop sind und beim Mahlen keine Plättchen bilden wie BaFBr. Einen Überblick über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der drei untersuchten Speicherleuchtstoffe gibt Tab. 3.1.

	BaFBr	KCI	KBr
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,18 [NBS72]	1,987 [Alf97]	2,75 [Alf97]
Molgewicht [g/mol]	236,23 [eigene Be-	74,56 [HCP81]	119,01 [HCP81]
	rechnung]		
Kristallstruktur	P4/nmm, tetragonal,	Fm3m,	Fm3m,
	Matlockit [Bec76]	kubisch [Wel89]	kubisch [McM86]
Gitterkonstante [Å]	a=b=4,5032,	a=b=c= 6,2917	a=b=c=6,6005
	c= 7,4354 [Bec76]	[Wel89]	[McM86]
Bandlücke bei 25 °C	8,0 [Rüt91]	8,0 [Tee67]	8,9 [Tee67]
[eV]			
Brechungsindizes	Brechungsindizes $n_0=1,738, n_e=1,724$		n <sub>e</sub> = 1,5639 [HCP81]
	[NBS72]		
Schmelzpunkt [°C]	985 [Kol02]	772 [HCP81]	734 [HCP81]
Löslichkeit bei 25 °C 0,3 [Hac02]		330 [Alf97]	534,8 [HCP81]
[g/I H <sub>2</sub> O]			
Toxizität LD50, oral,	0,7-1,0 [Sta96]	2,6 [Alf97]	3,1 [Alf97]
Ratte [g/kg]			

Tab. 3.1 physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Speicherleuchtstoffe



(a)



In Abb. 3.1 sind die Kristallstrukturen von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> und KCI:Eu<sup>2+</sup> dargestellt.

Während im Fall von BaFBr das Aktivator-Ion Eu<sup>2+</sup> ein etwas größeres Bariumion ersetzt (r<sub>Eu</sub> = 97 pm  $\leftrightarrow$  r<sub>Ba</sub> = 134 pm), kommt es beim Einbau von zweiwertigem Europium ins Kaliumhalogenidgitter zur Bildung einer Kationenleerstelle in der unmittelbaren Umgebung des Eu<sup>2+</sup> zur Ladungskompensation [Rub82]. Dadurch bildet sich im Kristall ein starker Dipol aus, der die optischen Eigenschaften des Europium verändert. Werden größere Mengen Eu<sup>2+</sup> zudotiert, kann es zur Bildung von europiumreichen Ausscheidungs-Phasen kommen [Rub81]. Durch die Absorption von ionisierender Strahlung kommt es im Speicherleuchtstoff zur Bildung von Elektron/Loch-Paaren, die lokalisierte Exzitonen (Self-Trapped Excitons STEs) bilden. Zerfallen diese, kann es zu einer resonanten Energieübertragung auf den Aktivator Eu<sup>2+</sup> kommen [Rüt91, Nan94]. Dabei wird ein Elektron des Europiums in einen höheren Zustand angeregt und sendet beim anschließenden Zerfall die charakteristische Emission des  $4f^{6}5d^{1} \rightarrow 4f^{7}$  Europiumübergangs aus. Alternativ zu dieser spontanen Lumineszenz kann es zur Bildung und Speicherung einer Vielzahl verschiedener Defekte kommen. Die Arten der unterschiedlichen Defekte und deren Bildungsmechanismen sind bis heute nicht vollständig erforscht und werden kontrovers diskutiert. Einen Überblick über den Stand der Forschung am BaFBr:Eu<sup>2+</sup> vermittelt der Artikel von von Seggern [Seg99], verschiedene Modelle für die Defektspeicherung in Alkalihalogeniden sind bei Ramos et al. [Ram85] zu finden.

#### Elektronenfallen

Allgemein anerkannt ist die Vorstellung, dass Leerstellen im Anionengitter als Elektronenfallen fungieren können. Ist eine solche Vakanz mit einem Elektron besetzt, spricht man von einem Farbzentrum (F-Zentrum), da die Absorptionsbande der Elektronen oft im sichtbaren Bereich liegt und eine hohe Konzentration von F-Zentren zu einer Verfärbung des Kristalls führt. Bis heute ungeklärt ist die Frage, ob diese Vakanzen bereits vor der Bestrahlung im Material vorliegen und nur mit Elektronen besetzt werden, oder ob sie durch die Einwirkung der Strahlung entstehen. Im Modell von Takahashi [Tak85] wird davon ausgegangen, dass durch die Synthese bereits Br<sup>-</sup> Leerstellen existieren, die nach der Bestrahlung mit freien Elektronen besetzt werden. Für das Modell spricht der sehr große Energiebetrag<sup>3</sup>, der zu einer direkten Verdrängung von Anionen aufgrund des niedrigen Impulses der Röntgenquanten nötig ist, im Vergleich zur erzeugbaren Zahl von F-Zentren. Andererseits zeigten Untersuchungen von Itoh [Ito82] an Alkalihalogeniden und Rüter an BaFBr:Eu<sup>2+</sup> [Rüt91], dass bereits Vakuum-UV-Licht ausreicht, um photostimulierbare Defekte zu bilden.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Etwa 645 keV müssen aufgebracht werden, um Cl<sup>-</sup> durch eine "head-on" Kollision mit Photonen zu verdrängen [Mar66])

Rüter schlägt als Mechanismus vor, dass bei der Bestrahlung lokalisierte Exzitonen (STE) gebildet werden, bei deren Zerfall F-Zentren und H-Zentren ( $X_2^-$ -Komplex auf X<sup>-</sup> Platz mit X=Halogen-Atom) entstehen.

Das gespeicherte Elektron im Farbzentrum kann näherungsweise durch das Modell des "Teilchens im Kasten" beschrieben werden. Basierend auf dieser Beschreibung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Größe des Defekts *a* und der Energie für die Anregung eines Elektrons *E* vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand nach Mollwo und lvey zu [Fow68]:

$$E(in eV) = 17,7a^{-1,84} (a in Å)$$
 Gl. 3.1.

Obwohl dieser Zusammenhang systematisch nur an Alkalihalogeniden untersucht wurde [Mie53] und strenggenommen auch nur für kubische Systeme gültig ist, kann ein analoges Verhalten auch im Fall des tetragonalen BaFBr erwartet werden. Da im BaFBr-Gitter Vakanzen sowohl auf einem Fluor- als auch auf einem Bromplatz gebildet werden können, gibt es in diesem Speicherleuchtstoff auch zwei Farbzentrentypen, nämlich F(F<sup>-</sup>) und F(Br<sup>-</sup>)-Zentren. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der spektralen Lage ihrer Stimulationsbanden und erlauben so eine Bestimmung des jeweilig erzeugten Zentrentyps. Auf die Möglichkeit, die Lage dieser Stimulationsbanden durch lokale Veränderung der Defektgröße zu beeinflussen, wird in den Kap. 3.4 und 3.5 näher eingegangen.

#### Lochfallen

Der Speichermechanismus für Löcher ist trotz zahlreicher Untersuchungen weder für BaFBr:Eu<sup>2+</sup> noch für die Alkalihalogenide vollständig geklärt. Da BaFBr:Eu<sup>2+</sup> eine weitere Verbreitung als Speicherleuchtstoff gefunden hat, soll zunächst auf dieses Material eingegangen werden.

In einer der ersten Arbeiten über die Natur der Lochzentren nehmen Takahashi et al. [Tak84] an, dass eine Oxidation von Eu<sup>2+</sup> Ionen durch eine direkte Wechselwirkung mit der Strahlung zur Bildung von Eu<sup>3+</sup> Ionen führt. Gegen dieses Modell spricht, dass es bis jetzt noch keiner anderen Arbeitsgruppe außer der von Takahashi gelungen ist, das entstehende Eu<sup>3+</sup> nachzuweisen. Wahrscheinlicher erscheint es, dass sich Löcher in Form von  $X_2^-$ -Anionenkomplexen, wie sie bei Alkalihalogeniden bekannt sind [Fow68, Pic72], an das Eu<sup>2+</sup>-Ion anlagern. Als  $X_2^-$ -Zentren wurden sowohl H-Zentren [Rüt91] als auch V<sub>K</sub>-Zentren [Han90] in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> beobachtet. Bei einem H-Zentrum handelt es sich um einen Komplex, dessen Schwerpunkt auf einem regulären Gitterplatz liegt, während sich bei einem V<sub>k</sub>-Zentrum der Schwerpunkt auf einem Zwischengitterplatz befindet.



und v<sub>к</sub>-Zentrum (b)

Beide Arten von Lochspeicherzentren sind in Abb. 3.2 dargestellt. Die Lochspeicherung über H-Zentren korreliert mit der Elektronenspeicherung nach Itoh, d.h. ein verdrängtes Halogenatom lässt sein Elektron in der entstehenden Vakanz zurück und formt mit einem X<sup>-</sup>-Ion ein H-Zentrum. Besetzt dagegen ein Elektron eine bereits bestehende Anionenfehlstelle und erzeugt dadurch ein Farbzentrum, lagert sich das zurückgelassene Halogenatom an ein benach-

bartes Halogen-Ion an und es kommt zur Bildung eines V<sub>K</sub>-Zentrums. Untersuchungen von von Seggern et al. [Seg88] zum zeitlichen Verlauf der PSL konnten zeigen, dass der Mechanismus der photostimulierten Lumineszenz von einem Farbzentrum/Loch/Europium-Komplex herrührt. Die Existenz solcher Defektagglomerate wurde durch temperaturabhängige ESR (Elektronenspinresonanz-Spektroskopie)- und PSL-Messungen von Hangleiter et al. [Han90] und Cross-Relaxationsmessungen von Koschnik et al. [Kos91] bestätigt.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für Alkalihalogenide: zunächst wurde von einer Umladung des Eu<sup>2+</sup> zu Eu<sup>3+</sup> als Lochspeicher ausgegangen [Agu82]. Durch spätere Untersuchungen konnte belegt werden, dass Lochzentren durch Anlagerung an den Aktivator-Vakanz-Dipol (vgl. Abb. 3.1 b) stabilisiert werden [Ram85]. Späth et al. konnten durch Cross-Relaxationsmessungen zeigen, dass der Zerfall eines lokalisierten Exzitons zur Bildung eines Paars aus F- und H-Zentrum führt [Spä94]. Von Rogulis et al. wurden mittels optisch detektierter Elektronenspinresonanz (ODEPR) sowohl H- als auch V<sub>K</sub>-Zentren nachgewiesen [Rog95]. Die Anlagerung der Löcher an den Aktivator verhindert, dass diese thermisch bedingt mit den Elektronenspeicherzentren rekombinieren, was eine Vernichtung der gespeicherten Information bedeuten würde. Ohne diese Stabilisierung durch Eu<sup>2+</sup> tritt eine Diffusion der Löcher in reinem BaFBr ab 120 K [Rüt91] auf, bei KCl ab 170 K und in KBr ab 140 K [Fow68]. Allerdings wird selbst bei Vorhandensein eines Aktivators die Diffusion der Lochzentren durch Komplexbildung nicht vollständig unterbunden. Durch thermische Aktivierung kann sich ein Teil der Löcher vom Aktivator losreißen, durch das Gitter diffundieren und mit Elektronen in Farbzentren rekombinieren. Dieses als "Fading" oder Verblassen bezeichnete Verhalten wurde von Thoms [Tho98] an BaFBr:Eu<sup>2+</sup> und Nanto [Nan00] an Kaliumhalogeniden untersucht.

Innerhalb der ersten Minuten nach der Bestrahlung geht die Intensität der PSL bei Lagerung des Speicherleuchtstoffs im Dunkeln stark zurück, erreicht aber nach etwa einer Stunde einen konstanten Wert. Das Ausmaß und die Geschwindigkeit des Fadings nehmen mit steigender Temperatur zu.

Das durch die ionisierende Strahlung zweidimensional aufgebrachte Bild liegt nach der Erzeugung von Defekten als dreidimensionale Verteilung von Elektronen- und Lochfallen vor. Um dieses latente Bild auszulesen, werden die Elektronen mittels Licht aus ihren Fallen befreit und rekombinieren mit den Löchern. Einen Überblick über die Bänderschemata von KCI:Eu<sup>2+</sup> und BaFBr:Eu<sup>2+</sup> gibt Abb. 3.3. Das Elektron wird durch Absorption von einem sartigen Orbitalzustand in einen p-artigen Orbitalzustand angeregt, was zur Folge hat, dass sich die örtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons verändert und das lonengitter relaxiert. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung des relaxierten, angeregten Zustands (RES) bis knapp unter die Leitungsbandkante. Das Elektron kann nun auf drei unterschiedliche Arten seine Energie abgeben:

- 1. Nach etwa 1 μs [Mar66] fällt das Elektron unter Aussendung eines IR-Photons zurück in den Grundzustand.
- 2. Das Elektron tunnelt zu einem in der Nähe befindlichen Lochzentrum und rekombiniert mit diesem. Man spricht hierbei von einem korrelierten PSL-Zentrum.
- Durch thermische Anregung wird das Elektron ins Leitungsband angehoben und kann mit einem weiter entfernten Lochzentrum rekombinieren (unkorreliertes PSL-Zentrum).

Zur photostimulierten Lumineszenz tragen nur die beiden letzten Pfade bei, da es nur hier zu einer Rekombination zwischen Elektron und Lochzentrum kommt.

Die bei der Rekombination freiwerdende Energie wird dann resonant auf ein in der Nähe befindliches Eu<sup>2+</sup>-Ion übertragen, wodurch ein Valenzelektron des Aktivators in einen energetisch höheren Zustand angehoben wird. Beim Übergang eines angeregten Elektrons in den Grundzustand (4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>→4f<sup>7</sup>) wird die charakteristische Lumineszenzbande des Eu<sup>2+</sup> beobachtet. Diese liegt im Fall von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> bei 390 nm (3,2 eV), bei KBr:Eu<sup>2+</sup> und KCI:Eu<sup>2+</sup> bei 420 nm (2,95 eV). Messungen von Thoms et al. [Tho91] zur Temperaturabhängigkeit der PSL in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> haben gezeigt, dass der Tunnelprozess bei der PSL eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt. Je nach Probenpräparation und Europiumgehalt können zwischen 10 und 80 % der Zentren korreliert sein.



Abb. 3.3 Bandschema des PSL-Mechanismus von KCl: $Eu^{2+}$  nach [Fow68] (a) und BaFBr: $Eu^{2+}$ nach [Seg92] (b)

Abb. 3.4 zeigt die PSL-Anregungs- und -Emissionsspektren der untersuchten Leuchtstoffe. Für BaFBr:Eu<sup>2+</sup> fällt die charakteristische Doppelpeakstruktur des reinen F(Br<sup>-</sup>)-Farbzentrums mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 auf. Begründet liegt dieses Peakverhältnis in der tetragonalen Struktur des Gitters. Auch das Farbzentrum besitzt eine tetragonale Symmetrie, d.h. in zwei Richtungen eine größere Ausdehnung als in die dritte und dadurch nach der Mollwo-Beziehung (Gl. 4.1) zwei unterschiedliche Anregungsenergien mit dem beobachteten Intensitätsverhältnis.



Abb. 3.4 PSL-Anregungs- und Emissionsspektren von Speicherleuchtstoffen

Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht an BaFBr-Einkristallen [Kos92] haben gezeigt, dass auch das F(F<sup>-</sup>)-Zentrum einen Doppelpeak aufweist, bei Messungen an Polykristallen wird jedoch häufig ein einzelner, breiter Stimulationspeak für dieses Zentrum gefunden (siehe Abb 3.4), was auf einen gestörten Charakter des Zentrums hindeutet. In Tab. 3.2 sind die Maxima der PSL-Anregung für unterschiedliche Leuchtstoffe aufgeführt.

Farbzentrum	F(Cl <sup>-</sup> ) in KCl	F(Br ⁻) in KBr	F(F⁻) in BaFBr	F(Br ) in BaFBr
Anregungs-	570 nm	650 nm	467 nm für E⊥c	576 nm für E⊥c
wellenlänge			520 nm für E  c	480 nm für E  c

Tab. 3.2 Wellenlängen für maximale PSL Stimulation verschiedener Farbzentren

Neben den oben beschriebenen, photostimulierbaren Farbzentren werden noch weitere Zentren erzeugt, die meist aus Agglomeraten von Defekten bestehen. Diese Agglomerate haben eine deutlich zu geringeren Energien verschobene Stimulationsbande [Fow68] und lassen sich entweder kaum mit rotem Licht anregen oder sind überhaupt nicht photostimulierbar und tragen damit auch nicht zur PSL bei. Untersuchungen von Thoms et al. [Tho91] haben gezeigt, dass der Anteil der F(Br-)-Farbzentren bei Röntgenbestrahlung eines BaFBr:Eu<sup>2+</sup> Einkristalls nur bei 18 % liegt, bei Kaliumhalogeniden können ähnliche Werte erwartet werden. Aufgrund dieser geringen Bildungseffizienz photostimulierbarer Zentren werden nur 8 F(Br<sup>-</sup>)-Zentren pro kV absorbierter Röntgenergie erzeugt [Tho94], d.h. die effektive Bildungsenergie beträgt 125 eV pro Bromfarbzentrum. Ähnliche Werte wurden auch bei KCI (120 eV) [Har49] und KBr (160 eV) [Rab60] festgestellt. Neben der Lage des Stimulationsmaximums ist der optische Absorptionsquerschnitt der Farbzentren eine weitere wichtige Kenngröße der PSL. Er gibt an, wie effizient sich Farbzentren stimulieren lassen und bestimmt letztendlich, wie schnell die aufgebrachte Information bei gegebener Stimulationsintensität ausgelesen werden kann. Die Messungen Thoms' und von Seggerns [Tho97b] an einer kommerziellen Bildplatte von Fuji haben drei verschiedene optische Wirkungsquerschnitte von  $\sigma_{opt,1}$  =8,9·10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>,  $\sigma_{opt,2}$  =1,6·10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup> und  $\sigma_{opt,3}$  =2,8·10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup> ergeben, die unterschiedlichen Farbzentren zugeordnet werden können.

Für die Kaliumhalogenide wird in der Literatur nur jeweils ein Wert berichtet:  $\sigma_{opt,KCI} = 2,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  [Kal91] und  $\sigma_{opt,KBr} = 2,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  [Doy58].

## 3.2. Aufbau eines ortsauflösenden Bildplattendetektors

#### 3.2.1 Funktionsprinzip des Bildplattendetektors



Wie in Kapitel 2 dargestellt, bieten Bildplatten die Möglichkeit zur zweidimensional ortsaufgelösten Detektion von ionisierender Strahlung aufgrund des Prozesses der photostimulierten Lumineszenz (PSL). Nach dem Belichten der Bildplatten mit örtlich unterschiedlicher Strahlungsdosis liegt ein latentes Bild von Defektzentren vor, welches in der Bildplatte gespeichert ist. Zum Auslesen wird die Bildplatte mit einer (möglichst gut) fokussierten Stimulationslichtquelle Punkt für Punkt und Zeile für Zeile abgetastet.

Abb. 3.5 Funktionsprinzip eines Bildplattenscanners

Die dabei freiwerdende photostimulierte Lumineszenz wird mit einem Photomultiplier detektiert und der resultierende Photomultiplierstrom digitalisiert. Die Intensität des Photomultiplierstroms wird von einem Computer mit der Position des Lasers verknüpft und ergibt so das Bild der ionisierenden Strahlung. Um noch verbliebene Information nach der Auslesung zu löschen, wird die Bildplatte mit einer starken Lampe bestrahlt. Die Bildplatte kann anschließend wiederverwendet werden. Eine Prinzipskizze eines solchen Auslesegeräts, nachfolgend "Scanner" genannt, ist in Abb. 3.5 zu sehen.

#### 3.2.2 Aufbau des Bildplatten-Scanners

Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Bildplatten-Scanner arbeitet als Flachbettscanner, um sowohl polymerbasierte flexible Bildplatten als auch spröde, keramische Bildplatten auslesen zu können. Die maximale laterale Größe der Proben, die untersucht werden können, beträgt 50x50 mm<sup>2</sup>, während die Dicke der Proben keiner Beschränkung unterliegt.

#### 3.2.2.1. Mechanische Komponenten

Das ortsaufgelöste Auslesen der Probe kann entweder durch Bewegen des Auslesepunkts auf einer unbeweglichen Probe oder durch Verschieben der Probe unter einem ortsfesten Laser erfolgen. Bei kommerziellen Scannern wird häufig eine Mischung aus beiden Verfahren verwendet: Ein Polygonspiegel lenkt den Laser zeilenweise über die Bildplatte während die Probe durch einen Verschiebetisch spaltenweise bewegt wird. Bei dem hier beschriebenen Scanner übernimmt eine kreuzweise Anordnung von zwei Verschiebetischen das Bewegen der Probe. Dazu wurden zwei Linearverschiebeeinheiten (MT 65, Micos) mit einer Verfahrstrecke von je 50 mm rechtwinklig aufeinander befestigt, um eine Probenverschiebung in zwei Richtungen zu erreichen. Da gerade beim Auslesen eine genaue Zuordnung der Positioniergenauigkeit aufweisen. Nach Angaben der Firma Micos beträgt die Positioniergenauigkeit bei der Verwendung des Verschiebetischs MT 65 im 2-Achsen Betrieb 0,2 µm. Diese Genauigkeit beim wiederholten Anfahren eines Punktes wird durch die Verwendung eines Zweiphasen-Mikroschrittmotors mit 80000 Schritten pro Umdrehung erreicht. Die maximale Geschwindigkeit bei der Bewegung der Proben beträgt 13 mm/s.

Sowohl der Probenhalter als auch die tragenden Teile des Aufbaus bestehen aus einer gehärteten Aluminiumlegierung (AIMg3), die sich durch hohe Steifigkeit bei geringem Gewicht auszeichnet. Der gesamte Aufbau befindet sich in einem lichtdichten Gehäuse aus Aluminiumplatten, sodass ein Betrieb des Scanners auch unter Umgebungslicht möglich ist. Die Proben befinden sich während des Bestrahlens unter einer lichtdichten Kassette aus Aluminium mit einem Eintrittsfenster für Neutronen aus einer 50 µm dicken AI-Folie und können durch ein Transfersystem unter Ausschluss des Umgebungslichts in den Scanner eingebaut werden.

#### 3.2.2.2. Optische Komponenten

Als Lichtquelle wird in einem Scanner in der Regel ein Laser verwendet, da dieser, im Unterschied zu einer Lampe, eine hohe Intensität sowie gute Fokussierbarkeit aufweist. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Scanner wurde eine Laserdiode (MFDC-500-635S-5, Stocker Yale) anstelle eines HeNe-Lasers verwendet. Die Vorteile der Laserdiode sind ihre wesentlich kompaktere Bauweise sowie die Möglichkeit, den Laser schnell ein- oder auszuschalten (0,9 µs Anschaltzeit, 3,2 µs Ausschaltzeit). Aufgrund dieser Option konnte auf den Einbau eines Shutters in den Strahl verzichtet werden. Die optische Ausgangsleistung wird durch eine interne Monitordiode kontrolliert, sodass die Leistung um weniger als 0,15% variiert. Die Korrektur des für Diodenlaser typischen elliptischen Strahls erfolgt mittels zweier anamorphischer Prismen. Während die eine Achse der Ellipse konstant gehalten wird, formt die Optik die zweite Achse quasi rund.



Abb. 3.6 Sammeloptik des Bildplattenscanners

Der verbleibende Astigmatismus wird durch eine Zylinderlinse korrigiert. Dadurch kann bei einer fest vorgegebenen Fokusdistanz, beim verwendeten Modell 51 mm, ein Strahldurchmesser von 36  $\mu$ m (Rückgang der Strahlintensität auf 1/e<sup>2</sup>) erreicht werden. Die optische Leistung von 3,41 mW bei 636,9 nm ist im Vergleich zu kommerziellen Scannern mit 10 bis 40 mW eher gering. Da jedoch die Auslesegeschwindigkeit aufgrund der Verwendung von

zwei Verschiebetischen auch deutlich geringer ist als bei Scannern mit Strahlablenkung durch Spiegel, kann auch mit dieser geringen Leistung bei maximaler Geschwindigkeit ein Auslesegrad von bis zu 90 % erreicht werden. Um unterschiedlich dicke Proben auslesen zu können, muss der Fokuspunkt des Lasers verändert werden. Da die Brennweite des Lasers durch die verwendete Optik fest eingestellt ist, geschieht diese Fokussierung durch ein Verschieben des gesamten Auslesekopfs auf einer Schiene. Die durch den Laser erzeugte photostimulierte Lumineszenz muss von der Sammeloptik möglichst effizient auf das Öffnungsfenster des Photomultipliers geleitet werden. Der dazu verwendete Aufbau ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die von der Probe emittierte PSL fällt durch eine Öffnung mit 10 mm Durchmesser in eine Hohlkugel aus Teflon, in der das Licht über alle Raumrichtungen gemittelt wird. Vor dieser Ulbrichtkugel ist ein Blauglasfilter (BG 3, Schott) mit einer Öffnung von 2 mm angebracht, der zwar das fokussierte Laserlicht auf die Probe fallen lässt, den größten Teil des von der Probe reflektierten Lichts hingegen absorbiert. Die Detektion der Lichtintensität in der Ulbrichtkugel erfolgt mit einem Photomultiplier hinter einem weiteren Blauglasfilter, um eine endgültige Trennung des Photostimulationslichtes von der PSL zu erreichen. Als Photomultiplier wird ein Micro-Channel-Plate verstärkter Photomultiplier (CPM) der Firma Perkin Elmer (C944 CPM) verwendet. Da bei diesem Typ die Vervielfältigung nicht über Dynoden, sondern innerhalb eines gewundenen Kanals erfolgt, zeichnet sich der CPM durch eine hohe Anodenempfindlichkeit von 10<sup>7</sup> A/W bei gleichzeitig niedrigem Dunkelstrom (3 pA bei einem Verstärkungsfaktor von 10<sup>6</sup>) sowie einem zeitlich stabilen Rauschen aus. Das verwendete Modell mit einer 9 mm großen Bialkali-Photokathode erreicht eine Quantenausbeute von 15,6 % für Licht mit 390 nm Wellenlänge und 15% für Licht mit 420 nm.

#### 3.2.2.3. Auslese- und Steuerelektronik

Sowohl die einzelnen Komponenten des Scanners als auch die Zuordnung der Daten werden durch ein vom Autor entwickeltes Programm gesteuert, für das die Programmiersprache LabView verwendet wurde. Ein Funktionsprinzip der Auslese- und Steuerelektronik ist in Abb. 3.7 zu sehen.



#### Abb. 3.7 Funktionsprinzip der Steuer- und Ausleselektronik

Die Ansteuerung der XY-Verschiebeeinheit erfolgt durch eine Steuerkarte der Firma Micos, die über eine RS232 Schnittstelle des PCs angesprochen wird. Zusätzlich werden digitale Ausgänge der Steuerkarte dafür verwendet, die Hochspannung des CPM zu schalten. Eine Widerstandsbrücke zwischen der 5 V Spannungsversorgung und dem Hochspannungsteil ermöglicht zusätzlich eine manuelle Einstellung der Hochspannung am CPM, um den Messbereich des Scanners an unterschiedliche Proben anpassen zu können. Zur Datenerfassung und zur Steuerung des Lasers wird eine Multifunktionskarte der Firma Meilhaus (ME 2000 PCI) verwendet. Das Signal eines digitalen Ausgangs wird mit einem 8-Bit D/A Wandler in eine Spannung zwischen 0-5 V gewandelt, wodurch die Leistung des Lasers zwischen 0-100% variiert werden kann. Der am Photomultiplier abgegriffene Photostrom wird durch den 12 Bit Analog/Digital-Wandler mit einer Abtastrate von 300 kHz digitalisiert, auf dem PC gespeichert und der Position des Lasers zugeordnet.

#### 3.3. Experimentelles

#### 3.3.1 Probensynthese

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben werden durch Festkörperreaktion in einem vierstufigen im Fall von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, bzw. zweistufigen Prozess im Fall der Kaliumhalogenide synthetisiert. Diese Schritte sind im Einzelnen:

#### A. BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Pulver

- Mischen der Edukte BaF<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, EuF<sub>2</sub> und ggf. zusätzlicher Dotierstoffe durch Homogenisierung in einer Polyethylen-Flasche mit Mahlkugeln auf einer Rollbank für 2 Stunden.
- Kalzinieren der Mischung in Korundschiffchen in einem Rohrofen unter reduzierender Atmoshpäre (5% H<sub>2</sub> in Ar). Die Temperaturführung im Ofen ist in Abb. 3.8 dargestellt. Dabei läuft die Reaktion BaF<sub>2</sub> + BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O → 2 BaFBr + 2 H<sub>2</sub>O ab.
- 3. Zerkleinern des Sinterkuchens und Waschen für 1 Stunde in MeOH/5vol% H<sub>2</sub>O.
- 4. Tempern der Pulver im Rohrofen unter reduzierender Atmosphäre (siehe Abb. 3.8).



Abb. 3.8 Temperaturführung bei Probensynthese

Bei der Einwaage werden stöchiometrische Mischungen von  $BaF_2$  und  $BaBr_2 \cdot 2H_2O$  verwendet. Untersuchungen im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften haben gezeigt, dass bereits ein geringes Ungleichgewicht bei der Einwaage die bevorzugt gebildete Art der Farbzentren von Fluornach Bromfarbzentren ändern kann. Ein leichter Fluorüberschuss führt zur Bildung von F(Br<sup>-</sup>) Zentren, während F(F<sup>-</sup>) Zentren bei Bromüberschuss gebildet werden.

Durch den Waschprozess disproportioniert das BaFBr teilweise an der Oberfläche invers zur Bildungsreaktion. Da das Bariumbromid gut wasserlöslich ist, wird es als Überschuss ausgewaschen und durch die geringe Löslichkeit von BaF<sub>2</sub> stellt sich ein Fluorüberschuss ein, der nach dem Tempern zur Bildung von Bromzentren führt.

#### B. KX:Eu<sup>2+</sup>-Pulver (X=CI,Br)

- Mischen der Edukte KX (X=Cl, Br) und EuF<sub>2</sub> durch Homogenisierung in einer PE-Flasche mit Mahlkugeln auf einer Rollbank f
  ür 2 Stunden.
- 2. Kalzinieren der Mischung in Korundschiffchen in einem Rohrofen unter reduzierender Atmosphäre (5% H<sub>2</sub> in Ar). Die Temperaturführung im Ofen ist in Abb. 3.8 dargestellt.

Auf einen Wasch- und Temperschritt kann in diesem Fall verzichtet werden, da sich bei den Kaliumhalogeniden jeweils nur eine Art von Farbzentrum ausbilden kann und durch das Kalzinieren lediglich das Europium ins Gitter eingebaut wird. Es findet keine Festphasenreaktion statt wie im Fall von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>.

#### 3.3.2 Photostimulierte Lumineszenz Spektroskopie (PSL)

Die Bestimmung der spektralen Verteilung der photostimulierten Lumineszenz liefert Aussagen darüber, bei welcher Wellenlänge sich der PSL Mechanismus am besten anregen lässt. Darüber hinaus stellt die Signalhöhe ein wichtiges Indiz für die Empfindlichkeit der Proben dar. Die Experimente werden an einem im Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften entwickelten Messaufbau durchgeführt, der in Abb. 3.9 dargestellt ist.



Abb. 3.9 Schematischer Aufbau des PSL Messplatzes

Als Lichtquelle dient eine 50 W Xenonlampe, deren Licht von einer Linse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators gebündelt wird. Das monochromatisierte Licht wird mittels einer Glasfaser bis zu einem optischen Chopper geleitet und dann nach Durchgang durch einen Metallabschwächer und einem Kantenfilter (GG 430, Schott) auf die Probe geleitet. Das Kantenfilter dient dazu, eine Direktanregung des Europiums durch Wellenlängen höherer Beugungsordnungen zu verhindern. Senkrecht zur Anregungsrichtung wird dann die photostimulierte Lumineszenz mit einem Photomultiplier detektiert, der durch eine Kombination aus verschiedenen Filtern, wie BG3 und BG39 für Kaliumhalogenide und zusätzlich UG1 für BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, nur die Emission des Aktivators Europium und nicht die Anregung misst. Das vom Lock-In-Verstärker ausgelesene Signal wird auf die spektrale Intensitätsverteilung der Xenonlampe und die Dispersion des Monochromators normiert und auf einem Rechner dargestellt.

## 3.3.3 Linear Modulierte Photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL)



Abb. 3.10 Verlauf der PSL bei Stimulation mit konstanter Intensität

Wichtige Kenngrößen für die Beschreibung von Speicherleuchtstoffen sind die Anzahl und Stimulierbarkeit der erzeugten Farbzentren. Dazu wird eine Probe mit Licht bekannter Intensität ausgelesen und die Signalhöhe der photostimulierten Lumineszenz sowie deren Änderung als Funktion der Zeit bestimmt. Linear modulierte photostimulierte Lumineszenz (LM-PSL) ist eine relativ neue Technik zur Analyse solcher PSL Zentren.

Sie basiert auf einer linearen Steigerung des Ausleselichts von Null auf  $I_0$  und resultiert in einem Maximum der Lumineszenz im Unterschied zu einem exponentiellen Rückgang der Lumineszenz bei Stimulation mit konstanter Intensität. Die Dauer eines PSL-Experiments, d.h. das vollständige Auslesen der gespeicherten Information, ist bei mäßigen Stimulationsintensitäten um viele Größenordnungen länger als die Relaxations-, Tunnel- oder Rekombinationszeiten der beteiligten Ladungsträger. Unter diesen Bedingungen können die Stimulation und die anschließende Rekombination der Ladungsträger als simultan und instantan angesehen werden und der Ablauf der PSL kann als einstufiger Prozess beschrieben werden. Wird die Anregung der Elektronen mit Licht konstanter Intensität durchgeführt, dann ist das resultierende Signal ein Abklingen der Lumineszenz mit der Zeit aufgrund von Photoanregung der gefangenen Elektronen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron befreit wird, ist proportional zum Absorptionsquerschnitt der Elektronen  $\sigma$  und der verwendeten Lichtintensität  $I_0$ .



Abb. 3.11 Verlauf der PSL bei Stimulation mit linear ansteigender Intensität

Unter der Annahme, dass jedes befreite Elektron durch Rekombination mit dem Leuchtzentrum spontan vernichtet wird und sich keine nennenswerte Dichte an freien Ladungsträgern im Leitungsband akkumuliert, kann die Anzahl der gefangenen Ladungsträger als Differentialgleichung erster Ordnung beschrieben werden. Für eine Kinetik erster Ordnung lässt sich die Änderung der Farbzentrenpopulation n(t) bei Anregung mit konstanter Intensität mit folgender Gleichung beschreiben:

wobei  $\sigma$  den Absorptionsquerschnitt [cm<sup>2</sup>] und I<sub>0</sub> die Intensität des Stimulationslichts [s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>] darstellt. Setzt man für die Gesamtzahl der gefangenen Elektronen N<sub>0</sub> = n<sub>F</sub>(t=0) in Gl. 3.2 ein, wird die Intensität der PSL, L(t), durch

$$L(t) = -\frac{dn_F(t)}{dt} = N_0 \sigma I_0 \exp(-\sigma I_0 t) = L_0 \exp(-\sigma I_0 t)$$
 Gl. 3.3

beschrieben (Abb. 3.10). Durch Anpassen von Gleichung 3.3 an eine Messkurve können so Anzahl der Defekte und deren Absorptionsquerschnitte bestimmt werden. Liegen zwei oder mehr unterschiedliche Defekte vor, stellt die Messkurve eine lineare Überlagerung von mehreren Lumineszenzkurven dar. Eine zuverlässige Bestimmung der Parameter ist vor allem dann schwierig, wenn sich die Absorptionsquerschnitte der beteiligten Defekte nicht nennenswert unterscheiden. Wird hingegen die Intensität des Stimulationslichts linear von Null auf I<sub>0</sub> während der Auslesedauer T erhöht, dann verändert sich Gl. 3.2 zu

$$\frac{dn_F(t)}{dt} = -\sigma I_0 \frac{t}{T} n_F(t)$$
GI. 4.4

Die daraus resultierende Intensität L(t) der PSL wird mittels

$$L(t) = -\frac{dn_F(t)}{dt} = N_0 \sigma I_0 \frac{t}{T} exp\left[-\frac{\sigma I_0 t^2}{2T}\right] = L_0 \frac{t}{T} exp\left[-\frac{\sigma I_0 t^2}{2T}\right]$$
*Gl.* 3.5

[Bul96] beschrieben und hat die Form eines Peaks (Abb. 3.11) mit einem Maximum  $L_{max}$  bei der Messzeit  $t_{max}$ :

$$L_{\max} = N_0 \sqrt{\frac{\sigma I_0}{T}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{N_0}{t_{\max}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$GI. 3.6$$

$$t_{\max} = \sqrt{\frac{T}{\sigma I_0}}$$

$$GI. 3.7.$$

Ist mehr als ein Defekt am PSL-Prozess beteiligt, wird die Gesamtkurve durch eine lineare Überlagerung der individuellen Lumineszenzkurven  $L_i(t)$  gebildet. Wie in Abb.3.12 dargestellt, können dadurch Fallen mit verschiedenen Absorptionsquerschnitten  $\sigma_i$  unterschieden werden [Bul00].



Abb. 3.12 Beitrag von drei Komponenten zur linear modulierten photostimulierten Lumineszenz

Der Verlauf der PSL ändert sich von einer Kinetik erster Ordnung zu einer Kinetik zweiter oder höherer Ordnung, wenn eine endliche Wahrscheinlichkeit für ein Wiedereinfangen der befreiten Elektronen besteht. Für den Fall, dass nicht alle befreiten Elektronen rekombinieren und ein Teil wieder eingefangen wird, läuft die Lumineszenz nicht mehr nach Kinetik erster Ordnung ab. Für den speziellen Fall, dass die Wahrscheinlichkeiten für Rekombination und Wiedereinfangen gleich sind,

d.h. Kinetik zweiter Ordnung, ändert sich der Verlauf der Lumineszenzkurve L(t) gemäß [Bul96, Bul99], wobei die Position der Peakmaxima  $t_{max,i}$  abhängt vom Besetzungsgrad der vorhandenen Fallen.

$$t_{\max,i} = \sqrt{\frac{2TN_{\max,i}}{3\sigma I_0 N_0}}$$
GI. 3.8

N<sub>max,i</sub>: maximal mögliche Besetzung der Falle i

Einen Nachteil hat die LM-PSL gegenüber Experimenten mit konstanter Stimulationsintentensität: Zwar ist es leichter, Fallen mit ähnlichen Absorptionsquerschnitten zu unterscheiden, allerdings geht die gesamte Signalintensität deutlich zurück. Der Rückgang ist umso stärker, je flacher die Rampe der Stimulationsintensität ist. Dadurch können gerade schwach besetzte Fallen unter Umständen nicht mehr detektiert werden.

Zur Bestimmung der LM-PSL werden kleine Probenmengen in 350 µm tiefen Aussparungen in dicker, schwarzer Pappe eingebettet. Diese Dicke gewährleistet, dass die gesamte Probentiefe ausgelesen werden kann. Der Durchmesser der Proben wird durch eine Blende auf 2 mm eingeschränkt, um eine homogene Verteilung des Stimulationslichts auf der gesamten Probe sicherzustellen. Zur Stimulation werden zwei unterschiedliche Cluster aus je sechs Leuchtdioden (LEDs) verwendet: für eine Anregung im sichtbarem Bereich werden LEDs mit einer Wellenlänge von 590 ± 20 nm (TLSH 180P, Toshiba) und für Stimulation im Infraroten LEDs mit  $\lambda$  = 780 ± 30 nm (ELD 780-514, Roithner Lasertechnik, Österreich) in Verbindung mit einem 3 mm dicken 715 nm Langpass-Filter (RG 715, Schott) verwendet. Die LEDs sind in Reihe geschaltet und werden mit einer spannungslimitierten Stromquelle betrieben, die von einem Signalgenerator angesteuert wird. Die Linearität der Lichtintensität wird mittels Rückkopplung erreicht.



#### Abb. 3.13 Messaufbau zur Bestimmung der linear modulierten photostimulierten Lumineszenz

Die emittierte PSL wird mit einem Photomultiplier hinter einer Filterkombination BG3, BG39 für Kaliumhalogenide und zusätzlich einem UG1 Filter für BaFBr:Eu<sup>2+</sup> detektiert und mit einem Oszilloskop aufgezeichnet, von dem aus die Messdaten an einen Rechner weitergeleitet werden können. Für jede Auslesewellenlänge werden die Proben mit unterschiedlichen Röntgendosen zwischen 4,6 und 484 mGy aus der oben beschriebenen Röntgenquelle bestrahlt. Der Aufbau zur Bestimmung von LM-PSL ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

### 3.4. BaFBr:Eu<sup>2+</sup>

#### 3.4.1 Synthesebedingungen

Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, gibt es in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> zwei Arten von Farbzentren mit unterschiedlichen Stimulationsmaxima. Da das Maximum der Bromfarbzentren näher an der Wellenlänge der in der Praxis verwendeten HeNe- oder Halbleiterlaser liegt, ist eine präferentielle Bildung dieser F-Zentren eine wichtige Aufgabe bei der Optimierung des Speicherleuchtstoffs BaFBr:Eu<sup>2+</sup>.

Experimente im eigenen Fachgebiet und auch anderer Gruppen [Tak85, Sch98] haben gezeigt, dass ein Überschuss von Brom während der Synthese zur Bildung von Fluorzentren, ein Überschuss an Fluor zur Bildung von Bromzentren führt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Unstöchiometrie des einen Anions durch Bildung einer entsprechenden Anzahl von Leerstellen im Gitter der anderen Spezies kompensiert wird. Eine andere Überlegung geht von einem Einbau überschüssiger Fluor-Ionen auf Plätzen im Bromuntergitter aus. Da diese Fluor-Ionen einen kleineren Ionenradius aufweisen als Brom-Ionen, werden sie leichter von ihrem Platz verdrängt und hinterlassen eine Bromvakanz, die zur Bildung von F(Br)-Zentren führt. Überschüssige Brom-Ionen auf Fluor-Gitterplätzen führen zu einer Gitterverzerrung, wodurch benachbarte Fluor-Ionen leichter von ihrem Platz verdrängt werden können und es zur Bildung von F(F<sup>-</sup>)-Zentren kommt. Für diese Betrachtung spricht, dass die beobachteten Fluorzentren keinen Doppelpeak im PSL-Spektrum zeigen, sondern dass sich die beiden Peaks durch die starke Gitterverzerrung in der Nähe des Fluorzentrums zu einer einzelnen, breiten Stimulationsbande überlagern. Untersuchungen, die diese These belegen sollen, dauern zur Zeit noch im Fachgebiet an [Kol03a].



Angaben über das Ausmaß der Unstöchiometrie sind zum Teil sehr widersprüchlich. So geben Klee [Kle95], Meijerink [Mei96] und Schweizer et al. [Sch98] an, dass ein Fluorüberschuss von bis zu 12% noch vollständig ins Gitter eingebaut wird, allerdings ohne dass sich dadurch die Gitterkonstanten von BaFBr ändern.

Abb. 3.14 Phasendiagramm des Systems BaF<sub>2</sub>-BaBr<sub>2</sub> [Kol02]
Die Bestimmung des Phasendiagramms (Abb. 3.14) im System  $BaF_2$ - $BaBr_2$  von Kolb et al. [Kol02] hat gezeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit von 1% weder ein Brom- noch ein Fluorüberschuss ins Gitter von BaFBr eingebaut werden kann. Der oben beschriebene Mechanismus läuft daher nur über eine Unstöchiometrie in einem wesentlich kleineren Bereich (<1%) ab, da auch bereits geringe Zugaben von  $BaF_2$  oder  $BaBr_2$  während des Temperns zur Bildung von F(F<sup>-</sup>)- bzw. F(Br<sup>-</sup>)-Zentren führen.

Um zu klären, ob die Art der gebildeten Zentren auch durch die Atmosphäre während der Synthese beeinflusst werden kann, wurden stöchiometrische Mengen an BaF<sub>2</sub> und BaBr<sub>2</sub> eingewogen und je 1/3 unter Sauerstoff, Stickstoff und Formiergas kalziniert, die drei Proben noch einmal aufgeteilt und unter den verschiedenen Atmosphären getempert.

Es zeigt sich, dass eine Kalzinierung unter Sauerstoff bei einem anschließenden Temperschritt unter Stickstoff oder Formiergas zu einer präferentiellen Bildung von Brom- anstatt Fluorfarbzentren führt. Diese Beobachtungen decken sich mit denen von Schweizer [Sch00], der den Einbau von Sauerstoff auf einem Fluorgitterplatz postuliert. Zur Ladungskompensation für das O<sup>2-</sup>-Ion kommt es zur Bildung einer Vakanz auf einem Bromgitterplatz. Nach der Bestrahlung mit Röntgenquanten wird die Bromvakanz mit einem Elektron besetzt (Bildung F(Br<sup>-</sup>)-Zentrum) und ein V<sub>K</sub>-Zentrum erzeugt, das bei Temperaturen oberhalb 120 K mit dem Sauerstoff-Ion reagiert und es dabei teilweise reduziert.

$$V_{Br}^{\bullet} + O_{F}^{\prime} \xrightarrow{Rontgen} e_{Br} [= F(Br^{-})] + (Br_{Br}Br_{i})^{\bullet} [= v_{K} - Zentrum] + O_{F}^{\prime}$$
  
$$\xrightarrow{120K} e_{Br} + O_{F}^{x}$$
  
$$GI. 3.9$$

Der Sauerstoff agiert in diesem Fall folglich als Lochspeicher. Im Gegensatz zu Ergebnissen von Späth et al. [Spä95] und Hackenschmied [Hac02] konnte jedoch durch die Sauerstoffbehandlung keine Zunahme der PSL beobachtet werden, sondern die Intensität lag unter denen, die während der Synthese einer reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt waren. Um zu klären, ob durch die oxidierende Behandlung evtl. ein Teil des Eu<sup>2+</sup> zu Eu<sup>3+</sup> oxidiert wird, dessen Emission aufgrund der Filter im PSL-Aufbau (vgl. Abb. 3.9) nicht detektiert wird, wurden Photolumineszenzspektren nach UV- und Röntgenbestrahlung aufgenommen (Abb. 3.15). Alle Proben, die im letzten Syntheseschritt nicht einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt waren, zeigen eine Emissionsbande von Eu<sup>2+</sup> bei 390 nm. Übergänge des Eu<sup>3+</sup> konnten selbst bei Proben, die während der gesamten Synthese Sauerstoff ausgesetzt waren, nicht festgestellt werden, da der Übergang von Eu<sup>3+</sup> durch Auswahlregeln verboten ist und wenn überhaupt, dann nur sehr schwach auftritt. Proben, die mit O<sub>2</sub> behandelt wurden, zeigen jedoch eine weitere, breite Emissionsbande um 550 nm, die einer Sauerstoffemission zugeordnet werden kann [Kos95, Rad95].



Abb. 3.15 Einfluss der Syntheseatmosphäre auf Photolumineszenz bei UV- und Röntgenbestrahlung





Um den Einfluss des Sauerstoffs als Rekombinationszentrum näher zu untersuchen, wurden Experimente zur Phosphoreszenz in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> durchgeführt: Proben wurden mit UV- bzw. Röntgenstrahlung angeregt und das Abklingen der Eu<sup>2+</sup>-Photolumineszenz gemessen. Dieses Nachleuchten entsteht dadurch, dass Elektronen in flachen Fallen getrappt sind und erst nach einiger Zeit durch thermische Aktivierung befreit werden. Denkbar ist auch, dass nicht alle Lochspeicher durch Komplexbildung mit Eu<sup>2+</sup> stabiliwerden. durch das siert Gitter diffundieren und mit Elektronen in rekombinieren. Die Farbzentren Rekombinationsenergie wird in beiden Fällen auf einen Aktivator übertragen, der dadurch zum Leuchten angeregt wird. Wie in Abb. 3.16 dargestellt, zeigen sauerstoffbehandelte Proben sowohl nach UV- als auch nach Röntgenanregung eine deutlich geringere Eu<sup>2+</sup>-Phosphoreszenz als die Proben, die während der Synthese keinem

Sauerstoff bei erhöhter Temperatur ausgesetzt waren. Bei beiden Proben wird die gleiche Energiemenge in das System eingebracht, diese wird jedoch im Fall von sauerstoffbehandelten Proben schneller abgebaut. Untersuchungen des Abklingverhaltens von röntgeninduzierter Photolumineszenz an sauerstoffbehandelten Proben haben ergeben, dass neben der Eu<sup>2+</sup>-Emissionsbande bei 390 nm eine weitere Bande bei 550 nm auftritt, deren Intensitätsrückgang mit der Zeit ein ähnliches Verhalten aufweist wie die Eu<sup>2+</sup>-Emission [Kol03b]. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass bei oxidierend behandelten Proben ein zusätzlicher Abregungspfad zu Verfügung steht, der durch Sauerstoff verursacht wird, d.h. dass Sauerstoff als Lumineszenzzentrum für die Rekombinationsenergie wirkt. Damit ließe sich auch erklären, wieso die PSL-Intensität bei diesen Proben geringer ist als bei Proben ohne Sauerstoff: zum Messsignal der photostimulierten Lumineszenz trägt nur die Intensität der Eu<sup>2+</sup>-Emission bei. Wird ein Teil der Rekombinationsenergie durch die Emission bei 550 nm abgebaut, dann kann diese Emission aufgrund der Filter vor dem Photomultiplier nicht gemessen werden und die Intensität der PSL geht scheinbar zurück. Unabhängig von möglichen anderen Lumineszenzzentren neben Eu<sup>2+</sup> kann jedoch festgestellt werden, dass die Intensität der Eu<sup>2+</sup>-Photolumineszenz-Emission bei sonst gleichen Messbedingungen abnimmt. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass in den sauerstoffbehandelten Proben weniger Europium als Eu<sup>2+</sup> zur Verfügung steht als in Proben, die reduzierend behandelt wurden. Da die Intensität der PSL jedoch von der Konzentration an Eu<sup>2+</sup> im Speicherleuchtstoff beeinflusst wird [Sta92, Hac01], kann eine Abweichung der Eu<sup>2+</sup> Konzentration vom Optimum (0,1 mol%) zu einer Verringerung der PSL-Intensität führen.

# 3.4.2 Korngröße

Die optischen Eigenschaften einer Bildplatte (Streuung von Licht, Homogenität, Absorption...) werden stark von der Korngröße der verwendeten Partikel beeinflusst. Zwar verbessert sich die Homogenität des Systems, wenn möglichst kleine Körner verwendet werden, allerdings nimmt mit der Korngröße auch die Empfindlichkeit des Speicherleuchtstoffs ab. Kondo et al. [Kon01] berichten einen exponentiellen Rückgang der PSL-Intensität mit der Korngröße im Bereich zwischen 20 und 150 µm, während in Untersuchungen von Hackenschmied [Hac02] ein linearer Zusammenhang für Korngrößen zwischen 6 und 20 µm gefunden wurde. Bei beiden Arbeiten erreicht die PSL-Intensität pro Masse für große Körner einen Sättigungswert.

Um den Einfluss der Korngröße auf die Eigenschaften von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> zu bestimmen, wurde eine Pulverprobe für 90 min in einer Planetenmühle gemahlen. Anschließend wurde das Pulver in Ethanol dispergiert und schließlich mittels einer Vibrations-Siebmaschine (Fritsch Analysette 3) in vier Fraktionen (<10 µm, 10-20 µm, 20-30 µm und >30 µm) aufgeteilt. Für die erhaltenen Fraktionen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Korngröße und PSL Intensität.

Als Gründe für den Rückgang der PSL können vier Thesen aufgestellt werden:

- 1. Bildung einer geringeren Anzahl von Defekten pro Mol Speicherleuchtstoff
- 2. Defekte nicht stabil a) spontane strahlende Rekombination (Photolumineszenz)
  - b) Diffusion an Oberfläche/Kristallfehler (strahlungslose Rekombination)
- 3. Verminderung des Wirkungsquerschnitts für eine Energieübertragung an Eu<sup>2+</sup>
- 4. Einfluss der Präparation auf Probenmorphologie

These 1:



Abb. 3.17 PSL von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben unterschiedlicher Korngröße bei Stimulation mit konstanter Intensität, Einfügung: Abhängigkeit der Zentrenzahl und des optischen Wirkungsquerschnitts von der Korngröße

Eine definierte Pulvermenge wird in einer Kapillare mit 300 µm Durchmesser zunächst mit Röntgenstrahlung belichtet. Danach wird die Abnahme der PSL bei Stimulation mit einem Laser gemessen. Der Durchmesser der Kapillare ist so gewählt, dass ein vollständiges Auslesen der Probe gewährleistet werden kann. Gemäß Gl. 3.3 erhält man einen exponentiellen Rückgang der PSL als Funktion der Auslesezeit. Dabei stellt die anfängliche Signalhöhe N<sub>0</sub> ein Maß für die Anzahl der vorhandenen Defekte

und die Zeitkonstante(n) des Rückgangs ein Maß für den optischen Wirkungsquerschnitt dar. Um den Verlauf der in Abb. 3.17 gezeigten Kurven beschreiben zu können, müssen mindestens drei Komponenten angenommen werden, d.h. zur PSL in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> tragen mindestens drei verschiedene Fallentypen bei. Auf eine genauere Bestimmung der Fallentypen wird in Kap. 3.4.3 noch näher eingegangen. Betrachtet man die Summe der erzeugten Defekte/mol in Abhängigkeit von der Korngröße, so zeigt sich, dass deren Anzahl stark zurückgeht (siehe Einfügung in Abb. 3.17). Durch das Mahlen wird mechanische Energie in die Partikel eingebracht und es bilden sich Versetzungen und andere Gitterstörungen an der Oberfläche aus. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist der Volumenanteil des gestörten Oberflächenbereichs, in dem keine oder kaum strahlende Rekombination beobachtet werden kann. Der leichte Anstieg des optischen Wirkungsquerschnitts (eingefügtes Bild in Abb. 3.17) kann damit erklärt werden, dass in den feineren Pulvern mehr Lichtstreuung auftritt und dadurch die Photonen einen optisch längeren Weg durch das Leuchtstoffpulver nehmen.

#### These 2:

Die PSL Intensität von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> nimmt mit der Zeit ab, die zwischen Bestrahlen und Auslesen vergeht [Tho98]. Um den Einfluss der Korngröße auf das Verblassen der Information zu bestimmen, wurden Pulver unterschiedlicher Korngröße mit Röntgenstrahlung belichtet und im Dunkeln gelagert, bevor sie ausgelesen wurden.



Abb. 3.18 Verblassen der PSL Intensität als Funktion der Korngröße

Während große Körner nur ein sehr geringes Verblassen aufweisen. nimmt die PSL-Intensität bei kleinen Körnern sehr stark mit der Lagerdauer ab [Abb 3.18]. Dieses Verhalten ist auch zu erwarten, wenn man den Bildungsmechanismus der Defekte betrachtet: Nach der Erzeugung von Hoder V<sub>K</sub>-Zentren diffundieren diese durch das Gitter, bis sie entweder mit einem Loch rekombinieren (Phosphoreszenz), am Europium stabilisiert werden (stabile Speicherung) oder an einem Kristallbaufehler (Versetzung,

Oberfläche) strahlungslos abgebaut werden. Bei kleinen Körnern können die Defekte viel eher an die Kristallitoberfäche diffundieren als bei großen und auch der Anteil von Störstellen, z.B. Versetzungen, nimmt in einem kleinen Kristall aufgrund der Deformation beim Mahlen zu. Für das Verblassen der PSL bedeutet dies, dass in kleinen Kristallen die Defekte weniger stabil gespeichert werden können. Um festzustellen, ob die Defekte sofort nach ihrer Erzeugung wieder rekombinieren, wurde die röntgeninduzierte Photolumineszenz (X-PL) der Proben gemessen. Allerdings konnte hier kein Zusammenhang zwischen der Intensität der X-PL und der Korngröße gefunden werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Korngröße keine entscheidende Einwirkung auf die spontane, strahlende Rekombination der Defekte hat.

#### These 3:

Eine weitere denkbare Erklärung für den Rückgang der PSL mit der Korngröße ist, dass bei kleinen Körnern die Rekombinationsenergie nicht mehr auf den Aktivator Eu<sup>2+</sup> übertragen wird, sondern auf ein anderes Lumineszenz-Zentrum, dessen Emission nicht detektiert wird (vgl. Kap. 3.4.1). Dazu wurden PSL- und Absorptionsspektren der Korngrößenfraktionen verglichen. Während die Intensität der PSL neben der Anzahl der Defekte auch von der Effizienz der Energieübertragung an Eu<sup>2+</sup> abhängt, wird das Absorptionsverhalten nur durch die Anzahl der Farbzentren bestimmt. Es zeigt sich, dass die Absorption im gleichen Maße mit der Korngröße zurückgeht wie die PSL, woraus geschlossen werden kann, dass diese These nicht zutrifft.

#### These 4:

BaFBr bildet aufgrund der tetragonalen Struktur bei Zerkleinerung in einer Planetenmühle leicht Plättchen, die beim weiteren Mahlen zu sehr kleinen Partikeln (< 1 µm) zerkleinert werden können. Diese kleinen Partikel besitzen keine PSL-Eigenschaften mehr, bilden jedoch wegen des starken Agglomerationsverhaltens von BaFBr Sekundärpartikel, die bei der Fraktionierung als scheinbar große Partikel auftauchen. Abb. 3.19 zeigt, dass die Körner bei großen mittleren Korngrößen fast vollständig aus Primärpartikeln dieser Fraktion bestehen, während bei kleineren Fraktionen deutlich ein hoher Anteil an agglomerierten Partikeln zu sehen ist, die keinen Beitrag zur PSL leisten.



Abb. 3.19 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Pulvern der Korngrößenfraktionen 20-30 μm (a) und 10-20 μm (b)

Der Rückgang der PSL Empfindlichkeit bei kleinen Körnern lässt sich zusammenfassend auf drei Gründe zurückführen:

- 1. Bei kleinen Körnern wird ein größerer Anteil der Rekombinationsenergie strahlungslos im gestörten Oberflächenbereich abgebaut.
- 2. Die zeitliche Stabilität der Defekte geht mit der Korngröße zurück.
- 3. Durch das Mahlen entstehen sehr kleine PSL-inaktive Partikel, die agglomerieren und Sekundärpartikel bilden.

### 3.4.3 Dotierung

In den beiden vorhergehenden Kapiteln wurden Wege aufgezeigt, die spektrale Verteilung der Stimulation und die Empfindlichkeit zu beeinflussen, da für praktische Anwendungen als Speicherleuchtstoff diese beiden Größen von besonderer Bedeutung sind. Die zu entwickelnde Bildplatte soll eine Auflösung von < 1 mm<sup>2</sup> haben, eine Größe, die deutlich über den heute erreichbaren Werten liegt. Dadurch kann beim Auslesen auch der Laserfokus vergrößert werden, um große Pixel auslesen zu können, d.h. die Laserleistung wirkt nun auf eine größere Fläche ein. Die Verwendung von hochempfindlichen Speicherleuchtstoffen, deren Stimulationsmaximum für die Wellenlänge des Lasers optimiert ist, reduziert die Leistung, die für ein schnelles Auslesen solcher Bildplatten nötig ist. In diesem Kapitel soll der Einfluss einer Kalzium-Dotierung auf die Empfindlichkeit und die Stimulierbarkeit von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> ge-zeigt werden.

Obwohl das Stimulationsmaximum von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren bei 590 nm bei deutlich größeren Wellenlängen liegt als das von F(F<sup>-</sup>)-Zentren (470 nm), ist eine weitere Rot-Verschiebung wünschenswert, damit das Stimulationsmaximum bei der Wellenlänge des HeNe Lasers oder eines Halbleiterlasers liegt. Um dies zu erreichen, können zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden: (a) Eine partielle Substitution von Brom durch Iod (BaFBr<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub>) [Son83, Tak85] oder (b) der teilweise Einbau von Kationen, die kleiner sind als Barium. Da durch den Ersatz von Brom durch Iod die Anfälligkeit des Speicherleuchtstoffs für Oxidation stark erhöht wird, haben sich zahlreiche Gruppen mit der Dotierung von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> durch Strontium beschäftigt [Kle95, Mei96, Sch96, Bat98], aber nur Schweizer et al. [Sch96] berichten von einer Kalzium-Dotierung. Sie konnten zeigen, dass eine solche Dotierung zu einer Verbreiterung des PSL-Spektrums mit einer erhöhten Stimulierbarkeit im roten bzw. nahen infraroten Bereich, aber auch im Wellenlängenbereich um 510 nm führt. Schweizer et al. führen dies auf F<sub>A</sub>(Br<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>)-Zentren zurück, d.h. gestörte Bromzentren, die durch ihre Nähe zu einem Kalzium-Ion verzerrt sind. Die Identifizierung der Zentren fand mittels Elektronenspinresonanz statt.

Zur Bestimmung des Einflusses von Kalzium auf die Eigenschaften von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> wurden Pulverproben hergestellt, bei denen 0%, 0,5%, 1%, 1,5% und 2,5% der Barium-Ionen durch Kalzium-Ionen ersetzt wurden. Die Austauschreaktion wurde während der Synthese durch Zugabe von CaF<sub>2</sub> erzielt. Gitterparameter und Phasenzusammensetzung wurden mit einem STOE Diffraktometer in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Das Gerät wird mit einer Kobaltanode (40 kV, 30 mA), einem Ge(111) Primärmonochromator und einem gekrümmten, eindimensional-ortsauflösenden Detektor mit einem Winkelbereich von 20 = 6° betrieben. Für die anschließende Rietveld-Anpassung wurde das Programm FullProf.2k verwendet.



Abb. 3.20 Rietveld-Anpassung des Diffraktogramms von  $Ba_{0.975}Ca_{0.025}FBr$ , Einfügung: Veränderung der Gitterkonstanten von  $Ba_{1-x}Ca_xFBr$  mit zunehmendem x

Bei allen Proben wurde die einphasige Matlockitstruktur des BaFBr beobachtet; Reflexe, die den Prekursoren zugeordnet werden können, traten nicht auf. Allerdings ist eine leichte Verschiebung der Reflexlagen mit zunehmendem Kalziumgehalt zu beobachten, was auf eine Veränderung der Gitterkonstanten hinweist. Durch eine Rietveld-Anpassung der Beugungsmuster wurde festgestellt, dass mit zunehmendem x in Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FBr die Gitterkonstante in a=b Richtung leicht abnimmt, die Gitterkonstante der c-Achse jedoch leicht ansteigt. Diese Veränderung der Gitterkonstanten ist jedoch nicht so stark, wie sie aufgrund der Vegardschen Regel für eine statistische Mischung aus BaFBr und dem isostrukturellen CaFBr (a=b=3,883 Å, c= 8,051 Å, ICDD Datei Nr. 34-681) zu erwarten wäre. Abb. 3.20 zeigt die Rietveld-Anpassung einer BaFBr-Probe mit 2,5 % Kalzium sowie die Veränderung der Gitterkonstanten mit zunehmendem Kalziumgehalt. Selbst bei dieser Probe mit dem größten Gehalt an Kalzium konnten nach der Anpassung keine Reflexe von CaF<sub>2</sub> gefunden werden, was darauf hindeutet, dass der Dotierstoff vollständig ins BaFBr-Gitter eingebaut wird. Um festzustellen, ob eine vollständige Mischbarkeit zwischen BaFBr und CaFBr gegeben ist, wurden zusätzlich Proben mit 25mol%, 50mol% und 75mol% Ca synthetisiert. Es zeigt sich jedoch, dass die Gitterkonstanten des entstehenden Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FBr nur unwesentlich von einer Probe mit 2,5mol% Ca abweichen und dass Proben mit 25mol% deutliche Reflexe von CaF<sub>2</sub> aufweisen.



Abb. 3.21 Einfluss einer Kalzium-Dotierung auf das PSL Spektrum von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>

Aus diesen Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass eine vollständige Mischbarkeit wie im System BaFBr-SrFBr [Bat98] nicht gegeben ist, sondern dass nur etwa 2-3mol% Ca statistisch ins BaFBr-Gitter eingebaut werden können. Die PSL-Spektren der unterschiedlich dotierten BaFBr:Eu<sup>2+</sup> Proben sind in Abb. 3.21 dargestellt. Das PSL-Spektrum der Probe ohne zudotiertes Kalzium zeigt den typischen Doppelpeak von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren mit einem schwachen, unterliegenden F(F<sup>-</sup>)-Zentrum auf der UV-

Seite des Spektrums. Anders als im Fall einer Strontium-Dotierung [Bat98] kommt es im Fall von Kalzium nicht zu einer Verschiebung des Stimulationsmaximums mit zunehmendem Dotiergrad. Allerdings fällt auf, dass es zu einer deutlichen Verbreiterung des PSL-Spektrums auf der IR Seite kommt. Der Doppelpeak der F(Br-)-Zentren verändert sich hin zu einem breiten, nahezu konturlosen Stimulationspeak. Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass die Intensität der PSL bis zu einem Ca-Gehalt von 1mol% ansteigt, bei höheren Dotiergraden aber stark abfällt. Das gleiche Verhalten wird auch bei einer Untersuchung der Proben mittels linear modulierter PSL beobachtet. Um nähere Aussagen über die Veränderung des PSL-Spektrums machen zu können, wurden Proben nach dem Belichten mit Röntgenstrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen zwischen 450 nm und 800 nm gelöscht und danach das PSL-Spektrum erneut aufgenommen. Bei allen Wellenlängen außer 750 nm verringert sich die PSL-Intensität ohne eine signifikante Veränderung des Spektrums. Löschen mit Licht der Wellenlänge 750 nm bewirkt jedoch, dass die Breite des Stimulationspeaks abnimmt und dass das Spektrum nach dem Löschen an ein verbreitertes F(Br-)-Zentrum in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> erinnert (Abb. 3.22). Das Differenzspektrum der gelöschten und ungelöschten Probe zeigt deutlich, dass die Verbreiterung durch ein neues Zentrum mit maximaler Stimulierbarkeit bei 670 und 540 nm erzeugt wird. Da auch bei diesem neuen Zentrum ein Peakflächenverhältnis von 2:1 wie bei F(Br)-Zentren beobachtet wird, scheint es die gleiche Symmetrie zu besitzen wie ein Bromfarbzentrum. Es ist daher wahrscheinlich, dass das neue Zentrum ein gestörtes Bromzentrum (F<sub>A</sub>(Br<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>)) ist, da der Anteil dieser Zentren mit dem Kalziumgehalt zunimmt (vgl. Abb. 3.21). Aufgrund der hohen Intensität bei 450 nm ist es wahrscheinlich, dass zusätzlich zu den beiden Bromfarbzentren auch noch ein Fluorfarbzentrum zum PSL Spektrum beiträgt.



Abb. 3.22 Veränderungen im PSL-Spektrum von Ba<sub>0,995</sub>Ca<sub>0,005</sub>FBr:Eu<sup>2+</sup> durch Löschen mit Licht der Wellenlänge 750 nm



Abb. 3.23 Komponenten, die zum PSL Spektrum von Ba<sub>0,995</sub>Ca<sub>0,005</sub>FBr:Eu<sup>2+</sup> beitragen

Aus Abb. 3.22 ist zu ersehen, dass ein neues Zentrum zur PSL beiträgt, es ist allerdings nicht möglich, aus diesen Messungen den prozentualen Anteil der einzelnen Zentren zur gesamten PSL zu bestimmen. Um dies zu erreichen, wurde das PSL Spektrum einer Probe mit 0,5mol% Kalzium mit den bekannten Stimulationsbanden von F(F<sup>-</sup>)- und F(Br<sup>-</sup>)-Zentren angepasst. Die spektrale Verteilung eines Fluorzentrums wurde durch ein Polynom-Fit an ein reines F(F)-Zentrum bestimmt, dessen Spektrum aus einer früheren Arbeit im Fachgebiet bekannt ist [Kol02a]. Für die Beschreibung des PSL-Spektrums von F(Br<sup>-</sup>)-Zentren werden zwei Gaußkurven angenommen. Durch eine lineare Überlagerung des Polynoms und der Gaußkurven ist es möglich, den PSL-Verlauf aller BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben zufriedenstellend zu beschreiben. Leichte Abweichungen treten jedoch auf der langwelligen Seite der Spektren auf, da hier die beobachteten Kurven etwas breiter sind als die angepassten. Wie zu erwarten, lassen sich kalziumdotierte Proben nicht mit einer Überlagerung von Fluor- und Bromzentren

beschreiben. Basierend auf den Ergebnissen aus Abb. 3.22 wurde ein zusätzliches Zentrum eingeführt, das ebenfalls mit zwei Gaußkurven beschrieben wird. Die Breite und Höhe dieser beiden zusätzlichen Peaks werden als freie Parameter verwendet, während die Parameter der Fluor- und Bromzentren bis auf einen Amplitudenfaktor konstant gehalten werden. Durch diesen Faktor werden lediglich die Anteile der beiden Zentren verändert, nicht jedoch ihre spektralen Eigenschaften. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abb. 3.23 zu sehen. Etwa die Hälfte der Farbzentren sind  $F_A(Br^-, Ca^{2+})$ -Zentren, obwohl nur 0,5mol% Kalzium zudotiert werden.

Dieser Trend nimmt mit höherem Dotiergehalt noch weiter zu. Man kann in Abb. 3.23 deutlich die aufgespaltenen Stimulationsbanden des F<sub>A</sub>(Br<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>)-Zentrums mit einem Flächenverhältnis von 2:1 sehen, die typisch sind für eine tetragonale Matrix wie im Fall von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Schweizer et al. [Sch96], die durch ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) zeigen konnten, dass gestörte Bromzentren die gleiche Symmetrie aufweisen wie ungestörte. Nach ihren Ergebnissen ersetzt ein Kalzium-Ion ein Barium-Ion in der direkten Nachbarschaft des Brom-Farbzentrums. Durch diese Substitution lässt sich auch die Rotverschiebung im Stimulationsmaximum der F<sub>A</sub>(Br, Ca2+)-Zentren erklären: da Kalzium einen kleineren Ionenradius als Barium aufweist, kann die Bromvakanz mehr Raum einnehmen, was nach Gl. 4.1 zur Verschiebung der Stimulationsmaxima führt. Obwohl die Mollwo-Ivey-Relation strenggenommen nur für kubische Gitter gilt, ist die Verschiebung der Stimulationsmaxima gleichbedeutend mit einer Größenänderung des Farbzentrums um 21 bzw. 23 pm. Würde das Gitter nach der Substitution von Barium durch Kalzium nicht relaxieren, würden die unterschiedlichen Ionenradien eine Vergrößerung um 18 pm bedeuten. Diese Übereinstimmung ist im Rahmen der Annahmen zufriedenstellend, da das reale Gitter auf jeden Fall relaxiert. Die hohe Anzahl der angelagerten F<sub>A</sub>(Br<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>)-Zentren zeigt auch die Vorliebe des Systems, F-Zentren an Gitterstörungen zu bilden.

Um die optischen Wirkungsquerschnitte der beteiligten Fallen zu bestimmen, wurde die Methode der linear modulierten photostimulierten Lumineszenz (LM-PSL) eingesetzt. Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Gl. 3.5-3.7 ist, dass die Elektronen nach ihrer Stimulation nicht wieder eingefangen werden, sondern dass sie mit Löchern direkt rekombinieren, d.h. dass die Reaktion nach Kinetik erster Ordnung abläuft. Um dies sicherzustellen, wurden BaFBr:Eu<sup>2+</sup> und Ba<sub>0,975</sub>Ca<sub>0,025</sub>FBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben mit Röntgendosen zwischen 4,6 und 484 mGy belichtet und die LM-PSL bestimmt.



Abb. 3.24 Abhängigkeit der LM-PSL von der Röntgendosis bei Ba<sub>0,975</sub>Ca<sub>0,025</sub>FBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben (a), Zusammenhang zwischen Dosis und Anzahl gebildeter Defekte (b)

Wie in Abb. 3.24 (a) gezeigt, unterscheiden sich die Kurven nur durch einen Skalierungsfaktor, der direkt proportional zur Röntgendosis ist. Dieser lineare Zusammenhang mit der Röntgendosis liefert bereits einen eindeutigen Beweis dafür, dass der Mechanismus der LM-PSL nach monomolekularer Kinetik abläuft. Würde der Prozess nach Kinetik zweiter Ordnung ablaufen, dann würde es nach Gl. 3.8 zu einer Verschiebung des Peakmaximums auf der Zeitskala um einen Faktor 10 bei Variation der Dosis über zwei Größenordnungen kommen. Diese Ergebnisse bestätigen Messungen von von Seggern et al. [Seg88], die ebenfalls von einem monomolekularen Mechanismus berichten.







Abb. 3.25 PSL von Ca-dotiertem BaFBr:Eu<sup>2+</sup> bei Stimulation mit 590 nm (a) und 780 nm (b), Abhängigkeit der Defektanzahl von Ca-Gehalt bestimmt aus LM-PSL Messungen (c)

(C)

Abb. 3.25 zeigt den Verlauf der LM-PSL für unterschiedlich Kalzium-dotierte Speicherleuchtstoffe bei Stimulation mit 590 nm (a) und 780 nm (b). Die Kurven wurden mit einer Linearkombination von drei Komponenten gemäß Gl. 3.5 angepasst, wobei die Wirkungsquerschnitte der drei Fallen für jeden Kalziumgehalt gleich gehalten wurden.

Der Verlauf der LM-PSL für Stimulation mit 780 nm ist ähnlich dem bei Anregung mit 590 nm. Lediglich bei Proben ohne zusätzliche Kalziumdotierung findet nur ein sehr langsames Auslesen der Probe statt. Diese Beobachtungen sind konsistent mit Ergebnissen der PSL-Spektrometrie, da durch die Ca-Dotierung ein Zentrum erzeugt wird, das im Fall von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> fehlt, welches sich aber im nahen IR gut stimulieren lässt. Man stellt fest, dass die Komponente, die am Schnellsten bei Stimulation mit 590 nm ausgelesen wird, auf F(Br)-Zentren zurückzuführen ist, während bei Anregung mit 780 nm die F<sub>A</sub>(Br<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>)-Zentren am Besten stimuliert werden. Ist die Intensität des Stimulationslichts bekannt, so kann man mit GI. 3.5 die optischen Wirkungsquerschnitte der beteiligten Fallen bestimmen. Da das PSL-Spektrum ein Abbild der spektralen Verteilung des Wirkungsguerschnitts der Fallen ist, ist es möglich, die Werte, die für die beiden Stimulationswellenlängen erhalten werden, auf den entsprechenden Wert im Maximum der Stimulierbarkeit zu normieren. Die erhaltenen Werte für die beiden Wellenlängen stimmen nahezu überein, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass die verwendeten Annahmen gerechtfertigt sind. Tab. 3.3 gibt die erhaltenen Wirkungsquerschnitte wieder, die eine gute Übereinstimmung mit den von Thoms & von Seggern publizierten Werten aufweisen [Tho97b].

	F(Br <sup>-</sup> )	F <sub>A</sub> (Br⁻, Ca²⁺)	F(F <sup>-</sup> )
σ <sub>max,590 nm</sub> [cm <sup>2</sup> ]	7,3x10 <sup>-16</sup> bei 590 nm	3,0x10 <sup>-16</sup> bei 670 nm	1,2x10 <sup>-16</sup> bei 470 nm
σ <sub>max,780 nm</sub> [cm <sup>2</sup> ]	7,4x10 <sup>-16</sup> bei 590 nm	3,1x10 <sup>-16</sup> bei 670 nm	1,1x10 <sup>-16</sup> bei 470 nm

Tab. 3.3 Optische Wirkungsquerschnitte der Farbzentren in  $Ba_{1-x}Ca_xFBr:Eu^{2+}$  im Bereich ihres Stimulationsmaximums, bestimmt durch Stimulation mit 590 und 780 nm [Sch03].

Der Einfluss von Kalzium auf die Anzahl der Defekte, die bei gleicher Röntgendosis gebildet werden, ist in Abb. 3.25 (c) dargestellt. Man erkennt, dass die Anzahl bis zu einem Dotiergehalt von 1mol% stark ansteigt, dann aber drastisch abfällt. Dieser Anstieg kann durch eine leichtere Bildung von Defekten in der Umgebung von Ca-Ionen erklärt werden, da die Gitterverzerrung um ein Kalzium-Ion zu einer Schwächung der Bindungsenergie der umliegenden Halogenatome führt. Ob dieses Entfernen schon während der Synthese geschieht, z.B. als Ladungsausgleich für ein Sauerstoff-Ion oder erst während der Bestrahlung nach dem Itoh-Prozess, kann aus den Ergebnissen nicht gefolgert werden. Beide Prozesse führen allerdings zum gleichen Ergebnis, der Bildung von F<sub>A</sub>(Br<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>)-Zentren. Das schmale Optimum in der Dotierung hängt evtl. mit dem Abstand der Kalzium-Ionen zusammen. Bei einem Gehalt von 1mol% beträgt der Abstand im Mittel 4,5 Elementarzellen, d.h. es ist genug Kalzium vorhanden, um F<sub>A</sub>(Br<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>)-Zentren zu bilden, ohne dass diese sich zu Agglomeraten zusammenlagern. Ein höherer Gehalt führt möglicherweise zur Bildung solcher Agglomerate, die nicht mehr photostimulierbar sind.

Betrachtet man die Anpassungen an den Verlauf der LM-PSL für BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben, so fällt auf, dass auch diese  $F_A(Br^-, Ca^{2+})$ -ähnliche Zentren enthalten, ohne dass sie mit Kalzium dotiert wurden. In diesem Zusammenhang ist eine Publikation von Hackenschmied et al. zu betrachten, die den Einfluss des Europiumgehalts auf die PSL-Eigenschaften von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> beschreibt [Hac01]. Obwohl nicht näher darauf eingegangen wird, wird dort ein PSL-Spektrum einer BaFBr-Probe mit 3 mol% Eu gezeigt, das den Spektren von Cadotiertem BaFBr:Eu<sup>2+</sup> stark ähnelt. Da auch hier Barium durch ein kleineres Kation ersetzt wird, kann davon ausgegangen werden, dass Europium ähnlich auf die PSL Eigenschaften von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> wirkt wie Kalzium. Dies könnte auch die leichte Abweichung zwischen Anpassung und Messergebnissen auf der IR-Seite der PSL-Spektren erklären, die für BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben bei einer Anpassung mit reinen Fluor- und Bromfarbzentren auftritt. Die Abweichung kommt in diesem Fall durch die Bildung von F<sub>A</sub>(Br', Eu<sup>2+</sup>)-Zentren zustande.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Dotierung von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> mit Kalzium zwei Eigenschaften des Speicherleuchtstoffs positiv beeinflusst: zum Einen wird die Röntgenenergie bei einem Kalziumgehalt von 1 mol% effizienter in Speicherzentren umgewandelt und zum Anderen bedingt die langwellige Schulter der F<sub>A</sub>(Br<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>)-Zentren eine effektivere Stimulation des Speicherleuchtstoffs mit HeNe- oder Halbleiterlasern.

# 3.5. KX:Eu<sup>2+</sup> (X=Cl, Br)

Die Eignung von Kaliumhalogeniden als Speicherleuchtstoff für Röntgen-, UV- und Elektronenstrahlen ist in der Literatur in zahlreichen Arbeiten beschrieben [Nan94b, Cre97]. Eine systematische Untersuchung der Synthesebedingungen und der Dotierung für optimale PSL-Empfindlichkeit ist in mehreren Arbeiten von Nanto et al. [Nan94a, Nan94b, Nan96] zu finden. Um diese Ergebnisse zu verifizieren oder zu verfeinern, wurden eigene Experimente hinsichtlich der Syntheseatmosphäre, der Wahl des Aktivators und dessen Konzentration sowie Kodotierungen durchgeführt, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

# 3.5.1 Synthesebedingungen

Nanto et al. [Nan96] konnten zeigen, dass die PSL-Intensität mit der Temperatur während des Sinterns zunimmt. Allerdings führten sie die Synthese unter Luft durch. Untersuchungen an BaFBr:Eu<sup>2+</sup> haben aber gezeigt, dass die PSL-Intensität stark von der Syntheseatmosphäre abhängt (vgl. 3.4.1). Deshalb wurden vergleichende Messungen an KCI:Eu<sup>2+</sup> und KBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben durchgeführt, die jeweils unter Luft und unter Formiergas (5% H<sub>2</sub> in Ar) getempert wurden. Es zeigt sich, dass Proben, die unter Formiergas getempert wurden, eine etwa 20-25 mal höhere PSL-Intensität aufweisen als solche, die unter Luft getempert wurden (Einfügung in Abb. 3.26).

Die PSL-Intensität nach Bestrahlung mit gleicher Röntgendosis ist bei KCI:Eu<sup>2+</sup>-Proben generell niedriger als bei KBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben, was darauf zurückzuführen ist, dass in KCI aufgrund der kleineren mittleren Kernladungszahl weniger Energie der Röntgenröhre absorbiert wird. Berechnungen der Energieabsorption in beiden Leuchtstoffen für das Spektrum der verwendeten Röntgenröhre gemäß Gl. 2.9 haben ergeben, dass die Absorption in KBr um den Faktor 4,2 höher liegt als bei KCI. Betrachtet man die Photolumineszenzspektren nach UV-An-



Abb. 3.26 Vergleich der UV-Photolumineszenz bei Anregung mit 250 nm, Einfügung: Einfluss der Temperatmosphäre auf die PSL Intensität

regung so fällt auf, dass die 420 nm Emissionsbande des Eu<sup>2+</sup>lons bei an Luft getemperten Proben ebenfalls geringer ist als bei formiergasgetemperten Proben. Allerdings können sowohl KCI:Eu<sup>2+</sup> als auch bei bei KBr:Eu<sup>2+</sup> zusätzliche Emissionsbanden bei 490 nm, 535 nm und die Emissionen von Eu<sup>3+</sup> um 600 nm beobachtet werden. Analog zu Kap. 3.4.1 kann auch hier vermutet werden, dass dadurch der Rekombinationsenergie von Elektronen und Löchern neben Eu<sup>2+</sup>-Ionen weitere Zentren zur

Verfügung stehen, deren Lumineszenz aufgrund der Filter vor dem Photomultiplier nicht zur detektierten PSL beiträgt. Hinzu kommt, dass auch bei den Kaliumhalogenidspeicherleuchtstoffen die Intensität der Eu<sup>2+</sup>-Emission in oxidierend getempertern Proben geringer ist als bei Proben, die reduzierend getempert wurden. Es kann deshalb angenommen werden, dass durch die Sauerstoffbehandlung die Konzentration an Eu<sup>2+</sup> abnimmt und da die PSL-Intensität vom Eu<sup>2+</sup>-Gehalt abhängt (siehe Kap. 3.5.2), kann eine Veränderung des Europiumgehalts zu einer Verringerung der PSL-Intensität führen.

#### 3.5.2 Dotierung

Neben der Verwendung von Eu<sup>2+</sup> als Aktivator von Kaliumhalogeniden gibt es auch Arbeiten in der Literatur, in denen die Speicherleuchtstoffe mit In<sup>+</sup> dotiert werden [Rog95, Gyu00]. Da dieser Dopant einwertig ist, wird er ohne Bildung von Leerstellen zur Ladungskompensation ins Gitter auf Kaliumplätzen eingebaut.



Abb. 3.27 Vergleich der PSL von Eu<sup>2+</sup> und In<sup>+</sup>dotierten Speicherleuchtstoffen

Ein Vergleich der PSL-Intensität nach Röntgenbestrahlung zeigt jedoch (Abb. 3.27), dass sowohl im Fall von KBr als auch bei KCI die PSL-Intensität von Eu<sup>2+</sup>dotierten Proben signifikant höher liegt als bei In<sup>+</sup>-dotierten. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt im Fall von Eu<sup>2+</sup> für beide Leuchtstoffe bei etwa 0,05 mol%. Für KBr:In<sup>+</sup> liegt das Maximum bei 0,25 mol%, für KCI:In<sup>+</sup> konnte bis 0,5 mol% eine Zunahme der PSL-Intensität mit der Dotierkonzentration beobachtet werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass Europium besser

als Aktivator für eine optimale PSL-Empfindlichkeit geeignet ist als Indium. Um die optimale Dotierkonzentration jetzt nur für Europium genauer zu bestimmen, wurden weitere Proben mit unterschiedlichem Eu<sup>2+</sup>-Gehalt synthetisiert. Das Ergebnis der maximalen Empfindlichkeit bei 0,05 mol% wurde durch diese Messungen bestätigt. Liegt die Eu<sup>2+</sup>-Konzentration niedriger, dann ist der Abstand zwischen den Aktivator-Ionen so groß, dass die Wahrscheinlichkeit für eine resonante Übertragung der Rekombinationsenergie auf den Aktivator abnimmt, d.h. die Energie wird an einem nichtstrahlenden Zentrum abgebaut. Bei höheren Konzentrationen kommt es zur Energiemigration, d.h. ein angeregtes Eu<sup>2+</sup>-Ion überträgt seine Energie strahlungslos auf ein in der Nachbarschaft befindliches Eu<sup>2+</sup>-Ion. Dieser Energietransport findet solange statt, bis Lumineszenz ausgesendet wird oder die Energie strahlungslos abgebaut wird. Die Abnahme der Empfindlichkeit bei zu hohen Dotierkonzentrationen wird als "Concentration Quenching" bezeichnet.

Eine Möglichkeit, die Variation der PSL mit der Eu<sup>2+</sup>-Konzentration quantitativ zu beschreiben, ist das Konzept des "Large Activator Centers" (LAC) von Ewles und Lee [Ewl53]. Dieses Modell basiert auf folgenden Annahmen: (a) ein Aktivator-Ion hat keine weiteren Aktivator-Ionen in einem Abstand von n nächsten Nachbarn, (b) das Aktivator-Zentrum und Zentren, die nicht zur PSL beitragen ("Killer-Zentren") sind groß im Vergleich zur Gitterkonstante und (c) ein Aktivator-Zentrum wird nur dann Lumineszenz aussenden, wenn es keinen Überlapp mit einem anderen Zentrum aufweist. Das LAC-Modell beschreibt den Verlauf der PSL als Funktion der Eu<sup>2+</sup>-Konzentration mit

 $PSL=K/(1+\alpha c^{-1}exp(nc))$ 

GI. 3.10.

Dabei ist K ein Skalierungsfaktor, n die Anzahl der Matrixatome, die zusammen mit dem Aktivator das Aktivatorzentrum bilden und a ein Parameter, der das Verhältnis der Einfangwahrscheinlichkeiten des Aktivatorzentrums zum Killerzentrum beschreibt.

 $\alpha = \sigma_{\text{Killer}} C_{\text{Killer}} / \sigma_{\text{Aktivator}} exp(-nc_{\text{Killer}})$ 





Abb. 3.28 PSL Intensität als Funktion des Eu<sup>2+</sup>-Gehalts von KBr:Eu<sup>2+</sup> und KCI:Eu<sup>2+</sup>

In Abb. 3.28 kann man erkennen, Eu<sup>2+</sup>-Konzentrationen dass bei über 0,25 mol% das Konzept des LAC nicht in der Lage ist, den Verlauf der PSL korrekt zu beschreiben. Dies ist konsistent mit Untersuchungen von Ewles und Lee sowie Hackenschmied [Ewl53] [Hak01] an unterschiedlichen Systemen, die gezeigt haben, dass das Konzept der Large Activator Centers bei hohen Dotierkonzentrationen versagt, da im Gegensatz zu den Modellannahmen eine Sät-

tigung der PSL eintritt. Die Größe der Aktivator-Zentren in den beiden Leuchtstoffen ist vergleichbar, deutliche Unterschiede treten jedoch bei der Einfangwahrscheinlichkeit  $\alpha$  auf. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron nach seiner Befreiung aus einem Farbzentrum mit einem Zentrum rekombiniert, das nicht zur PSL beiträgt, ist bei KBr:Eu<sup>2+</sup> fast fünfmal so groß wie bei KCI:Eu<sup>2+</sup>. Diese hohe Einfangwahrscheinlichkeit resultiert in einer geringeren Effizienz des Speicherleuchtstoffs KBr:Eu<sup>2+</sup> und kann als ein Grund angenommen werden, warum die PSL-Intensität trotz vierfacher Röntgenabsorption nur um den Faktor zwei über der von KCI:Eu<sup>2+</sup> liegt.

Kaliumchlorid ist im Hinblick auf eine geringere  $\gamma$ -Absorption und hohe Empfindlichkeiten für Sekundärteilchen aus Neutroneneinfangreaktionen (vgl. Kap. 4.1) von außerordentlichem Interesse. Allerdings ist eine Anregung der PSL mit einem HeNe- oder Halbleiterlaser nicht effizient, da das Stimulationsmaximum bei 570 nm liegt. Deshalb ist es lohnenswert, nach Möglichkeiten zu suchen, das Anregungsmaximum zu größeren Wellenlängen zu verschieben.

GI. 3.11

Es ist bekannt [Fow68], dass eine Dotierung von KCI mit Lithium oder Natrium zur Bildung von gestörten Farbzentren, sogenannten  $F_A(CI^{-})$ -Zentren, führt, deren Stimulationsmaximum zu größeren Wellenlängen verschoben ist (vgl. Kap. 3.4.3). Eigene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass eine Verschiebung des Stimulationsmaximums um 10 nm mit einem Rückgang der PSL-Intensität um den Faktor drei erkauft werden muss. Deshalb scheint die Kodotierung von KCI:Eu<sup>2+</sup> mit kleineren Kationen kein gangbarer Weg zu sein, um die Stimulierbarkeit für rotes Laserlicht zu erhöhen.

Eine weitere Möglichkeit, das Stimulationsmaximum von KCI:Eu<sup>2+</sup> zu verschieben, ist durch Dotierung mit einem größeren Anion, z.B dem Brom, da das System KCI-KBr eine vollständige Mischbarkeit bei Raumtemperatur aufweist [Wrz12]. Neben der Gitterkonstante ändert sich auch die Lage des Stimulationsmaximums annähernd linear mit der Zusammensetzung [Sma63]. Abb. 3.29 (a) zeigt den Verlauf der PSL-Spektren bei Veränderung der Zusammensetzung von KBr:Eu<sup>2+</sup> nach KCI:Eu<sup>2+</sup>. In Abb. 3.29 (b) ist die Lage des Stimulationsmaximums und die Halbwertsbreite der Stimulationsbande als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. Es ist erkennbar, dass die Mischkristalle eine leichte Abweichung vom linearen Verhalten aufweisen: Die Abweichung ist am größten bei der Probe KBr<sub>0,5</sub>Cl<sub>0,5</sub>:Eu<sup>2+</sup> und beträgt 0,03 eV. Die Halbwertsbreite der Stimulationsbande ist bei dieser Probe ebenfalls am Größten.



(a)

(b)

Abb. 3.29 PSL Spektren von KBr<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>:Eu<sup>2+</sup>-Mischkristallen (a), Veränderung der Lage des PSL-Maximums und der Halbwertsbreite des Stimulationspeaks mit der Zusammensetzung (b)

Untersuchungen von Gnaedinger [Gna53] haben gezeigt, dass die Verbreiterung der Stimulationsbanden durch die Überlagerung von sieben Elementarbanden erklärt werden kann, entsprechend den sieben Möglichkeiten, in denen die beiden Anionen Chlor und Brom ein Farbzentrum oktaedrisch umgeben können. Eine Auftrennung des PSL-Peaks in die sieben Komponenten ist nach Kenntnis des Autors noch nicht experimentell geglückt, da die Banden selbst bei 4K noch sehr stark überlappen. Aus diesem Grund ist es auch nicht möglich, die Stimulationsbanden der Mischkristalle durch eine einfache Überlagerung von F(Br<sup>-</sup>)- und F(Cl<sup>-</sup>)-Zentren zu beschreiben.

In Abb. 3.29 fällt außerdem auf, dass die Intensität der PSL nicht proportional zur Zusammensetzung ist. Sie liegt für Mischkristalle deutlich unter dem Wert für KCI:Eu<sup>2+</sup>, obwohl sich die Röntgenabsorption ebenfalls linear mit dem Bromanteil in KBr<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub> verändert. Da sich die Methode der linear modulierten photostimulierten Lumineszenz (LM-PSL) als probates Mittel zur Bestimmung der Eigenschaften von Defekten erwiesen hat, wurde diese Methode angewendet, um zu bestimmen, ob die verringerte PSL-Intensität der Mischkristalle auf eine schlechtere Stimulierbarkeit oder auf eine geringere Anzahl stimulierbarer Defekte zurückzuführen ist.

Für die Anpassung des Kurvenverlaufs der LM-PSL gemäß Gl. 3.5 wurde bei allen Proben nur ein Fallentyp angenommen, da sich die Überlagerung der sieben Elementarbanden wie eine einzelne Falle verhält. Aus der Anpassung erhält man bei bekannter Intensität des Stimulationslichts den optischen Wirkungsquerschnitt für die Stimulation der Elektronen in den Farbzentren bei der jeweils verwendeten Wellenlänge. Mit Hilfe der PSL-Spektren, die den Verlauf der Stimulierbarkeit für verschiedene Wellenlängen wiedergeben, ist es dann möglich, die Wirkungsquerschnitte für die Wellenlänge des Maximums zu bestimmen. Tab. 3.4 gibt die so erhaltenen optischen Wirkungsquerschnitte wieder.

Probe	KBr:Eu <sup>2+</sup>	KBr <sub>0,75</sub> Cl <sub>0,25</sub> :Eu <sup>2+</sup>	KBr <sub>0,5</sub> Cl <sub>0,5</sub> :Eu <sup>2+</sup>	KBr <sub>0,25</sub> Cl <sub>0,75</sub> :Eu <sup>2+</sup>	KCI:Eu <sup>2+</sup>
λ <sub>max</sub> <b>[nm]</b>	650	630	610	590	570
σ[10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> ]	2,3	2,3	2,2	2,3	2,4

Tab. 3.4 Optische	Wirkungsquerschnitte	von KBr <sub>x</sub> Cl <sub>1-x</sub> :Eu <sup>2</sup>	<sup>2+</sup> -Mischkristallen
-------------------	----------------------	---	--------------------------------

Die erhaltenen Werte für KBr:Eu<sup>2+</sup> und KCI:Eu<sup>2+</sup> zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die von Kalnins et al. für KBr [Kal91] und von Doyle für KCI:Eu<sup>2+</sup> [Doy58] berichtet werden. Man erkennt auch, dass die Wirkungsquerschnitte der Mischkristalle nur unwesentlich von den Werten der beiden Speicherleuchtstoffe KCI:Eu<sup>2+</sup> und KBr:Eu<sup>2+</sup> abweichen. Dies bedeutet, dass die geringe PSL-Empfindlichkeit nicht auf eine schlechtere Stimulierbarkeit der Farbzentren, sondern auf eine geringere Zahl photostimulierbarer Zentren zurückzuführen ist. Vergleicht man die Anzahl der Defekte, die man bei der Auswertung der LM-PSL



erhält, mit der maximalen Intensität der PSL-Spektren, so ergibt sich eine akzeptable Übereinstimmung (Abb. 3.30). Proben mit der Zusammensetzung KBr<sub>0,25</sub>Cl<sub>0,75</sub>:Eu<sup>2+</sup> zeigen die geringste PSL-Empfindlichkeit und die geringste Anzahl photostimulierbarer Zentren.

Abb. 3.30 Empfindlichkeit von KBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>:Eu<sup>2+</sup>-Mischkristallen, bestimmt mittels PSL und LM-PSL

Um zu klären, wodurch diese verringerte Defektzahl bedingt ist, wurden Röntgendiffraktogramme der Proben aufgenommen.



Abb. 3.31 Rietveld-Anpassung einer  $KBr_{0,5}CI_{0,5}$ -Probe mit 11 Phasen, eingefügtes Bild: (200) Reflexe der untersuchten  $KBr_xCI_{1-x}$ -Proben



Abb. 3.32 Verteilung der Zusammensetzung in KBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>-Proben bestimmt durch Rietveld-Anpassung

Man beobachtet, dass die Breite der Reflexe bei halber Höhe (FWHM) im Fall der Mischkristalle deutlich über denen der reinen Substanzen liegt (eingefügtes Bild in Abb. 3.31). Um genauere Aussagen über die Veränderungen im Gitter machen zu können, wurde eine Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme vorgenommen. Zunächst wurden die Reflexe der reinen Substanzen angepasst, um die Breite der Reflexe und die Profilform im undotierten Gitter zu bestimmen. Danach wurden die Diffraktogramme der Mischungen angepasst, wobei angenom-

men wurde, dass jede Probe aus mehreren Phasen besteht, deren wirkliche Zusammensetzung leicht um die Soll-Zusammensetzung schwankt.

Abb. 3.31 zeigt eine solche Rietveld-Anpassung mit 11 Phasen für eine Probe mit der Sollzusammensetzung KBr<sub>0,5</sub>Cl<sub>0,5</sub> sowie die (200) Reflexe der untersuchten Proben. Die Skalierungsfaktoren der einzelnen Phasen können als Maß für die Anteile der Phasen gewertet werten. In Abb. 3.32 ist die Verteilung der Zusammensetzungen in KBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>-Proben dargestellt, die sich aus den Skalierungsfaktoren ergibt. Man erkennt, dass die Proben nicht aus einem statistischen Mischkristall mit einer definierten Zusammensetzung, sondern aus zahlreichen Mischkristallphasen bestehen, deren Zusammensetzung um den Mittelwert der Einwaage schwankt. Die Verbreiterung der Reflexe kommt demnach durch eine Überlagerung von Reflexen aus Phasen mit ähnlicher Zusammensetzung zustande.

Diese Messungen wurden an einer KBr<sub>0,5</sub>Cl<sub>0,5</sub>-Probe durch energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (EDX) mit einem Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM 20 UT, 200 kV, W-Kathode, EDX mit Ge Detektor) bestätigt. Für diese Probe wurde ein Brom/Chlor-Verhältnis von 1:1 mit einer Standardabweichung von 0,27 gefunden. Unabhängig von der Zusammensetzung gilt im Allgemeinen für Mischkristalle, dass die Bindungslängen zwischen den Atomen für gleiche Atom-Paare konstant sind [Ehr03], d.h. der Abstand K-Br oder Br-Cl ist in den untersuchten Kristallen nahezu unabhängig von den anderen umgebenden Atomen. Mittels Röntgenbeugung kann lediglich die mittlere Gitterkonstante der beteiligten Phasen bestimmt werden, wodurch ein Bindungsabstand zwischen Kalium- und den Halogenid-Ionen gefunden wird, der zwischen den Werten für die Abstände K-CI und K-Br liegt. Dies ist im Mittel auch richtig, allerdings nicht auf einer atomistischen Ebene. Durch die unterschiedlichen Bindungslängen kommt es in einem solchen statistischen Mischkristall zu einem Bruch der Symmetrie auf atomarer Ebene, denn unterschiedliche Bindungslängen können nicht unter Beibehaltung der kubischen Symmetrie erreicht werden. Da keine zusätzlichen Reflexe oder Aufspaltungen im Diffraktogramm gefunden werden, kann die Bildung einer Überstruktur ausgeschlossen werden. Global kann die Symmetrie deshalb nur durch die Bildung von Verzerrungen, Versetzungen oder anderen Gitterdefekten erreicht werden. Eine mögliche Erklärung für die geringere Empfindlichkeit der Mischkristalle ist, dass diese Spannungen die Bildung von Farbzentren oder Löchern behindern. Denkbar ist auch, dass Anionenkomplexe (Löcher) bei Zusammenlagerung von unterschiedlichen Halogenid-Ionen (BrCI<sup>°</sup>) weniger stabil sind als homogene Komplexe (Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub>).

### 3.5.3 Korngröße

Die Korngröße hat bei Kaliumhalogeniden wie auch bei Erdalkalihalogeniden einen großen Einfluss auf die PSL-Empfindlichkeit. Aus diesem Grund wurde die photostimulierte Lumineszenz von unterschiedlichen Korngrößenfraktionen der Speicherleuchtstoffe KCI:Eu<sup>2+</sup> und KBr:Eu<sup>2+</sup> untersucht. Anders als im Fall von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> ist jedoch eine Fraktionierung mit einer Siebtrennmaschine bei Kaliumhalogeniden nicht möglich, da die Pulver zur effizienten Trennung in einer niedrigviskosen Flüssigkeit dispergiert werden müssen, in der sie nicht lösbar sind. Aus diesem Grund ist eine Dispergierung in Alkoholen nicht anwendbar und unpolare, kurzkettige Kohlenwasserstoffverbindungen weisen eine hohe Flüchtigkeit, verbunden mit einer hohen Brandgefahr auf. Deshalb wurden KBr:Eu<sup>2+</sup> und KCI:Eu<sup>2+</sup>-Proben für unterschiedliche Zeit in einer Kugelmühle gemahlen und die mittlere Korngröße mittels Lichtmikroskopie bestimmt. Abb. 3.33 zeigt den Verlauf der maximalen PSL-Intensität von Kaliumhalogenidspeicherleuchtstoffen als Funktion der Korngröße. Ähnlich wie bei BaFBr:Eu<sup>2+</sup> tritt bei diesen Speicherleuchtstoffen eine starke Abnahme der PSL-Empfindlichkeit mit der Korngröße auf. Allerdings ist der Rückgang bei den Kaliumhalogeniden deutlich ausgeprägter als bei BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Wie bereits in Kap. 3.4.3 angesprochen, wird durch das Mahlen der Pulver mechanische Energie in die Körner eingebracht und das Gitter in der Nähe der Oberfläche stark gestört. Dadurch kommt es zur Bildung von Gitterfehlern wie Versetzungen, Stapelfehlern oder Zwillingskorngrenzen, an denen Elektronen und Löcher strahlungslos rekombinieren können. Für die These, dass durch das Mahlen Gitterstörungen als Zentren für strahlungslose Rekombination erzeugt werden, spricht, dass diese Defekte durch Anlassen der Proben wieder ausgeheilt werden können.



Abb. 3.33 Einfluss der Korngröße auf PSL-Intensität von KX:Eu<sup>2+</sup> (X=Cl, Br)

So steigt z.B. die PSL-Intensität einer KBr:Eu<sup>2+</sup>-Probe von < 2 a.u. bei einer Korngröße von 10 µm durch Tempern auf etwa 15 a.u. bei einem mittleren Korndurchmesser von 16 µm an. Eine mögliche Erklärung für die Tatsache, dass die PSL-Empfindlichkeit von KBr:Eu<sup>2+</sup> und KCI:Eu<sup>2+</sup> stärker mit der Korngröße zurückgeht als bei BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, ist, dass die Gitterstörungen in den Kaliumhalogeniden weiter in die Partikel hineinreichen. Diese Unterschiede können durch die verschie-

denen Gittertypen der Speicherleuchtstoffe erklärt werden: Die im BaFBr gegebene, leichte Spaltbarkeit senkrecht zur c-Achse aufgrund des tetragonalen Gitters hat zur Folge, dass ein Korn zerbricht, wenn die Störungen im Gitter ein gewisses Maß erreicht haben. Im hochsymmetrischen, kubischen Gitter der Kaliumhalogenide gibt es deutlich mehr Gleitebenen, auf denen sich Versetzungen bewegen können [Kin60] und es können mehr Gitterstörungen tiefer in den Leuchtstoff eindringen.

### 3.5.4 Atmosphäre

Ein guter Speicherleuchtstoff zeichnet sich nicht nur durch eine hohe Empfindlichkeit aus, er sollte diese Eigenschaft unter dem Einwirken der Atmosphäre auch beibehalten. Da bekannt ist, dass sowohl KBr als auch KCI hygroskopisch sind, ist der Einfluss von Luftfeuchtigkeit sowohl auf das "Fading"-Verhalten (Verblassen) als auch auf die Langzeitstabilität dieser beiden Leuchtstoffe untersucht worden. Dazu wurden Proben von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, KBr:Eu<sup>2+</sup> und KCI:Eu<sup>2+</sup> für 3 Stunden in einem Vakuumofen bei 200 °C getrocknet und ein Teil davon unter Schutzgasatmosphäre in einer Kapillare deponiert und diese dann verschlossen. Der Rest der Proben wurde für 24 Stunden in einem Exzikator mit 95% Luftfeuchtigkeit gelagert und dann ebenfalls in Kapillaren eingeschlossen. Zur Bestimmung des Fadings wurden die Proben mit Röntgenstrahlung belichtet, für unterschiedliche Zeiten im Dunkeln gelagert und danach ausgelesen. Als Maß für die Empfindlichkeit wurde die Höhe des PSL-Signals im Maximum verwendet. Abb. 3.34 gibt den Verlauf des Bleachings der drei Speicherleuchtstoffe wieder. Man erkennt, dass Proben, die einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt waren, anfänglich etwa 10-15 % weniger PSL zeigen als solche, die unter Schutzgas in die Kapillaren eingefüllt wurden.



Abb. 3.34 Rückgang der PSL-Intensität von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> und KX:Eu<sup>2+</sup> (X=Cl,Br) nach unterschiedlicher Lagerzeit im Dunkeln nach Bestrahlung (Verblassen)

Dieser Unterschied lässt sich auf die verschiedenen Packungsdichten der Pulver in den Kapillaren zurückführen, deren Bestimmung bei den feuchten Proben nicht möglich war, da Teile der Pulvermenge nicht ganz in der Kapillare nach unten gerutscht sind. Eine wichtige Beobachtung ist jedoch, dass die aufgebrachte Röntgeninformation im Fall von KBr:Eu<sup>2+</sup> deutlich schneller abnimmt, als dies bei KCI:Eu<sup>2+</sup> oder BaFBr:Eu<sup>2+</sup> der Fall ist. Diese Beobachtung weicht von der von Nanto et al. [Nan00] ab, die berichten, dass bei BaFBr:Eu<sup>2+</sup> der Rückgang der Intensität stärker aus-

geprägt ist als bei Kaliumhalogeniden. Allerdings wurde in der Publikation von Nanto auch ein feinkörniges BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Pulver (5-10 µm) in einer Bildplatte von Fuji mit Kaliumhalogenidproben verglichen, die zu keramischen Pellets (Tabletten) verpresst wurden. Wie in Kap. 3.4.2 gezeigt, hängt jedoch bei BaFBr:Eu<sup>2+</sup> das Fading von der Korngröße ab, so dass diese beiden Ergebnisse nicht zwangsläufig widersprüchlich sein müssen.



Abb. 3.35 UV-Photolumineszenz-Spektren von KBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben nach unterschiedlicher Lagerungsdauer (a), Rückgang der PSL-Intensität durch Einfluss der Atmosphäre (b)

Wiederholungen von PSL-Messungen an KBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben, die für 8 Monate an Luft gelagert wurden, haben gezeigt, dass die PSL-Intensität auf ein nicht mehr messbares Maß abgenommen hat. Kaliumchloridproben hingegen zeigen in diesem Zeitraum nur einen vergleichbar geringen Rückgang der PSL-Intensität von etwa 20-30%. Dieses Verhalten ist durch die chemischen Eigenschaften von Kaliumbromid zu erklären: da dieses Salz hygroskopisch ist, nimmt es Feuchtigkeit aus der Umgebung auf, die in das Gitter eingelagert wird. Dieses Wasser kann dann Eu<sup>2+</sup> zu Eu<sup>3+</sup> oxidieren. Abb. 3.35 (a) gibt die UV-Photolumineszenz-Spektren der KBr:Eu<sup>2+</sup>-Probe bei einer Anregung mit 250 nm wieder. Man erkennt deutlich, dass der größte Teil der Eu<sup>2+</sup>-Ionen zu Eu<sup>3+</sup> oxidiert wurde, da die charakteristische Eu<sup>2+</sup>-Bande bei 420 nm stark abgenommen hat, dafür aber drei Linien des Eu<sup>3+</sup> um 600 nm beobachtet werden können. Die gleichen Mechanismen bewirken auch den Rückgang der Empfindlichkeit von KCI:Eu<sup>2+</sup>, allerdings ist der Effekt weniger stark ausgeprägt, da KCI eine ge-Hygroskopizität aufweist. Um deshalb die Langzeitstabilität und rinaere das Alterungsverhalten der Kaliumhalogenid-Speicherleuchtstoffe zu bestimmen, wurde die PSL-Intensität der getrockneten Proben in geschlossenen Kapillaren mit Pulvern verglichen, die in einer offenen Küvette der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt waren (Abb. 3.35 (b)). Man sieht, dass die Empfindlichkeit von KBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben innerhalb von 88 Tagen um etwa 40 % abnimmt, wenn das Pulver der Umgebungsluft ausgesetzt ist. Die Probe, die in der Kapillare aufbewahrt wurde und auch die KCI:Eu<sup>2+</sup>-Proben zeigen nur einen sehr geringen Rückgang der Empfindlichkeit von etwa 5-10 %.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Bildplatten aus Kaliumhalogeniden bei einer praktischen Anwendung gekapselt werden müssen, um zu verhindern, dass die Empfindlichkeit aufgrund von Umgebungsfeuchtigkeit mit der Zeit abnimmt.

# 4. Eigenschaften verschiedener Bildplattensysteme

# 4.1. Eigenschaften von Konverter und Speicherleuchtstoffkombinationen

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten, die die Eignung einer Kombination von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> als Speicherleuchtstoff und Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Neutronenkonverter für eine Anwendung in Neutronenbildplatten beschreiben [Büc93, Kar94, Cip97, Tho99a, Che00]. Deutlich weniger Gruppen haben sich mit einer Kombination von LiF und BaFBr:Eu<sup>2+</sup> beschäftigt [Tak96, Taz99, Tho99b] und soweit dem Autor bekannt ist, wird im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal über eine Kombination von Kaliumhalogeniden und LiF zur Verwendung in Bildplatten berichtet [Sch02]. Da jedoch ein Hauptziel dieser Arbeit die Entwicklung eines Neutronendetektors mit niedriger  $\gamma$ -Empfindlichkeit ist, wird im folgenden Kapitel verstärkt auf das LiF/KX:Eu<sup>2+</sup> System eingegangen.

#### 4.1.1 Neutronen- und γ-Sensitivität



Abb. 4.1 Neutronen-Absorption für unterschiedliche KCI-Konverterkombinationen und Neutronenwellenlängen

Der erste Schritt bei der Detektion von Neutronen in einer Bildplatte ist die Absorption der Neutronen. Um eine hohe Quanteneffizienz (DQE, Detective Quantum Efficiency) zu erreichen, muss ein möglichst großer Anteil der einfallenden Neutronen in der Bildplatte absorbiert werden. Abb. 4.1 zeigt eine Berechnung des Anteils absorbierter Neutronen nach GI. 2.1 für unterschiedliche Wellenlängen und Konverterkombinationen. Für die Berechnung des Wirkungsquerschnitts wurde im Fall von GdF<sub>3</sub> natürliches Gadolinium angenommen, während der Berechnung

des Absorptionsquerschnitts von LiF eine Mischung aus 90% <sup>6</sup>Li und 10% <sup>7</sup>Li zugrunde gelegt wurde. Diese Mischung wird im Folgenden als <sup>6</sup>LiF bezeichnet, da dies der Zusammensetzung des angereicherten LiF entspricht, das bei einem Teil der Proben verwendet wurde. Man erkennt, dass kalte Neutronen ( $\lambda_N$ =5 Å) deutlich stärker absorbiert werden als thermische ( $\lambda_N$ =1,8 Å) (vgl. Abb. 2.1), da der Absorptionsquerschnitt mit steigender Wellenlänge der Neutronen zunimmt.

Es fällt auch auf, dass selbst bei einer Schichtdicke von 1000 µm nicht alle Neutronen am <sup>6</sup>LiF absorbiert werden, während im Fall von Gd-haltigen Proben Schichtdicken von weniger als 400 µm zur vollständigen Absorption führen. Da die zum Erreichen einer vollständigen Neutronenabsorption am <sup>6</sup>LiF notwendigen Schichtdicken von mehreren Millimetern für eine Anwendung nicht praktikabel sind<sup>4</sup>, reduziert sich die maximal erreichbare DQE (vgl. Kap. 4.5) schon beim ersten Schritt der Detektion.

Im zweiten Schritt erzeugen die emittierten Sekundärpartikel in den Leuchtstoffen Defekte, die dort gespeichert werden müssen. Dabei spielt die Reichweite der Sekundärteilchen eine große Rolle, da durch diese Reichweite die maximale Korngröße der Speicherleuchtstoffe festgelegt wird. Die Korngröße der Phosphore (und der Konverter) muss so gewählt werden, dass sichergestellt werden kann, dass mindestens ein Sekundärpartikel pro Einfangreaktion den Leuchtstoff erreichen kann, selbst wenn dieser erst durch einen Konverterpartikel transmittiert werden muss.

Hochenergetische Ionen, die in einen Festkörper eindringen, werden entweder durch Impulsübertrag auf die Kerne des Zielmaterials ("nuclear stopping") oder durch Anregung der Elektronen des Zielatoms ("electronic stopping") abgebremst. Eine Beschreibung der Wechselwirkungsmechanismen sowie Modelle zur Berechnung der Energiedeposition und Reichweite der Ionen sind in den Arbeiten von Biersack [Bie80] und Ziegler [Zie80] zu finden. Auf diesen Arbeiten basiert auch das Programm "SRIM" (**S**topping and **R**ange of Ions in **M**atter), eine Monte-Carlo Berechnung der Wechselwirkungen von Ionen mit einem Festkörper. Das Programm SRIM wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung des Energieeintrags und der Reichweite von Sekundärteilchen verwendet. Die Berechnung erfolgt durch eine vollständige quantenmechanische Betrachtung der Ion-Zielatom-Stöße, d.h. eine Berücksichtigung von abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkungen einschließlich Austausch- und Korrelationswechselwirkungen zwischen überlappenden Elektronenhüllen, elektronischer Anregung und Bildung von Plasmonen.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Neben der technologischen Schwierigkeit, homogene Filme mit einer Dicke von mehreren Millimetern herzustellen, ist vor allem die begrenzte Reichweite des Lichts aufgrund von Streuung in der Bildplatte der limitierende Faktor.

Abb. 4.2 (a) gibt die mittels SRIM berechneten Reichweiten von Sekundärteilchen nach einer Neutroneneinfangreaktion an <sup>6</sup>LiF in unterschiedlichen Materialien wieder. Man erkennt, dass die Reichweite des <sup>3</sup>H-Ions deutlich über der des <sup>4</sup>He-Ions liegt, weshalb dieses Ion auch den Hauptbeitrag zur Defekterzeugung im Speicherleuchtstoff liefert. Weiter fällt auf, dass die Korngröße der LiF-Partikel kleiner als 20 µm sein muss, um sicherzustellen, dass alle <sup>3</sup>H-Ionen aus dem Konverter in den Speicherleuchtstoff gelangen können. Dies hat zur Folge, dass auch die Speicherleuchtstoffpartikel ~ 20 µm groß sein sollten. Eine geringere Korngröße hätte die Vorteile einer höheren Homogenität und eines höheren Energieeintrags in den Speicherleuchtstoff, allerdings nimmt die PSL-Empfindlichkeit stark mit der Korngröße ab (vgl. Kap. 3.4.2 und 3.5.2).



Abb. 4.2 Reichweite von Sekundärteilchen aus Neutroneneinfangreaktion an <sup>6</sup>Li in Festkörpern (a), Energieverlust eines 2,74 MeV <sup>3</sup>H-Ions in LiF (b)

Die größere Reichweite des Tritium-Ions in KX (X=CI, Br) im Vergleich zu BaFBr ist auf geringere Atom- bzw. Elektronendichten zurückzuführen: Die Ionen erfahren weniger Wechselwirkungen und werden dadurch weniger stark abgebremst. Abb. 4.2 (b) zeigt, dass der größte Energieverlust der Ionen kurz vor der maximalen Reichweite auftritt, d.h. selbst diejenigen Ionen, die zuerst noch den Konverter durchdringen müssen, erzeugen immer noch ausreichend Defekte im Phosphor. Um die Empfindlichkeit der Speicherleuchtstoffe für Konversionspartikel zu untersuchen und um das optimale Volumenverhältnis von Konverter zu Phosphor zu finden, wurden BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-, KBr:Eu<sup>2+</sup>- und KCI:Eu<sup>2+</sup>-Pulver mit unterschiedlichen Mengen <sup>nat</sup>LiF (30, 50, 70 and 90 mol%) und GdF<sub>3</sub> (20, 35 and 50 mol%) gemischt. Die Proben wurden in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 mm an der Einrichtung für Kalte Neutronen (EKN) am Reaktor DIDO des Forschungszentrums Jülich bestrahlt. Das EKN liefert einen weißen Neutronenstrahl mit einem Fluss von  $1,3\cdot10^8$  Neutronen cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> bei einem Intensitätsmaximum von 5 Å. Der Anteil der absorbierten Neutronen wurde mit einem <sup>3</sup>He-Zähler hinter der Probe bestimmt. Das PSL-Signal, das durch Neutronen bzw.  $\gamma$ -Quanten (nachfolgend als PSL(n) bzw. PSL( $\gamma$ ) bezeichnet) erzeugt wird, wurde folgendermaßen unterschieden: Im Fall der PSL(n) wurde der Neutronenstrahl zur Signalerzeugung genutzt, während für die PSL( $\gamma$ ) ein 0,6 mm dickes Abschirmblech aus Cadmium vor der Probe zur Absorption aller Neutronen genutzt wird.



Abb. 4.3 Vergleich der PSL(n) und PSL( $\gamma$ ); bei Proben, die nur PSL(n) zeigen, wurde die PSL( $\gamma$ ) nicht bestimmt.

Aufgrund der (n, $\gamma$ )-Reaktion wird dadurch die  $\gamma$ -Dosis im Strahl von 4 mS/h auf 45 mS/h angehoben. Nach dem Belichten wurden die Proben mit dem in Kap. 3.3.2 beschriebenen Messaufbau ausgelesen und die PSL-Signalhöhe im Maximum als Maß für die Empfindlichkeit gewählt. Zusätzlich wurde die PSL-Intensität auf den Anteil der absorbierten Neutronen normiert, um das PSL-Signal pro absorbiertem Neutron zu erhalten. Während die PSL(n) für alle Proben bestimmt wurde, fand eine Bestimmung der PSL( $\gamma$ ) nur an ausgewählten Proben statt.

Man erkennt in Abb. 4.3, dass BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben die höchste PSL(n) zeigen, wenn sie mit 35 mol% GdF<sub>3</sub> gemischt werden. Für LiF liegt der optimale Konverteranteil bei 70 mol%. Diese Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen von Thoms et al. für Gd-Konverter [Tho97b] und weichen nur gering ab vom Optimum, das von Takahashi et al. [Tak96] für LiF berichtet wurde. Die gleichen Maxima in der PSL-Empfindlichkeit werden auch bei den Kaliumhalogeniden beobachtet.

Während  $GdF_3$ -haltige Proben die einfallenden Neutronen nahezu vollständig absorbieren, tritt bei Proben, die <sup>nat</sup>LiF enthalten, eine Transmission von 65-90 % auf.

Werden Proben, die GdF<sub>3</sub> enthalten, nach der Neutronenbelichtung einer Seite der Küvette von beiden Seiten ausgelesen, so erhält man auf der Seite der Belichtung eine zehnmal höhere PSL(n) als auf der abgewandten Seite. Bei LiF-haltigen Proben wird im Unterschied dazu auf beiden Seiten etwa das gleiche PSL(n)-Signal festgestellt. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Berechnungen für Abb. 4.1, da Gadolinium die meisten Neutronen nahe der Oberfläche absorbiert und entsprechend Farbzentren gebildet werden, die Defekterzeugung bei LiF-Proben dagegen eher homogen in der gesamten Probe erfolgt. Durch die begrenzte Reichweite des Ausleselichts aufgrund von Lichtstreuung ist dann beim Auslesen von der Rückseite im Falle des GdF<sub>3</sub> auch nur ein kleiner Teil der Farbzentren stimulierbar.

Um die  $\gamma$ -Emfindlichkeit der Proben zu bestimmen, wurden in einem ersten Versuch die Neutronen am Strahlrohrausgang mit einer <sup>6</sup>Li-haltigen Platte absorbiert und so die Proben nur mit den im Strahl vorhandenen  $\gamma$ -Quanten belichtet. Da diese  $\gamma$ -Dosis für akzeptable Belichtungszeiten zu gering war, wurden die Neutronen in einem zweiten Schritt an einem Cadmiumblech absorbiert. Während bekannt ist, dass Cd nach einer (n, $\gamma$ )-Reaktion hauptsächlich  $\gamma$ -Quanten mit Energien von 558 bzw. 618 keV aussendet, liegen über das  $\gamma$ -Spektrum im Neutronenstrahl oder in der Versuchshalle keine Informationen vor.

Deshalb ist es anhand des hier bestimmten  $PSL(n)/PSL(\gamma)$ -Verhältnisses auch nur möglich, Konverter-Phosphor-Gemische untereinander zu vergleichen. Untersuchungen von Massalovich et al. [Mas03] an einer Neutronenbildplatte von Fuji (BAS-IP ND 2025) haben gezeigt, dass eine  $\gamma$ -Dosis von 1  $\mu$ S/h einem Neutronenäquivalent von 1,2 Neutronen cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> entspricht.



Abb. 4.4 Verhältnis von PSL(n) zu PSL( $\gamma$ ): man beachte die unterschiedliche Skalierung auf den Ordinaten

Betrachtet man die  $\gamma$ -Empfindlichkeit der Proben in Abb. 4.3, so fällt auf, dass KBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben eine etwa zehnmal geringere PSL( $\gamma$ ) aufweisen als BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Proben. Allerdings ist auch die PSL(n) um mindestens eine Größenordnung geringer. KCI:Eu<sup>2+</sup>-Proben hingegen weisen ebenfalls eine geringe  $\gamma$ -Empfindlichkeit auf, jedoch eine zu BaFBr:Eu<sup>2+</sup> vergleichbare PSL(n). Abb. 4.4 zeigt das Verhältnis von PSL(n) zu PSL( $\gamma$ ) für die untersuchten Proben.

Die unterschiedlichen n/y-Verhältnisse können wie folgt interpretiert werden: Anhand von Abb. 4.3 wird deutlich, dass die  $PSL(\gamma)$  hauptsächlich vom Anteil des Speicherleuchtstoffs in der Mischung abhängt und weniger von der Art des Konverters. Die großen Unterschiede im Neutronen/Gamma-Verhältnis können daher nur von großen Unterschieden in der Neutronenempfindlichkeit herrühren. Dieser Unterschied resultiert aus einem größeren PSL(n)-Signal pro Neutronenabsorption aufgrund der höheren, nutzbaren Energie der Einfangreaktion an einem <sup>6</sup>Li-Ion. Dieser Energieunterschied erhöht das n/γ-Verhältnis von LiF-haltigen Proben um einen Faktor 2-8 gegenüber Proben, die GdF<sub>3</sub> enthalten. Um diese These zu stützen, wurden zusätzliche Messungen an Proben durchgeführt, die <sup>6</sup>LiF anstelle von <sup>nat</sup>LiF enthalten. Wie erwartet, nimmt der Anteil der absorbierten Neutronen auf 50-90% zu. Gleichzeitig beobachtet man, dass sich die PSL(n) bei gleicher PSL( $\gamma$ ) um etwa eine Größenordnung erhöht. In Abb. 4.5 ist der Anstieg der PSL(n) pro absorbiertem Neutron bei einem Austausch von <sup>nat</sup>LiF gegen <sup>6</sup>LiF dargestellt. In Kombination mit Abb. 4.3 kann man erkennen, dass die PSL-Empfindlichkeit pro Neutron bei Verwendung von <sup>6</sup>LiF um einen Faktor 20-25 höher liegt als bei Proben, die GdF<sub>3</sub> enthalten. Ähnliche Werte wurden auch von Karasawa et al. [Kar94] berichtet. Betrachtet man ausschließlich die nutzbare Energie, dann sollte das PSL-Signal etwa 68 mal höher sein.



Abb. 4.5 Steigerung der PSL-Intensität nach Austausch von <sup>nat</sup>LiF durch <sup>6</sup>LiF

Folgende Gründe können jedoch als Ursache für die geringere PSL-Ausbeute angenommen werden:

Die Neutronen werden erst weit in der Probe absorbiert und die entstehenden Farbzentren werden vom Ausleselicht aufgrund von Streuung nur schwach angeregt. Die Zunahme der PSL-Intensität um den Faktor 10 bei einem Anstieg der Neutronenabsorption um den Faktor 3 bei Verwendung von <sup>6</sup>Li anstelle von <sup>nat</sup>Li zeigt, dass dies einer der Hauptgründe ist.

Ein Teil der freiwerdenden Energie wird bei Selbstabsorption der Sekundärteilchen im Konverter vernichtet, ohne dass Farbzentren im Speicherleuchtstoff gebildet werden. Sind in der Probe Inhomogenitäten, d.h. Agglomerate von Konverter oder Phosphor, vorhanden, erhöht sich die Selbstabsorption noch weiter. Untersuchungen an Szintillatoren [Kni98] haben gezeigt, dass die Lichtausbeute pro eingestrahlter Teilchenenergie mit zunehmender Dichte der Ionisationsspur zurückgeht. Obwohl die Energien der Sekundärteilchen von <sup>6</sup>Li nur um einen Faktor von 1,7 über denen von <sup>10</sup>B liegen, ist die Lichtausbeute um etwa eine Größenordnung intensiver, da die Ionisationsdichte von <sup>7</sup>Li deutlich über der von <sup>3</sup>H liegt. Ein ähnliches Verhalten kann auch für die Bildung und Speicherung von Farbzentren in Speicherleuchtstoffen angenommen werden, da eine zu hohe Dichte an freien Ladungsträgern die Effizienz der Speicherung deutlich verringern dürfte. Dieses als "Quenching" bezeichnete Verhalten trägt wahrscheinlich auch dazu bei, dass der energetische Vorteil von <sup>6</sup>Li gegenüber Gadolinium nicht voll zum Tragen kommt. Ein weiterer Faktor ist die Bildung von Defekt-Agglomeraten.

Perez et al. [Per94] konnten zeigen, dass es bei Bestrahlung von LiF mit hochenergetischen Kohlenstoff- und Argon-Ionen zu einer verstärkten Bildung von M-Zentren aufgrund der hohen Dichte der Ionisationsspur kommt. Die Dichte der Ionisationsspur liegt bei den Sekundärteilchen aus der Li-Einfangreaktion höher als die der Elektronen aus der Gd-Einfangreaktion, weshalb wahrscheinlich ein größerer Teil der Energie zur Erzeugung von M-Zentren aufgewendet wird, welche nicht photostimulierbar sind.

Um eine möglichst hohe Empfindlichkeit der Bildplatten für Neutronen zu erreichen, ist es notwendig, ein optimales Mischungsverhältnis von Speicherleuchtstoff und Neutronenkonverter zu finden. Es ist offensichtlich, dass die Neutronenabsorption mit der Menge an Konverter zunimmt.

Auf der anderen Seite reduziert sich die Effizienz der Farbzentrenbildung, wenn der Anteil an Speicherleuchtstoff in der Mischung abnimmt. Da die gemessene PSL-Intensität proportional zur Anzahl der Farbzentren ist, lässt sich die PSL-Intensität als Funktion des Molbruchs x des Speicherleuchtstoffs in der Konverter-Phosphor-Mischung ausdrücken:

$$PSL(x) \propto \left(1 - e^{-N_c^*\sigma(\lambda)d}\right) \cdot \frac{N_c x}{AN_p(1-x) + N_c x}$$
  
mit  $N_c^*(x) = N_c \cdot \frac{N_p(1-x)}{N_p(1-x) + N_c x}$   
Gl. 4.1

 $\sigma(\lambda)$ : Absorptionsquerschnitt für Neutronen, d: Probendicke; N<sub>c</sub> bzw.N<sub>p</sub>: Kerndichte des Konverters bzw. Phosphors, A = [dE/dx]<sub>c</sub>/[dE/dx]<sub>p</sub>: Verhältnis der Energiedeposition für Konverter und Phosphor [*Mas03*].



Abb. 4.6 PSL von Proben mit <sup>nat</sup>LiF-Konverter bei unterschiedlicher Zusammensetzung (a), nach Gl. 4.1 berechnete PSL Empfindlichkeit als Funktion der Zusammensetzung für unterschiedliche Neutronenwellenlängen (b) [Mas03]

In Abb. 4.6 a ist die Übereinstimmung der Funktion mit den beobachteten PSL-Intensitäten für Proben, die <sup>nat</sup>LiF als Konverter enthalten, dargestellt. Da die Absorption von der Wellenlänge der Neutronen abhängt, ist es sinnvoll, die Betrachtung des PSL-Verlaufs für unterschiedliche Wellenlängen vorzunehmen, mit denen am SV30 Experimente durchgeführt werden sollen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.6 b gezeigt. Man erkennt, dass Bildplatten aus 70 mol% LiF und 30 mol% Speicherleuchtstoff für die berechneten Neutronenwellenlängen im oder nahe des Maximums für eine optimale Zusammensetzung liegen. Daraus folgt, dass Bildplatten aus 30 mol% KCI:Eu<sup>2+</sup>-Speicherleuchtstoff und 70 mol% <sup>6</sup>LiF-Konverter bei einem relativ breiten Spektrum von Neutronenenergien eine zufriedenstellende Zusammensetzung aufweisen.

Um Aussagen über die  $\gamma$ -Absorption der verschiedenen Speicherleuchtstoff-Konverterkombinationen machen zu können, wurde die deponierte Energie pro Fläche für 1 mm dicke Pellets berechnet. Da keine Informationen über das  $\gamma$ -Spektrum im Strahl des EKN vorliegen, wurde das  $\gamma$ -Spektrum des japanischen Reaktors JRR-3M (JAERI) verwendet [Kar99], da dessen thermische Leistung und Neutronenfluss mit dem Reaktor DIDO am FZ Jülich vergleichbar sind. Der Hauptteil der  $\gamma$ -Quanten hat eine Energie < 300 keV, im Bereich oberhalb von 300 keV ist das Spektrum gleichmäßig flach, nur vereinzelt treten Peaks auf.

Abb. 4.7 zeigt die berechnete, deponierte Energie, bei der man eine akzeptable Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten  $PSL(\gamma)$  feststellen kann. Man erkennt, dass hierbei deutlich mehr Energie der  $\gamma$ -Quanten in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> als in den Kaliumhalogeniden absorbiert wird.



Die deponierte Energie wie auch die PSL( $\gamma$ ) sind für die beiden Kaliumhalogenide vergleichbar niedrig, allerdings zeichnet sich KCI:Eu<sup>2+</sup> durch eine höhere Empfindlichkeit für Sekundärteilchen aus, weshalb mit diesem Material eine bessere n/ $\gamma$ -Diskriminierung (vgl. Abb. 4.4) möglich ist.

Abb. 4.7 Vergleich der gemessenen  $PSL(\gamma)$  mit berechneter Energiedeposition in verschiedenen Phosphor-Konvertermischungen

Karasawa et al. [Kar99] haben an kommerziellen Bildplatten von Fuji (BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mittels radioaktiver Isotope mit unterschiedlichen Zerfallsenergien das Neutronenäquivalent eines  $\gamma$ -Photons für diese Energien bestimmt. Sie berichten, dass die  $\gamma$ -Empfindlichkeit für Photonen mit weniger als 300 keV äquivalent ist zu der Hälfte der Empfindlichkeit für ein thermisches Neutron, für Energien über 300 keV liegt das Photonenäquivalent bei etwa 1/40. Legt man die Erkenntnisse aus Abb. 4.4 und 4.6 zugrunde, so kann man abschätzen, dass die  $\gamma$ -Empfindlichkeit für weiche (<300 keV)  $\gamma$ -Strahlung einem Neutronenäquivalent von 1/20 entspricht, für harte  $\gamma$ -Quanten entsprechend etwa 1/400.

Eine weitere Anforderung an einen Detektor neben der geringen γ-Empfindlichkeit ist ein großer, linearer Dynamikbereich. Karasawa et al. [Kar94] berichten, dass das System BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen Dynamikbereich von mehr als 1:10<sup>5</sup> aufweist. Um vergleichbare Messungen an eigenen Proben durchführen zu können, wurden diese am EKN für unterschiedlich lange Zeiten bestrahlt und es wurden zur weiteren Reduzierung der Strahlintensität Polyäthylen-Abschwächer verwendet. Die Messung des Neutronenflusses wurde wie oben beschrieben mit einem <sup>3</sup>He-Zählrohr durchgeführt. Abb. 4.8 zeigt, dass BaFBr:Eu<sup>2+</sup> nicht nur mit Gadolinium einen Dynamikbereich von 5 Größenordnungen aufweist, sondern auch bei Verwendung von LiF als Konverter.





Das gleiche Verhalten wird auch bei KCI:Eu<sup>2+</sup> beobachtet. Aufgrund der geringen Nachweiswahrscheinlichkeit eines PSL-Photons im verwendeten PSL-Spektrometer konnten nur Experimente mit vergleichsweise hohen Neutronendosen durchgeführt werden. Auch wenn diese Dosen eher im Bereich der Neutronenradiographie und weniger im Bereich der Diffraktometrie liegen, so ist durch dieses Ergebnis doch erkennbar, dass Detektoren, die KCI:Eu<sup>2+</sup> als Speicher-

leuchtstoff enthalten, beim Nachweis von Neutronen einen großen Dynamikbereich aufweisen können.

## 4.1.2 Neutronenaktivierung

Bei der Bestrahlung von Materie mit Neutronen kann es zu Kernreaktionen und zur Bildung von radioaktiven Isotopen kommen. Während diese Neutronenaktivierung in der Analytik eine hochempfindliche Methode zum Nachweis von Spurenelementen darstellt, ist die Aktivierung von Bildplatten unerwünscht. Die beim Zerfall der instabilen Isotope ausgesendeten  $\gamma$ -Quanten führen zur Selbstbelichtung der Bildplatte und zur Entstehung von Geisterbildern. Hinzu kommt noch die mögliche Strahlenbelastung für den Anwender. Untersuchungen von Kobayashi et al. [Kob98] und Tazaki et al. [Taz99] an kommerziellen Bildplatten von Fuji haben gezeigt, dass deren Neutronenaktivierung vor allem auf <sup>152</sup>Eu und <sup>82</sup>Br zurückzuführen ist. Kaliumhaltige Bildplatten sind auch ohne Neutronenbestrahlung schwach radioaktiv, da natürlich vorkommendes Kalium 0,0117 % <sup>40</sup>K enthält, das mit einer Halbwertszeit von 1,277·10<sup>9</sup> a zerfällt.

Um die Aktivierung von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-haltigen Bildplatten mit solchen zu vergleichen, die KCI:Eu<sup>2+</sup> enthalten, wurden Proben am EKN mit Neutronen bestrahlt und deren Aktivität, in einem gegen die natürliche Umgebungsstrahlung gut abgeschirmten  $\gamma$ -Spektrometer, 30 Minuten sowie etwa 2 Tage nach Ende der Bestrahlung bestimmt. Nach beiden Zeiten liegt die Aktivität pro Volumen der BaFBr:Eu<sup>2+</sup> Probe über der der KCI:Eu<sup>2+</sup>-Probe. Um die Aktivität A(t) (Zerfälle pro s) der Proben abschätzen zu können, wurde die Aktivierung mit Neutronen an den Ausgangsisotopen j mit den Atomdichten  $\rho_j$  entsprechend ihrer Isotopen- (x<sub>1,j</sub>) und Molanteile (x<sub>M,j</sub>) in einem Volumen von 1 cm<sup>3</sup> während der Bestrahlung für die Zeit t<T<sub>0</sub> sowie der nachfolgende Zerfall für die Zeit t>T<sub>0</sub> berechnet.

während der Bestrahlung für Zeit 
$$t < T_0$$
  

$$A(t < T_0) = \sum_{j} \rho_j x_{I,j} x_{M,j} \sigma_j \Phi_n [1 - \exp(-\lambda t)]$$
nach der Bestrahlung für Zeit  $t > T_0$   

$$A(t > T_0) = A(T_0) \exp(-\lambda t) = \sum_{j} \rho_j x_{I,j} x_{M,j} \sigma_j \Phi_n [1 - \exp(-\lambda T_0)] \exp(-\lambda t)$$
Gl. 4.2

 $σ_j$ : Absorptionsquerschnitt, Φ<sub>n</sub>: Neutronenfluss,  $\lambda$ : Zerfallskonstante, T<sub>0</sub>: Ende der Bestrahlung Das Verhältnis der gemessenen Aktivitäten stimmt für beide Zeiträume mit den Berechnungen überein. Abb. 4.9 zeigt die Berechnung der Aktivität von Speicherleuchtstoffen nach einer Bestrahlung mit 3·10<sup>7</sup> Neutronen s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> für 60 Minuten. Die Aktivität von KCI:Eu<sup>2+</sup> wird in den ersten fünf Stunden nach Ende der Bestrahlung dominiert von Zerfällen des <sup>38</sup>CI-Isotops aufgrund der geringen Halbwertszeit von 37,24 min, danach durch Zerfälle des<sup>40</sup>K aus natürlichem Vorkommen.



Abb. 4.9 Aktivität von Speicherleuchtstoffen nach Neutronenaktivierung

Die Menge an <sup>40</sup>K aus natürlichem Vorkommen (8·10<sup>21</sup> Atome/cm<sup>3</sup>) liegt um viele Größenordnungen über der Anzahl, die durch Bestrahlung gebildet wird. Im Vergleich zu <sup>38</sup>Cl werden um Größenordnungen mehr <sup>152</sup>Eu und <sup>36</sup>Cl-Isotope gebildet, die aber aufgrund der langen Halbwertszeit (13,537 a für <sup>152</sup>Eu bzw. 301000 a für <sup>36</sup>Cl) wenig Zerfälle zeigen. Die Aktivität von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> ist in den ersten drei Stunden nach der Bestrahlung bestimmt durch den

Zerfall des kurzlebigen <sup>80</sup>Br, danach durch <sup>82</sup>Br. Bei diesem Leuchtstoff kommt hinzu, dass er die zweifache Menge Eu enthält und dadurch doppelt soviel <sup>154</sup>Eu pro mol gebildet wird wie bei KCI:Eu<sup>2+</sup>.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse machen klar, dass das System KCI:Eu<sup>2+</sup>-<sup>6</sup>LiF ein attraktives Material für Neutronenbildplatten darstellt. Es zeichnet sich durch eine gute Empfindlichkeit für Neutronen bei gleichzeitiger niedriger Empfindlichkeit für  $\gamma$ -Strahlung aus. Zusätzlich wird diese Materialkombination durch Neutronen weniger stark aktiviert als BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-haltige NIPs, die das langlebige <sup>82</sup>Br-Isotop enthalten.
# 4.2. Präparation und Morphologie verschiedener Bildplattensysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Morphologien von Neutronenbildplatten hergestellt. Zum Einen "klassische" polymerbasierte (P-NIPs), zum Anderen keramische Neutronenbildplatten (C-NIPs) sowie pixelierte Bildplatten (Pix-NIPs). Während bei den ersten beiden Typen die Auflösung durch Streuung von Licht begrenzt ist, wird mit den pixelierten Bildplatten eine neuartige Morphologie entwickelt, bei der die Streuung innerhalb von Waben (=Pixel) begrenzt ist. Hierdurch wird eine feste Auflösung erreicht. Die Herstellung dieser drei Arten von Neutronenbildplatten wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

#### 4.2.1 Polymerbasierte Neutronenbildplatten (P-NIPs)

Kommerziell erhältliche Bildplatten bestehen aus einer Pulvermischung von Neutronenkonverter und Speicherleuchtstoff, die in einer Polymermatrix dispergiert und auf einem flexiblen Substrat aufgebracht sind. Das Polymer mit einem Masseanteil von 5-10% wirkt als Binder für das Pulver, wird aber auch für einige Anwendungen blau eingefärbt, um die Absorption für das i.d.R. rote Stimulationslicht und damit die räumliche Auflösung zu erhöhen. Zur Herstellung von Bildplatten wurden im Rahmen dieser Arbeit drei verschiedene Polymere auf ihre Eignung als Binder untersucht: ein karboxylterminierter Polyester (Rokrapol 7160, Lackwerke Robert Kraemer), ein Epoxydharz (Optical Cement EJ-500, Eljen Technology, Texas, USA) und ein Polyurethan (Desmolac, Bayer). Gerade der optische Zement schien als Binder interessant zu sein, da sein Brechungsindex mit n=1,57 ähnlich dem der Speicherleuchtstoffe ist. Dies hätte eine deutlich verringerte Streuung von Licht zur Folge gehabt, wodurch es möglich gewesen wäre, auch Bildplatten mit einer Dicke größer als 1 mm auszulesen. Jedoch hat eine geringe Streuung des Stimulationslichts zur Folge, dass dieses auch lateral sehr weit in die Bildplatte eindringen kann, wodurch die Auflösung abnimmt.

Von den drei untersuchten Polymeren konnten nur mit dem Polyurethan-Binder homogene, stabile Filme gezogen werden. Abb. 4.10 zeigt die Herstellungsroute von P-NIPs im Vergleich zu C-NIPs. Das Prinzip zum Aufrakeln der Filme für P-NIPs ist in Abb. 4.11 dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von Speicherleuchtstoff-Bildplatten ist in [Li00] zu finden.



Abb. 4.10 Herstellungsroute für P-NIPs (oben) und C-NIPs (unten)



Abb. 4.11 Prinzip zum Ziehen von Filmen (Rakeln)

Die Paste muss hinsichtlich ihrer Viskosität so eingestellt werden, dass sie sich gut zu einem Film ausstreichen lässt, darf indessen aber auch nicht so niederviskos sein, dass es während des Trocknens zu einer Sedimentation des Feststoffanteils kommt. Als optimale Zusammensetzung hat sich eine Mischung von 10 g Feststoff, 3 g Binder, 2 Tropfen eines Thixotropie-Additivs (BYK 410, BYK-Chemie) und 5 g Lösemittel (MEK:Toluen:Ethylacetat = 45:45:10) erwiesen. Obwohl der Massenanteil an Binder bei diesen Bildplatten höher liegt als bei kommerziellen, so ist doch der Volumenanteil vergleichbar aufgrund der geringeren Dichte einer KCI:Eu<sup>2+</sup>-LiF-Mischung im Vergleich zu BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-GdF<sub>3</sub>. Aus den oben beschriebenen Pasten wurden Filme mit einer Fläche von 8x8 cm<sup>2</sup> mit Nassfilmdicken zwischen 250 µm und 1600 µm auf Substraten aus Polyäthylenterephtalate (PET) gezogen.

## 4.2.2 Keramische Neutronenbildplatten (C-NIPs)

Da die Bindephase in P-NIPs nicht zum PSL-Prozess beiträgt, "verdünnt" sie das aktive Volumen der Bildplatte. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist der Verzicht auf eine organische Bindephase, d.h. die Herstellung keramischer Neutronenbildplatten. Für BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-GdF<sub>3</sub>-Bildplatten sei in diesem Zusammenhang auf die Dissertation von Kolb [Kol03c] verwiesen. Die Herstellungsroute für keramische Bildplatten ist in Abb. 4.10 dargestellt. Während der verfügbare Pressdruck zur Herstellung von Proben mit 1 cm Durchmesser ausreicht, zerfallen größere Proben (bis 4x5 cm<sup>2</sup>) sehr leicht wieder bei der Handhabung. Eine Möglichkeit, die Pellets zu stabilisieren, ist, sie bei Temperaturen bis 300 °C zu verpressen. Damit erreicht man zwar, dass bei warmgepressten Proben die einzelnen Körner aufgrund von Interdiffusion stabiler aneinander haften als bei kaltgepressten NIPs, allerdings tritt auch Kornwachstum auf und die Transparenz der Proben nimmt stark ab. Aus diesem Grund ist Warmpressen für KX:Eu<sup>2+</sup>-LiF Bildplatten, im Gegensatz zu BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Keramiken [Kol03c], keine Möglichkeit der Formgebung.

Eine weitere Möglichkeit um die Stabilität von Presslingen bei der keramischen Formgebung zu erhöhen, ist die Verwendung eines Presshilfsmittels, das dann im anschließenden Sinterprozess ausgebrannt wird. Da die in dieser Arbeit hergestellten Pellets nicht nachgesintert werden, ist die Wahl des Additivs und dessen Menge von großer Bedeutung. Zum einen muss soviel Binder zugefügt werden, dass eine ausreichende Festigkeit schon nach dem uniaxialen Pressen erreicht wird, zum anderen sollte der Anteil so gering wie möglich sein, um Streuung von Licht und Neutronen an der Kohlenwasserstoff-Verbindung zu minimieren und um das System nicht unnötig mit inaktiven Komponenten zu verdünnen. In dieser Arbeit wurde Poly-[vinyl butaryl-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetat] (PVB) mit einem Anteil von 2,5 Gewichts% verwendet.

Sowohl die Alkohol- als auch die Säuregruppen können koordinative Bindungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und der polaren Oberfläche der Alkali-Ionen eingehen. Bei einem Molgewicht zwischen 50000 und 80000 g/mol sind die PVB-Moleküle lang genug, um eine Bindung zwischen den einzelnen Ketten zu gewährleisten und so die Keramiken zu stabilisieren. Die Bruchfestigkeit und vor allem die Transparenz wird durch nachfolgendes, kalt-isostatisches Pressen deutlich erhöht. Bei einem aufgebrachten Druck von bis zu 5 GPa weisen die Kaliumhalogenide Fließeigenschaften auf, wodurch die Kontaktflächen und damit die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Körnern deutlich erhöht werden. Zusätzlich werden Streuzentren für Licht wie Versetzungen, Lufteinschlüsse und Korngrenzen aus dem Material "gepresst", womit auch die Transparenz der Bildplatten erhöht wird. Proben aus KCI:Eu<sup>2+</sup>-70mol% LiF weisen nach dem kalt-isostatischen Pressen für eine Dicke von 1500  $\mu$ m eine integrale Transparenz von 5 % auf. Dies wird durch die hohe theoretische Dichte von 98% sowie die geringen Unterschiede im Brechungsindex der verwendeten Materialien (n<sub>KCI</sub>=1,49, n<sub>LiF</sub>=1,39) erreicht.

## 4.2.3 "Pixelierte" Neutronenbildplatten (Pix-NIPs)

Die Herstellung von pixelierten Bildplatten erfolgt ähnlich der von keramischen Bildplatten (vgl. Abb. 4.10). Ein Wabenkörper wird zusammen mit der Pulvermischung zunächst uniaxial und danach isostatisch gepresst. Als Wabenkörper dient ein Monolith aus Cordierit (Mg<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>]·n H<sub>2</sub>O), der in dieser Form als Träger für Abgaskatalysatoren verwendet wird. Dieser Wabenkörper besteht aus tetraedrischen Zellen mit einer Grundfläche von 0,9x0,9 mm<sup>2</sup>, die durch 0,1 mm dicke Wände voneinander getrennt sind. Durch eine Beschichtung der Wabenwände mit einem reflektierenden Material wird ein Übersprechen (Cross-Talk) zwischen den einzelnen Zellen verhindert und durch die erhöhte Lichtintensität in den Zellen die Effizienz des Ausleseprozesses erhöht.



Abb. 4.12 BSE-Bild der Bruchfläche einer Pix-NIP

Die Auflösung eines Detektors mit Wabenkörper ist somit entkoppelt von der Lichtstreuung in der Bildplatte und wird lediglich durch die Größe der Zellen bestimmt. Zusätzlich erhöht die Verwendung von Wabenkörpern die Stabilität der Proben, so dass auch Keramiken mit einer Fläche von 4x5 cm<sup>2</sup> bereits nach dem uniaxialen Pressen eine ausreichende Festigkeit aufweisen. Zur Erhöhung der Transparenz wurden jedoch auch diese Proben isostatisch nachgepresst.

In Abb. 4.12 ist das Rückstreuelektronen-Bild (BSE-Bild) der Bruchfläche einer Pix-NIP aus KBr:Eu<sup>2+</sup>-LiF dargestellt. Man erkennt deutlich den Konverter (dunkle Bereiche) sowie Speicherleuchtstoff und Wabenkörper. Der mittlere Durchmesser der Konverter-Partikel liegt unter der Reichweite der Sekundärteilchen, so dass diese nach einer Neutroneneinfangreaktion Defekte im Speicherleuchtstoff erzeugen können. In der rechten, oberen Ecke kann man allerdings beobachten, dass die Mischung von Konverter und Phosphor Inhomogenitäten aufweist, da dort ein LiF-Agglomerat von etwa 100 µm zu sehen ist.

# 4.3. Monte-Carlo Simulation der optischen Eigenschaften

Um die Einflussparameter auf die experimentell bestimmten Auflösungen der unterschiedlichen Bildplatten näher untersuchen zu können, und um Vorhersagen über die Eigenschaften von Bildplatten machen zu können, wurden Simulationen einiger optischer Eigenschaften von NIPs durchgeführt. Zur Beschreibung der Intensitätsverteilung des Stimulationslichts sowie der räumlichen Auflösung der Bildplatte wurde eine auf der Monte-Carlo Methode beruhende Simulation der Lichtstreuung durchgeführt. Diese basiert auf einer Arbeit von Mühl [Müh88], sowie von Fasbender [Fas98], der einen vergleichbaren Algorithmus für das Auslesen von Röntgenbildplatten entwickelt hat. Eine alternative Möglichkeit zur Beschreibung der Lichtstreuung gibt Thoms [Tho96], der die Verteilung der Lichtintensität mittels Diffusion von Licht berechnet. Bei beiden Modellen wird davon ausgegangen, dass während des Auslesevorgangs das Stimulationslicht in der Bildplatte an Korngrenzen, Einschlüssen und aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes der verwendeten Materialien gestreut wird. Das bedeutet, dass der beim Auftreffen auf die Bildplatte punktförmige Laser zu einer Streubirne aufgestreut wird, deren Größe und Form das räumliche Auflösungsvermögen und die Empfindlichkeit der Bildplatte bestimmen.





Der Algorithmus zur Monte-Carlo Simulation der Intensitätsverteilung ist in Abb. 4.13 dargestellt.

Die Energie des einfallenden Laserlichts wird in diskrete Pakete ( $\neq$  einzelne Photonen) unterteilt. Diese bewegen sich nach dem Auftreffen auf die Oberfläche geradlinig für eine freie Weglänge  $\Delta$  durch die Bildplatte, wobei sich ihre Intensität gemäß des Lambert-Beer´schen Gesetzes durch Absorption verringert. Danach werden sie an einem Streuzentrum um den Winkel  $\theta$  abgelenkt. Der Weg eines Pakets wird solange verfolgt, bis es die Bildplatte auf der Vorder- bzw. Rückseite verlassen hat oder vollständig absorbiert wurde. Um die Eigenschaften einer Bildplatte mittels Simulation beschreiben zu können, sind eine Reihe von Parametern notwendig. Neben leicht bestimmbaren Größen wie z.B. Dicke der Bildplatte oder Durchmesser und Leistung des Lasers gehen auch noch die drei Modellparameter optischer Streuanisotropiekoeffizient G, optischer Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und mittlere Streulänge  $\Delta$ ein, die nicht direkt bestimmt werden können. Eine detaillierte Beschreibung der Möglichkeiten, um die zur Simulation notwendigen Größen zu erhalten, ist in der Arbeit von Fasbender [Fas98] zu finden. Hier soll nur auf die Bestimmung des Streuanisotropiekoefizienten G eingegangen werden. Streuung von Licht in granularen Medien hängt stark vom Verhältnis des Durchmessers der streuenden Teilchen d zur Wellenlänge des gestreuten Lichts  $\lambda$  (d/ $\lambda$ ), der Morphologie, Orientierung und Korngrößenverteilung der Körner sowie deren optischen Eigenschaften ab. Aus diesen Gründen ist eine analytische Beschreibung der Streuung in Bildplatten fast nicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine von Henyey und Greenstein [Hen41] vorgeschlagene mittlere Streufunktion  $\Phi(\theta)$  verwendet, die als einzigen Parameter den Anisotropiefaktor G enthält.

$$\Phi(\theta) = \frac{(1-G^2)}{4\pi (1+G^2 - 2G\cos\theta)^{1,5}}$$
 Gl. 4.3

Ein Faktor G=0 beschreibt isotrope Streuung, während bei G=1 ausschließlich Vorwärtsstreuung auftritt.  $\Phi(\theta)$  beschreibt den Kosinus des Streuwinkels, gewichtet mit der Häufigkeit seines Auftretens als Streuwinkel.



Abb. 4.14 Streufunktionen für verschiedene Anisotropiefaktoren G

In Abb. 4.14 ist eine Berechnung der Streufunktion für verschiedene Anisotropiefaktoren dargestellt. Zusätzlich ist das Ergebnis einer experimentellen Bestimmung von G an einer Monolage der Konverter-Phosphor-Mischung abgebildet. Die experimentellen Werte lassen sich mit Gl. 4.3 bei einem Anisotropiefaktor von G=0,36 zufriedenstellend beschreiben. Bei Winkeln, die um mehr als etwa 60 ° von der Vorwärtsrichtung abweichen, wird eine geringere Streuintensität beobachtet als durch die Berechnung vorhergesagt wird.

Dies ist auf eine Abschattung des Detektors durch den Probenhalter zurückzuführen. Aus messtechnischen Gründen war es nur möglich, die Streuung in einem Winkelbereich von 90° bis -90° zu bestimmen, weshalb die zu erwartende Rückwärtsstreuung nicht experimentell bestimmt werden konnte. Messungen an 200 µm dicken, keramischen Bildplatten (C-NIPs) haben gezeigt, dass diese mit G=0,5 deutlich mehr Vorwärtsstreuung aufweisen als P-NIPs mit G=0,36. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die Unterschiede im Brechungsindex zwischen Konverter und Phosphor kleiner sind als die zum organischen Binder und somit weniger Streuung auftritt.

Für eine exakte Bestimmung von G hätten C-NIPs mit einer Dicke im Bereich der Korngröße verwendet werden müssen, um sicherzustellen, dass keine Mehrfachstreuung in der Bildplatte auftritt. Da solch dünne Keramiken aber nicht handhabbar sind, wurden Pellets mit der geringsten, noch stabilen Schichtdicke von 200 µm verwendet. Allerdings kann bei einer mittleren Streulänge von 50 µm angenommen werden, dass die Messergebnisse die Streuanisotropie einer Monolage hinreichend wiederspiegeln. Neben der Intensitätsverteilung des Stimulationslichts wird durch den Simulationsalgorithmus auch die Linienausbreitungsfunktion (engl. Line Spread Function LSF) sowie die Kontrastübertragungsfunktion (eng. Modulation Transfer Function MTF) berechnet, die das Auflösungsvermögen eines Detektors beschreiben. Auf die Bestimmung der LSF und der MTF wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Die Parameter, die bei der Berechnung der LSF bzw. MTF verwendet wurden, sind im Programm selbst, bzw. in der Dokumentation zu finden.

# 4.4. Auflösung verschiedener Bildplattensysteme

Neutronenbildplatten sind zweidimensional-ortsauflösende Detektoren. Ebenso wichtig wie deren Empfindlichkeit, d.h. die Höhe des gemessenen Signals pro Neutron, ist das räumliche Auflösungsvermögen, d.h. der minimale Abstand, den zwei Bildpunkte voneinander haben müssen, um noch getrennt detektiert zu werden. Ein Schlüsselbegriff für die Bestimmung der Auflösung ist die Linienausbreitungsfunktion (engl. Line Spread Function oder abgekürzt LSF). Wird die Bildplatte mit einer infinitesimal schmalen Linie belichtet und diese Bildinformation ausgelesen, so erhält man aufgrund der Aufstreuung des Stimulationslichts keine Dirac'sche  $\delta$ -Funktion als Signal, sondern eine gaußförmige Glockenkurve. Diese Glockenkurve wird als Linienausbreitungsfunktion bezeichnet und ihre Breite ist ein Maß für die Auflösung der Bildplatte. Da jedoch in den seltensten Fällen das ursprüngliche Neutronenbild einer  $\delta$ -Funktion entspricht, ist es notwenig, eine Methode zu entwickeln, durch die von einem beliebigen Messsignal g(x,y) auf das "Urbild" b(x,y) geschlossen werden kann. Dieser Rückschluss ist mit Hilfe der Fourier-Transformation möglich, deren Anwendung für die Bildanalyse bei Gonzalez und Wintz [Gon87] ausführlich beschrieben ist. Die Methode soll aufgrund der Übersichtlichkeit anhand einer eindimensionalen Betrachtung aufgezeigt werden. Während des Auslesens wird die Bildfunktion b(x) in das Signal g(x) umgewandelt:

 $b(x) \xrightarrow{Auslesevorgang} g(x)$ 

Gl. 4.4.

Formal lässt sich jede Funktion als eine Überlagerung von Sinusschwingungen mit unterschiedlichen Wellenlängen darstellen. Der zur Veränderung der Wellenlänge verwendete Faktor k hat die Einheit einer reziproken Länge (Linienpaare pro Millimeter [LP/mm]) und wird als Ortsfrequenz bezeichnet. Er gibt an, wie oft eine vollständige Schwingung pro Längeneinheit auftritt. Bei einer Beschreibung von b(x) durch eine Summe von Sinusfunktionen erweitert sich Gl. 4.4 zu

$$b(x) = \sum_{k} A_{in}(k) \sin(kx) \xrightarrow{Auslesevorgang} g(x) = \sum_{k} A_{out}(k) \sin(kx)$$
Gl. 4.5.

Das Verhältnis der Amplituden, also die Übertragung des Kontrasts vom Bild auf das Signal, wird als Modulations-Transfer-Funktion (MTF) bezeichnet.

$$A_{out}(k)/A_{in}(k) = MTF(k)$$
GI. 4.6

In einem idealen Detektor würden die Amplituden der Schwingungen für alle Frequenzen gleich übertragen werden, somit wäre die MTF konstant und keine Funktion von k. Reale Detektoren zeigen jedoch einen Rückgang der MTF mit zunehmenden Frequenzen, d.h. der Kontrast des Signals geht für große Ortsfrequenzen gegen Null.

Aus jeder Bildfunktion b(x) erhält man nach einer Fourier-Transformation das dazugehörige Frequenzspektrum B(k):

Entsprechend GI 4.6 erhält man das Frequenzspektrum des Signals G(k) durch Multiplikation von B(k) mit der Modulations-Transfer-Funktion

$$G(k) = MTF(k)B(k)$$
Gl. 4.8

und nach einer inversen Fourier-Transformation von G(k) das zu erwartende Signal g(x):

$$g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(k) \exp(i2\pi kx) dk = \int_{-\infty}^{\infty} MTF(k)B(k) \exp(i2\pi kx) dk \qquad Gl. 4.9.$$

Setzt man für die Bildfunktion b(x) die Dirac-Funktion  $\delta(x)$  in GI. 4.7 ein, erhält man B(k)=1, da eine infinitesimal schmale Linie nur durch eine Überlagerung aller Frequenzen dargestellt werden kann. Die sich dadurch ergebende Signalfunktion G(x)

$$G(x) = \int_{-\infty}^{\infty} MTF(k) \exp(i2kx) dk = LSF(x)$$
 GI. 4.10.

wird als Linienausbreitungsfunktion LSF(x) bezeichnet. Das Integral über die LSF(x) ergibt die sogenannte Kantenausbreitungsfunktion (engl. Edge Spread Funktion, kurz ESF(x)).



Abb. 4.15 Bestimmung der LSF(x) und der MTF(k) aus der ESF(x)

In der Praxis wird die Modulations-Transfer-Funktion bestimmt, indem die Bildplatte mit einer möglichst scharfen Kante belichtet und das resultierende Signal gemessen wird. Nach numerischer Ableitung dieser ESF(x) erhält man die LSF(x), die wiederum nach einer numerischen Fourier-Transformation (Fast Fourier Transformation FFT) die MTF(k) ergibt (Abb. 4.15). Um Aussagen über die Auflösung der Bildplatten machen zu können, muss zuerst das maximale Auflösungsvermögen des Scanners bestimmt werden. Dazu wurde die ESF durch einen Scan über eine Rasierklinge bestimmt und der Abstand zwischen dem Objekt und der Ausleseeinheit schrittweise verändert. Auf diese Weise ist es möglich, den bestmöglichen Abstand und damit das maximale Auflösungsvermögen zu bestimmen. Für einen optimal eingestellten Abstand wird eine LSF mit einer Halbwertsbreite von 38 µm, d.h. 26 Linienpaaren pro Millimeter (LP/mm), erreicht. Zur Bestimmung der Auflösung der untersuchten Bildplatten wurde ein 620 µm dickes Gd-Blech mit mehreren parallelen Schlitzen als Belichtungsmaske verwendet. Nach der Bestrahlung mit Neutronen am EKN wurde diese Maske entfernt und die Bildinformation mit dem Scanner ausgelesen. Die so erhaltenen Kantenausbreitungsfunktionen wurden gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise ausgewertet.

In den nächsten Kapiteln werden die Einflüsse unterschiedlicher Parameter wie Schichtdicke, Korngröße oder Verspiegelung der Rückseite auf die Auflösung verschiedener Bildplattensysteme aufgezeigt und experimentelle Ergebnisse mit den Resultaten aus den Simulationsrechnungen verglichen.

#### 4.4.1 Polymerunterstütze Neutronenbildplatten (P-NIPs)

In den vorherigen Kapiteln wurde aufgezeigt, dass das System KCI:Eu<sup>2+</sup>-LiF vielversprechende Eigenschaften für die Verwendung als Bildplattenmaterial aufweist. Da die Parameter für die Herstellung von P-NIPs stark von den chemischen Eigenschaften der verwendeten Materialien abhängen, wurden nur polymerunterstützte Bildplatten aus KX:Eu<sup>2+</sup>-LiF (X=CI,Br) hergestellt. Auf eine Verwendung von BaFBr:Eu<sup>2+</sup> als Speicherleuchtstoff oder GdF<sub>3</sub> als Neutronenkonverter wurde für diese Art von Bildplatten verzichtet. Ein Vergleich der Eigenschaften von KCI:Eu<sup>2+</sup> und KBr:Eu<sup>2+</sup>-haltigen Bildplatten hat gezeigt, dass die erreichbaren Auflösungen bei vergleichbarer Korngröße nahezu identisch sind. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass beide Speicherleuchtstoffe eine kubische Kristallstruktur sowie ähnliche Werte für Brechungsindex und Absorption aufweisen. Da KCI:Eu<sup>2+</sup>-haltige Bildplatten jedoch eine deutlich höhere Empfindlichkeit aufweisen als solche mit KBr:Eu<sup>2+</sup>, werden hier nur die Ergebnisse dieses Speicherleuchtstoffes vorgestellt.

Es ist leicht einsichtig, dass die Neutronenabsorption und damit die Empfindlichkeit von Bildplattensystemen mit der Dicke der Bildplatte zunimmt. Gleichzeitig erhöht sich allerdings auch das Volumen, in dem das Stimulationslicht gestreut werden kann, so dass die Erhöhung der Empfindlichkeit mit einer Verringerung der Auflösung erkauft werden muss. Ein weiterer Faktor, der sich auf die Auflösung auswirkt, ist die Korngröße der verwendeten Materialien, da die mittlere Streulänge des Lichts durch die Korngröße beeinflusst wird. Aus diesem Grund werden in den beiden folgenden Kapiteln die Auswirkungen unterschiedlicher Schichtdicken bei konstanter Korngröße bzw. veränderlicher Korngröße bei konstanter Schichtdicke aufgezeigt.

#### 4.4.1.1. Schichtdicke

Wie in Kap. 4.2.1 beschrieben, wurden Filme mit einer Nassfilmdicke zwischen 250 und 1600 µm auf ein PET-Substrat aufgerakelt. Durch Verdunsten des Lösemittels verringert sich die Dicke der Schicht, so dass Trockenschichtdicken zwischen 160 und 1060 µm erreicht wurden. In Abb. 4.16 sind die logarithmischen Intensitätsverteilungen des Stimulationslichts in P-NIPs mit einer Schichtdicke von 400 µm bzw. 1060 µm dargestellt, die mit dem in Kap. 4.3 beschriebenen Monte-Carlo Algorithmus berechnet wurden. Die Skalierung ist für beide Abbildungen identisch. Man kann erkennen, dass mit zunehmender Schichtdicke die laterale Aufstreuung des Stimulationslichts stark zunimmt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da bei geringen Schichtdicken das Stimulationslicht an der Rückseite austritt, während es bei großen Schichtdicken stärker zurückgestreut wird. Durch diese Reflexion wird das Stimulationslichts-



Abb. 4.16 Logarithmische Intensitätsverteilung des Stimulationslichts in P-NIPs mit unterschiedlicher Schichtdicke: 400  $\mu$ m (a), 1060  $\mu$ m (b)

Abb. 4.17 (a) gibt die berechneten Linienausbreitungsfunktionen für die untersuchten Schichtdicken wieder. Es zeigt sich, dass die größere laterale Aufstreuung bei zunehmender Schichtdicke zu einer deutlich stärkeren Verbreiterung der Linieninformation führt. Neben der Verbreiterung der Linieninformation kommt es zusätzlich zu einer Steigerung der Signalintensität, wie in Abb. 4.17 (b) dargestellt ist.



Abb. 4.17 Linienausbreitungsfunktionen von P-NIPs mit unterschiedlicher Schichtdicke (a), Zunahme der detektierten PSL-Intensität mit der Dicke im Vergleich zur Intensität der berechneten LSF von P-NIPs (b)

Aufgetragen ist hier ein Vergleich der berechneten Intensität der Linienausbreitungsfunktion mit dem experimentell bestimmten Signalhub (=PSL-Intensität) bei einem Scan über eine Kante. Beide Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung untereinander und erreichen für zunehmende Schichtdicken eine Sättigung. Dieses Verhalten kann auf zwei Gründe zurück-geführt werden: Zum einen nimmt der Anteil P der in der Probe absorbierten Neutronen nicht linear mit der Schichtdicke d zu (vgl. Abb. 4.1), sondern gemäß P=1-exp(-µ<sub>n</sub>d) (Gl. 2.1), zum anderen fällt die Intensität des Stimulationslichts exponentiell mit der Tiefe in der Probe ab, so dass Farbzentren in tieferen Schichten schwächer stimuliert werden und die entstehende photostimulierte Lumineszenz eine geringere Wahrscheinlichkeit aufweist, an die Oberfläche gestreut zu werden, wo sie detektiert werden kann.

In Abb. 4.18 ist ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und den durch die Monte-Carlo Simulation berechneten Modulations-Transfer-Funktionen von polymerunterstützten Neutronenbildplatten für unterschiedliche Schichtdicken dargestellt. Wie bereits anhand der Linienausbreitungsfunktionen erwartet werden kann, nimmt die Auflösung der Bildplatten mit größer werdender Schichtdicke ab, da das Stimulationslicht über einen weiteren Bereich lateral aufgestreut wird. Weiterhin kann beobachtet werden, dass für geringe Schichtdicken und hohe Ortsfrequenzen die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation abnimmt. Einer der Hauptgründe für die Abweichungen ist wahrscheinlich die mittlere Streulänge A. Während bei der Simulation die Streulänge per Zufallszahl aus einem Intervall bestimmt wird, ist diese in der Praxis systematisch abhängig von mehreren Faktoren, wie der Korngrößenverteilung, der Orientierung der Körner oder der Zusammensetzung der Probe. Bei der Simulation wird die Bildplatte als homogenes Medium angesehen, in dem an punktförmigen Zentren Streuung auftritt. Tatsächlich aber besteht eine Bildplatte aus mindestens 2 unterschiedlichen Phasen mit verschiedenen Eigenschaften. Hinzu kommt, dass lokale Unterschiede in der PSL-Empfindlichkeit der Speicherleuchtstoff-Körner sowie Rauschen aus anderen Quellen das Signal des Detektors deutlich verringern. Dieses Rauschen hat zur Folge, dass der Kontrast des Urbildes schlechter auf das Messsignal übertragen wird, als es durch die Simulation vorhergesagt wird.



Abb. 4.18 Vergleich der experimentell bestimmten und durch Simulation berechneten Modulations-Transfer-Funktionen (MTF) von P-NIPs mit unterschiedlicher Schichtdicke

Setzt man als Schwellenwert für eine deutliche Unterscheidung von Bildpunkten einen Kontrastunterschied von 20 % an (MTF(k)=0,2), so kann man anhand von Abb. 4.18 erkennen, dass die geforderte Auflösung von 1 mm<sup>2</sup> (1 LP/mm) selbst bei einer Schichtdicke von 1060 µm noch erreicht wird. Eine höhere Auflösung kann nur mit dünneren Schichten erreicht werden, wobei allerdings die Intensität abnimmt. Eine mögliche Alternative wäre die Verwendung von Gd-haltigen Konvertern, was jedoch die y-Empfindlichkeit der Bildplatte erhöhen würde.

#### 4.4.1.2. Korngröße

Die Korngröße des verwendeten Speicherleuchtstoffs wirkt sich auf eine ganze Reihe von Eigenschaften der Bildplatte aus. Auf der einen Seite nimmt die PSL-Empfindlichkeit der Leuchtstoffe mit der Korngröße ab (Kap. 3.5.3), auf der anderen Seite bewirkt eine geringere Korngröße eine niedrigere Selbstabsorption der Sekundärpartikel aus einer Neutroneneinfangreaktion und eine höhere Homogenität der Bildplatte. Zusätzlich wird durch das unterschiedliche Streuverhalten des Stimulationslichts die Auflösung der Bildplatte beeinflusst.

Um die für eine Simulation notwendigen Parameter für eine bestimmte Korngröße zu erhalten, müssen Bildplatten gleicher Zusammensetzung mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt und ihre Eigenschaften bestimmt werden (vgl. Fas98). Da dies sehr zeitaufwendig ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet, und es werden nur die Ergebnisse der Messungen für P-NIPs mit unterschiedlichen Speicherleuchtstoffkorngrößen vorgestellt. Bei allen Proben wurde LiF mit einer mittleren Korngröße von 5 µm verwendet.

Abb. 4.19 zeigt die experimentell bestimmte Modulations-Transfer-Funktionen von P-NIPs mit einer Schichtdicke von etwa 1000 µm. Man kann erkennen, dass die Auflösung mit zunehmender Korngröße abnimmt.



Abb. 4.19 MTF von ca. 1000 µm dicken P-NIPs mit unterschiedlichen Korngrößen, eingefügtes Bild: Empfindlichkeit von P-NIPs mit unterschiedlicher Korngröße

Dieses Verhalten kann durch Streueigenschaften die der Bildplatten für Licht anschaulich erklärt werden. Streuung von Licht findet hauptsächlich an Stellen statt, an denen sich der Brechungsindex des Mediums sprunghaft ändert, d.h. an Korngrenzen, Versetzungen, Oberflächen und Lufteinschlüssen. Mit zunehmender Korngröße steigt die mittlere freie Weglänge, die ein Photon zurücklegen kann, ohne gestreut zu werden. Dadurch erhöht sich die laterale Aus-

dehnung des Stimulationslichts und die Auflösung der Bildplatte nimmt ab. Das eingefügte Bild in Abb. 4.19 zeigt die Empfindlichkeit der Bildplatten in Abhängigkeit der Korngröße des Speicherleuchtstoffs KCI:Eu<sup>2+</sup>: Als Maß für die Empfindlichkeit wurde auch hier der Signalhub bei einem Scan über eine Kante angenommen. Man kann erkennen, dass die Empfindlichkeit für eine Korngröße von 35 µm maximal ist. Bei einer geringeren Korngröße steigt zwar die Auflösung und es kann auch angenommen werden, dass durch die höhere Homogenität und geringere Selbstabsorption mehr Sekundärpartikel den Speicherleuchtstoff erreichen. Allerdings bewirkt hier der Rückgang der PSL-Empfindlichkeit mit der Korngröße (vgl. Kap. 3.5.3), dass die PSL-Intensität nach Bestrahlung mit Neutronen gegenüber einer Korngröße von 35 µm abnimmt. Bei mittleren Korngrößen über 35 µm wirkt sich der gegenteilige Mechanismus aus: zwar steigt hier die Empfindlichkeit des Speicherleuchtstoffs stark an (Kap. 3.5.3), dafür erreichen aber weniger Sekundärpartikel den Phosphor.

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der Korngröße über etwa 35 µm keinen Gewinn an Empfindlichkeit bringt, sondern dass im Gegenteil sowohl die Empfindlichkeit als auch die Auflösung abnehmen. Eine Erhöhung des Kontrast-Transfers über einen Wert von MTF(1)=0,25 ist nur durch eine Verringerung der Korngröße unter 35 µm möglich, was dann allerdings zu Lasten der Empfindlichkeit geht.

### 4.4.2 Keramische Neutronenbildplatten (C-NIPs)

Neben polymerunterstützten Bildplatten sind keramische Neutronenbildplatten auf der Basis von KX:Eu<sup>2+</sup>-LiF (X=Cl,Br) von besonderem Interesse. Kaliumhalogenide lassen sich relativ leicht zu stabilen Keramiken verpressen, so dass der Speicherleuchtstoff bei dieser Art von Bildplatte die Rolle des Binders mit übernehmen kann. Dadurch entfällt die organische Phase, die nicht zum Neutronendetektionsprozess beiträgt, wodurch sich die Effizienz einer solchen Bildplatte erhöhen sollte. In diesem Kapitel soll zunächst die Auflösung von keramischen Bildplatten vorgestellt werden, während die Effizienz (engl. Detective Quantum Efficiency DQE) Gegenstand von Kap. 4.5 ist. Wie auch in Kap. 4.4.1 soll der Einfluss von zwei Parametern auf die Eigenschaften von C-NIPs beschrieben werden, allerdings im Unterschied zu den P-NIPs sind dies der Einfluss der Schichtdicke sowie einer Verspiegelung der Rückseite einer Bildplatte.

#### 4.4.2.1. Schichtdicke

Zur Bestimmung der Auflösung von keramischen Neutronenbildplatten wurden Proben aus KCI:Eu<sup>2+</sup>-70%LiF mit Schichtdicken zwischen 500 und 1500 µm gemäß dem in Kap 4.2.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Alle Bildplatten weisen eine theoretische Dichte  $\rho_{exp}/\rho_{theor.}$  von etwa 98% auf. Abb. 4.20 zeigt die logarithmische Intensitätsverteilung in unterschiedlichen Bildplatten, die mittels der Monte-Carlo Simulation berechnet wurden.

Vergleicht man die Intensitätsverteilung des Stimulationslichts einer C-NIP von 500 µm Dicke (Abb. 4.20 a) mit der einer C-NIP von 1000 µm (Abb. 4.20 b), so fällt auf, dass auch bei dieser Art von Bildplatte das Licht für große Schichtdicken in einem weiteren Bereich lateral aufgestreut wird. Tiefer liegende Schichten des Bildplattenmaterials streuen das Stimulationslicht zurück und diese Reflexion führt zu einer lateralen Ausbreitung des Lichts. Dies zeigt sich auch in den berechneten Linienausbreitungsfunktionen, die in Abb. 4.21 (a) dargestellt sind. Wie bei den P-NIPs weisen auch die C-NIPs eine deutliche Verbreiterung einer Linieninformation mit zunehmender Schichtdicke auf. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass das Stimulationslicht bei dicken Proben in der Schicht reflektiert und somit in einem weiteren Bereich lateral aufgestreut wird. Ebenso kann man beobachten, dass die Empfindlichkeit mit der Schichtdicke zunimmt, für dicke Schichten aber eine Sättigung anstrebt (Abb. 4.21 (b)). Hierfür können die beiden bereits in Kap. 4.4.1.1 erläuterten Gründe des Verlaufs der Neutronenabsorption und die Abnahme der Stimulationsintensität mit der Schichtdicke angeführt werden.



Abb. 4.20 Logarithmische Verteilung des Stimulationslichtes in unterschiedlichen keramischen Neutronenbildplatten: Schichtdicke 500  $\mu$ m ohne Verspiegelung der Rückseite (a), 1000  $\mu$ m ohne Verspiegelung der Rückseite, (b), 500  $\mu$ m Schichtdicke mit verspiegelter Rückseite (*R*=96%) (c), 1000  $\mu$ m Schichtdicke mit verspiegelter Rückseite (*R*=96%) (d)



Abb. 4.21 Linienausbreitungsfunktionen von C-NIPs mit unterschiedlichen Schichtdicken (a), Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten PSL-Intensität (b)



Abb. 4.22 Vergleich der experimentell bestimmten mit den aus der Monte-Carlo Simulation erhaltenen Modulations-Transfer-Funktionen für C-NIPs mit unterschiedlicher Schichtdicke

abnimmt. Bei großen Schichtdicken wird zwar das Stimulationslicht weiter aufgestreut, allerdings ist die Intensität durch Absorption dann bereits soweit herabgesetzt, dass es nur zu einer geringen Verschlechterung der Auflösung kommt. Weiterhin kann man anhand der MTF feststellen, dass C-NIPs bei gleicher Schichtdicke eine etwas bessere Auflösung aufweisen als P-NIPs.

Abb. 4.22 zeigt einen Vergleich der experimentell bestimmten Modulations Transfer Funktionen mit denen, die mit dem Simulationsalgorithmus berechnet wurden. Man kann erkennen, dass die Auflösung der Bildplatten mit der Schichtdicke abnimmt. Der Rückgang ist bei einer Erhöhung der Schichtdicke von 500 µm auf 750 µm deutlich stärker ausgeprägt als bei einem Wechsel von 1250 µm zu 1500 µm dicken C-NIPs. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Intensität des Stimulationslichts mit der Tiefe in der Probe stark Vergleicht man die Halbwertsbreite bei halber Höhe (FWHM) der Linienausbreitungsfunktionen von keramischen und polymerunterstützten Bildplatten mit einer Dicke von ≈1000 µm, dann weisen C-NIPs mit einer Breite von 0,37 mm einen geringeren Wert auf als P-NIPs mit einer Breite von 0,42 mm. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass das Streuverhalten von keramischen Bildplatten anisotroper ist als das von P-NIPs (vgl. Kap. 4.3), d.h. dass mehr Vorwärtsstreuung auftritt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die geforderte Auflösung von 1 mm<sup>2</sup> von allen untersuchten C-NIPs erreicht wird, wenn ein Schwellenwert von MTF(1)≥0,2 angenommen wird. Die Auflösung der Bildplatten verringert sich nur unwesentlich, wenn die Schichtdicke von 1000 µm auf 1500 µm erhöht wird, allerdings nimmt die Empfindlichkeit der C-NIPs dadurch noch weiter zu. Wie auch bei den P-NIPs ist eine deutliche Steigerung der Auflösung nur durch geringere Schichtdicken und damit einer niedrigeren Empfindlichkeit zu erreichen, oder durch den Austausch von LiF als Neutronenkonverter gegen Gd-Verbindungen. Damit könnten die erforderlichen reduzierten Schichtdicken erreicht werden, allerdings erhöht sich zwangsläufig auch die  $\gamma$ -Empfindlichkeit der Neutronenbildplatte.

#### 4.4.2.2. Verspiegelung der Rückseite

Ein wichtiger Parameter, der die Empfindlichkeit von Bildplatten beeinflusst, ist der Anteil der Farbzentren, der bei einer festen Laserleistung pro Zeit ausgelesen werden kann. Dieser Anteil wird maßgeblich vom optischen Absorptionsquerschnitt der Farbzentren und der Intensität des Stimulationslichts in der Bildplatte bestimmt. Eine Möglichkeit, die Intensität des Stimulationslichts in der Schicht zu erhöhen, ist eine Verspiegelung der Bildplattenrückseite, da so verhindert werden kann, dass Photonen auf der Rückseite der Bildplatte ausgekoppelt werden. Um den Einfluss einer Verspiegelung auf die Auflösung von C-NIPs zu untersuchen, wurden je eine Keramik mit 500 µm bzw. 1000 µm Schichtdicke durch Aufdampfen einer 120 Å dicken Aluminiumschicht auf der Rückseite verspiegelt und die Ergebnisse der experimentellen Auswertung mit denen einer entsprechenden Simulation verglichen.

Die Verteilung des Stimulationslichts in den beiden verspiegelten Bildplatten im Vergleich zu unverspiegelten C-NIPs mit sonst gleichen Eigenschaften ist in Abb. 4.20 dargestellt. Man kann erkennen, dass durch eine Verspiegelung die laterale Aufstreuung des Stimulationslichts deutlich zunimmt, da Photonen, die bei einer unverspiegelten Bildplatte an der Rückseite ausgetreten wären, durch die Aluminiumschicht wieder in die Bildplatte reflektiert werden. Weiterhin ist zu beobachten, dass dieser Effekt bei einer Schichtdicke von 500 µm wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei 1000 µm dicken C-NIPs. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dicken Schichten die tieferen Lagen der Bildplatte selbst als Spiegel fungieren. Hinzu kommt, dass die Intensität des Stimulationslichts stärker abgenommen hat, bis es in einer Tiefe von 1000 µm reflektiert wird, als bei einer Spiegelung in 500 µm Probentiefe.



Abb. 4.23 Wahrscheinlichkeit, dass Photonen, die in der Tiefe z durch PSL erzeugt wurden, die Oberfläche der Bildplatte verlassen (a), Linienausbreitungsfunktionen von verspiegelten und unverspiegelten Bildplatten unterschiedlicher Schichtdicke (b)

In Abb. 4.23 (a) werden die berechneten Wahrscheinlichkeiten dargestellt, dass Photonen, die in der Tiefe z durch photostimulierte Lumineszenz erzeugt wurden, die Bildplatte an der Oberfläche verlassen und somit detektiert werden können. Es zeigt sich, dass eine Verspiegelung der Rückseite den größten Einfluss auf die Austrittswahrscheinlichkeit bei geringer Schichtdicke hat, da bei unverspiegelten NIPs ein Teil der PSL-Photonen an der Rückseite der Bildplatte verloren gehen würde. Weiterhin zeigt Abb. 4.23, dass die Austrittswahrscheinlichkeit für Photonen, die in einer Tiefe von 500 µm erzeugt wurden, bei einer Schichtdicke von 1000 µm deutlich größer ist als bei 500 µm dicken Schichten. Daran kann man erkennen, dass bei dickeren Schichten die Bildplatte selbst als Spiegel wirkt und die Auswirkungen einer Verspiegelung bei zunehmender Schichtdicke immer weiter zurückgeht. Dies zeigt sich



Abb. 4.24 MTF von verspiegelten und unverspiegelten C-NIPs mit unterschiedlichen Schichtdicken

auch in den berechneten Linienausbreitungsfunktionen, die in Abb. 4.23 (b) dargestellt sind. Für 500 µm dicke Bildplatten liefert die Verspiegelung eine deutliche Verbreiterung der LSF sowie eine Steigerung der Empfindlichkeit, während bei 1000 µm dicken NIPs nur ein geringer Effekt zu beobachten ist. Dieses Verhalten zeigt sich auch in berechneten sowie in den experimentell bestimmten Modulations-Transfer-Funktionen, die in Abb. 4.24 dargestellt sind. Während bei 500 µm dicken C-NIPs eine deutliche Abnahme der Auflösung durch eine Verspiegelung der Rückseite auftritt, wirkt sich ein Reflektor auf der Rückseite einer 1000 µm dicken keramischen Bildplatte unwesentlich auf die Auflösung auf. Zusammenfassend lässt sich anhand der Abb. 4.23 und 4.24 feststellen, dass die geforderte Auflösung von 1 mm<sup>2</sup> auch mit einer verspiegelten Bildplatte der Dicke 1000 µm erreicht werden kann. Der leichte Zugewinn an Empfindlichkeit durch eine Verspiegelung wird von einer geringen Reduzierung der Auflösung begleitet.

## 4.4.3 Pixelierte Neutronenbildplatten (Pix-NIPs)

Während bei den beiden vorgestellten Morphologien P-NIP und C-NIP die Auflösung durch die laterale Reichweite des gestreuten Stimulationslichts bestimmt wird, ist die Aufstreuung bei Pix-NIPs auf die Zelle (= Pixel) beschränkt, in die der Stimulationslaser einstrahlt. Dadurch ist die Auflösung einer Pix-NIP weitgehend entkoppelt von Streuparametern des Bildplattenmaterials. Im folgenden Kapitel sollen die Eigenschaften von Pix-NIPs mit unterschiedlich behandelten Wabenkörpern vorgestellt werden.



Abb. 4.25 Logarithmische Verteilung des Stimulationslichts in Pix-NIPs mit unterschiedlich präparierten Wabenkörpern: unbehandelter Cordierit (a), mit aluminiumhaltiger Farbe beschichteter Cordierit (b), mit aluminiumhaltiger Farbe beschichteter Cordierit und zusätzlich verspiegelter Rückseite (c), die Skalierung ist für alle drei Graphen identisch

Die Beschränkung des Lichts auf eine Zelle erfolgt durch Reflexion an den Zellwänden des Wabenkörpers aus Cordierit. Während ein unbehandelter Wabenkörper eine Reflektivität von 52 % bei einer Transmission von 7,5 % für Licht der Wellenlänge 635 nm aufweist, kann das Reflexionsvermögen durch Beschichtung mit einer aluminiumhaltigen Farbe auf 77 % gesteigert und die Transmission auf weniger als 0,01% reduziert werden. Zusätzlich kann die Intensität des Stimulationslichts in der Bildplatte durch eine Verspiegelung der Rückseite, wie auch oben gezeigt, weiter erhöht werden.

Die verwendeten Proben tragen die Bezeichnung "unbehandelt" für unbeschichtete Wabenkörper, "Alu" für mit aluminiumhaltiger Farbe beschichtete Wabenkörper und "Alu und verspiegelt" für Proben, bei denen die Rückseite zusätzlich durch Aufdampfen einer Aluminiumschicht verspiegelt wurde.

In Abb. 4.25 sind die logarithmischen Verteilungen des Stimulationslichts der Pix-NIPs mit unterschiedlich präparierten Wabenkörpern dargestellt. Man kann erkennen, dass bei unbehandelten Wabenkörpern ein Teil des Stimulationslichts die Wand durchdringen kann und in die benachbarte Zelle gestreut wird (Abb. 4.25 (a)). Allerdings ist die Intensität außerhalb des Pixels aufgrund von Absorption in der Wand des Wabenkörpers stark reduziert. Bei einer Aluminisierung des Wabenkörpers wird ein Überspringen der Photonen in die angrenzende Zelle fast vollständig verhindert und das Stimulationslicht bleibt auf die Zelle beschränkt, in die eingestrahlt wird (siehe Abb. 4.25 (b)). Durch einen Reflektor an der Rückseite erhöht sich die Stimulationsintensität lediglich im Bereich der Probenrückseite deutlich, während der Einfluss in geringeren Tiefen weniger stark ausfällt.



Abb. 4.26 Berechnete Linienausbreitungsfunktionen von Pix-NIPs mit unterschiedlich behandelten Wabenkörpern (a) Vergleich der aus den LSFs bestimmten MTF mit experimentellen Ergebnissen (b)

In Abb. 4.26 (a) sind die mittels Monte-Carlo Simulation berechneten Linienausbreitungsfunktionen der drei Proben dargestellt. Eine erste Beobachtung ist, dass die Form der LSF von Bildplatten, bei denen die Lichtausbreitung begrenzt ist, einen deutlichen Unterschied zu den in den Kap. 4.4.1 und 4.4.2 dargestellten LSF aufweist. Während bei P-NIPs oder C-NIPs die Intensität des Stimulationslichts kontinuierlich ansteigt, wenn sich der Laser mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung der aufgebrachten Linieninformation nähert, steigt die Intensität bei Pix-NIPs sprunghaft an, sobald der Laser die Zellenwand überquert hat. Weiterhin kann man erkennen, dass der Verlauf der LSF durch die Größe der Zellen bestimmt ist und, dass eine Verspiegelung oder Beschichtung der Waben nur einen geringen Einfluss auf die Intensität, nicht aber auf die Verbreiterung der Linieninformation hat. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da selbst bei unbehandelten Wabenkörpern die Intensität des Stimulationslichts, das in die benachbarte Zelle eindringt, um einige Größenordnungen geringer ist als in der Primärzelle. Betrachtet man die Modulations-Transfer-Funktion MTF in Abb. 4.26 (b). so fällt auf, dass mit dieser Art von Bildplatten der größte Kontrastübertrag der hier vorgestellten Bildplatten für eine Ortsfrequenz von 1 LP/mm erreicht wird. Während bei Bildplattensystemen mit unbegrenzter Lichtstreuung der Kontrast-Transfer schon bei geringen Ortsfrequenzen kontinuierlich stark einbricht, tritt dies bei Pix-NIPs erst bei Ortsfrequenzen auf, die einer Auflösung unterhalb der Zellengröße entsprechen. Ein weiterer Vorteil von Pix-NIPs ist, dass leistungsstarke Laser zum Auslesen der Bildinformation verwendet werden können, wodurch sich die Dauer des Auslesens verringert. Während bei Bildplatten ohne Wabenstruktur die Größe der Streubirne mit der Leistung des Lasers ansteigt und es sowohl zu einer Verschiebung der Bildinformation als auch zu einer Verringerung der Auflösung kommt [Tho97b, Fas98], bleiben diese Nachteile bei einer pixelierten Bildplatte aus, da das Stimulationslicht auf die bestrahlte Zelle beschränkt ist und ein Übersprechen auf andere Pixel durch die Wand des Wabenkörpers verhindert wird. Alternativ zu einer Verringerung der Auslesezeit kann bei gleicher Auslesegeschwindigkeit der Anteil der ausgelesenen Speicherzentren erhöht werden, was eine Erhöhung des Messsignals entspricht. Weiterhin kann man feststellen, dass die unterschiedliche Behandlung der Wabenkörperwände keinen Einfluss auf die MTF hat, da sich bereits die LSFs kaum signifikant voneinander unterscheiden und die berechneten MTFs nahezu identisch sind (Abb. 4.26 (b)).

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die Verwendung von Wabenkörpern zur Begrenzung der Lichtstreuung in Bildplatten deutliche Vorteile gegenüber C-NIPs oder P-NIPs sowohl im Hinblick auf die Kontrastübertragung als auch auf die Auslesedauer erreicht werden können. Weitere Verbesserungen bezüglich der Auflösung können bei dieser Art von Bildplatten allerdings nur durch die Verwendung von Wabenkörpern mit kleineren Zellen erreicht werden. Da eine drastische Reduzierung der Wabengröße sowie der Wandstärke aus Gründen der Stabilität des Wabenkörpers nicht möglich ist, wird diese Art von Bildplatten eine Anwendung nur in Bereichen finden können, in denen eine Auflösung von etwa 1 mm<sup>2</sup> ausreichend ist.

#### 4.5. Detektive Quantum Efficiency (DQE)

. .

Neben der Auflösung stellt die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Teilchen ein detektierbares Signal liefert, eine der wichtigsten Kenngrößen eines Detektors dar. Diese Nachweiswahrscheinlichkeit DE (engl. Detective Efficiency) ergibt sich bei einem zählenden Detektor zu

Durch geeignete Wahl eines Schwellenwertes und zeitlichen Messfensters reduziert sich auch bei stark schwankenden Einzelereignissen die Detektion der Neutronen auf eine binäre (Neutron/kein Neutron) Entscheidung. Bei einem integrierenden Detektor wie einer Bildplatte, bei der die Einzelergebnisse erst akkumuliert werden und dann ein Gesamtsignal ausgelesen wird, lässt sich die Anzahl der detektierten Neutronen nur bestimmen, indem man das erhaltene Messsignal durch den Erwartungswert für ein einzelnes Neutron dividiert. Da das Signal pro Neutron aber Schwankungen aufgrund von Statistik und anderen Gründen aufweist, ist die Bestimmung der Anzahl der detektierten Neutronen nur möglich, wenn diese Schwankungen (= Varianz, Rauschen) mit in Betracht gezogen werden.

Aus diesem Grund wird zur Beschreibung von integrierenden Detektoren die sogenannte "Detective Quantum Efficiency" (DQE) verwendet. Diese ist definiert gemäß

$$DQE = \frac{\left(\frac{Signal}{Rauschen}\right)_{out}^{2}}{\left(\frac{Signal}{Rauschen}\right)_{in}^{2}} = \frac{\left(\frac{\langle S_{out} \rangle}{\sigma_{out}}\right)^{2}}{\left(\frac{\langle S_{in} \rangle}{\sigma_{in}}\right)^{2}}$$
Gl. 4.12.

<S>: Mittelwert des Signals, σ: Standardabweichung, Indizes "in" bzw. "out" für einfallendes (Neutronen-) Signal bzw. ausgehendes Messsignal

Je größer die Varianz, d.h. das Rauschen des Messsignals ist, desto geringer ist die DQE eines Detektors. Im Idealfall, wenn das Rauschen des Messsignals nur durch das Rauschen des einfallenden Signals bestimmt ist, würde ein Detektor eine DQE von eins aufweisen. In der Realität liegt jedoch die DQE von Detektorsystemen meist deutlich unter diesem Wert. Da die Detektion von Neutronen in einem vielstufigen Prozess - von der Absorption der Neutronen bis zur Registrierung des Photostroms- abläuft und bei jedem dieser Schritte statistische und systematische Schwankungen auftreten, tragen diese auch alle zum Gesamtrauschen des Systems bei. Um das Rauschen des Messsignals zu beschreiben, reicht es nicht aus, eine Gaußsche Fehlerbetrachtung durchzuführen, da das Rauschen in jedem Schritt von allen vorherigen abhängt.

Allgemein lässt sich das Rauschen  $\sigma_{ges}$  einer Bildplatte mit n Detektionsschritten beschreiben durch

$$\sigma_{ges} = \sigma_1 + \frac{\sigma_2}{\langle S_1 \rangle} + \dots + \frac{\sigma_n}{\langle S_1 \rangle \langle S_2 \rangle \dots \langle S_{n-1} \rangle}$$
Gl. 4.13

mit  $\langle S_n \rangle$  = mittleres Signal nach Detektionsschritt n [Kni98].

Eine differenzierte Betrachtung der Beiträge, die die einzelnen Nachweisschritte zum Gesamtrauschen liefern, ist oft nur mit erheblichem Aufwand möglich. Ein Beispiel dafür ist in der Arbeit über Röntgenbildplatten von Hui Li [Li00] zu finden.

Folgende Prozesse können zum Rauschen einer Bildplatte beitragen und damit die Wahrnehmbarkeit des erhaltenen Signals verringern. Alle Beiträge außer dem Quantenrauschen der Neutronenquelle haben dabei eine Verringerung der DQE zur Folge:

**Quantenrauschen:** Darunter fallen alle Fluktuationen in der Intensität der Quelle und der Verteilung der Neutronenwellenlängen bei Experimenten, bei denen kein monochromatisierter Strahl eingesetzt wird.

**Strukturelles Rauschen:** Strukturelles Rauschen entsteht durch lokale Unterschiede in der Umwandlungseffizienz von einfallenden Neutronen in detektierbare PSL-Photonen. Als einer der Hauptgründe für strukturelles Rauschen kann die Inhomogenität einer Bildplatte angesehen werden: Liegen in der Bildplatte Agglomerate von Speicherleuchtstoff oder Konverter vor, führt dies lokal zu einer Verringerung des PSL-Signals pro einfallendem Neutron. Hinzu kommt darüber hinaus, dass unterschiedliche Erzeugungstiefen von Sekundärteilchen im Konverter nach einer Neutroneneinfangreaktion zu Schwankungen im Energieeintrag in den Speicherleuchtstoff führen. Als weiterer Punkt kommt hinzu, dass die freiwerdende Energie E nach einer Einfangreaktion an <sup>6</sup>Li konstant bei 4,79 MeV liegt, während sie bei <sup>nat</sup>Gd stark schwankt (<E> = 111 keV,  $\sigma$  = 95 keV, [Rau96]). Lokale Unterschiede in der Korngröße oder der Eu<sup>2+</sup>-Konzentration im Speicherleuchtstoff können zusätzlich zu Varianzen in der Anzahl der gebildeten und gespeicherten Defekte pro eingebrachter Energie führen.

Lumineszenz- und elektronisches Rauschen: Dies bezeichnet statistische Fluktuationen in der Anzahl der im Photomultiplier detektierten PSL-Photonen, sowie das Rauschen des Verstärkers oder der Messkarte.

Streng genommen ist die DQE eines Detektors kein fester Wert, sondern hängt von der Auflösung ab. Wie in Kap. 4.4 gezeigt, nimmt die Modulations-Transfer-Funktion MTF mit zunehmenden Ortsfrequenzen ab, wodurch auch die DQE mit zunehmender Auflösung sinkt. Dainty und Shaw [Dai74] zeigen, dass sich das Signal/Rausch-Verhältnis des Messsignals mit zunehmenden Ortsfrequenzen k verringert gemäß

$$\left(\frac{\langle S_{out} \rangle}{\sigma_{out}}(k)\right)^2 = \left(\frac{\langle S_{out}(0) \rangle MTF(k)}{\sigma(k)}\right)^2$$
Gl. 4.14.

Dabei ist  $\langle S_{out}(0) \rangle$  der Mittelwert des Signal bei k=0.



Abb. 4.27 Scan über belichtete Fläche einer NIP und Ausschnitt zur Bestimmung des Signal/Rausch-Verhältnisses für Berechnung der DQE

Die in diesem Kapitel vorgestellten Effizienzen beziehen sich alle auf eine Ortsfrequenz von k=0, d.h. ohne eine Berücksichtigung der Auflösung.

Zur Bestimmung des Signal/Rausch-Verhältnisses (S/N) des einfallenden Signals wurde der Neutronenfluss am EKN mit Hilfe eines <sup>3</sup>He-Zählers für konstante Zeiten wiederholt gemessen. Aus den erhaltenen Werten wurde der Mittelwert  $\langle S_{in} \rangle$  sowie die Standardabweichung  $\sigma_{in}$  berechnet. Das (S/N)

des Messsignals wurde anhand von je 5 Scans über den belichteten Bereich einer Bildplatte bestimmt. Dazu wurde aus dem Signal ein Fenster ausgewählt (Abb. 4.27), in dem die Bildplatte homogen mit Neutronen bestrahlt wurde und anhand des gemessenen Photostroms der Mittelwert  $<S_{out}>$  und die Standardabweichung  $\sigma_{out}$  des Messsignals ermittelt.



Abb. 4.28 Detective Quantum Efficiency von P-NIPs: als Funktion der Schichtdicke (a) und als Funktion der Korngröße (b)

Abb. 4.28 zeigt die Detective Quantum Efficiency von polymerunterstützten Neutronenbildplatten. Man kann erkennen, dass die DQE bei allen untersuchten NIPs mit einer maximalen Effizienz von 5,5 % sehr niedrig liegt. Dies kann vor allem darauf zurückgeführt werden, dass für die Präparation der Bildplatten <sup>nat</sup>LiF verwendet wurde. Aufgrund der geringen Neutronenabsorption dieser Bildplatten erhält man nur ein geringes Signal, während die das Rauschen bedingenden Faktoren unabhängig davon sind, ob <sup>6</sup>LiF oder <sup>nat</sup>LiF als Konvertermaterial verwendet wird.

Betrachtet man Abb. 4.28 (a), so fällt auf, dass die DQE mit der Schichtdicke zunimmt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da mit der Schichtdicke die Neutronenabsorption und damit das Messsignal (=Empfindlichkeit) ansteigt. Vergleicht man allerdings diese Abbildung mit Abb. 4.17 (b), stellt man fest, dass nicht nur der Anstieg der Empfindlichkeit für den Verlauf der DQE bestimmend ist. Das geht aus der Tatsache hervor, dass die DQE weniger stark mit der Schichtdicke zunimmt als das Messsignal, da sich zusätzlich bei dicken Proben auch das Rauschen erhöht. Einer der Hauptgründe dafür dürfte die zunehmende Inhomogenität der Probe sein, da mit zunehmender Schichtdicke die Wahrscheinlichkeit für Agglomeratbildung und Sedimentation des Feststoffanteils zunimmt. Dies hat eine Erhöhung des Rauschens zur Folge, wodurch der Anstieg der DQE abgeschwächt wird. Eine analoge Betrachtung kann wahrscheinlich auch zur Erklärung des Kurvenverlaufs in Abb. 4.28 (b) herangezogen werden. Geht man von einer optimalen Empfindlichkeit und DQE bei einer Korngröße von 35 µm zu kleineren Körnern über, verringert sich zwar das Messsignal deutlich, trotzdem nimmt die DQE im Vergleich dazu nur leicht ab, da sich auch das Rauschen der Bildplatte leicht verringert. Dies liegt wahrscheinlich an einer besseren Homogenität der Bildplatte. Bei Korngrößen über 35 µm kommt zu einer verringerten Signalintensität noch ein stärkeres Rauschen hinzu, so dass die DQE für diese Korngrößen stark zurückgeht.

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass eine hohe DQE durch die Verwendung von möglichst dicken Schichten erreicht werden kann. Allerdings lässt sich die DQE nicht beliebig steigern, da mit der Schichtdicke auch das Rauschen der Bildplatte zunimmt und bei zu dicken NIPs keine Steigerung der Empfindlichkeit aufgrund der limitierten Auslesetiefe der Defekte erwartet werden kann. Hinzu kommt noch, dass die hier vorgestellten Effizienzen für eine Auflösung von 0 LP/mm bestimmt wurden. Da in einem realen System immer eine Auflösung > 0 LP/mm gefordert ist und bei zunehmender Schichtdicke die MTF immer stärker mit größer werdenden Ortsfrequenzen abfällt, führt dies effektiv zu einer Verringerung der erreichbaren DQE gemäß GI. 4.14. Eine deutliche Steigerung der DQE kann jedoch bei der Verwendung von <sup>6</sup>LiF anstelle von <sup>nat</sup>LiF erwartet werden, da dies einen Anstieg der Signalintensität bedingt, während sich das Rauschen kaum verändert.

Abb. 4.29 zeigt den Verlauf der Detective Quantum Efficiency für keramische Neutronenbildplatten. Wie auch bei P-NIPs wird ein Anstieg der DQE mit der Schichtdicke beobachtet<sup>5</sup>, da die Absorption und damit die Nachweisempfindlichkeit der Bildplatte zunimmt. Weiterhin fällt auf, dass der Anstieg der DQE eine geringere Tendenz gegen einen Sättigungswert aufweist als bei P-NIPs und dass die DQE für eine Dicke von 1000 μm mit 9% deutlich über dem Wert einer P-NIP vergleichbarer Dicke von 5% liegt.



Abb. 4.29 Detective Quantum Efficiency von C-NIPs: als Funktion der Schichtdicke (a), bei Verspiegelung der Rückseite (b)

Obwohl die Neutronenabsorption in C-NIPs höher liegt als bei P-NIPs, weil das aktive Volumen nicht durch einen organischen Binder verdünnt wird, ist als Grund für die höhere DQE weniger eine höhere Signalintensität der C-NIPs zu nennen, als ein geringeres Rauschen. Das Rauschen liegt bei den untersuchten Proben für C-NIPs deutlich niedriger als für P-NIPs. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass C-NIPs aus 2 Komponenten bestehen und durch die "trockene" Pulververarbeitung weniger Inhomogenitäten und Agglomerate erzeugt werden als bei P-NIPs aus drei Komponenten, die in einem Lack/Lösemittelgemisch dispergiert werden.

Um einen Einfluss des Konverters und einer Verspiegelung auf die DQE zu untersuchen wurden zusätzlich zwei Proben unter Verwendung von <sup>6</sup>LiF mit einer Schichtdicke von 500 µm bzw. 1000 µm hergestellt und untersucht (Abb. 4.29 (b)). Wie erwartet steigt durch die Verwendung des angereicherten Lithiums die DQE stark an, da das absolute Messsignal stark zunimmt, das Rauschen allerdings unverändert bleibt.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Der Rückgang der DQE bei einem Anstieg der Dicke von 500 μm auf 750 μm ist auf eine ungenügend homogen präparierte Probe zurückzuführen, da diese ein deutlich höheres Rauschen aufweist als die übrigen C-NIPs.

Dieser Anstieg der Signalintensität kann als Hauptgrund für die gesteigerte DQE angesehen werden, da sich sowohl die Detective Quantum Efficiency als auch die PSL-Empfindlichkeit (vgl. Abb. 4.4) um den Faktor 5 erhöhen, wenn anstelle von <sup>nat</sup>LiF das angereichtere <sup>6</sup>LiF verwendet wird.





Zusätzlich kann man erkennen, dass die DQE für verspiegelte Proben etwas höher liegt als bei unverspiegelten. Ursache dafür ist die leicht erhöhte Empfindlichkeit, da die Intensität des Ausleselichts in der Probe ansteigt. Zum anderen sinkt das Rauschen durch eine Verspiegelung der Bildplatten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die stärkere laterale Aufstreuung des Stimulationslichts zu einer gleichmäßigeren Verteilung innerhalb der Bildplatte führt (vgl. Abb. 4.20) und dadurch lokale Unterschiede der Empfindlichkeit

im ausgelesenen Volumen teilweise ausgeglichen werden. Auf diese Weise kann eine Detective Quantum Efficiency von bis zu 38 % erreicht werden.



Abb. 4.31 Scan über die belichtete Fläche einer Pix-NIP

Vergleicht man diesen Wert mit dem einer Pix-NIP, die das gleiche Ausgangspulver und eine vergleichbare Schichtdicke aufweisen wie eine 1000 µm C-NIP, so fällt auf, dass die DQE niedriger ausfällt. Dies liegt neben einem leicht erhöhten Rauschen bei dieser Art von Bildplatte vor allem im Aufbau der Bildplatte begründet. Abb. 4.31 zeigt einen Scan über die belichtete Fläche einer solchen Pix-NIP. Da in die Berechung der DQE der Mittelwert des Signals einfließt und dieser aufgrund der Waben niedriger ist als bei C-NIPs, verringert sich auch die DQE eines solchen Systems. Zieht man den Mittelwert des Signals für die einzelnen Zellen zur Berechung der DQE heran, ergeben sich für beide Arten von Bildplatten vergleichbare Werte. Diese Betrachtung ist allerdings nicht richtig, da etwa 20 % der einfallenden Neutronen zunächst nicht auf die Bildplatte, sondern auf die Wände des Wabenkörpers auftreffen und dies bei der Bestimmung der DQE berücksichtigt werden muss.

Um einen Vergleich der hier vorgestellten, maximalen DQE von 38 % für das System KCI:Eu<sup>2+</sup>-<sup>6</sup>LiF mit anderen Systemen zu ermöglichen, wurden die in der Literatur berichteten Werte in Tab. 4.1 aufgelistet.

System	DQE	Quelle
BaFBr:Eu <sup>2+</sup> -IP mit Gd-Folie	6,3 %	[Seg94]
BaFBr:Eu <sup>2+</sup> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,2 %	[Seg94]
BaFBr:Eu <sup>2+</sup> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 %	[Rau96]
Ca <sub>2</sub> B <sub>5</sub> O <sub>9</sub> :Eu <sup>2+</sup>	40%	[Kni98]
$Sr_2B_5O_9$ :Eu <sup>2+</sup>		
BaFBr:Eu <sup>2+</sup> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fuji BAS ND	37,6 %	Eigene Messungen
BaFBr:Eu <sup>2+</sup> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fuji BAS ND	3,9 %	[Kol03c]
BaFBr:Eu <sup>2+</sup> -GdF₃ C-NIP	1,1 %	[Kol03c]

Tab. 4.1 Detective Quantum Efficiency für verschiedene Bildplattensysteme

Man kann erkennen, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Neutronenbildplatten eine DQE aufweisen, die mit der von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bildplatten vergleichbar sind. Betrachtet man die Eigenschaften der beiden Neutronenkonverter Lithium und Gadolinium, dann sollten LiF-haltige Bildplatten eine unterscheidbar höhere DQE erreichen als Gd-haltige NIPs. Zum einen wird nach einer Neutroneneinfangreaktion am <sup>6</sup>Li etwa 68 mal mehr nutzbare Energie freigesetzt (höheres Signal), zum anderen weist diese Konversionsenergie eine geringere Streuung (weniger Rauschen) auf als nach einer Reaktion an <sup>nat</sup>Gd. Für die Gründe des scheinbar schlechteren Abschneidens der LiF-Bildplatten können zwei Vermutungen aufgeführt werden: Einerseits liegt die Korngröße der verwendeten Leuchtstoffpulver deutlich über den für BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-NIPs typischen Werten von 5-10 µm. Durch die im Vergleich zu BaFBr:Eu<sup>2+</sup> erhöhte Selbstabsorption kommt es zu einer Verringerung des Energieeintrags in den Speicherleuchtstoff, der außerdem stärkeren Streuungen unterworfen ist. Abhilfe würde hier die Verwendung von Leuchtstoffen mit einer geringeren Korngröße schaffen. Andererseits sollte sich bei einer geringeren Korngröße die Homogenität und damit das strukturelle Rauschen verbessern. Ein Vergleich der DQE von KCI:Eu<sup>2+</sup>-<sup>6</sup>LiF-Bildplatten mit keramischen Neutronenbildplatten aus BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-GdF<sub>3</sub> [Kol03c] zeigt, dass deren Effizienz deutlich niedriger liegt. Allerdings ist bei der Bestimmung der DQE darauf zu achten, dass nur ein Wert für das gesamte Detektorsystem, bestehend aus Bildplatte und Ausleseeinheit, bestimmt werden kann. Je nachdem, wie hoch die Effizienz der Ausleseeinheit ist, verändert sich auch entsprechend die erhaltene DQE. Bei den Untersuchungen von Kolb wurde der in Kap. 3.2 beschriebene Scanner mit einer leichten Abänderung des Auslesekopfes verwendet, in den ein Lichtleitröhrchen aus Aluminium eingesetzt wurde. Dadurch konnte zwar die Auflösung des Scanners erhöht werden, allerdings auf Kosten einer geringeren Nachweiswahrscheinlichkeit für PSL-Photonen. Die verringerte Nachweiswahrscheinlichkeit zeigt sich in dem von Kolb erhaltenen DQE-Wert der Fuji NIP (Fuji BAS-ND), den er mit diesem Aufbau zu 3,9 % bestimmt hat. Zieht man diesen niedrigen Wert der kommerziellen Bildplatte in Betracht, dann erhöht sich die DQE der BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-GdF<sub>3</sub>-Bildplatte relativ zu den in dieser Arbeit berichteten Werten.

### 4.6. Vergleich der Morphologien

Bei einem Vergleich der Empfindlichkeit von keramischen (C-NIPs) mit polymerunterstützten Neutronenbildplatten (P-NIPs) fällt auf, dass P-NIPs bei vergleichbaren Korngrößen und Neutronenabsorptionen eine höhere Empfindlichkeit aufweisen. Zu erwarten wäre ein gegenteiliges Verhalten, da der organische Binder in P-NIPs, der nicht zur PSL beiträgt, das aktive Volumen der Bildplatte "verdünnt". Entgegen dieser Erwartung scheint der organische Volumenanteil jedoch einen positiven Effekt auf die Empfindlichkeit zu besitzen, der das geringere Volumen an PSL-aktivem Material wieder ausgleicht. Eine mögliche Erklärung ist auf unterschiedliche Bremsstrahlungsspektren zurückzuführen. Die Energien der Übergangslinien des Bremsspektrums nehmen mit der Kernladungszahl des Targetmaterials zu, in dem die Teilchen abgebremst werden. So liegt die Linie des K $\alpha$ 1 Übergangs von Kohlenstoff bei 0,28 keV, der von Barium hingegen bei 32,2 keV. Da niederenergetische γ-Strahlung im Leuchtstoff stärker absorbiert wird, trägt dies auch zu einer Erhöhung des PSL-Signals bei, wodurch sich die Erhöhung der Empfindlichkeit von polymerunterstützten Neutronenbildplatten erklären ließe. Eine zweite mögliche Erklärung zielt auf die Formgebung der C-NIPs ab. Durch den hohen Druck während des isostatischen Pressens zeigt die Bildplatte Fließeigenschaften, wodurch evtl. große Körner zerbrechen und sich die effektive Korngröße verringert. Denkbar ist auch, dass durch die Verformung beim Pressen mehr Defekte, z. B. Versetzungen, in das Material eingebracht werden, die als Zentren für strahlungslose Rekombinationen wirken können. Ob oder welche der beiden Thesen ausschlaggebend ist, mag im Rahmen dieser Arbeit dahingestellt bleiben.

P-NIP	C-NIP	Pix-NIP
flexibel	starr, spröde	starr, spröde
Auflösung = f(Dicke)	Auflösung = f(Dicke)	Auflösung ≠ f(Dicke)
Auflösung = f(Laserleistung)	Auflösung = f(Laserleistung)	Auflösung ≠ f(Laserleistung)
Empfindlichkeit = f(Dicke)	Empfindlichkeit =f(Dicke)	Empfindlichkeit =f(Dicke)
Polymer schützt NIP	Kapselung notwendig	Kapselung notwendig

Tab. 4.2 Vergleich der Eigenschaften der unterschiedlichen NIP-Morphologien

Tab. 4.2 zeigt vergleichend die Eigenschaften unterschiedlicher NIP-Morphologien auf. Eine gemeinsame Eigenschaft von P-NIPs und C-NIPs ist, dass bei beiden die Empfindlichkeit und die Auflösung mit der Dicke der Bildplatte bzw. der Leistung des Lasers zusammenhängen. Eine größere Schichtdicke bzw. ein höherer Anteil der ausgelesenen Defekte steigert die Empfindlichkeit, was jedoch nur auf Kosten einer reduzierten Auflösung erreicht werden kann.

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Auflösung von C-NIPs bei gleichen Ausgangspulvern und Schichtdicken etwas besser ist als die von P-NIPs, da bei den keramischen Bildplatten mehr Vorwärtsstreuung auftritt und damit die laterale Ausbreitung des Stimulationslichts weniger stark ausgeprägt ist. Jedoch weisen C-NIPs einige nachteilige Eigenschaften auf, die in der keramischen Morphologie der Bildplatte begründet liegen: Da der Speicherleuchtstoff als Binder wirkt und die Komponenten nicht durch eine organische Phase zusammengehalten werden, sind C-NIPs spröde und nicht flexibel. Dies bedeutet für die Anwendung, dass eine für einen Flachbettscanner ausgelegte C-NIP nicht an einem Scanner verwendet werden kann, der gekrümmte Bildplatten ausliest. Weiterhin erfüllt der organische Binder in P-NIPs gerade im Hinblick auf die Hygroskopizität der Bildplatten eine weitere wichtige Rolle, da er den Speicherleuchtstoff vor atmosphärischen Einflüssen schützt und so einen raschen Verlust der Empfindlichkeit verhindert (vgl. Kap. 3.5.4). Auch wenn eine Schutzschicht aus einem Polymer keine dichte Barriere für Wasserdampf darstellt, werden bei P-NIPs die Anforderungen an die Kapselung der Bildplatte im Vergleich zu der einer C-NIP deutlich reduziert.

Pixelierte Neutronenbildplatten leiden, wie C-NIPs auch, unter den Problemen der Sprödigkeit und einer höheren Anfälligkeit für atmosphärische Einflüsse als P-NIPs. Dafür zeichnen sie sich durch eine feste Auflösung aus, die primär nur durch die Größe der Zellen bestimmt ist. Durch eine entsprechende Beschichtung der Zellwände kann darüber hinaus ein Übersprechen des Stimulationslichts auf benachbarte Zellen verhindert werden, wodurch Pix-NIPs mit einer hohen Stimulationsintensität ausgelesen werden können. Auch wenn mit den hier vorgestellten Bildplatten keine Beugungsbilder an einem Diffraktometer aufgenommen wurden, soll Abb. 4.32 die Eignung dieser Bildplatten graphisch veranschaulichen. Dargestellt ist das Akronym der Technischen Universität Darmstadt, einmal als Lichtbild der verwendeten, 1 mm starken Cadmiummaske auf einem Aluminiumblech (Abb. 4.32 (a)) und als Verteilungsbild der Photostimulierten Lumineszenz nach Belichtung mit Neutronen (Abb. 4.32 (b)). Als Bildplatte wurde eine P-NIP mit einer Schichtdicke von 780 µm verwendet.



(a)

(b)

Abb. 4.32 Akronym der Technischen Universität Darmstadt, dargestellt als Lichtbild (a) sowie als PSL-Bild (b)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Bildplatten auf der Basis von KCI:Eu<sup>2+</sup>-<sup>6</sup>LiF als Detektoren für Neutronen kommerziellen Bildplatten aus BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ebenbürtig oder sogar überlegen sind, wenn die Hauptanforderung nicht eine möglichst hohe Auflösung, sondern eine möglichst niedrige  $\gamma$ -Empfindlichkeit bei einer Auflösung von  $\leq$  1 mm<sup>2</sup> ist.

# 5. Zusammenfassung und Ausblick

Neutronenbildplatten bieten die Möglichkeit der zweidimensional, ortsaufgelösten Detektion von Neutronen. Sie bestehen in der Regel aus einem Gemisch aus einem Neutronenkonverter und einem photostimulierbaren Speicherleuchtstoff. Ziel dieser Arbeit war es, ein System aus Konverter und Speicherleuchtstoff zu finden, das sich durch eine hohe Empfindlichkeit für Neutronen sowie einer geringen Empfindlichkeit für  $\gamma$ -Strahlung auszeichnet. Zusätzlich sollte eine Technologie entwickelt werden, mit der aus solch einer Konverter-Speicherleuchtstoff-Mischung Bildplatten mit einer Auflösung von  $\leq 1 \text{ mm}^2$  hergestellt werden können.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde in einem ersten Schritt die Empfindlichkeit von Speicherleuchtstoffen optimiert. Untersuchungen an BaFBr:Eu<sup>2+</sup> haben gezeigt, dass dessen Empfindlichkeit durch eine Dotierung mit 1 mol% Kalzium deutlich gesteigert werden kann. Hinzu kommt, dass sich Ca-dotierte BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Pulver deutlich besser bei der für die praktische Anwendung wichtigen Wellenlänge von 635 nm stimulieren lassen. Es konnte gezeigt werden, dass diese erhöhte Stimulierbarkeit auf die kalziuminduzierte Bildung von gestörten Farbzentren, nämlich  $F_A(Br, Ca^{2+})$ -Zentren, zurückzuführen ist, deren Stimulationsmaximum gegenüber ungestörten F(Br<sup>-</sup>)-Zentren um etwa 80 nm zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Zusätzlich wurde die Methode der Linear Modulierten Photo-Stimulierten Lumineszenz (LM-PSL) zum ersten Mal an BaFBr:Eu<sup>2+</sup> angewendet. Mit Hilfe dieser Methode, bei der die Intensität des Stimulationslichts linear ansteigt, konnten die optischen Wirkungsquerschnitte der am PSL-Prozess beteiligten Zentren bestimmt werden.

Weiterhin wurden Untersuchungen an den beiden Speicherleuchtstoffen KCI:Eu<sup>2+</sup> und KBr:Eu<sup>2+</sup> durchgeführt. Dabei konnte 0,05 mol% Eu<sup>2+</sup> als optimale Aktivatorkonzentration festgestellt werden. Um das Maximum der Stimulierbarkeit von KCI:Eu<sup>2+</sup> zu größeren Wellenlängen zu verschieben, wurden Dotierexperimente analog zu BaFBr:Eu<sup>2+</sup> durchgeführt. Dabei zeigte es sich, dass eine lineare Verschiebung des Stimulationsmaximums durch eine zunehmende Dotierung mit Brom möglich ist. Auch wenn das Maximum der Stimulierbarkeit so der Wellenlänge des Stimulationslichts angepasst werden kann, ist eine Brom-Dotierung kein gangbarer Weg bei der Optimierung des Speicherleuchtstoffs, da die Empfindlichkeit dieser KCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>:Eu<sup>2+</sup>-Mischkristalle gegenüber KCI:Eu<sup>2+</sup> deutlich abnimmt. Durch Ergebnisse der LM-PSL konnte gezeigt werden, dass für diesen Rückgang der Empfindlichkeit nicht ein verringerter Wirkungsquerschnitt, d.h. eine geringere Stimulierbarkeit, sondern eine geringere Anzahl an photostimulierbaren Zentren verantwortlich ist. Aus diesem Grund wurde bei allen weiteren Experimenten KCI:Eu<sup>2+</sup> ohne weitere Dopanten verwendet. Während im ersten Schritt die Empfindlichkeit nach einer Bestrahlung mit Röntgenquanten bestimmt wurde, sollte im zweiten Schritt die Empfindlichkeit nach einer Bestrahlung mit Neutronen ermittelt werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine maximale PSL-Intensität erreicht wird, wenn GdF<sub>3</sub> mit einem Anteil von 35 mol% bzw. LiF mit einem Anteil von 70 mol% als Neutronenkonverter dem Speicherleuchtstoff beigemischt wird. Dabei konnte festgestellt werden, dass Proben, die LiF als Konverter enthalten, ein etwa zweifach höheres PSL-Signal pro absorbiertem Neutron aufweisen als GdF<sub>3</sub>-haltige Proben. Dies ist hauptsächlich auf die größere nutzbare Energie pro Neutroneneinfangreaktion an LiF zurückzuführen. Bei diesen Experimenten hat sich vor allem KCI:Eu<sup>2+</sup> als vielversprechendes Material für Neutronenbildplatten erwiesen, da es eine Empfindlichkeit für Sekundärteilchen aus einer Neutroneneinfangreaktion aufweist, die vergleichbar ist mit BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Gleichzeitig ist die Empfindlichkeit für  $\gamma$ -Quanten um etwa eine Größenordnung geringer als die von BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Damit ergeben sich für KCI:Eu<sup>2+</sup>-<sup>6</sup>LiF-Bildplatten Neutronenäquivalente von 1/20 Neutron pro Photon für weiche  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie < 300 keV und 1/400 Neutron pro Photon für harte  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie > 300 keV. Ein weiterer Vorteil des Speicherleuchtstoffs KCI:Eu<sup>2+</sup> ist, dass er eine deutlich geringere Neutronenaktivierung aufweist als BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kombination von KCI:Eu<sup>2+</sup> mit 70 mol% LiF ideale Voraussetzungen aufweist, um daraus hocheffziente Bildplatten mit einer geringen y-Empfindlichkeit herzustellen. Aus diesem Grund wurden in einem dritten Schritt mit diesem System Bildplatten mit drei unterschiedlichen Morphologien hergestellt: polymerunterstützte (P-NIPs), keramische (C-NIPs) sowie pixelierte (Pix-NIPs) Neutronenbildplatten. Um Einflussfaktoren auf die experimentell bestimmten Auflösungen dieser Bildplatten besser bestimmen zu können, wurden Simulationen einiger optischer Eigenschaften mittels eines auf der Monte-Carlo Methode basierenden Algorithmus' durchgeführt, die eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen zeigen.

Zur experimentellen Bestimmung der Auflösung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Scanner aufgebaut, mit dessen Hilfe die photostimulierte Lumineszenz ortsaufgelöst detektiert werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass die Auflösung von P-NIPs und C-NIPs mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, da es zu einer verstärkten lateralen Ausbreitung des Stimulationslichts in der Bildplatte kommt. Gleichzeitig steigt mit zunehmender Schichtdicke die Empfindlichkeit, da der Anteil der absorbierten Neutronen zunimmt. Die geforderte Auflösung von  $\leq 1$ mm<sup>2</sup> wird von allen untersuchten P-NIPs und C-NIPs erreicht, während eine höhere Auflösung jedoch nur durch eine verringerte Schichtdicke und damit reduzierter Empfindlichkeit erreicht werden kann. Mit den Pix-NIPs wurde eine neuartige Morphologie für Bildplatten vorgestellt, bei der die Lichtstreuung auf eine Zelle des eingebetteten Wabenkörpers beschränkt ist. Dadurch ist die Auflösung einer solchen Bildplatte weitgehend entkoppelt von den Streueigenschaften des Systems und ist primär nur eine Funktion der Größe der verwendeten Waben.

Die Bestimmung der Detective Quantum Efficiency DQE zeigt, dass C-NIPs aus KCI:Eu<sup>2+</sup>-70mol% <sup>6</sup>LiF für das verwendete Detektorsystem eine Effizienz von 38 % aufweisen, ein Wert, der vergleichbar ist mit dem einer kommerziellen Bildplatte.

Wie bei jeder Arbeit, die in einer endlichen Zeit angefertigt wird, bleiben auch bei dieser noch einige Fragen offen deren Beantwortung Gegenstand künftiger Experimente sein könnte.

Weder bei BaFBr:Eu<sup>2+</sup> noch bei den Kaliumhalogeniden sind die Mechanismen der Lochspeicherung oder die Ursachen für den Rückgang der Empfindlichkeit mit der Korngröße bis heute zweifelsfrei geklärt. Derartige Erkenntnisse könnten evtl. mit Hilfe der Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS) an Eu<sup>2+</sup> oder durch Elektronen-Spin-Resonanz Spektroskopie (ESR) erlangt werden.

Weiterhin wäre die Untersuchung des Einflusses der Neutronenwellenlänge auf die Empfindlichkeit, Auflösung und DQE der Bildplatten von Interesse, um festzustellen, wie sich KCI:Eu<sup>2+</sup>-LiF NIPs im Vergleich zu kommerziellen Bildplatten bei thermischen Neutronen bewähren. Auch die Herstellung von großflächigen Bildplatten und deren Verwendung als Detektor an Diffraktometern liefert sicher wichtige Erkenntnisse für die praktische Einsetzbarkeit dieser Art von Neutronenbildplatten.

Gleichwohl lässt sich abschließend feststellen, dass, basierend auf den hier vorgestellten Ergebnissen, hocheffiziente,  $\gamma$ -insensitive Neutronenbildplatten aus KCI:Eu<sup>2+</sup>-<sup>6</sup>LiF hergestellt werden können, die sich durch eine hohe DQE, d.h. hohe Effizienz bei der Detektion von Neutronen auszeichnen, deren  $\gamma$ -Empfindlichkeit deutlich reduziert ist gegenüber Bildplatten aus BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und mit denen eine Auflösung von  $\leq$  1 mm<sup>2</sup> erreicht werden kann.

# 6. Literatur

[Agu82]	M.G. Agulilar, J. Garcia-Sole, H.S. Murrieta, J.O. Rubio, Trivalent Europium in x- irradiated NaCl: Eu. Phys. Rev B 26/8 (1982) 4507-4512
[Alf97]	Sicherheitsdatenblätter Johnson Matthey GmbH Alfa, 1997
[Bäc82]	A. Bäcklin, G. Hedin, B. Fogelberg, M. Saraceno, R.C. Greenwood, C.W. Reich,
	H.R. Koch, H.A. Baader, H.D. Breitig, O.W.B. Schult, K. Schreckenbach, T. von
	Egidy, W. Mampe, Levels in <sup>157</sup> Gd studied in the $(n,\gamma)$ reaction, Nucl. Phys. A 380
	(1982), 189-260
[Bat98]	M. Batentschuk, R. Fasbender, P. Hackenschmied, H. Li, M. Thoms, A. Win-
	nacker, On the role of nonstoichiometry on the photostimulated luminescence in
	Ba <sub>(1-x)</sub> Sr <sub>x</sub> FBr:Eu, Radiat. Meas. 29 /3-4 (1998), 299-305
[Bec76]	H.P. Beck, A study on mixed halide compounds MFX (M=Ca, Sr, Eu, Ba; X=Cl,
	Br, I), J. Sol. Stat. Chem. 17 (1976), 275-282
[Bie80]	J.P. Biersack, L. Haggmark, Nucl. Instr. And Meth. 174 (1980), 257-
[Bro02]	Cross Section Evaluation Working Group, ENDF/B-VI Summary Documentation,
	Report BNL-NCS-17541 (ENDF-201) (1991), edited by P.F. Rose, National Nu-
	clear Data Center, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA
[Büc93]	Th. Bücherl, C. Rausch, H. von Seggern, Quantitative measurements on thermal
	neutron detectors based on storage phosphors, Nucl. Instr. and Meth. A 333
	(1993), 502-506
[Bul96]	E. Bulur, An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL)
	experiments, Radiat. Meas. 26 (1996), 701-709
[Bul99]	E. Bulur, H.Y. Göksu, Infrared (IR) stimulated luminescence from feldspars with
	linearly increasing excitation light intensity, Radiat. Meas. 30 (1999), 505-512.
[Bul00]	E. Bulur, L. Bøtter-Jensen, A.S. Murray, Optically stimulated luminescence from
	quartz measured using the linear modulation technique, Radiat. Meas. 32
	(2000), 407-411
[Cas00]	B. Castaneda, M. Pedroza-Montero, R. Melendrez, M. Barboza-Flores, Potas-
	sium halide detectors: novel results and applications, Phys. Stat. Sol. (b) 220
	(2000), 663-669
[Che00]	Y.I. Cheng, D.F.R. Mildner, A sensitive high resolution neutron imaging detec-
101 001	tor, Nucl. Instr. and Meth A 454 (2000), 452-459
[Cie83]	S. Clerjacks, Neutron Sources for basic physics and applications, Pergamon
[0:=07]	Press, New York, 1983
	F. Cipriani, J.C. Castagna, L. Claustre, C. Wilkinson, M.S. Lenmann, Large area
	neutron and X-ray image-plate detectors for macromolecular biology, Nucl. Instr.
[Con92]	and Melli. A 392 (1997), 471-474
ျပပဂၢစၥ၂	P. Convert (Ed.), J.B. Forsylli (Ed.), Position-Sensitive Detection of mermai
[Cro65]	P.C. Groonwood I.H. Bood Brompt Commo Pove from Padiative Conture of
	Thermal Neutrons, Vol. 1, IIT Desearch Institute Technology Conter Chicago
	Illinois 60616 (1065)
[Cro07]	M Cremona A Grilli R M Montereali M Passacantando A Raco E Somma
	Visible and infrared photoluminescence of low-energy electron irradiated LiF:KCL
	thin films 1 Lumin 72-74 (1997) 652-654
[Dai74]	I.C. Dainty R. Shaw Image Science Academic Press London 1974
[Dov58]	W T Dovle Optical Absorption by E-Centers in Alkali Halides Phys Rev 111
[20]00]	(1958) 1072-1077
[Ehr03]	H Ehrenberg TU Darmstadt private Mitteilung
[Ewl53]	J. Ewles, N. Lee, Studies on the concept of large activator centers in crystal
[=]	phosphors. Part I-III. J. Electr. Chem. Soc. 100/9 (1953). 392-407
[Fas981	R. Fasbender, Speicherleuchtstoffschichten für die Röntgenanalvtik. Dissertati-
· ····]	on, Universität Erlangen-Nürnberg, 1998

[Fow68] W.B. Fowler (Ed.), Physics of color centers, Academic Press, New York, 1968
- [Fra95] G.W. Fraser, Proc. SPIE 12339 (1995), 287
- [Gna53] R.J. Gnaedinger, F bands in some mixed crystals of the alkali halides, J. Chem. Phys. 21/2 (1953), 323-330

[Gon87] R. C. Gonzales, P. Wintz, Digital image processing, 2<sup>nd</sup> Ed., Addison-Wesley, Reading, USA, 1987

- [Gre78] R.C. Greenwood, C.W. Reich, H.A. Baader, H.R. Koch, D. Breitig, O.W.B. Schult, B. Fogelberg, A. Bäcklin, W. Mampe, T. von Egidy, K. Schreckenbach, Collective and two-quasiparticle states in <sup>158</sup>Gd observed through study of radiative neutron capture in <sup>157</sup>Gd, Nucl. Phys. A 340 (1978), 327-428
- [Gro62] L.V. Groshev, A.M. Demidov, V.A. Ivanov, V.N. Lutsenko, V.I. Pelekhov, Gamma rays and conversion electrons from the  $(n,\gamma)$  reaction on Gadolinium isotopes, Bulletin of the Academy of Science of the USSR 26/7, 1962, 1127-1146
- [Gyu00] K.E. Gyunsburg, N.P. Zvezdova, V.I. Kochubey, Y.G. Sedova, Transformation of the luminescent centres in KCI-In crystals under synchrotron radiation, Nucl. Instr. & Meth. A 448 (2000), 483-486
- [Hac01] P. Hackenschmied, H. Li, E. Epelbaum, R. Fasbender, M. Batentschuk, A. Winnacker, Energy transfer in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FBr:Eu storage phosphors as a function of Sr and Eu concentration, Rad. Meas. 33 (2001), 669-674
- [Hac02] P. Hackenschmied, Funktion und Herstellung von Speicherleuchtstoffe für die digitale Röntgendiagnostik, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2002
- [Han90] T. Hangleiter, F.K. Koschnick, J.M. Spaeth, R.H.D. Nuttall, R.S. Eachus, Temperature dependence of the photostimulated luminescence of x-irridated BaFBr:Eu<sup>2</sup>, J.Phys.: Condens. Matter 2 (1990), 6837-6846
- [Har49] H.U. Harten, Zur Wirkung von Röntgenlicht auf KCI-Kristalle, Z. Physik, 126 (1949), 619-631
- [HCP81] R.C. Weast (Ed.), M.J. Astle (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 61<sup>st</sup> Ed. CRC Press, Boca Raton, FI, USA, 1981
- [Hen41] L.G. Henyey, J.L. Greenstein, Diffuse radiation in the galaxy, Astrophys. J. 93 (1941), 70-83
- [Iof03a] A. Ioffe, H. Conrad, T. Zeiske, R. Müller, E. Küssel, S. Masalovich, M. Schlapp, B. Schmitz, T. Brückel, A new thermal neutron spectrometer/diffractometer for polarization analysis (SV30) at the research reactor FRJ-2, Appl. Phys. A 74 [Suppl.] (2002) S 107-108
- [lof03b] A. loffe, Forschungszentrum Jülich, private Mitteilung
- [Ito82] N. Itoh, Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides, Advances in Physics 31/5 (1982), 491-551
- [Kal91] A. Kalnins, I. Plavina, A.I. Popov, A. Tale, Determination of the oscillator strength of F centres in KBr-In by photostimulated luminescence, J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991), 1265-1270
- [Kar94] Y. Karasawa, N. Niimura, I. Tanaka, J. Miyahara, K. Takahashi, H. Saito, A. Tsuruno, M. Matsubayashi, An imaging plate neutron detector, Nucl. Instr. and Meth. A 349 (1994), 521-525
- [Kar99] Y. Karasawa, S. Kumazawa, N. Niimura, Gamma-ray sensitivity and shielding of a neutron imaging plate, Appl. Crystal. 32/5 (1999), 878-882
- [Kar00] A. Karthikeyani, R. Jagannathan, Eu<sup>2+</sup> luminescence in stillwellite-type SrBPO<sub>5</sub>-a new potential X-ray storage phosphor, J. Lumin. 86 (2000), 79-85
- [Kin60] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to ceramics, 2 ed. Kap. 2, Wiley, New York, 1960
- [Kle95] R.J. Klee, An x-ray diffraction study of (Ba,Sr)F<sub>1+x</sub>Br<sub>1-x</sub>:Eu<sup>2+</sup>, a new x-ray image receptor material, J. Phys.D:Appl. Phys. 28 (1995), 2529-2533
- [Kni98] M.J. Knittel: New Inorganic Scintillators and Storage Phosphors for Detection of Thermal Neutrons, Dissertation, TU Delft, 1998
- [Kob98] H. Kobayashi, H. Shibata, H. Eguchi, M. Sato, M. Etoh, M. Takebe, K. Abe, Radiation effects of helium ions, neutrons and gamma-rays on photo-stimulated luminescence, Nucl.Instr. and Meth. B 135 (1998) 229-233

[Kol02]	R. Kolb, M. Schlapp, S. Hesse, R. Schmechel, H. von Seggern, C. Fasel, R. Riedel, H. Ehrenberg, H. Fueß, The quasi-binary phase diagram BaF <sub>2</sub> -BaBr <sub>2</sub> and its relation to the x-ray storage phosphor BaFBr:Eu <sup>2+</sup> , J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2000) 1011 1012
[Kol03a]	<ul> <li>(2002), 1914-1918</li> <li>R. Kolb, S. Hesse, M. Schlapp, R. Schmechel, H. von Seggern, Preparation- induced F-center transformation in BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, to be published</li> </ul>
[Kol03b] [Kol03c]	R. Kolb, TU Darmstadt, Private Mitteilung, 2003 R. Kolb, Synthese und Eigenschaften keramischen Neutronenbildplatten basie- rend auf BaEBr: Eu <sup>2+</sup> und Gd-Verbindungen, Dissertation, TU Darmstadt, 2003
[Kon01]	Y. Kondo, T. Tezuka, Y. Iwabuchi, Crystal-size dependance of luminescence and absorption spectra of F(Br <sup>-</sup> ) and F(F <sup>-</sup> ) centres in BaFBr, Rad. Eff. Def. Sol. 155 (2001) 55-59
[Kos91]	F.K. Koschnik, J.M. Späth, R.S. Eachus, W.G. McDugle, R.H.D. Nuttall, Experi- mental Evidence for the Aggregation of Photostimulable Centers in BaFBr:Eu <sup>2+</sup> Single Crystals by Cross Relaxation Spectroscopy, Phys. Rev. Let. 67/25 (1991) 3571-3574
[Kos92]	F.K. Koschnick, T. Hangleiter, J.M. Späth, R.S. Eachus, Structure and optical properties of two types of F centre in BaFBr, J. Phys.: Condens Matter 4 (1992), 3001-3013
[Kos95]	F.K. Koschnick, T. Hangleiter, K.S. Song, J.M. Spaeth, Optically detected mag- netic resonance study of an oxygen-vacancy complex in BaFBr, J. Phys.: Con- dens. Matter 7 (1995), 6925-6937
[Li00]	Hui Li, Fabrication and evaluation of storage phosphor plates for digital radiog- raphy, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000
[Mar66]	J.J. Markham, F-Centers is alkali-halides, Academic Press, New York, 1966
[Mas03a]	S. Masalovich, A. loffe, E. Küssel, M. Schlapp, H. von Seggern, T. Brückel, De- velopment of neutron image plate for low-flux measurements, Appl. Phys. A 74 [Suppl.] (2002) S 118-120
[Mas03b]	S. Masalovich, A. loffe, M. Schlapp, H. von Seggern, E. Küssel, T. Brückel, Op- timization of low $\gamma$ -sensititve neutron image plate detector, to be published
[McM86] [Mei96]	H. McMurdie et al. Powder Diffraction 1 (1995), 95 A. Meijerink, Photostimulated luminescense and thermally stimulated lumines- cence of (Ba Sr)E <sub>1+2</sub> Br <sub>1+2</sub> Eu <sup>2+</sup> Mat Chem Phys 44 (1996) 170-177
[Mie53]	G. Miessner, Farbzentren in Alkalihalogenid-Mischkristallen, Z. Phys. 134 (1953), 576-581
[Müh88]	T. Mühl, Berechnung von Lichtintensitätsverteilungen in streuenden Medien, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1988
[Nan94a]	Nanto, H., Endo, F., Hitai, Y., Murayama, K., Nasu, S., Taniguchi, S., Nakamura, S., Inabe, K., Takeuchi, N., Photostimulated luminescence in alkali halides induced by excitation with ionizing radiation, Nucl. Instr. and Meth. B 91 (1994), 205-209
[Nan94b]	H. Nanto, F. Endo, Y. Hirai, S. Nasu, S. Taniguchi, N. Takeuchi, Eu-doped KCl phosphor crystals as a storage material for two-dimensional ultraviolet-ray or x-ray imaging sensors, J. appl. Phys. 75/11 (1994), 7493-7497
[Nan96]	H. Nanto, M. Ikeda, J. Nishishita, M. Kadota, S. Nasu, Y. Douguchi, S. Tanigu- chi, K. Inabe, Eu concentration dependence of photostimulated luminescence in X-ray or UV-ray irradiated KCI:Eu phosphor ceramics, Nucl. Instr. and Meth. B 116 (1996), 642-544
[Nan00]	H. Nanto, M. Miyazaki, H. Komori, Y. Douguchi, E. Kusano, A. Kinabara, New photostimulable phosphor materials for digital radiography, IEEE Trans. Nucl. Sci. 47/4 (2000), 1620-1624
[NBS72]	National Bureau of Standards (NBS), Monograph 25, Sec.10,10, 1972
[Per94]	A. Perez, M. Döbeli, H.A. Synal, Defect creation in tracks produced by high en- ergy carbon clusters in LiF, Nucl. Instr. & Meth. Phys. B 91 (1994), 187-191
[Peu00]	A.J. Peurrung, Recent developments in neutron detection, Nucl. Instr. and Meth. A 443 (2000), 400-415

- [Pic72] H. Pick, Strukture of trapped electron and hole centers in alkali halides "Color Centers", in Structures in alkali halides, pp653-754, Academic Press, New York, 1972
- [Rab60] H. Rabin, C.C. Klick, Formation of F-centers at low and room temperature, Phys. Rev. 117/4 (1960), 1005-1010
- [Rad95] E. Radzhabov, V. Otroshok, Optical Spectra of oxygen defects in BaFCI and BaFBr crytsals J. Phys. Chem. Solids, 56(1), 1995, 1-7
- [Ram85] S. Ramos, J. Hernandez, H. Murrieta, J. Rubio, F. Jaque, Model for F-center production in alkali halides doped with divalent cation impurities that change their valence state by irradiation, Phys. Rev. B 31/12 (1985), 8164-8170
- [Rau96] C.R. Rausch: Detektoren für thermische Neutronen, Dissertation, TU München 1996
- [Rog95] U. Rogulis, J.M. Spaeth, I. Tale, E. Ruza, E., ODEPR of Indium color centres in the x-irridated storage phosphor KBr:In, Rad. Eff. Def. Sol. 134 (1995), 471-475
- [Rub81] J.O. Rubio, H.S. Murrieta, J.A. Hernandez, F.J. Lopez, Addendum to "Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu2+ in NaCl and KCl single crystals", Phys. Rev. B 24 (1981), 4847–4851
- [Rub82] J.O. Rubio, H.S. Murrieta, J.A. Hernandez, F.J. Lopez, Influence of concentration and aggregation-precipitation state of divalent europium in the roomtermperature coloring of KCI, Phys. Rev. B 26 (1982), 2199-2207
- [Rüt91] H.H. Rüter, Erzeugung photostimulierbarer Zentren im VUV und XUV Spektralbereich, Dissertation, Universität Hamburg 1991
- [Sch96] S. Schweizer, P. Willems, P.J.R. Leblans, L. Struye, J.M. Spaeth, Electron traps in Ca<sup>2+-</sup> or Sr<sup>2+</sup> doped BaFBr:Eu<sup>2+</sup> x-ray storage phosphors, J. Appl. Phys. 79/8 (1996), 4157-4165
- [Sch97] G. Schatz, A. Weidinger, Nukleare Festkörperphysik-Kernphysikalische Meßmethoden und ihre Anwendungen, 3. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart 1997
- [Sch98] S. Schweizer, J.M. Spaeth, T.J. Bastow, Generation of F-centres and hole centres in the nonstoichiometric x-ray storage phosphor BaFBr, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998), 9111-9122
- [Sch00] S. Schweizer, Physics and current understanding of x-ray storage phosphors, Habilitation, Universität-Gesamthochschule Paderborn, 2000
- [Sch02] M. Schlapp, H. von Seggern, S. Massalovitch, A. loffe. H. Conrad, T. Brückel, Materials for neutron image plates with low γ-sensitivity, Appl. Phys. A 74 [Suppl.] (2002) S 109-111
- [Sch03] M. Schlapp, E. Bulur, H. von Seggern, Photo-stimulated luminescence of calcium co-doped BaFBr:Eu<sup>2+</sup> x-ray storage phosphors, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003), 103-108
- [See81] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, H. Klewe-Nebenius: Karlsruher Nuklidkarte, 5. Aufl., Kerforschungszentrum Karlsruhe GmbH (1981)
- [Seg88] H. von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfer, G. Lange, Physical model of the photostimulated luminescence of x-ray irradiated BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, J. Appl. Phys. 64/3 (1988), 1405-1412
- [Seg92] H. von Seggern, Photostimulierbare Speicherleuchtstoffe für Röntgenstrahlung, Phys. Bl. 48/9 (1982), 719-723
- [Seg94] H. von Seggern, K. Schwarzmichel, T. Buecherl, C. Rausch, A new positionsensitive detector (PSD) for thermal neutrons, Mat. Sci. Forum 166-169 (1994), 276-281
- [Seg99] H. von Seggern, Photostimulable X-ray storage phosphors: a review of present understanding, Braz. J. Phys. 29/2 (1999), 254-268
- [Sie65] K. Siegbahn (Ed.): Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, Vols. 1&2, North-Holland Pub. Comp., Amsterdam, 1965
- [Sma63] A. Smakula, N.C. Maynard, A. Repucci, Color Centers in mixed crystals of alkali haides, Phys. Rev. 130/1 (1963), 113-119
- [Son83] M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara, H. Kato, Computed radiography utilizing laser induced luminescence, Radiol. 148 (1983), 833-838

- [Spä94] J.M. Spaeth, F.K. Koschnick, W. Meise, U. Rogulis, Cross relaxation in magnetic resonance as a tool to study spatial correlations between defects in insulators, Nucl. Instr. & Meth. B 91 (1994), 175-182
- [Spä95] J.M. Späth, T. Hangleiter, F.K. Koschnik, T. Pawlik, X-ray storage phosphors, Rad. Eff. Def. Sol. 135 (1995), 1-10

[Sta96] Fa. H.C. Stark, Sicherheitsdatenblatt BaSrFBr:Eu 750267/01, 1996

- [Tak84] K. Takahashi, K. Kohda, J. Miyahara, Mechanism of photostimulated Luminescence in BaFX:Eu2+ (X=Cl, Br) Phosphors, J. Lumin. 31 & 32 (1984), 266-268
- [Tak85] K. Takahashi, J. Miyahara, Y. Shibahara, Photostimulated luminescence (PSL) and color centers in BaFX:Eu<sup>2+</sup> (X=CI,Br,I) phosphors, J. Electrochem. Soc.: Solid State Sc. And Tech. 132/6 (1985), 1492-1494
- [Tak96] K. Takahashi, S. Tazaki, J. Miyahara, Y. Karasawa, N. Niimura, Imaging performance of imaging plate neutron detectors, Nucl. Instr. and Meth. A 377 (1996) 119-122
- [Taz99] S. Tazaki, K. Neriishi, N. Takahashi, M. Etoh, Y. Karasawa, S. Kumazawa, N. Niimura, Development of a new type of imaging plate for neutron detection, Nucl. Instr. and Meth. A 424 (1999), 20-25
- [Tee67] K.J. Teegarden, G. Baldini, Optical absorption spectra of alkali halides at 10 K. Phys. Rev. 155/3 (1967), 896-& 1967
- [Tho91] M. Thoms, H von Seggern, A. Winnacker, Spatial correlation ond photostimulability of defect centers in the x-ray storage phosphor BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, Phys Rev. B 44/17 (1991), 9240-9246
- [Tho94] M. Thoms, H. von Seggern, Method for the determination of photostimulable defect centre concentrations, production rates and effective formation energies, J. Appl. Phys. 75(9), 1994, 4658-4661
- [Tho96] M. Thoms, Image properties of polycrystalline storage films, Appl. Optics 35/19 (1996), 3702-3714
- [Tho97a] M. Thoms, M.S. Lehmann, C. Wilkinson: The optimisation of the neutron sensitivity of image plates, Nucl. Instr. and Meth. A 384, 457-462 (1997)
- [Tho97b] M. Thoms, H. von Seggern, Radiographic imaging with image plates: The influence of the readout intensity on the image quality, J. Appl. Phys. 81/9 (1997), 5887-5895
- [Tho98] M. Thoms, Bildplatten und Detektoren auf der Basis von Speicherleuchtstoffen, Habilitationsschrift, Universität Nürnberg-Erlangen, 1998
- [Tho99a] M. Thoms, D. Myles, C. Wilkinson, Neutron detection with image plates Part I: Image storage and readout, Nucl. Instr. and Meth. A 424 (1999), 26-33
- [Tho99b] M. Thoms, Neutron detection with image plates Part II: Detector characteristics, Nucl. Instr. And Meth. A 424 (1999), 34-39
- [Wel89] J. Welton, G. McCarthy, North Dakota State Uni. Fargo, ND, USA, ICDD Grantin-Aid, 1989
- [Wrz12] J.B. Wrzesnewsky, Über die Schmelzbarkeit und den Fließdruck isomorpher Salzgemische, Z. Anorg. Chem. 74 (1912), 95-121
- [XCO90] XCOM: Photon Cross section database, NIST Standard Reference Database 8 (XGAM), 1990, http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html
- [Zie80] J.F. Ziegler (Ed.), The stopping and range of ions in matter, vol. 2-6, Pergamon Press, New York, 1980

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2000 bis April 2003 innerhalb des Fachgebietes Elektronische Materialeigenschaften im Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit dem Institut für Festkörperforschung-Streumethoden am Forschungszentrum Jülich.

Herrn Professor Dr. Heinz von Seggern danke ich für seine Unterstützung und Betreuung der Arbeit sowie für seine zahlreichen Ideen und Anregungen.

Herrn Professor Dr. Hartmut Fueß und Herrn Professor Dr. Thomas Brückel danke ich für die Kooperation und die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern des Fachgebietes Elektronische Materialeigenschaften, die durch Ihre Hilfsbereitschaft und Zusammenarbeit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Großen Dank schulde ich Robert Kolb und Jörg Zimmermann für die Aufnahme von elektronenmikroskopischen Bilder, für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und ihre Unterstützung in vielerlei Hinsicht. Ebenso danke ich Herrn Dr. Enver Bulur, der mit dem Aufbau zahlreicher Messplätze, allem voran zur Bestimmung der Linear Modulierten PSL, die Grundlage für einige erfolgreiche Experimente geschaffen hat.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Roland Schmechel, der sich stets die Zeit für ein konstruktives Gespräch genommen hat. Bedanken möchte ich mich auch bei Bernd Stoll für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Herstellung von Elektronikbauteilen beim Aufbau des Bildplattenscanners sowie bei Sabine Hesse für Ihre Anregungen zur chemischen Präparation der Speicherleuchtstoffe und Bildplatten. Ebenfalls danken möchte ich Holger Heil und Torsten Finnberg, die mehr als einmal abgestürzte Rechner wieder zum Laufen gebracht haben.

Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Helmut Ehrenberg vom Fachgebiet Strukturforschung danken für seine Unterstützung bei der Aufnahme und Auswertung von Röntgendiffraktogrammen sowie Natalie Martz für die Anfertigung von TEM-Aufnahmen.

Großen Dank schulde ich auch den Mitarbeitern des Forschungszentrums Jülich, besonders Herrn Dr. Masalovich, Herrn Dr. loffe und Herrn Dr. Conrad für zahlreiche Anregungen und Diskussionen sowie die Möglichkeit, schnell und unkompliziert Messungen mit Neutronen durchführen zu können.

Den größten Dank schulde ich jedoch meiner Familie, die mir während meines Studiums die bestmögliche Unterstützung zuteil werden ließ.

Michael Schlapp Im Wolfsgrund 39 64739 Höchst/Odw

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln durchgeführt habe.

## Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name: Geburtsdatum: Geburtsort:	Michael Schlapp 27.05.1974 Erbach im Odenwald
Eltern:	Herbert Schlapp, Werksmeister, 1992 verstorben Edith Schlapp, geb. Staffa, Industriekauffrau
Schwester:	Ursula (26)
Ausbildung	
1980-1984	Grundschule in Höchst
1984-1986	Förderstufe in Höchst
1986-1993	Gymnasium in Michelstadt
9/1993-10/1994	Zivildienst in Ernst-Ludwig-Klinik in Breuberg
10/1994-7/1997	Studium der Materialwissenschaft an der TH Darmstadt
9/1997-6/1998	Studium Materials Science and Engineering an der University of Bath, Großbritannien
10/1998-5/1999	Studium der Materialwissenschaft an der TU Darmstadt
7/1999-12/1999	Diplomarbeit an der TU Darmstadt im Fachbereich Material- wissenschaft, Fachgebiet Strukturforschung mit dem Titel: "Darstellung und Charakterisierung von Pt-Rh-Dieseloxidations- katalysatoren"
2/2000-3/2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt im Fachbe- reich Materialwissenschaft, Fachgebiet Elektronische Material- eigenschaften sowie am Forschungszentrum Jülich im Institut für Festkörperforschung-Streumethoden mit dem Ziel der Pro- motion
seit 4/2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt/TU Mün- chen an der Neuen Forschungsneutronenquelle Garching FRM-II