

Interner Bericht  
DESY F41-76/14  
Dezember 1976

DESY-Bibliothek

19. JAN. 1977

Einfluß der Elektron-Elektron-Streuung auf die Photolumineszenz  
von reinem und Xenon-dotiertem festen Argon

von

H. Möller



Inhaltsverzeichnis

Einfluß der Elektron-Elektron-Streuung auf die Photolumineszenz  
von reinem und Xenon-dotiertem festen Argon

Experimentelle physikalische Diplomarbeit  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Henning Möller

Hamburg 1976

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Elektronen in Leitungsband- und Exzitonenzuständen	6
2.2 Relaxation der Leitungsbandelektronen	9
2.3 Relaxation in den exzitonischen Zuständen	14
3. Aufbau und Durchführung des Experiments	17
3.1 Lichtquelle	17
3.2 Experimentelle Anordnung	17
3.3 Photomultiplier	20
3.4 Probenpräparation	21
3.5 Auswertung und Fehler	23
4. Meßergebnisse und Diskussion	24
4.1 Reines Argon	24
4.1.1 Emissionsspektrum	24
4.1.2 Anregungsspektrum	25
4.2 Xenon/Argon-Mischungen	35
4.2.1 Emissionsspektren	35
4.2.2 Anregungsspektren	43
5. Zusammenfassung	47
Literaturverzeichnis	50

### 1. Einleitung

Die festen Edelgase gehören zu den am einfachsten aufgebauten Festkörpern. Die chemisch inerten Edelgasatome kristallisieren aufgrund der schwachen, ungerichteten van-der-Waals-Wechselwirkung in dichtester Kugelpackung. Wegen der schwachen Bindungskräfte verfestigen sich die Edelgase erst bei sehr tiefen Temperaturen. Außerdem sind die äußeren Elektronen stark an die Kerne gebunden, so daß sich für die feste Phase eine große Bandlücke ergibt. Wegen ihres einfachen Aufbaus sind die festen Edelgase Modellsubstanzen für eine große Klasse von Festkörpern ( K68, HL68 ). Aufgrund des großen Bandabstandes stellen sie ideale Isolatoren dar. Deswegen, und weil sie Gastatome nur wenig beeinflussen, werden sie häufig in der Matrixspektroskopie verwendet ( M71 ). Nicht zuletzt besteht ein Interesse an den Edelgasen, weil sie als Substanz für einen Vakuumultraviolett-Laser in Frage kommen ( WW74 ).

Dieser Bedeutung der festen Edelgase stehen einige experimentelle Schwierigkeiten gegenüber, die dazu geführt haben, daß erst in jüngster Zeit Photolumineszenzmessungen durchgeführt wurden. Zum Verfestigen der Gase sind tiefe Temperaturen notwendig, die eine Kühlung mit Heliumkryostaten erforderlich machen. Da die Lumineszenz durch Fremdatome stark getilgt wird, müssen die Proben sehr rein sein und von Verunreinigungen freie Oberflächen haben. Dies ist insbesondere bei

den tiefen Temperaturen nur unter Ultrahochvakuumbedingungen zu erreichen. Wegen der großen Bandlücke ( Ar 14,2 eV ) ist bei optischer Anregung Vakuumultraviolett-Licht ( VUV ) erforderlich. Um Anregungsspektroskopie betreiben zu können, d.h. um die Lumineszenzintensität in Abhängigkeit der Energie des anregenden Lichtes zu messen, wird eine kontinuierliche Lichtquelle benötigt. Da die Anregungsenergien von Argon über 11,5 eV liegen ( LiF-Kante 11,8 eV ), ist die Verwendung eines fensterlosen VUV-Monochromators notwendig.

Die optischen Eigenschaften der festen Edelgase sind aus Reflexions-, Absorptions- und Elektronenenergieverlustmessungen gut bekannt ( S75 ). Um weitere Informationen über den elektronischen Aufbau und insbesondere über die verschiedenen Relaxationsprozesse wie Energietransfer, Exzitoneneinfang ( selftrapping ), Gitterrelaxation um eingefangene Exzitonen und Störstellen, Exzitonendiffusion, Elektron-Elektron-Streuung u.s.f. zu gewinnen, sind Messungen der Sekundärprozesse nötig. Hierunter fallen speziell Photoelektronenemission, Photoleitung und Photolumineszenz.

Emissionsspektren fester Edelgase sind in den letzten Jahren von vielen Autoren veröffentlicht worden. Ein Überblick ist bei Zimmerer zu finden ( Z77 ). Über die Lumineszenz von

Edelgasmischungen liegen bisher nur wenige Arbeiten vor ( FB 75, GRJ 73, NNU 74 ). Die Proben wurden dabei mit hoch-energetischen Teilchen oder Röntgenstrahlung angeregt. Diese Methode liefert zwar genügend Lumineszenzintensität, hat jedoch den Nachteil, daß die Anregung energetisch undefiniert erfolgt. Zusätzlich können Strahlungsschäden im Gitteraufbau erzeugt werden.

Bei unseren Messungen wurden die Proben mit VUV-Licht angeregt. Als Lichtquelle diente die Synchrotronstrahlung des Speicherringes DORIS am Deutschen Elektronensynchrotron Hamburg. Es wurden Photolumineszenzuntersuchungen von festem Argon und von mit Xenon dotiertem Argon durchgeführt. Die Energie des anregenden Lichtes variierte von 10 eV bis 55 eV. Die Proben lagen in Form von Aufdampfschichten vor.

An reinem Argon wurde der Relaxationsprozeß schneller Leitungsbandlektronen zum Leitungsbandboden bzw. direkt in exzitonische Zustände mit Hilfe der Anregungsspektroskopie untersucht. D.h. es wurde die relative Quantenausbeute  $\eta$  der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Photonen gemessen. Von den dotierten Proben wurden sowohl Emissions- als auch Anregungsspektren bei unterschiedlichen Gastatomkonzentrationen gemessen. Ziel der Untersuchungen war es, insbesondere über den Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung im reinen

und im mit Xenon dotierten Argon Aussagen über den Streuprozeß und die dabei besetzten Zustände zu gewinnen.

Im Abschnitt 2 sind die Grundzüge der Vorgänge bei Absorption, Relaxation im Leitungsband und bei der Relaxation im exzitonischen Bereich erläutert. Im Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Messungen beschrieben. Insbesondere wird auf die Probenpräparation und den benutzten Photomultiplier eingegangen. Abschnitt 4 enthält die Darstellung der Meßergebnisse und deren Diskussion; im ersten Teil 4.1 wird das reine Argon behandelt, im zweiten Teil 4.2 werden die Xenon/Argon-Mischungen diskutiert. Kapitel 5 faßt die Ergebnisse der Messungen und der Diskussion zusammen.

## 2. Grundlagen

Photolumineszenzexperimente bieten die Möglichkeit, Information über Prozesse nach der Absorption des anregenden Lichtes zu gewinnen. Bei den festen Edelgasen erfolgt die Emission aus einem elektronisch angeregten zweiatomigen Edelgasmolekül  $R_2^*$ . Dieses Leuchtzentrum kann nicht direkt angeregt werden, sondern bildet sich in einem komplizierten Relaxationsprozeß durch Selbsteinfang eines Exzitons. Je höher die Anregungsenergien sind, desto vielfältiger sind die Verzweigungsmöglichkeiten auf dem Weg zur Emission. Man wird deshalb zunächst versuchen, durch Anregung im Exzitonbereich Aufschluß über die Emissionszentrenbildung zu erhalten. ( B 74, T 76 ). Der nächste Schritt ist dann die Anregung von Valenzbandelektronen ( VB ) in das Leitungsband ( LB ), wobei die Bewegungsvorgänge im LB studiert werden können.

Um die durchgeführten Messungen zu erklären, soll eine Zerlegung des gesamten Prozesses in drei Stufen vorgenommen werden:

1. Optische Anregung eines Valenzbandelektrons in Leitungsbandzustände.
2. Relaxation des Elektrons zum Boden des LB oder in exzitonische Zustände.
3. Relaxation innerhalb der exzitonischen Zustände, Bildung eines Leuchtzentrums und dessen strahlender Zerfall.

Die drei Schritte sollen im Folgenden erläutert werden.

### 2.1 Elektronen in Leitungsband- und Exzitonenzuständen

Die Zustände, in welche Elektronen angeregt werden können, sind experimentell durch optische Untersuchungen bekannt. In der Theorie sind sie Gegenstand der Bandstrukturrechnung ( C 64 ). Ausgangspunkt ist i.a. die Hartree-Fock-Näherung, die das Vielkörperproblem auf eine Einelektronengleichung reduziert. Dabei gehen Korrelationseffekte zwischen den Elektronen verloren.

Für feste Edelgase sind Hartree-Fock-Rechnungen exakt oder mit weiteren Näherungen durchgeführt worden. Ein Überblick ist bei Rössler ( R 76 ) zu finden. Einen Vergleich der Rechnungen mit ihren experimentellen Ergebnissen ist z.B. von Keitel ( K 70 ), Schreiber ( S 70 ) und Schwentner ( Sch 75 ) angestellt worden.

Die Polarisation, die ein Elektron bzw. Loch in seiner elektronischen Umgebung erzeugt, bleibt bei diesen Rechnungen unberücksichtigt. Die Polarisationsenergien für Elektron und Loch sind von Mott und Littleton ( ML 38 ) klassisch berechnet worden. Durch die Einführung eines Quasiteilchens ( M 72 ) werden Elektron und polarisierte Umgebung zu einem neuen Teilchen zusammengefaßt, dem Polaron.

Quantenmechanisch wurde dieser Fall zuerst von Toyozawa ( T 54 ) behandelt. Er stellt die Polarisationswolke durch Ankopplung des Elektrons an ein Band virtueller Exzitonen dar. Die theoretische Formulierung geschieht analog zur Gitterpolarisation. Von den Ergebnissen zum Gitter- oder Fröhlich-Polaron können daher die Ergebnisse formal übernommen werden. Man erhält als Korrektur zur Bandstrukturrechnung im wesentlichen eine Verringerung des Bandabstandes um mehrere Elektronenvolt für die i.a. zu groß errechneten Werte ( F 66 ).

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen angeregtem Elektron und seinem Loch ist in der Einelektronennäherung ebenfalls nicht enthalten. Diese Wechselwirkung führt zu gebundenen Elektron-Loch-Paaren, den Exzitonen. Die theoretische Beschreibung erfolgt durch zwei Modelle ( K 63 ).

Beim Frenkel-Exziton sind Elektron und Loch am gleichen Gitterplatz lokalisiert. Dies entspricht einer atomaren Anregung.

Beim Wannier-Exziton befinden sich Elektron und Loch viele Gitterkonstanten voneinander entfernt. Das Elektron bewegt sich im Coulombfeld des Loches. Die Abschirmung durch die Gitteratome wird mit einer Dielektrizitätskonstanten ( DK )  $\epsilon$  beschrieben. Für große Exzitonenradien  $\beta$  wird  $\epsilon$  gleich der statischen DK  $\epsilon_0$ , für kleine  $\beta$  geht  $\epsilon$  gegen die Hochfrequenz DK  $\epsilon_\infty$ . Im Zwischenbereich muß die  $\beta$ -Abhängigkeit von  $\epsilon$

gesondert berücksichtigt werden ( H 62 ).

Das Wannier-Modell führt zu einer wasserstoffähnlichen Linienreihe, die gegen den Leitungsbandboden  $E_G$  konvergiert.

$$E_n = E_G - \frac{B}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

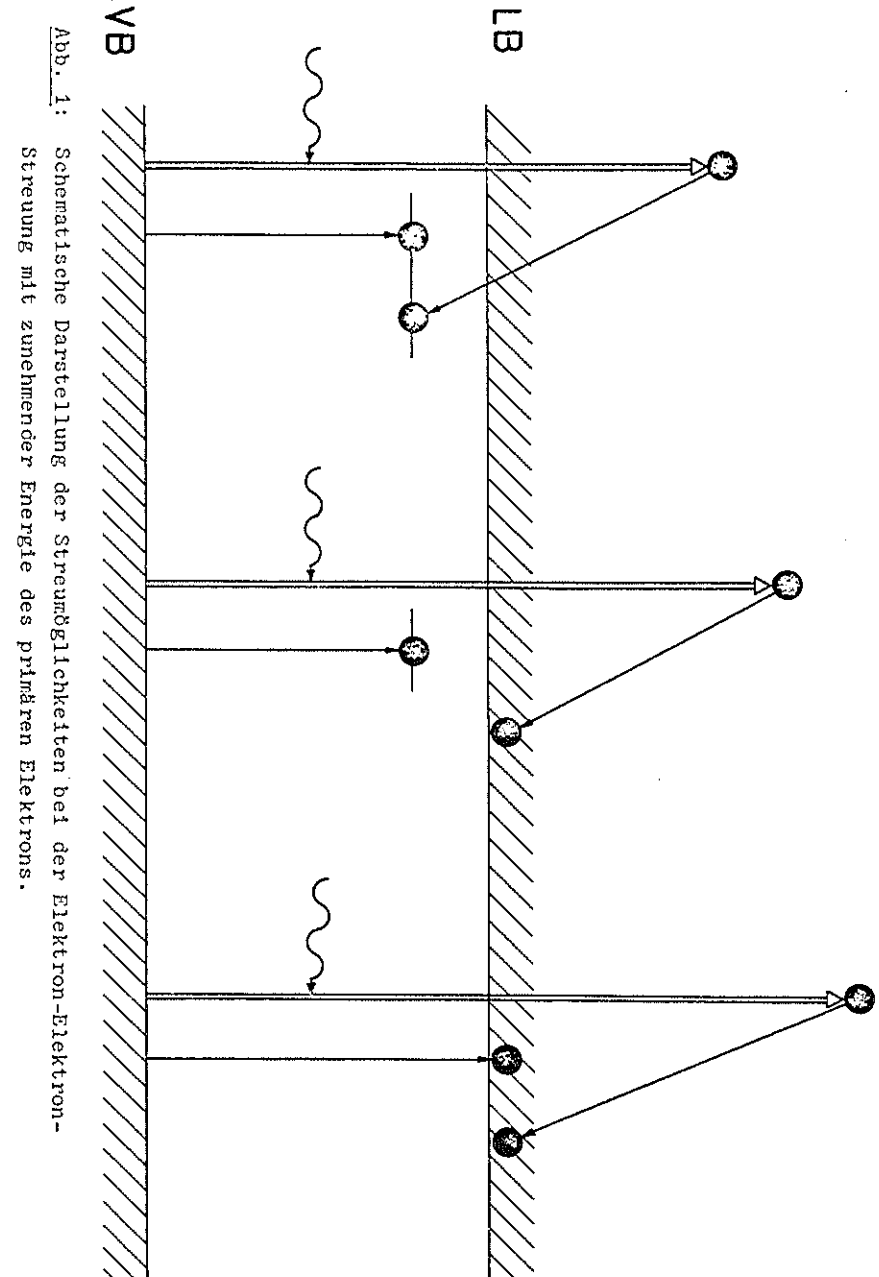
B bezeichnet die Bindungsenergie des  $n=1$  Exzitons.

Die in den optischen Spektren der festen Edelgase beobachteten scharfen Strukturen vor dem Einsatz der Fundamentalabsorption werden durch Wannier-Exzitonen mit  $n \geq 2$  beschrieben ( J 74 ). Für den Fall  $n=1$  sind Korrekturen nötig ( HP 66 ).

## 2.2 Relaxation des Leitungsbandelektrons

Ist ein Valenzbandelektron ins Leitungsband angeregt worden, so kann es im reinen fehlerlosen Kristall seine Energie auf zwei Arten strahlungslos abgeben; einmal durch Streuung an Phononen, zum anderen durch Streuung an Valenzbandelektronen. In Halbleitern überwiegt für Elektronenenergien ( von der Valenzbandoberkante gemessen ) bis zum zwei- und dreifachen des Bandabstandes  $E_G$  die Streuung an Phononen ( K 67 ). Streuung an Valenzbandelektronen tritt erst für Energien weit über  $2 E_G$  in den Vordergrund. In Isolatoren wird wegen des großen Bandabstandes ein Dominieren der  $e^- - e^-$ -Streuung schon bei Elektronenenergien von etwa  $2 E_G$  erwartet. Für feste Edelgase kommt hinzu, daß wegen des Fehlens energiereicher optischer Phononen im kubisch flächenzentrierten Gitter ( fcc ) der Energieverlust nur über akustische Phononen ( Energie  $5meV$ , AG 75 ) möglich ist. Da die Valenzbänder der Edelgase sehr flach verlaufen, wird die Streuwahrscheinlichkeit nicht durch den Impulserhaltungssatz eingeschränkt ( L 65 ).

Veranschaulicht wird das Ergebnis des Streuprozesses in Abb. 1 . Doppelt gezeichnet ist die Anregung des primären Elektrons; daneben jeweils die Endzustände nach der Streuung, wie sie für zunehmende Anregungsenergie möglich sind.





Die geringste Energie wird für die Bildung zweier Exzitonen benötigt. In diesem Fall gilt eine Einschränkung für die Streuung. Sie muß an einem bereits ionisierten Atom stattfinden, damit das primäre Elektron in exzitonische Zustände eingefangen werden kann.

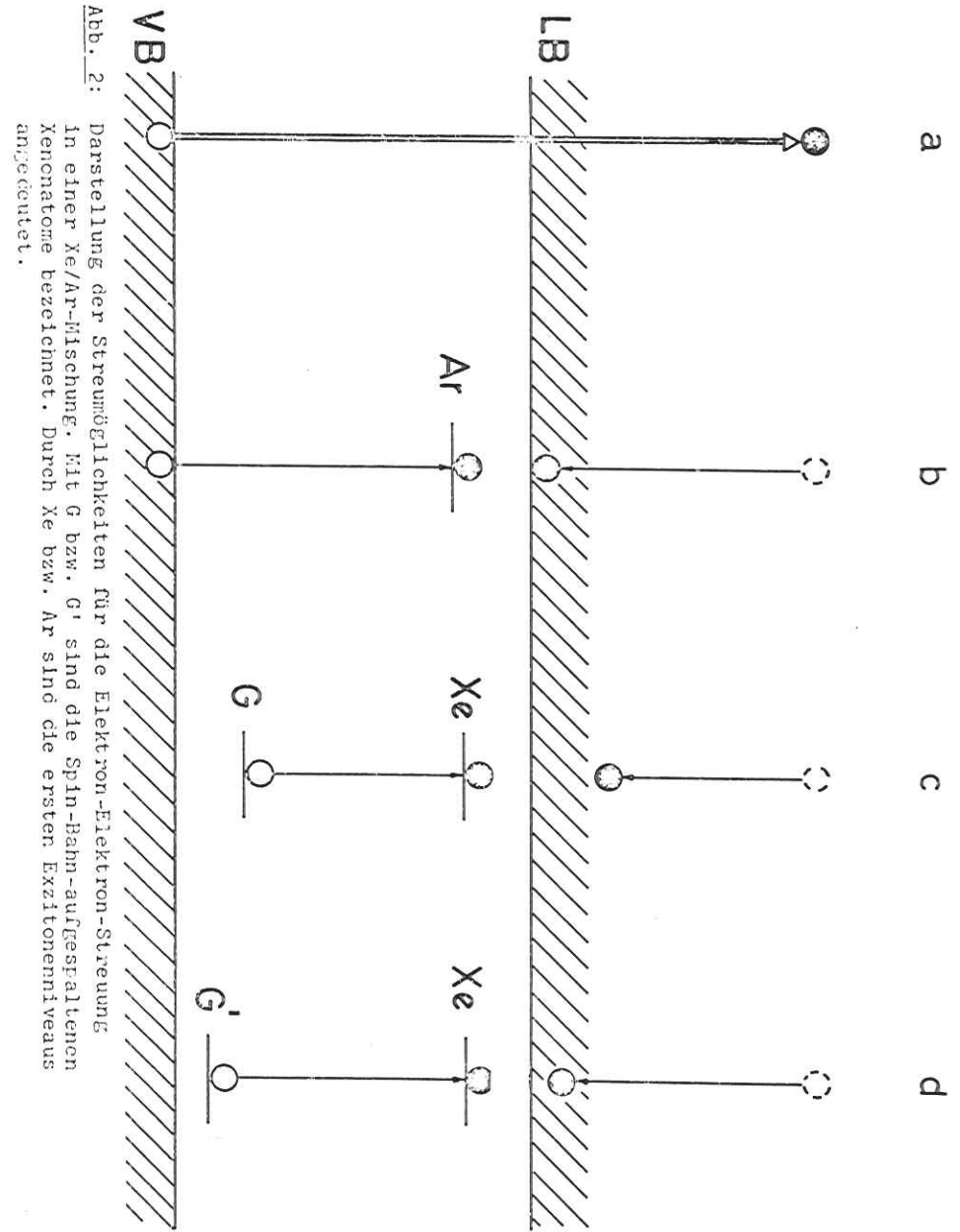
Die energetisch nächste Möglichkeit ist die Streuung in ein Exziton und ein Elektron am Boden des Leitungsbandes.

Erreicht die Anregungsenergie den doppelten Bandabstand, so können beide Elektronen an den Boden des LB gestreut werden.

Für noch höhere Anregungsenergien ergeben sich entsprechend mehr Kombinationen für die Endzustände nach der Streuung.

Wird das feste Edelgas mit Fremdatomen dotiert, so ergeben sich für den Streuprozess weitere Möglichkeiten. In Abb. 2 ist dies für den Fall einer mit Xenon dotierten Argonmatrix dargestellt. Mit G bzw. G' sind die Spin-Bahn-aufgespaltenen Xenon Gastniveaus bezeichnet. Durch Xe bzw. Ar sind jeweils die  $n=1$  und  $n'=1$  Exzitonen angeedeutet.

Man sieht, daß Streuung von schnellen Leitungsbändelektronen an den Xenon Gastatomen energetisch früher möglich ist, als die Streuung an den Valenzbändelektronen der Matrix.



Die Schwellenenergie  $E_{SC}$  ergibt sich als Summe von Bandabstand  $E_G$  und Gastexzitonenergie  $E_{Ex}$ . Die Energiewerte sind der Arbeit von Schwentner entnommen ( Sch 75 ).

$$E_{SC} = E_G + E_{Ex} = 23,4 \text{ eV}$$

Für die Streuung in ein  $n'=1$  Xenon Exziton wird eine um die Spin-Bahn-Aufspaltung größere Energie gebraucht.

$$E'_{SC} = E_G + E'_{Ex} = 24,7 \text{ eV}$$

Da als Konkurrenzprozeß für die Relaxation nur die Streuung an energiearmen Phononen möglich ist, sollte ein meßbarer Anteil der LB-Elektronen über Gastatomstreuung direkt zur Bildung von Xenon Exzitonem beitragen.

Bis 30 Elektronenvolt ist der Prozeß der Elektron-Elektron-Streuung in den festen Edelgasen mit Photoemissionsmessungen untersucht worden ( Sch 75 ). Die Streuweglänge  $L$  der Photoelektronen kann als Funktion der Elektronenenergie bestimmt werden.  $L$  ist sehr groß ( ca.  $1000 \text{ \AA}$  ) für Energien kleiner als etwa  $2 E_G$  und fällt schnell ab auf wenige Angström für Elektronenenergien um  $2 E_G$ .

Solche kurzen Streuweglängen  $L$  bedeuten, daß Anregung und Streuung gewissermaßen am gleichen Atom erfolgen. Dies läßt sich zwanglos mit einer Theorie von Devreese und Mitarbeitern ( DKC 72 ) beschreiben:

Wird ein Elektron durch Lichtabsorption mit geeigneter Energie ins Leitungsband angeregt, so besteht der Endzustand nach der Absorption aus einem Elektron-Loch-Paar mit Polarisationswolke ( Polaron ) und einem realen Exziton aus dem angekoppelten Exzitonband ( s. 2.1 ). Das Exziton wurde gewissermaßen aus der Polarisationswolke emittiert. Der Vorgang ist in Abb. 3 nach Devreese ( DKC 72 ) angedeutet.

In einem weiteren Bild ( s. Abb. 4 ) ist die Absorption für den Polaronenkomplex, wie sie von Devreese angegeben worden ist, über der Energie aufgetragen. Zum Vergleich ist das Anregungsspektrum von festem Argon eingezeichnet. Es wird in Abschnitt 4.1.2 diskutiert.

Die Rechnungen sind bisher für Alkalihalogenide durchgeführt worden. Devreese und Mitarbeiter erklären damit einige deutliche Maxima in deren Absorptionsspektren ( KDC 72 ). Da die Stärke der Kopplung von Elektronen und Exzitonem bei den Edelgasen in der gleichen Größenordnung liegt wie bei den Alkalihalogeniden ( D 75 ), ist eine qualitative Über-

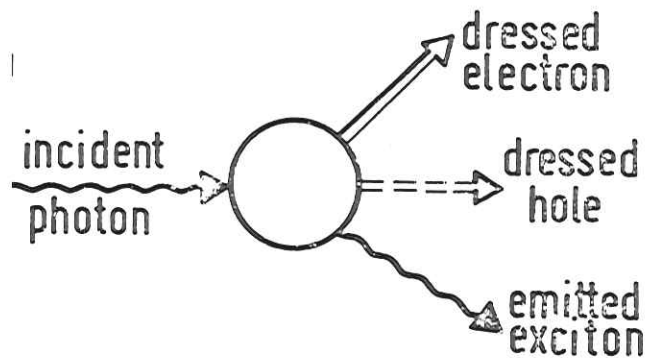


Abb. 3: Schematische Darstellung der Absorption des Polaronenkomplex. Das einfallende Photon geeigneter Energie erzeugt in der "Black Box of Interaction" ein Elektron-Loch-Paar mit Polarisationswolke und ein Exziton.

tragung der Ergebnisse auf die Edelgase möglich. Dabei muß man zwei Fälle unterscheiden.

1. Die Rolle des Loches wird nicht berücksichtigt; das Polaron ist frei. Hierfür errechnet sich die Einsatzenergie zu  $E_G + E_{Ex}$ . Das Maximum der Absorption liegt bei  $E_G + 1,2 E_{Ex}$ . Mit  $E_{Ex}$  wird die Energie der Exzitonen bezeichnet.

2. Das Polaron ist an das ebenfalls von einer Polarisationswolke umgebene Loch (dressed hole) gebunden. Hierzu gibt es noch keine Rechnung. Devreese et. al. geben die zu erwartende Modifikation durch Analogieschluß vom Gitterpolaron an. Der physikalische Prozeß besteht jetzt aus der Bildung eines Exzitons (gebundenes Polaron) und der Emission eines Exzitons aus dem wechselwirkenden Exzitonband. Die Einsatzenergie liegt bei  $2 E_{Ex}$ .

### 2.3 Relaxation in den exzitonischen Zuständen

Ist das Elektron am Boden des Leitungsbandes angelangt, so kann bis zur Emission noch eine Vielfalt von Relaxationsprozessen stattfinden. Sie zu untersuchen war nicht die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Dennoch ist es notwendig, die Prozesse in groben Zügen vorzustellen.

Die bei der Anregung gebildeten LB-Elektronen werden, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, über Phononenstöße, Elektronenstöße oder die Bildung des Polaronenkomplexes zum Boden des Leitungsbandes oder in exzitonische Zustände gestreut. Die Elektronen am Boden des LB können von Löchern eingefangen werden. Sind die Löcher frei, dann bilden sich freie Exzitonen.

Rechnungen für die Übergangsraten eines Elektrons vom Boden des LB in verschiedene Exzitonenniveaus sind von Webman ( J 74 ) durchgeführt worden. Sie geben einen effizienten Übergang in die dicht unter dem Boden des LB befindlichen Niveaus an. Von dort erfolgt die Relaxation zu den tieferliegenden Exzitonenzuständen durch Kaskadenprozesse unter Beteiligung von Phononen.

Vom untersten (  $n=1$  ) Exziton kann dann ein wirkungsvoller Einfangprozeß stattfinden. Eine theoretische Beschreibung dieses Vorgangs wird von Martin ( Ma71 ) gegeben. Der Endzu-

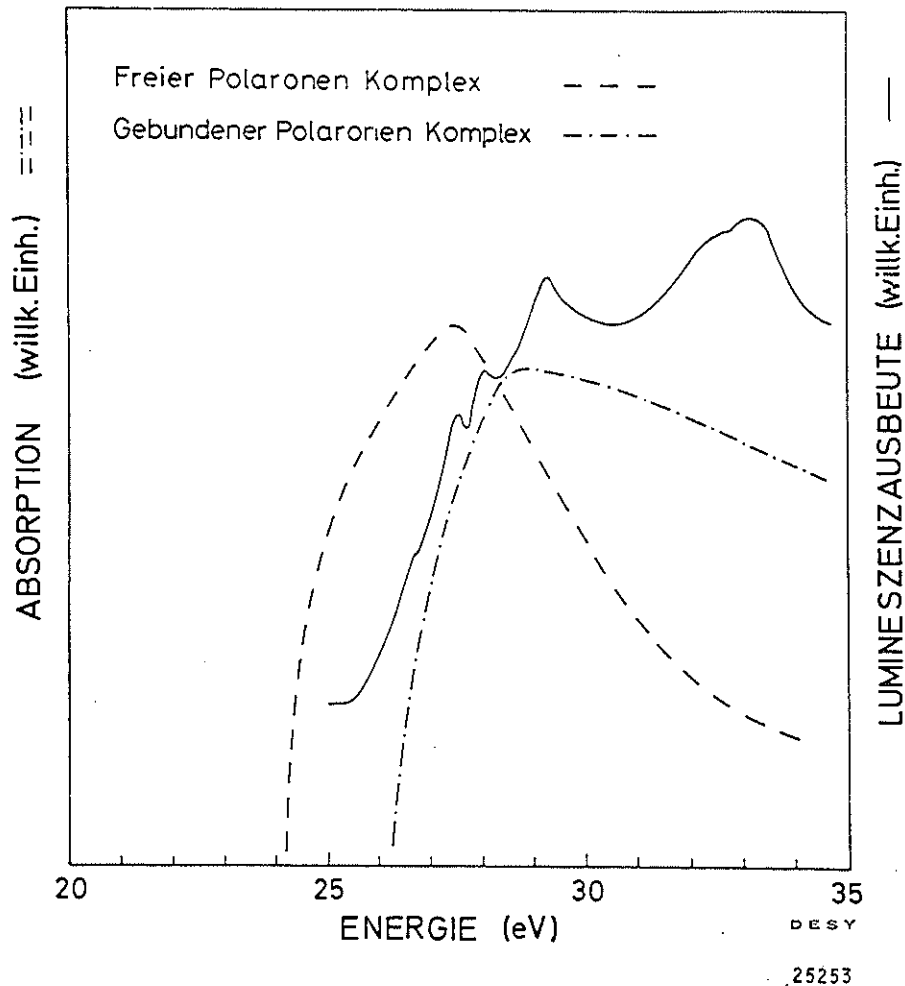


Abb. 4: Absorption des freien und des gebundenen Polaronenkomplex nach Ref. (DKC 72). Zum Vergleich dazu ist der Anstieg der Lumineszenz- ausbeute eingezeichnet.

stand besteht aus einem elektronisch angeregten schwingungsrelaxierten Edelgasmolekül  $R_2^*$ . Es hat sich aus dem freien Exziton und einem Gitternachbarn gebildet. Der strahlende Zerfall dieses Moleküls führt zu einer Emissionsbande, die energetisch mit der entsprechenden Emission im Gas zusammenfällt.

Die Einfangzeit für freie Exzitonen beträgt einige  $10^{-12}$  s. Ein analoger Einfangprozeß in derselben Zeit ist auch für freie Löcher möglich. Es bildet sich dabei ein schwingungsrelaxiertes Molekülion  $R_2^+$  (DK 68). Durch Elektroneneinfang kann dann direkt ein selftrapped Exziton  $R_2^*$  entstehen.

Weitere Möglichkeiten zur Energieabgabe im exzitonischen Bereich ergeben sich durch Dotierung der reinen Edelgase. Wie aus Photoemissions- und Lumineszenzexperimenten bekannt ist, führt schon eine geringe Störstellenkonzentration zu einem effizienten Energieübertrag von der Matrix auf die Gastatome. Dies kann man im wesentlichen auf zwei Arten erklären: einmal durch Energieübertrag von freien Exzitonen (SK 76), zum anderen durch Energieübertrag von selftrapped Exzitonen (GRJ 73).

Der Einfluß des Wirtsgitters auf die energetische Lage der Lumineszenz ist gering. Dies gilt für die Emission aus den selftrapped Exzitonen ebenso wie für atomare Gastemission. Gegenüber der Absorption liegt eine Verschiebung zu niedrigeren Energien vor. Die Emission erfolgt dann nahe der entsprechenden Gaslinie. Jortner erklärt dies durch eine wirkungsvolle Relaxation der Matrix nach der Absorption, die den Überlapp der Gastwellenfunktion mit den Wirtswellenfunktionen verringert. In Abb. 5 ist dies verdeutlicht.

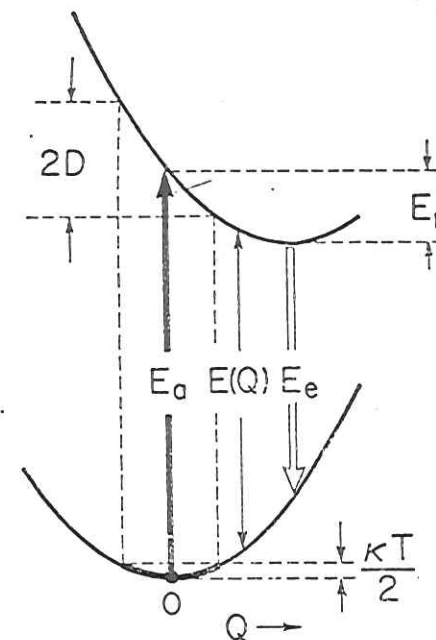


Abb. 5: Potentialkurven im Festkörper zur Verdeutlichung der Stokesverschiebung zwischen Absorption und Emission nach Toyozawa (T 74). Q bezeichnet eine Konfigurationskoordinate;  $E_a$  und  $E_e$  bedeuten die Absorptionsenergie bzw. die Emissionsenergie.

### 3. Aufbau und Durchführung des Experiments

#### 3.1 Lichtquelle

Die Messungen wurden am Speicherring DORIS des Deutschen Elektronensynchrotron DESY durchgeführt. Die Anregung der Proben erfolgte mit der dort erzeugten Synchrotronstrahlung. Das intensive Kontinuum erstreckt sich vom Mikrowellengebiet bis in den Röntgenbereich. Es ist in idealer Weise zur Anregungsspektroskopie der Photolumineszenz geeignet. Die Intensität des Lichtes vom Speicherring ist etwa um den Faktor 100 größer als vom Synchrotron. Dadurch wird es möglich, bei gleichen Zählraten eine höhere spektrale Auflösung zu verwenden. Ein weiterer Vorteil besteht in der hervorragenden Stabilität der Lichtquelle.

#### 3.2 Experimentelle Anordnung

Bild 6 zeigt schematisch den Aufbau des Experiments. Die Schaltung der Photomultiplier und der Elektronik ist in einem Blockschaltbild zu sehen ( s. Abb. 7 ).

Um die Proben mit monochromatischer Strahlung anzuregen und das Emissionslicht spektral zu zerlegen, sind zwei Monochromatoren notwendig. Damit den Vakuumbedingungen (  $10^{-9}$  Torr )

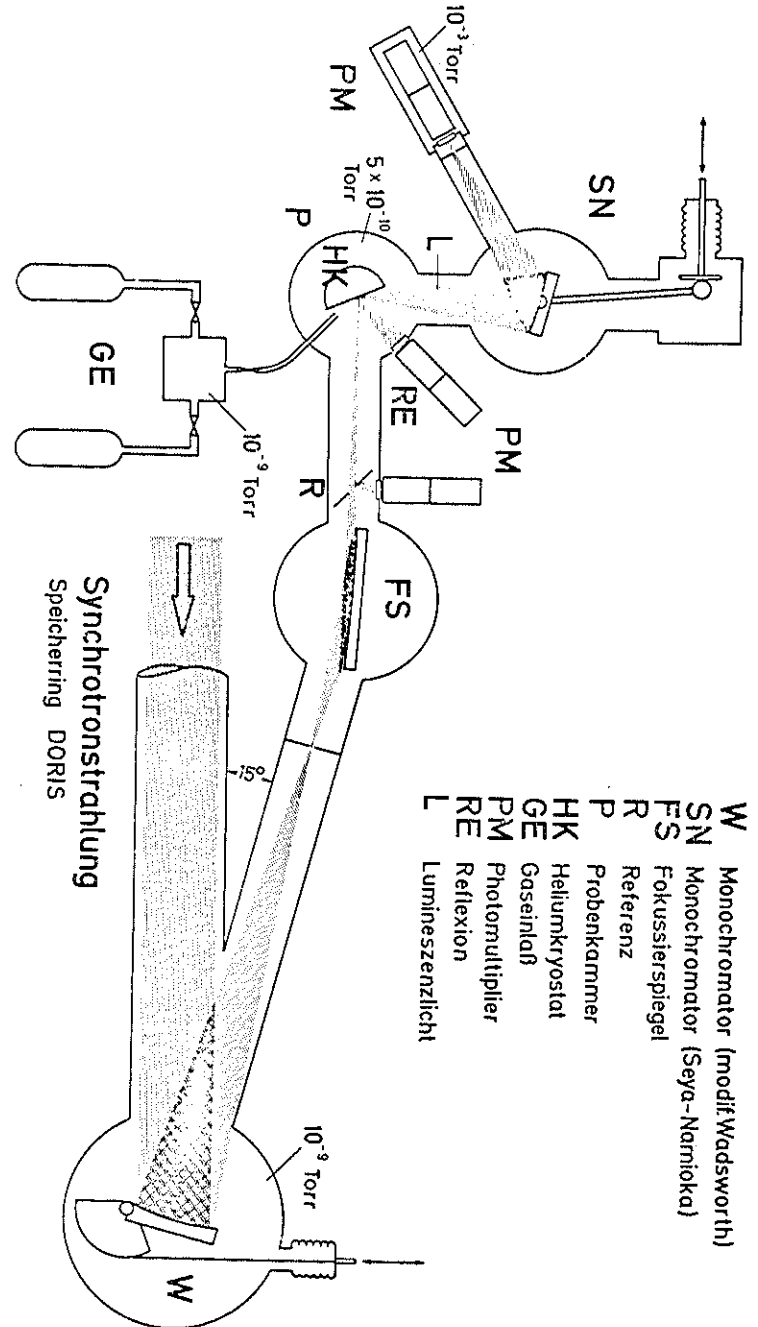


Abb. 6: Experimenteller Aufbau. Erklärung im Text.

beim Anschluß an den Speicherring genügt wird, ist die gesamte Apparatur für Ultrahochvakuumbedingungen ( UHV ) ausgelegt.

Anhand des Strahlengangs in Abb. 6 sollen die Komponenten des Aufbaus erläutert werden: Das nahezu parallele Licht vom Speicherring fällt auf das Konkavgitter des Primärmonochromators. Er ist in modifizierter Wadsworthmontierung ( SS 67 ) angeordnet. Durch die vertikale Stellung der Dispersions-ebene ergibt sich aus geometrischen Gründen eine höhere Auflösung, da die vertikale Ausdehnung der Lichtquelle geringer ist als die horizontale. Außerdem bleibt der hohe Polarisationsgrad der Strahlung erhalten.

Als dispergierendes Element wurde ein geritztes Originalgitter der Fa. Bausch & Lomb verwendet ( 1200 Strich/mm , Blazewellenlänge  $600 \text{ \AA}$  , Goldbedampfung ). Mit einem  $100 \mu$  weiten Austrittsspalt erreichten wir eine Auflösung des anregenden Lichts von ca.  $1 \text{ \AA}$ .

Die so monochromatisierte Strahlung wird zur Erhöhung der Anregungsdichte, und damit der Sekundärmonochromator ohne Eintrittsspalt verwendet werden kann, von einem Toroidspiegel auf die Probe fokussiert.

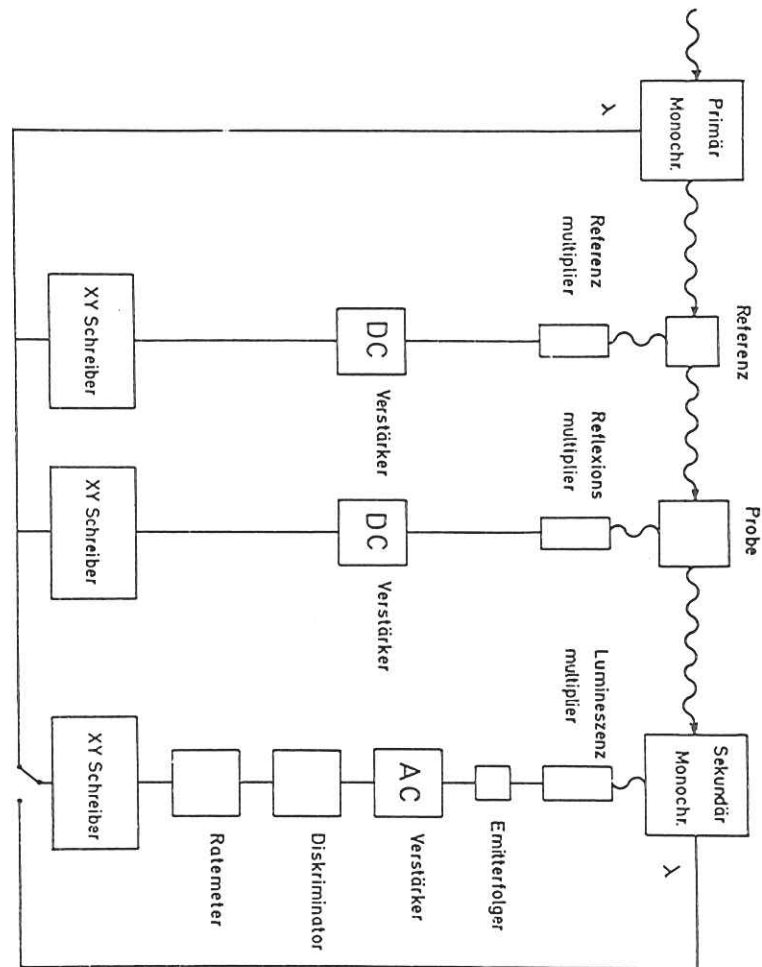


Abb. 7: Blockschaltbild der Elektronik.

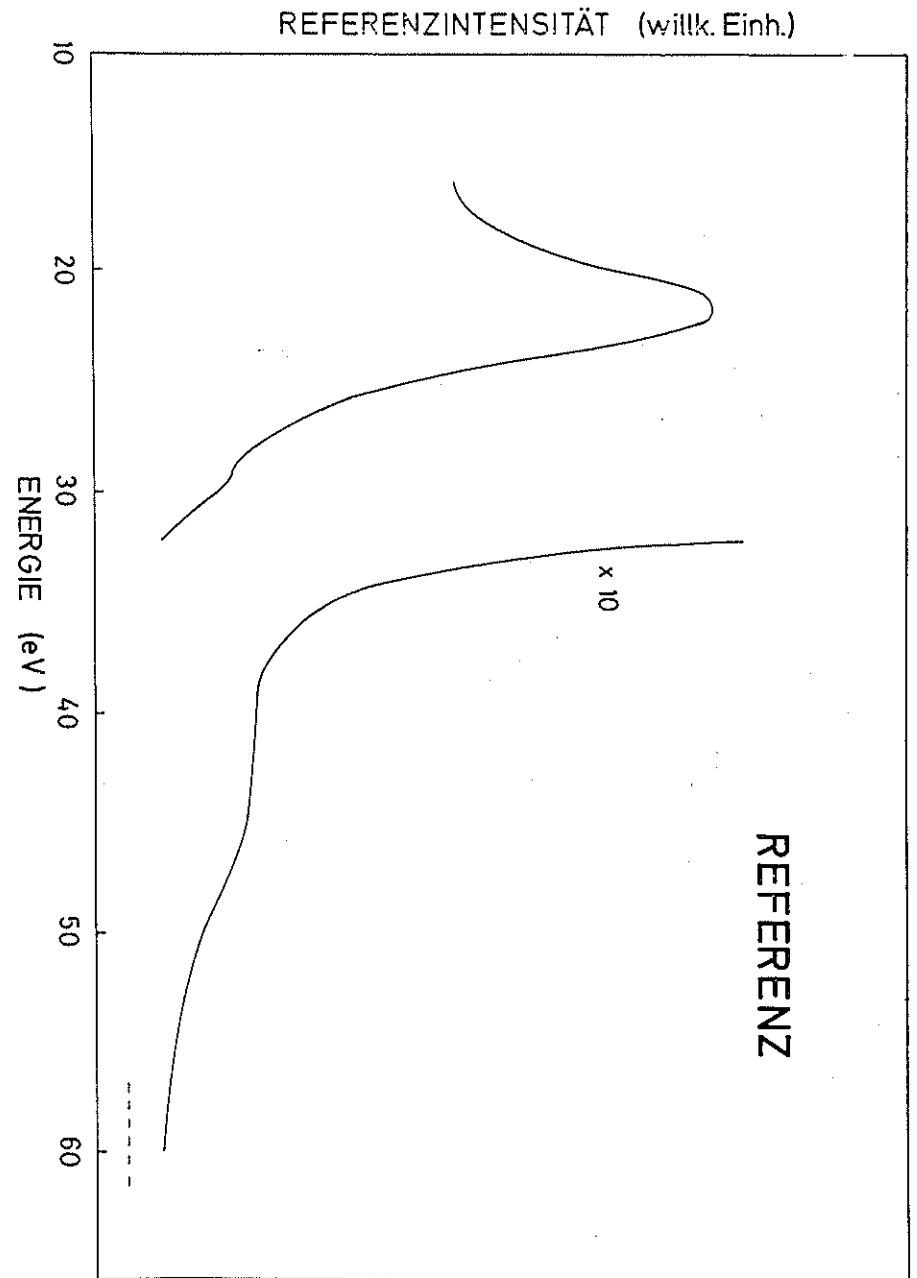
Um die Anregungsspektren auf die einfallende Intensität zu normieren, ist es nötig, zwischen Probe und Spiegel den Intensitätsverlauf zu messen. Dazu kann eine mit Natriumsalizylat beschichtete Blende in den Strahlengang gefahren werden. Das NaSal wandelt die Vakuumultraviolettstrahlung in sichtbares Licht um ( ca.  $4000 \text{ \AA}$  ), das mit einem Photomultiplier registriert wird.

Die Quantenausbeute von NaSal ist im Bereich von 4 eV bis 90 eV unabhängig von der Energie des anregenden Lichtes ( SH 74, S67 ). Bild 8 zeigt die auf diese Weise erhaltene Intensität der Referenz in Abhängigkeit der Energie der einfallenden Photonen.

Der Sekundärmonochromator zur spektralen Zerlegung des Lumineszenzlichts ist in Seya-Namioka-Montierung aufgebaut ( B 74 ). Sein holografisch hergestelltes Gitter der Fa. Jobin Yvon ( 1200 Strich/mm , Blazewellenlänge 1200 A , Al + MgF<sub>2</sub> ) besitzt eine Korrektur des bei der Seya-Namioka-Montierung stark vorhandenen Astigmatismus.

Die Intensität des Lumineszenzlichts ist wegen des Raumwinkelverlusts gering. Deswegen dient zur optimalen optischen Anpassung der Lumineszenzleuchtfleck auf der Probe ( vertikale Ausdehnung 0,5mm ) als Eintrittsspalt.

Abb. 8: Referenzintensität in Abhängigkeit der Energie des einfallenden Lichtes. Gestrichelt ist der Anteil des Streulichtes eingezeichnet.





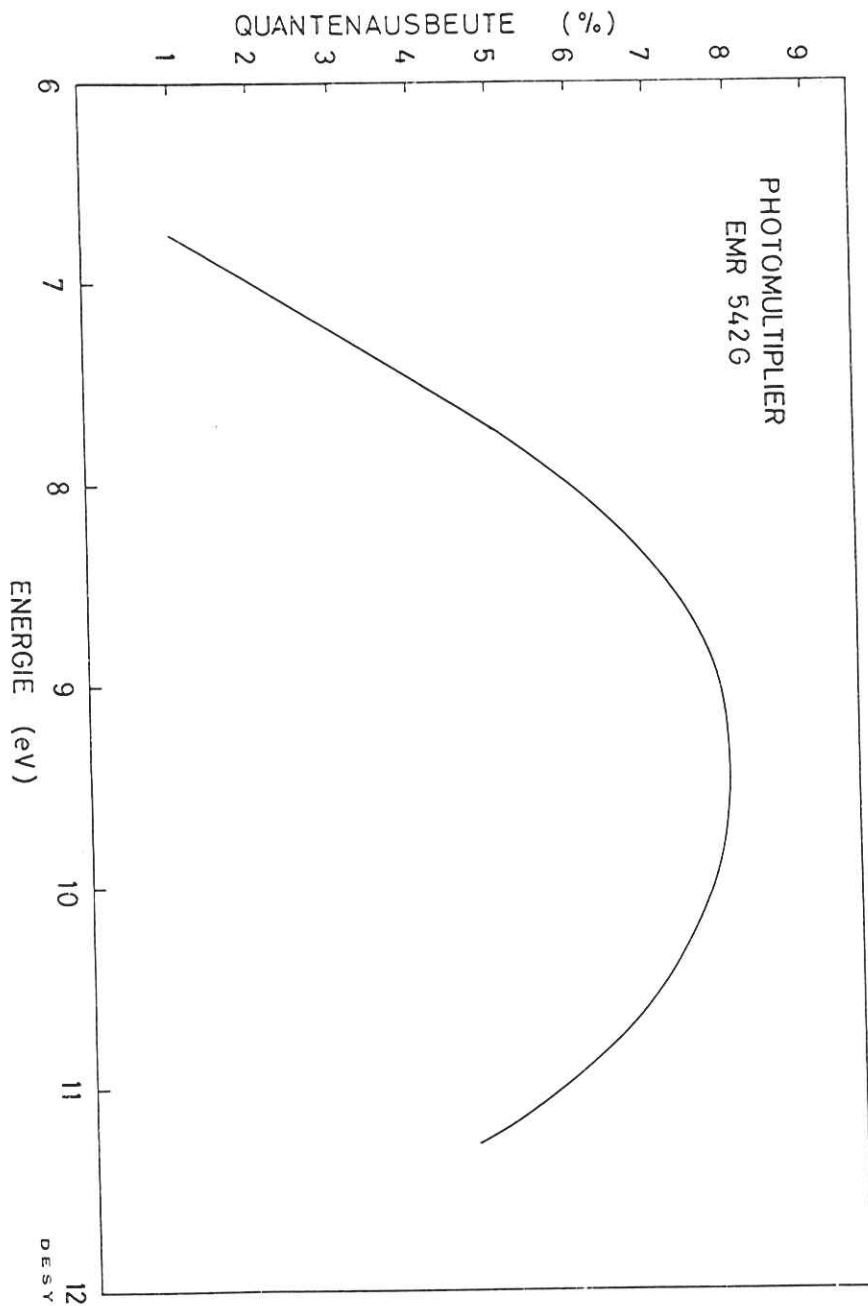
Die Dispersionsebene steht wie beim Primärmonochromator aus Gründen besserer Auflösung senkrecht zur Strahlebene. Um die Auflösung des Sekundärmonochromators zu optimieren, ist es notwendig, die vertikale Ausdehnung des Leuchtflecks zu verkleinern. Durch Ausblenden der Randstrahlen hinter dem Toroidspiegel mit der Referenzblende gelang es, die Auflösung bis auf  $6 \text{ \AA}$  zu steigern.

### 3.3 Photomultiplier und Elektronik

Das spektral zerlegte Lumineszenzlicht wird hinter dem variablen Austrittsspalt des Sekundärmonochromators mit einem Photomultiplier direkt nachgewiesen. Benutzt wurde ein 542 G der Fa. EMR. Er ist unempfindlich für sichtbares Licht und hat eine Dunkelzählrate von 1-2 Pulsen/s. Bild 9 zeigt die spektrale Abhängigkeit der Quantenausbeute des Photomultipliers nach dem Datenblatt.

Da er sich nicht zum Einbau in UHV-Apparaturen eignet, wurde eine getrennte Vakuumkammer gebaut. Durch ein LiF - Fenster gelangte das Lumineszenzlicht vom Austrittsspalt auf die Photomultiplierkathode. Um die Absorption des Lichts durch Luft zu verhindern, wurde die Kammer auf  $10^{-3}$  Torr evakuiert. Dieser Druck durfte nicht überschritten werden, um Gasentladungen zwischen den Zuleitungskabeln zu vermeiden. Bei einer Versorgungsspannung von 3500 V betrug die Verstärkung  $10^7$ .

Abb. 9: Quantenausbeute des Photolumineszenzmultipliers in Abhängigkeit der Energie des einfallenden Lichts.



Die Photomultiplierpulse wurden 8-fach nachverstärkt und von einem Diskriminator in Normpulse umgewandelt. Ein Rate-meter setzte die Zählrate in ein analoges Signal um. Dies Verfahren führt zu einem günstigeren Signal-Rausch-Verhältnis als die reine Analogmessung ( H 74 ).

Das Lumineszenzsignal wurde auf einen X-Y-Schreiber gegeben. An den zweiten Kanal des Schreibers konnte wahlweise der Wellenlängenantrieb des Primär- oder des Sekundärmonochromators angeschlossen werden. So war es möglich, entweder Anregungs- oder Emissionsspektren aufzuzeichnen.

Bild 10 zeigt einen Überblick über die Apparatur.

#### 3.4 Probenpräparation

Ein einfaches Verfahren die Edelgase zu verfestigen, ist es, sie auf eine genügend kalte Unterlage aufzufrieren. Um mit Xenon dotierte Argonschichten herzustellen, ist es nötig, die Gase vorher zu mischen. Dies geschieht in einem Gaseinlaßsystem.

Die beiden Gase werden nacheinander in einen Vorratsbehälter geleitet. Die Durchmischung erfolgt durch Turbulenzen beim Einströmen.

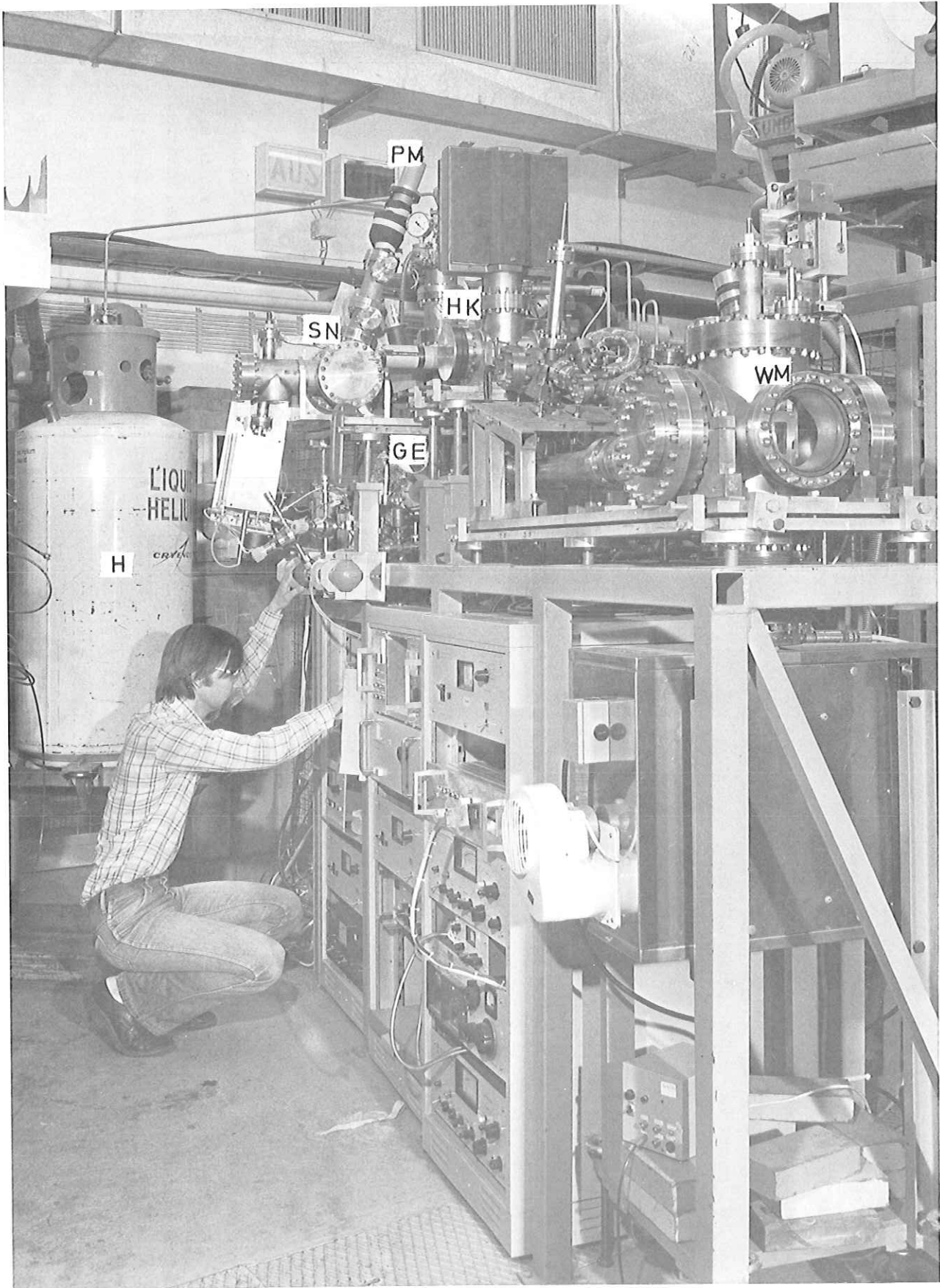


Abb. 10: Blick auf das Experiment in Richtung Speicherring DORIS. WM Primärmonochromator, SN Sekundärmonochromator, HK Heliumkryostat, GE Gaseinlaß, PM Photomultiplier, H Heliumkanne.

Argon ( Reinheit 99,9997% ) und Xenon ( Reinheit 99,997% ) wurden von der Fa. L'Air Liquide bezogen. Das Mischungsverhältnis wird durch das Messen der Partialdrücke bestimmt. Dies geschieht mit einem Barocel-Druckmeßkopf der Fa. Data-matrix. Der Meßbereich erstreckt sich von  $10^{-1}$  Torr bis 1000 Torr, so daß Dotierungen von 0,01% leicht möglich sind. Das ganze System ist aus UHV-Teilen aufgebaut und erreicht einen Enddruck von  $10^{-9}$  Torr.

Über ein Aufdampfrohrchen wurde das Gas auf ein goldbedampftes Saphirplättchen geleitet. Die Aufdampfgeschwindigkeit konnte mit einem Dosierventil eingestellt werden. Der Saphir war fest mit dem Verdampferblock ( Kupfer ) des Heliumkryostaten ( Fa. Leybold ) verbunden und diente als Probenunterlage. Die Temperatur am Verdampferblock wurde mit einem Heliumdampfdruckthermometer gemessen; sie betrug 4 K .

Die Schichtdicke wurde interferometrisch beim Auffrieren der Edelgase bestimmt ( H 75 ). Man mißt die Reflektivität im transparenten Bereich der Edelgasschicht. Dabei beobachtet man Oszillationen, die durch Interferenz von an der Probenoberfläche und an der Probenunterlage reflektiertem Strahl auftreten. Der Abstand zweier Maxima dieser Oszillationen entspricht einem bestimmten Schichtdickenzuwachs. Die auf

diese Weise bestimmte Schichtdicke von ca. 7000 Å unserer Proben wurde nicht variiert.

Eine Anreicherung von Xenonatomen in der Matrix gegenüber dem Mischungsverhältnis im Gas ist bei den tiefen Aufdampftemperaturen nicht zu erwarten ( GRJ 73 ).

### 3.5 Auswertung und Fehler

Zur Weiterverarbeitung der Spektren wurde die Rechenanlage von Desy F41 benutzt ( N 74 ). Die Emissionsspektren wurden durch die Photomultipliercharakteristik ( s. Abb. 9 ) dividiert und die Anregungsspektren auf die Intensität des einfallenden Lichts normiert. Außerdem konnten die Spektren von Wellenlängeneinheiten in Energiewerte umgerechnet werden.

Da die Intensität des Nutzlichtes auf der hochenergetischen Seite des Blazemaximums vom Gitter stark abfällt ( s. Abb. 8 ), macht sich hier das Streulicht stark bemerkbar. Der Anteil des Streulichts konnte nur grob aus dem Ausläufer der Nullten Ordnung abgeschätzt werden. Er ist in Bild 7 gestrichelt angedeutet. Der Fehler bei der Division des Meßspektrums durch das Referenzspektrum ist deswegen bei hohen Energien groß.

#### 4. Meßergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Emissions- und Anregungsspektren gezeigt und diskutiert werden. Zuerst wird über die Meßergebnisse an reinem Argon berichtet, dann über die Messungen an den Xenon/Argon - Mischungen.

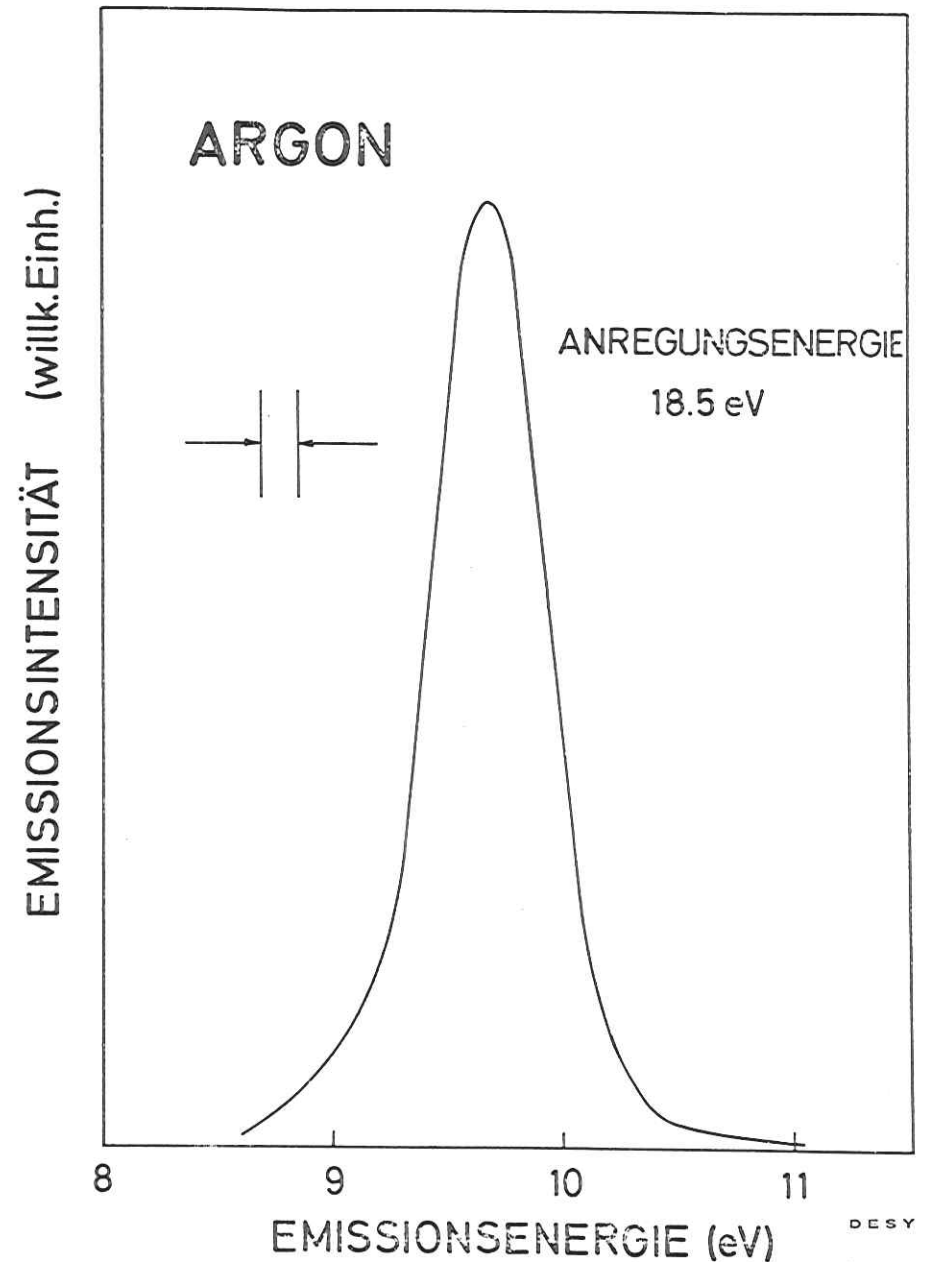
##### 4.1 Reines Argon

###### 4.1.1 Emissionsspektrum

In Bild 11 ist das Emissionsspektrum von optisch angeregtem reinen festen Argon wiedergegeben. Es zeigt eine leicht asymmetrische breite Bande bei 9,68 eV mit einer Halbwertsbreite von 0,6 eV. Die Energie des anregenden Lichts betrug 18,5 eV.

Die leichte Asymmetrie der Bande kann durch die beginnende Absorption des LiF-Fensters vor dem Photomultiplier erklärt werden ( s. 3.3 ). Form, Halbwertsbreite und energetische Lage stimmen gut mit Emissionsspektren von Argon bei den unterschiedlichsten Anregungsarten überein ( s. Z 77 und Referenzen darin ).

Die Bande wird einheitlich erklärt durch den strahlenden Zerfall des selbsteingefangenen Exzitons. Es stellt ein



DESY  
25252

Abb.11: Emissionsspektrum von reinem festem Argon.

elektronisch angeregtes schwingungsrelaxiertes zweiatomiges Edelgasmolekül  $Ar_2^*$  dar ( s. 2.3 ). Die energetische Lage der  $Ar_2^*$  - Emission in der festen Phase unterscheidet sich kaum von den entsprechenden Emissionen in der flüssigen und gasförmigen Phase ( CRJ 72 ). Die Edelgasmatrix übt offenbar nur einen geringen Einfluß auf das strahlende Zentrum aus.

#### 4.1.2 Anregungsspektrum

Abb. 12 zeigt das Anregungsspektrum der intrinsischen Argon Emission im Bereich von 10 eV bis 55 eV . Gestrichelt ist die stokesverschobene Emission angedeutet. Es lassen sich zwei Gebiete unterscheiden: Der scharf strukturierte exzitonische und der Bereich über 14 eV . Die Bewegungsgesetze der Exzitonen sind in dieser Arbeit nicht untersucht worden. Der uns interessierende höher-energetische Bereich ist in Bild 13 gesondert dargestellt.

Das Spektrum ist gekennzeichnet durch ein stufenweises Ansteigen der Lumineszenzausbeute zu höheren Energien hin. Die Einsätze  $E_m$  dieser Stufen sind mit Pfeilen gekennzeichnet und in Tabelle 1 aufgelistet.

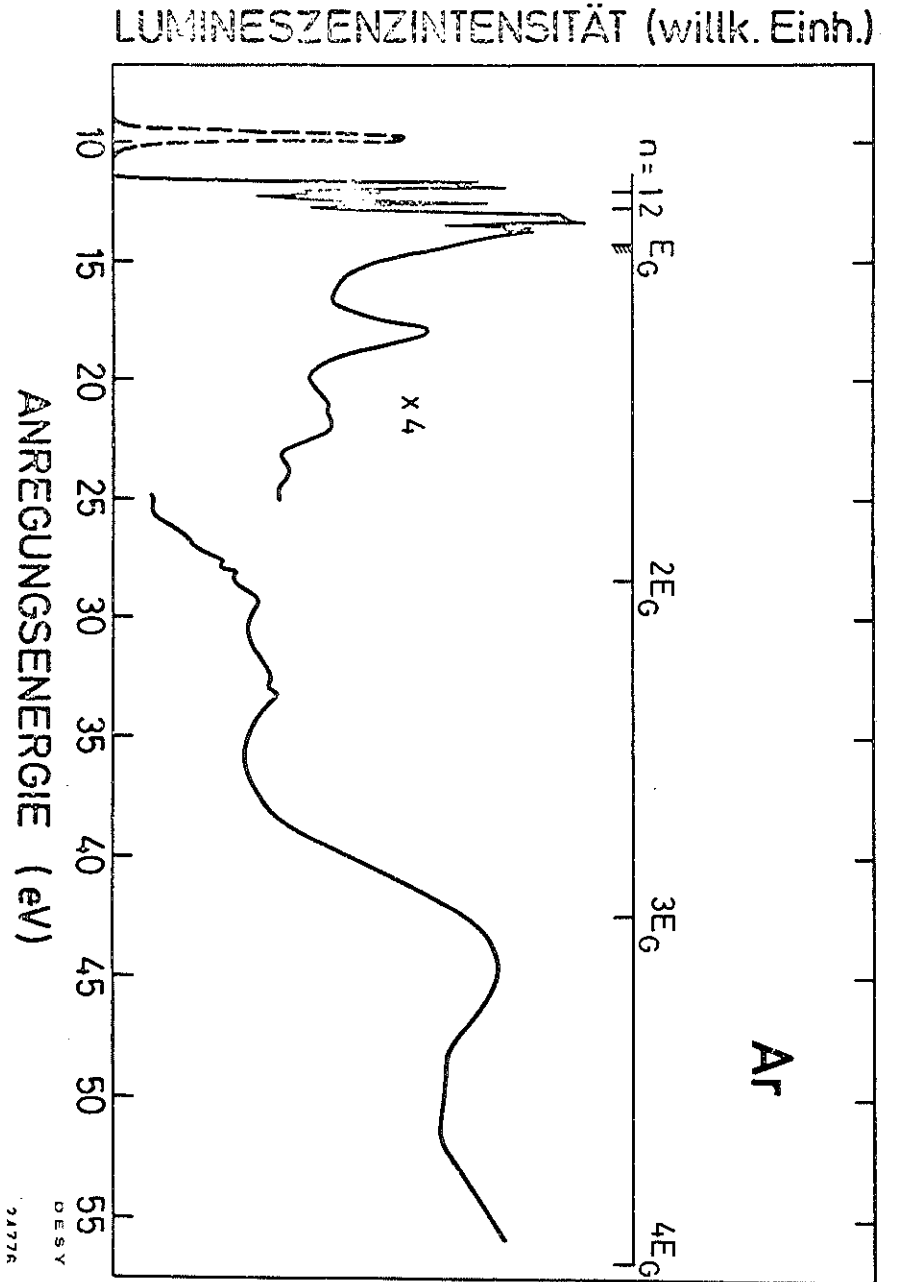


Abb. 12: Anregungsspektrum von reinem festem Argon. Gestrichelt ist die stokesverschobene Emissionsbande eingezeichnet.

Das stufenweise Ansteigen kann mit der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Elektron-Elektron-Streuung erklärt werden. Durch inelastische Streuung eines hochangeregten Leitungsbandelektrons an einem Valenzbandelektron können ein Exziton oder ein Elektron-Loch-Paar erzeugt werden. Man erhält so zwei zur Lumineszenz führende Zustände pro absorbiertem Photon. Ohne weitere Konkurrenzprozesse wäre daher eine Verdoppelung der Quantenausbeute  $n$  am Einsatz des Streuprozesses zu erwarten. Die Elektronen vor dem Einsatz müssen jedoch über viele Phononenstreuungen zum Boden des LB relaxieren. Die große Zahl der nötigen Streuungen läßt die Wahrscheinlichkeit für den Einfang des Elektrons an Fremdatomen wachsen. Dieser Konkurrenzkanal fällt direkt nach dem Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung fort. Damit erklärt sich der Anstieg der Ausbeute  $n$  um mehr als den Faktor zwei.

Ein weiterer Anstieg der Ausbeute ist möglich, wenn die Energie des primären Elektrons ausreicht, um zwei Valenzbandelektronen anzuregen u.s.f..

In Tabelle 1 sind die gemessenen Werte  $E_m$  für den Einsatz der Streuung mit theoretischen Schwellenenergien für einige mögliche Endzustandskombinationen aufgeführt.

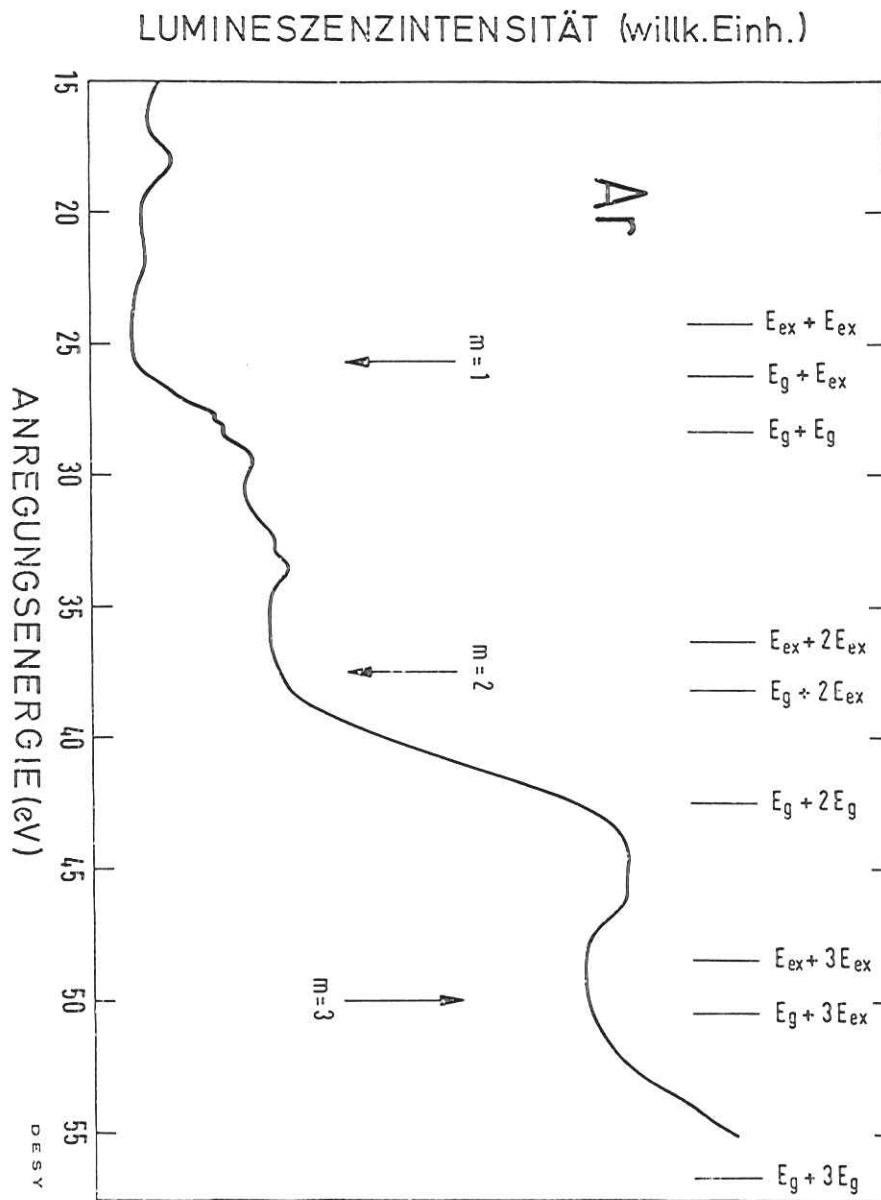


Abb. 13: Anregungsspektrum von reinem festem Argon im Energiebereich der Elektron-Elektron-Streuung.

m	$E_m$ (eV)	$E_{ex} + m \cdot E_{ex}$ (eV)	$E_g + m \cdot E_{ex}$ (eV)	$E_g + m \cdot E_g$ (eV)
1	$25.5 \pm 0.5$	24.2	26.2	20.3
2	$37.5 \pm 1$	36.3	36.3	42.5
3	$50 \pm 2$	48.4	50.4	56.6

Tabelle 1: Einsätze der Elektron-Elektron-Streuung im Vergleich mit einigen theoretischen Schwellenenergien.

Deutlich zu sehen ist, daß in keinem Fall der Einsatz des Anstiegs der Lumineszenzausbeute  $n$  mit dem zwei-, drei- bzw. vierfachen des Bandabstandes zusammenfällt. Das deutet darauf hin, daß eine Streuung bereits in Zustände unter dem LB-Boden stattfindet.

Die Erzeugung von zwei Exzitonen durch Streuung ist dabei unwahrscheinlich. Die Streuweglängen am Einsatz betragen zirka 1000 Å ( Sch 76 ). Das primäre Elektron hat sich also bereits weit von seinem Loch entfernt, wenn die Streuung stattfindet. Es müßte von einem zufällig anwesenden Loch eingefangen werden, um ein Exziton zu erzeugen.

Der Einsatz der Streuung sollte also bei der Energie Bandabstand  $E_g$  plus der Energie  $E_{Ex}$  des  $n=1$  Exzitons liegen. Die Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert ist gut. Für den Fall  $m=2$  bzw.  $m=3$  ergibt sich die beste Übereinstimmung für die entsprechende Streuung in ein Elektron-Loch-Paar und zwei bzw. drei Exzitonen.

Der Fall  $m=1$  soll genauer diskutiert werden. Durch eine einfache Modellrechnung läßt sich der Verlauf der relativen Quantenausbeute  $n(E)$  im Bereich des doppelten Bandabstands von 25 eV bis 35 eV gut wiedergeben.

Aus dem niederenergetischen Bereich des Anregungsspektrums ist der Verlauf der Ausbeuten für die Exzitonen  $n(E_{Ex})$  und Elektronen der Energie  $E$  am Boden des Leitungsbandes  $n(E)$  bekannt ( s. Abb.12 ). Da man nach dem Streuprozeß des hochangeregten LB-Elektrons zwei niederenergetische Elektronen erhält, ergibt sich die Ausbeute im Bereich der Elektron-Elektron-Streuung durch Addition der Einzelausbeuten. Die Multiplikation mit der Streuwahrscheinlichkeit  $P$  bestimmt den Anstieg der Ausbeute. Damit ergibt sich die folgende Formel (1) :



$$\eta(\hbar\omega) = \{ \eta(\hbar\omega - \hat{E}) + \eta(\hat{E}) \} P + \eta(E_0) \cdot (1-P) \quad (1)$$

$$25 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 35 \text{ eV}$$

Hierin bedeuten

$\eta(\hat{E})$  die Ausbeute für des  $n=1$  Exziton  $\hat{E}=E_{Ex}$  oder für Elektronen am Boden des Leitungsbandes  $\hat{E}=E_G$ .

$\eta(\hbar\omega - \hat{E})$  die Ausbeute für das zweite Elektron mit der Restenergie  $\hbar\omega - \hat{E}$ .

$\eta(E_0)$  die Ausbeute direkt vor dem Einsatz der Streuung.

Für Metalle bzw. Halbleiter wurden von Spicer et.al. ( BS 64 ) und Kane ( K 67 ) Formeln für Streuwahrscheinlichkeiten  $P$  angegeben. Man setzt voraus, daß das Matrixelement  $M_s$  für den Streuprozess unabhängig vom  $k$ -Vektor ist. Die Wahrscheinlichkeit  $P_s(E, \hat{E})$  für die Streuung eines primären Elektrons der Energie  $E$  zur tieferen Energie  $\hat{E}$  unter Anregung eines Valenzbandelektrons von  $\hat{E}$  nach  $\hat{E} = \hat{E} + E - \hat{E}$  lautet dann:

$$P_s(E, \hat{E}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_s|^2 \int \rho_{CB}(\hat{E}) \rho_{VB}(\hat{E}) \rho_{CB}(\hat{E}) d\hat{E} \quad (2)$$

Maßgebend ist das Produkt der Zustandsdichten  $\rho$  in Valenz- und Leitungsbändern. Die gesamte Streuwahrscheinlichkeit  $P(E)$  ergibt sich dann durch Integration über die Energie  $\hat{E}$

$$P(E) = \int_{E_G}^{E-E_G} P_s(E, \hat{E}) d\hat{E} \quad (3)$$

Nimmt man eine einfache Bandstruktur mit flachem Valenzband und parabolischem Leitungsband an, so erhält man nach Ausführen der Integration:

$$P(E) = C (E - 2 E_G)^2 \quad (4)$$

Nun muß noch berücksichtigt werden, daß der gemessene Einsatz vor  $2 E_G$  liegt. Mit dem von uns bestimmten Einsatz der Streuung ( s. Tabelle 1 ) lautet der Ausdruck für die Streuwahrscheinlichkeit dann ( Sch 76 ) :

$$P(E) = \hat{C} (E - 25,5 \text{ eV})^2 \quad (5)$$

Für unsere Ausbeuteformel (1) ist es notwendig  $P(E)$  zu normieren, da die Streuwahrscheinlichkeit nicht größer

als eins werden kann. Dies geschieht durch:

$$P(E) = \begin{cases} \frac{(E - E_{SC})^2}{(E_p - E_{SC})^2} & E_{SC} < E < E_p \\ 1 & E > E_p \end{cases} \quad (6)$$

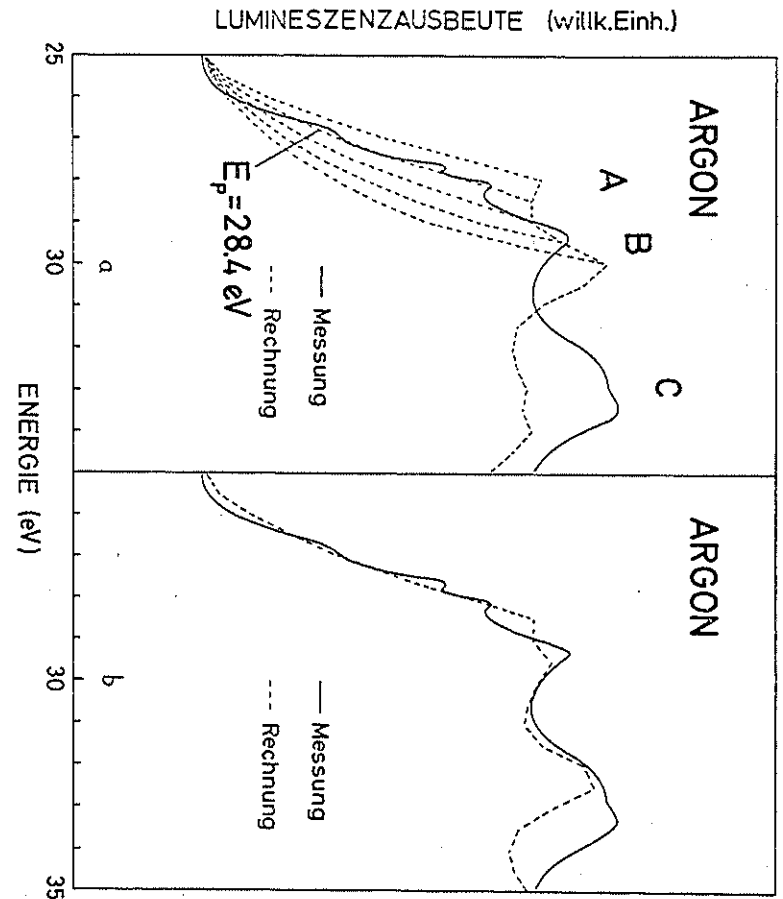
$E_p$  gibt hier die Energie des primären Elektrons an, für die die Streuwahrscheinlichkeit gleich eins wird.

Die Streuwahrscheinlichkeit  $P(E)$  aus Gl. (6) wurde in Gl. (1) eingesetzt und damit der Verlauf der Ausbeute  $n$  am Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung berechnet.

Parameter in der Rechnung war der Wert von  $E_p$ . Dessen Variation in Schritten von 0,5 eV führte zu unterschiedlich starken Anstiegen (s. Abb. 14a). Die beste Übereinstimmung mit der Meßkurve ergibt sich für  $E_p = 28,4$  eV.

Sobald die Energie der Photonen den Wert  $2 E_C$  erreicht, müssen spezielle Annahmen über die Endzustände nach der Streuung gemacht werden (vergl. Abb. 1). Neben der Streumöglichkeit in Exzitonenzustände tritt jetzt der Fall auf, daß beide Elektronen an den Boden des LB gestreut werden. Für zwei verschiedene Kombinationen von Endzuständen sind Rechnungen ausgeführt worden:

Abb. 14: Ergebnis der Modellrechnung zum Anstieg der Lumineszenzausbeute beim doppelten Bandabstand. Nähere Erklärung im Text.



1. Annahme:

Nach der Streuung erhält man ein Exziton und ein Elektron-Loch-Paar für alle Energien.

Der Anstieg bis zirka 29 eV wird gut beschrieben durch den Kurvenverlauf mit dem Parameter  $E_p = 28,4$  eV ( s. Abb. 14a ). Bei höheren Energien ab 29 eV wird der Verlauf schlecht wiedergegeben. Das Maximum C erscheint nicht; statt dessen wird Struktur B überhöht wiedergegeben.

2. Annahme:

Nach der Streuung erhält man ein Exziton und ein Elektron-Loch-Paar bis zur Energie  $E^*$ ; für größere Energien wird ein Elektron am Boden des Leitungsbandes und ein LB-Elektron mit der Restenergie angenommen.

Variiert wurde die Energie  $E^*$ . Die beste Anpassung an die Meßkurve erhält man für den Wert  $E^* = 29,25$  eV ( s. Abb. 14b ).

Zusammenfassend ergibt die Modellrechnung folgendes: Der Streuprozess setzt ein, sobald das primäre Elektron ein Valenzbandelektron in exzitonische Zustände streuen kann. Innerhalb weniger Elektronenvolt erreicht die Streuwahrscheinlichkeit den Wert eins, d.h. alle angeregten Elektronen werden an Valenzbandelektronen gestreut. Erreicht die Energie des primären Elektrons den Wert  $2 E_G$ , so können beide Elektronen an den Boden des LB gestreut werden. Dieser Prozess dominiert ab 29,25 eV.

Die Beschreibung des Anregungsspektrums im Rahmen des Stufenmodells der Elektron-Elektron-Streuung wird fragwürdig, wenn die Streuweglänge  $L$  in die Größenordnung der Elementarzelle kommt. Die Streuung findet dann gewissermaßen am angeregten Atom statt. Eine alternative Deutung durch die angeregten Zustände des elektronischen Polaronenkomplex ( s. Abschnitt 2.2 ) vermeidet diese Schwierigkeit.

Da der Endzustand aus einem Exziton und einem Elektron-Loch-Paar besteht, bedeutet das Auftreten dieser Anregung ein Ansteigen der Lumineszenzausbeute.

In Abb. 4 ist der relative Absorptionsverlauf für den freien und den gebundenen Polaronenkomplex dargestellt.

Ein Vergleich mit dem Anstieg der Lumineszenzausbeute zeigt die gute Übereinstimmung mit dem freien Komplex.

Bei weiterer Erhöhung der Anregungsenergie ( Stufen  $m=2,3$  ) ist es denkbar, daß ein Polaronenkomplex mit  $m=2,3$  Exzitonen angeregt wird.

Die Aussagen über die relativen Hübe für die Fälle  $m=2,3$  werden stark eingeschränkt. Zum einen ist die Referenzintensität hier mit einer großen Ungenauigkeit behaftet (s.3.5), zum anderen nimmt die Eindringtiefe des Lichtes aufgrund des kleiner werdenden Absorptionskoeffizienten ( K 70 ) um mehr als eine Größenordnung zu. Dies wird zu einer verminderten Tilgung der Lumineszenz an der Oberfläche führen ( T 76 ) und damit zu einer Zunahme der Ausbeute bei höheren Anregungsenergien.

## 4.2 Xenon/Argon-Mischungen

### 4.2.1 Emissionsspektren

Emissionsspektren fester Edelgasmischungen sind bisher mit Elektronen- ( BFS 73, FB 75 ),  $\alpha$ -Teilchen- ( GRJ 73 ) und Röntgenanregung ( NNU 74 ) gemessen worden. Die Konzentration der Gastatome variiert i.a. über einen Bereich von 100 ppm bis zu einigen Prozent. Die spektrale Auflösung bewegt sich zwischen  $0,3 \text{ \AA}$  und  $30 \text{ \AA}$ . Die Proben lagen in Form von Aufdampfschichten vor. Die Temperaturen betragen weniger als 10 K .

Bild 15 zeigt einige Emissionsspektren von Xe/Ar-Mischungen der verschiedenen Autoren.

Das erste optisch angeregte Emissionsspektrum einer 0,03% Xe/Ar-Mischung ist in Abb.16 dargestellt. Die Auflösung beträgt  $6 \text{ \AA}$ , die Energie der anregenden Photonen ist 22,5 eV . Zum Vergleich ist darüber die Absorption einer 0,3% Xe/Ar-Mischung nach Baldini et.al. ( BK 63 ) angegeben.

Das Emissionsspektrum zeigt drei mit M1, M2 und D bezeichnete Gruppen von Emissionen. Diese Grobstruktur wird

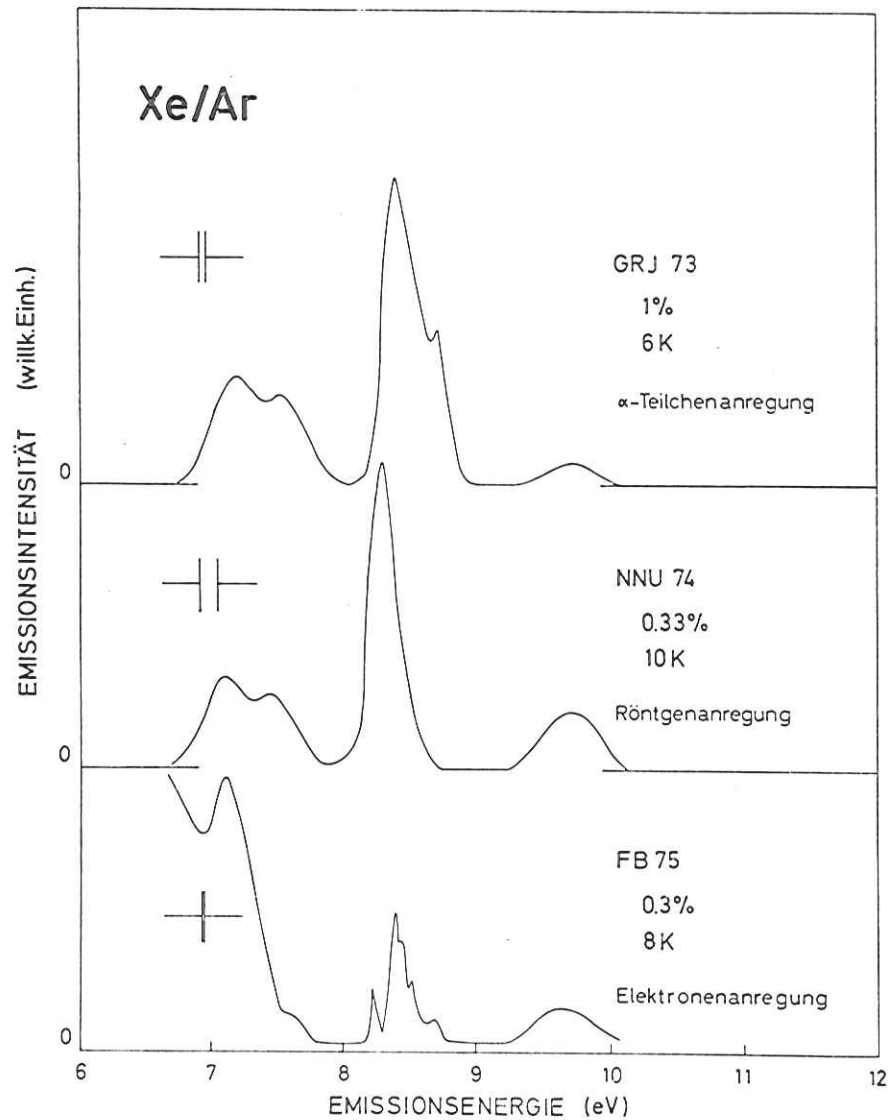


Abb. 15: Emissionsspektren von festen Xe/Ar-Mischungen verschiedener Autoren. Angegeben sind jeweils Konzentration, Temperatur und die Anregungsart. Die spektrale Auflösung ist eingezeichnet.

von allen anderen Autoren ebenfalls gefunden. Zusätzlich tritt bei Belov et.al. und bei Nanba et.al. eine Emission bei 6,2 eV auf.

Die Zuordnung der einzelnen Banden, wie sie von den verschiedenen Autoren getroffen wurden, sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

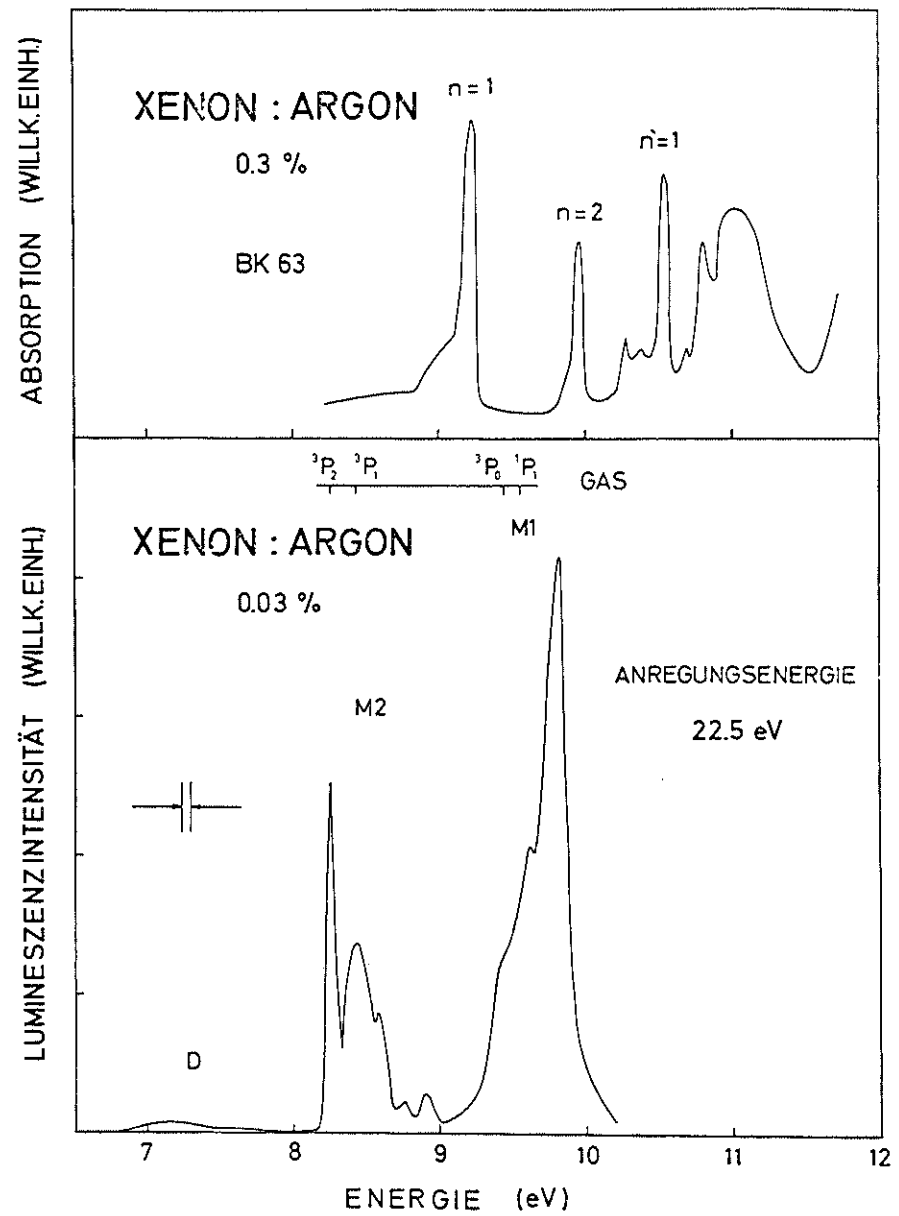


Abb. 16: Optisch angeregtes Emissionsspektrum einer 0,03% Xe/Ar-Mischung. Zum Vergleich ist die energetische Lage der atomaren Gasniveaus eingezeichnet. Darüber ist die Absorption einer 0,3% Xe/Ar-Mischung nach Baldini (BK 63) angegeben.

Tabelle 2: Zuordnung der Emissionsbanden von mit Xenon dotiertem Argon. Alle Zahlenangaben in Elektronenvolt.

Emissionsbande	Jorther (GRJ 73)	Belov (FB 75)	Namba (NNU 74)	diese Arbeit
	$\alpha$ -Teil. 10 A °	Elektr. 0,5A °	X-ray 30 A °	VUV 6 A °
M1	9,68 Xe n=1 Exz. relax. Umgeb. Ar <sub>2</sub> *	9,6 Ar <sub>2</sub> *	9,7 Ar <sub>2</sub> *	9,80 Xe 9,61 $1p_1 \rightarrow 1s_0$ 9,40 Aufspaltung d. Molekül-WV.
M2	8,67 Xe n=1 Exz. 8,38 Xe n=1 Exz. relax. Umgeb.	8,63 Xe 8,56 8,52 8,46 9,40 8,38 8,28	8,3 Xe	8,70 Xe 8,44 8,27 $3p_1, 3p_2 \rightarrow 1s_0$ Aufspaltung d. Molekül-WV.
D	7,56 Xe <sub>2</sub> * 7,19 Xe <sub>2</sub> * relax. Umgeb.	7,65 ArXe <sub>2</sub> * 7,1 Xe <sub>2</sub> *	7,56 Xe <sub>2</sub> * 7,21 Xe <sub>2</sub> *	7,56 Xe <sub>2</sub> * 7,21 Xe <sub>2</sub> *

Im Folgenden sollen die drei Banden D, M2 und M1 diskutiert werden.

Die in Abb.16 mit D bezeichnete Gruppe von Emissionen wird zweiatomigen molekularen Emissionszentren zugeordnet. Beide Maxima treten auch in reinem Xenon auf. Die Deutung der hochenergetischen Bande als zum  $\text{ArXe}^*$  Mischmolekül gehörig durch Belov et.al. ist deshalb abzulehnen.

Jortner und Mitarbeiter ordnen beide Banden dem  $\text{Xe}_2^*$  Molekül in unterschiedlich relaxierter Umgebung zu. Es sollten sich dann im Anregungsspektrum, speziell beim Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung keine Unterschiede zwischen den beiden Banden ergeben; dies ist jedoch nicht der Fall.

Der Einsatz der Streuung unterscheidet sich um 1,4 eV ( s. Abschnitt 4.2.2 ). Dies entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Spin-Bahn-Aufspaltung des Xenonatoms in der Argonmatrix.

Eine Zuordnung der höherenergetischen Bande zum Zerfall desjenigen Molekülniveaus, das dem  $n=1$  Exziton entspricht, liegt deshalb nahe. Da zu diesem Niveau jedoch eine abstoßende Potentialkurve gehört ( M 70 ), läßt sich hier-

mit die energetische Lage der Emission nicht erklären. Ihre Zuordnung bleibt daher unklar.

Die M2 Bande wird übereinstimmend von allen Autoren atomaren Xenonzentren zugeschrieben. Jortner und Mitarbeiter erklären die Emission als Zerfall des  $n=1$  Exziton in relaxierter Umgebung, so daß die Emission in der Nähe der entsprechenden Gasbande liegt. Belov et.al. ordnen die Struktur atomaren Übergängen  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  und  $^3P_2 \rightarrow ^1S_0$  zu. Der letzte Übergang ist im Atom optisch verboten; jedoch könnte dieses Verbot im Festkörper durch Wechselwirkung mit der Umgebung aufgehoben werden.

Während Jortner zwei Maxima auflöst und diese einem unterschiedlichen Relaxationsgrad der Matrix zuschreibt, interpretiert Belov seine reiche Struktur als Kristallfeldaufspaltung.

Wir erhalten optisch angeregt eine Bande die gut mit der von Belov et.al. übereinstimmt. Die unterschiedlichen Intensitäten der Maxima lassen sich durch die verschiedene Anregungsart erklären. Aus den Anregungsspektren ( s.4.2.2 ) sieht man, daß die Intensitätsverhältnisse stark von der Anregungsenergie abhängen.

Zusätzlich finden wir zwei schwache Maxima bei 8,92 eV und bei 8,96 eV. Die energetische Lage zwischen M1 und M2 läßt im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum eine Zuordnung zum n=2 Exziton zu.

Erstaunlich ist die reiche Struktur der M2-Bande. Man erwartet eine Relaxation über Phononen in das energetisch tiefstliegende Niveau und den strahlenden Zerfall dieses Zustands. Eine Erklärung der Struktur durch Zusammenballung von Xenonatomen wird ausgeschlossen. Zum einen ist die Clusterbildung bei den gewählten Präparationsbedingungen ( s. 3.4 ) unwahrscheinlich, zum anderen sollte dann gleichzeitig ein deutlicher Anteil an molekularer Emission  $Xe_2^*$  vorhanden sein. Dies ist bei den geringen Konzentrationen nicht der Fall.

Das schmale Maximum bei 8,27 eV ( Halbwertsbreite 0,066eV ) hat vom nächsten höherenergetischen Maximum bei 8,44 eV gerade einen Abstand, der in der Größenordnung der Energiedifferenz von Oberflächen- zu Volumenexziton in der Absorption liegt ( S 76 ). Die Deutung des 8,27 eV Maximum als zum Oberflächenexziton gehörig ist trotz dem zweifelhaft, da das Intensitätsverhältnis von Oberflächen- zu Volumenemission bei unseren Schichtdicken sehr klein sein sollte.

Eine Erklärung der Struktur durch Kristallfeldaufspaltung ist denkbar, sobald der Kristallaufbau der Matrix gestört wird und eine Abweichung vom kubisch flächenzentrierten Gitter auftritt. Dies ist durch unregelmäßiges Auffrieren der Edelgasschicht ( Polykristalline Probe ) sicher zu erwarten.

Eine Störung der Symmetrie ist ebenfalls möglich durch Molekülbildung zum  $ArXe^*$ . Wobei der internukleare Abstand so groß bleibt, daß gegenüber dem Atom  $Xe^*$  nur eine geringfügige energetische Verschiebung eintritt. Die Symmetrierniedrigung führt jedoch zu einer Aufspaltung. Hinweise auf eine molekulare Wechselwirkung von Xe und Ar wurden auch in der Gasphase beobachtet ( B 76 ).

Sämtliche Autoren ordnen die in Abb. 16 mit M1 bezeichnete Emission bei 9,7 eV dem molekularen Argon  $Ar_2^*$  zu. Dies können wir bei Konzentrationen von mehr als 0,01% nicht bestätigen. Statt einer breiten symmetrischen Bande bei 9,68 eV wie im reinen Argon finden wir ein scharfes Maximum mit einer Halbwertsbreite von 0,23 eV ( spektrale Auflösung 0,05 eV ) bei 9,80 eV mit zwei deutlich ausgeprägten niederenergetischen Schultern bei 9,61 eV und 9,40 eV .



Diese Bande M1 wird von uns atomaren Xenonemissionen zugeordnet. Lediglich der hochenergetische Ausläufer läßt auf einen Restbeitrag der  $Ar_2^*$ -Emission schließen. Nimmt man für alle Exzitonenniveaus die gleiche Stokesverschiebung zwischen Absorption und Emission an ( s. Abb. 16 ), so gehört diese Bande zum  $n=1$  Xenon Exziton in der Argon-Matrix ( vergl. 4.2.2 ). Die Emission erfolgt durch die Relaxation der Umgebung des Leuchtzentrums nahe den Xenon-Gaslinien  $1P_1 \rightarrow 1S_0$  und  $3P_0 \rightarrow 1S_0$  ( im Atom optisch verboten ). Durch Molekülbildung  $ArXe^*$  ist wie bei der M2-Bande eine Aufspaltung denkbar.

In Abb. 17 sind sämtliche gemessenen Emissionsspektren von reinem Argon und von mit Xenon dotiertem Argon in steigender Konzentration dargestellt. Die Spektren sind willkürlich normiert.

Bereits bei der geringsten Konzentration von 0,01% Xenon zeigt die M1-Bande eine leichte Asymmetrie. Sie rührt her von dem Anteil der atomaren Xenonemission, der neben dem molekularen  $Ar_2^*$  auftritt. Mit geringer Intensität ist ebenfalls die M2-Bande des Xenon vorhanden. Beides spiegelt den effizienten Energietransfer von den Argon Exzitonem auf die Xenon Gastatome wieder.

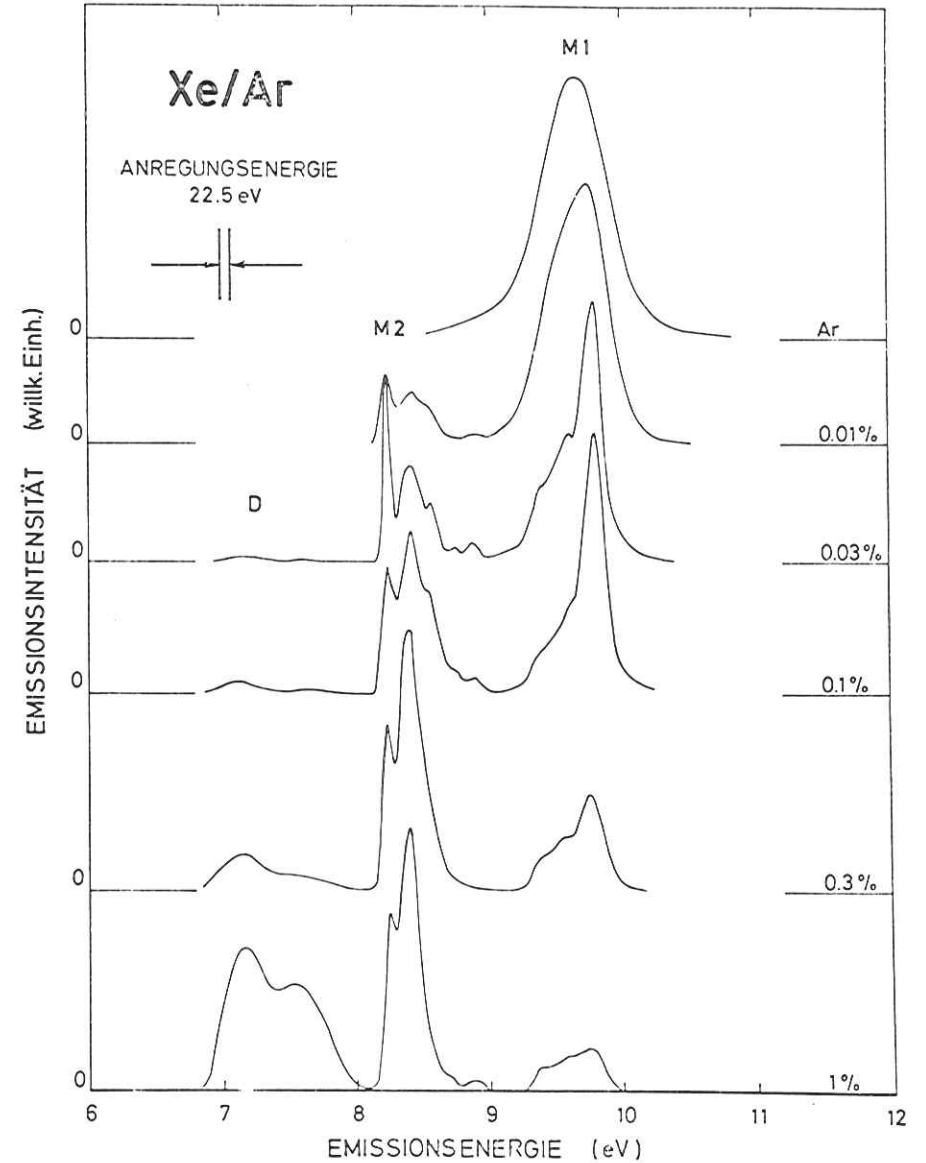


Abb. 17: Emissionsspektren von reinem Argon und von Xe/Ar-Mischungen. Die Xenon Konzentration variiert von 0.01% bis 1%. Die Spektren sind willkürlich normiert.

Bei 0,03% Xenon in Argon ist die molekulare Argonemission bei M1 fast völlig getilgt. Zusätzlich taucht jetzt die Doppelbande D von molekularem  $\text{Xe}_2^*$  auf. Bei weiterer Konzentrationserhöhung nimmt diese Bande entsprechend der steigenden Wahrscheinlichkeit zur Molekülbildung zu.

Die Intensitätsabnahme der M1-Bande gegenüber den M2-Emissionen erklärt sich durch die Möglichkeit der Resonanzabsorption dieser Bande durch das  $n=2$  Xenon Exziton ( s. Abb. 16 ). Besonders wirksam ist dieser Vorgang wegen des guten spektralen Überlapps für die Emission bei 9,80eV. Sie wird auch am deutlichsten geschwächt.

#### 4.2.2 Anregungsspektren der Xenon/Argon-Mischungen

In den Abb. 18-20 sind sämtliche gemessenen Anregungsspektren bei Xenon-Gastkonzentrationen von 0,01% bis 1% gezeigt. Die Anregungsenergie variiert von 18 eV bis 55 eV . Die Intensitäten verschiedener Emissionen einer Konzentration sind vergleichbar.

Die Spektren zeigen eine Grobstruktur, die dem Anregungsspektrum von reinem Argon ( s. Abb.13 ) ähnlich ist. Dies erklärt sich durch den effektiven Energieübertrag von der angeregten Argonmatrix auf die Xenon Gastatome. Ein spezieller Unterschied liegt in dem verschiedenen Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung beim doppelten Bandabstand. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert tritt jetzt neben der Streuung an Valenzbandelektronen die Streuung an den Xenon Gastatomen auf. Sie führt, da sie bei geringeren Energien möglich ist, zu einer Verschiebung des Einsatzes.

Die Energiewerte der Einsätze für verschiedene Emissionen und für verschiedene Konzentrationen sind in Abb.21 zusammengestellt. Die Bestimmung des Einsatzes geschah an gesondert herausvergrößerten Spektren. Die Genauigkeit dieser Methode kann mit  $\pm 0,5$  eV angegeben werden.

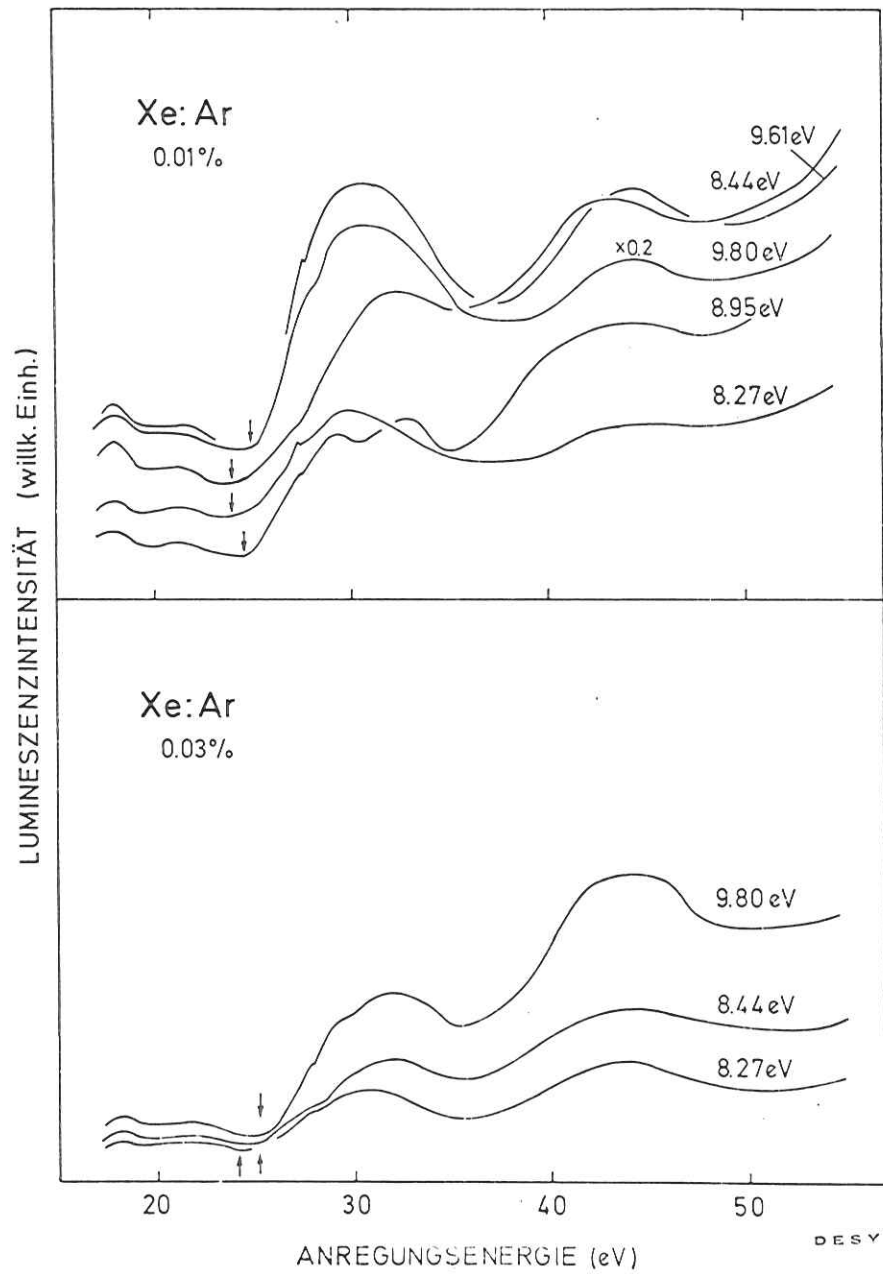


Abb. 18: Anregungsspektren der Xe/Ar-Mischungen. Durch Pfeile sind die Einsätze der Elektron-Elektron-Streuung markiert.

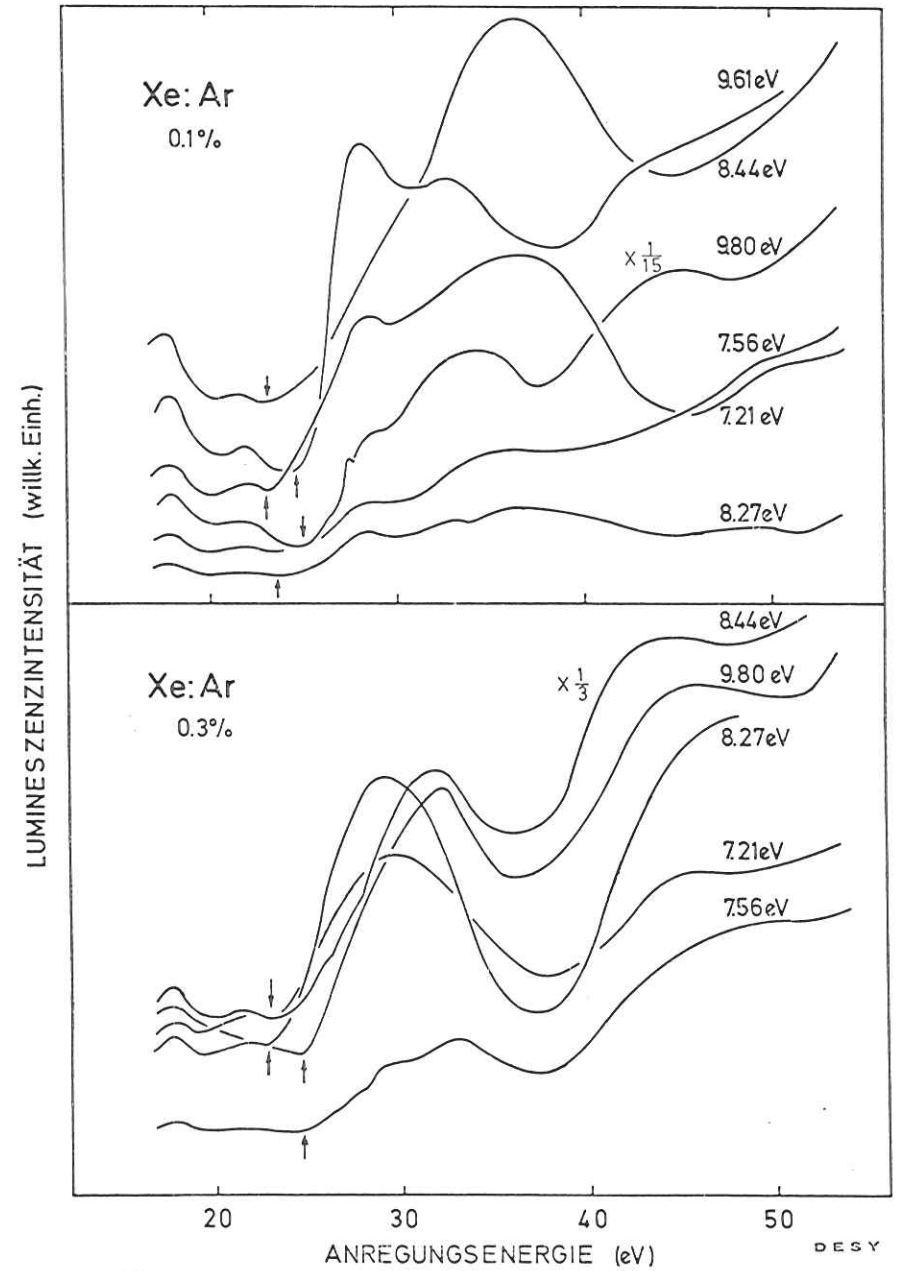


Abb. 19: Anregungsspektren der Xe/Ar-Mischungen. Rechts sind die Energien der zugehörigen Emissionen angegeben. Die Pfeile bezeichnen die Einsätze der

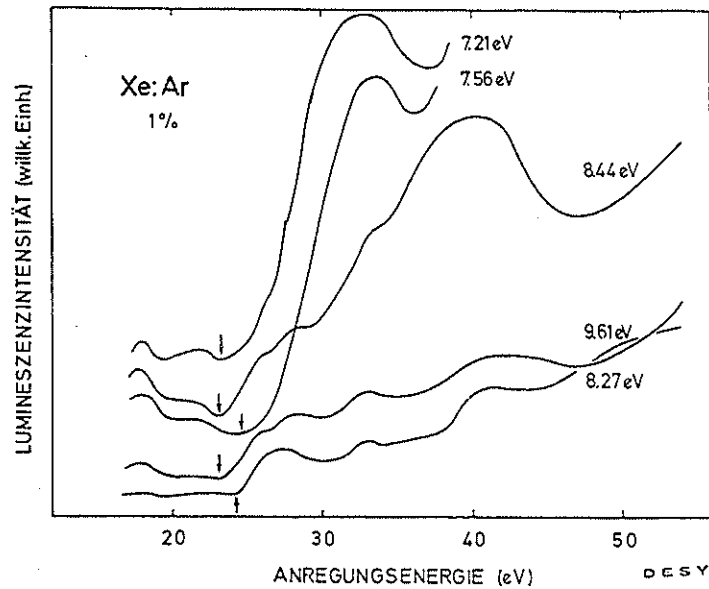


Abb. 20: Anregungsspektrum einer 1% Xe/Ar-Mischung. Rechts sind die Energien der zugehörigen Emissionen angegeben. Die Pfeile markieren die Einsätze der Elektron-Elektron-Streuung.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Einsatzes ist sehr schwach. Die Schwellenenergie für die 9,80 eV -Bande nimmt mit zunehmender Gastkonzentration ab. Das gleiche gilt für die Einsätze der 8,44 eV - und der 8,27 eV -Bande. Hier allerdings mit dem stark abweichenden Wert bei 0,03%. Bei einem exakten Verfahren zur Bestimmung des Streueinsatzes wird keine Verschiebung mit der Konzentration erwartet, da die Schwellenenergie nur von der Lage der Gastniveaus in der verbotenen Zone abhängt (s.2.2). Durch die benutzte Methode wird eine Verschiebung zu niedrigeren Energien mit zunehmender Xenonkonzentration vorgetäuscht; mit steigender Gastatomdichte erhöht sich nämlich der Anteil der Streuung an Störstellen, was zu einem steileren Anstieg führt.

Drastisch zeigt sich die Abhängigkeit des Streueinsatzes von den verschiedenen Emissionsbanden. Nimmt man jeweils die Schwellenenergie bei der höchsten gemessenen Konzentration ( 1% bzw. 0,3% ), so erhält man eine Unterscheidung der Einsätze in zwei Gruppen. Dies ist in Tabelle 3 dargestellt.

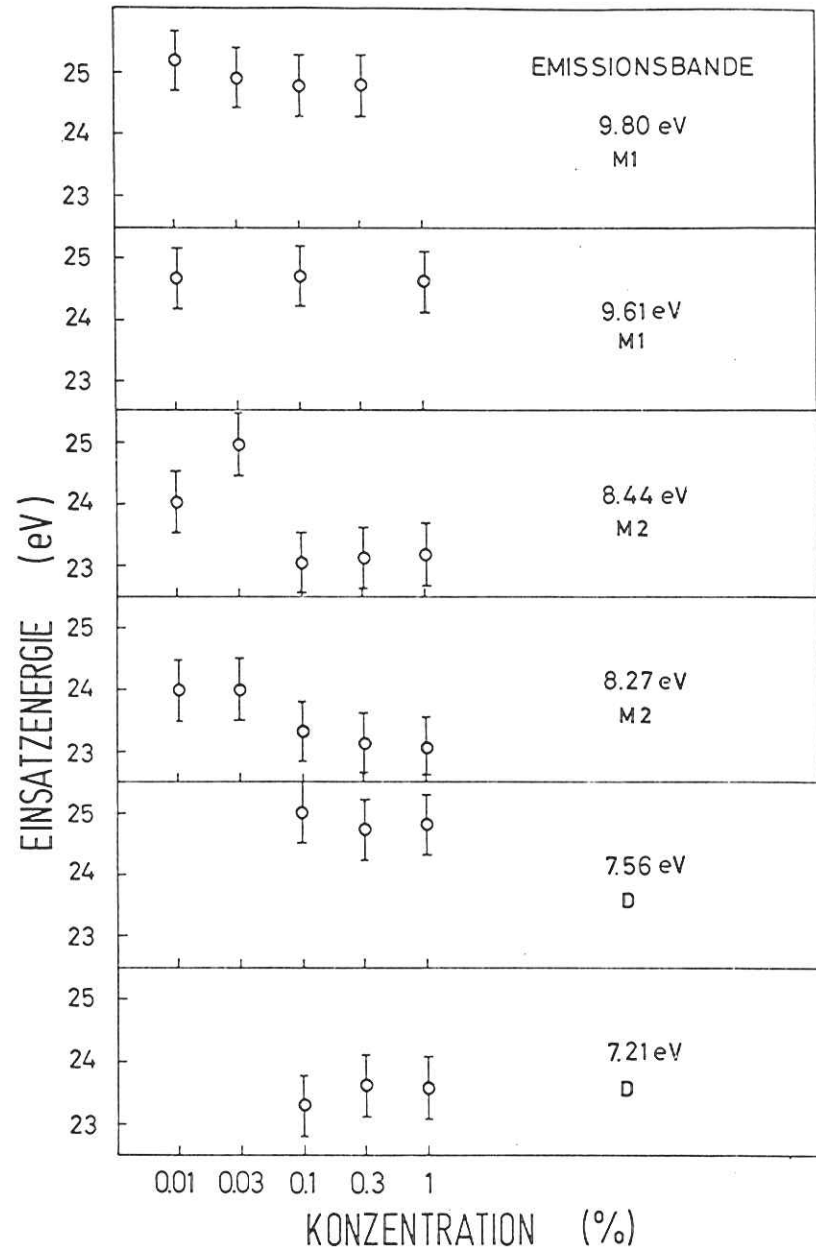


Abb. 21 : Einsatzenergien der Elektron-Elektron-Streuung der verschiedenen Emissionsbanden bei unterschiedlicher Konzentration.

Tabelle 3: Schwellenenergien für die Emissionsbanden

		Emission ( eV )					
		9,80	9,61	8,44	8,27	7,56	7,21
Einsatz ( eV )	24,8		24,5			24,8	
	23,1			23,1	23,0		23,5

Die Einsätze der einen Gruppe liegen im Mittel bei 23,2eV, die der anderen Gruppe bei 24,6 eV . Die Differenz beträgt 1,4 eV  $\pm$  0,7 eV .

Die Verschiebung des Einsatzes der Elektron-Elektron-Streuung in mit Xenon dotierter Argonmatrix zeigt, daß es neben dem Energieübertrag im exzitonischen Bereich eine weitere Möglichkeit gibt, die Xenon-Leuchtzentren zu erzeugen. Dies geschieht durch Streuung hochangeregter LB-Elektronen an Xenon Gastatomen.

Ein solcher Prozeß wird möglich, sobald die Energie des Elektrons ausreicht, um ein  $n=1$  Xenon Exziton in der Argonmatrix anzuregen. Die Schwellenenergie liegt bei  $E_{SC} = 23,4$  eV ( s. Abschnitt 2.2 ). Für die Streuung in ein  $n=1$  Xenon Exziton wird eine um die Spin-Bahn-Aufspaltung größere Energie benötigt:  $E'_{SC} = 24,7$  eV . Bei dieser Energie liegt gerade der experimentelle Einsatz für die 9,80 eV -Bande. Dies stützt die in Abschnitt 4.2.1 getroffene Zuordnung der M1-Emission zum  $n=1$  Exziton des Xenon.

Aufgrund des Einsatzes der 7,56 eV -Bande ebenfalls bei 24,6 eV ließe sich hier ein entsprechender Zusammenhang mit dem  $n=1$  Exziton vermuten. Dies muß jedoch wegen des Verlaufs der  $\text{Xe}_2$  -Potentialkurven ausgeschlossen werden.

### 5. Zusammenfassung

Mit Hilfe von Synchrotronstrahlung wurden am Speicherring DORIS des Deutschen Elektronensynchrotron DESY Lumineszenzmessungen an festem Argon und an mit Xenon dotiertem Argon durchgeführt. Die Emissionsspektren erstreckten sich von 6 eV bis zur LiF-Kante ( 11,8 eV ). Die Anregungsspektren zeigen die relative Quantenausbeute im Interbandbereich von 18 eV bis 55 eV .

Die Proben lagen in Form von Aufdampfschichten vor. Die Schichtdicke betrug etwa  $7000\text{\AA}$ . Ein Saphirplättchen diente als Probenunterlage. Es wurde mit einem Heliumverdampferkryostaten auf 4K gekühlt.

Aus dem Anregungsspektrum der Photolumineszenz von reinem Argon ( 9,68 eV Emission ) konnte der Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung zu  $25,5 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$  bestimmt werden. Dies ist verträglich mit dem Ergebnis aus Photoelektronenemissionsmessungen von Schwentner ( 24,5 eV ).

Der Einsatz liegt zwischen der doppelten Exzitonenergie und dem doppelten Bandabstand. Eine Deutung ist sowohl im Stufenmodell der Streuung als auch durch Bildung des

Polaronenkomplexes möglich.

Die Emissionsspektren der Xenon/Argon-Mischungen zeigen drei Gruppen von Emissionen: Eine zweifache breite Bande ( 7,21 eV, 7,56 eV ), die dem strahlenden Zerfall von Xenon Molekülen  $\text{Xe}_2^*$  zugeordnet wird, sowie zwei scharf-strukturierte Banden. Die eine Gruppe bei 8 eV wird in Übereinstimmung mit Belov et.al. den atomaren Xenonniveaus  $^3P_1$  und  $^3P_2$  zugeordnet. Eine Aufspaltung ist durch Molekülwechselwirkung möglich.

Die Gruppe bei 9,8 eV wurde von uns zum ersten Mal als scharfes Maximum ( Halbwertsbreite 0,23 eV ) mit zwei niederenergetischen Schultern aufgelöst. Die energetische Lage läßt auf das atomare Xenonniveau  $^1P_1$  schließen. Dies entspricht im Festkörper dem  $n=1$  Xenon Exziton.

Bei den mit Xenon dotierten Argonschichten wurde für die verschiedenen Emissionsbanden ein unterschiedlicher Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung gemessen. Dies zeigt, daß die Xenon Leuchtzentren außer durch Energieübertrag im exzitonischen Bereich auch durch direkte Streuung von Leitungsbandelektronen an Xenon Gastatomen angeregt werden.

Es treten zwei verschiedene Einsätze mit einem Energieunterschied  $\Delta E = 1,4 \text{ eV} \pm 0,7 \text{ eV}$  auf. Die Energiedifferenz wird durch die Spin-Bahn-Aufspaltung des Xenon erklärt.

Die Streueinsätze für die M1-Bande ( 9,80 eV, 9,61 eV ) liegen bei der Energie des Spin-Bahn-Partners, so daß die getroffene Zuordnung zum  $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$  Atomübergang erhärtet wird.

Neben der M1-Bande hat die 7,56 eV ( D ) Emission ebenfalls den Streueinsatz bei der Energie des Spin-Bahn-Partners. Die Bildung dieses Leuchtzentrums erfolgt deshalb auch über das  $n=1$  Xenon Exziton.

Literaturverzeichnis

- AG 75 T.N. Agarwal und R.K. Gupta, J.Chem.Phys. 63, 5051 (1975)
- B 74 R. Brodmann, Dipl.-Arbeit Universität Hamburg 1974
- B 76 R. Brodmann, Dissertation Universität Hamburg 1976
- BFS 73 A.G. Belov, I.Ya. Fugol, E.V. Savchenko  
Sol.State Comm. 12, 1 (1973)
- BK 63 G. Baldini und R.S. Knox, Phys.Rev.Lett. 11,127 (1963)
- BS 64 C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys.Rev. 136, A1030 (1964)
- C 64 J. Callaway, Energy Band Theory, (Academic Press, New York u. London, 1964)
- CRJ 72 O. Chesnovsky, B. Raz und J. Jortner, J.Chem.Phys. 57, 4628 (1972)
- D 75 Devreese, persönliche Mitteilung
- DK 68 S.D. Druger und R.S. Knox, J.Chem.Phys. 50,3143 (1968)
- DKC 72 J.T. Devreese, A.B. Kunz, T.C. Collins,  
Sol.State Comm. 11, 673 (1972)
- F 66 W. Beall Fowler, Phys.Rev. 151, 657 (1966)
- FB 75 I.Ya. Fugol und A.G. Belov, Sol.State Comm. 17, 1125 (1975)
- GRJ 73 A. Gedanken, B. Raz und J. Jortner, J.Chem.Phys. 59, 5471 (1973)
- H 62 H. Haken in Polarons and Exzitons, (Oliver and Boyd, Edinburgh und London, 1962) Hrsg. C.G. Kuper und G. Whitfield

- H 74 U. Hahn, Dipl.-Arbeit Universität Hamburg 1974
- H 75 A. Harmsen, Interner Bericht Desy F41-75/6
- HL 68 J. Hingshamer und E. Lüscher, Helvetica Physica Acta 41, 914 (1968)
- HP 66 J. Hermanson und J.C. Phillips, Phys.Rev. 150, 652 (1966)
- J 74 J. Jortner in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics  
Hrsg.: E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974)
- K 63 R.S. Knox, Theory of Exzitons, (Academic Press, New York und London, 1963)
- K 67 E.O. Kane, Phys.Rev. 159, 624 (1967)
- K 68 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, (R. Oldenbourg, München und Wien, 1968)
- K 70 G. Keitel, Interner Bericht, Desy F41-70/7
- KDC 72 A.B. Kunz, J.T. Devreese und T.C. Collins,  
Solid State Phys. 5, 3259 (1972)
- M 70 R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 52, 5170 (1970)
- M 71 B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, (American Elsevier, New York, 1971)
- Ma 71 M. Martin, J.Chem.Phys. 54, 3289 (1971)
- M 72 O. Madelung, Festkörpertheorie, (Springer, Berlin, Heidelberg und New York, 1972)
- ML 38 N.F. Mott und M.J. Littleton, Trans.Faraday Soc. 34, 485 (1938)
- N 74 U. Nielsen, Interner Bericht Desy F41-74/3



- NNU 74 T. Nanba, N. Nagasawa und M. Ueta, J.Phys.Soc.Jap.  
37, 1031 (1974)
- R 76 U. Rössler in Rare Gas Solids, Bd.I, Hrsg. M.L. Klein  
und J.A. Venables, (Academic Press, London, New York,  
San Franzisco, 1976)
- S 67 J.A.R. Samson, Vacuum Ultraviolet Spectroscopy,  
(J. Wiley, New York, London, Sidney, 1967)
- S 70 P. Schreiber, Interner Bericht Desy F41-70/5
- S 75 B. Sonntag, Dielectric and Optical Properties in  
Rare Gas Solids, Hrsg.: M.L. Klein und J.A. Venables  
(Academic Press, London, New York, San Franzisco,  
1976)
- S 76 V. Saile, Dissertation Universität München 1976
- Sch 75 N. Schwentner, Interner Bericht Desy F41-75/4
- Sch 76 N. Schwentner, Desy SR-76/13 (wird veröffentlicht)
- SH 74 S.A.R. Samson und G. Haddad, J.Opt.Soc.Am.  
64, 1346 (1974)
- SK 76 N. Schwenter und E.E. Koch, Desy SR-76/1
- SS 67 M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am.  
57, 112 (1967)
- T 54 Y. Toyozawa, Progr.Theoret.Phys. 12, 422 (1954)
- T 74 Y. Toyozawa, Technical Report of ISSP A 648 (1974)
- T76 G. Tolkiehn, Diplomarbeit Universität Hamburg 1976
- WW 74 S.C. Wallace und G.A. Kenney-Wallace, Int.J.Rad.  
Phys.Chem. 7, 345 (1975)

- Z 77 G. Zimmerer in Proceedings of the Intern. Summer  
School on Synchrotron Rad. Research, Alghero 1976  
I.C.A.P. Serie, Hrsg. I.F. Quercia, im Druck

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1975 und 1976 in der Synchrotronstrahlungsgruppe des II. Inst. f. Experimentalphysik der Universität Hamburg und der Forschungsgruppe F41 am Deutschen Elektronensynchrotron Hamburg.

Herrn Dr. G. Zimmerer danke ich für die Anregung und Förderung der Diplomarbeit, sowie für die Mithilfe bei den Messungen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Phys. U. Hahn für dessen tatkräftige Unterstützung in jeder Phase des Experiments. Sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit hat wesentlich zum Gelingen beigetragen.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Phys. R. Brodmann für seine Hilfe bei den Messungen und für die hilfreichen Diskussionen.

Den Mitgliedern der Gruppe F41, besonders Herrn U. Gerick danke ich für ihre Hilfe.



