

# Erosion fester Edelgase durch photonenstimulierte Desorption neutraler Edelgasatome und -moleküle

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Thomas Kloiber**  
aus Göttingen

Eigentum der Property of	<b>DESY</b>	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	<b>14. SEP. 1989</b>	
Leihfrist: Loan period:	<b>7</b>	Tage days

Hamburg 1989



**EROSION FESTER EDELGASE DURCH PHOTONENSTIMULIERTE  
DESORPTION NEUTRALER EDELGASATOME UND -MOLEKÜLE**

**Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg**

**vorgelegt von  
Thomas Kloiber  
aus Göttingen**

**Hamburg 1989**



Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. G. Zimmerer  
Prof. Dr. W. Legler

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. G. Zimmerer  
Prof. Dr. J. Kötzler

Datum der Disputation: 14.07.1989

Sprecher des Fachbereichs  
Physik und Vorsitzender des  
Promotionsausschusses: Prof. Dr. H. Wendker

## Abstract

Under selective excitation of rare gas solids by photons with energies of  $8 \text{ eV} < h\nu < 30 \text{ eV}$  the desorption of neutral rare gas atoms (ground state R and excited states R\*) and  $R_2^*$  molecules is observed. The total photon stimulated desorption yields of Ne, Ar, Kr, and Xe solids as function of photon energy were obtained by means of mass spectroscopy. Pronounced maxima are found under excitation of bulk and surface excitons. Desorbed excited atoms (Ne  $^3P_1$ ,  $^1P_1$ ,  $3p$ ; Ar  $^3P_1$ ,  $^1P_1$ ) were detected by their characteristic resonance fluorescence, and their partial desorption yields were measured. Especially under surface sensitive excitation they are most pronounced. Desorbed  $Ar_2^*$  molecules were identified by the spacial distribution of their fluorescence. Partial desorption yields of metastable ( $^3P_2$ ,  $^3P_0$ ) Ne and Ar atoms were obtained by a time of flight method. Energy distributions were calculated from the time of flight distributions. Maxima are found at  $\cong 0.2 \text{ eV}$  (Ne) and  $0.04 \text{ eV}$  (Ar) which are due to a not well established atomic type desorption mechanism and at  $\cong 1.1 \text{ eV}$  (Ne) which can be deduced from the widely accepted molecular type desorption mechanism. Both can be understood as a relaxation after the localization of electronic energy in molecular atomic type centers at the crystal surface. The results presented here clearly show that the atomic type desorption mechanism really works in Ne and Ar crystals.



## Abstract

Unter selektiver Anregung fester Edelgase durch Photonen im Energiebereich  $8 \text{ eV} < h\nu < 30 \text{ eV}$  beobachtet man Desorption von neutralen Edelgasatomen, die zum Teil angeregt sind ( $R, R^*$ ) und von Edelgasmolekülen  $R_2^*$ . Die totalen photonenstimulierten Desorptionsyields von Ne-, Ar-, Kr- und Xe-Kristallen werden massenspektrometrisch untersucht. Sie zeigen ausgeprägte Maxima bei Anregung von Volumen- und Oberflächenexzitonen. Elektronisch angeregte desorbierte Atome ( $\text{Ne } ^3P_1, ^1P_1, 3p; \text{Ar } ^3P_1, ^1P_1$ ) werden anhand ihrer charakteristischen Resonanzfluoreszenz nachgewiesen und ihre partiellen Desorptionsyields untersucht. Diese sind bei oberflächenspezifischen Anregungsenergien besonders groß. Desorbierte  $\text{Ar}_2^*$ -Moleküle werden durch die räumliche Verteilung ihrer Fluoreszenz identifiziert. Über eine Laufzeitmethode werden die partiellen Desorptionsyields metastabiler ( $^3P_2, ^3P_0$ ) Ne- und Ar-Atome untersucht. Aus den Laufzeitmessungen erhält man auch die Verteilungen ihrer kinetischen Energien. Sie zeigen Maxima bei  $\cong 0,2 \text{ eV}$  (Ne) und  $0,04 \text{ eV}$  (Ar), die auf einen bisher wenig beachteten atomaren Desorptionsmechanismus zurückgeführt werden. Außerdem gibt es bei Ne ein weiteres Maximum bei  $\cong 1,1 \text{ eV}$ , welches durch den allgemein anerkannten molekularen Desorptionsmechanismus verursacht wird. Beide Mechanismen sind Relaxationsreaktionen infolge der Lokalisierung elektronischer Energie in molekularen bzw. atomaren Zentren an der Kristalloberfläche. Die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse bestätigen erstmals zweifelsfrei, daß der atomare Desorptionsmechanismus in Ne- und Ar-Kristallen funktioniert.





<b>I N N A L T</b>	<b>S E I T E</b>
<b>1. <u>EINLEITUNG</u></b>	<b>1</b>
<b>2. <u>EXPERIMENT</u></b>	<b>3</b>
2.1 Lichtquellen	3
SUPERLUMI	3
HIGITI	7
2.2 Probenpräparation	7
2.3 Meßmethoden	12
Totaler Desorptionsyield (massenspektrometrisch)	12
Fluoreszenz im VUV	16
Fluoreszenz im Sichtbaren	21
Fluoreszenz zeitaufgelöst	24
Laufzeitmessungen	26
<b>3. <u>GRUNDLAGEN UND DESORPTIONSMODELLE</u></b>	<b>32</b>
3.1 Motivation	32
3.2 Edelgaskristalle im Grundzustand	33
3.3 Anregung freier Exzitonen durch Photonen	35
3.4 Lokalisierte Exzitonen	43
Das molekulare Zentrum	45
Das atomare Zentrum	48
3.5 Das molekulare Desorptionsmodell	51
3.6 Das atomare Desorptionsmodell	58

4.	<u>MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	66
4.1	Totale Desorptionsyields von Ne, Ar, Kr und Xe	66
	Exzitonenbereich	68
	Interbandbereich	70
	Thermische Effekte	73
4.2	Laufzeitmethoden	73
	Laufzeitkurven von Ne, Ar und Kr	74
	Energieverteilungen metastabiler Atome (Ne, Ar)	78
4.3	Fluoreszenz von Ne und Ar	83
	Fluoreszenzspektren und Abklingkurven der Fluoreszenz	83
	Fluoreszenz desorbierter $Ar_2^+$ -Moleküle	89
4.4	Partielle Desorptionsyields angeregter Atome (Ne, Ar)	93
4.5	Abschätzung des absoluten Desorptionsyields von Ne	98
5.	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	102
6.	<u>ANHANG: FREIE EXZITONEN IN Xe- UND Kr-KRISTALLEN</u>	104
7.	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	117

## 1. EINLEITUNG

Elektronische Eigenschaften und Gitterdynamik fester Edelgase sind seit vielen Jahren Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Eine herausragende Rolle spielte dabei die Methode der zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie unter selektiver Anregung der Edelgaskristalle durch Photonen [23]. Aus Anregungsspektren (Fluoreszenz-yields), Emissionsspektren und Abklingkurven der Fluoreszenz erhält man vielfältige Informationen sowohl über die primär erzeugten elektronischen Anregungen als auch über die strahlenden Endzustände. Aufgrund dieser Ergebnisse kann man sich heute ein einigermaßen abgerundetes Bild von den dynamischen Vorgängen im Kristall machen, insbesondere von der Lokalisierung freier Exzitonen in verschiedene Zentren. Ursache dafür ist die Absenkung der elektronischen Energie in solchen Zentren durch Deformation bzw. Relaxation des Kristallgitters. Dabei geht  $\approx 1$  eV der potentiellen in kinetische Energie der beteiligten Atome über, was zur Erzeugung von Phononen oder Defekten führt.

Entsprechende Relaxationsvorgänge an der Kristalloberfläche waren bisher weniger gut untersucht. Hier reicht die freigesetzte kinetische Energie unter Umständen aus, um neutrale Teilchen zu desorbieren. Die Kenntnis ihrer Eigenschaften ist daher für das Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen unbedingt erforderlich. Zweck dieser Arbeit ist es, diese Eigenschaften so genau wie möglich zu bestimmen.

Quantitative Untersuchungen der Erosion fester Edelgase unter Anregung mit Elektronen oder verschiedenen Arten von Ionen [13,14,18,44] deuten bereits darauf hin, daß die Desorption auf einen elektronischen Mechanismus zurückgeführt werden muß. Seit der Bestimmung von kinetischen Energien desorbierter Atome aus Laufzeitmessungen [45,46] kann das molekulare Desorptionsmodell als gesichert gelten. Coletti et al. [49] wiesen angeregte freie Atome anhand von Fluoreszenzmessungen nach und konnten durch Variation der Energie der anregenden Elektronen zeigen, daß freie Exzitonen bei der Desorption eine wichtige Rolle spielen. Sie schlugen ein atomares Desorptionsmodell vor, dessen Bestätigung im Rahmen dieser Arbeit erfolgt.

Wie sich herausstellte, werden neutrale Edelgasatome im Grundzustand (R) als auch in einer Vielzahl angeregter Zustände (R\*) und Moleküle

( $R_2^*$ ) desorbiert. Um über deren pauschalen Nachweis hinaus detaillierte Aussagen über die Desorptionsmechanismen machen zu können, bedarf es selektiver Meßmethoden. Deshalb wurden hier verschiedene experimentelle Techniken angewandt, wie die empfindliche Massenspektrometrie, die Fluoreszenzspektroskopie mit hoher spektraler und zeitlicher Auflösung sowie Laufzeitmessungen. Aber erst die Kombination von spezifischer Anregung der Edelgaskristalle durch Photonen einer definierten Energie  $h\nu$  mit dem extrem selektiven Nachweis erlaubt Aussagen, die letzte Zweifel an den diskutierten Desorptionsmodellen beseitigen.

Die experimentellen Ergebnisse tragen zu einem tieferen Verständnis der dynamischen Prozesse an der Oberfläche von Edelgaskristallen bei. Die Desorptionsmechanismen erweisen sich als oberflächenspezifische Relaxationsreaktion auf die Lokalisierung elektronischer Energie, wobei die Desorption das Analogon zur Defektbildung im Inneren des Kristalls darstellt.

## 2. EXPERIMENT

Bei der Vielzahl möglicher Prozesse der Energiedissipation und Gitterrelaxation in festen Edelgasen können spezifische Aussagen - beispielsweise über einen Desorptionsmechanismus - nur gemacht werden, wenn es gelingt, bestimmte Dissipationskanäle zu isolieren, indem man den Edelgaskristall in definierter Weise selektiv anregt und seine Antwort ebenfalls selektiv in Form von Lumineszenz und Desorption beobachtet.

### 2.1 Lichtquellen

Für die selektive Anregung elektronischer Zustände von Edelgaskristallen ist eine monochromatische und durchstimmbare Lichtquelle im Vakuum-Ultraviolett (VUV) mit Photonenenergien zwischen 8 eV und 30 eV erforderlich. Der Elektronenspeicherring DORIS beim Deutschen Elektronensynchrotron DESY liefert ein Kontinuum von Synchrotronstrahlung vom Infrarot bis weit in den Röntgenbereich. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB an den Meßplätzen SUPERLUMI und HIGITI durchgeführt. Dort wird das von DORIS kommende VUV-Licht monochromatisiert und auf eine Probe fokussiert.

#### SUPERLUMI

-----

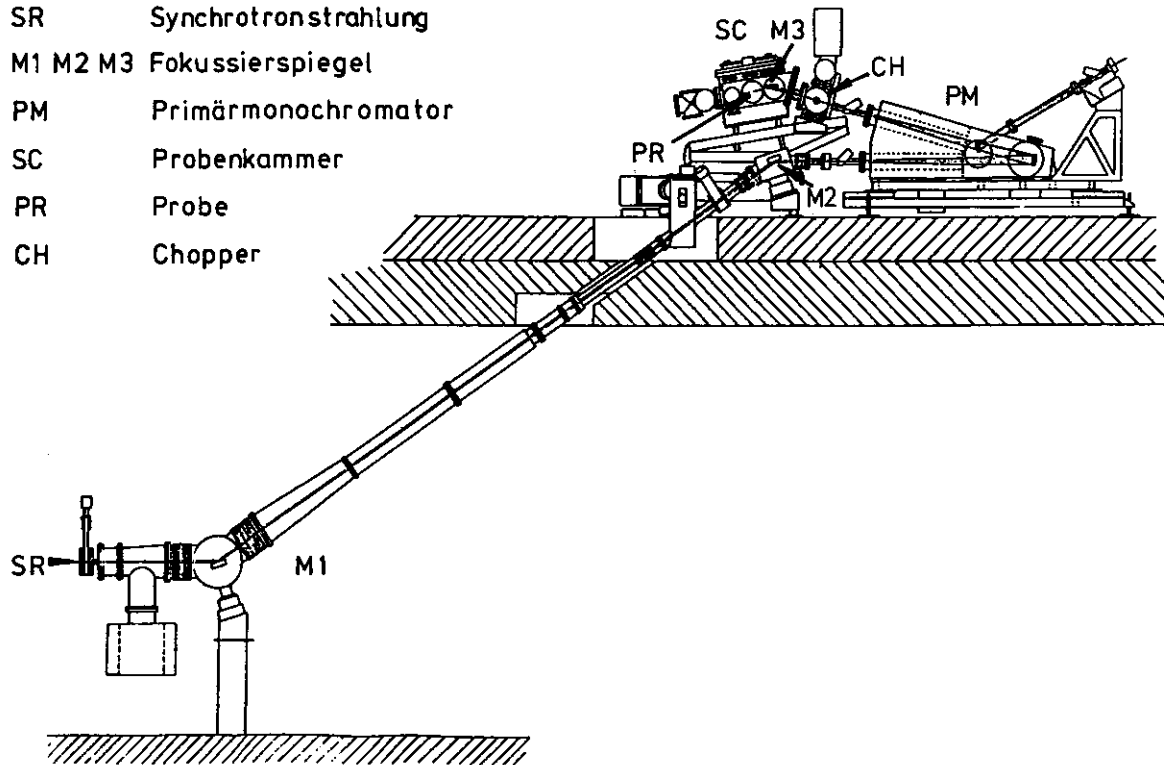
Vom Aufbau, den Eigenschaften und Möglichkeiten dieser Apparatur gibt es eine Vielzahl detaillierter Beschreibungen [1-6]. Hier soll nur auf die Eigenschaften eingegangen werden, die für diese Arbeit wesentlich sind.

Die Spiegel M1 und M2 lenken das von DORIS kommende Synchrotronlicht SR auf das Dach des Speicherrings (Abbildung 1) und fokussieren es auf den Eintrittspalt des Primärmonochromators PM, eines VUV-Monochromators in "normal incidence" Bauweise ( $15^\circ$ ). Das fokussierende Reflexionsgitter bildet den Eintrittspalt im Maßstab 1:1 auf den Austrittspalt ab. In Tabelle 1 findet man weitere Monochromatordaten. Vom Spiegel M3 wird der Austrittspalt im Maßstab 1:3 verkleinert auf die Probe S abgebildet. Der Fokus ist hier 4 mm breit und 0,15 mm hoch. Alle beschriebenen

Abbildung 1:

Die Apparatur SUPERLUMI [1].

- SR      Synchrotronstrahlung
- M1 M2 M3 Fokussierspiegel
- PM      Primärmonochromator
- SC      Probenkammer
- PR      Probe
- CH      Chopper



Komponenten befinden sich im Ultrahochvakuum (UHV). In der gesamten Apparatur wird ein Druck von  $10^{-9}$  mbar erreicht.

Tabelle 1: Daten der Lichtquelle

	SUPERLUMI [4]	HIGITI [7,12]
<b>Monochromator</b>		
-Montierung:	15° McPherson	mod. Wadsworth
-Fokallänge:	2 m	1,1 m
-Auflösung $\Delta\lambda$ in Å:	2,3/0,5/0,07	10,5,2,1
maximaler Photonenfluß:	$2 \cdot 10^{12}$ Phot./sec*	$6 \cdot 10^{12}$ Phot./sec
Arbeitsbereich:	300 Å...3000 Å	500 Å...2500 Å
Quelle:	Ablenkmagnet	Wiggler
	50 mrad horizontal	
	2,2 mrad vertikal	

\* für Al-MgF<sub>2</sub> beschichtete Gitter, normiert auf  $\Delta\lambda = 10$  Å und 100 mA Strom im Speicherring

Die Lichtintensität am Ort der Probe wird von den Reflektivitäten der Spiegel M1, 2, 3 und vor allem des Monochromatorgitters bestimmt und zeigt eine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit. Im Primärmonochromator sind zwei Gitter mit verschiedener Oberflächenbeschichtung eingebaut, die man von außen, ohne das Vakuum zu brechen, mit einem Handgriff wechseln kann. In Abbildung 2 oben ist die relative Lichtintensität (Photonen/Zeit) gegen die Wellenlänge für beide Gitter aufgetragen. Das Pt-beschichtete Gitter hat sein Maximum bei kurzen Wellenlängen und eignet sich daher gut für die Anregung von Neon. Für die anderen Edelgase wurde meist das Al-MgF<sub>2</sub>-beschichtete Gitter verwendet. Es wurde keine Absolutmessung des Photonenflusses durchgeführt. Jedoch dürften sich die Werte gegenüber älteren Absolutmessungen mit anderen Gittern [2] maximal um einen Faktor 2-3 unterscheiden.



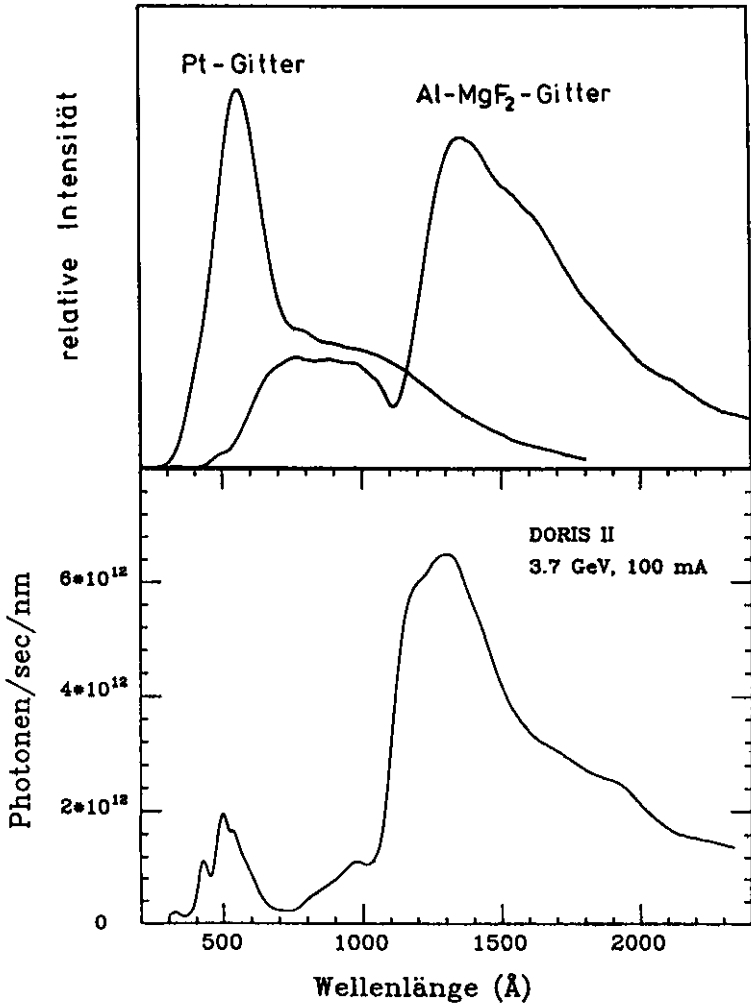


Abbildung 2:

Wellenlängenabhängigkeit der Intensität des anregenden Lichts für die verwendeten Monochromatorgitter; oben: SUPERLUMI, unten: HIGITI [7].

## HIGITI

-----

Die Messungen der totalen Desorptionsausbeuten wurden zum größten Teil an der Apparatur HIGITI durchgeführt. Sie unterscheidet sich im Prinzip nicht wesentlich von der SUPERLUMI. Der akzeptierte Raumwinkelbereich für die einfallende Synchrotronstrahlung ist hier zwar um einen Faktor 50 kleiner als bei der SUPERLUMI, jedoch kommt das Licht von einem Wiggler statt von einem Ablenkmagneten, so daß die normierten Anregungsintensitäten für beide Apparaturen vergleichbar sind (Tabelle 1). In Abbildung 2 unten ist die absolute Intensität als Funktion der Wellenlänge für das am HIGITI verwendete Gitter aufgetragen.

Die massenspektrometrische Bestimmung der totalen Desorptionsausbeuten ist gegenüber den anderen in Abschnitt 2.3 beschriebenen Meßmethoden relativ unempfindlich, so daß HIGITI gegenüber SUPERLUMI zwei entscheidende Vorteile besitzt:

- die spektrale Auflösung läßt sich auf 10 Å einstellen, das bedeutet höhere absolute Anregungsintensität (Faktor 10), und
- die Probenkammer erlaubt es, den Detektor in nächster Nähe der Probe zu montieren, dadurch wird der akzeptierte Raumwinkel vergrößert.

Beides erhöht die Signalintensität und damit das Verhältnis von Signal zu Untergrund.

### 2.2 Probenpräparation

Um eine schnelle Kontamination besonders der Probenoberfläche zu vermeiden, muß vor Beginn der Präparation die Probenkammer auf möglichst gutes Vakuum gebracht werden. Dafür stehen eine Turbomolekularpumpe (Saugvermögen 330 l/s) und eine Ionengetterpumpe (440 l/s) zur Verfügung. Da man die Probenkammer nur zum Teil ausheizen kann, liegt der erreichbare Basisdruck bei  $1...3 \cdot 10^{-9}$  mbar, gemessen mit einem Ionisationsmanometer. Wird der Kryostat gekühlt, so wirkt er zusätzlich als Kryopumpe und man erreicht  $4...6 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Bei der Herstellung von Edelgasproben aus der Dampfphase erhält man polykristalline Schichten, deren Qualität entscheidend von den Präparationsbedingungen abhängt. Um defektarme und große Kristallite zu

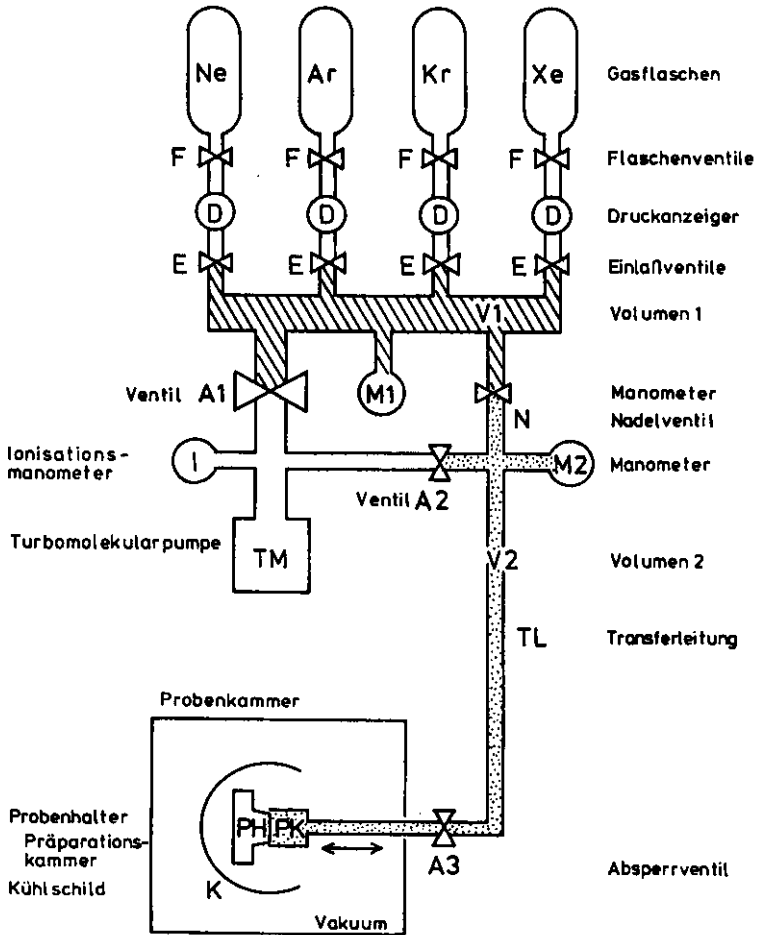


Abbildung 3:

Gaseinlaßsystem und Probenpräparation.

erhalten, muß die Temperatur möglichst hoch und die Aufdampftrate möglichst gering sein. Im thermischen Gleichgewicht stellt sich über dem Festkörper der einer gegebenen Temperatur zugehörige Dampfdruck ein. Wird der äußere Druck geringfügig erhöht, kondensiert ein Teil des Gases, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Man kann nun die Aufdampftrate kontrollieren, indem man in ein Volumen über dem gekühlten Probenhalter immer nur soviel Gas einströmen läßt, wie im gleichen Zeitraum auffrieren soll.

Um nicht die gesamte Probenkammer (Volumen  $\approx 30$  l) mit Edelgas füllen zu müssen, ist für die Probenpräparation eine kleine Präparationskammer vorgesehen. Sie besteht aus einem Edelstahlhohlzylinder (Innendurchmesser 8 mm), der an einer Seite offen und an der anderen Seite mit einem dünnen Edelstahlrohr für die Gaszufuhr verschweißt ist (Abbildung 3 unten). Dieses wird über eine Schiebedurchführung aus der evakuierten Probenkammer herausgeführt und dient gleichzeitig dazu, die Präparationskammer PK in Pfeilrichtung zu bewegen. Damit kann man sie auf einen Konus des Probenhalters PH aufsetzen, wobei der Innenraum gegenüber dem Volumen der Probenkammer abgedichtet wird.

Der Probenhalter besteht aus sauerstofffreiem Kupfer mit hoher Wärmeleitfähigkeit (OFHC) und ist mit einem Helium-Verdampferkryostaten (Hersteller: Leybold AG) verbunden. Der ihn umgebende KÜHLSCHILD K wird vom Helium-Abgas gekühlt. Außerdem kann man ihn elektrisch heizen. Auf diese Weise lassen sich Temperaturen einstellen und stabil halten, die von der des flüssigen Heliums bis zu 300 K reichen.

Zur Temperaturmessung dient eine kalibrierte Siliziumdiode (Typ DT-470-SD-11 von Lake Shore Cryotronics, Inc.), die in der Nähe der Edelgasprobe mit UHU-PLUS auf dem Probenhalter befestigt ist. Der Hersteller garantiert, daß die mittels der dazugehörigen Kalibrierkurve gewonnenen Temperaturwerte auf  $< 0,25$  K genau sind. Die tiefste so gemessene Temperatur dieser Anordnung liegt bei 3,6 K. Wenn die Präparationskammer auf dem Probenhalter sitzt, können nur etwa 8 K erreicht werden. Die relative Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt 0,01 K.

Um Fehlmessungen aufgrund schlechter thermischer Ankopplung der Diode oder durch Wärmefluß über die elektrische Zuleitung auszuschließen, wurde die Genauigkeit der Temperaturmessung mit Hilfe des Dampfdrucks

einer Neon-Probe getestet. Dafür wurde die Temperatur des Probenhalters erhöht, bis der Druck in der Probenkammer deutlich anstieg. Bei  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar ergab die Messung mit der Diode 7,0 K. Aus einer Dampfdrucktabelle [30] für Neon entnimmt man: 6,88 K bei  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar. Wie der Vergleich zeigt, kann man annehmen, daß unsere Temperaturmessung vom wahren Absolutwert um maximal  $\pm 0,1$  K abweicht.

An die Reinheit der verwendeten Edelgase müssen hohe Anforderungen gestellt werden. Besonders bei Fluoreszenzmessungen können sich schon kleinste Verunreinigungen störend auswirken. Es wurden hier nur hochreine Gase aus Stahlflaschen von L'AIR LIQUIDE mit folgenden Qualitäten verwendet: Neon 4.0, Argon 5.7, Krypton 4.7 und Xenon 4.7. Der größte Teil der Verunreinigungen in Neon ist Helium, was nicht weiter stört, da es bei der Probenpräparation nicht auffriert. Von den ansonsten in allen Edelgasen enthaltenen atmosphärischen Gasen liegt keines mit einer höheren Konzentration als  $10^{-5}$  vor.

Das Gaseinlaßsystem (Abbildung 3 oben) ist in UHV-Technik ausgeführt. Mit einer Turbomolekularpumpe TM kann es über die Ventile A1 und A2 bis auf  $< 10^{-8}$  mbar abgepumpt werden. Zur Kontrolle des Basisdrucks ist ein Ionisationsmanometer I eingebaut. Das Vorratsvolumen V1 wird mit dem gewünschten Edelgas über das Flaschenventil F und das Einlaßventil E gefüllt, bis das Manometer M1 einige 100 mbar anzeigt. Jetzt kann das Gas über das Nadelventil N in das Volumen V2 strömen und über die Transferleitung TL bei geöffnetem Ventil A3 die Präparationskammer PK erreichen. Die spätere Aufdampftrate wird durch den Druckanstieg pro Zeit am Manometer M2 bestimmt. Sie kann mit dem Nadelventil N fein reguliert werden.

Zur Herstellung einer Probe wird nun die Präparationskammer PK auf den Probenhalter PH gesetzt und dieser auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach Öffnen der Ventile N und A3 steigt der Druck im Volumen 2 zunächst langsam an, bis der Dampfdruck des entsprechenden Edelgases bei der gewählten Temperatur überschritten wird. Erst jetzt friert das Gas am Probenhalter fest und der Druck bleibt konstant.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der entstehenden Kristallite ist durch den Gasfluß in das Volumen 2 bestimmt. Er lag hier typischerweise bei  $10^{-3}$  mbar · Liter/sec. Die Temperaturen wurden dabei so gewählt, daß sich ein

Druck von  $\approx 1$  mbar einstellte, d.h.: 14 K für Ne, 50 K für Ar, 70 K für Kr und 110 K für Xe. Dabei steigt der Druck in der Probenkammer durch austretende Gase auf  $\approx 10^{-7}$  mbar an. Man muß einige  $10^3$  sec warten, bis vereinzelte Kristallite zusammenwachsen und eine durchgehende Probenfläche bilden. Auf diese Art lassen sich also keine beliebig dünnen Proben herstellen.

Danach wird das Ventil A3 geschlossen und der Probenhalter langsam ( $10^{-2}$  K/ sec) abgekühlt. Bei  $\approx 8$  K wird die Präparationskammer abgezogen, wobei die Temperatur auf 5 K springt. Jetzt ist der Dampfdruck aller verwendeten Edelgase wesentlich kleiner, als der in der Probenkammer erreichte Totaldruck von  $4 \dots 6 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Die Kristallite sind mit dem bloßen Auge als körnige Struktur erkennbar. Die Korngröße wird auf einige  $\mu\text{m}$  bei Neon bis zu einigen 100  $\mu\text{m}$  bei Xenon geschätzt. Sie sind glasklar und sehr transparent. Im Gegensatz dazu sehen Aufdampfschichten, die bei wesentlich tieferen Temperaturen und Drücken oder mit höherer Geschwindigkeit hergestellt werden, eher wie Schnee aus.

Um sicherzustellen, daß die Edelgase auf dem Weg durch das Gaseinlaßsystem und die Transferleitung bis zur Präparationskammer nicht zusätzlich verunreinigt werden, wurde noch ein aufwendiger Test durchgeführt.

Zuerst wurde das Gaseinlaßsystem wie üblich gefüllt und so 15 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde das Gas durch das Nadelventil mit derselben Rate wie sonst beim Aufdampfen über die Präparationskammer in die Probenkammer eingelassen, welche ständig mit der Turbomolekularpumpe abgepumpt wurde. Das Gasgemisch in der Probenkammer wurde nun mit dem Massenspektrometer analysiert und zum Vergleich auch vor und nach dem Gaseinlaß jeweils weitere Massenspektren aufgenommen.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit (einige ppm) konnten bei allen vier verwendeten Edelgasen die Herstellerangaben zur Konzentration von Fremdgasen bestätigt werden. Eine signifikante zusätzliche Verschmutzung durch das Gaseinlaßsystem wird deswegen ausgeschlossen. Wenn die Gasqualität noch weiter verbessert werden soll, kann das nur durch eine Gasreinigung kurz vor der Probenpräparation geschehen.

### 2.3 Meßmethoden

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, bedarf es für einen tieferen Einblick in die Desorptionsmechanismen von Edelgasfestkörpern einer Vielzahl experimenteller Techniken und Methoden, die zum Teil miteinander kombiniert werden müssen. Deswegen liegt der Schwerpunkt dieses Kapitels auf deren Beschreibung, zumal einige davon bisher nicht zum Standard der Apparatur SUPERLUMI gehörten. Sie wurden im Rahmen dieser Arbeit eingerichtet und entwickelt.

Dazu gehört eine Technik zur Herstellung grobkristalliner Edelgasproben (siehe Abschnitt 2.2), der direkte massenspektrometrische Nachweis desorbierter neutraler Atome sowie die Installation und Inbetriebnahme eines ortsauflösenden Detektors für die Fluoreszenzanalyse im VUV. Die Idee zur Laufzeitmessung metastabiler Atome konnte mit vorhandenen Geräten relativ schnell realisiert werden und ermöglichte nicht nur die Bestimmung der kinetische Energie desorbierter Atome, sondern auch die Messung eines partiellen Desorptionsyields.

Der ortsauflösende Detektor erwies sich als wesentlich leistungsfähiger und universeller einsetzbar als ursprünglich erwartet. Obwohl vom Hersteller nicht vorgesehen, ist es gelungen, mit dem Gerät auch zeitaufgelöste Messungen zu machen, die in diesem Punkt herkömmlichen Photomultipliern in nichts nachstehen. Weiterhin konnte durch Ausnutzen der zweidimensionalen Ortsauflösung die Fluoreszenz desorbierter  $\text{Ar}_2^+$ -Moleküle von der spektral überlagerten Fluoreszenz des Festkörpers getrennt werden.

#### Totaler Desorptionsyield (massenspektrometrisch)

-----

Zum direkten Nachweis der Desorption neutraler Edelgasatome und zur Messung des totalen Desorptionsyields braucht man einen Detektor, der ungeladene Teilchen geringer kinetischer Energie nachweisen kann, auch dann, wenn sie sich im Grundzustand befinden, also nicht einmal Energie in Form von elektronischer Anregung mitbringen. Zudem soll der Nachweis so spezifisch sein, daß nur die gewünschte Atomsorte ein Signal erzeugt.

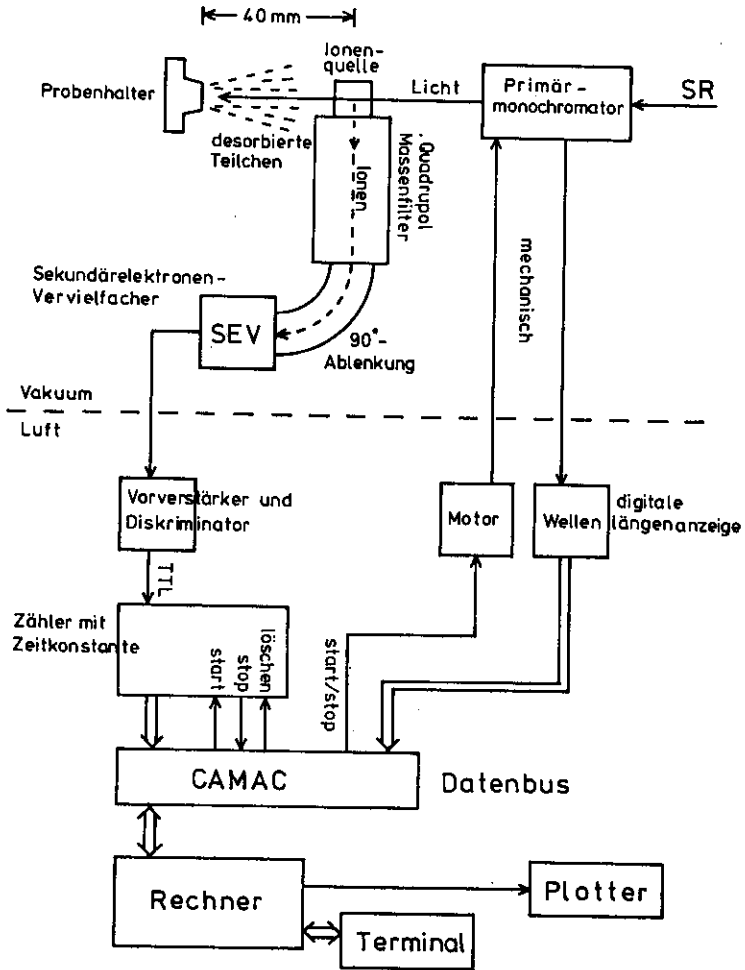


Abbildung 4: Messung des totalen Desorptionsyields.



Die Bedingungen werden weitgehend von einem Massenspektrometer erfüllt. Das hier verwendete Gerät ist ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Balzers, Typ QMS 311.

In der Crossbeam Ionenquelle (Abbildung 4) wird der Strahl desorbierteter Atome mit einem Elektronenstrahl gekreuzt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom beim Durchqueren des Ionisationsvolumens ionisiert wird, liegt allerdings nur in der Größenordnung  $10^{-4}$  und hängt außerdem von der Atomsorte ab. Die Ionen werden nun beschleunigt und durchqueren anschließend das Quadrupol-Massenfilter, das nur die gewünschte Atomsorte passieren läßt. Nach einer Ablenkung um  $90^\circ$  treffen sie zum Nachweis auf den Sekundärelektronenvervielfacher SEV. Die  $90^\circ$ -Ablenkung verhindert, daß UV-Licht von der Probe den SEV erreicht und dort ein unerwünschtes Signal erzeugt.

In Abbildung 4 ist der Versuchsaufbau zur Bestimmung des totalen Desorptionsyields als Funktion der Energie der einfallenden Photonen dargestellt. Das Licht vom Primärmonochromator fällt (durch die Ionenquelle) auf die Probe. Desorbierte Teilchen fliegen vom Probenhalter weg und erreichen die Ionenquelle des Massenspektrometers in 40 mm Abstand von der Probenoberfläche. Das Ionisationsvolumen hat einen Durchmesser von  $\approx 7$  mm.

Das Massenfilter wird auf die nachzuweisenden Edelgasatome eingestellt. Ionisierte Atome, die das Massenfilter passiert haben, treffen auf den Sekundärelektronenvervielfacher und erzeugen elektrische Pulse, die in einem Diskriminator in TTL-Normpulse umgewandelt werden. Die TTL-Pulse laufen in einen Zähler. Der fängt an zu zählen, wenn er ein Startsignal bekommt und stoppt von selbst, nachdem eine vorgewählte Zeit abgelaufen ist. Der Zählerinhalt und die am Primärmonochromator eingestellte Wellenlänge werden vom CAMAC-Gerät ausgelesen und an den Rechner weitergegeben. Der wiederum steuert Zähler und Primärmonochromator.

Nach dem Auslesen eines Meßpunktes wird der Monochromator ein Stück weitergefahren, der Zähler gelöscht und wieder gestartet. Wenn der Zähler stoppt, teilt er das dem Rechner mit, der nun das nächste Meßwertepaar ausliest usw.

Auf diese Weise erhält man den totalen Desorptionsyield als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Nach Beendigung der Messung wird der erzeugte Datensatz auf Festplatte oder Floppy abgespeichert und die zugehörige Kurve kann auf dem Bildschirm dargestellt oder auf dem Plotter ausgegeben werden.

Die besondere Schwierigkeit bei dieser Art von Messungen liegt in der Beherrschung des Untergrundes. Der Detektor registriert nämlich nicht nur Edelgasatome, die direkt von der Probe kommen, sondern auch den Partialdruck des untersuchten Edelgases in der Probenkammer. Der wird aber in diesem Fall nur zum geringsten Teil von photonenstimulierter Desorption verursacht. Der größte Teil stammt von Gas, das während der Probenherstellung aus der Präparationskammer strömt und dann auch an Stellen des Kryostaten festfriert, die wärmer sind als der Probenhalter. Von hier dampft es nach der Präparation wieder ab und sorgt für einen erhöhten Partialdruck, der im Detektor als "Untergrund" erscheint und bis zu  $10^4$  mal stärker ist als das eigentliche Signal. In diesem Fall ist eine Messung unmöglich. Erst nach Stunden wird das Untergrund-Signal Verhältnis  $< 10^2$ . Inzwischen ist allerdings die Probe durch Oberflächenkontamination unbrauchbar geworden.

Abhilfe kann durch Modifikation der Probenpräparationsmethode geschaffen werden. Dabei spielt die in Kapitel 2.2 beschriebene Präparationskammer wiederum eine entscheidende Rolle. Sie wird wie üblich auf den Probenhalter gesetzt, der diesmal aber wesentlich kälter sein muß als sonst. Dadurch wird der Innendruck während des Aufdampfens der Probe soweit vermindert, daß das Massenspektrometer gerade keinen Partialdruckanstieg durch austretendes Gas anzeigt. Hier dient also die Präparationskammer hauptsächlich dazu, das Festfrieren von Edelgas an anderen Teilen des Kryostaten zu verhindern und weniger der Herstellung qualitativ guter Proben.

Auf diese Weise konnte der Edelgaspartialdruck so gering gehalten werden, daß das Signal-Untergrund Verhältnis im allgemeinen 1:1 und bei Neon manchmal sogar 2,5:1 betrug (Signalmaxima am HIGITI bei  $10 \text{ \AA}$  Anregungsbandbreite). In der Reihe von Neon nach Xenon nimmt der Desorptionsyield ungefähr im gleichen Maße ab wie der Dampfdruck, so daß das Signal-Untergrund Verhältnis in etwa konstant bleibt.

Während der Messung der Desorptionsyields wurde das Kühlsystem sich selbst überlassen und äußere Störungen vermieden, damit die Temperatur des Kryostaten möglichst konstant blieb. Schon bei Variationen von 0,01 K kann sich der Untergrunddruck um mehrere Prozent ändern und so ein Signal vortäuschen.

#### Fluoreszenz im VUV

-----

Edelgasmoleküle und ein Teil der Atome werden in angeregten Zuständen desorbiert und können anschließend aufgrund ihrer charakteristischen Fluoreszenz identifiziert werden. Zur spektralen Analyse der Fluoreszenz im Vakuum-Ultraviolett steht bei SUPERLUMI ein hochauflösender "normal incidence" Monochromator mit 1 m Fokallänge zur Verfügung. Er soll im folgenden "1m-Monochromator" genannt werden.

Das senkrecht zum anregenden VUV-Licht von der Probe ausgehende Fluoreszenzlicht (Abbildung 5) wird vom Toroidspiegel M4 im Maßstab 1:1 auf den Eintrittsspalt ES des 1m-Monochromators abgebildet. Der Austrittsspalt wurde demontiert. An seiner Stelle befindet sich der ortsauflösende Detektor OAD. Das Gitter G2 bildet den Eintrittsspalt im Maßstab 1:1 auf den OAD ab. In Tabelle 2 sind die wichtigsten technischen Daten des Monochromators zusammengestellt.

Tabelle 2: Daten des 1m-Monochromators [3].

Montierung:	15° McPherson
Fokallänge:	1 m
Wellenlängenbereich:	0...3100 Å (mechanisch)
Gitter:	1200 Linien/mm, 150 mm Ø, Blaze bei 1200 Å
Öffnungsverhältnis:	1:10,5
Lineare Dispersion:	8 Å/mm
Eintrittsspalt:	0,005 mm - 2,5 mm
beste erreichte Auflösung:	0,2 Å

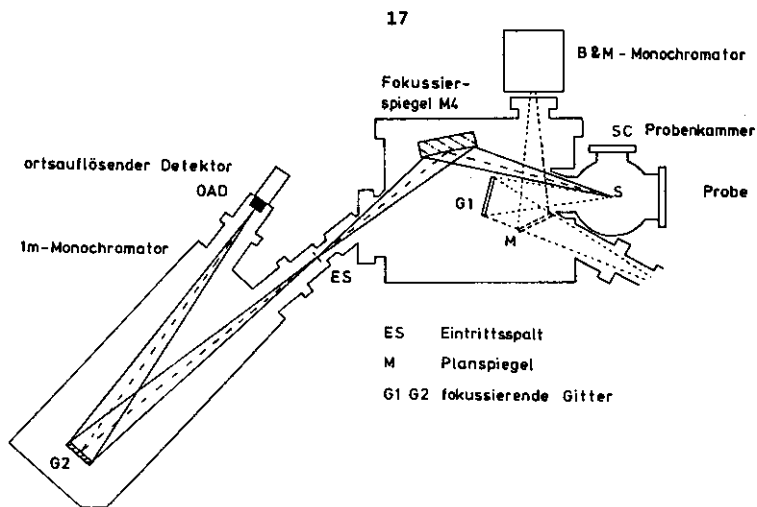


Abbildung 5: Die Sekundärmonochromatoren zur Fluoreszenzanalyse [3].

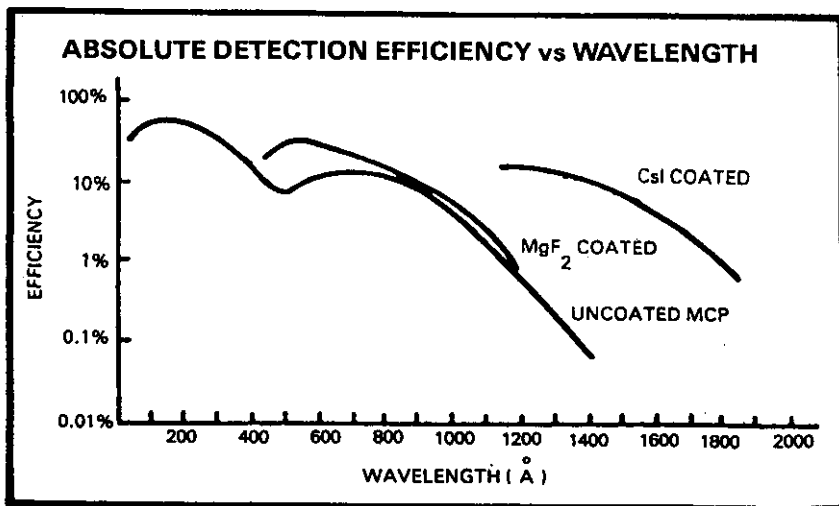


Abbildung 6: Quantenausbeute des ortsauflösenden Detektors [9].

Der ortsauflösende Detektor (Model 3391A von Surface Science Laboratories, Inc.) besteht aus 5 Microchannelplates zur Vervielfachung (Faktor  $10^8$ ) der primär ausgelösten Photoelektronen und einer ortsauflösenden Anode. Zusammen mit der nachgeschalteten Elektronik (Positionscomputer Model 2401A) wird aus der Verteilung der Gesamtladung eines jeden Einzelprozesses auf die 4 Ecken der Anode eine zweidimensionale Ortsinformation gewonnen.

Der Detektor ist also für den "single photon counting"-Betrieb und damit auch zur Verarbeitung schwächster Fluoreszenzsignale geeignet. Die Quantenausbeute hängt von der Beschichtung der Oberfläche des ersten Channelplates ab, auf die die Photonen auftreffen (Abbildung 6). An dem verwendeten Detektor wurde bisher noch keine Beschichtung vorgenommen, so daß eine gute Quantenausbeute erst bei hohen Photonenenergien  $> 10$  eV erreicht wird.

Die Ortsinformation eines registrierten Photons wird vom Positionscomputer (Abbildung 7) in zwei Koordinaten umgerechnet und in Form zweier analoger Spannungspulse auf den x- bzw. y-Ausgang gegeben. Für die Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums ist nur die y-Information nötig. Im Vielkanalanalysator werden die einzelnen Pulse nach Spannungen sortiert auf 2046 Kanäle verteilt (Pulshöhenanalyse PHA) und die Kanalhalte als Kurve auf dem Monitor angezeigt. Nach Beendigung der Datennahme wird das entstandene Spektrum in den Rechner übertragen und für die spätere Weiterverarbeitung abgespeichert.

Eine detaillierte Beschreibung des technischen Aufbaus und der Funktion des OAD sowie viele Testergebnisse sind in der Diplomarbeit von Hagedorn [8] enthalten. Deswegen sollen hier nur die wichtigsten Eigenschaften und Vorzüge angesprochen werden.

Mit dem ortsauflösenden Detektor kann also ein Emissionsspektrum der VUV-Fluoreszenz auf einer Breite von  $200 \text{ \AA}$  gleichzeitig aufgenommen werden, anstatt es Schritt für Schritt abzutasten. Das bringt nicht nur einen erheblichen Zeitgewinn, sondern auch die Eliminierung aller zeitabhängigen Einflüsse auf die Fluoreszenzintensität, wie z.B. Änderungen der Anregungsintensität oder der Justierung optischer Komponenten während der Messung.

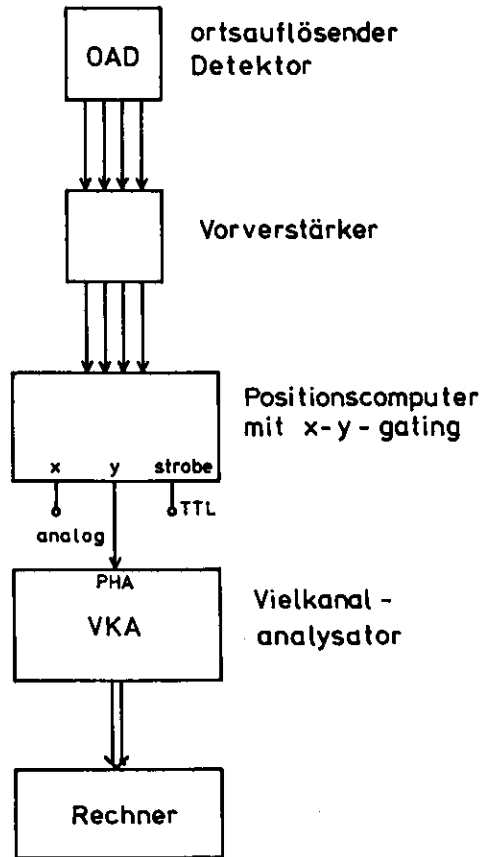


Abbildung 7:

Messung von Emissionsspektren mit dem ortsauflösenden Detektor.

Ähnliches gilt für den Untergrund: Dunkelpulse und andere Signale, die nicht durch Fluoreszenzlicht erzeugt wurden oder gar durch elektromagnetische Störungen entstehen, werden gleichmäßig auf das gesamte Spektrum verteilt.

In jedem Fall wird die Entstehung zusätzlicher Zacken im Spektrum vermieden, die andere als statistische Ursachen haben. Die Kurven werden glatter und die Empfindlichkeit des Systems steigt, weil schwächere Signalstrukturen erkennbar werden.

Noch ein Wort zum Rauschen. Es entsteht normalerweise gleichmäßig über den Detektor verteilt und wird ebenfalls orts aufgelöst registriert, also auf 400 Auflösungsintervalle verteilt. Im Gegensatz dazu fällt beim schrittweisen Abtasten eines Spektrums ohne ortsauflösenden Detektor in jedes Auflösungsintervall das gesamte Rauschen. Man erreicht also eine Verbesserung des Signal-Rausch Verhältnisses um den Faktor 400 und damit eine enorme Steigerung der Empfindlichkeit beim Nachweis extrem schwacher Signale.

Tabelle 3: Daten des ortsauflösenden Detektors in Verbindung mit dem 1m-Monochromator.

Hersteller:	Surface Science Laboratories Inc.
Detektorkopf:	Model 3391 A, Positionscomputer: Model 2401A
Aktive Fläche:	25 mm $\phi$ , kreisförmig
Max. Breite eines Spektrums:	200 Å
Ortsauflösung:	63 $\mu$ m
Spektrale Auflösung:	0,5 Å
Beste Zeitauflösung (FWHM):	1,3 ns (Stand Okt. 88)
Empfindl. Spektralbereich:	500 Å - 1200 Å (Stand Okt. 88)
Rauschen integral:	1-2 cps bei 3,26 KV Betriebsspannung
max. Zählrate integral:	$2 \cdot 10^5$ cps

Die Stärke des ortsauflösenden Detektors liegt zweifellos auf der Messung von Emissionsspektren. Man kann ihn aber auch für die Aufnahme von

Anregungsspektren verwenden. Dabei liegt sein Vorteil gegenüber herkömmlichen Systemen wieder im günstigen Signal-Rausch Verhältnis.

Bei einem Anregungsspektrum wird die Intensität der Fluoreszenz als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichts gemessen. Meistens will man das Anregungsspektrum einer bestimmten Fluoreszenzlinie oder Bande selektiv bestimmen. Zur Selektion benutzt man den Sekundärmonochromator mit ortsauflösendem Detektor.

Am Positionscomputer sind jeweils zwei Feinregler für die x- bzw. y-Koordinate vorgesehen. Mit einem Regler wird die untere, mit dem anderen die obere Grenze des gewünschten Bereichs festgelegt. An den Ausgängen des Positionscomputers erscheinen jetzt nur noch Signale, wenn beide Koordinaten eines registrierten Photons innerhalb der Grenzen liegen.

In unserem Fall ist ein Bereich der y-Koordinate gleichbedeutend mit einem Wellenlängenbereich. Nachdem dieser eingestellt ist, braucht man nur noch die gültigen Detektorsignale zu zählen. Dafür hat der Positionscomputer einen speziellen "Strobe"-Ausgang, der immer dann einen TTL-Normpuls abgibt, wenn an den x- und y-Ausgängen die Koordinaten eines gültigen Ereignisses anliegen.

Zur Aufnahme von Anregungsspektren der Fluoreszenz benutzt man die gleiche Anordnung wie im Abschnitt über den totalen Desorptionsyield bereits beschrieben, nur, daß der Zähler in Abbildung 4 mit dem Strobe-Ausgang des Positionscomputers verbunden wird. Der Ablauf der Prozedur und das verwendete Computerprogramm sind identisch.

#### Fluoreszenz im Sichtbaren

-----

Für die Fluoreszenzanalyse im Sichtbaren sowie den angrenzenden Spektralbereichen nahes Ultraviolett und nahes Infrarot ist an der SUPERLUMI ein weiterer Sekundärmonochromator vorgesehen. Es handelt sich um einen Doppelmonochromator in Czerny-Turner-Montierung von der Firma B&M, der hier aber nur als Einfachmonochromator betrieben wurde. Weitere Daten siehe Tabelle 4.



Das Licht von der Probe S (Abbildung 5) wird vom Spiegel G1 über den Planspiegel M und zwei weitere Spiegel auf den Eintrittsspalt des B&M-Monochromators fokussiert. G1 ist eigentlich das Gitter eines weiteren Monochromators, der aber in diesem Zusammenhang nicht weiter interessiert. Es dient hier in nullter Ordnung nur als fokussierender Spiegel.

Am Austrittsspalt ist ein Photomultiplier von RCA als Detektor angebracht, der mit Hilfe einer Peltier-Kühlkammer auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde, um den Dunkelstrom zu vermindern. Auch hier wurde die "single photon counting"-Technik angewandt.

Tabelle 4: Daten des B&M-Monochromators.

Hersteller:	B&M Spectronic GmbH
Montierung:	Czerny-Turner
Fokallänge:	0,5 m
Wellenlängenbereich:	175 nm - 1400 nm
Gitter:	1200 Linien/mm, Fläche $80 \times 110 \text{ mm}^2$ , Blaze bei 400 nm
Öffnungsverhältnis:	1:4,7
Lineare Dispersion:	1,6 nm/mm
Spalte:	0...2,5 mm
Beste Auflösung:	0,03 nm

Tabelle 5: Daten des RCA-Photomultipliers.

Hersteller:	RCA
Typ:	C31034A
Fenstermaterial:	Quarz
Kathodenmaterial:	GaAs
Maximale Quantenausbeute:	35 % bei 300 nm
Spektralbereich:	200 nm - 880 nm
Dunkelrate, gekühlt ( $-30^{\circ}\text{C}$ ):	$\leq 3$ cps bei 2,0 kV Betriebsspannung
Zeitauflösung (FWHM):	1,8 ns

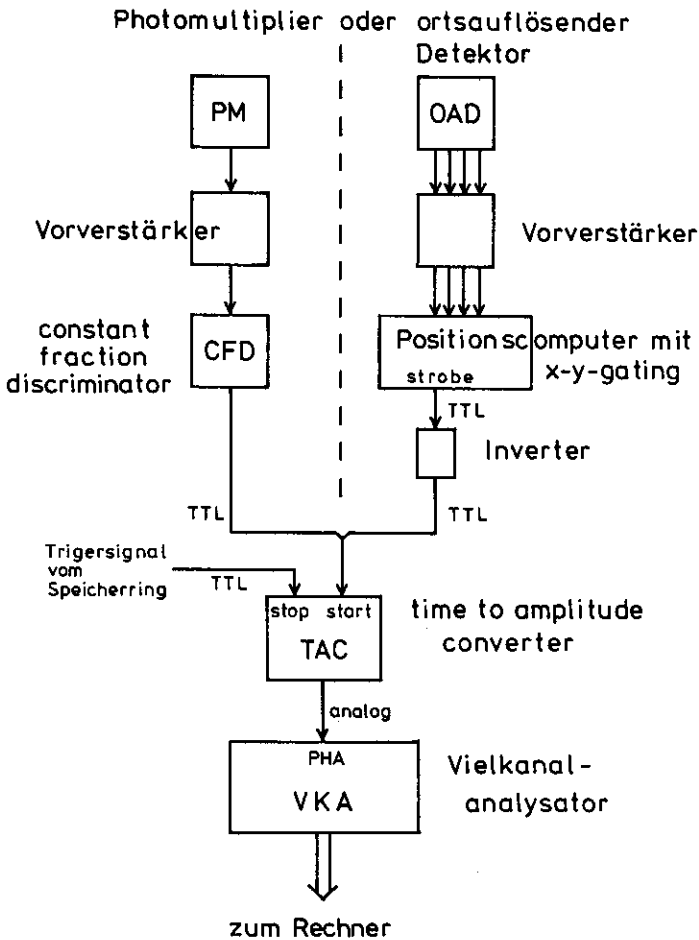


Abbildung 8:

Messung von Abklingkurven der Fluoreszenz.

Die Pulse aus dem RCA-Photomultiplier werden vorverstärkt und mit einem "constant fraction discriminator" CFD in TTL-Normpulse umgewandelt (Abbildung 8 links). Für ein Anregungsspektrum wird der B&M-Monochromator auf die gewünschte Fluoreszenzwellenlänge eingestellt und die TTL-Pulse auf dieselbe Weise verarbeitet, wie bereits im Abschnitt über die Messung des totalen Desorptionsyields beschrieben (siehe auch Abbildung 4).

Ein Emissionsspektrum muß hier ebenfalls mit derselben Methode Schritt für Schritt abgetastet werden, nur daß in diesem Fall der Rechner nicht den Primär-, sondern den B&M-Monochromator steuert.

#### Fluoreszenz zeitaufgelöst

-----

Die hier zur Fluoreszenzmessung angewandte "single photon counting"-Technik erlaubt es, den Zeitpunkt des Auftreffens eines Photons auf den Detektor sehr genau zu bestimmen. In Verbindung mit der Zeitstruktur der anregenden Synchrotronstrahlung - Pulsdauer 0,13 ns, Pulsabstand 240 bzw. 960 ns - können Abklingzeiten der Fluoreszenz im Bereich  $1 \text{ ns} < \tau < 1 \text{ } \mu\text{s}$  ohne weiteres gemessen werden. (Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß man zusammen mit den im nächsten Abschnitt beschriebenen Chopper Abklingzeiten bis in den ms-Bereich messen kann, wovon hier aber kein Gebrauch gemacht wurde.)

Abbildung 8 gibt die Anordnung zur Aufnahme von Abklingzeiten schematisch wieder. Die linke Seite gilt bei Verwendung eines Photomultipliers, die rechte für den ortsauflösenden Detektor. In jedem Fall wird ein TTL-Normpuls erzeugt, dessen ansteigende Flanke den zu messenden Zeitpunkt repräsentiert.

Mit diesem TTL-Puls wird der "time to amplitude converter" TAC gestartet. Das Stoppsignal kommt vom Speicherring und ist mit dem Synchrotronstrahlungspuls korreliert. Danach gibt der TAC einen analogen Spannungspuls aus, dessen Höhe proportional zum Zeitabstand zwischen Start und Stop ist. Der Puls läuft in den Vielkanalanalysator VKA, wo eine Pulshöhenanalyse PHA vorgenommen wird. Die dabei entstandene Abklingkurve der Fluoreszenz wird zur Weiterverarbeitung in den Rechner übertragen.

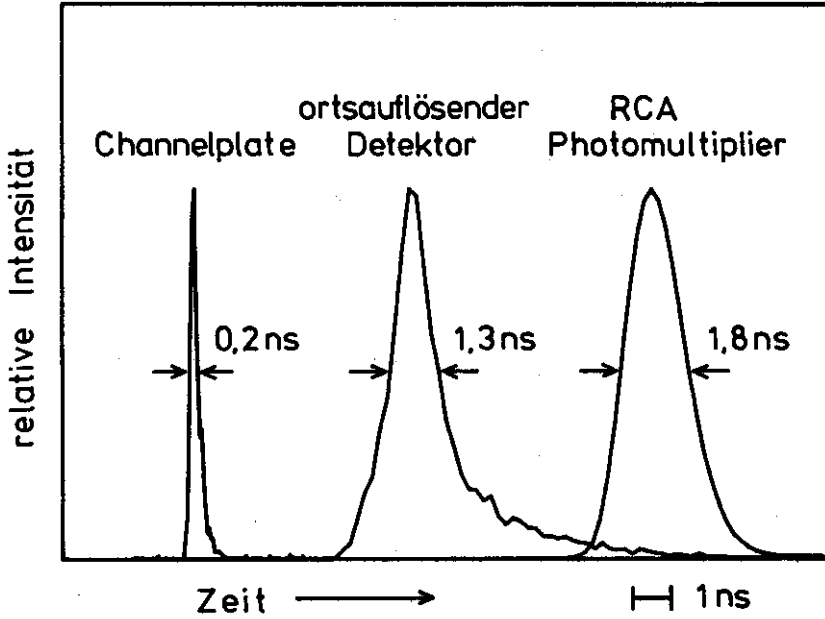


Abbildung 9:

Apparatfunktion der verwendeten Detektoren.

Abbildung 9 zeigt die Apparatefunktion des Systems für die verwendeten Detektoren. Man erhält sie durch Messung der "Abklingkurve" des gestreuten oder reflektierten Synchrotronlichts. Ihre volle Halbwertsbreite (FWHM) ist ein Maß für die mögliche Zeitauflösung. Einige Abklingkurven im VUV wurden wegen seiner besseren Zeitauflösung mit einem gewöhnlichen Channelplatedetektor am 1m-Monochromator und nicht mit dem OAD aufgenommen.

Mit dem RCA-Photomultiplier erreicht man 1,8 ns, mit dem ortsauflösenden Detektor 1,3 ns und mit dem Channelplatedetektor 0,2 ns Halbwertsbreite. Bei der Nutzung der Zeitauflösung des OAD gibt es einige Besonderheiten, die bei Hagedorn [8] ausführlich beschrieben werden.

Die Aufnahme von Abklingkurven ist nicht die einzige Möglichkeit, die Zeitaufösung der Detektoren zu nutzen. Auch bei der Messung von Anregungs- oder Emissionsspektren kann sie vorteilhaft eingesetzt werden. Durch das Setzen von Zeitfenstern hat man die Möglichkeit, spektral überlappende Fluoreszenzbanden oder Linien voneinander zu trennen, wenn ihre Abklingzeiten hinreichend verschieden sind.

In Abbildung 10 ist als Beispiel eine Anordnung zur Messung von VUV-Fluoreszenzspektren mit Zeitfenster dargestellt. Hier arbeitet der Detektor simultan orts- und zeitaufösend. Die y-Signale aus dem Positionscomputer laufen wieder zur Pulshöhenanalyse PHA in den Vielkanalanalysator VKA, werden dort aber nur abgespeichert, wenn am "Gate"-Eingang gleichzeitig ein TTL-Signal liegt. Der TAC gibt die Zeitinformation in Form von proportionalen Spannungspulsen an den "single channel analyser" SCA weiter. Der erzeugt an seinem Ausgang immer dann einen Normpuls, wenn die Spannung des Eingangssignals zwischen zwei vorgewählten Grenzen liegt. Damit ist das Zeitfenster festgelegt und der Vielkanalanalysator wird nur solche Signale abspeichern, die auch in das gewünschte Fenster fallen.

#### Laufzeitmessungen

-----

Wichtige Informationen über einen Desorptionsmechanismus erhält man aus der Verteilung der kinetischen Energie desorbierteter Teilchen. Sie wurde hier mit einer Laufzeitmethode bestimmt. Als Teilchendetektor kann

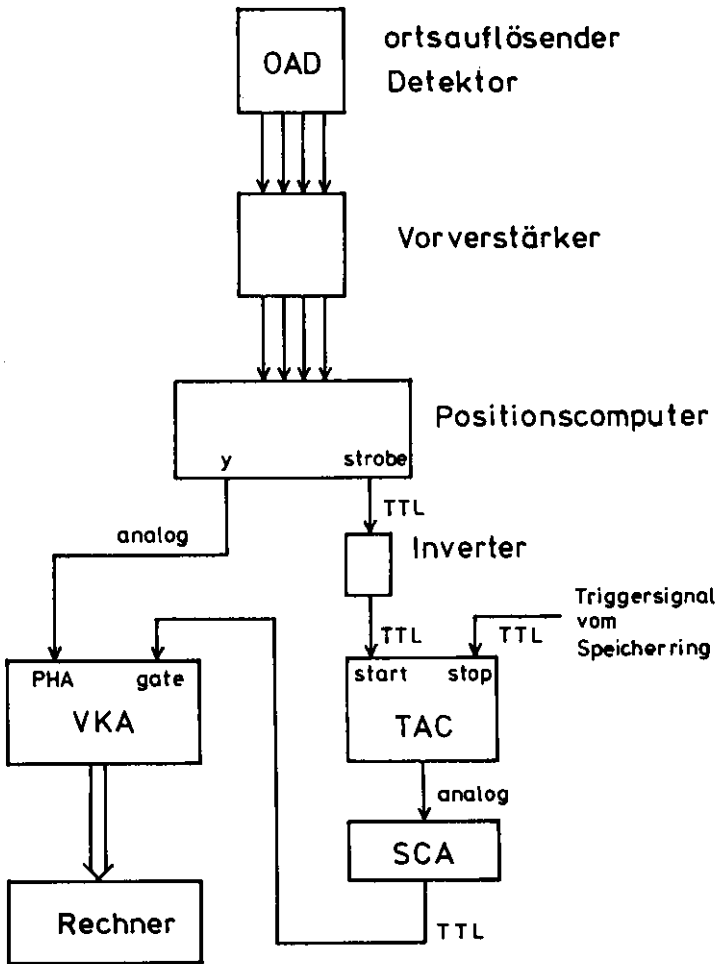


Abbildung 10: Messung von VUV-Fluoreszenzspektren mit Zeitfenster; Erklärungen siehe Text.

dafür das Quadrupol-Massenspektrometer wegen des ungünstigen Signal-Untergrund Verhältnisses und anderer technischer bzw. geometrischer Unzulänglichkeiten nicht in Frage.

Wenn man sich jedoch auf den Nachweis elektronisch angeregter Atome beschränken will, ist das Problem schon fast gelöst: Man verwendet einen Channelplatedetektor, der einfach gegenüber der Probe aufgestellt wird. Er ist vollkommen unempfindlich gegenüber Grundzustandsatomen, die vom Edelgaskristall desorbiert wurden, oder solchen aus dem Restgas in der Probenkammer (das gilt nicht mehr bei Drücken  $> 10^{-6}$  mbar). Deswegen ist sein Signal praktisch frei von Untergrund. Dagegen können angeregte Atome durch eine Art Auger-Prozeß [44] aus der Detektoroberfläche Elektronen und damit ein Signal auslösen, wenn sie beim Auftreffen in den Grundzustand übergehen.

Leider spricht der Detektor nicht nur auf angeregte Atome, sondern im allgemeinen auch auf Ionen und Photonen an. Deren Signale können aber zeitlich von den gewünschten getrennt werden: Streulichtphotonen treten nur solange auf, wie die Probe beleuchtet wird, und die Fluoreszenz fester Edelgase ist nach  $30 \mu\text{s}$  bis auf einen minimalen Rest abgeklungen. Da der Detektor gegenüber dem Probenhalter (Abbildung 11) auf  $-3000 \text{ eV}$  liegt, stößt er negative Teilchen ab und kann nur von positiven Ionen erreicht werden. Diese werden dabei aber so stark beschleunigt, daß sie die Strecke von  $134 \text{ mm}$  zwischen Probenhalter und Detektor innerhalb weniger  $\mu\text{s}$  zurücklegen.

Aus alledem folgt, daß für Zeiten  $> 30 \mu\text{s}$  nach dem Synchrotronstrahlungspuls alle Fremdsignale weitgehend abgeklungen sind. Jetzt erst ist der Detektor in der Lage, angeregte Teilchen selektiv nachzuweisen. Folglich kommen dafür nur metastabile Atome mit langer Lebensdauer in Frage, wie hier die  $^3\text{P}_0$ - und  $^3\text{P}_2$ -Zustände von Neon-, Argon- und Kryptonatomen. Für ihre Lebensdauern geben Van Dyck et al. [10] eine experimentell bestimmte untere Grenze von  $0,8 \text{ Sekunden}$  an.

Man braucht jetzt allerdings eine gepulste Lichtquelle mit einem Pulsabstand  $\gg 30 \mu\text{s}$ . Dafür ist die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung ungeeignet. Deswegen wurde hier der mechanische Lichtchopper der SUPERLUMI eingesetzt. Er besteht aus einer magnetgelagerten rotierenden Scheibe mit 32 Schlitzen, die direkt beim Austrittsspalt des Primär-

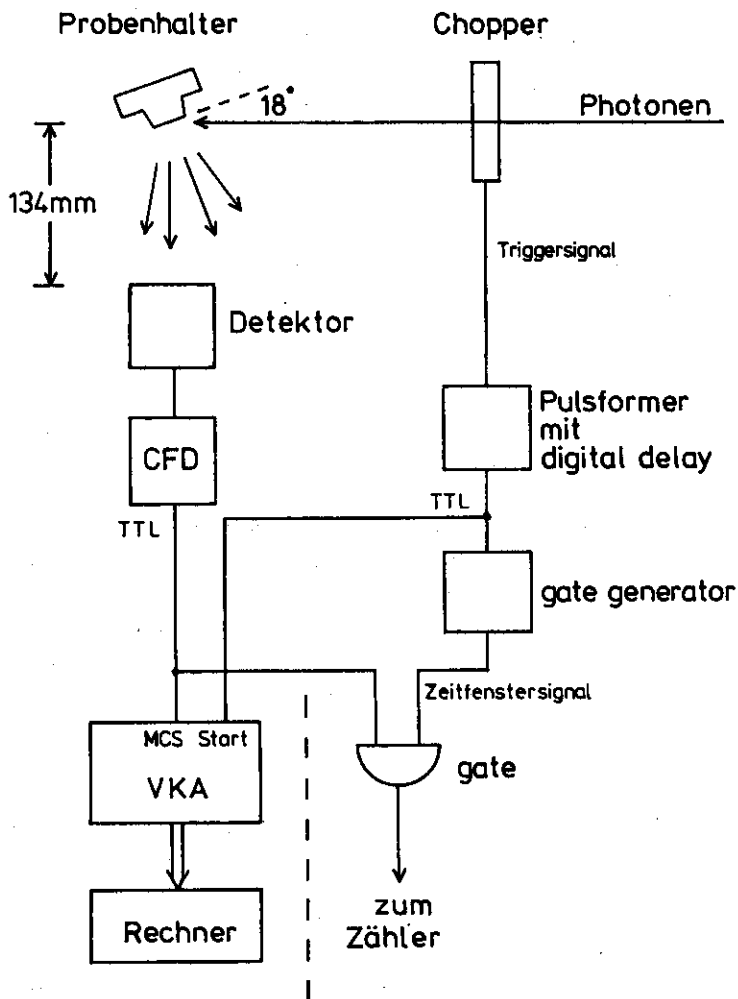


Abbildung 11:

Experimentelle Anordnung zur Messung von Laufzeiten und partiellem Desorptionsyield metastabiler Edelgasatome; Erklärungen siehe Text.



monochromators (Abbildung 1) eingebaut ist. Die Triggerung der signalverarbeitenden Elektronik erfolgt optoelektrisch. Das Verhältnis von Öffnungszeit zu Periodenlänge beträgt 1:11,25 (ausführlichere Daten bei [5,6,11]). Damit sind der möglichen Zeitauflösung so enge Grenzen gesetzt, daß die Periodenlänge jeweils optimal an die zu messende Zeit angepaßt werden muß. Bei Laufzeitmessungen an Neon wurde als Chopfrequenz 5333 Hz  $\hat{=}$  187,5  $\mu$ s, bei Argon und Krypton 1600 Hz  $\hat{=}$  625  $\mu$ s gewählt.

Die experimentelle Anordnung ist in Abbildung 11 dargestellt. Das Licht vom Primärmonochromator fällt durch die Chopperscheibe auf die Edelgasprobe. Desorbierte Atome erreichen nach 134 mm Laufstrecke den Channelplatedetektor. Dessen Signale werden in Normpulse verwandelt und laufen in den Vielkanalanalysator VKA, der diesmal im "multichannel scaling mode" MCS arbeitet. Startpulse werden durch einen Pulsformer aus dem Triggersignal des Choppers gewonnen.

Nach dem Starten eines Zyklus durch einen Triggerimpuls werden die Signalepulse solange in einen Kanal gezählt, bis die vorgewählte "dwell time" (hier immer 10  $\mu$ s) abgelaufen ist. Dann wird auf den nächsten Kanal geschaltet usw. bis alle Kanäle bedient sind. Der nächste Triggerimpuls startet einen neuen Zyklus, bis die vorgewählte Anzahl von Zyklen abgelaufen ist. Die so im Vielkanalanalysator entstandene Laufzeitkurve wird zur Weiterverarbeitung in den Rechner übertragen und abgespeichert.

Der rechte untere Teil von Abbildung 11 zeigt die elektronische Realisierung eines Zeitfensters. Die aus dem Triggersignal des Choppers mit dem Pulsformer erzeugten TTL-Pulse können mit dem "digital delay" verzögert werden, bevor sie im "gate generator" den Beginn eines Zeitfensters auslösen, dessen Dauer hier einstellbar ist. Durch eine logische "und"-Verknüpfung mit dem Detektorsignal wird das Zeitfenster wirksam.

Bei geeigneter Wahl von Anfang und Dauer des Zeitfensters erreichen den Zähler nur Signale von metastabilen Atomen, die den Detektor treffen. Diese Selektivität erlaubt die Messung des partiellen Desorptionsyields metastabiler Atome als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichts. Die insgesamt dafür nötige experimentelle Anordnung erhält man, wenn

die selektiven Signale von Abbildung 11 auf den Zählereingang in Abbildung 4 gegeben werden.

### 3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

#### 3.1 Motivation

Die Erosion gefrorener Gase durch Beschuß mit Ionen oder Elektronen ist von ganz allgemeinem Interesse. Sie spielt eine wichtige Rolle bei Fragen, die im Zusammenhang mit der Emission flüchtiger Teilchen von vereisten Körpern im interstellaren Raum oder Planetenatmosphären stehen, sowie bei technologischen Problemen, wie dem von Kryopumpen in strahlender Umgebung oder speziell dem der Erosion von Wasserstoffpalletts in einem Plasma bei Kernfusionsexperimenten [13,14].

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, bei denen ein Teilchenstrahl (Elektronen oder verschiedene Arten von Ionen) auf eine Probe aus gefrorenem Gas trifft und dessen Abtragung beobachtet wird (siehe Übersichtsartikel [13-15] und Zitate darin). Zur Erklärung der Erosion wurde, abgesehen von der Verdampfung der durch den Strahl aufgeheizten Probe, Sputtering durch direkten Übertrag des Impulses einfallender Teilchen in Betracht gezogen. Die gemessenen Ausbeuten (Yields) von herausgeschlagenen Teilchen lagen aber viel höher (zum Teil um Größenordnungen), als daß man sie mit einer Sputtering-Theorie allein hätte erklären können [16]. Für die hohen Ausbeuten sind offensichtlich andere, wesentlich wirksamere Mechanismen verantwortlich, deren Wirkungsweise man gerne verstehen will.

Heute besteht kein Zweifel mehr, daß die durch einfallende geladene Teilchen induzierten elektronischen Übergänge im Festkörper bei der Desorption von Ionen oder Neutralteilchen des gefrorenen Gases eine wesentliche Rolle spielen [13-18]. Die zugrundeliegenden Mechanismen werden unter dem Begriff DIET (desorption induced by electronic transitions) zusammengefaßt und sind zur Zeit Gegenstand intensiver Forschung.

Dabei geht es um die Frage, wie die Energie elektronischer Festkörperanregungen in kinetische Energie desorbierter Teilchen überführt wird. Für Adsorbatsysteme auf Metall- oder Metalloxydoberflächen gibt es eine Fülle von Daten und mehrere Desorptionsmodelle [19-22], die jedoch auf Isolatoren nicht ohne weiteres übertragbar sind. Insbesondere müssen

hier die Erzeugung, Diffusion, Lokalisierung und Zerfall von Exzitonen berücksichtigt werden.

Edelgaskristalle sind als Modellsubstanzen für die Untersuchung von DIET an gefrorenen Gasen besonders geeignet. Aufgrund ihrer extrem großen Bandlücke sind sie ideale Isolatoren. Ihre elektronischen Eigenschaften sind seit etwa 20 Jahren Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen. Insbesondere die Dynamik exzitonischer Anregungen und Gitterrelaxationsprozesse sind heute hinreichend bekannt [23,24]. Die geringen Bindungsenergien pro Atom ermöglichen Desorption auch dann, wenn der zugrundeliegende Mechanismus wenig Energie zur Verfügung stellt.

Die Edelgaskristalle wurden hier mit Synchrotronstrahlung angeregt. Dabei ist Sputtering durch direkten Impulsübertrag von vornherein ausgeschlossen. Auch Verdampfen der Probe aufgrund der Erwärmung durch den Strahl wird vermieden. Desorption tritt deswegen nur infolge elektronischer Übergänge auf. Die selektive Erzeugung ganz bestimmter elektronischer Anregungen mit monochromatischem Licht gibt uns für die Aufklärung der Desorptionsmechanismen das schärfste Werkzeug in die Hand, das derzeit zur Verfügung steht.

Vor der Beschreibung der Desorptionsmechanismen müssen aber noch einige grundlegende Eigenschaften der Edelgaskristalle angesprochen werden.

### 3.2 Edelgaskristalle im Grundzustand

Wegen ihrer abgeschlossenen Valenzschalen (Elektronenkonfigurationen siehe Tabelle 6) sind Edelgasatome im Grundzustand nur durch schwache Van der Waals Kräfte gebunden. Deshalb kristallisieren sie erst bei sehr tiefen Temperaturen und in dichtester Kugelpackung vorzugsweise zu fcc-Gittern [25]. Dabei kommt ein Atom pro primitive Einheitszelle, das von 12 nächsten Nachbarn umgeben ist. Es treten nur akustische Phononen mit maximalen Energien von einigen meV auf.

Zur Bestimmung der Bindungsenergie pro Atom im Edelgaskristall geht man vom Paarpotential zweier Atome aus. Es wird in guter Näherung durch ein Lennard-Jones Potential beschrieben [23,24]:

Tabelle 6: Einige charakteristische Daten fester Edelgase.

	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Quelle
Molekulargewicht (a.u.)	20,18	39,95	83,8	131,3	[2]
häufigster Isotop (a.u.)	20	40	84	132	[23]
Konfiguration der Valenzelektronen des Atoms	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$	
maximale Phononenenergien (meV)					
longitudinal LA	6,8	8,6	6,2	5,4	[2]
transversal TA	4,6	5,9	4,3	3,8	[2]
Abstand nächster Nachbarn R (Å)	3,16	3,75	3,98	4,34	[23]
Lennard-Jones Parameter					
$\epsilon$ (meV)	3,19	10,3	14,2	19,4	[23]
$\sigma$ (Å)	2,7	3,4	3,6	3,9	[23]
Bindungsenergie pro Atom (meV)	26,5	88,8	123,2	172,3	[23]
Temperatur (K) zum					
Dampfdruck 1 Torr	15,8	54,4	74,8	103,5	[30]
$10^{-8}$ Torr	7,3	26,8	36,8	50,8	[30]

$$P(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

mit  $r$  = Abstand,  $\sigma$  = Atomgröße und  $\epsilon$  = interatomare Bindungsenergie, wobei der  $r^{-6}$  Term die Van der Waals Anziehung und der  $r^{-12}$  Term die Abstoßung aufgrund des Überlapps der Elektronenwellenfunktionen repräsentiert.

Die gesamte Bindungsenergie  $U(R)$  eines Kristalls erhält man durch Summation über alle Paarpotentiale:

$$U(R) = 2N\epsilon \left[ 12,13 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$$

mit  $R$  = Abstand nächster Nachbarn und  $N$  = Anzahl der Atome im Kristall. Die Werte für  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $R$  und  $N$  können experimentell bestimmt werden. Sie sind zusammen mit den Bindungsenergien pro Atom  $U(R)/N$  in Tabelle 6 aufgeführt.

### 3.3 Anregung freier Exzitonen durch Photonen

Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband  $E_g$  ist bei festen Edelgasen sehr groß (siehe Tabelle 7). Sie gehören deshalb zu den extremsten Isolatoren und sind optisch transparent bis weit in den VUV-Bereich. Lichtabsorption tritt allerdings schon bei Photonenenergien  $h\nu < E_g$  auf (Abbildung 12). Dabei werden Exzitonen erzeugt.

Abbildung 13 veranschaulicht die Situation. Durch Spin-Bahn Wechselwirkung koppelt der Gesamtspin  $j$  der p-Löcher im Valenzband VB zu  $1/2$  oder  $3/2$ , was zu einer Aufspaltung  $\Delta$  des Valenzbandes führt. Zur Erzeugung freier Ladungsträger im Kristall ist mindestens die Energie  $E_g$  aufzubringen, zur Entfernung eines Elektrons aus dem Kristall braucht man die Energie  $I_g = E_g + E_A$ , wobei die Elektronenaffinität des Kristalls  $E_A$  berücksichtigt wird.  $E_A$  wird hier positiv angegeben, wenn zur Entfernung des Elektrons aus dem Kristall Energie aufgewendet werden muß, anderenfalls negativ.

Unterhalb des Leitungsbandes LB liegen die Exzitonzustände. Wegen der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung des Lochs im Valenzband mit dem Elektron im Leitungsband gibt es gebundene Elektron-Loch Paare: Exzitonen. Die zu ihrer Erzeugung benötigte Energie  $E_{ex}$  läßt sich darstellen als

$$E_{ex} = E_g - B$$

wobei  $B$  die Bindungsenergie des betrachteten Exzitons ist. Durch Photonenanregung erzeugt man im ungestörten Kristall praktisch nur Exzitonen, die der Elektronenkonfiguration

$$mp^5(m+n)s^1$$

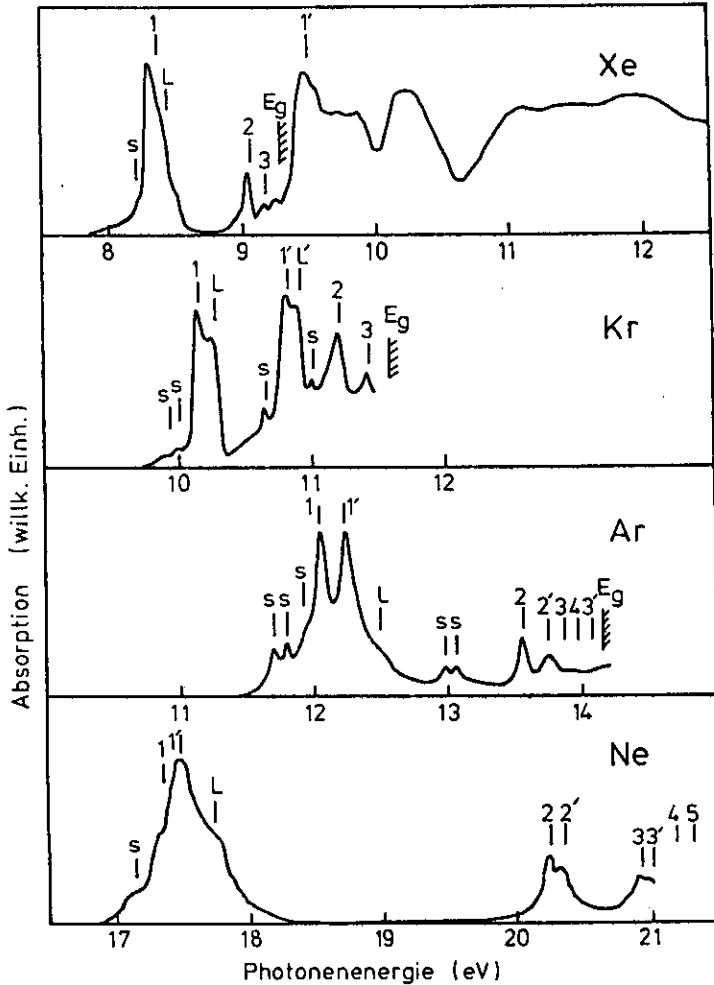


Abbildung 12:

Absorptionskoeffizient als Funktion der Photonenenergie von Ne [26], Ar [27], Kr [28] und Xe [29]; n, n': Volumensexzitonen, L: longitudinale Exzitonen, s: Oberflächensexzitonen,  $E_g$ : Bandabstand.

entsprechen, mit  $m = 2(\text{Ne}), 3(\text{Ar}), 4(\text{Kr}), 5(\text{Xe})$  und  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Die zugehörigen Absorptionsmaxima lassen sich recht gut beschreiben durch

$$E_{n,j} = E_{g,j} - \frac{B}{n^2} \quad (1)$$

mit  $E_{g,1/2} - \Delta = E_{g,3/2} = E_g$ , wobei  $E_g$  und  $B$  charakteristische Konstanten des betrachteten Edelgaskristalls sind. Diese Exzitonenzustände werden nach ihrer Hauptquantenzahl mit  $n = 1, 2, 3, \dots$  bezeichnet, wenn  $j = 3/2$  und mit  $n = 1', 2', 3', \dots$ , wenn  $j = 1/2$  ist. Man erhält also zwei Exzitonenserien, die gegen  $E_g$  bzw.  $E_g + \Delta$  konvergieren (Abbildung 12). Allerdings ist die Übereinstimmung von  $E_{1,j}$  mit experimentellen Werten relativ schlecht.

Die Beobachtung (1) läßt sich aus dem Wannier-Mott Formalismus für Exzitonen ableiten. Man geht davon aus, daß die dominante Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch die langreichweitige Coulomb-Anziehung ist und die Wechselwirkung mit dem Festkörper durch eine Dielektrizitätskonstante beschrieben werden kann. Beide Voraussetzungen sind erfüllt, wenn Elektron und Loch weit genug (mehr als eine Gitterkonstante) voneinander entfernt sind. In diesem Fall kann die Exzitonenergie in einem internen Teil (Relativbewegung von Elektron und Loch) und eine gemeinsame Schwerpunktsbewegung separiert werden:

$$E_n = E_g - \frac{B}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)} \quad (2)$$

dabei ist  $B$  eine Materialkonstante (Bindungsenergie),  $k$  der Betrag des Wellenvektors des Exzitons und  $m_e$ ,  $m_h$  die effektiven Massen von Elektron bzw. Loch. Weiterhin gilt:

$$B = \frac{1}{2\mu} \frac{e^4}{4\epsilon^2 \hbar^2} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

wobei  $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$  die Dielektrizitätskonstante des Kristalls und  $\mu$  die reduzierte Masse des Exzitons ist (siehe Tabelle 7).



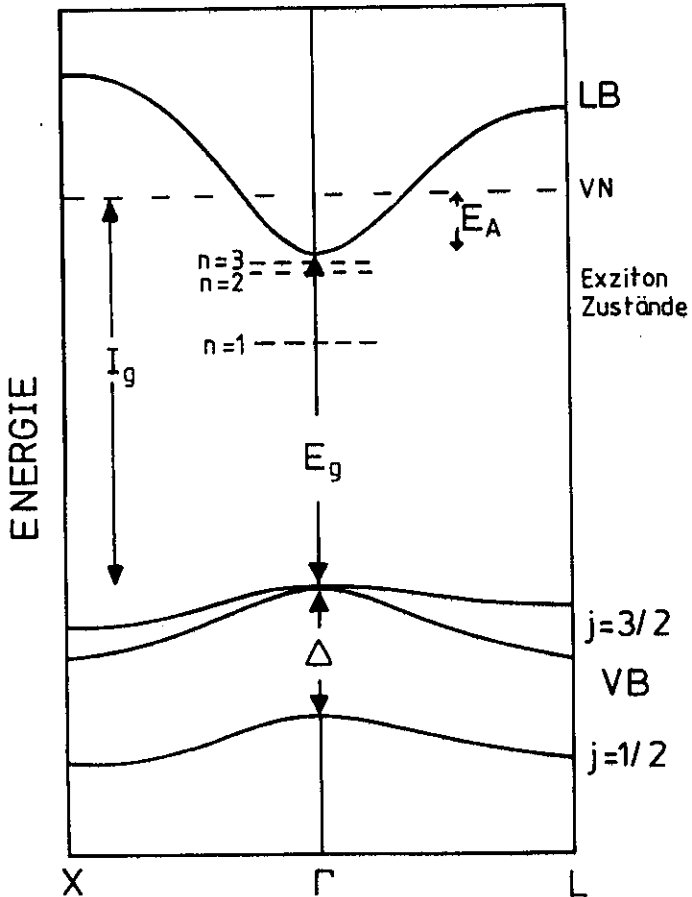


Abbildung 13: Schematische Energiebandstruktur [2]; VB: Valenzband, LB: Leitungsband,  $\Delta$ : Spin-Bahn Aufspaltung,  $E_g$ : Bandabstand,  $I_g$ : Ionisationsenergie,  $E_A$ : Elektronenaffinität, VN: Vakuumniveau.

**Tabelle 7:** Experimentelle Exzitonenergien [32] und einige abgeleitete Größen (alle Energien in eV).

	Neon		Argon		Krypton		Xenon	
<b>Gesamtdrehimpuls</b>								
des Loches $j =$	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2
<b>Volumenexzitonen</b>								
$n = 1,1'$	17,36	17,5	12,06	12,24	10,17	10,86	8,37	9,51
$n = 2,2'$	20,25	20,26	13,57	13,75	11,23	11,92	9,07	
$n = 3,3'$	20,94	21,02	13,87	14,07	11,44	12,21	9,21	
$n = 4,4'$	21,19	21,29	13,97		11,52			
$n = 5,5'$	21,32							
L, L'		17,75		12,5	10,29	10,94	8,43	
<b>Oberflächenexzitonen</b>								
zu $n = 1,1'$		17,15	11,71	11,93	9,95	10,68	8,21	
			11,81		10,02			
zu $n = 2,2'$			12,99		11,03			
			13,07					
<b>Bandabstand <math>E_g</math></b>								
	21,48		14,15		11,59		9,29	[31]
<b>Elektronen-</b>								
<b>affinität <math>E_A</math></b>	-1,18		-0,25		+0,31		+0,41	[31]
<b>Spin-Bahn-</b>								
<b>Aufspaltung <math>\Delta</math></b>	0,09		0,18		0,59		1,3	[32]
<b>Reduzierte Masse <math>\mu</math></b>								
(Einheit: freie Elektronen-								
masse)	0,8		0,47		0,40		0,37	[25,26]
<b><math>n = 1</math> Exziton-</b>								
<b>radius (Å)</b>	1,1		1,5		2,5		3,2	[32]
<b>relative Dielektrizitäts-</b>								
<b>konstante <math>\epsilon_r</math></b>	1,24		1,66		1,68		2,22	[24]
$E_g + E_{n=1}$	36,84		26,21		21,76		17,66	

Gleichung (2) liefert parabolische Exzitonenbänder, wie sie in Abbildung 14 links dargestellt sind. Wegen der räumlichen Periodizität des Kristallgitters kann der  $k$ -Vektor der Schwerpunktbewegung nicht mehr beliebig groß werden. Die Form des Exzitonenbandes wird modifiziert. Es kann jetzt durch eine Halbwertsbreite  $B$  charakterisiert werden, wie in Abbildung 14 rechts dargestellt. Durch Photonen können nur Exzitonen mit  $k \cong 0$  erzeugt werden, weil dabei kein nennenswerter Impuls übertragen wird. Allerdings werden die Absorptionsmaxima (Abbildung 12) durch Wechselwirkung der Exzitonen mit dem Kristallgitter und mit Photonen verbreitert.

Wegen der Analogie des Wannier-Modells zum Bohrschen Atommodell kann man die Exzitonenradien  $r_n$  abschätzen:

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_r}{\mu} r_{\text{Bohr}} \quad \text{mit} \quad r_{\text{Bohr}} = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{e^2 m}$$

Die Werte für  $r_1$  sind in Tabelle 7 aufgelistet. Durch Vergleich von  $r_n$  mit dem Abstand nächster Nachbarn  $R$  (Tabelle 6) erhält man ein Kriterium für die Gültigkeit des Wannier-Modells. Die Voraussetzung eines großen Abstandes zwischen Elektron und Loch ist erst für  $n \geq 2$  erfüllt. Für die Radien der  $n = 1$  Exzitonen gilt in jedem Fall  $r_1 < d$ . Hier reicht die alleinige Berücksichtigung der Coulombkraft zwischen Elektron und Loch nicht mehr aus. Unter anderem müßte ein Ansatz  $\epsilon = \epsilon(r)$  gemacht werden. Aus diesem Grund liefert Gleichung (2) Energiewerte  $E_1$ , die mit den experimentellen Werten nicht übereinstimmen. Erst ab  $n \geq 2$  ist die Übereinstimmung gut.

Durch Dipol-Dipol Wechselwirkung mit dem Kristallgitter sind die Exzitonen in longitudinale ( $E_{||k}$ ) und transversale ( $E_{\perp k}$ ) aufgespalten. Im allgemeinen koppeln Photonen nur an transversale Exzitonen. Unter ganz bestimmten Bedingungen, nämlich bei streifendem Einfall des anregenden Lichts oder bei rauen Kristalloberflächen, beobachtet man zusätzliche Strukturen im Absorptionsspektrum, die longitudinalen Exzitonen zugeordnet werden [32] (siehe Abbildung 12).

Die experimentell bestimmten Energielagen der bisher besprochenen Exzitonen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Sie werden Volumenexzitonen

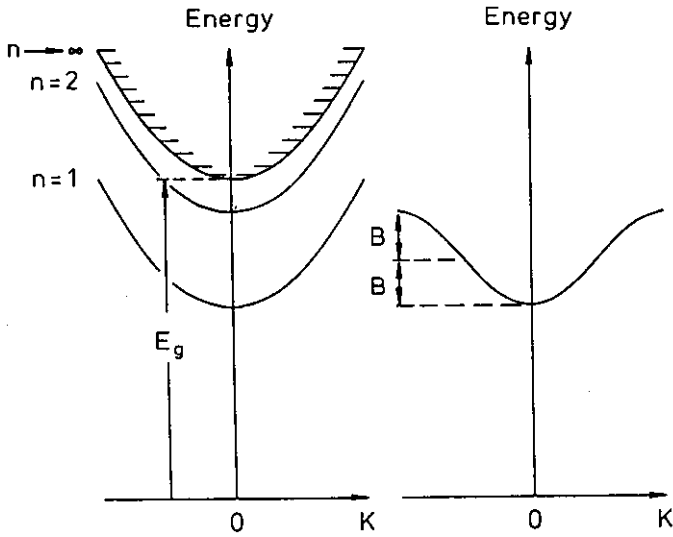


Abbildung 14: Energie freier Exzitonen als Funktion ihres Wellenvektors  $K$  [23].

genannt, da es sich um Anregungen des ungestörten, praktisch unendlich ausgedehnten, periodischen Kristalls handelt.

In den Absorptionsspektren (Abbildung 12) treten aber noch weitere Strukturen auf, die gegenüber den Maxima der Volumenexzitonen etwas rotverschoben sind und deren Intensitäten unabhängig von der Schichtdicke der Edelgasprobe sind. Sie werden sogar in Monolagen beobachtet [26]. Andererseits verschwinden sie, wenn die Probenoberfläche mit nur einer Monolage eines Fremdgases belegt ist [27,28]. Offenbar sind diese Anregungen auf die Kristalloberfläche oder deren unmittelbare Nähe beschränkt. Man nennt sie deswegen Oberflächenexzitonen (siehe dazu auch Wolf [54]).

Die Anregungsenergien der Oberflächenexzitonen findet man in Tabelle 7. Bei Argon und Krypton werden dem  $n = 1$  ( $j = 3/2$ ) Volumenexziton jeweils zwei Oberflächenexzitonen zugeordnet. Dasselbe gilt für  $n = 2$  ( $j = 3/2$ ) bei Argon. Begründet wird dies damit, daß die Entartung der Valenzbänder mit  $j = 3/2$  am  $\Gamma$ -Punkt (Abbildung 13) durch Symmetrierniedrigung an der Oberfläche aufgehoben wird [27,54].

Bei festem Neon wird unter bestimmten Umständen, vor allem in den Anregungsspektren der Fluoreszenz [55,56] oder Desorption (Yield-Spektren, siehe Kapitel 4), eine zusätzliche Struktur bei 19 eV beobachtet. Sie ist gegenüber den Energieniveaus des Neonatoms mit der Elektronenkonfiguration  $2s^2 2p^5 3p^1$  etwa um den gleichen Betrag blauverschoben wie die  $n = 1$  Exzitonen gegenüber den entsprechenden atomaren Energien mit der Konfiguration  $2s^2 2p^5 3s^1$ . Zwar ist ein Übergang  $2p \rightarrow 3p$  verboten, weil die Auswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  verletzt wird, jedoch ist das Verbot an der Kristalloberfläche durch Symmetrierniedrigung gelockert. Aus diesen Gründen wird die Struktur bei 19 eV mehreren Exzitonen zugeordnet, bei denen sich das angeregte Elektron in einem  $3p$ -Zustand befindet.

Die hier beschriebenen freien Volumenexzitonen lassen sich recht gut als delokalisierte Anregung des gesamten Kristalls auffassen, die sich wellenartig ausbreitet, indem die Anregungsenergie resonant übertragen wird. Die Lage des Maximums und die Breite der Energieverteilung wird dabei durch die Exziton-Phonon Wechselwirkung nur geringfügig modifiziert. Daher erwartet man beim strahlenden Zerfall freier Exzitonen im Festkörper eine Art Resonanzfluoreszenz, ähnlich wie bei Gasen. Weitere

Einzelheiten zum Exziton-Polariton Modell findet man bei [2,23,24] und der darin zitierten Literatur.

Tatsächlich werden in festem Xenon und Krypton Emissionen beobachtet, die nahezu resonant zur Anregungsenergie des  $n = 1$  Exzitons sind und eine relativ schmale Energieverteilung aufweisen (siehe Abbildung 16).

### 3.4 Lokalisierte Exzitonen

In den Lumineszenzspektren nicht idealer Edelgaskristalle (Abbildung 16) spielen freie Exzitonen eine untergeordnete Rolle. Die Hauptemissionsbanden haben eine relativ breite Energieverteilung und weisen gegenüber der Absorptionsenergie freier  $n = 1$  Exzitonen eine starke Stokesverschiebung auf. Sie werden der Lumineszenz verschiedener lokalisierter Anregungen im Kristall zugeordnet, die auch als lokalisierte oder getrappte Exzitonen (trapped excitons) bezeichnet werden [23,24].

Nach der Theorie ([34-36] oder [23] und Zitate darin) wird der Edelgaskristall durch Wechselwirkung mit dem freien Exziton nach und nach so verzerrt, daß eine lokale Absenkung der Exzitonenergie erfolgt und die Wellenfunktion des Exzitons räumlich immer enger eingeschränkt wird, bis die Lokalisierung vollständig ist. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie wird durch Phononen abgeführt. Bildlich gesprochen gräbt sich das Exziton selbst eine Grube, in die es dann hineinfällt. Die entstandene lokalisierte Anregung wird deswegen auch "self-trapped exciton", abgekürzt STE, genannt.

Im idealen Edelgaskristall ohne Fehlstellen und Verunreinigungen kann es je nach Umständen zwei verschiedene stabile Zentren geben, die so lokal sind, daß ihre elektronischen Energieniveaus vom übrigen Kristallgitter nur wenig gestört werden. Dieser Umstand wird durch die große Ähnlichkeit der Fluoreszenzspektren fester Edelgase mit solchen aus der Gasphase bestätigt und rechtfertigt damit die Darstellung dieser Zentren in einem molekularen bzw. atomaren Bild.

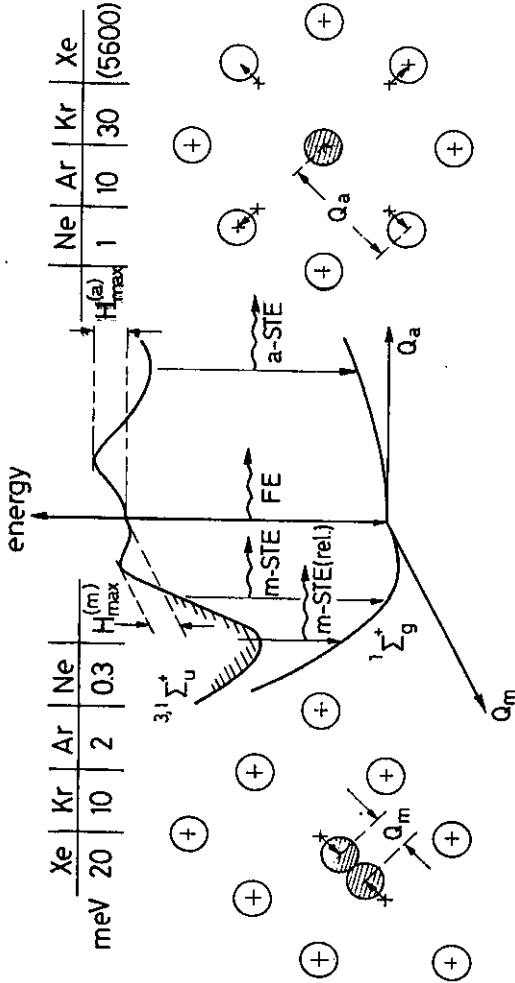


Abbildung 15: Schematische Potentialkurven und geometrische Struktur lokalisierter Exzitonen vom molekularen (m-STE) und atomaren Typ (a-STE); eine ungefähre Vorstellung der Konfigurationskoordinaten  $Q_m$  und  $Q_a$  ist angedeutet (nach [2]).

### Das molekulare Zentrum

-----

In allen vier betrachteten Edelgaskristallen tritt das molekulare Zentrum (m-STE) auf [24]. Dabei handelt es sich um ein zweiatomiges angeregtes Molekül  $R_2^+$  (Exzimer), das in die Edelgasmatrix eingebettet ist (siehe Abbildung 15, linke Seite). Die zur Verzerrung des Kristallgitters aufzuwendende Energie ist insgesamt geringer, als die durch Annäherung der beiden Atome gewonnene Bindungsenergie, so daß die Gesamtenergie gegenüber dem freien Exzitonenzustand abgesenkt wird.

In Abbildung 15 ist zur Illustration eine Art Molekülpotentialkurve dargestellt, wobei die Konfigurationskoodinate  $Q_m$  für die Gitterverzerrung steht und hier die Rolle des Kernabstandes übernimmt. Abweichend zur Potentialkurve freier Moleküle tritt hier eine Potentialbarriere  $H$  zwischen dem freien (FE) und dem lokalisierten (m-STE) Zustand auf. Ihr Zustandekommen kann man anschaulich so verstehen, daß für geringe Verzerrungen des Gitters mehr Energie aufgewendet werden muß, als durch die Annäherung der zwei Atome gewonnen wird. Erst bei kleinen Kernabständen überwiegt der letztere Anteil. Die Potentialbarriere ist schließlich auch der Grund für die Koexistenz freier und lokalisierter Exzitonen [36]. In Neon ist sie so klein, daß praktisch alle freien Exzitonen lokalisiert werden, bevor sie strahlend zerfallen können.

Das Exzimer (m-STE) kann verschiedene Schwingungszustände einnehmen, was durch waagerechte Linien in der Potentialmulde angedeutet ist. Nach seiner Bildung befindet es sich zunächst in höheren Schwingungsniveaus, geht dann aber unter Emission von Phononen in tiefere über. Ob dabei der tiefste Zustand erreicht wird, hängt davon ab, wie schnell die Schwingungsrelaxation im Vergleich zur Lebensdauer des Exzimerzustands erfolgt. Die Relaxationszeiten reichen vom ps-Bereich (Xe) bis zum  $\mu$ s-Bereich (Ne) [23].

Als bindende elektronische Molekülzustände kommen hier  $1\Sigma_u^+$  und  $3\Sigma_u^+$  in Betracht, wobei der  $3\Sigma_u^+$  Zustand im Kristallfeld in 3 Unterniveaus aufspaltet [23]. Durch Abgabe eines Photons geht das m-STE in den nichtbindenden Grundzustand  $1\Sigma_g^+$  über. Das kann bei verschiedenen Kernabständen passieren, so daß die Energien der abgestrahlten Photonen über





**Tabelle 8:** Experimentelle Daten zur Lumineszenz des molekularen Zentrums (m-STE) und entsprechende Werte der Gasphase (zweites Kontinuum) nach [23].

	Ne	Ar	Kr	Xe
<b>M-Bande:</b>				
Energielage (eV)	$\approx 14,2$ [36]	9,72	8,41	7,14
Breite (FWHM) (eV)	-	0,57	0,42	0,29
Singlett-Triplett-Aufspaltung (meV)	-	85	85	60
Lebensdauer $\tau$ des $^1\Sigma_u^+$ (ns)	1,0	1,8	1,2	1,3
Lebensdauer $\tau$ des $^3\Sigma_u^+$ ( $\mu$ s)	5,0	1,2	3,2	9,0
<b>Gasphase:</b>				
Energielage (eV)	-	9,80	8,48	7,24
Breite (FWHM) (eV)	-	0,61	0,58	0,51
Singlett-Triplett-Aufspaltung (meV)	-	110	60	40
Lebensdauer $\tau$ des $^1\Sigma_u^+$ (ns)	2,8	4,2	3,4	4,6
Lebensdauer $\tau$ des $^3\Sigma_u^+$ ( $\mu$ s)	5,2	3,2	0,26	0,10
<b>W-Bande:</b>				
Energielage (eV)	16	11,38	-	-

einen weiten Bereich verteilt sind. Deswegen mußert sich die m-STE Fluoreszenz in breiten Emissionsbanden (M- bzw. W-Banden in Abbildung 16).

Bei Xenon, Krypton und Argon tritt Fluoreszenz aus dem tiefsten Schwingungsniveau der elektronischen Zustände  $^1\Sigma_u^+$  und  $^3\Sigma_u^+$  auf (M-Banden), die man anhand ihrer charakteristischen Lebensdauern unterscheiden kann. Emissionen aus schwingungsangeregten m-STE Zentren (W-Banden, "hot-luminescence") werden bei Neon beobachtet [23]. Offenbar ist hier die

Relaxationszeit länger als die strahlende Lebensdauer. Tabelle 8 gibt einen Überblick über experimentell bestimmte Energielagen, Breiten und Lebensdauern der m-STE-Banden und über entsprechende Werte aus der Gasphase. Der Vergleich zeigt, daß das Exzimer durch die Edelgasmatrix nur unwesentlich beeinflusst wird.

#### Das atomare Zentrum

-----

Bei festem Neon und Argon werden neben der Fluoreszenz molekularer Zentren relativ schmale Emissionsbanden beobachtet, die einerseits gegenüber den Absorptionsenergien freier Exzitonen eine starke Stokesverschiebung aufweisen und andererseits energetisch ganz in der Nähe der entsprechenden Resonanzfluoreszenz freier Atome liegen (Abbildung 16). Sie werden dem strahlenden Zerfall eines lokalisierten atomaren Zentrums zugeordnet, das man sich als angeregtes Atom  $R^*$  vorstellen kann, welches in die Edelgasmatrix eingebettet ist.

Die Ursache der Lokalisierung des freien Exzitons in das atomare Zentrum ist wiederum eine lokale Absenkung der totalen Energie des angeregten Zustands durch eine selbstinduzierte Gitterverzerrung [34], wodurch die Stokesverschiebung der Emission gegenüber der Absorption zustande kommt. Man nennt dieses Zentrum atomares "self-trapped exciton" oder kurz a-STE.

Leung et al. [39] sowie Kunsch und Coletti [38] gehen bei ihrer theoretischen Behandlung des a-STE in Neon von der Wechselwirkung des angeregten Elektrons im  $3s$  bzw.  $3p$  Zustand mit den Elektronen der benachbarten Neonatome aus. Die  $3s$  bzw.  $3p$  Wellenfunktion hat eine wesentlich größere Ausdehnung als im  $2p$  Grundzustand. Die Austauschabstoßung durch Überlapp mit den Wellenfunktionen der Nachbaratome überwiegt bei Neon und Argon gegenüber der Anziehung durch Polarisierung. Als Folge relaxiert das Kristallgitter, indem die Nachbaratome gegenüber ihrer Ruhelage um etwa  $1 \text{ \AA}$  radial ausgelenkt werden und einen Hohlraum mit  $4,2 \text{ \AA}$  Radius bilden, der in diesem Zusammenhang auch "bubble" genannt wird. Abbildung 15 (rechte Seite) veranschaulicht die geometrische Situation.

Die erste Schale der 12 nächsten Nachbarn des angeregten Atoms ist aber nicht die einzige, die von der Gitterrelaxation betroffen ist. Die Auslenkung setzt sich auf weiter entfernte Nachbaratome fort, wobei sie allerdings immer geringer wird. Bei der Berechnung der Stokesverschiebung zwischen Absorption und Emission berücksichtigen Leung et al. [39] Auslenkungen bis zur 13ten Schale und erhalten so eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

Gleichzeitig erhält man eine Begründung für die negative Elektronenaffinität von Neon und Argon (Tabelle 7), die sich darin äußert, daß Leitungsbandelektronen beim Übergang vom Festkörper in das Vakuum Energie gewinnen.

Kunsch und Coletti [38] geben zusätzlich eine Abschätzung der energetischen Breite der a-STE Emissionen aus den elektronischen Zuständen  $^1P_1$  und  $^3P_1$ , die ebenfalls in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten ist [40] (siehe auch Tabelle 9). Die Wechselwirkung des a-STE Zentrums mit dem Kristallgitter ist zwar durch die Größe des entstandenen Hohlraums so weit reduziert, daß nur eine geringe Blauverschiebung gegenüber der entsprechenden Resonanzfluoreszenz freier Atome auftritt, andererseits ist die Wechselwirkung stark genug, um eine deutliche Verbreiterung der a-STE Fluoreszenz zu bewirken, denn der strahlende Übergang auf die untere Potentialkurve (Abbildung 15) kann wegen der Vibration des Hohlraums bei verschiedenen Werten von  $Q_a$  erfolgen.

Kusmartsev und Rashba [41] folgern aus ihren Berechnungen der totalen Energie atomarer Zentren in Edelgasen, daß während der Hohlraumbildung höchstwahrscheinlich Fehlstellen im Kristallgitter erzeugt werden, die eine weitere Energieabsenkung des a-STE verursachen. Dieses Argument ist bei der Interpretation der Fluoreszenzspektren von festem Neon sehr willkommen, da die Zuordnung der Emissionsbanden zu möglichen elektronischen Zuständen nicht ausreicht, um ihre Vielfalt zu erklären. Coletti et al. [40] ordnen deswegen einige der Banden solchen a-STE Zentren zu, die zusätzlich eine Leerstelle (Fehlstelle) enthalten.

Markey und Collins [42] erhielten aus einer Computersimulation der Gitterrelaxation um ein angeregtes Argonatom in der Argonmatrix drei stabile Konfigurationen, die weder radiale Symmetrie noch sonstige

**Tabelle 9:** Experimentelle Daten zur Lumineszenz des atomaren Zentrums (a-STE); eigene Messungen bei  $T = 4,5$  K (siehe auch [8]), Werte aus [40] bei  $T = 6$  K und aus [43] bei  $T = 10$  K; alle Energien in eV; Abkürzungen: b: a-STE im Volumen, v: a-STE im Volumen mit zusätzlicher Fehlstelle; s: a-STE an der Oberfläche; d: desorbiertes freies Atom.

	Energielage	Breite (FWHM)	Zuordnung
Neon:	16,595	0,017	$^3P_2$ (s)
	16,692	0,040	$^3P_2$ (v)
	16,750	0,049	$^3P_2$ (b)
	16,649	0,018	$^3P_1$ (s)
	16,671	0,010 (*)	$^3P_1$ (d)
	16,746	0,049	$^3P_1$ (v)
	16,808	0,050	$^3P_1$ (b)
	16,812	-	$^1P_1$ (s) [40]
	16,848	0,011 (*)	$^1P_1$ (d)
	16,931	0,050	$^1P_1$ (v) [40]
	16,992	0,045	$^1P_1$ (b) [40]
	Argon:	11,55	-
11,58		-	[43]
11,62		-	$^3P_1$ (d) [43]
11,83		-	$^1P_1$ (d) [43]

(\*) auflösungsbegrenzt

Ähnlichkeiten mit dem oben beschriebenen Hohlraum aufweisen. Da sie aber jeweils zu verschiedenen Absenkungen der totalen Energie des Zentrums führen, ist eine Zuordnung der Vielzahl von Emissionsbanden auf dieser Basis denkbar.

Bei ihren Berechnungen machten Markey und Collins genauso wie Kusmartsev und Rashba vereinfachende Annahmen. Vermutlich besteht zwischen den stabilen Gitterdeformationen einerseits und der Hohlraumbildung mit

Fehlstellenerzeugung andererseits kein prinzipieller Unterschied und beide stellen nur Näherungen der realen Gitterdeformation dar. Eine genauere Computersimulation könnte nicht nur diese Frage klären, sondern auch zum besseren Verständnis der Desorptionsmechanismen beitragen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

Ergänzend sei hier noch erwähnt, daß sich in Ne- und Ar-Kristallen aus den gleichen Gründen wie beim a-STE auch um das m-STE ein Hohlraum ausbilden sollte [49], was zumindest durch Experimente [44] bestätigt wird (siehe dazu auch Abschnitt 3.6 und Meßergebnisse in Kapitel 4).

### 3.5 Das molekulare Desorptionsmodell

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Modellvorstellungen molekularer und atomarer Zentren bieten zwei grundlegende Voraussetzungen für die Desorption: Einerseits wird die Energie freier Exzitonen lokalisiert, und andererseits geht sie bei der Relaxation des Zentrums zum Teil in kinetische Energie der beteiligten Atome über. Es ist deswegen naheliegend, solche Zentren als Ausgangspunkt für Desorptionsmodelle zu benutzen. Die Lokalisierung freier Exzitonen an der Kristalloberfläche erfolgt demnach wie bei der Zentrenbildung im Volumen, wobei die Desorption als oberflächenspezifische Relaxationsreaktion der Zentren vor oder nach deren strahlendem Zerfall auftritt.

Bei der Lokalisierung eines freien Exzitons in ein molekulares Zentrum (m-STE) stellt sich zwischen den beteiligten Atomen ein wesentlich kleinerer Gleichgewichtsabstand ein, als im Grundzustand [36]. Wegen der relativ großen Entfernung der umgebenden Nachbaratome vom m-STE wird es durch das Kristallgitter nur wenig gestört und läßt sich in guter Näherung durch die Molekülpotentialkurven der Gasphase beschreiben.

Nach dem strahlenden Zerfall des m-STE befinden sich die beiden Atome auf dem stark abstoßenden Teil der Potentialkurve des Grundzustands (in Abbildung 17 mit 3 bezeichnet). Sie werden deswegen auseinander getrieben, wobei potentielle in kinetische Energie übergeht, die fast ausschließlich auf die beiden Atome des m-STE verteilt wird.

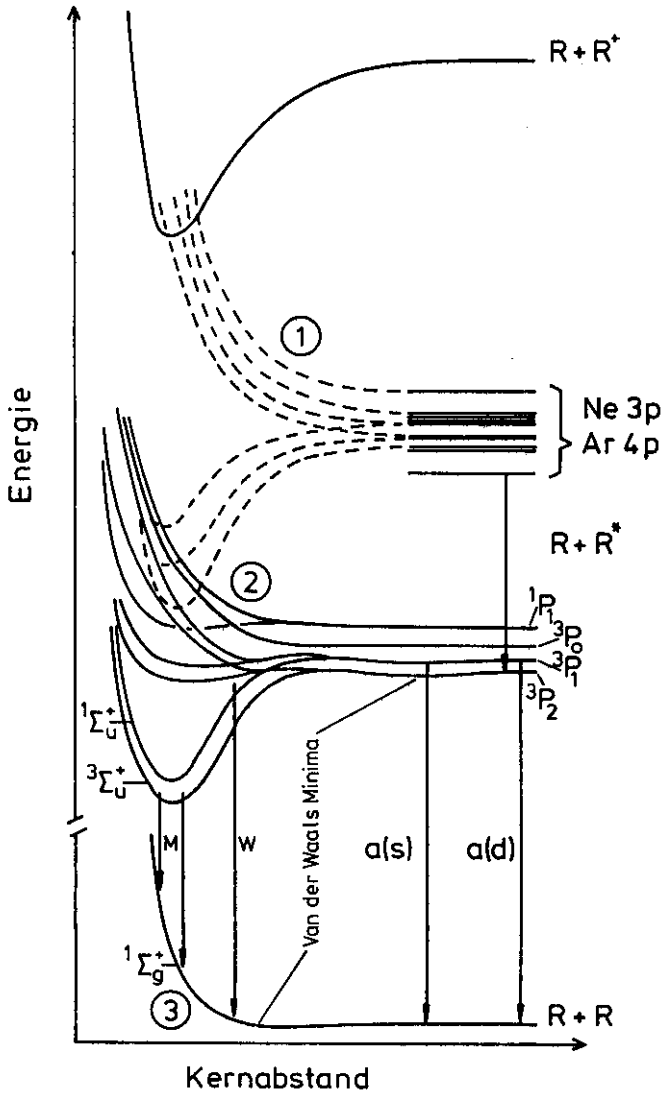


Abbildung 17: Schematische Molekülpotentialkurven für Edelgase und atomare Energieniveaus; Erklärungen siehe Text.

Geschieht dies im Inneren des Festkörpers, so wird die freigesetzte Energie ausschließlich durch Stöße auf den gesamten Kristall verteilt (Phononen), oder es kommt zur Erzeugung von Fehlstellen. Befindet sich das m-STE aber direkt an der Kristalloberfläche, so wird eines der beiden Atome von der Oberfläche weg beschleunigt und verläßt den Kristallverband, wenn seine kinetische Energie größer ist als die Bindungsenergie pro Atom des jeweiligen Edelgaskristalls.

Die kinetische Energie des desorbierten Atoms soll abgeschätzt werden. Man geht aus von der Stokesverschiebung  $S$  der m-STE-Lumineszenz aus schwingungsrelaxierten Zentren gegenüber der Anregungsenergie der  $n = 1$  Exzitonen. Sie ist aus zwei Anteilen zusammengesetzt, nämlich der Gitterrelaxation  $E_{LR}$ , die bei der Lokalisierung in das Zentrum auftritt, und der Gitterrelaxation  $E_R$  nach dessen strahlendem Zerfall. Es gilt:

$$S = E_{LR} + E_R$$

Mit Werten aus den Tabellen 7 und 8 läßt sich  $S$  berechnen.  $E_{LR}$  wurde von Bernstorff [31] für Ar, Kr und Xe direkt experimentell bestimmt. Für Ne muß man auf eine Abschätzung von Fugol' [36] zurückgreifen.

Die Gitterrelaxationsenergie  $E_{LR}$  bewirkt keine Desorption [44]. Sie liegt zunächst als Schwingungsenergie des molekularen Zentrums vor und wird dann in kleinen Portionen (Schwingungsquanten) unter Phononenerzeugung an das Gitter abgegeben und über den gesamten Kristall verteilt. Die zur Desorption verfügbare Energie  $E_R$  läßt sich aus obiger Gleichung berechnen. Wenn man den Einfluß der Nachbaratome auf das molekulare Zentrum vernachlässigt, kann man in guter Näherung annehmen, daß  $E_R$  zu gleichen Teilen auf die zwei beteiligten Atome verteilt wird, also  $1/2 E_R$  für jedes Atom.

Desorption kann auftreten, wenn die kinetische Energie eines Atoms größer als die Bindungsenergie pro Atom  $E_B$  (Tabelle 6) ist. Das ist aber bei allen untersuchten Edelgasen der Fall. Die kinetische Energie  $E_K$  eines desorbierten Atoms ergibt sich dann zu:

$$E_K = 1/2 E_R - E_B$$



Tabelle 10: Zur Abschätzung der kinetischen Energie desorbiertes Grundzustandsatome; alle Energien in eV; weitere Erklärungen siehe Text.

		Ne	Ar	Kr	Xe
S	IR	3,2	2,36	1,56	1,23
$E_{LR}$	IR	2,0 [36]	1,68 [31]	0,98 [31]	0,64 [31]
$E_R$	IR	1,2	0,68	0,58	0,59
$E_K$	IR	0,6	0,25	0,17	0,13
FWHM ( $E_K$ )	-	-	0,29	0,21	0,15

Dabei handelt es sich um die wahrscheinlichste Energie einer Energieverteilung, denn der strahlende Zerfall des m-STE kann bei unterschiedlichen Kernabständen erfolgen. Die Energieverteilung der M-Bande sollte sich also direkt in der Verteilung von  $E_R$  widerspiegeln. Deswegen erwartet man, daß die Halbwertsbreite (FWHM) von  $E_K$  (in Tabelle 10) halb so groß ist, wie die der M-Bande (aus Tabelle 8).

Experimentelle Daten bestätigen das molekulare Desorptionsmodell. Pedrys et al. [45] bestimmten die Energieverteilung desorbierter Ar- und Xe-Atome durch Laufzeitmessungen. Die Edelgaskristalle wurden mit 0,5 keV-Elektronen angeregt. Dabei ist Sputtering durch direkten Impulsübertrag ausgeschlossen. Als Detektor für desorbierte Atome dient ein Quadrupol-Massenspektrometer. Bei Xe wird ein ausgeprägtes Maximum bei  $E_K = 0,25$  eV beobachtet. Ar-Atome zeigen eine breite Verteilung mit Schwerpunkt bei sehr kleinen Energien. Eine schärfere Struktur bei 0,55 eV ist angedeutet.

O'Shaughnessy et al. [46] wandten dasselbe Verfahren auf Ar, Kr und Xe an, benutzten aber 2,5 keV-Elektronen zur Anregung. Die Energieverteilungen (Abbildung 18) zeigen Maxima bei  $E_K = 0,46$  eV (Ar), 0,40 eV (Kr) und 0,36 eV (Xe), die von Ar nach Xe zunehmend ausgeprägt sind. Umgekehrt verhält es sich bei sehr niedrigen kinetischen Energien, die bei Ar dominieren und bei Xe vernachlässigbar sind. Sie sollen am Ende dieses Abschnitts diskutiert werden.

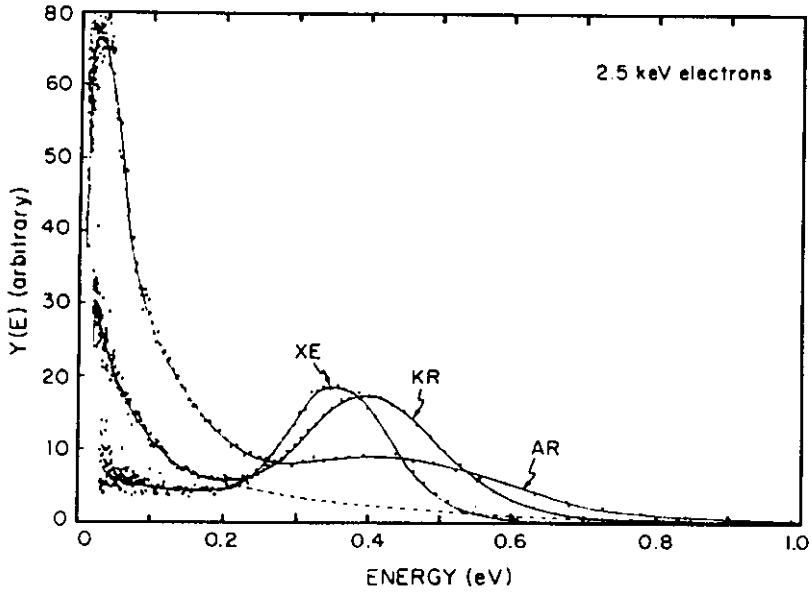


Abbildung 18: Energieverteilungen desorbierter Edelgasatome [46].

Die hochenergetischen Maxima werden der Desorption aus molekularen Zentren zugeschrieben, die direkt an der Kristalloberfläche liegen. Im Vergleich mit den abgeschätzten Werten für  $E_K$  aus Tabelle 10 liegen die Meßwerte alle etwa um einen Faktor 2 zu hoch, so daß man nicht von einer guten Übereinstimmung sprechen kann.

Für die Desorption aus dem abstoßenden molekularen Grundzustand spricht aber die verblüffend gute Übereinstimmung der vorhergesagten Breiten der Energieverteilungen ( $FWHM(E_K)$ , Tabelle 10) mit den gemessenen ( $FWHM$  aus [46]: 0,29 eV (Ar), 0,22 eV (Kr) und 0,16 eV (Xe).

Bei der Diskussion muß man auch in Betracht ziehen, daß die Desorption nicht unbedingt aus dem molekularen Grundzustand erfolgt. Wie Abbildung 17 zeigt, gibt es für angeregte Moleküle eine Vielzahl abstoßender Potentiale, die hier beispielhaft mit 1 und 2 bezeichnet sind. Bei Anregung des Edelgaskristalls mit Elektronen werden ganz unspezifisch hochangeregte Moleküle bis zum  $R_2^+$  erzeugt, letztere mit etwa 80 % Wahrscheinlichkeit [44]. Nach Einfang eines Elektrons geht das Molekül, bedingt durch die Vielzahl sich überschneidender attraktiver und repulsiver Potentiale strahlungslos in immer tiefere Energieniveaus über. Dabei kann es zur Desorption eines angeregten oder eines Grundzustandsatoms kommen.

Arakawa et al. [47] bestimmten die Laufzeitkurven metastabiler angeregter Atome ( $^3P_2$ ,  $^3P_0$ ), die von Ar- und Kr-Kristallen unter Anregung mit 0,2 keV-Elektronen desorbiert werden. Unter anderem beobachteten sie Maxima bei Laufzeiten, die 0,6 eV (Ar) bzw. 0,7 eV (Kr) entsprechen. Nach der Konversion der Laufzeitkurven in Energieverteilungen, die hier nicht ausgeführt wurde, kämen die Maxima allerdings bei etwas tieferen Energien zu liegen (siehe dazu Abschnitt 4.2).

Der Nachweis metastabiler desorbierter Atome mit den beobachteten kinetischen Energien beweist zumindest die Desorption aus einem der in Abbildung 17 mit 2 bezeichneten abstoßenden Potentiale. Zwar werden über den atomaren Desorptionsmechanismus (siehe Abschnitt 3.6) auch metastabile Atome desorbiert, aber deren kinetische Energien (Abschnitt 4.2) liegen deutlich unter den hier betrachteten.

Die gemessenen Energieverteilungen [45-47] bestätigen das molekulare Desorptionsmodell, geben jedoch keine eindeutige Antwort auf die Frage, welche abstoßenden Molekülpotentiale nach Anregung mit Elektronen zur Desorption beitragen und wieviel. Für die Dominanz des Grundzustands sprechen die Breiten (FWHM) der Energieverteilungen, für eine erhebliche Beteiligung höherer Potentiale spricht, daß die Maxima bei höheren Energien liegen als man für den Grundzustand berechnet und ihre Lage von den Versuchsbedingungen abhängt.

Bisher wurde immer davon ausgegangen, daß die Desorption von molekularen Zentren verursacht wird, die direkt an der Kristalloberfläche liegen. Ist dies nicht der Fall, so muß die freigesetzte kinetische Energie durch Stöße auf ein Oberflächenatom übertragen werden, damit es zur Desorption kommt. O'Shaughnessy et al. [45] führten eine Computersimulation durch, um die Energieverteilung der Atome zu erhalten, die auf solche indirekte Weise desorbiert werden.

Bei der Simulation werden Kristallatome in verschiedenen Abständen von der Oberfläche angestoßen. Die Richtungen der Stöße sind statistisch verteilt und ihre Energieverteilung entspricht der beim strahlenden Zerfall eines Edelgasmoleküls  $R_2^*$  freigesetzten kinetischen Energie. Die Entwicklung der folgenden Stoßkaskade wird berechnet und die Energieverteilung desorbierter Atome unter Berücksichtigung ihrer Kohäsionsenergie registriert.

Die erhaltenen Energieverteilungen lassen sich gut an die Meßergebnisse (Abbildung 18) anpassen und reproduzieren deren Verlauf im niederenergetischen Teil. Da die Kohäsionsenergie von Ar nach Xe zunimmt, ist der Anteil der Stoßkaskade bei Ar dominant und bei Xe zu vernachlässigen.

Die Computersimulation [46] zeigt also, daß Desorption auch auftreten kann, wenn freie Exzitonen nicht direkt an der Oberfläche, sondern in einer oberflächennahen Schicht des Kristalls in ein molekulares Zentrum lokalisiert werden. Damit wird die Interpretation der Energieverteilung desorbierter Atome aus Ar-, Kr- und Xe-Kristallen vervollständigt, ohne daß das molekulare Desorptionsmodell modifiziert werden mußte.

### 3.6 Das atomare Desorptionsmodell

In Abschnitt 3.4 wurde das atomare Zentrum (a-STE) behandelt, das bei der Lokalisierung freier Exzitonen im Volumen von Ne- und Ar-Kristallen auftritt. In Analogie dazu soll nun hier ein atomares Zentrum vorgestellt werden, das direkt an der Kristalloberfläche liegt und die oberflächenspezifische Relaxationsreaktion als Desorptionsmechanismus beschrieben werden.

Die rechte Seite von Abbildung 15 veranschaulicht noch einmal die Relaxation des Kristallgitters im Volumen, wobei die Gesamtenergie des a-STE abgesenkt wird (obere Potentialkurve). Diese besteht aus der elastischen Energie (einschließlich der Oberflächenenergie) des entstandenen Hohlraums (untere Potentialkurve) und der elektronischen Energie als Funktion der Konfigurationskoordinate  $Q_a$ . Beim strahlenden Zerfall des a-STE wird die elektronische Energie in Form eines Lumineszenzphotons abgegeben, woraufhin der Hohlraum auf der unteren Potentialkurve relaxiert. Die freigesetzte elastische Energie wird unter Phononenerzeugung auf den gesamten Kristall verteilt.

Für Ne soll nun abgeschätzt werden, ob sich eine Stoßkaskade ausbilden kann, die zur Desorption führt, wenn sich dieser Vorgang in der Nähe der Kristalloberfläche abspielt.

Die insgesamt auf den Kristall übertragene Energie von 0,55 eV erhält man aus der Stokesverschiebung der  $^3P_1$  a-STE Lumineszenzenergie (16,81 eV) gegenüber der Anregungsenergie des  $n = 1$  Exzitons (17,36 eV). Das ist die Summe der Relaxation während der Zentrenbildung und der Relaxation nach dessen strahlendem Zerfall. Da beide in grober Näherung gleich groß sind, haben wir also jeweils  $\approx 0,28$  eV zur Verfügung, die zum größten Teil auf die 12 nächsten Nachbarn des angeregten Atoms verteilt werden. Jedes Atom erhält somit  $\approx 0,023$  eV, was ungefähr der Kohäsionsenergie an der Oberfläche entspricht.

Durch eine Stoßkaskade würde diese Energie auf noch mehr Atome verteilt, so daß die Kohäsionsenergie nicht mehr überwunden werden könnte. Daher muß die Desorption von Ne Atomen durch Relaxation eines atomaren Zentrums, das nicht direkt an der Oberfläche liegt, ausgeschlossen

werden. Die Argumentation gilt auch für Ar-Kristalle, da hier die Bedingungen noch ungünstiger sind.

Beim atomaren Desorptionsmodell muß man also von einem angeregten Atom ausgehen, das direkt an der Kristalloberfläche liegt. Genauso wie im Inneren des Kristalls besteht gegenüber den benachbarten Grundzustandsatomen wegen der negativen Elektronenaffinität von Ne- und Ar-Kristallen eine abstoßende Kraft. Da aber die Umgebung nicht symmetrisch ist - auf der Vakuumseite fehlen die Nachbaratome -, wird das angeregte Atom bei der Relaxation des Zentrums von der Oberfläche weg beschleunigt und desorbiert. Das gleiche gilt für die angeregten Moleküle  $Ne_2^+$  und  $Ar_2^+$ . Auch hier hat die Wellenfunktion des angeregten Elektrons eine so große räumliche Ausdehnung, daß das Molekül (wiederum wegen der negativen Elektronenaffinität des Kristalls) von den Nachbaratomen abgestoßen wird [49].

Dieser Mechanismus wurde 1984 von Coletti et al. [49] vorgeschlagen. Seine experimentelle Bestätigung erfolgte erstmals eindeutig im Rahmen dieser Arbeit (siehe Abschnitt 4.2).

Die kinetische Energie desorbierteter Teilchen läßt sich beim atomaren Desorptionsmodell nicht so einfach abschätzen wie beim molekularen. Wenn man von Vibration absieht, entspricht ein atomares Zentrum an der Oberfläche vor der Desorption (Relaxation) einem ruhenden Oberflächenexziton. Seine potentielle Energie  $E_p$  plus der Bindungsenergie eines Grundzustandsatoms  $E_B$  sollte in etwa gleich der Anregungsenergie  $E_s$  eines Oberflächenexzitons sein (siehe Abbildung 19):

$$E_p + E_B \cong E_s$$

Während der Relaxation des Zentrums nimmt das angeregte Atom kinetische Energie  $E_K$  auf, gleichzeitig werden aber die zurückbleibenden Nachbaratome einen Rückstoß erfahren, so daß sich andeutungsweise ein Hohlraum ausbildet, der die Energie  $E_H$  enthält (elastische, Oberflächen- und Vibrationsenergie). Nach der Desorption ist die potentielle (elektronische) Energie des angeregten Atoms gleich der Resonanzfluoreszenzenergie  $E_{RF}$  freier Atome. Die Energiebilanz sieht dann folgendermaßen aus:

$$E_s \cong E_B + E_{RF} + E_H + E_K$$

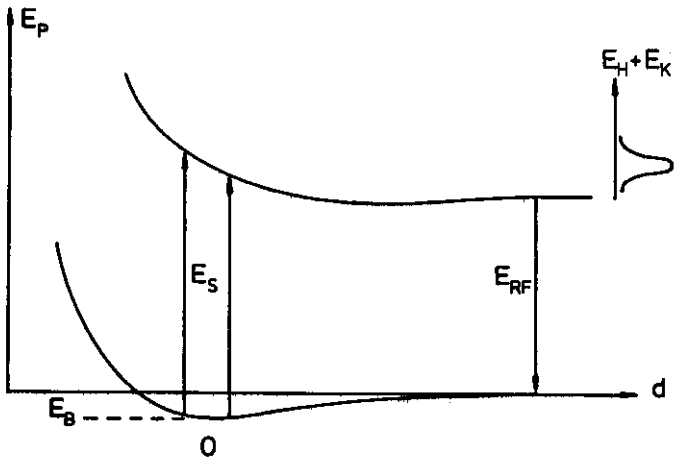


Abbildung 19: Schematische Potentialkurven zum atomaren Desorptionsmodell;  $d$ : Abstand des desorbierenden Atoms von der Kristalloberfläche,  $0$ : sein Gleichgewichtsabstand vor der Desorption; Bezeichnungen der Energien siehe Text,

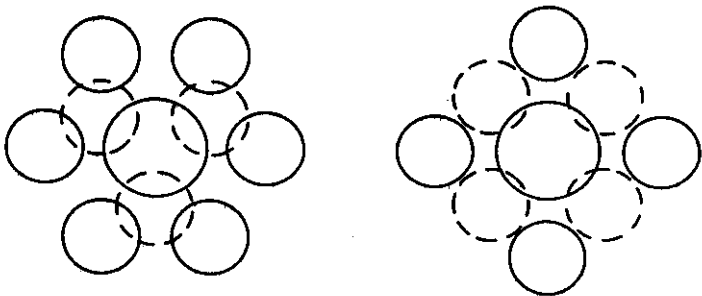


Abbildung 20: Angeregtes Atom (großer Kreis) mit nächsten Nachbarn in einer (111) (links) und einer (100) Oberfläche (rechts); Nachbaratome unterhalb der Oberfläche sind gestrichelt.

Die ersten drei Energien sind bekannt, so daß man  $E_H + E_K$  berechnen kann. Für desorbierte  $^3P_1$  Atome ergibt sich:

$$E_H + E_K = 0,45 \text{ eV (Ne) bzw. } 0,10 \text{ eV (Ar).}$$

In welchem Verhältnis diese Energie auf  $E_H$  und  $E_K$  verteilt wird, hängt davon ab, welche effektive Masse man für die Stoßpartner des desorbierten Atoms ansetzt. Sie muß einerseits größer als eine Atommasse sein, andererseits kleiner als neun, der maximalen Zahl nächster Nachbarn an der Oberfläche. Nimmt man, was realistisch scheint, drei Atommassen an, so ist  $E_H:E_K = 1:3$  und es folgt:

$$E_K \approx 0,34 \text{ eV (Ne) bzw. } \approx 0,075 \text{ eV (Ar).}$$

Um zu zeigen, daß der atomare Desorptionsmechanismus funktioniert und um die kinetische Energie desorbiertener angeregter Atome zu berechnen, führten Cui et al. [48] eine Computersimulation für Argon durch. Sie gehen dabei von einem effektiven Paarpotential zwischen dem angeregten Atom und einem Grundzustandsatom aus, das sie aus Paarpotentialen der Gasphase erhalten, die gut bekannt sind [50].

Die Wellenfunktion des atomaren Zentrums kann als eine Mischung aus verschiedenen Zuständen ( $\Sigma$ ,  $\Pi$ , g, u, Singlett, Triplett) betrachtet werden, über die das angeregte Atom mit seinen Nachbarn in Wechselwirkung tritt. Die beste Zusammensetzung der Mischung ist aber unsicher. Um zu demonstrieren, welche Auswirkungen die Zusammensetzung hat, wurden die Rechnungen mit drei verschiedenen effektiven Potentialen durchgeführt:  $V_1$  enthält keine g-Zustände, da diese aus Symmetriegründen hier nicht vorkommen sollten. Bei  $V_2$  wurde die Spin-Bahn Kopplung vernachlässigt, es enthält nur Singlett Zustände, sowohl  $\Sigma$  als  $\Pi$ , in g- aber auch in u-Symmetrie. Für  $V_3$  wurden schließlich alle in Frage kommenden Zustände gemischt (siehe dazu auch [38]).

Alle drei effektiven Potentiale sind beim Gleichgewichtsabstand nächster Nachbarn im Kristallgitter ( $3,75 \text{ \AA}$ ) abstoßend. Bei  $5,35 \text{ \AA}$  haben sie ein flaches Minimum. Ihr Verlauf entspricht in etwa der oberen Potentialkurve in Abbildung 19.



Mit einem Moleküldynamik Programm wurde nun die Wechselwirkung des angeregten Atoms mit dem Kristall simuliert. Da ein realer Kristall keine perfekte Oberfläche hat, wurden die Rechnungen auch für die Fälle durchgeführt, daß das angeregte Atom nicht von der maximalen Zahl nächster Nachbarn umgeben ist. Bei einer (111) Oberfläche (Abbildung 20) ist es von 6 Oberflächenatomen umgeben und hat in der tiefer liegenden Schicht noch 3 weitere nächste Nachbarn (also insgesamt 9). In einer (100) Oberfläche gibt es 4 Nachbarn und 4 weitere in der tieferen Schicht (insgesamt 8). Cui et al. [48] simulierten nun atomare Zentren mit 1 bis 6 (111) bzw. 0 bis 4 (100) nächsten Nachbarn an der Oberfläche. Für die (100) Oberfläche wurden die Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung der Nullpunktenergie  $N$  durchgeführt. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Ein Strich bedeutet, daß keine Desorption erfolgt.

Die berechneten kinetischen Energien sind mit der Abschätzung  $E_K \cong 0,075$  eV verträglich, zeigen aber eine so starke Abhängigkeit vom vorgegebenen effektiven Wechselwirkungspotential, daß man die Ergebnisse nicht allzu ernst nehmen sollte. Bemerkenswert ist der große Einfluß einer nicht perfekten Umgebung (fehlende nächste Nachbarn) auf das Desorptionsverhalten, der soweit führen kann, daß das angeregte Atom nicht mehr desorbiert wird und an der Oberfläche hängen bleibt.

Schließlich wurde von Cui et al. [48] auch der Fall berücksichtigt, daß das angeregte Ar-Atom nicht direkt an der Kristalloberfläche, sondern in der nächst tieferen Schicht liegt. Die Simulation ergibt, daß unter diesen Umständen keine Desorption erfolgt, wieder in Übereinstimmung mit der Abschätzung aus der umgesetzten Energie und den geometrischen Gegebenheiten. Daraus folgt insbesondere, daß die Desorption von Grundzustandsatomen durch den atomaren Mechanismus ausgeschlossen ist.

Man kann allerdings nicht annehmen, daß die in großer Entfernung vom Edalgaskristall getroffenen Grundzustandsatome alle über den molekularen Mechanismus desorbiert worden sind. Für dipololerlaubte Übergänge liegen die Lebensdauern angeregter Edelgasatome bei  $\tau = 10^{-9} \dots 10^{-8}$  s (siehe Abschnitt 4.3). Im extremsten Fall legt ein angeregtes  $Ne^3P_1$ -Atom mit  $E_K = 0,45$  eV während seiner Lebensdauer ( $\tau = 20,3$  ns) eine Strecke von  $42 \mu m$  zurück. Nur jedes  $10^{10}$ te desorbierte Atom ist in einem Abstand von 1 mm noch angeregt.

**Tabelle 11:** Kinetische Energien (in eV) desorbierter angeregter Atome nach Computersimulationen von Cui et al. [48] für verschiedene Wechselwirkungspotentiale ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ) Oberflächen, Nullpunktsenergien  $N$  und Umgebungen (Anzahl nächster Nachbarn).

Anzahl nächster Nachbarn	$V_1$					$V_2$		$V_3$
	(100) Oberfläche							
	N=0	N=0,01	N=0	N=0,01	N=0	N=0,01	N=0	
4	0,024	0,033	0,087	0,107	-	-	-	
3	-	0,021	0,074	0,087	-	-	-	
2	-	-	0,052	0,060	-	-	-	
1	-	-	0,033	0,049	-	-	-	
0	-	-	0,019	0,028	-	-	-	
			(111) Oberfläche					
6	0,055		0,130				0,045	
3	0,039		0,109				-	
4	0,023		0,091				-	
3	-		0,070				-	
2	-		0,054				-	
1	-		-				-	

Die Argumentation gilt ebenso für angeregte Moleküle  $\text{Ne}_2^+$  und  $\text{Ar}_2^+$ , deren Desorption durch den atomaren Mechanismus auch möglich ist [44,49]. Schon in geringem Abstand zur Kristalloberfläche sind die meisten Moleküle (durch dipolerlaubte Übergänge in den Grundzustand) dissoziiert, so daß massenspektrometrisch nur Atome nachgewiesen werden.

Eine Ausnahme stellen in dieser Beziehung metastabile Atome dar. Sie allein können nach ihrer Desorption im angeregten Zustand einen Detektor erreichen (siehe Abschnitt 2.3). Ansonsten erfolgt der Nachweis angeregter Atome (und Moleküle) spektroskopisch aufgrund ihrer charakteristischen Fluoreszenz.

Aus obigen Daten läßt sich auch die Desorptionszeit abschätzen. Bei einem Abstand von  $10 \text{ \AA}$  besteht zwischen dem angeregten Atom und dem Kristall keine nennenswerte Wechselwirkung mehr. Diese Strecke wird in  $2,4 \cdot 10^{-13} \text{ s}$  zurückgelegt. Etwa den gleichen Wert erhält man mit der Annahme, daß die Desorptionszeit einer Gitterschwingung des Kristalls entspricht [39]. Aus der Phononenenergie (Ne:  $6,8 \text{ meV}$ ) errechnet man eine Schwingungsfrequenz von  $1,6 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$  und eine Schwingungszeit von  $6,1 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ . Durch den atomaren Mechanismus können also tatsächlich angeregte Atome desorbiert werden, da ihre Lebensdauer um Größenordnungen länger ist als die Desorptionszeit.

Es soll nun versucht werden, aus dem atomaren Desorptionsmodell die Breite der Energieverteilung FWHM ( $E_K$ ) desorbierter Atome abzuschätzen. Wie in Abbildung 19 angedeutet, ist schon bei der Anregung von Grundzustandsatomen (Energie  $E_s$ ), wegen deren Schwingungen um den Gleichgewichtsabstand 0, eine Verteilung von  $E_H + E_K$  auf der oberen Potentialkurve vorgegeben. Diese Verteilung wird zusätzlich verbreitert durch den Umstand, daß die Umgebung des angeregten Atoms nicht perfekt ist, sondern von einer variablen Anzahl nächster Nachbarn ausgegangen werden muß. Dabei wird der Energieschwerpunkt zu kleineren Werten hin verschoben, wie die Modellrechnung von Cui et al. [48] zeigt.

Beide Faktoren zusammen bestimmen die Verteilung von  $E_H + E_K$  und sollten näherungsweise auch die Breite der Verteilung von  $E_s$  (Anregungsenergie eines Oberflächenexzitons) widerspiegeln. Aus spektroskopischen Daten [26,27] erhält man: FWHM ( $E_s$ ) =  $0,05 \text{ eV}$  für Ar und  $\approx 0,21 \text{ eV}$  für Ne (siehe auch eigene Messungen, Kapitel 4).

Nimmt man bei der Aufteilung von  $E_H + E_K$  wiederum an,  $E_H : E_K = 1:3$ , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{FWHM}(E_s) &\approx 0,75 \cdot \text{FWHM}(E_H + E_K) \\ &\approx 0,04 \text{ eV (Ar) bzw. } \approx 0,16 \text{ eV (Ne)}. \end{aligned}$$

Bei hohen Teilchendichten desorbierter Atome müßte man für deren Energieverteilung auch Stöße nach der Desorption berücksichtigen. Das ist aber hier nicht nötig. Wie eine Abschätzung in Abschnitt 4.2 zeigt, sind die Teilchendichten bei Photonenanregung mit Synchrotronstrahlung

so gering, daß Stöße desorbierter Atome untereinander vernachlässigt werden können.

## 4. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Totale Desorptionsyields von Ne, Ar, Kr und Xe

In Abbildung 21 sind typische Beispiele der massenspektrometrisch gemessenen totalen Desorptionsyields von festem Ne, Ar, Kr und Xe als Funktion der Anregungsenergie dargestellt. Die spektrale Auflösung beträgt 10 Å (HIGITI). Die Messungen wurden bei T = 5,8 K (Ne) bzw. T = 6,2 K (Ar, Kr, Xe) durchgeführt. Eine Abschätzung der Probendicke aus der aufgefrorenen Gasmenge ergab: 10 nm (Ne), 430 nm (Ar), 80 nm (Kr) und 2 µm (Xe).

Die dargestellten Kurven wurden folgendermaßen aus den Rohdaten (Meßkurven) gewonnen: Gemessen wird ursprünglich die Signalstärke  $S(\lambda)$  als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Darin ist ein Untergrund  $U$  (Hintergrunddruck, siehe Abschnitt 2.3) enthalten, der unter den gegebenen Versuchsbedingungen konstant bleibt. Er wird vom Signal subtrahiert und das Ergebnis auf die Intensität des anregenden Lichtes  $I(\lambda)$  (Abbildung 2) normiert. Als Ergebnis erhält man den Desorptionsyield:

$$D(\lambda) = \frac{S(\lambda) - U}{I(\lambda)}$$

und nach der Umrechnung von Wellenlängen in Energien die relativen totalen Desorptionsyields  $D(E)$  aus Abbildung 21.

"Desorptionsyield" bedeutet in diesem Zusammenhang: Anzahl desorbierter Atome pro einfallendes Photon und nicht: Anzahl desorbierter Atome pro absorbiertes Photon, denn die einfallenden Photonen werden zum Teil reflektiert. Die Reflektivität  $R(\lambda)$  fester Edelgase ist entscheidend von den Präparationsbedingungen der jeweiligen Probe abhängig. Um eine Reflexionskorrektur der Yield-Kurven durchführen zu können, müßte man  $R(\lambda)$  für jede einzelne Probe neu messen. Dafür fehlten aber hier die technischen Voraussetzungen.

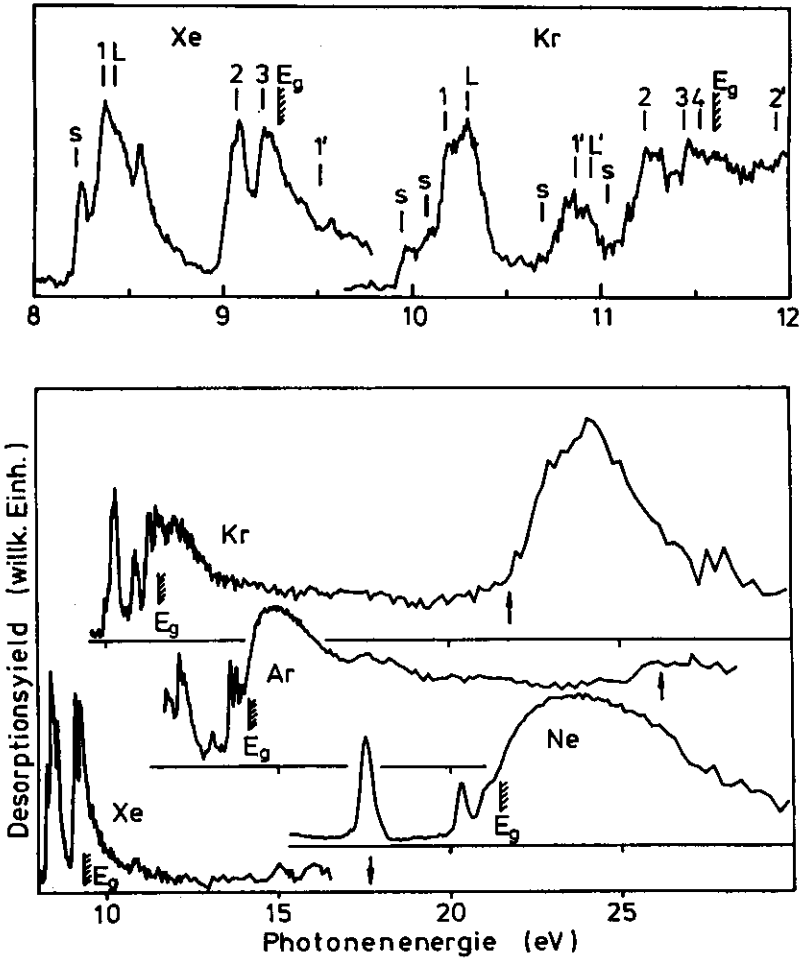


Abbildung 21:

Massenspektrometrisch gemessene totale Desorptionsyields von festem Ne, Ar, Kr und Xe als Funktion der Anregungsenergie; unten: die Pfeile bezeichnen den Einsatz der inelastischen  $e^-e^-$  Streuung; oben: Spreizung für Xe und Kr, für Ne und Ar siehe Abbildung 26;  $E_g$ : Bandabstand; n,n',L,L': Volumenezzitonen; s: Oberflächenexzitonen.

### Exzitonenbereich

-----

Bei Anregung der Edelgaskristalle mit Photonenenergien im Bereich  $h\nu < E_g$  stimmt der Verlauf der totalen Desorptionsyields (Abbildung 21) weitgehend mit den entsprechenden Absorptionskurven (Abbildung 12) überein. Ausgeprägte Maxima treten bei Anregung von Volumensexzitonen auf, Oberflächensexzitonen sind angedeutet. Dieser Sachverhalt soll etwas genauer untersucht werden.

Für die Lichtabsorption gilt das Beersche Gesetz:

$$I(s) = I_0 \exp(-s \cdot A)$$

mit  $I_0$  = Intensität (Photonen/Zeit) des einfallenden Lichtes;  $I(s)$  = Intensität nach Durchqueren einer absorbierenden Schicht mit Dicke  $s$ ;  $A$  = Absorptionskoeffizient.

Daraus erhält man die Zahl der in einer Schicht mit Dicke  $s$  absorbierten Photonen/Zeit:

$$N = I_0 - I(s) = I_0 - I_0 \cdot \exp(-s \cdot A) \quad (1)$$

Für den Fall, daß  $s \cdot A$  sehr klein ist, kann man die Exponentialfunktion in einer Reihe entwickeln und nach dem linearen Term abbrechen:

$$N \approx I_0 - I_0(1 - s \cdot A) = I_0 \cdot s \cdot A \quad (2)$$

Wenn jetzt  $d$  die Dicke einer desorptionsaktiven Oberflächenschicht eines Edelgaskristalls bezeichnet, dann ist der Desorptionsyield  $D$  proportional zur Zahl der Photonen, die in dieser Schicht absorbiert werden:

$$D \sim \frac{N}{I_0} = d \cdot A \quad (3)$$

Voraussetzung ist lediglich, daß das Produkt  $d \cdot A = -\ln(I(d)/I_0)$ , das man auch als "optische Dichte" der Schicht  $d$  bezeichnet, hinreichend klein ist.

Nach Reimann et al. [44] erfolgt die Desorption durch den molekularen Mechanismus ausschließlich aus den ersten fünf, hauptsächlich (92 %) sogar aus den ersten drei Monolagen eines Argonkristalls. Messungen von O'Shaughnessy et al. [46] ergaben, daß bei Xenonkristallen praktisch nur die erste Monolage desorptionsaktiv ist (siehe auch Abschnitt 3.5). Dasselbe gilt für den atomaren Desorptionsmechanismus (siehe Abschnitt 3.6) in Argon [48]. Aus der Dissertation von Saile [28] entnimmt man das Minimum der Transmission  $I(d)/I_0 = 0,87$  für eine  $16 \text{ \AA}$  dicke (= 3 Monolagen) Argon-Probe und ebenfalls 0,87 für eine Xenon-Probe mit  $d = 5 \text{ \AA}$  (eine Monolage). Die maximale optische Dichte beträgt demnach in beiden Fällen  $d \cdot A = 0,14$  für die desorptionsaktive Schichtdicke. Bei Neon machen Saile und Koch [26] keine genauen Angaben über die Dicke der untersuchten Probe. Aufgrund der Beschreibung kann man aber abschätzen, welches die passende Meßkurve ist und  $d \cdot A = 0,3$  im Maximum ablesen.

Einsetzen der Werte für  $d \cdot A$  in (1) und (2) ergibt eine maximale Abweichung von 7 % (Ar, Xe) bzw. 14 % (Ne), so daß die Näherung (2) gerechtfertigt ist. Damit gilt auch (3). Insbesondere ist also der Desorptionsyield  $D$  proportional zum Absorptionskoeffizienten  $A$ , wodurch die auffallende Ähnlichkeit zwischen den Kurven aus Abbildung 12 und denen aus Abbildung 21 erklärt wird. Das Ergebnis  $D \sim A$  ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß der Desorptionsyield durch die Eindringtiefe  $l = A^{-1}$  der Photonen im Kristall bestimmt wird.

Insgesamt lassen sich aus dem Verlauf des totalen Desorptionsyields über die photonenstimulierte Desorption fester Edelgase folgende Aussagen ableiten:

1. Desorption ist eine Folge der Bildung von Exzitonen, denn die Maxima der Desorptionsyields liegen genau bei den Photonenenergien, die zur Erzeugung von Exzitonen führen.
2. Die desorptionsaktive Oberflächenschicht ist höchstens einige Monolagen dick. Das folgt aus der Übereinstimmung der Linienformen von Desorptions- und Absorptionsmaxima.

Weitergehende Aussagen über die zugrunde liegenden Mechanismen sind aus den hier vorliegenden Daten nicht abzuleiten. Dazu bedarf es



spezifischerer Messungen, deren Ergebnisse in den nächsten Abschnitten vorgestellt werden.

### Interbandbereich

-----

Schwieriger als im Exzitonbereich ist die Interpretation des Verlaufs der totalen Desorptionsyields im Interbandbereich, also bei Photonenenergien  $h\nu > E_g$ . Zwar kann es auch hier (besonders bei Kr und Xe) zur Anregung von Exziton<sup>g</sup>en der  $n'$ -Serie ( $j = 1/2$ ) kommen, im allgemeinen werden aber primär freie Elektronen im Leitungsband und freie Löcher im Valenzband erzeugt. Die Absorptionswahrscheinlichkeit für Photonen sollte dabei im wesentlichen durch die kombinierten Zustandsdichten der beteiligten Bänder bestimmt sein. Allerdings ist die Übereinstimmung von Bandstrukturrechnungen [33] mit experimentellen Ergebnissen unbefriedigend. Offenbar kann auch hier die Elektron-Loch Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden [2].

Voraussetzung für die in dieser Arbeit diskutierten Desorptionsmechanismen ist eine exzitonische Anregung des Kristalls. Für die Interpretation der Desorptionsyields interessiert daher vor allem die Frage, auf welche Weise nach der Erzeugung freier Elektronen und Löcher Exziton<sup>g</sup>en gebildet werden. Dieses Problem wird ausführlich von Reimann et al. [44] am Beispiel Argon diskutiert und soll im folgenden kurz referiert werden.

Schnelle Elektronen im Leitungsband thermalisieren innerhalb von  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  Sekunden. Das ist dieselbe Größenordnung wie die Lebensdauer freier Löcher. Da keine Rekombinationslumineszenz bei  $h\nu = E_g$  beobachtet wird, muß man annehmen, daß alle freien Löcher im  $R_2^+$ -Zentrum lokalisiert werden, bevor sie mit Elektronen rekombinieren. Beim Elektreneinfang werden zunächst hochangeregte  $R_2^*$ -Zentren gebildet, die anschließend strahlungslos zu m-STE Zentren relaxieren. In unmittelbarer Nähe der Kristalloberfläche kann es dabei vor oder nach dem strahlenden Zerfall des m-STE zur Desorption kommen (siehe Abschnitt 3.5). Die  $R_2^+$ - bzw.  $R_2^*$ -Zentren sind praktisch unbeweglich. Deswegen wird der Desorptionsyield hauptsächlich durch den Erzeugungsort und das Diffusionsverhalten freier Löcher bestimmt.

Reimann et al. [44] beschreiben die Diffusion freier Löcher durch eine eindimensionale Diffusionsgleichung. Da sie ihre Proben durch Beschuß mit schnellen Ionen anregen, wird die primär erzeugte Verteilung freier Löcher als homogen angesetzt. Die allgemeine Lösung beschreibt die Konzentration freier Löcher unter stationären Bedingungen als Funktion des Abstandes zur Oberfläche. Sie enthält die Diffusionslänge  $l_+$  freier Löcher und zwei weitere Parameter für die Randbedingungen an der Probenoberfläche und der Metallunterlage. Unter der Voraussetzung, daß nur die in unmittelbarer Nähe der Oberfläche lokalisierten Löcher zur Desorption beitragen, wird aus dieser Lösung der Desorptionsyield als Funktion der Dicke der gesamten Probe berechnet. Mit den Randbedingungen, daß die Metallunterlage 100 % der freien Löcher quentcht und die Oberfläche 90 % reflektiert (beide Annahmen werden durch andere experimentelle Ergebnisse gerechtfertigt), wird das Modell an die Meßergebnisse angepaßt. Die Autoren erhalten  $l_+ = 23$  nm als Diffusionslänge freier Löcher in Ar-Kristallen. Der Desorptionsyield nimmt zunächst bei geringen Probendicken zu und geht dann bei  $\approx 3 l_+$  in die Sättigung.

Die Desorption nach Anregung der Edelgaskristalle im Interbandbereich ist demnach über den Umweg der Bildung freier Elektronen und Löcher, Diffusion und Lokalisierung freier Löcher und Elektroneneinfang schließlich auf denselben molekularen Mechanismus zurückzuführen, wie nach der Erzeugung freier Exzitonen. Der Verlauf der Kurven aus Abbildung 21 kann deswegen folgendermaßen interpretiert werden:

Für Photonenenergien im Bereich zwischen  $E_g$  und den mit Pfeilen bezeichneten Werten werden die totalen Desorptionsyields bei dünnen Edelgasproben wie im Exzitonenbereich vorwiegend durch die Eindringtiefe des anregenden Lichtes bestimmt. Bei dicken Proben beobachtet man, daß die Yields im Interbandbereich gegenüber dem Exzitonenbereich zunehmen. Offenbar macht sich hier der Umstand bemerkbar, daß zunehmend freie Löcher aus dem Inneren des Kristalls an die Oberfläche diffundieren, wo sie nach ihrer Lokalisierung zur Desorption beitragen. Die generelle Abnahme des Anteils aus dem Interbandbereich im Verhältnis zum Exzitonenbereich von Ne nach Xe kann nicht durch den Desorptionsmechanismus erklärt werden, der ja in beiden Fällen derselbe ist. Vielmehr müssen die Ursachen hierfür im unterschiedlichen Diffusions- oder Lokalisierungsverhalten freier Exzitonen und freier Löcher gesucht werden. Die Beantwortung der Frage liegt aber außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Freie Elektronen im Leitungsband können durch Phononenerzeugung Energie abgeben, bis sie den Bandboden bei  $E_g$  erreichen. Dieser Prozeß ist aber bei hochenergetischen Elektronen nicht besonders effektiv, da die maximalen Phononenenergien mit  $\cong 5$  meV (Tabelle 6) extrem niedrig sind. Wesentlich effektiver ist die inelastische Streuung an Valenzelektronen, wobei entweder freie Exzitonen oder weitere freie Elektronen und Löcher erzeugt werden [2]. Inelastische  $e^-e^-$ -Streuung kann aber erst einsetzen, wenn die kinetische Energie des Leitungsbandelektrons größer als die zur Erzeugung eines  $n = 1$  Exzitons benötigte Energie  $E_{n=1}$  wird, also bei Photonenenergien  $h\nu > E_g + E_{n=1}$ .

Müller et al. [51] beobachteten eine stufenförmige Zunahme der Fluoreszenzausbeute der M-Bande von festem Argon bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 25,5$  eV. Nach Roick [2] liegt derselbe Einsatz für Krypton bei 21,5 eV und für Xenon bei 18,0 eV. Dieser Werte sind in recht guter Übereinstimmung mit  $h\nu = E_g + E_{n=1}$  (siehe Tabelle 7). Die Zunahme der Fluoreszenzausbeute wird deswegen dem Einsatz der inelastischen  $e^-e^-$  Streuung zugeschrieben.

Bei den Messungen der totalen Desorptionsyields (Abbildung 21) reichte für Ne die maximale Photonenenergie ( $\cong 30$  eV) und für Xe die Meßzeit nicht aus, um in den Bereich  $h\nu > E_g + E_{n=1}$  vorzustößen. Jedoch wird bei festem Ar und ganz besonders bei Kr hier eine Zunahme des Desorptionsyields beobachtet. Im Fall von Kr erreicht er ein Maximum bei  $h\nu \cong 24$  eV, um bei noch höheren Photonenenergien wieder abzusinken. Da die Desorption nur aus einer sehr oberflächennahen Schicht des Kristalls erfolgen kann, ist die Abnahme möglicherweise wieder ein Effekt der Eindringtiefe des anregenden Lichtes. Es ist aber auch denkbar, daß die inelastische  $e^-e^-$  Streuung eine Art Resonanzverhalten bei  $h\nu \cong 2E_g$  zeigt. In diesem Fall könnte man den Vorgang aber nicht durch die Erzeugung eines freien Elektron-Loch Paares und anschließende Streuung des Elektrons beschreiben, sondern beides zusammen als ein einziges komplexes Ereignis, das sich praktisch gleichzeitig und an einem Ort abspielt (siehe dazu auch [51]).

### Thermische Effekte

-----

Um sicher zu gehen, daß die Desorption nur auf elektronische Mechanismen zurückzuführen ist, soll abgeschätzt werden, ob thermisch bedingte Desorption unter den gegebenen Umständen ausgeschlossen werden kann. Als Beispiel wird Neon gewählt, weil hier bei der Lokalisierung freier Exzitonen besonders viel Energie in Form von Phononen an das Kristallgitter abgegeben wird und die Bindungsenergien von Grundzustandsatomen besonders niedrig sind. Beides begünstigt die thermische Desorption.

Im Bereich der Anregungsenergie von Neon weist die Apparatur HIGITI Photonenflüsse von  $< 10^{12}$ /sec auf. Da die Synchrotronstrahlung gepulst ist mit einer Pulslänge von 0,13 ns und einem Pulsabstand von 240 ns, erhält man  $\cong 10^{15}$  Photonen/sec im Puls. Nimmt man an, daß die gesamte Photonenenergie  $h\nu \cong 17$  eV in Form von Phononen an den Kristall abgegeben wird, so ergibt sich ein momentaner maximaler Wärmefluß von  $F = 1,7 \cdot 10^{16}$  eV/sec =  $2,7 \cdot 10^{-3}$  W. Die Fläche des Fokus beträgt  $A = 1 \text{ mm}^2$ . Die Wärmeleitfähigkeit  $C$  von festem Neon ist nach [52]:  $C \cong 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bei  $T = 7$  K. Die Dicke  $d$  der Proben lag in jedem Fall bei  $\cong 1 \mu\text{m}$ . Aus diesen Daten läßt sich der Temperaturunterschied zwischen der gekühlten Unterlage und der Oberfläche der Probe berechnen:

$$\Delta T = \frac{d \cdot F}{A \cdot C} = \frac{10^{-6} \text{ m} \cdot 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ WmK}}{10^{-6} \text{ m}^2 \cdot 2 \text{ W}} \cong 10^{-3} \text{ K}$$

Dies ist aber nach dem in Abschnitt 2.3 gesagten viel zu wenig, um einen meßbaren Effekt hervorzurufen.

#### 4.2 Laufzeitmethoden

Sämtliche in diesem und im nächsten Abschnitt (4.3) vorgestellten Ergebnisse wurden an Edelgasproben gemessen, die nach der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Präparationsmethode hergestellt wurden. Dabei erhält man grobkristalline Schichten, die typischerweise 1...10  $\mu\text{m}$  dick sind. Die Probentemperatur während der Messungen betrug in den meisten Fällen  $T = 4...6$  K.

### Laufzeitkurven von Ne, Ar und Kr

-----

Wegen der geometrischen Anordnung bei den Laufzeitmessungen akzeptiert der Channelplatedetektor einen etwa 10 mrl größeren Raumwinkel als bei Fluoreszenzmessungen. Außerdem registriert er neben dem Signal metastabiler Atome auch die gesamte Fluoreszenz (integral) und das Streulicht von der Edelgasprobe. Die maximale Zählrate liegt daher unter den üblichen Meßbedingungen bei  $\cong 10^6$  cps. Sie muß reduziert werden, wenn man Sättigungseffekte vermeiden will. Deswegen wurden für die Messungen von Laufzeit und partiellen Desorptionsyield metastabiler Atome die Spalte des Primärmonochromators auf  $100 \mu\text{m}$  ( $\Delta\lambda = 0,5 \text{ \AA}$ ) eingestellt. Auf diese Weise erhält man maximale Zählraten von  $< 10^5$  cps, wobei nachweislich noch keine Sättigung des Detektors und der nachfolgenden Elektronik auftritt.

Typische Laufzeitkurven von Ne, Ar und Kr sind in Abbildung 22 zusammengestellt. Die großen Maxima auf der linken Seite sind auf das prompte Signal bei geöffnetem Chopperspalt zurückzuführen. Sie werden hauptsächlich durch Streulicht und Fluoreszenz der Probe verursacht. Ihre Breite entspricht in etwa der Öffnungszeit des Choppers und wird durch die gewählte Chopfrequenz (Abschnitt 2.3) festgelegt. Sie bestimmt die Zeitaufösung, mit der die nachfolgenden Strukturen gemessen werden können. Außerdem wird vom prompten Signal der Nullpunkt der Zeitskala abgeleitet.

Die Maxima bei Zeiten  $> 30 \mu\text{s}$  werden metastabilen Atomen zugeordnet. Ihre Intensität ist besonders bei Ar sehr viel geringer als die des prompten Signals. Deswegen wurden trotz hoher integraler Zählraten die Laufzeitkurven durch Addition der Signals aus einigen  $10^5$  Chopperperioden gewonnen, um statistische Schwankungen genügend klein zu halten. Auf diese Weise wurden im Maximum des Signals metastabiler Atome bis zu  $10^4$  (Ne) bzw.  $10^3$  (Ar) Ereignisse/Kanal registriert.

Es soll nun diskutiert werden, ob die Kurven von Abbildung 22 die tatsächlichen Laufzeitverteilungen desorbierteter Atome wiedergeben. Dabei stellt sich zuerst die Frage, wie groß die Streuung der Laufstrecken ist. Atome, die den Rand des Detektors ( $\emptyset 25 \text{ mm}$ ) treffen, legen eine längere Strecke zurück als solche, die in der Mitte ankommen. Die dadurch bedingten Laufzeitunterschiede liegen aber nach geometrischen

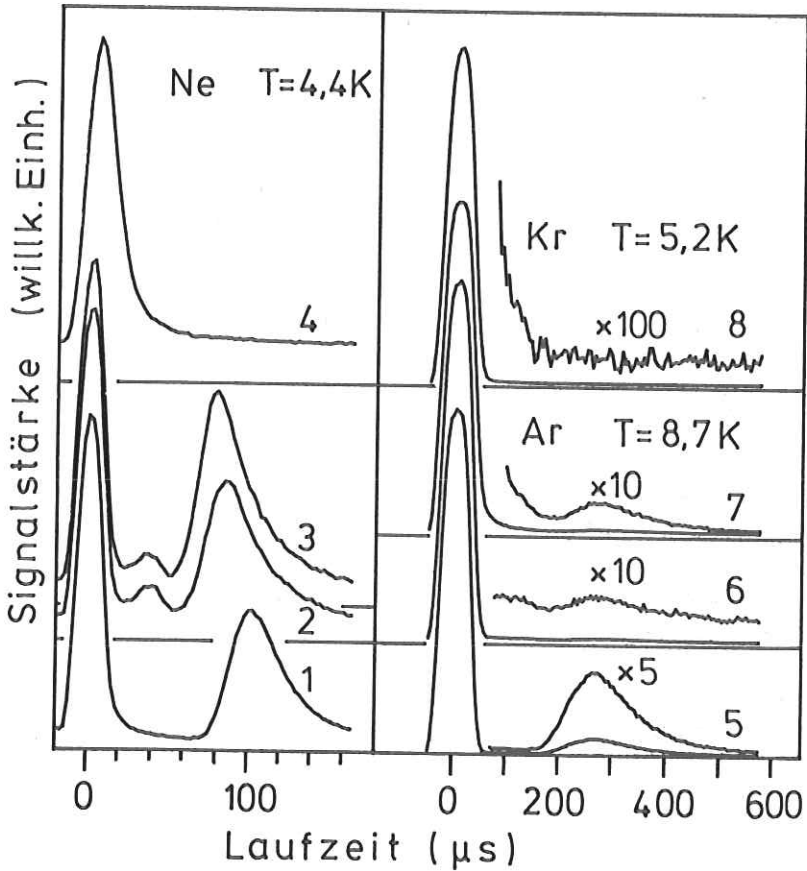


Abbildung 22:

Laufzeitverteilungen desorbierter metastabiler Atome; Photonenenergien (in eV): 1) 17,15 (s); 2) 19,00 (3p); 3) 19,16 (3p); 4) 24,80 ( $>E_g$ ); 5) 11,86 (s); 6) 15,50 ( $>E_g$ ); 7) 27,00 ( $>E_g + E_{n=1}$ ); 8) 9,94 (s); Laufstrecke = 134 mm.

Überlegungen unter 1 % der Gesamtlaufzeit und können deswegen vernachlässigt werden.

Werden verschiedene Isotope mit der gleichen Energie desorbiert, so verhalten sich ihre Laufzeiten  $t$  wie die Wurzel aus den Massen:  $t_1 : t_2 = \sqrt{m_1 : m_2}$ . Natürliches Neon besteht zu 90,9 % aus  $^{20}\text{Ne}$  und zu 8,8 % aus  $^{21}\text{Ne}$ . Daraus folgen Laufzeitunterschiede von 2,5 %. Das liegt gerade an der Nachweisgrenze der verwendeten Apparatur, kann aber wegen der Dominanz von  $^{20}\text{Ne}$  vernachlässigt werden. Natürliches Argon besteht zu 99,6 % aus  $^{40}\text{Ar}$ , so daß keine merklichen Isotopeneffekte auftreten können.

Die nächste Frage betrifft den Startzeitpunkt eines Atoms. Ist er hinreichend gut definiert, oder kann er durch den Zeitraum zwischen Absorption eines Photons und vollendeter Desorption merklich modifiziert werden? Nach der Abschätzung in Abschnitt 3.6 dauert die eigentliche Desorption  $< 10^{-12}$  sec. Dazu kommt beim atomaren Desorptionsmechanismus nur noch die Zeit zwischen Erzeugung und Lokalisierung freier Exzitonen, die sich auch im Anklingen der Fluoreszenz lokalisierter Zentren äußert. Aus den Kurven von Abbildung 24 (Abschnitt 4.3) entnimmt man für Ne- und Ar-Kristalle  $10^{-10}$  sec als obere Grenze. Das ist der gesuchte Zeitraum für den atomaren Mechanismus.

Der Vollständigkeit halber sei hier erwähnt, daß der Zeitraum zwischen Photonenabsorption und vollendeter Desorption beim molekularen Mechanismus hauptsächlich durch die strahlende Lebensdauer des molekularen Zentrums bestimmt ist, die zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-5}$  sec liegen kann (siehe Tabelle 8).

Die zeitliche Breite des Anregungspulses ist durch die Schlitzbreite der Chopperscheibe und die gewählte Frequenz bestimmt. Sie betrug minimal 17  $\mu\text{s}$ , so daß durch den atomaren Desorptionsmechanismus keine meßbare zusätzliche zeitliche Verschmierung des Signals zu befürchten ist. Es wird aber genau durch diese zeitliche Breite des anregenden Lichtes modifiziert. Die Form der gemessenen Kurven aus Abbildung 22 stellen die Faltung aus den wahren Laufzeitkurven mit der zugehörigen Zeitfunktion der Anregung dar.

Der Einfluß auf die Strukturen bei 100  $\mu\text{s}$  bzw. 80  $\mu\text{s}$  von Ne und die bei 260  $\mu\text{s}$  von Ar ist aber sehr gering. Wie Tests ergaben, werden diese durch Faltung mit der Anregungsfunktion nur um wenige Prozent verbreitert. Die Struktur bei 35  $\mu\text{s}$  von Ne ist allerdings auflösungsbegrenzt. Ihre zeitliche Breite ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich der der Anregungsfunktion. Auf eine "Entfaltung" der Laufzeitkurven kann verzichtet werden, da man im ersten Fall vernachlässigbare Änderungen erhält und im zweiten Fall aufgrund der geringen Zahl von Meßpunkten das Ergebnis nicht verläßlich wäre.

Schließlich muß noch abgeschätzt werden, ob die Laufzeitverteilungen durch Stöße desorbierter Atome untereinander auf dem Weg zwischen Probe und Detektor beeinflußt werden können. An der Apparatur SUPERLUMI ist der Photonenfluß  $< 10^{12}$  sec bei 100 mA Strom des Speicherringes und 10 Å Monochromatorauflösung. Die Messungen wurden bei  $\cong 30$  mA und 0,5 Å durchgeführt. Das ergibt eine Anregungsintensität von  $\cong 10^{10}$  Photonen/sec. Nach Abschnitt 4.5 ist der absolute Desorptionsyield  $< 10^{-1}$ . Während der Öffnungszeit des Choppers (einige  $10^{-5}$  sec) werden demnach  $< 10^4$  Atome desorbiert. Der Stoßquerschnitt eines Atoms ist sicherlich  $< (10 \text{ nm})^2$ . Das ergibt für  $10^4$  Atome einen gesamten Querschnitt von  $10^6 \text{ nm}^2$ . Das anregende Licht ist auf etwa  $1 \text{ mm}^2$  der Probenoberfläche fokussiert. Angenommen, alle desorbierten Atome bewegen sich senkrecht zur Oberfläche, so daß der Querschnitt des Atomstrahls nicht aufgeweitet wird, dann ist die Stoßwahrscheinlichkeit eines Atoms  $< 10^6 \text{ nm}^2 / 1 \text{ mm}^2 = 10^{-6}$ . Bei  $10^4$  Atomen erfolgen also durchschnittlich  $< 10^{-2}$  Stöße pro Chopperperiode, was man vernachlässigen kann. Auch Stöße mit dem Restgas in der Probenkammer werden ausgeschlossen, da bei  $10^{-9}$  mbar die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung km liegt.

Man kann also davon ausgehen, daß die breiten Strukturen der Kurven in Abbildung 22 die tatsächlichen Laufzeitverteilungen desorbierter metastabiler Atome wiedergeben. Sie erscheinen bei Ne und Ar jeweils unter Anregung von Volumen- oder Oberflächenexzitonen. Die Lage des Maximums ist bei Ne von der Art der angeregten Exzitonen abhängig, bei Ar erhält man in jedem Fall immer dieselbe Kurvenform. Nach primärer Erzeugung freier Elektronen und Löcher ( $h\nu > E_g$ ) wird bei Ar nur ein extrem schwaches und bei Ne überhaupt kein Signal desorbierter Atome nachgewiesen. Der erhöhte Untergrund der zugehörigen "Laufzeitkurven" ist wahrscheinlich auf die Fluoreszenz metastabiler Zentren zurückzuführen.



Beispielsweise beträgt die Lebensdauer des  $^3P_2$  a-STE in Ne  $560 \mu\text{s}$  [53]. Bei Photonenenergien  $h\nu > E_g + E_{n=1}$  erhält man wieder ein etwas stärkeres Signal von desoblierten Ar-Atomen. Hier werden durch inelastische  $e^-e^-$  Streuung Exzitonen erzeugt (siehe Abschnitt 4.1). Von Kr konnte trotz intensiver Bemühung weder unter Anregung im Exzitonenbereich noch im Interbandbereich irgendein zeitlich korreliertes Signal nachgewiesen werden. Man muß folglich davon ausgehen, daß der atomare Desorptionsmechanismus in Kr-Kristallen nicht funktioniert.

#### Energieverteilungen metastabiler Atome (Ne, Ar)

-----

Aus den gemessenen Laufzeitverteilungen metastabiler Atome sollen jetzt die zugehörigen Energieverteilungen berechnet werden. Für die kinetische Energie  $E$  der Atome mit Masse  $m$  gilt bei Durchlaufen der Strecke  $s$ :

$$E = \frac{m}{2} \frac{s^2}{t^2}$$

Bedingung ist, daß die Zeitintervalle  $dt$  der Laufzeitverteilungen  $L(t)$  den zugehörigen Energieintervallen  $dE$  der Energieverteilungen  $D(E)$  entsprechen:

$$L(t)dt = D(E)dE$$

Daraus erhält man:

$$D(E) = L(t) \cdot \frac{dt}{dE} = - \frac{t^3}{ms^2} L(t)$$

Da  $E$  aus  $t$  berechnet werden muß und keine absoluten Intensitäten gemessen werden, schreibt man besser:

$$D(c/t^2) \sim t^3 \cdot L(t) \quad (1)$$

mit  $c = ms^2/2 = 1885 \text{ eV}\mu\text{s}^2$  (Ne) bzw.  $3770 \text{ eV}\mu\text{s}^2$  (Ar).

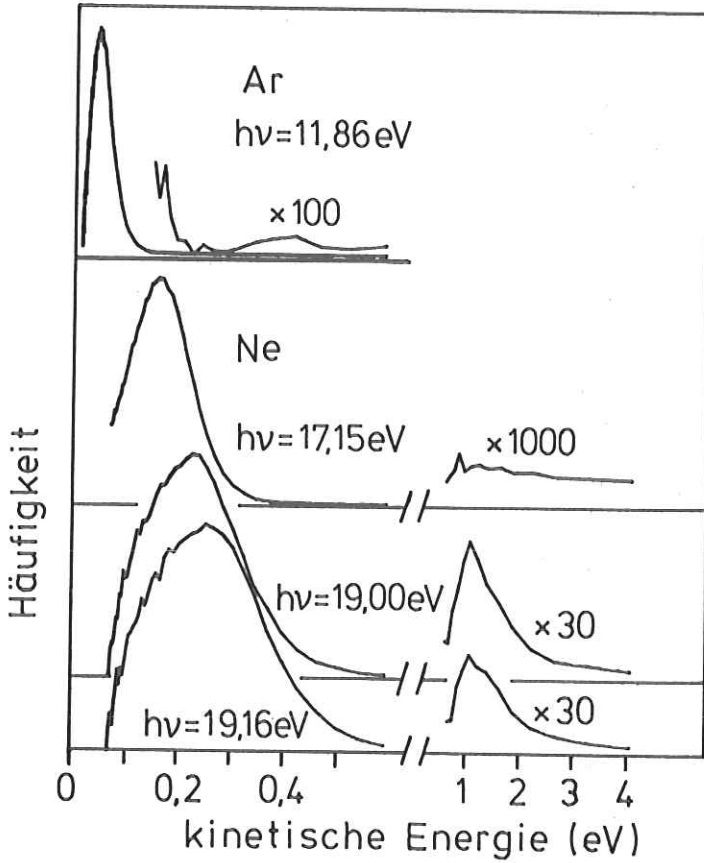


Abbildung 23:

Energieverteilungen desorbierter metastabiler Atome;  $h\nu$  = Anregungsenergie; die Kurven sind untereinander nicht vergleichbar.

Wegen der  $t^3$ -Abhängigkeit werden Intensitäten von langen Laufzeiten in den Energieverteilungen extrem verstärkt. Es ist deswegen besonders wichtig, vor der Konversion der gemessenen Laufzeitverteilungen den Untergrund möglichst genau abzuziehen. Wird zuwenig Untergrund abgezogen, so erhält man als Artefakt in der Energieverteilung ein Maximum bei sehr niedrigen Energien. Als weitere Folge der  $t^3$ -Abhängigkeit werden die Maxima der Energieverteilungen gegenüber den Maxima der zugehörigen Laufzeitverteilungen verschoben.

Vor der Umrechnung von Laufzeitverteilungen in Energieverteilungen muß noch der Zeitnullpunkt bestimmt werden. Dafür wurden Zeitverteilungskurven verwendet, bei denen das prompte Signal nur von Streulicht stammt und nicht durch das An- und Abklingen langlebiger Fluoreszenz beeinträchtigt wird. Der Zeitnullpunkt liegt dann genau in der Mitte dieses symmetrischen Streulichtsignals. Er konnte auf diese Weise mit einer Genauigkeit von  $< \pm 2 \mu\text{s}$  bestimmt werden.

Von den erhaltenen Energieverteilungen desorbierter metastabiler Atome sind einige exemplarisch in Abbildung 23 zusammengestellt. In Tabelle 12 findet man die daraus entnommenen Maxima (= wahrscheinlichste Energie) und vollen Halbwertsbreiten (FWHM). Die Werte wurden aus jeweils etwa 10 Einzelmessungen gemittelt. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus den Unsicherheiten bei der Bestimmung der Laufstrecke ( $134 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ ) und dem Zeitnullpunkt ( $\pm 2 \mu\text{s}$ ). Sie stimmen mit den statistischen Fehlern überein, die man aus der Streuung der Einzelmessungen erhält.

Die Verteilung der kinetischen Energien desorbierter Ne-Atome hängt von der Art der Anregung ab. Werden primär  $n = 1$  Volumen- oder Oberflächenexzitonen erzeugt ( $h\nu = 17,36 \text{ eV}$  bzw.  $17,15 \text{ eV}$ ), so erhält man ein Maximum bei  $0,16 \text{ eV}$ . Nach Anregung von 3p-Exzitonen ( $19,00 \text{ eV}$  bzw.  $19,16 \text{ eV}$ ) verschiebt sich dieses zu  $0,22 \text{ eV}$  bzw.  $0,25 \text{ eV}$  und es taucht ein zweites Maximum bei  $\cong 1,1 \text{ eV}$  auf. Werden höhere Volumenexzitonen angeregt ( $n, n' \geq 2$ ), so erscheint ebenfalls ein Signal metastabiler Atome, dessen Maximum aber aus der vorliegenden Kurve nicht genau zu bestimmen ist.

Tabelle 12

Kinetische Energien desorbierter metastabiler Atome;  $E_w$ : wahrscheinlichste kinetische Energie (Maximum der Verteilung); FWHM: volle Halbwertsbreite der Energieverteilung;  $h\nu$ : Energie der anregenden Photonen; alle Energien in eV; (\*) exemplarisch (siehe Text).

	$E_w$	FWHM	$h\nu$
Neon:	$0,16 \pm 0,01$	0,14	17,15 (*)
	$0,22 \pm 0,015$	0,22	19,00
	$0,25 \pm 0,015$	0,25	19,16
	$1,1 \pm 0,13$	-	$\cong 19$
Argon:	$0,042 \pm 0,002$	0,045	11,86 (*)

Die niederenergetischen Maxima werden metastabilen Atomen zugeordnet, die über den atomaren Mechanismus desorbiert wurden. Die zu erwartende kinetische Energie nach Anregung von Oberflächenexzitonen ( $h\nu = 17,15$  eV) wurde in Abschnitt 3.6 zu 0,34 eV und die Breite (FWHM) der Energieverteilung zu 0,16 eV abgeschätzt. Ein Vergleich mit den Werten aus Tabelle 12 ergibt eine gute Übereinstimmung der Breiten. Dagegen ist die gemessene kinetische Energie um einen Faktor 2 kleiner als die abgeschätzte. Nach Cui et al. [48] (siehe auch Abschnitt 3.6) kann das Ergebnis so verstanden werden, daß die Umgebung des angeregten Oberflächenatoms gestört ist (fehlende nächste Nachbarn). Dadurch erhält es während der Desorption eine geringere kinetische Energie als bei perfekter Umgebung. Nach den Meßergebnissen erfolgt also die Desorption überwiegend von einer gestörten Oberfläche.

Daß man unter Anregung von 3p-Exzitonen bei 19,00 eV etwas höhere kinetische Energien erhält, als unter Anregung von 3s-Exzitonen bei 17,15 eV, wird durch die unterschiedliche Elektronenkonfiguration der Zentren erklärt. Unter der Annahme, daß die Festkörperanregung bei 19,00 eV dem niedrigsten 3p-Niveau freier Ne-Atome mit 18,38 eV [57] entspricht, erhält man eine Verschiebung von 0,62 eV gegenüber 0,48 eV nach

Anregung bei 17,15 eV (siehe auch Leung et al. [39]). Die Verschiebung ist aber die maximale Energie, die während der Desorption umgesetzt werden kann. Eine Änderung muß sich auch in der Energieverteilung desorbierter Atome äußern.

Unter Anregung von 3p-Exzitonen fallen die Verteilungen breiter aus als unter Anregung mit 17,15 eV. Das könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Atome in verschiedenen 3p-Unterniveaus desorbiert werden können. Insgesamt gibt es 10 Unterniveaus zwischen 18,38 eV und 18,97 eV [57]. Die gemessene Verteilung wäre dann eine Überlagerung der Verteilungen, die zu den jeweiligen Unterniveaus gehören.

Während der Flugzeit gibt es strahlende Übergänge dieser 3p-Niveaus in die Zustände  $^3P_2$  und  $^3P_0$  (siehe Abschnitt 4.3), so daß der Detektor zwar metastabile Atome registriert, die jedoch in einem 3p-Zustand desorbiert wurden.

Das hochenergetische Maximum bei 1,1 eV wird auf den molekularen Desorptionsmechanismus zurückgeführt. Wie Abbildung 17 zeigt, kann es nach einer Ne 3p-Anregung zur Molekülbildung kommen. Dabei nähern sich zwei Atome auf einer der gestrichelt gezeichneten attraktiven Potentialkurven aneinander an, bis der Übergang auf eine der mit 2 bezeichneten abstoßenden Potentialkurven erfolgt. Das kann zur Desorption angeregter Atome mit sehr hohen kinetischen Energien führen. Überschlagsweise würde man erwarten, daß die Differenz zwischen der Photonenenergie ( $h\nu = 19,00$  eV) und der elektronischen Energie des angeregten Atoms ( $^3P_2$ : 16,62 eV) zu gleichen Teilen auf die zwei beteiligten Atome verteilt wird. Damit erhält man eine kinetische Energie von  $\cong 1,2$  eV in guter Übereinstimmung mit dem Meßergebnis. Wie die Intensitätsverhältnisse in den Abbildungen 22 und 23 zeigen, spielt aber der molekulare Desorptionsmechanismus hier eine untergeordnete Rolle.

Bei Anregung von 3s-Exzitonen ( $h\nu = 17,15$  eV oder 17,36 eV) können durch den molekularen Mechanismus nur Grundzustandsatome desorbiert werden. Angeregte Atome liefert jetzt ausschließlich der atomare Mechanismus. Deswegen fehlt hier das Maximum bei 1,1 eV in der Energieverteilung.

Desorbierte metastabile Ar-Atome zeigen unabhängig von der Anregungsenergie immer dieselbe Energieverteilung. Offensichtlich gehen höhere Exzitonen in das tiefste Niveau über, bevor sie an der Oberfläche lokalisiert werden. Man findet hier weder Anzeichen, die auf Desorption von Atomen mit der Elektronenkonfiguration  $3s^2p^54p$  (das entspricht  $Ne\ 2s^2p^53p$ ) hindeuten, noch solche, die auf den molekularen Mechanismus schließen lassen. Ein Vergleich des Maximums (0,042 eV) und der vollen Halbwertsbreite (0,045 eV) der Energieverteilung mit den in Abschnitt 3.6 abgeschätzten Werten (Max.: 0,075 eV, FWHM: 0,04 eV) ergibt eine bessere Übereinstimmung als bei Ne. Aber auch hier muß man schließen, daß die Desorption überwiegend von einer gestörten Oberfläche erfolgt.

Anhand der kinetischen Energie desorberter Atome kann klar zwischen molekularem und atomarem Mechanismus unterschieden werden. Ihre Werte liegen im Rahmen der Voraussagen der jeweiligen Modelle. Durch Variation der Anregungsenergie erfolgt die eindeutige Zuordnung. Die Selektivität der Photonenanregung erlaubt die Beobachtung von Desorption, die ausschließlich auf den atomaren Mechanismus zurückgeführt werden muß. Damit wird das atomare Desorptionsmodell erstmals eindeutig experimentell bestätigt.

#### 4.3 Fluoreszenz von Ne und Ar

##### Fluoreszenzspektren und Abklingkurven der Fluoreszenz

-----

Abbildung 24 zeigt typische VUV-Fluoreszenzspektren, wie sie der ortsauflösende Detektor registriert. Die Ne Spektren wurden in II. Ordnung des Monochromators mit einer spektralen Auflösung von  $\Delta\lambda = 0,4 \text{ \AA}$  ( $\Delta E \cong 9 \text{ meV}$ ) und die Ar Spektren in I. Ordnung mit  $\Delta\lambda = 0,9 \text{ \AA}$  ( $\Delta E \cong 10 \text{ meV}$ ) gemessen. Wegen der hohen Auflösung war das Fluoreszenzsignal so schwach, daß die Aufnahme eines Spektrums etwa  $10^3$  sec dauerte. Auf eine Subtraktion des Untergrundes konnte verzichtet werden, da praktisch keiner auftritt. Eine Korrektur der Intensitäten ist nicht nötig, weil die Empfindlichkeit der Apparatur innerhalb des eng begrenzten Meßbereichs konstant ist.

Unter unspezifischer Anregung der Kristalle im Interbandbereich bei 22,54 eV (Ne) bzw. 14,42 eV (Ar) beobachtet man Fluoreszenz aus einer

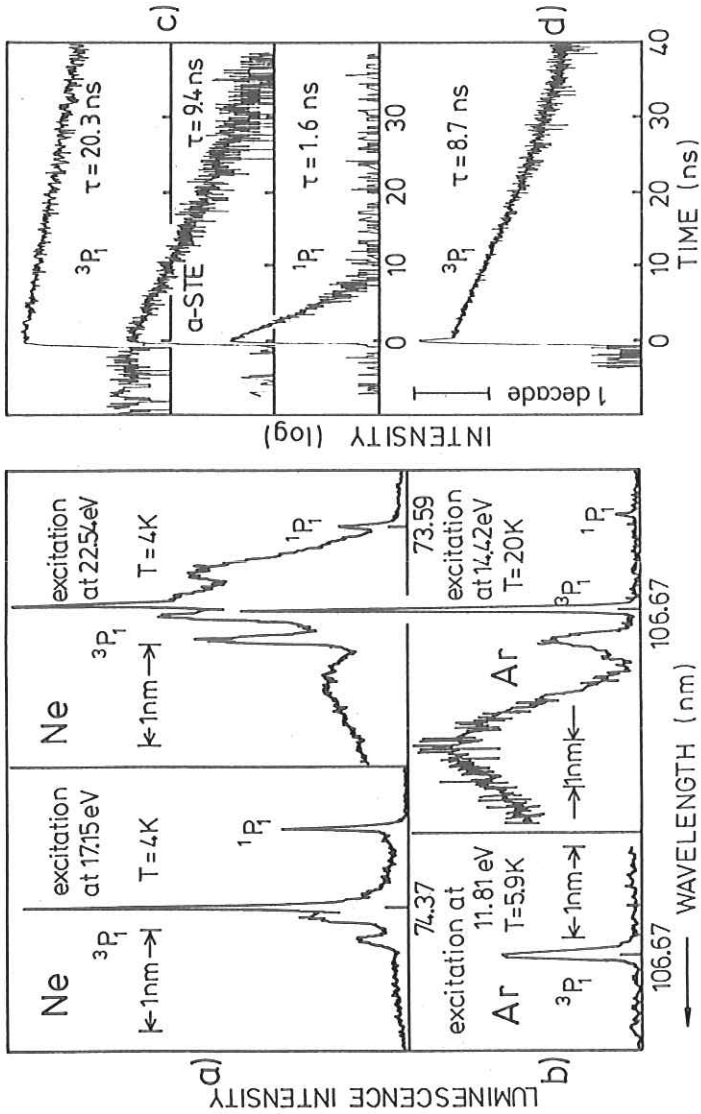


Abbildung 24:

Fluoreszenzspektren und Abklingkurven der Fluoreszenz von Ne und Ar; Erklärungen siehe Text.

Vielzahl von atomaren und molekularen Zentren in verschiedenen elektronischen Zuständen, in verschiedener Umgebung im Volumen und an der Oberfläche (siehe Tabellen 8 und 9). Eine genaue Zuordnung sämtlicher Ne-Emissionen ist in der Diplomarbeit von Hagedorn [8] enthalten und für das Verständnis der Desorption nicht nötig. Unter oberflächenspezifischer Anregung bei 17,15 eV (Ne) bzw. 11,81 eV (Ar) besteht die Fluoreszenz nur noch aus wenigen sehr schmalen Banden, von denen zwei auflösungsbegrenzt sind und hinsichtlich ihrer energetischen Lage im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Resonanzfluoreszenz freier Atome im  $^1P_1$  bzw.  $^3P_1$  Zustand (Ne: 16,848 eV bzw. 16,671 eV; Ar: 11,828 eV bzw. 11,548 eV; [57]) übereinstimmen. Es ist naheliegend, sie der Fluoreszenz desorbierteter Atome zuzuschreiben [40].

Den direkten Beweis für diese Interpretation liefert das zeitliche Verhalten der Fluoreszenz [58]. In Abbildung 24 sind die Abklingkurven einiger Emissionsbanden enthalten. In der logarithmischen Darstellung erkennt man schon mit dem Auge, daß in allen Fällen ein exponentielles Abklingen vorliegt. Die zugehörigen Lebensdauern  $\tau$  wurden durch einen Computerfit mit dem Programm ZFIT ermittelt. Auf diese Weise erhält man für die auflösungsbegrenzten Emissionen:  $\tau = 20,3 \text{ ns} \pm 0,6 \text{ ns}$  (Ne  $^3P_1$ ),  $\tau = 1,6 \text{ ns} \pm 0,1 \text{ ns}$  (Ne  $^1P_1$ ) und  $\tau = 8,7 \text{ ns} \pm 0,5 \text{ ns}$  (Ar  $^3P_1$ ), in guter Übereinstimmung mit Messungen aus der Gasphase:  $20,5 \text{ ns} \pm 0,7 \text{ ns}$  [59],  $1,82 \text{ ns} \pm 0,15 \text{ ns}$  [60] und  $8,60 \text{ ns} \pm 0,4 \text{ ns}$  [61]. Als Gegenprobe wurde die Abklingzeit einer breiteren Emissionsbande gemessen, die nur auftritt, wenn nicht oberflächenspezifisch angeregt wird (z.B. mit  $h\nu = 22,54 \text{ eV}$ ). Sie liegt bei 16,75 eV und wird einem  $^3P_1$  a-STE mit zusätzlicher Fehlstelle zugeordnet (siehe Tabelle 9 oder [8,40]). Die erhaltene Lebensdauer  $\tau = 9,4 \text{ ns} \pm 0,2 \text{ ns}$  ist deutlich kürzer als die der entsprechenden Resonanzfluoreszenz freier Atome. Das wird darauf zurückgeführt, daß die angeregten Zentren im Kristall zusätzlich durch nichtstrahlende Übergänge in den Grundzustand entvölkert werden.

Die Emissionen bei 16,67 eV und 16,85 eV (Ne) sowie bei 11,83 eV und 11,55 eV (Ar) werden also eindeutig als Resonanzfluoreszenz freier Atome im  $^3P_1$  bzw.  $^1P_1$  Zustand identifiziert. Bei den hier verwendeten Photonenenergien des einfallenden Lichts ist aber eine direkte Anregung freier Atome ausgeschlossen. Deswegen muß die beobachtete Resonanzfluoreszenz von Atomen stammen, die im angeregten Zustand vom



Edelgaskristall desorbiert wurden, was hiermit erstmals zweifelsfrei bewiesen wurde.

Zwar wurde die Resonanzfluoreszenz freier Ne-, Ar- und Kr-Atome schon von Coletti et al. [37,40] beobachtet und als Fluoreszenz desorbierter Atome interpretiert (siehe Abbildung 16). Die Autoren regten aber ihre Proben mit Elektronen an. Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß freie Grundzustandsatome außerhalb des Edelgaskristalls angeregt werden. Im Fall von Kr scheint es sich auch tatsächlich so zu verhalten, denn unter Photonenanregung konnte hier weder Resonanzfluoreszenz freier Kr-Atome noch ein Signal metastabiler desorbierter Kr-Atome nachgewiesen werden.

Im Fluoreszenzspektrum von Ne unter oberflächenspezifischer Anregung (17,15 eV) gibt es noch zwei Emissionsbanden bei 16,649 eV und 16,595 eV. Sie wurden von Coletti et al. [40,43] der Fluoreszenz angeregter  $^3P_1$  bzw.  $^3P_2$  Atome zugeordnet, die an der Kristalloberfläche durch Van der Waals Wechselwirkung gebunden sind. Wie in Abbildung 17 schematisch dargestellt, hat die potentielle Energie eines angeregten Edelgasmoleküls ( $R+R^*$ ) bei großem Kernabstand ein flaches Van der Waals Minimum. Dieses ist nach Castex et al. [50] bei  $Ar_2^*$  etwa so tief, wie das Minimum des Grundzustands. Für  $Ne_2^*$  liegt zwar kein genauer Wert vor, man kann aber in Analogie zu  $Ar_2^*$  annehmen, daß die Bindungsenergie eines angeregten Ne-Atoms an der Kristalloberfläche etwa so groß ist wie die eines Grundzustandsatoms (26 meV). Die Fluoreszenz des in Abbildung 17 mit a(s) bezeichneten Übergangs erfolgt deswegen mit einer geringeren Energie als die Resonanzfluoreszenz a(d) desorbierter Atome.

Für die Fluoreszenz von Van der Waals gebundenen Oberflächenatomen sprechen auch die eigenen Meßergebnisse. Die Emissionen treten bei oberflächenspezifischer Anregung auf. Sie sind gegenüber der Resonanzfluoreszenz freier Atome um 22 meV ( $^3P_1$ ) bzw. 24 meV ( $^3P_2$ ) zu niedrigeren Energien verschoben und verbreitert, allerdings nicht so stark, wie die a-STE Emissionen aus dem Volumen (siehe Tabelle 9). Die Lebensdauer der Fluoreszenz bei 16,649 eV ist mit  $\cong 13$  ns [58] gegenüber der freier  $^3P_1$ -Atome (20,3 ns) verkürzt, aber noch deutlich länger, als die von a-STE Zentren (9,4 ns). Breite und Lebensdauer sprechen für eine Kopplung des strahlenden Zentrums an den Kristall, die schwächer ist, als beim a-STE.

Angeregte Atome an der Kristalloberfläche wurden hier deswegen so ausführlich behandelt, weil die Frage nach der Ursache einen Aspekt des atomaren Desorptionsmodells beleuchtet. Nach der in Abschnitt 3.6 besprochenen Computersimulation von Cui et al. [48] wird die Desorption eines angeregten Atoms verhindert, wenn es nicht genügend nächste Nachbarn hat. In diesem Fall bleibt es an der gestörten Oberfläche gebunden, wodurch die anschließende Fluoreszenz modifiziert wird. Diese Hypothese wird durch folgende Beobachtung untermauert: die Intensität der Emissionsbanden bei 16,649 eV und 16,595 eV nimmt unter Anregung der Ne Kristalle durch Photonen mit  $h\nu = 17,15$  eV im Laufe der Zeit (bis 1 Std.) zu. Nachdem die Probe einige Minuten bei  $T = 8$  K getempert wurde, sind sie fast ganz verschwunden, um dann wieder zuzunehmen. Die Zunahme wird mit der Erosion der Oberfläche durch Desorption erklärt und die Abnahme durch Rekonstruktion einer (fast) ungestörten Oberfläche beim Tempern.

Unter Anregung von Ne-Kristallen mit Photonen der Energie  $h\nu \cong 19$  eV beobachtet man Fluoreszenz nicht nur im VUV, sondern auch im sichtbaren Spektralbereich zwischen 1,5 eV und 2,3 eV. Wie Abbildung 25 zeigt, besteht sie aus einer Vielzahl schmaler Banden, deren Breite durch die Monochromatorauflösung (FWHM = 4 meV) bestimmt ist. Andere Autoren [56, 62] erhielten ähnliche Spektren von festem Ne unter Elektronenanregung.

Belov et al. [62] ordnen die Emissionen strahlenden Übergängen von a-STE Zentren zwischen den Elektronenkonfigurationen 3p und 3s zu. Suemoto und Kanzaki [63] zeigten aber, daß die wahre a-STE Fluoreszenz aus breiteren Banden (FWHM = 30 meV) besteht, die außerdem gegenüber denen von Belov um etwa 100 meV zu höheren Energien verschoben sind. Inoue et al. [56] führten die schmalbandige Fluoreszenz auf strahlende Übergänge zwischen 3p- und 3s-Zuständen freier Exzitonen zurück. Auch diese Interpretation muß ausgeschlossen werden, da nach Leung et al. [39] die Energien von 3p-Exzitonen gegenüber den entsprechenden Niveaus freier Atome stärker verschoben sind, als die von 3s-Exzitonen. Die Energien der Übergänge  $3p \rightarrow 3s$  freier Exzitonen sollten deswegen nicht mit denen freier Atome übereinstimmen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 2$  meV) ist dies aber bei den Emissionen von Abbildung 25 der Fall. Die aus den mit höherer spektraler Auflösung gemessenen Spektren von Belov et al. [62] berechneten Energien zeigen eine noch bessere Übereinstimmung von  $< 0,2$  meV.

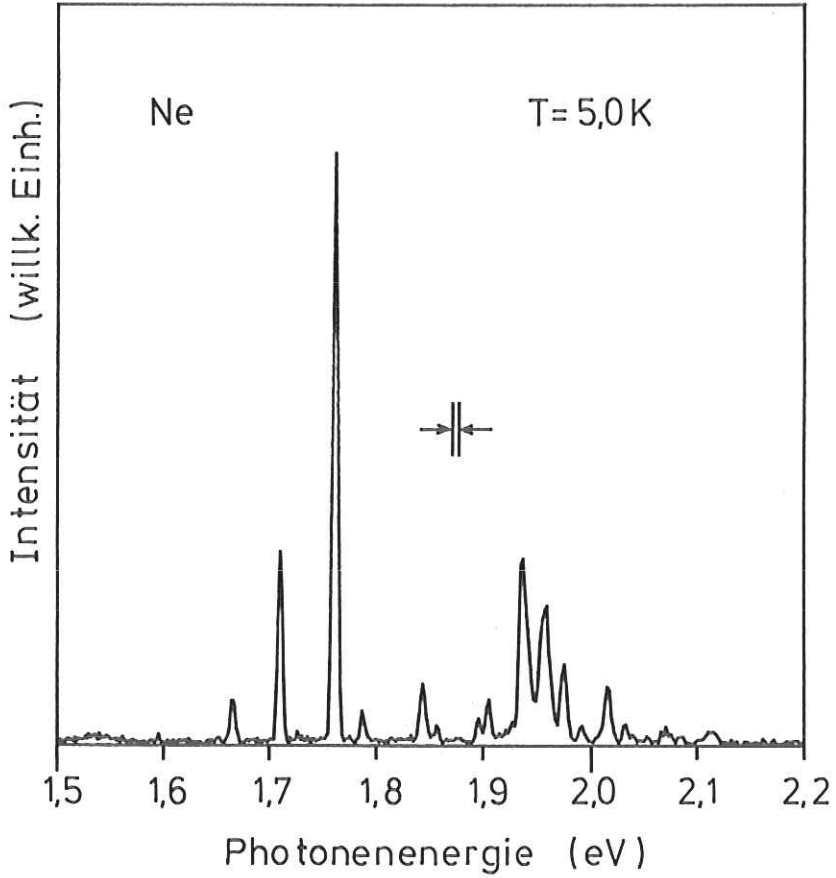


Abbildung 25: Ne-Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich; Anregungsenergie  $h\nu = 19,16$  eV.

Nach diesen Ergebnissen muß man folgern, daß die beobachteten Emissionen mit größter Wahrscheinlichkeit auf Übergänge  $3p \rightarrow 3s$  freier Atome zurückzuführen sind. Da diese wiederum nicht direkt von Photonen mit  $h\nu = 19$  eV angeregt werden können, müssen sie im angeregten Zustand vom Ne-Kristall desorbiert worden sein. Die stärkste Fluoreszenzlinie in Abbildung 25 bei 1,763 eV wird beim Übergang des tiefsten  $3p$ -Niveaus  $3p[1/2]_1$  in den  $^3P_2$ -Zustand  $3s[3/2]_2$  emittiert (siehe Abbildung 17). Dabei entstehen die metastabilen Atome, die das Signal in den Laufzeitverteilungen von Abbildung 22 erzeugen. Das bestätigt noch einmal die obige Interpretation.

#### Fluoreszenz desorbierter $Ar_2^*$ -Moleküle

-----

Unter Anregung einer Probe aus festem Ar mit 1,5 MeV  $He^+$  beobachteten Reimann et al. [44] Fluoreszenz der W-Bande, die aus dem Raum vor der Probe stammt und ordnen sie deswegen dem strahlenden Zerfall desorbierter  $Ar_2^*$ -Moleküle zu. Dieses Phänomen soll hier etwas ausführlicher untersucht werden.

Abbildung 26 zeigt die experimentelle Anordnung. Die anregende Synchrotronstrahlung SR fällt senkrecht auf den Probenhalter PH mit dem Ar-Kristall. Das Fluoreszenzlicht F wird unter  $90^\circ$  dazu beobachtet. Die räumliche Verteilung der Fluoreszenz vor dem Probenhalter wird über die VUV-Optik und den Monochromator M im Maßstab 1:1 auf den ortsauflösenden Detektor OAD abgebildet (siehe auch Abbildung 5). Bei diesem Experiment wird ausgenutzt, daß der OAD zweidimensional ortsauflösend arbeitet. Die Dispersionsrichtung des Monochromators stimmt mit der y-Richtung überein und die räumliche Verteilung der Fluoreszenz liegt in x-Richtung. Sie sieht typischerweise so aus, wie in Abbildung 26 unten dargestellt. Die Ar-Probe wird hier unspezifisch durch Photonen mit  $h\nu = 27$  eV angeregt. Der Beobachtungsbereich der Fluoreszenz umfaßt die W- und die M-Bande. Die Kalibration der Länge (x-Achse) erhält man aus der linearen Dispersion des Monochromators ( $8 \text{ \AA/mm}$ ). Das Maximum auf der rechten Seite stammt von Emissionen des Ar-Kristalls und der Ausläufer zur linken Seite aus dem Raum vor der Probe. Er wird der Fluoreszenz desorbierter  $Ar_2^*$ -Moleküle zugeordnet.

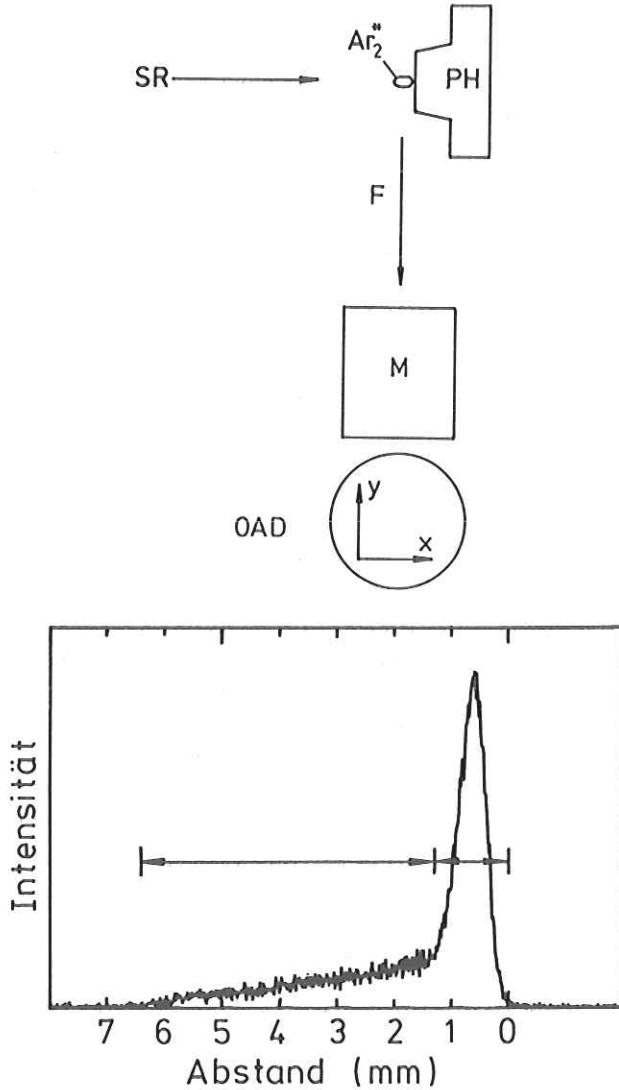


Abbildung 26:

Zur Messung der Fluoreszenz desorbierter  $\text{Ar}_2^*$ -Moleküle; oben: experimentelle Anordnung; unten: räumliche Verteilung der Fluoreszenz; Erklärungen siehe Text.

Die Fluoreszenzspektren von Abbildung 27 bestätigen diese Interpretation. Das obere wurde mit der räumlichen Einschränkung  $0 \text{ mm} < x < 1,3 \text{ mm}$  gemessen, enthält also nur die Fluoreszenz des Maximums von Abbildung 26. Die M-Bande wird von relaxierten m-STE Zentren im Kristall emittiert [23]. Die W-Bande wird von Roick et al. [64] vibrationsangeregten m-STE Zentren an der Kristalloberfläche und von Coletti et al. [49] desorbierten, vibrationsangeregten  $\text{Ar}_2^*$ -Molekülen zugeordnet. Das Maximum a ist hauptsächlich auf die Fluoreszenz desorbierter  $^3\text{P}_1$  Atome zurückzuführen, wie in diesem Abschnitt schon gezeigt wurde (siehe dazu auch Tabellen 8 und 9). Die Intensitätsverhältnisse der Banden stimmen nicht, denn die Empfindlichkeit des OAD nimmt zu kleineren Photonenenergien hin stark ab. Die M-Bande ist deswegen gegenüber der W-Bande etwa um den Faktor 5 abgeschwächt.

Das untere Spektrum von Abbildung 27 wurde mit der Einschränkung  $1,3 \text{ mm} < x < 6,4 \text{ mm}$  (linker Ausläufer in Abbildung 26) gemessen und enthält nur die Fluoreszenz aus dem Raum vor der Ar-Probe. Erwartungsgemäß ist hier die M-Bande verschwunden. Auch die Fluoreszenz desorbierter  $^3\text{P}_1$ -Atome (a) taucht nicht mehr auf. Nach der Abschätzung aus Abschnitt 3.6 beträgt nämlich die Strecke, die solche Atome innerhalb der Lebensdauer der Fluoreszenz (8,7 ns) zurücklegen, nur wenige  $\mu\text{m}$ . Deswegen strahlen sie außerhalb des eingeschränkten Raumbereichs. Man beobachtet hier nur noch die W-Bande.

Vibrationsrelaxierte freie  $\text{Ar}_2^*$ -Moleküle haben nach Tabelle 8 eine Lebensdauer von  $\tau = 4,2 \text{ ns}$  ( $^1\Sigma_u^+$ ) bzw.  $3,2 \mu\text{s}$  ( $^3\Sigma_u^+$ ). Bei vibrationsangeregten Molekülen im  $^3\Sigma_u^+$  Zustand kann die Lebensdauer bis auf  $\cong 0,3 \mu\text{s}$  verkürzt sein [64]. Mit den für die Desorption erwarteten kinetischen Energien von  $\cong 0,1 \text{ eV}$  haben nur Moleküle mit  $\tau = 0,3 \dots 3,2 \mu\text{s}$  eine Chance, den beobachteten Raumbereich zu erreichen. Das untere Spektrum von Abbildung 27 wird deswegen der Fluoreszenz desorbierter  $\text{Ar}_2^*$ -Moleküle im  $^3\Sigma_u^+$ -Zustand zugeschrieben. Wie aus der spektralen Verteilung folgt, sind sie vibrationsangeregt. Offenbar erfolgt die Desorption so schnell, daß die Vibrationsrelaxation im Kristall nicht vollendet werden kann. Außerhalb des Kristalls kann keine Relaxation mehr erfolgen, da Stöße der Moleküle untereinander wegen ihrer geringen Dichte ausgeschlossen sind (siehe Abschätzung am Anfang dieses Abschnitts). Aus demselben Grund können die Moleküle auch nicht über die Reaktion  $2 \text{ Ar} +$

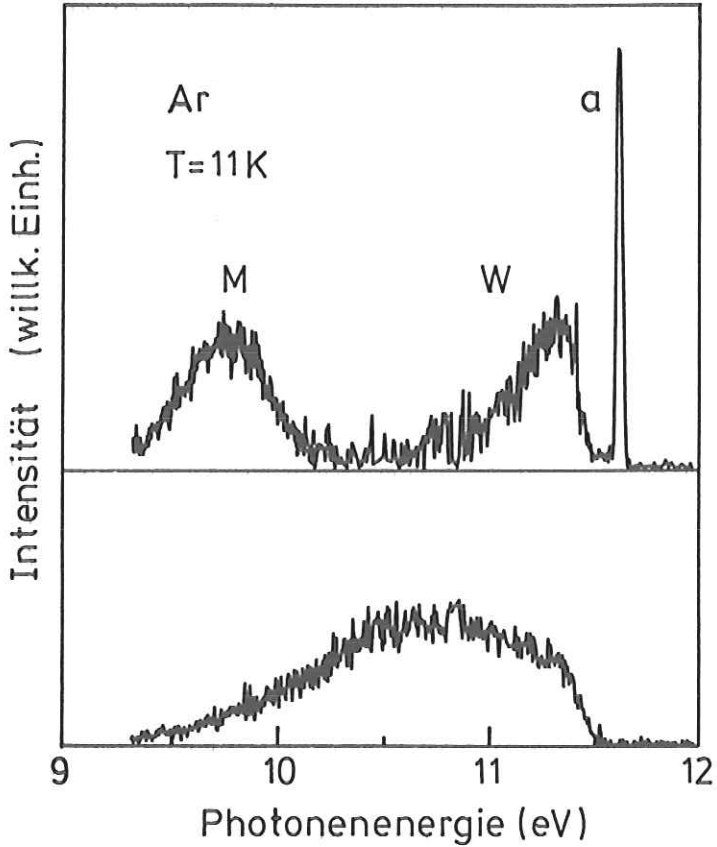


Abbildung 27:

Ortsaufgelöste Fluoreszenzspektren von (festem) Ar;  
 oben: Emissionen vom Kristall ( $0 \text{ mm} < x < 1,3 \text{ mm}$ );  
 unten: Emissionen aus dem Raum vor dem Kristall  
 ( $1,3 \text{ mm} < x < 6,4 \text{ mm}$ ); die Breite von a ist durch  
 die spektrale Auflösung bestimmt; Anregungsenergie  
 $h\nu = 27 \text{ eV}$ .

$\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}_2^* + \text{Ar}$  gebildet werden, sondern müssen schon als  $\text{Ar}_2^*$  desorbiert worden sein.

Das untere Spektrum von Abbildung 27 ist also eindeutig auf die Fluoreszenz desorbierteter  $\text{Ar}_2^*$ -Moleküle im vibrationsangeregten  ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustand zurückzuführen. Die spektrale Verteilung wurde hier erstmals gemessen. Für die Desorption von  $\text{Ar}_2^*$  scheidet der molekulare Mechanismus aus. Wie aber schon Coletti et al. [49] zeigten, ist die Desorption von  $\text{Ar}_2^*$  durch den atomaren Mechanismus möglich und wahrscheinlich. Daß es tatsächlich auch funktioniert, zeigen die hier vorgestellten Ergebnisse.

#### 4.4 Partielle Desorptionsyields angeregter Atome (Ne, Ar)

In den Abschnitten 4.2 und 4.3 wurde gezeigt, wie man mit Hilfe von Laufzeit- oder Über Fluoreszenzmessungen angeregte desorbierte Ne- und Ar-Atome selektiv nachweisen kann. Diese Techniken werden jetzt ausgenutzt, um die partiellen Desorptionsyields angeregter Atome als Funktion der Energie der anregenden Photonen zu bestimmen. Die Intensität der Resonanzfluoreszenz desorbierter Atome ist proportional zu ihrer Anzahl. Durch die Messung des Fluoreszenzyields erhält man also den zugehörigen (relativen) partiellen Desorptionsyield. Metastabile Atome werden über die Laufzeitmethode direkt nachgewiesen. Sie verursachen ein Signal bei langen Zeiten, dessen Stärke proportional zu ihrer Anzahl ist.

In Abbildung 28 sind, jeweils für Ne und Ar, die partiellen Yields von desorbierten metastabilen und von  ${}^3P_1$ -Atomen im Vergleich mit den jeweiligen totalen Desorptionsyields und der Absorption als Funktion der Anregungsenergie dargestellt. Mit  $\Delta\lambda$  ist die spektrale Auflösung des Primärmonochromators gemeint. Die Resonanzfluoreszenz von  ${}^3P_1$ -Atomen wurde mit  $\Delta\lambda = 0,3 \text{ \AA}$  über den 1 m-Sekundärmonochromator gemessen, um eine möglichst hohe Selektivität zu erreichen. Das Signal metastabiler Atome wurde durch ein Zeitfenster (siehe Abschnitt 2.3, insbesondere Abbildung 11) selektiert. Im Fall von Ne werden hier nur Laufzeiten zwischen  $90 \mu\text{s}$  und  $100 \mu\text{s}$  akzeptiert. Wie ein Blick auf Abbildung 22 zeigt, fallen in diesen Bereich nur metastabile Atome, die über den atomaren Mechanismus desorbiert wurden. Das Maximum bei  $35 \mu\text{s}$  ist auf den molekularen Mechanismus zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.2). Es



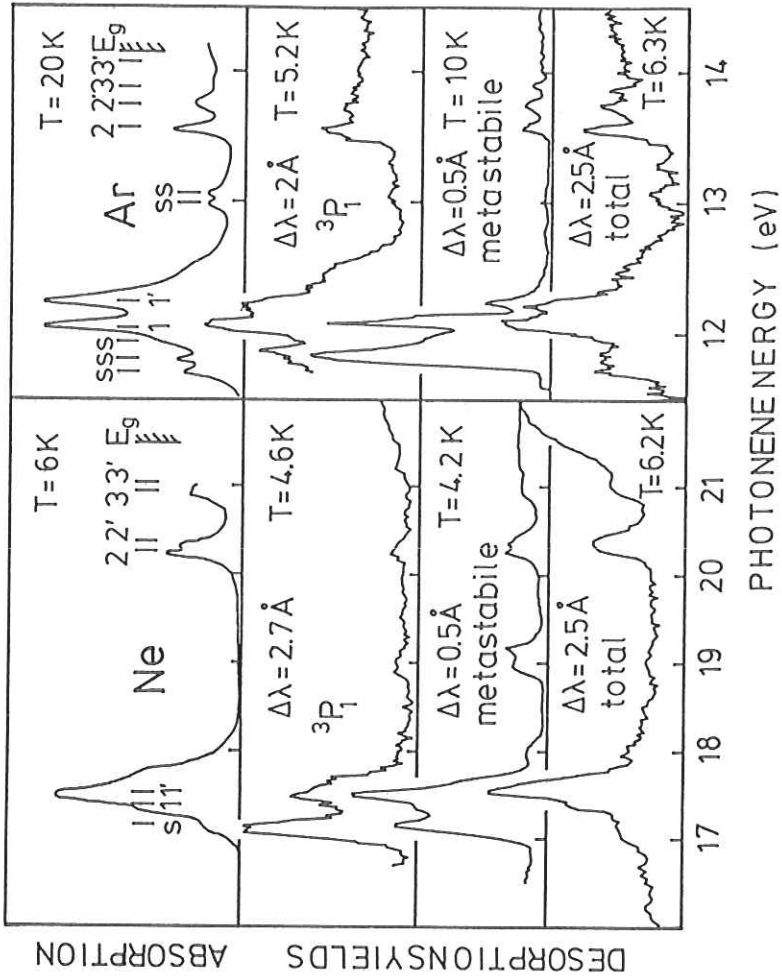


Abbildung 28:

Partielle Desorptionsyields angeregter Atome von Ne- und Ar-Kristallen im Vergleich mit dem totalen Desorptionsyield und der Absorption aus [26,27]; T: Proben temperatur;  $\Delta\lambda$ : spektrale Auflösung; n,n': Volumenexzitonen; s: Oberflächenexzitonen; E<sub>g</sub>: Bandabstand.

wird hier nicht erfaßt. Im Fall von Ar reicht das Zeitfenster von 260  $\mu$ s bis 350  $\mu$ s. Die Kurven von Abbildung 22 wurden aus den Meßkurven (Rohdaten) unter Durchführung der üblichen Korrekturen (siehe Abschnitt 4.1) gewonnen.

Die partiellen Desorptionsyields angeregter Ne- und Ar-Atome weichen in ihrem Verlauf erheblich vom totalen Desorptionsyield und von der Absorption der jeweiligen Kristalle ab. Am auffälligsten sind die relativ hohen Ausbeuten unter Anregung von Oberflächenexzitonen bei  $h\nu = 17,15$  eV (Ne) bzw.  $h\nu = 11,81$  eV (Ar). Sie sind hier etwa genauso groß, wie unter Anregung von  $n = 1$  Volumenexzitonen (ohne Berücksichtigung der Reflexion des anregenden Lichts). Nach Abschnitt 3.5 ist die Desorption angeregter Atome durch den molekularen Mechanismus bei diesen Photonenenergien nicht möglich. Man muß also davon ausgehen, daß sie hier ausschließlich über den atomaren Mechanismus erfolgt. Der funktioniert aber nur, wenn die Exzitonen direkt an der Kristalloberfläche lokalisiert werden. Deswegen treten Oberflächenexzitonen in den partiellen Desorptionsyields angeregter Atome stärker hervor als beim totalen Desorptionsyield oder bei der Absorption.

Jetzt kann auch die Frage beantwortet werden, welcher der beiden Mechanismen für die Erosion von Ne- und Ar-Kristallen die wichtigere Rolle spielt. Bei Anregung mit  $h\nu = 17,15$  eV (Ne) bzw.  $11,81$  eV (Ar) ist der totale Desorptionsyield nach dem vorher gesagten mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den atomaren Mechanismus, also auf angeregte Atome zurückzuführen. Die partiellen Yields sind bei Anregung von  $n = 1$  Volumenexzitonen jeweils etwa so groß, wie bei Anregung von Oberflächenexzitonen. Deswegen repräsentiert die Höhe der Stufe bei  $17,15$  eV (Ne) bzw.  $11,81$  eV (Ar) in der Kurve des totalen Desorptionsyields den Anteil des atomaren Mechanismus am Maximum bei  $17,36$  eV (Ne) bzw.  $12,06$  eV (Ar). Er beträgt 0,17 für Ne und 0,45 für Ar. Unter Volumenanregung dominiert also der molekulare Mechanismus in Ne-Kristallen. In Ar erreicht aber der atomare Mechanismus nahezu den gleichen Anteil und kann keineswegs als unbedeutend betrachtet werden. In beiden Fällen ist sein Anteil an der Erosion der Kristalle nicht vernachlässigbar.

Unter Anregung von festem Ne mit  $h\nu \cong 19$  eV ist der partielle Desorptionsyield metastabiler Atome etwas größer als der von  $^3P_1$ -Atomen (bezogen auf die jeweiligen Maxima bei  $17,15$  eV). Die Erklärung liefert

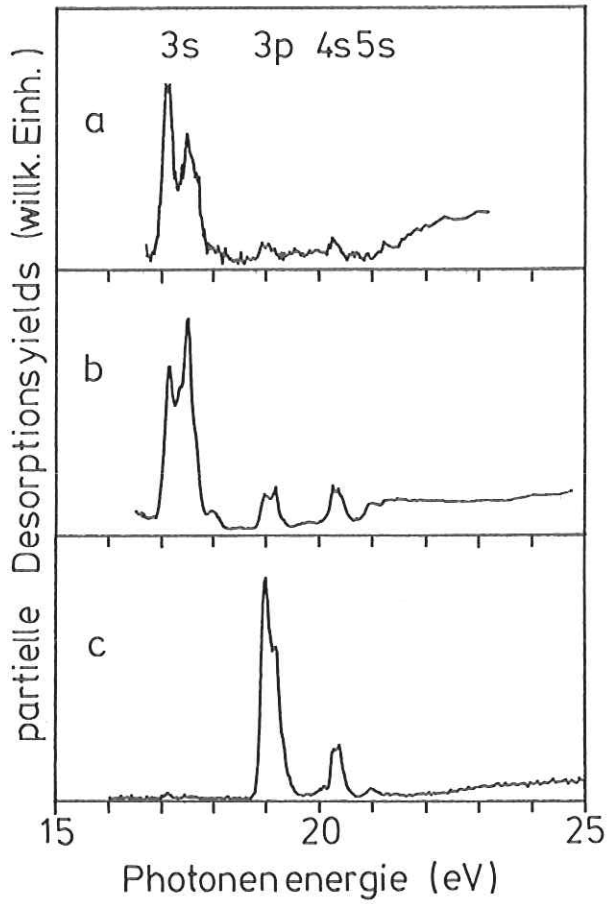


Abbildung 29:

Partielle Desorptionsyields angeregter Ne-Atome; a)  $3s[3/2]_1(^3P_1)$ ; b)  $3s[3/2]_2(^3P_2)$  bzw.  $3s'[1/2]_0(^3P_0)$ ; c)  $3p[1/2]_1$

Abbildung 25. Fast alle Fluoreszenzlinien mit nenneswerter Intensität müssen strahlenden Übergängen von einem 3p Zustand in die Zustände  $^3P_2$  oder  $^3P_0$  zugeordnet werden. Nur die Linie bei 1,711 eV gehört zum Übergang  $3p[1/2]_1 \rightarrow 3s[3/2]_1(^3P_1)$ . Nach der Desorption von angeregten Atomen in einem 3p-Zustand geht also der größte Teil in einen metastabilen 3s-Zustand über. Ob man das Signal bei  $\cong 19$  eV als partiellen Desorptionsyield von metastabilen bzw.  $^3P_1$ -Atomen oder als partiellen Desorptionsyield angeregter 3p-Atome betrachtet, ist wohl eine Frage des Standpunktes.

Bei Kurve c in Abbildung 29 sind die Verhältnisse wieder klar. Sie stellt den partiellen Yield von angeregten Atomen im Zustand  $3p[1/2]_1$  dar. Beobachtungsgröße ist hier die Intensität der Fluoreszenzlinie bei 1,763 eV, die zum Übergang  $3p[1/2]_1 \rightarrow 3s[3/2]_2(^3P_2)$  gehört. Aus Gründen der Energieerhaltung ist die Desorption solcher Atome erst ab  $h\nu > 18,4$  eV [57] möglich. Deswegen fehlen hier die Maxima um 17 eV. Zum Vergleich sind in Abbildung 29 noch einmal die partiellen Desorptionsyields von metastabilen und von  $^3P_1$ -Atomen enthalten.

Ob der Verlauf der Kurve b für Anregungsenergien von  $h\nu > E_G$  ( $>21,5$  eV) als partieller Yield metastabiler Atome betrachtet werden kann, ist unsicher. Dafür spricht das Fluoreszenzspektrum von Ne unter Anregung mit  $h\nu = 22,54$  eV (Abbildung 24). Man kann eindeutig erkennen, daß auch hier die Fluoreszenzintensität zumindest teilweise auf die schmale Emission freier  $^3P_1$ -Atome zurückzuführen ist. Die Fluoreszenz freier  $^3P_2$ -Atome ist natürlich nicht zu sehen, da sie wegen ihrer langen Lebensdauer von  $> 0,8$  sec [10] die Beobachtungszone verlassen haben, bevor sie strahlen. Es gibt aber keinen vernünftigen Grund, warum bei  $h\nu = 22,54$  eV  $^3P_1$ -Atome desorbiert werden sollten,  $^3P_2$ -Atome hingegen nicht. Daß sie im Kristall und an seiner Oberfläche vorkommen, wurde in Abschnitt 4.3 gezeigt.

Gegen die Desorption von  $^3P_2$ -Atomen spricht das Fehlen eines Maximums in der Laufzeitverteilung bei Anregung mit 24,8 eV (Abbildung 22). Mit den vorliegenden experimentellen Daten kann diese Frage nicht geklärt werden.

#### 4.5 Abschätzung des absoluten Desorptionsyields von Ne

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie wirksam die Erosion fester Edelgase durch VUV-Photonen ist, soll hier zumindest die Größenordnung des absoluten Desorptionsyields von Ne abgeschätzt werden. Die experimentellen Daten des massenspektrometrisch gemessenen totalen Desorptionsyields sind für diesen Zweck unbrauchbar, weil die Ionisationswahrscheinlichkeit, die Transparenz des Massenfilters sowie die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors unbekannt sind und die technischen Voraussetzungen für eine Kalibration fehlen. Deswegen muß auf die Ergebnisse aus Fluoreszenz- und Laufzeitmessungen von partiellen Desorptionsyields zurückgegriffen werden.

Zunächst wird der absolute partielle Desorptionsyield von Ne  $^3P_1$ -Atomen unter Anregung des Kristalls mit  $h\nu = 17,15$  eV berechnet. Nach Tabelle 1 und Abbildung 2 hat SUPERLUMI bei 17,15 eV einen Photonenfluß von  $\cong 6 \cdot 10^{11}$  Photonen/sec, bezogen auf 100 mA Speicherringstrom und 10 Å Monochromatorauflösung. Als Signal dient die Stärke der  $^3P_1$ -Resonanzfluoreszenz aus dem Fluoreszenzspektrum einer Ne Probe, die bei 44 mA und mit 2,0 Å Auflösung angeregt wird. Die Anregungsintensität beträgt also  $5 \cdot 10^{10}$  Photonen/sec. Aus dem Integral über die  $^3P_1$  Fluoreszenzlinie und der Meßzeit für das Spektrum erhält man 2,7 registrierte Photonen/sec.

Man braucht jetzt noch die Nachweiswahrscheinlichkeit der verwendeten Apparatur. Die Breite des Fokus des anregenden Lichts auf der Probe betrug in diesem Fall 0,5 mm. Er bestimmt die räumliche Verteilung des Fluoreszenzlichtes, welches vom Spiegel M4 (Abbildung 5) im Maßstab 1:1 auf den Eintrittsspalt des Sekundärmonochromators abgebildet wird. Dessen Breite war hier auf 0,05 mm eingestellt, so daß nur jedes zehnte Fluoreszenzphoton den Spalt passieren kann. Die Reflektivität des Spiegels M4 bei streifendem Einfall wird auf 50 % geschätzt. Mit einem Öffnungsverhältnis von 1:10,5 akzeptiert der Monochromator nur  $5,7 \cdot 10^{-4}$  des gesamten Raumwinkels, und die Effizienz des Monochromatorgitters ( $MgF_2$ -Al, senkrechter Einfall) bei der verwendeten Photonenenergie wird vom Hersteller mit 8 % angegeben. Schließlich hat der (unbedampfte) Channelplatedetektor eine Quantenausbeute von 10 % (siehe Abbildung 6). Alle Faktoren zusammen ergeben die Nachweiswahrscheinlichkeit der Apparatur:  $W = 10^{-1} \cdot 0,5 \cdot 5,7 \cdot 10^{-4} \cdot 8 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} = 2,3 \cdot 10^{-7}$ .

Der absolute partielle Desorptionsyield  $D(^3P_1)$  von  $^3P_1$ -Atomen ergibt sich jetzt aus der Anregungsintensität  $A$ , der gemessenen Fluoreszenzintensität  $F$  und der Nachweiswahrscheinlichkeit  $W$  zu:

$$D(^3P_1) = \frac{F}{A \cdot W} = \frac{2,7}{5 \cdot 10^{10} \cdot 2,3 \cdot 10^{-7}} = 2,3 \cdot 10^{-4}$$

Die Einheit ist: desorbierte  $^3P_1$ -Atome pro einfallendes Photon mit  $h\nu = 17,15$  eV. Der Wert ist schätzungsweise nur auf einen Faktor 3 genau. Aus dem Intensitätsverhältnis der  $^1P_1$ -Fluoreszenz zur  $^3P_1$ -Fluoreszenz (= 0,3) erhält man auch den absoluten partiellen Desorptionsyield von  $^1P_1$ -Atomen zu  $D(^1P_1) = 0,7 \cdot 10^{-4}$  unter denselben Bedingungen.

Der absolute partielle Desorptionsyield metastabiler  $^3P_2$ - und  $^3P_0$ -Atome wird aus der Laufzeitverteilung ermittelt, die unter Anregung mit  $h\nu = 17,15$  eV und  $0,5 \text{ \AA}$  spektraler Auflösung gemessen wurde (Nr. 1 in Abbildung 22). Hier betrug die Anregungsintensität nur  $A = 2 \cdot 10^9$  Photonen/sec und das auf die Meßzeit normierte Integral über das Signal metastabiler Atome  $M = 6 \cdot 10^3$  registrierte Atome/sec.

Es ist hier schwierig abzuschätzen, welcher Bruchteil desorbiertes Atome von der Apparatur nachgewiesen wird, da ihre Winkelverteilung bezüglich der Probenoberfläche nur ungefähr bekannt ist. Die Laufzeitkurven wurden alle unter  $\vartheta = 18^\circ$  zur Probennormalen gemessen. Die Signalstärke sinkt auf die Hälfte, wenn der Winkel auf  $\vartheta = 30^\circ$  vergrößert wird. Macht man für die Winkelabhängigkeit der Signalstärke  $S$  den Ansatz:  $S(\vartheta) = S_0 \cos^n \vartheta$ , so erhält man aus den Meßwerten  $n = 7,4$ . Unter Berücksichtigung von  $S(18^\circ)$  und den geometrischen Gegebenheiten (Durchmesser der Detektorfläche = 25 mm, Abstand zur Probe = 134 mm) fallen auf den Detektor  $2,6 \cdot 10^{-2}$  aller in den Halbraum desorbierten Atome, obwohl nur ein Raumwinkelanteil von  $4,7 \cdot 10^{-3}$  akzeptiert wird. Unter der Annahme, daß die Quantenausbeute des Detektors für metastabile Atome mit der elektronischen Energie  $h\nu = 16,6$  eV so groß ist wie für Photonen gleicher Energie, nämlich  $\cong 0,25$  (Channelplatedetektor ist mit CsJ bedampft), beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit der experimentellen Anordnung  $W = 6,5 \cdot 10^{-3}$ .

Der absolute partielle Desorptionsyield metastabiler Atome unter Anregung der Ne-Probe durch Photonen mit  $h\nu = 17,15$  eV ergibt sich daraus zu:

$$D(^3P_2, ^3P_0) = \frac{M}{A \cdot W} = \frac{6 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^9 \cdot 6,5 \cdot 10^{-3}} = 4,6 \cdot 10^{-4}$$

desorbierte metastabile Atome pro einfallendes Photon. Auch hier wird angenommen, daß das Ergebnis vom wahren Wert bis zu einem Faktor 3 abweichen kann.

Die gute Übereinstimmung der beiden Abschätzungen ermutigt dazu, alle Werte zu addieren, um so den totalen partiellen Desorptionsyield angeregter Atome (ohne Berücksichtigung eines bestimmten Zustandes) für die Photonenenergie  $h\nu = 17,15$  eV zu erhalten. Dieser Wert ist nach Abschnitt 4.4 gleich dem absoluten totalen Desorptionsyield  $D$  bei  $h\nu = 17,15$  eV und beträgt  $D \cong 7,6 \cdot 10^{-4}$ . Mit dem Verhältnis 0,17 zwischen den totalen Yields bei 17,15 eV und 17,36 eV (Abbildung 28) erhält man für den absoluten totalen Desorptionsyield im Maximum bei 17,36 eV:  $D_{\max} \cong 4,5 \cdot 10^{-3}$ .

Auf jeden Fall kann aus den Abschätzungen die Aussage abgeleitet werden, daß der absolute photonenstimulierte Desorptionsyield von festem Ne maximal  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  desorbierte Atome pro einfallendes Photon beträgt (d.h. ohne Berücksichtigung der Reflexion). Allerdings hängt dieser Wert von der Beschaffenheit der Probe, insbesondere von deren Oberfläche, ab. Wenn diese nicht ideal ist, kann die Desorption angeregter Atome durch den atomaren Mechanismus unterbleiben (siehe Abschnitt 4.3). Bei Kontamination der Oberfläche durch Fremdgase kann die exzitonische Energie an diesen lokalisiert werden [44] und geht damit für beide Desorptionsmechanismen verloren.

Der absolute Desorptionsyield fällt deswegen so klein aus, weil auf die Zahl der einfallenden Photonen normiert wurde und nicht, weil die Desorption neutraler Atome aus Edelgaskristallen ein schwacher Effekt wäre. Normiert man auf die Zahl der Photonen, die in einer desorptionsaktiven Oberflächenschicht absorbiert werden, dann wird der so definierte Desorptionsyield relativ groß. Nach Saile [26] ist die optische

Dichte einer sehr dünnen Schicht:  $-\ln(I/I_0) \cong 0,1$  für Photonen mit  $h\nu = 17,36$  eV. Dabei ist die Reflexion noch nicht berücksichtigt. Es werden schätzungsweise nur einige Prozent der einfallenden Photonen in der desorptionsaktiven Schicht absorbiert, und man erhält  $\cong 10^{-1}$  desorbierte Atome pro absorbiertes Photon in realen Kristallen. Für ideale Kristalle mit perfekter Oberfläche liegt der Desorptionsyield wahrscheinlich noch höher, weil freie Exzitonen dann nicht mehr an Fremdatomen lokalisiert werden können, wodurch sie für die Desorption verloren gehen. Außerdem ist der atomare Desorptionsmechanismus an perfekten Oberflächen effektiver.



## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Das Desorptionsverhalten von Edelgaskristallen (Ne, Ar, Kr, Xe) unter Photonenanregung mit Energien von  $8 \text{ eV} < h\nu < 30 \text{ eV}$  wurde mit Hilfe verschiedener experimenteller Techniken untersucht. Die massenspektrometrisch gemessenen totalen Desorptionsyields zeigen, daß eine exzitatorische Festkörperanregung Voraussetzung für die Desorption ist. Durch Laufzeitmessungen wurden erstmals desorbierte metastabile Atome ( $^3P_0$ ,  $^3P_2$ ) aus Ne- und Ar-Kristallen nachgewiesen und ihre kinetischen Energien bestimmt. Weitere angeregte Atome (Ne  $^3P_1$ ,  $^1P_1$ ,  $3p$ ; Ar  $^3P_1$ ,  $^1P_1$ ) wurden anhand ihrer charakteristischen Resonanzfluoreszenz und deren Lebensdauer eindeutig identifiziert. Aufgrund der räumlichen Verteilung konnte die Fluoreszenz desorbierter  $\text{Ar}_2^*$ -Moleküle von Emissionen des Ar-Festkörpers getrennt und erstmals ihre spektrale Verteilung selektiv gemessen werden. Die Selektivität von Laufzeitmethode und Fluoreszenzspektroskopie wurde ausgenutzt, um die partiellen Desorptionsyields angeregter Atome zu bestimmen.

Die zwei diskutierten Desorptionsmodelle haben gemeinsam die wesentliche Eigenschaft, daß die Energie freier Exzitonen (= delokalisierte Festkörperanregung) in einem Zentrum an der Kristalloberfläche lokalisiert und dessen potentielle (elektronische) Energie anschließend zum Teil in kinetische Energie desorbierter Teilchen konvertiert wird. Der molekulare Desorptionsmechanismus funktioniert in allen untersuchten Edelgaskristallen. Durch ihn werden vor allem Grundzustandsatome, aber auch, wie am Beispiel Ne demonstriert wurde, unter bestimmten Umständen und in geringerem Maß angeregte Atome desorbiert.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf dem Nachweis des von Coletti et al. [49] vorgeschlagenen atomaren Desorptionsmechanismus, durch den ausschließlich angeregte Atome  $R^*$  oder Moleküle  $R_2^*$  desorbiert werden können. Dabei handelt es sich um eine oberflächenspezifische Relaxationsreaktion auf die Lokalisierung elektronischer Energie, die bei perfekter Oberfläche in jedem Fall zur Desorption führen sollte.

Die gemessenen kinetischen Energien angeregter Ne- und Ar-Atome liegen mit  $\cong 0,2 \text{ eV}$  (Ne) und  $0,04 \text{ eV}$  (Ar) im Rahmen der Voraussagen des atomaren Desorptionsmodells und schließen den molekularen Mechanismus aus. Für diesen werden viel höhere Werte berechnet und gemessen [45,46]. Die

Beobachtung von Fluoreszenz angeregter Atome, die an der Kristalloberfläche Van der Waals gebunden sind, deutet auf eine nicht perfekte Oberfläche hin, da nach [48] beim Fehlen nächster Nachbarn das angeregte Atom nicht mehr desorbiert wird und an der Oberfläche hängen bleibt. Die Selektivität der Photonenanregung erlaubt die Beobachtung von Desorption, die ausschließlich auf den atomaren Mechanismus zurückgeführt werden muß, der dadurch und anhand der Verteilungen der kinetischen Energie desorbierter Atome erstmals zweifelsfrei nachgewiesen wurde. Ein weiteres Indiz dafür ist die Beobachtung der Fluoreszenz freier  $\text{Ar}_2^*$ -Moleküle, da die Desorption von Molekülen durch den molekularen Mechanismus nicht möglich ist. Bei Kr-Kristallen konnte weder durch Fluoreszenz- noch durch Laufzeitmessungen die Desorption angeregter Atome nachgewiesen werden. Offenbar funktioniert der atomare Desorptionsmechanismus hier nicht, wie man es wegen der positiven Elektronenaffinität von Kr-Kristallen auch erwartet.

Der absolute Desorptionsyield unter Photonenanregung ist schon bei Ne mit maximal  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  Atomen pro einfallendes Photon sehr klein. Bei Ar, Kr und Xe muß man mit noch kleineren Werten rechnen. Der atomare Mechanismus trägt bei den meisten Photonenenergien nur in sehr geringem Maß zur Desorption bei, kann aber bei der Betrachtung der Erosion von Ne- und Ar-Kristallen nicht vernachlässigt werden.

## 6. Anhang: Freie Exzitonen in Xe- und Kr-Kristallen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch zeitaufgelöste Messungen der Lumineszenz freier Exzitonen in Xe- und Kr-Kristallen durchgeführt. Aus den Ergebnissen kann man zwar nichts über die Desorption lernen, jedoch überraschende Aussagen über das Lokalisierungsverhalten freier Exzitonen in qualitativ guten Edelgasproben machen. Die Ergebnisse sind nicht vollständig ausgewertet. Insbesondere fehlt ein quantitatives Modell zum Abklingen der Lumineszenz. Überhaupt können die Experimente noch nicht als abgeschlossen gelten, da wichtige Messungen zur Abrundung des Bildes fehlen. Diese Darstellung soll lediglich eine Dokumentation des bisher Erreichten sein.

Das grundlegend Neue gegenüber früheren Messungen von Roick [2] ist die hier angewandte und in Abschnitt 2.2 beschriebene Präparationsmethode zur Herstellung defektarmer und grobkristalliner Edelgasproben. Außerdem konnte mit Hilfe des neuen 1 m-Sekundärmonochromators die spektrale Auflösung der Lumineszenz bis um einen Faktor 25 gesteigert werden.

Abbildung 30 veranschaulicht die daraus resultierenden drastischen Unterschiede in den Emissionsspektren von festem Xe. Spektrum A wurde von Roick [2] unter selektiver Anregung bei 136 nm mit einer spektralen Auflösung von  $\Delta\lambda = 0,75$  nm gemessen und auf die spektrale Empfindlichkeit des Monochromator-Detektor-Systems normiert. Die Probe wurde bei  $T = 55$  K aufgedampft. Die Lumineszenz freier Exzitonen FE ist viel schwächer (Faktor 40) als die aus STE Zentren und nicht aufgelöst. Spektrum B dagegen zeigt die Emissionen einer defektarmen Xe-Probe, die bei  $T = 115$  K präpariert wurde. Die hohe Auflösung von  $\Delta\lambda = 0,045$  nm wird erst in der Spreizung C erkennbar. Das Monochromator-Detektor-System ist bei 148 nm weniger empfindlich als bei 172 nm, so daß die FE-Intensität in Wirklichkeit etwa um einen Faktor 3 höher ist, als das Maximum der STE-Emission. Die relative Steigerung um den Faktor 120 ist zum Teil durch die höhere Auflösung (hier ein Faktor 16) bedingt, da die FE-Emission im Gegensatz zur STE-Emission auflösungsbegrenzt gemessen wurde. Die reale Steigerung der Intensität von FE- gegenüber STE-Lumineszenz um etwa einen Faktor 8 muß auf die Kristallqualität der Probe zurückgeführt werden.

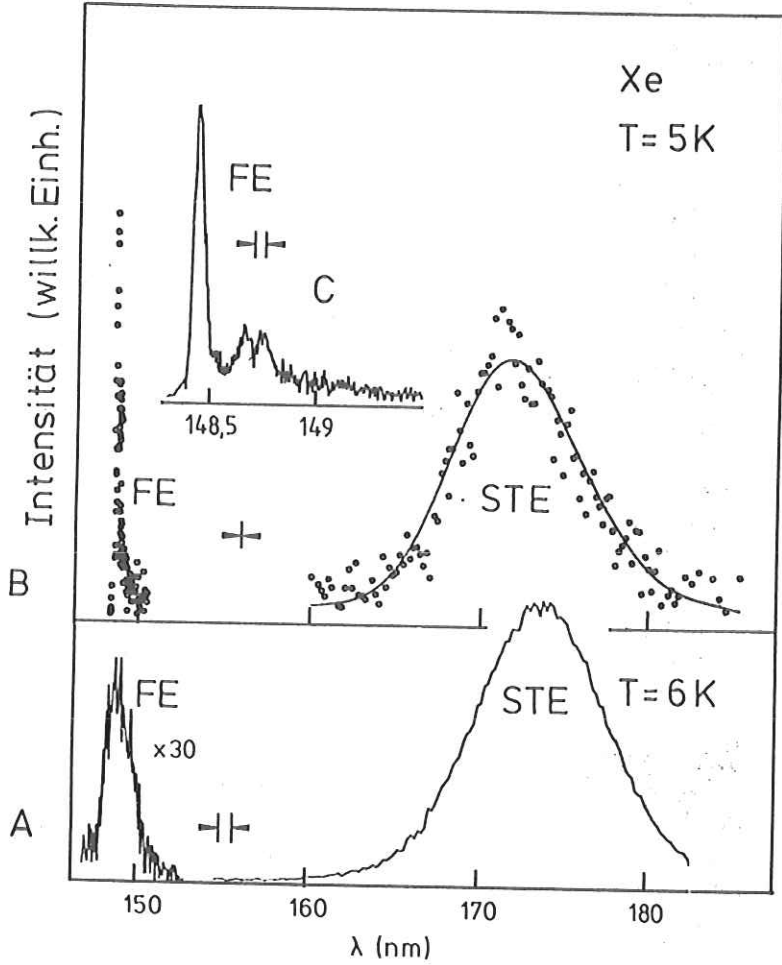


Abbildung 30: Emissionsspektren von festem Xe; Erläuterungen siehe Text.

Bedingt durch die hohe spektrale Auflösung des Sekundärmonochromators registriert der als Detektor verwendete Solar Blind Photomultiplier nur noch einige Photonen pro Sekunde im Maximum der FE-Emission unter selektiver Anregung der Probe mit einer spektralen Bandbreite von  $\Delta\lambda = 0,25$  nm. Testmessungen ergaben, daß die Linienform der FE-Emission nicht von der Anregungswellenlänge abhängt. Um die Lumineszenzintensität zu steigern, wurde daher die spektrale Bandbreite des anregenden Lichtes erheblich erweitert, indem der Primärmonochromator in nullter Ordnung lediglich als Spiegel benutzt wurde. Auf die Probe fällt dann weißes Licht aller verfügbaren Wellenlängen (siehe Abbildung 2). Dabei stört aber das Streulicht im Spektralbereich der Lumineszenz. Deswegen ist vor der Probe eine Gaszelle (mit Fenstern aus Lithiumfluorid) angebracht, die mit Xe unter Atmosphärendruck gefüllt ist. Durch diese fällt das Synchrotronlicht auf die Probe, wobei der störende Spektralbereich absorbiert wird. Die Intensität der FE-Lumineszenz kann auf diese Weise etwa um einen Faktor 20 gesteigert werden.

Die Linienform der FE-Emission bei  $T = 5$  K ist in Kurve C von Abbildung 30 deutlich erkennbar. Neben dem Hauptmaximum bei 8,352 eV (148,44 nm) gibt es zwei weitere, um 12,4 meV bzw. 17,4 meV rotverschobene Maxima. Die wahrscheinlichste Phononenenergie von Xe-Kristallen beträgt 5,4 meV. Deswegen wird das Hauptmaximum der Lumineszenz freier Exzitonen am Bandboden ohne Phononenemission und die Nebenmaxima der Lumineszenz unter Emission von zwei bzw. drei Phononen zugeordnet. Aus der Meßkurve kann auch die natürliche Breite (FWHM) des Hauptmaximums der FE-Lumineszenz berechnet werden. Sie beträgt  $0,047 \text{ nm} \pm 0,003 \text{ nm}$  bzw. 2,6 meV. Dieser Wert wird durch Messungen mit noch besserer spektraler Auflösung ( $\Delta\lambda = 0,03$  nm) bestätigt.

Wie Abbildung 31 zeigt, verändert sich die Linienform der Lumineszenz freier Exzitonen mit der Proben temperatur. Die Verschiebung der Hauptemission zu längeren Wellenlängen ist proportional zur Temperatur und wird durch die thermische Ausdehnung des Kristallgitters erklärt [2]. Die Phononen-Seitenbanden verschwinden bei  $T > 35$  K und die FE-Emission wird symmetrisch (siehe auch [36]). Außerdem nimmt die Gesamtintensität bei sehr hohen Temperaturen ab. Das ist möglicherweise auf eine größere Zahl von thermodynamisch bedingten Kristalldefekten bei höheren Temperaturen zurückzuführen, an denen freie Exzitonen lokalisiert werden. Mit demselben Argument könnte auch die höhere Lumineszenzintensität

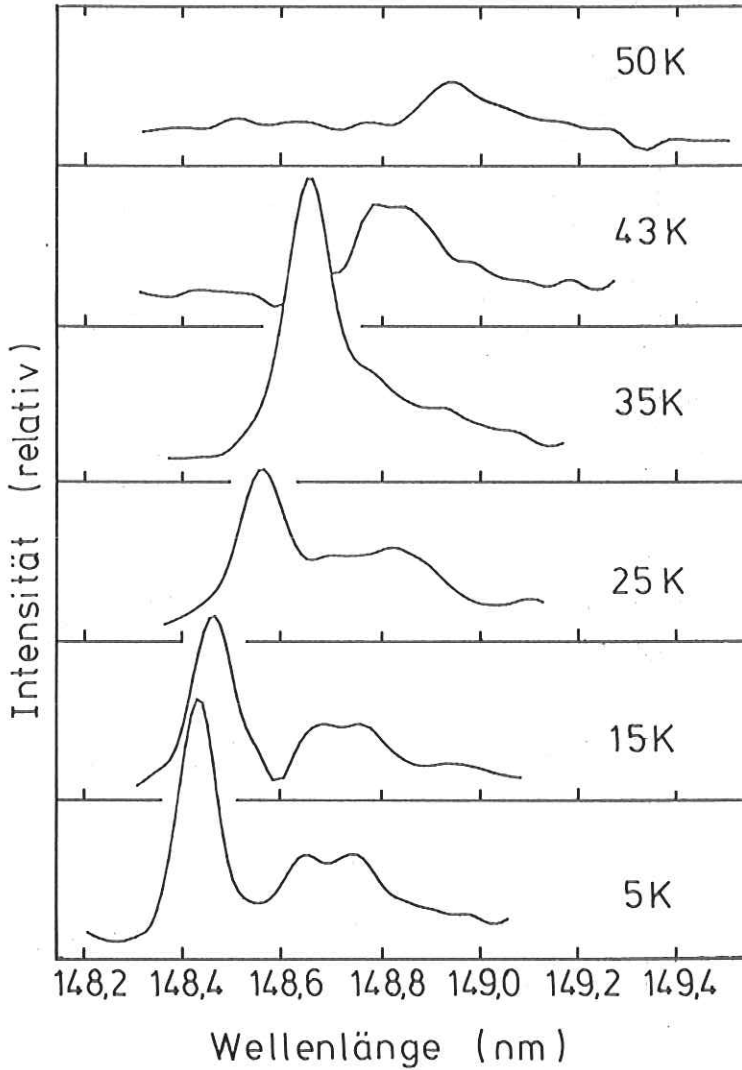


Abbildung 31:

Linienform der Lumineszenz freier Exzitonen in festem Xe bei verschiedenen Temperaturen; spektrale Auflösung  $\Delta\lambda = 0,08$  nm.

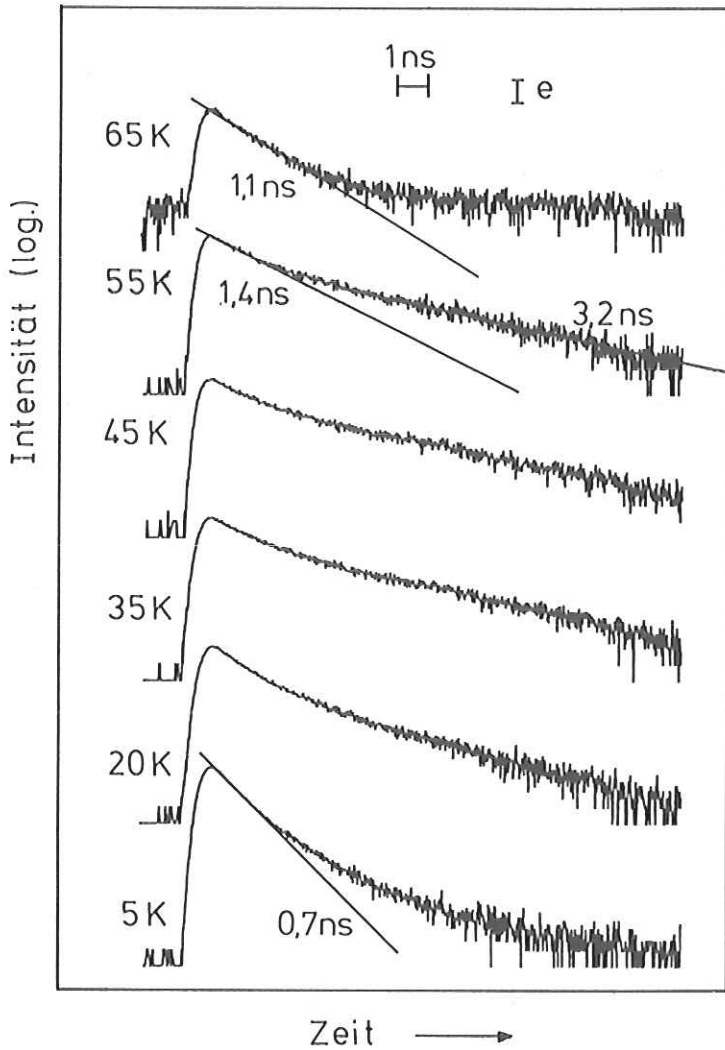


Abbildung 32:

Abklingkurven der Lumineszenz freier Exzitonen in festem Xe bei verschiedenen Temperaturen; die Intensitätsskala ist logarithmisch, der Maßstab für einen Faktor  $e$  ist oben angegeben.

freier Exzitonen in den hier verwendeten defektarmen Proben gegenüber Aufdampfschichten erklärt werden.

Das weitaus interessanteste der hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse ist das zeitliche Verhalten der Lumineszenz freier Exzitonen bei verschiedenen Temperaturen. In Abbildung 32 sind einige Abklingkurven der integralen FE-Emission ( $\Delta\lambda = 1$  nm) von Xe-Kristallen zusammengestellt, die bei 139 nm selektiv angeregt wurden. Wegen der besseren zeitlichen Auflösung wurde hier ein Channelplate Detektor verwendet, der mit CsJ bedampft ist (siehe Abbildungen 6 und 9). Testmessungen mit höherer spektraler Auflösung ( $\Delta\lambda = 0,1$  nm) ergaben, daß die Hauptemissionsbande dasselbe zeitliche Verhalten zeigt wie die Phononen-Seitenbanden. In der logarithmischen Darstellung ist klar erkennbar, daß die Lumineszenz nicht exponentiell abklingt, besonders bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen. Deswegen kann eigentlich auch keine Lebensdauer  $\tau$  angegeben werden. Die in Abbildung 32 eingezeichneten Geraden mit den dazugehörigen Zeiten stellen lediglich Grenzwerte dar.

Die Abklingkurven der Lumineszenz freier Exzitonen in den hier verwendeten Xe-Proben weichen erheblich von denen ab, die Roick [2] an Aufdampfschichten gemessen hat. Diese zeigen jeweils ein einfach exponentielles Abklingen. Mit steigender Temperatur nehmen die Lebensdauern von  $\tau = 0,5$  ns bei 8,4 K bis  $\tau = 0,3$  ns bei 20 K ab. Im Gegensatz dazu leben freie Exzitonen in defektarmen und grobkristallinen Proben generell länger und ihre Lumineszenz klingt in jedem Fall nicht exponentiell ab. Am Überraschendsten aber ist, daß die gemessenen Abklingzeiten mit steigender Temperatur zunächst zunehmen und erst oberhalb von  $\cong 60$  K wieder kürzer werden. Zur Demonstration dieser Tendenz dienen die in Abbildung 32 enthaltenen unteren Grenzwerte der Abklingzeiten: 0,7 ns (5 K), 1,4 ns (55 K) und 1,1 ns (65 K). Bei 55 K wird allerdings der größte Teil der Kurve eher durch eine Abklingzeit von 3,2 ns beschrieben.

Das nicht exponentielle Abklingen und die Zunahme der Abklingzeiten mit der Temperatur muß wohl auf das Diffusionsverhalten freier Exzitonen in relativ ungestörten Kristallen zurückgeführt werden. Als Ansatzpunkt für eine Interpretation, die aber außerhalb des Rahmens dieser Darstellung liegt, könnte das Exziton-Polariton Modell [23,36] dienen. Die Verkürzung der Abklingzeiten bei sehr hohen Temperaturen ( $> 60$  K) ließe



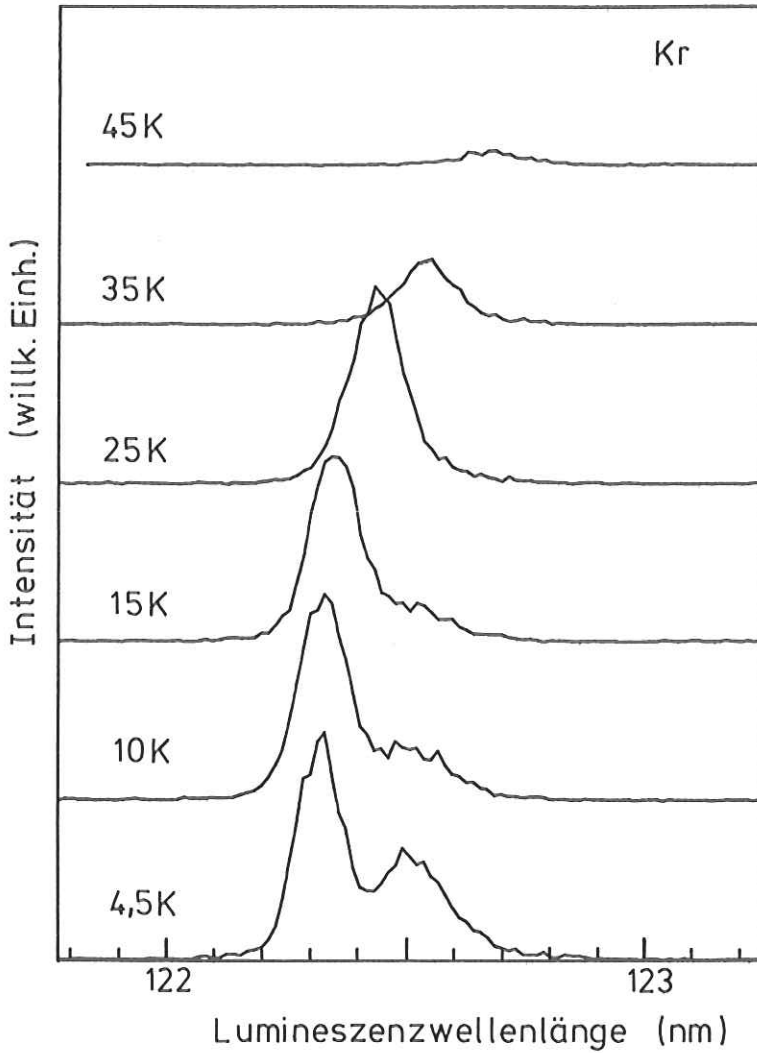


Abbildung 33:

Linienform der Lumineszenz freier Exzitonen in festem Kr bei verschiedenen Temperaturen; spektrale Auflösung  $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ ; Anregungswellenlänge = 119 nm.

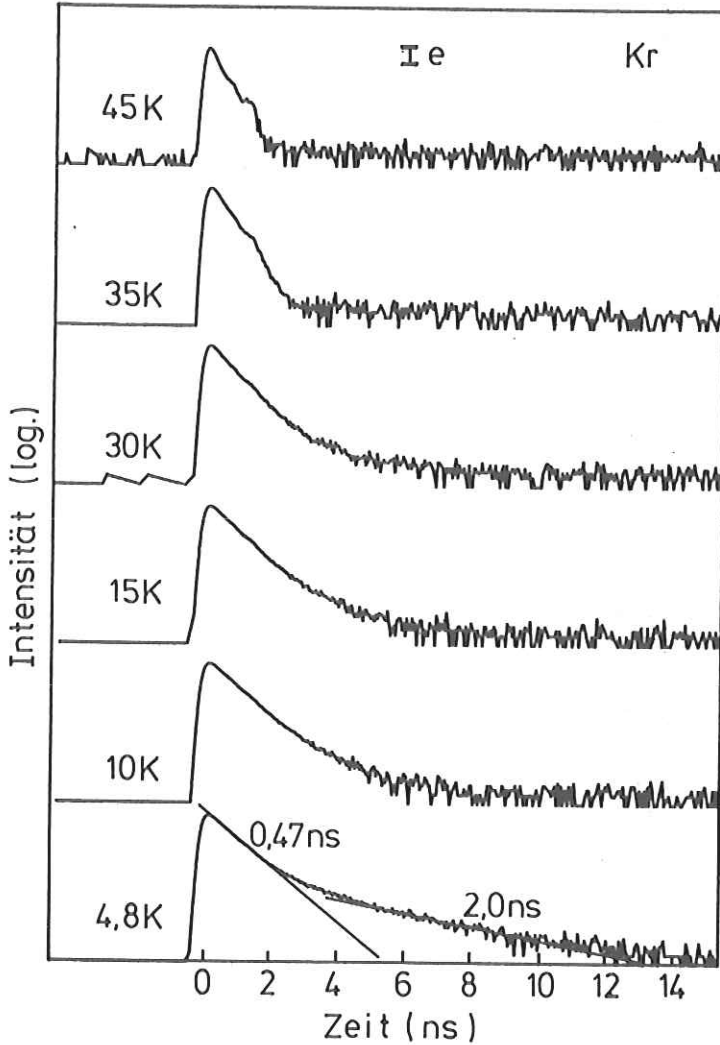


Abbildung 34: Abklingkurven der Lumineszenz freier Exzitonen in festem Kr bei verschiedenen Temperaturen, die Intensitätsskala ist logarithmisch, der Maßstab für einen Faktor  $e$  ist oben angegeben; Anregungswellenlänge = 119 nm.

sich damit erklären, daß hier die Selbstlokalisierung (self-trapping) freier Exzitonen durch thermisch aktiviertes Durchtunneln und thermisches Überwinden des Potentialwalls (self-trapping barrier) zwischen dem FE und dem STE Zustand begünstigt wird (siehe dazu [2,23,24] oder Abbildung 15). Das würde aber andererseits auch bedeuten, daß die von Roick [2] gemessenen Abklingzeiten und daraus berechneten "self-trapping Raten" nicht auf die Selbstlokalisierung freier Exzitonen, sondern auf deren Lokalisierung an Kristalldefekten zurückgeführt werden müssen.

Mit dem ortsauflösenden Detektor am 1 m-Sekundärmonochromator wurden auch erste orientierende Messungen der Lumineszenz freier Exzitonen in Kr-Kristallen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 zusammengestellt. Wegen der hohen Empfindlichkeit des Detektors (siehe Abschnitt 2.3) konnten die Proben selektiv bei 119 nm angeregt werden, ohne daß die Meßzeit pro Spektrum (10...15 min) zu lang wurde. Nach einer Bedampfung des Detektors mit CsJ wird man in diesem Spektralbereich mit einer weiteren Steigerung der Quantenausbeute um den Faktor 15 rechnen können. Die spektrale Auflösung betrug  $\Delta\lambda = 0,1$  nm. Im Gegensatz zu Xe tritt bei der FE-Lumineszenz von Kr nur eine Phononenseitenbande auf, die um 16 meV rotverschoben ist. Daß dies nicht auf eine ungenügende Auflösung zurückzuführen ist, wurde durch eine Testmessung mit  $\Delta\lambda = 0,04$  nm gezeigt. Die natürliche Breite der Hauptemission konnte hier nur mit einer relativ großen Unsicherheit zu  $6 \text{ meV} \pm 2 \text{ meV}$  bestimmt werden. Ansonsten gilt für die Kr-Spektren sinngemäß dasselbe, was bei der Besprechung der Xe-Spektren gesagt wurde.

Die Abklingkurven der Lumineszenz freier Exzitonen in Kr-Kristallen (Abbildung 34) wurden mit demselben Channelplate Detektor und gleicher spektraler Auflösung von  $\Delta\lambda = 1$  nm wie die von Xe aufgenommen. Die Proben wurden ebenfalls selektiv bei 119 nm angeregt. Die FE-Lumineszenz defektarmer Kr-Kristalle klingt auch hier nicht exponentiell und langsamer ab, als die von Aufdampfschichten. Während Roick bei 7 K eine Lebensdauer von  $\tau = 0,36$  ns mißt, muß hier (bei 4,8 K) als untere Grenze 0,47 ns angegeben werden, aber auch 2,0 ns gehört noch zu den typischen Werten. Im Gegensatz zu Xe nimmt die Lebensdauer freier Exzitonen in Kr-Kristallen aber stetig ab, wenn die Temperatur steigt. Bei 45 K erhält man praktisch nur noch promptes Streulicht, wodurch die Apparatfunktion der Meßanordnung zum Vorschein kommt.

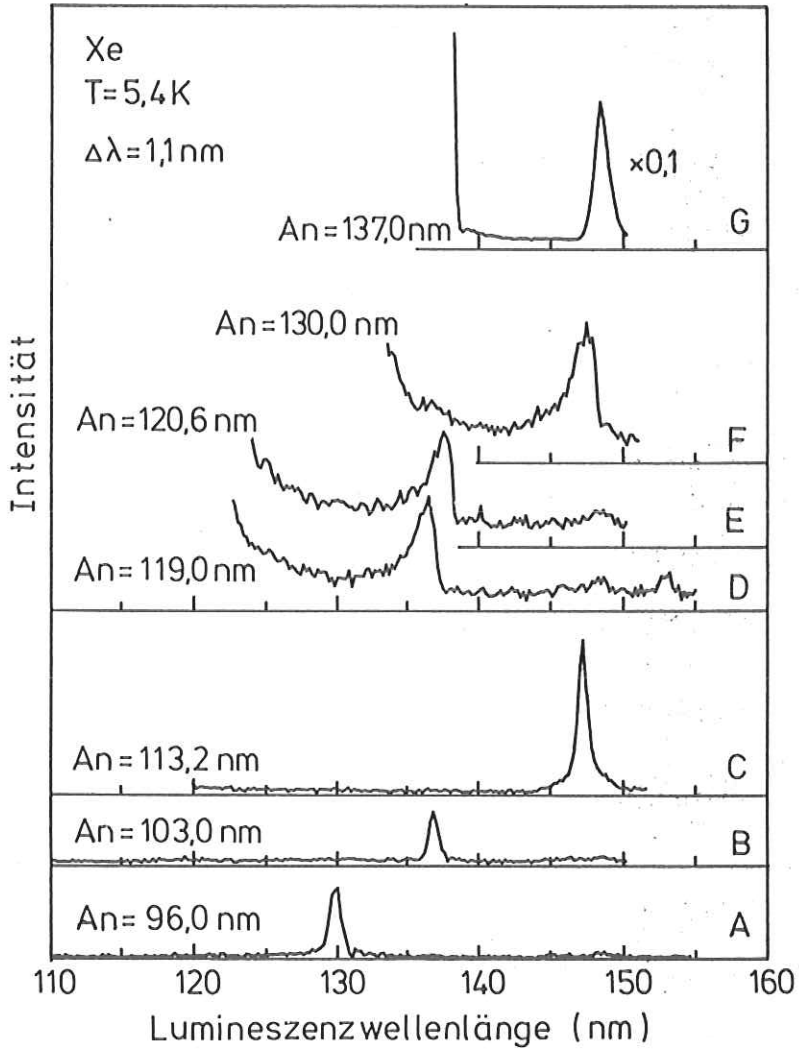


Abbildung 35: Emissionsspektren von festem Xe; An: Anregungswellenlänge.

Bei der Messung von Emissionsspektren defektarmer und grobkristalliner Xe-Proben wurden einige noch nicht verstandene Emissionsbanden gefunden, deren Anregungsspektren Strukturen im Interbandbereich von Xe aufweisen. In Abbildung 35 sind die Emissionsspektren zusammengefaßt. Die spektrale Auflösung beträgt  $\cong 1,1$  nm. Die zugehörigen Anregungswellenlängen sind jeweils angegeben. Abbildung 36 enthält die Anregungsspektren (Auflösung = 0,25 nm) zu den angegebenen Emissionswellenlängen. Sie wurden wie üblich auf die einfallende Intensität  $I(\lambda)$  normiert. Die Temperatur der Xe-Kristalle betrug in allen Fällen  $T = 5,4$  K.

Die Lumineszenzspektren können in zwei Klassen unterteilt werden. A, B und C enthalten jeweils eine einzige schmale (auflösungsbegrenzte) Emission, D, E und F hingegen jeweils eine breite asymmetrische Bande. Diese fällt von ihrem Maximum zu größeren Wellenlängen hin steil ab. Zu kleineren Wellenlängen hin hat sie einen Ausläufer, der zunächst abfällt, um dann in Richtung Anregungswellenlänge wieder anzusteigen. Zum Vergleich enthält Abbildung 35 das Spektrum G der bekannten Lumineszenz freier Exzitonen ( $n = 1$ ), dessen Intensität im Maximum bei 148,5 nm etwa 10 mal höher ist als die der übrigen Emissionen.

Das Anregungsspektrum der Lumineszenz freier Exzitonen ( $n = 1$ ) in Abbildung 36 unten hat die bekannte Form (siehe [2]). Ausgeprägte Strukturen gibt es nur für  $\lambda > 133,5$  nm. Im Interbandbereich ( $\lambda < 133,5$  nm) lassen sich diese Exzitonen nicht anregen. Die hier beobachteten sehr schwachen Strukturen werden den spektral überlappenden Emissionen F und C zugeordnet.

Allen anderen Emissionen kann man jeweils eindeutig genau ein Maximum in den Anregungsspektren zuordnen, das im Interbandbereich von Xe ( $\lambda < 133,5$  nm) liegt. Kurve A zeigt eine schmale Emissionsbande bei 130,0 nm, deren Anregungsmaximum bei 96,0 nm ebenfalls schmal ist. Die Emissionen von B (136,7 nm), D (136,3 nm), E (137,5 nm) und der Ausläufer von F (147,5 nm) überlappen spektral (in der Klammer steht jeweils die Wellenlänge des Maximums der Emissionsbande). Jedoch kann man anhand ihrer Form und Intensität die Maxima der mittleren drei Anregungsspektren leicht zuordnen. Das schmale Maximum bei 103,0 nm gehört zu der schmalen Emissionsbande von B. Die breiten Strukturen bei 119,0 nm bzw. 120,6 nm werden den breiten Emissionen von D bzw. E

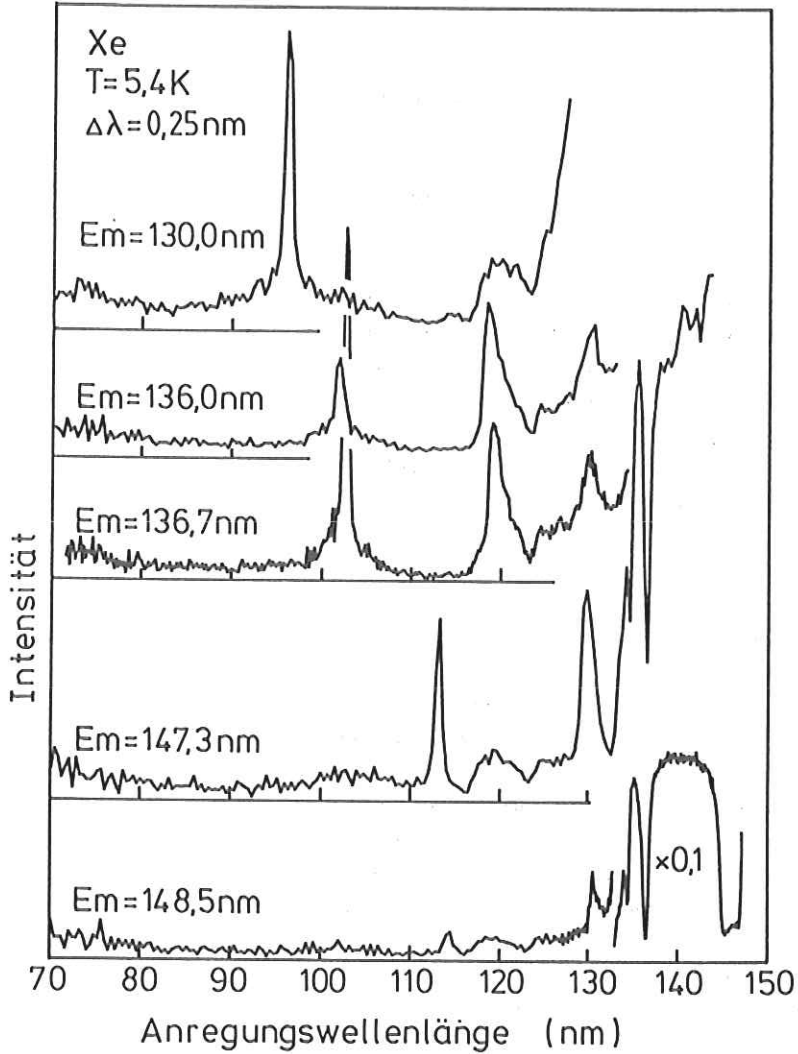


Abbildung 36: Anregungsspektren von festem Xe;  $E_m$ : Emissionswellenlänge.

zugeordnet und die Emission von F läßt sich bei 130,0 nm anregen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 noch einmal zusammengefaßt.

Tabelle 13: Neue Emissionen (Wellenlänge: Em) von festem Xe mit dazugehörigen Anregungswellenlängen An (in nm).

An	Em	Form	Zuordnung
96,0	130,0 (A)	schmal	FE (n=1')
103,0	136,7 (B)	schmal	FE (n=2)
113,2	147,1 (C)	schmal	FE (L)
119,0	136,3 (D)	breit	
120,6	137,5 (E)	breit	
130,0	147,5 (F)	breit	
137,0 (z.B.)	148,5 (G)	schmal	FE (n=1)

Die Wellenlängen der Maxima der schmalen Emissionsbanden stimmen mit den Anregungswellenlängen freier Xe-Exzitonen überraschend gut überein. Deshalb scheint es gerechtfertigt, die beobachteten Emissionen, wie in Tabelle 13 ausgeführt, der Lumineszenz freier Exzitonen zuzuordnen. Wie die breiten Emissionsbanden zustande kommen, kann hier nur ganz vage vermutet werden. Möglicherweise beobachtet man die Relaxation freier Exzitonen zum Bandboden, die dann aber etwa so schnell ablaufen mußte wie die Lebensdauer der Lumineszenz, oder man beobachtet die Relaxation lokalisierter Zentren. Die in Tabelle 13 aufgeführten Anregungswellenlängen befinden sich in verdächtiger Nähe von denen freier Exzitonen in Xe, Kr und Ar. Es muß also noch untersucht werden, ob die beobachteten Effekte durch Verunreinigungen des Xe-Kristalls verursacht werden. Auf jeden Fall scheint es interessant, die Arbeit auf diesem Gebiet fortzusetzen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Hartmut Wilcke, Dissertation, Kiel 1983
- [2] Ellen Roick, Dissertation, Hamburg 1984
- [3] Thomas Möller, Dissertation, Hamburg 1986
- [4] T. Möller, P. Gürtler, E. Roick and G. Zimmerer, Nucl. Instr. Meth. A246, 461 (1986)
- [5] T. Möller and G. Zimmerer, Physica Scripta T17, 177 (1987)
- [6] Heinrich Kühle, Dissertation, Berlin 1987
- [7] P. Gürtler, U. Hahn und D. Raasch, HASYLAB Jahresbericht 1988, Seite 445
- [8] Harro Hagedorn, Diplomarbeit, Hamburg 1989
- [9] Instrument Technology Limited, Produktinformation zu Channelplate-Detektoren
- [10] R.S. Van Dyck, Jr., C.E. Johnson and H.A. Shugart, Phys. Rev. A5, 991 (1972)
- [11] Stephan Kampf, Dissertation, Hamburg 1989
- [12] Bernhard Jordan, Dissertation, Hamburg 1983
- [13] J. Schou, P. Børgesen, O. Ellegard, H. Sørensen and C. Clausen, Phys. Rev. B34, 93 (1986)
- [14] J. Schou, Nucl. Instr. Meth. B27, 188 (1987)
- [15] W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, K.J. Marcantonio, R.E. Johnson and C.T. Reimann, Nucl. Instr. Meth. B14, 392 (1986)
- [16] F. Besenbacher, J. Bøttiger, O. Graversen, J.L. Hansen and H. Sørensen, Nucl. Instr. Meth. 191, 221 (1981)
- [17] R.E. Johnson and W.L. Brown, Nucl. Instr. Meth. 198, 103 (1982)
- [18] R.E. Johnson and W.L. Brown, Nucl. Instr. Meth. 209, 469 (1983)
- [19] D. Menzel, Nucl. Instr. Meth. B13, 507 (1986)
- [20] Z.W. Gortel, H.J. Kreuzer, P. Feulner and D. Menzel, Phys. Rev. B35, 8951 (1987)
- [21] Rolf Treichler, Dissertation, München 1985
- [22] Friedmar Senf, Dissertation, Hamburg 1987
- [23] G. Zimmerer, in: "Excited-State Spectroscopy in Solids", (eds. U.M. Grassano and N. Terzi) North-Holland, Amsterdam, 37 (1987)
- [24] J.Ya. Fugol', Adv. Phys. 27, 1 (1978)
- [25] K.F. Niebel and J.A. Venables, in: "Rare Gas Solids", (eds. M.L. Klein and J.A. Venables), Academic Press, London, New York, I, 558 (1976)
- [26] V. Saile and E.E. Koch, Phys. Rev. B20, 784 (1979)



- [27] V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann, P. Gürtler, E.E. Koch and A. Kozevnikov, Phys. Rev. Lett. 37, 305 (1976)
- [28] Volker Saile, Dissertation, München 1976
- [29] G. Baldini, Phys. Rev. 123, 1562 (1962)
- [30] CTI-CRYOGENICS (CRYOPHYSICS GmbH), Produktinformation zu Kryopumpen
- [31] Sigrid Bernstorff, Dissertation, Hamburg 1984
- [32] V. Saile, App. Opt. 19, 4115 (1980)
- [33] U. Rössler, in: "Rare Gas Solids", (eds. M.L. Klein and J.A. Venables) Academic Press, London, I, 505 (1976)
- [34] Y. Toyozawa, in: "Vacuum Ultraviolet Radiation Physics", (eds. E.E. Koch, R. Haensel and C. Kunz) Vieweg-Pergamon, Braunschweig, 317 (1974)
- [35] H.J. Kmieciak and M. Schreiber, J. Lumin. 37, 191 (1987)
- [36] J.Ya. Fugol', Adv. Phys. 37, 1 (1988)
- [37] Francois Coletti, These de Doctorat d'Etat-Sciences, Marseille 1987
- [38] P.L. Kunsch and F. Coletti, J. Chem. Phys. 70, 726 (1979)
- [39] C.H. Leung, L. Emery and K.S. Song, Phys. Rev. B28, 3474 (1983)
- [40] F. Coletti, J.M. Debever and G. Zimmerer, J. Chem. Phys. 83, 49 (1985)
- [41] F.V. Kusmartsev and E.I. Rashba, Czech. J. Phys. B32, 54 (1982)
- [42] B.R. Markey and M.A. Collins, Chem. Phys. Lett. 106, 218 (1984)
- [43] F. Coletti, J.M. Debever and A. Hourmatallah, Phys. Scripta 35, 168 (1987)
- [44] C.T. Reimann, W.L. Brown and R.E. Johnson, Phys. Rev. B37, 1455 (1988)
- [45] R. Pedrys, D.J. Oostra, A. Haring, A.E. de Vries and J. Schou, im Druck
- [46] D.J. O'Shaughnessy, J.W. Boring, S. Cui and R.E. Johnson, Phys. Rev. Lett. 61, 1635 (1988)
- [47] J. Arakawa, M. Takahashi and K. Takeuchi, J. Vac. Sci. Technol. A, im Druck
- [48] S. Cui, R.E. Johnson and P.T. Cummings, Phys. Rev. B, im Druck
- [49] F. Coletti, J.M. Debever and G. Zimmerer, J. Physique Lett. 45, 467 (1984)
- [50] M.C. Castex, M. Morlais, F. Spiegelmann and J.P. Malrieu, J. Chem. Phys. 75, 5006 (1981)

- [51] H. Möller, R. Brodmann, G. Zimmerer and U. Hahn, *Solid State Commun.* 20, 401 (1976)
- [52] D.N. Batchelder, in: "Rare Gas Solids", (eds. M.L. Klein and J.A. Venables), Academic Press, London-New York, II, 883 (1977)
- [53] T. Suemoto and H. Kanzaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 46, 1554 (1979)
- [54] H.W. Wolff, *Extended Abstracts, V. Internat. Conf. on VUV Radiation Physics, Montpellier, II*, 214 (1977)
- [55] K. Inoue, H. Sakamoto and H. Kanzaki, *Solid State Commun.* 44, 1007 (1982)
- [56] K. Inoue, H. Sakamoto and H. Kanzaki, *Solid State Commun.* 49, 191 (1984)
- [57] C.E. Moore: "Atomic Energy Levels", NBS 467 (1949)
- [58] T. Kloiber, W. Laasch, G. Zimmerer, F. Coletti and J.M. Debever, *Europhys. Lett.* 7, 77 (1988)
- [59] D.J. Chornay, G.C. King and S.J. Buckman, *J. Phys. B* 17, 3173 (1984)
- [60] J.P. DeJongh and J. van Eck, *Physica* 51, 104 (1971)
- [61] G.M. Lawrence, *Phys. Rev.* 175, 40 (1968)
- [62] A.G. Belov, E.M. Yurtaeva and V.N. Svishev, *Sov. J. Low Temp. Phys.* 7, 172 (1981)
- [63] T. Suemoto and H. Kanzaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 50, 3664 (1981)
- [64] E. Roick, R. Gaethke, P. Gürtler, T.O. Woodruff and G. Zimmerer, *J. Phys. C* 17, 945 (1984)

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1985-1989 im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Zimmerer für die Überlassung des Themas und die großzügige Förderung der Arbeit. Er verfolgte ihren Fortgang stets mit Interesse und gab mir Gelegenheit, eigene Ideen zu verwirklichen.

Frau W. Laasch danke ich besonders herzlich für die lange freundschaftliche Zusammenarbeit und ständige Unterstützung und Herrn P. Gürtler für zahlreiche Diskussionen und Tips zur Lösung praktischer Probleme.

Auch J. Stapelfeldt, Dr. T. Möller, Dr. H. Kühle, M. Joppien und J. Wörmer trugen viel zur freundschaftlichen Atmosphäre unserer Arbeitsgruppe und zur Lösung mancher praktischen oder theoretischen Probleme bei. Ihnen und den übrigen Gruppenmitgliedern gilt daher mein herzlichster Dank. Dabei denke ich auch an die Hilfe bei der Durchführung der Experimente und möchte in diesem Zusammenhang noch M. Kruse, H. Hagedorn, S. Kampf, D. Varding und W. Fechte nennen.

Für eine fruchtbare wissenschaftliche Zusammenarbeit danke ich den Herren Prof. Dr. J.M. Debever sowie Dr. F. Coletti und für zahlreiche Diskussionen Herrn Dr. J. Schou.

Die hervorragenden Arbeiten der mechanischen Werkstatt des II. Instituts für Experimentalphysik unter Leitung von Herrn Weber und die Unterstützung durch die HASYLAB Mitarbeiter während des Meßbetriebs haben entscheidend zum Gelingen der Experimente beigetragen. Ihnen allen gilt mein Dank.

Frau S. Weigert möchte ich an dieser Stelle für die prompte und sorgfältige Ausführung der Schreivarbeiten danken.