

A
DEUTSCHES ELEKTRONEN-SYNCHROTRON



DESY-THESIS-1998-037
Dezember 1998

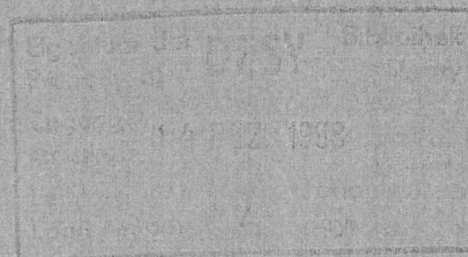


X1998-01985

Lumineszenzspektroskopische Untersuchung
der intrinsischen Emissionen von BaF_2 und
der Energietransfer-Prozesse in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$

von

J. Becker



ISSN 1435-8085

NOTKESTRASSE 85 - 22607 HAMBURG

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

To be sure that your reports and preprints are promptly included in the
HEP literature database
send them to (if possible by air mail):

DESY
Zentralbibliothek
Notkestraße 85
22603 Hamburg
Germany

DESY
Bibliothek
Platanenallee 6
15738 Zeuthen
Germany

Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der intrinsischen Emissionen von BaF₂ und der Energietransfer-Prozesse in BaF₂:Dy

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik der
Universität Hamburg

vorgelegt von

Jan Becker ✓
aus Hamburg

Hamburg 1997

Lumineszenzspektroskopische Untersuchung
der intrinsischen Emissionen von BaF_2 und der
Energietransfer-Prozesse in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik der
Universität Hamburg

Gutachter der der Dissertation: Prof. Dr. G. Zimmerer
Prof. Dr. G. Huber

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. G. Zimmerer
Prof. Dr. G. Materlik

Datum der Disputation: 22.05.1998

Dekan des Fachbereichs und
Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. B. Kramer

Hamburg 1997

Luminescence-spectroscopic investigation of the intrinsic emission of BaF₂ and of energy transfer processes in BaF₂:Dy

Abstract

The luminescence of BaF₂- and BaF₂:Dy³⁺-crystals was investigated after selective excitation with synchrotron radiation. The concentration of Dy³⁺-ions in the crystals was up to 2000ppm.

In BaF₂-crystals cross-luminescence and the radiative decay of self-trapped excitons (STE luminescence) is observed. The broadening of the cross-luminescence bands with increasing temperature is explained by electron-phonon coupling. The density of states in the anion-valence band and in the conduction band is analyzed with the help of the cross-luminescence. The intensity of the cross-luminescence and the STE-luminescence is investigated in the temperature range between 6K and 650K.

The STE-luminescence is analyzed as a function of temperature and excitation energy. Maximum STE-intensity is observed after the direct excitation of anion-type excitons. Higher excitation energy causes a delayed STE creation and an elongated STE decay time.

Dysprosium doping originates additional emissions, which are assigned to 4f-4f transitions of Dy³⁺-ions. This emissions are mainly caused by transitions from the ⁴F_{9/2} level to different ⁶H levels. Maximum intensity of the Dy³⁺ emissions is reached at 440K. At temperatures above 250K thermally activated luminescence of the ⁴I_{15/2} level is observed. The ⁴I_{15/2} level is located 125meV above the ⁴F_{9/2} level.

Some 5d states of Dy³⁺ ions can be excited in the transparency range of BaF₂. Higher excitation energy causes energy transfers from the BaF₂ host lattice to the Dy³⁺ ions. In BaF₂:Dy crystals the STE-luminescence is stronger affected by the quenching influence of Dy³⁺ doping than the cross-luminescence is. Cross-luminescence quenching takes place because of Förster-Dexter energy transfers. This is induced by a spectral overlap of the cross-luminescence with 5d levels of Dy³⁺ ions. The STE-luminescence is quenched by means of two different effects: Förster-Dexter energy transfers induced by Dy³⁺ 4f levels and energy transfers during the relaxation processes of mobile electrons and holes. Energy transfer processes are affected by crystal defects. The critical radius for the Förster-Dexter energy transfer between cross-luminescence centers and Dy³⁺ ions, respectively between self-trapped excitons and Dy³⁺ ions is determined.

To reduce pile-up effects of BaF₂-szintillators selective STE suppression is required. This work points out how to do this by rare earth doping. The probability of radiation damages will probably be increased in these crystals.

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die Lumineszenzeigenschaften von undotierten und dysprosiumdotierten Bariumfluoridkristallen nach selektiver Anregung durch Synchrotronstrahlung untersucht. Der Dysprosium-Anteil der Proben betrug bis zu 2000ppm.

Die intrinsischen Emissionen von Bariumfluoridkristallen beruhen auf der sogenannten „Cross Lumineszenz“ und dem Zerfall von „Self-Trapped-Exzitonen“ (STE-Lumineszenz). Die thermische Verbreiterung der einzelnen Cross-Lumineszenzbanden läßt sich im Rahmen des Modells der Elektron-Phonon-Kopplung erklären. Mit Hilfe der Cross-Lumineszenz werden Informationen über die Zustandsdichten im anionische Valenz- und im Leitungsband gewonnen. Die Gesamtintensität der Cross- und der STE-Lumineszenz wurde zwischen 6K und 650K analysiert.

Die STE-Lumineszenz wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Anregungsenergie eingehend untersucht. Intensive STE-Lumineszenz wird insbesondere bei Anregung über freie Exzitonen des anionischen Valenzbandes beobachtet. Bei höheren Anregungsenergien verzögern Relaxationsprozesse die STE-Erzeugung. Dabei wird auch eine Verlängerung der STE-Lebensdauer beobachtet.

Bei den dysprosiumdotierten Proben werden neben Cross- und STE-Lumineszenz auch 4f-Übergänge von Dy^{3+} -Ionen nachgewiesen. Diese beruhen im wesentlichen auf Übergängen zwischen dem ${}^4F_{9/2}$ -Niveau und verschiedenen 6H -Niveaus. Sie erreichen bei einer Temperatur von etwa 440K maximale Intensität. Oberhalb einer Temperatur von 250K beginnt das 125meV über dem ${}^4F_{9/2}$ -Niveau gelegene ${}^4I_{15/2}$ -Niveau in Folge thermischer Anregung zu lumineszieren.

Im Transparenzbereich des BaF_2 -Wirtsgitters erfolgt direkte Anregung von Dy^{3+} -Ionen über deren 5d-Zustände. Bei höheren Anregungsenergien wird Energie vom Wirtsgitter auf die Dotierung transferiert. In $BaF_2:Dy$ -Kristallen wird die STE-Lumineszenz stärker durch die Dy^{3+} -Dotierung getilgt als die Cross-Lumineszenz. Die Tilgung der Cross-Lumineszenz findet aufgrund von Förster-Dexter-Energietransfers statt, die von einem Überlapp des Cross-Lumineszenzspektrums mit 5d-Zuständen hervorgerufen wird. STE-Tilgung wird sowohl von Förster-Dexter-Energietransfers, die von 4f-Niveaus der Dy^{3+} -Ionen vermittelt werden, als auch von Prozessen während der Relaxation von Elektronen und Löchern bewirkt. Energietransfer-Prozesse in $BaF_2:Dy$ -Kristallen werden durch Störstellen beeinflusst. Für die Cross-Lumineszenz- Dy^{3+} und STE- Dy^{3+} -Energietransfer-Prozesse wurden die kritischen Radien bestimmt.

Selektive STE-Tilgung ist notwendig, um die Totzeit von BaF_2 -Szintillatoren zu reduzieren. In dieser Arbeit wird gezeigt, wie dies durch Seltene-Erd-Dotierung gelingen kann. Bei solchen Kristallen ist jedoch mit einer erhöhten Empfindlichkeit gegenüber Strahlenschäden zu rechnen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Lumineszenz- und Energietransfer-Prozesse	10
2.1	Das Fluorit-Gitter	10
2.2	Bariumfluorid und seine intrinsischen Lumineszenzen	13
2.2.1	Cross-Lumineszenz in Bariumfluorid	13
2.2.2	Exzitonen, Self-Trapping und Gitterdefekte	18
2.3	Dysprosium-Dotierung von Bariumfluorid	23
2.3.1	Dysprosium-Ionen	23
2.3.2	Seltene-Erd-Ionen in Kristallen	26
2.3.3	Zustände trivalenter Dysprosium-Ionen im Kristallfeld	31
2.4	Energietransfer-Prozesse	37
3	Das Superlumi-Experiment	44
3.1	Lichtquelle und Strahlführung	46
3.2	Monochromatoren am Superlumi-Meßplatz	48
3.2.1	Primärmonochromator	48
3.2.2	$\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator	50
3.2.3	1-m-Monochromator	51
3.2.4	$\frac{1}{2}$ -m-Czerny-Turner-Monochromator	51
3.3	Detektoren	53
3.3.1	Photomultiplier, Channel-Plate- und Microsphere-Plate-Detektoren	53
3.3.2	Der Positionempfindliche Photek-Detektor	55
3.4	Die Experimentesteuerung	61
3.4.1	Meßverfahren und elektronische Signalverarbeitung	61
3.4.2	Steuerung von Experimenten per Computer	63
3.5	Die Proben	65

4	Ergebnisse und Diskussion	67
4.1	Reflexionsspektren	73
4.1.1	Exzitonen	74
4.1.2	Reflektivität, Energiebänder und Cross-Lumineszenz	77
4.2	Cross-Lumineszenz	84
4.2.1	Banden der Cross-Lumineszenz	84
4.2.2	Intensität der Cross-Lumineszenz	87
4.3	Lumineszenz der Self-Trapped-Exzitonen in Bariumfluorid	91
4.3.1	Anregungsspektren der STE-Lumineszenz	92
4.3.2	Lebensdauer der STE-Lumineszenz	93
4.3.3	Strahlenschädigung	98
4.3.4	Thermolumineszenz	99
4.4	Dysprosium-Emissionen	103
4.4.1	Zuordnung der Dy ³⁺ -Linien	103
4.4.2	Verunreinigungen durch Seltene Erden	106
4.4.3	Anregungsspektren von BaF ₂ :Dy	108
4.4.4	Lebensdauern der Dy ³⁺ -Emissionen	113
4.4.5	Dysprosium-Dotierung und Kristalldefekte	115
4.5	Energietransfer-Prozesse in dysprosiumdotiertem Bariumfluorid	118
4.5.1	Das Energieflußdiagramm	118
4.5.2	Kritische Radien	125
4.5.3	Temperaturverhalten	133
5	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Literaturverzeichnis	147
	Anhang	A-1

I Einleitung

Anfang der Achtziger Jahre entdeckten Ershov et al. UV-Lumineszenzen in Bariumfluorid (BaF_2), die eine Lebensdauer von knapp 0,9ns aufweisen [Ers&al82]. Damit war ein neuer Lumineszenzmechanismus gefunden worden, der das Material als Szintillator qualifizierte.

Schon wenig später äußerten Leval et al. die Vermutung, es handle sich um einen Übergang zwischen dem Anionen-Valenzband und dem nur wenig tiefer gelegenen Kationen-Valenzband [Lev&al83] (vgl. auch Abbildung 1.1). Die ersten zeitaufgelösten Anregungsspektren mit Synchrotronstrahlung [Ale&al84], die am russischen FIAN S-60 Speicherring durchgeführt wurden, erhärteten diese Vermutung. Letztlich bewiesen wurde sie, als an der Superlumi-Apparatur des Hasylab spektral- und zeitaufgelöste Anregungsspektren der kurzlebigen Emissionsbanden von BaF_2 aufgenommen wurden [Shi&al88]. Heute hat sich die Bezeichnung „Cross-Lumineszenz“ (CL) für derartige Übergänge etabliert, weil hierbei ein Elektron aus einem anionischen Band in ein kationisches wechselt (vgl. Abbildung 1.1). Einige Autoren bevorzugen die Bezeichnung Auger-freie Lumineszenz, weil der Auger-Zerfall einer Kationen-Anregung energetisch verboten ist.

Für einen Einsatz von BaF_2 als Szintillator sprechen neben der kurzlebigen Cross-Lumineszenz unter anderem eine recht hohe Dichte, eine hohe Strahlenresistenz und die Tatsache, daß das Material nicht hygroskopisch ist. Dagegen spricht vor allem eine weitere Lumineszenz, die von strahlend rekombinierenden „Self-Trapped-Exzitonen“ (STE) hervorgerufen wird. Diese Lumineszenz weist bei Raumtemperatur eine Lebensdauer von ca. 650ns auf und ist bei Anregung durch hochenergetische Strahlung intensiver als die Cross-Lumineszenz. Außerdem stellt die Bruchgefahr ein Handicap für eine praktische Anwendung dar.

Die STE-Lumineszenz führt zu einem Nachleuchten von BaF_2 -Szintillatoren, was die Rate, mit der ein Detektor in der Hochenergiephysik Ereignisse nachweisen kann, beschränkt. Deshalb begannen Versuche, die Szintillatoreigenschaften von BaF_2 -Kristallen durch Dotierung zu optimieren, also eine Unterdrückung der STE-Lumineszenz zu bewirken. Ein in dieser Arbeit verfolgter Ansatz nutzt aus, daß die Ionen einiger Seltener Erden elektronische Zustände aufweisen, die STE-Zentren per Energietransfer entvölkern können. Für meine Untersuchung wurden BaF_2 -Kristalle verwendet, die Oppm bis 2000ppm des Seltenen-Erd-Elements Dysprosium enthielten. Ein Großteil der untersuchten BaF_2 :Dy-Kristalle stammt aus der Volksrepublik China. Sie wurden mir freundlicherweise von Prof. Chaoshu Shi im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der „University of Science and Technology of China“ in Hefei zur Verfügung gestellt.

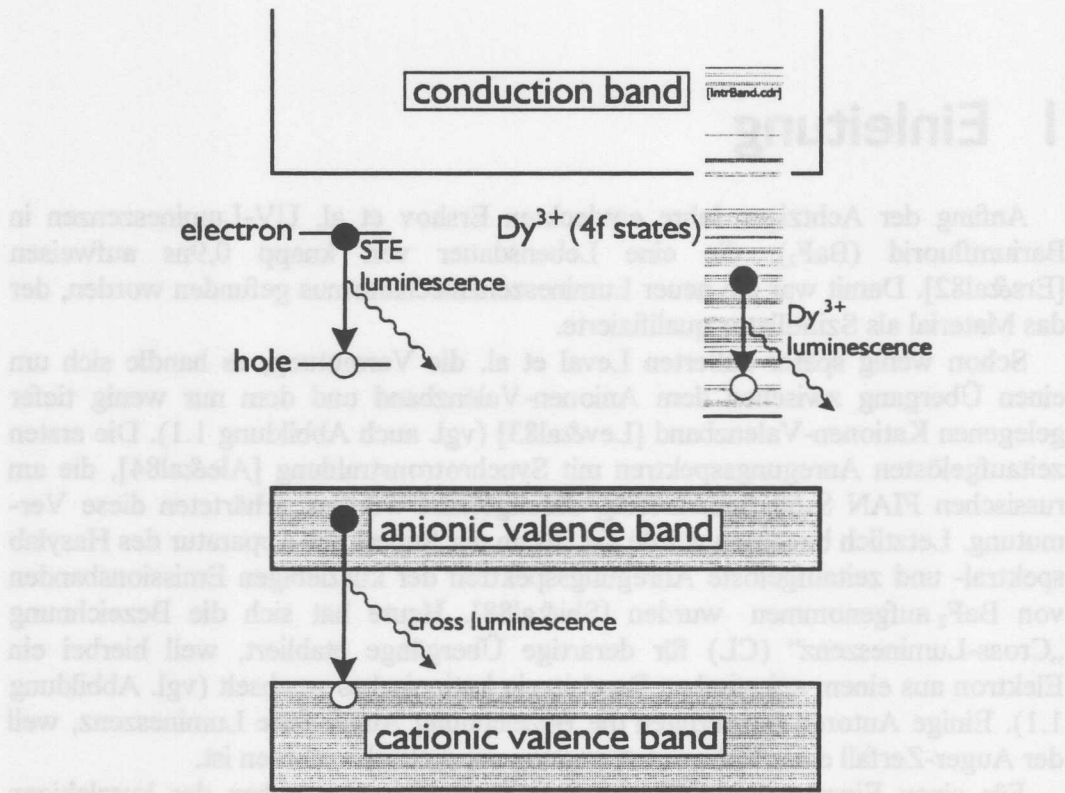


Abb. 1.1: Vereinfachtes Bandschema von $\text{BaF}_2:\text{Dy}$. Cross-Lumineszenz tritt auf, wenn ein Loch im Kationen-Valenzband mit einem Elektron im Anionen-Valenzband strahlend rekombiniert (unten links). Elektronen und Löcher von „Self-Trapped-Exzitonen“ (links) nehmen - ebenso wie zahlreiche 4f-Niveaus der Dy^{3+} -Ionen (rechts) - Zustände innerhalb der Bandlücke ein. Die zahlreichen Zustände, die Dy^{3+} -Ionen z.B. unter Beteiligung von 5d-, 6s- und 6d-Elektronen einnehmen können, sind in der Abbildung nicht eingezeichnet.

Das Element Dysprosium ist verhältnismäßig schlecht erforscht und wird industriell nur wenig verwendet. Benutzt wird es bisher in der Strahlungsdosimetrie [Ato&a193] und in phosphoreszierenden Beschichtungen [Mat&a196]. Außerdem kann man mit Dysprosium magneto-optische Speichermedien realisieren [Ste195]. Als lumineszierende Komponente von Leuchtstoffen sind Dysprosium-Ionen ungeeignet, weil sie sich mit den üblichen Verfahren praktisch nicht anregen lassen [Finke96].

Der größte Teil der hier präsentierten Messungen wurde an der Superlumi-Apparatur des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors durchgeführt. Als Meßmethode kam dabei die zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie nach selektiver Anregung durch Synchrotronstrahlung zum Einsatz. In Verbindung mit einem

Heliumverdampferkryostaten und einem beheizten Probenhalter (siehe Anhang) wurde die Temperaturabhängigkeiten der untersuchten Lumineszenzen erstmals im Bereich zwischen 5K und 550K studiert. An undotierten BaF_2 -Kristallen fanden sogar Messungen bei Temperaturen bis zu 750K statt.

Die Messungen an undotiertem Bariumfluorid stellen einen Untersuchungsschwerpunkt dieser Arbeit dar. Es wurden sowohl die verschiedenen Cross-Lumineszenzbanden, als auch die STE-Lumineszenz eingehend untersucht. Darüber hinaus wurden hochaufgelöste Reflexionsspektren vermessen und mit Hilfe des Spektralverlaufes der Cross-Lumineszenz ausgewertet. Hierdurch werden einige markante und bislang unverstandene Strukturen von BaF_2 -Reflexionsspektren erstmals erklärt.

Die Untersuchungen an undotiertem Bariumfluorid sind die Basis für den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit, die Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften von $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen. Neben der Cross- und der STE-Lumineszenz werden hier 4f-4f-Emissionen von Dy^{3+} -Ionen nachgewiesen (vgl. Abbildung 1.1). Dy^{3+} -Ionen weisen eine besonders große Anzahl von Zuständen innerhalb der 4f-Elektronenkonfiguration auf, die im Bereich der STE-Lumineszenzbande zu Absorption führen können. Eine solche Konstellation gilt im Rahmen des Förster-Dexter-Modells als gute Voraussetzung für effektive STE-Tilgung durch Energietransfers. Ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf die Szintillatoreigenschaften ist die Frage, ob man Energietransfers von Self-Trapped-Exzitonen auf Seltene-Erd-Ionen gezielt etablieren kann, ohne gleichzeitig die Intensität der Cross-Lumineszenz zu verringern. Damit die 4f-4f-Emissionen der Seltenen-Erd-Ionen mit Lebensdauern im Millisekundenbereich sich nicht störend bemerkbar machen können, wären Detektoren (z.B. mit CsTe -Photokathode) notwendig, die im Bereich der vergleichsweise langwelligen 4f-4f-Emissionen unempfindlich sind.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Im nächsten Kapitel geht es um die Theorie der Lumineszenz- und Energietransfer-Prozesse. Unterkapitel informieren über Cross- und STE-Lumineszenz, über Dysprosium-Emissionen und Energietransfer-Prozesse. Anschließend wird das Superlumi-Experiment beschrieben. Besonders Augenmerk wurde hierbei auf zwei Komponenten gerichtet, die im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen wurden: auf die neue Experimentesteuerung und einen positionsempfindlichen Detektor. Es folgt das Ergebnis- und Diskussionskapitel, das mit einer Einführung in das komplexe Thema und in die Vielzahl der experimenteller Befunde beginnt. Die Aufteilung des Kapitels in Unterkapitel ähnelt der des Theoriekapitels. Am Ende eines jeden Unterkapitels werden noch einmal die wichtigsten Zwischenergebnisse genannt. Das letzte Kapitel dient der Zusammenfassung. Außerdem wird das Potential ausgelotet, das Seltene-Erd-dotierte BaF_2 -Kristalle als Szintillatoren bieten.

2 Lumineszenz- und Energietransfer-Prozesse

In undotierten BaF_2 -Kristallen treten zwei Arten von Lumineszenz auf: der strahlende Zerfall von „Self Trapped“ Exzitonen (STE) und die sogenannte „Cross-Lumineszenz“ (CL). In dysprosiumdotierten BaF_2 -Kristallen kommen noch strahlende Übergänge von Dysprosium-Ionen hinzu. Die im folgenden vorgestellten Grundlagen der Lumineszenz- und Energietransfer-Prozesse in BaF_2 :Dy-Kristallen sind die Grundlage für die Interpretation der später vorgestellten Messungen. Dieses Kapitel beginnt mit Bemerkungen zur Fluorit-Struktur, weil sie sowohl die Geometrie, als auch die Lumineszenzeigenschaften der untersuchten emittierenden Zentren beeinflusst.

2.1 Das Fluorit-Gitter

Fluorit ist die Bezeichnung eines natürlich vorkommenden Minerals, das auch Flußspat genannt wird und dessen chemische Bezeichnung CaF_2 lautet. In dieser Arbeit bezeichnet der Begriff Fluorit jedoch den kristallographischen Gittertyp der CaF_2 -Kristalle. In der Fluorit-Struktur kristallisieren Ionenkristalle, bei denen die Anionen und divalenten Kationen ähnliche Ionenradien aufweisen. Diese Bedingung wird von Bariumfluorid¹, wo sich die Ionenradien der F^- -Anionen und Ba^{2+} -Kationen mit $1,36\text{\AA}$, bzw. $1,35\text{\AA}$ kaum voneinander unterscheiden [Paul], erfüllt. In der Fluorit-Struktur kristallisieren ferner PbF_2 , SrF_2 , HgF_2 , ThO_2 , UO_2 , CeO_2 , PrO_2 , CdF_2 , ZrO_2 , und HfO_2 [Kleber].

¹ Das Wort Bariumfluorid bezeichnet die chemische Zusammensetzung des Materials; die Schreibweise folgt dementsprechend der der Chemiker.

Die Fluorit-Struktur ist eine Superposition von vier fcc-Gittern, die um jeweils ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind. Bei Bariumfluorid wird das erste Gitter von Ba^{2+} -Ionen gebildet, das zweite und vierte Gitter beherbergt die F^- -Ionen, während das dritte Gitter von „interstitiellen“ Hohlräumen gebildet wird (vgl. Abbildung 2.1). Mit anderen Worten: je acht F^- -Ionen markieren die Ecken von Würfeln, die alternierend Ba^{2+} -Ionen und interstitielle Hohlräume in ihrer Mitte aufweisen. In Abbildung 2.1 ist die Einheitszelle eines Fluorit-

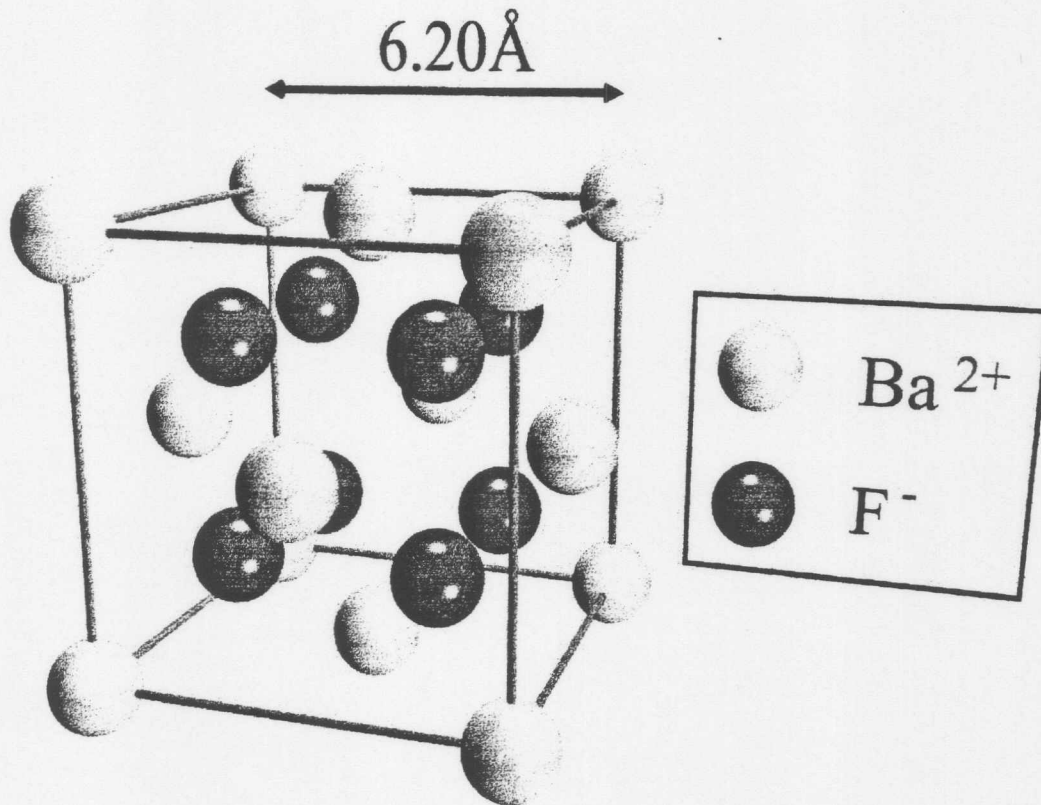


Abb. 2.1: Die kubische Einheitszelle eines BaF_2 -Kristalls (Fluorit-Struktur). Die Ionen werden der Übersichtlichkeit wegen um 50% verkleinert dargestellt. Bei maßstabsgerechter Darstellung der Ionenradien würden sich die Ba^{2+} und die F^- -Ionen gerade berühren. Die regelmäßig verteilten interstitiellen Hohlräume sind in fcc-Struktur angeordnet.

stellt. Die Raumausnutzung von BaF_2 -Kristallen liegt bei lediglich 51%.

Die interstitiellen Hohlräume bestimmen die STE-Geometrie (vgl. Abbildung 2.4) und spielen eine Rolle bei der Ladungskompensation in dotierten Kristallen (vgl. Abbildung 2.6), während Komplexe aus acht F^- -Ionen und einem Barium-Ionen Zentrum bilden, die für die Cross-Lumineszenz verantwortlich sind. Hierauf wird in Abschnitt 2.2.1 näher eingegangen.

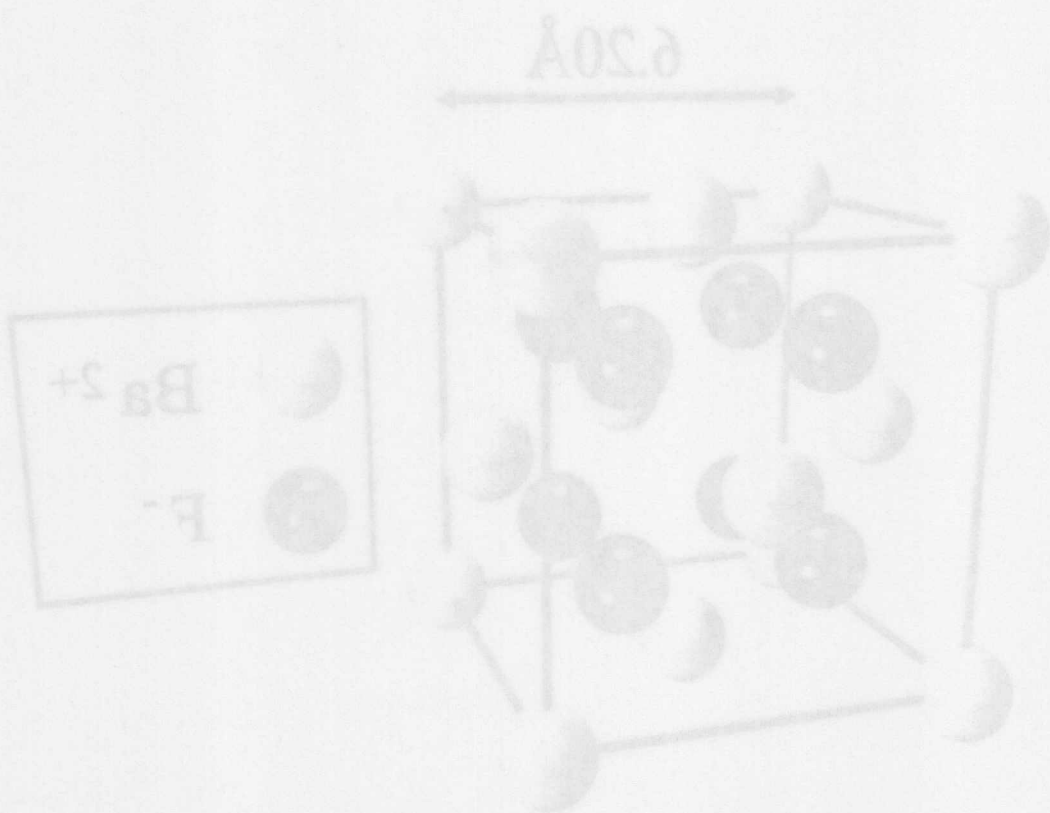


Abb. 2.1: Die kubische Einheitszelle eines BaF_2 -Kristalls (Fluorit-Struktur). Die Ionen werden der Übersichtlichkeit wegen um 50% verkleinert dargestellt. Bei maßstabgerechter Darstellung der Ionenanordnung würden sich die Ba^{2+} und die F^- -Ionen gerade berühren. Die regelmäßig verteilten interstitiellen Hohlräume sind in der Struktur angeordnet.

2.2 Bariumfluorid und seine intrinsischen Lumineszenzen

Bei der Cross-Lumineszenz und dem strahlenden STE-Zerfall handelt es sich um intrinsische Effekte, d.h. um Eigenschaften, die auch in idealen Kristallen auftreten und nicht störstellen-, dotierungs- oder oberflächenbedingt sind.

2.2.1 Cross-Lumineszenz in Bariumfluorid

In Bariumfluorid wurden auf der Suche nach schnellen Szintillatoren die Emissionen der Cross-Lumineszenz mit einer typischen Lebensdauer von knapp einer Nanosekunde gefunden. Dieser Lumineszenzmechanismus beruht auf der strahlenden Rekombination eines Valenzbandelektrons mit einem Loch im obersten Rumpfband. Kristalle, die Cross-Lumineszenz zeigen, weisen einen im Vergleich zur Bandlücke geringen Abstand zwischen Valenz- und oberstem Rumpfband auf. Im folgenden werden deshalb Valenz- und oberstes Rumpfband als Anionen-, bzw. Kationen-Valenzband bezeichnet.

Prinzipiell können Löcher im Kationen-Valenzband entweder zu Auger-Prozessen führen, unter Emission von Phononen an die Bandoberkante relaxieren oder direkt mit Elektronen aus dem Anionen-Valenzband rekombinieren. Im Normalfall ist zu erwarten, daß der Auger-Prozeß weder Wechselwirkungen mit Phononen noch strahlende Rekombinationen zum Zuge kommen läßt; schließlich ist er ungefähr drei, bzw. sechs Größenordnungen wahrscheinlicher als die beiden Konkurrenzprozesse [Dav&al92, Mikh95]. Kristalle, bei denen die Bandlücke E_g kleiner als der Abstand der beiden Valenzbandoberkanten ist, wie z.B. RbI, KI, CaF_2 , SrF_2 , zeigen dementsprechend auch keinerlei Cross-Lumineszenz (vgl. Abbildung 2.2a).

Erstrecken sich die Valenzbänder jedoch über einen Bereich, der schmalere als E_g ist, können Auger-Übergängen nicht mehr auftreten (siehe Abbildung 2.2c). Dann relaxieren die Löcher unter Phononenbeteiligung in etwa 1ps bis 10ps

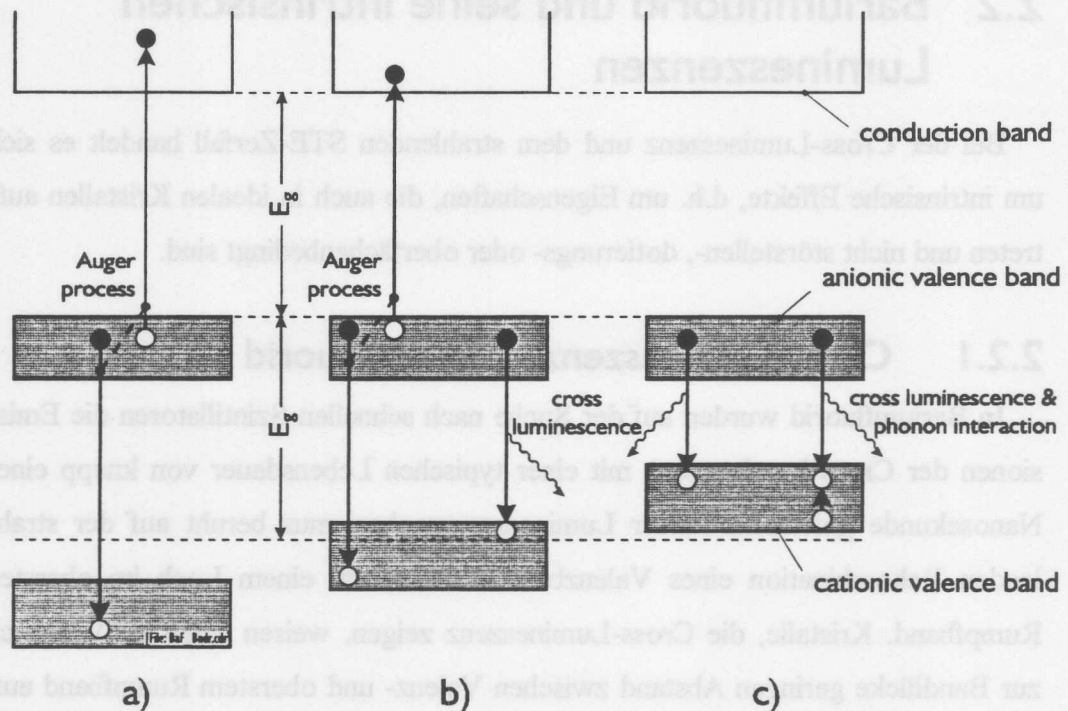


Abb. 2.2: Wenn der energetische Abstand zwischen den Oberkanten von Anionen- und Kationen-Valenzband größer ist als die Bandlücke E_g , dominieren Auger-Prozesse (a). Ist die Breite der Valenzbandzone hingegen kleiner als die Bandlücke E_g , finden statt dessen ausschließlich CL-Prozesse statt (c). Zu den Kristallen, bei denen Auger- und CL-Prozesse möglich sind, gehört Bariumfluorid.

zunächst zur Oberkante des kationischen Valenzbandes und rekombinieren anschließend strahlend. Zu den Kristallen, die Cross-Lumineszenz dieses Typs zeigen, gehört CsF.

Wenn der Abstand der Valenzbandoberkanten die Bandlückenenergie E_g unterschreitet, existiert an der Oberkante des Kationen-Valenzbandes eine Zone, in der kein Auger-Prozeß mehr stattfinden kann. In den tiefen Bereichen der Kationen-Valenzbändern solcher Kristalle kommt es zum Auger-Prozeß, während an der Bandoberkante Cross-Lumineszenz-Prozesse möglich sind (vgl. Abbildung 2.2b). Zu dieser Gruppe von Kristallen gehört Bariumfluorid. Das Anregungsspektrum der Cross-Lumineszenz sollte in solchen Fällen ab einer Energie von $2 E_g$ - der

Anregungsschwelle für den Auger-Prozeß - abfallen. Im Experiment zeigen CsBr und RbF dieses Verhalten [Kubota92]. Die Bandlücke stellt unter solchen Umständen eine obere Grenze für die Energie von CL-Photonen dar.

Für Bariumfluorid und einige weitere Kristalle gibt es erfolgreiche ab initio Rechnungen. Sie basieren auf der „Molekularen Cluster Näherung“ der Cross-Lumineszenz und führen zu detaillierten Aussagen bezüglich Quantenausbeute, Lebensdauer, Spektralverlauf und Linienbreite [Eijk94]. Die Molekulare Cluster Näherung nutzt die Tatsache aus, daß es sich bei der Cross-Lumineszenz weitgehend um ein lokales Phänomen handelt und verwendet molekulare Orbitale. Die Grundlage für die eigentliche Rechnung bildet ein CL-Zentrum ($\text{Ba}^{2+} \text{F}_8^-$), das aus einem kationischen Loch, einem Ba^{2+} -Ion und acht F^- -Ionen, die das Ba^{2+} -Ion umgeben, besteht. Der übrige Kristall wird durch Punktladungen ersetzt, die das richtige Madelung-Potential erzeugen [And&al91, And&al93].

Bei keinem anderen untersuchten CL-Szintillator läuft der CL-Prozeß so schnell ab wie in Bariumfluorid. Lebensdauer-Rechnungen lassen erwarten, daß man keinen deutlich schnelleren CL-Szintillator finden wird [Eijk94]. Limitiert wird die Quantenausbeute aller CL-Szintillatoren durch die Wahrscheinlichkeit, mit der Löcher per Strahlung im Kationen-Valenzband geschaffen werden. Untersuchungen legen den Schluß nahe, daß diese Wahrscheinlichkeit für alle Materialien, die Cross-Lumineszenz zeigen, ungefähr den gleichen Wert aufweist [Eijk94]. Bariumfluorid weist mit 1400 Photonen pro MeV eine vergleichsweise hohe CL-Quantenausbeute auf. Lediglich in RbF und CsF zeigt die Cross-Lumineszenz 20%, bzw. 40% höhere Ausbeuten.

Quenching der Cross-Lumineszenz

Temperaturerhöhung verändert nicht nur die Energielage und die Breite von Bändern, sondern verringert auch die Schärfe der Bandkanten. Es bildet sich dann ein Randbereich mit stark verringerter Zustandsdichte um die Bänder aus. Dort kann die Wahrscheinlichkeit für Auger-Prozesse Werte annehmen, die mit der

üblichen Wahrscheinlichkeit strahlende Zerfälle vergleichbar ist. Wenn sich so die Breite der Bandlücke ändert, sinkt die Anregungsschwelle des Auger-Prozesses. Dadurch kann es zu einer teilweisen Auslöschung der Cross-Lumineszenz kommen. In CsBr z.B. verkürzt derartige thermische Tilgung die CL-Lebensdauer bei Raumtemperatur deutlich [Dav&al92]. Der englische Begriff für Tilgung oder Auslöschung lautet „Quenching“.

Die Intensität der Cross-Lumineszenz läßt sich ebenfalls reduzieren, wenn durch Dotierung zahlreiche Zustände innerhalb der Bandlücke gebildet werden und somit ein Kanal für den Auger-Prozeß geschaffen wird. Das Beispiel $\text{CsCl}_{1-x}\text{I}_x$ zeigt bei I-Anteilen von einigen % und weniger einen Zusammenhang zwischen der CL-Lebensdauer und der Anzahl der I⁻-Ionen [Ito&al94]. Das Verhalten bei starker Dotierung ist noch weitgehend unverstanden. Bei sehr starker Dotierung (einige 10%) bilden die Fremdatome vermutlich eigene Bänder.

Energietransfers zwischen CL-Zentren und der Dotierung, die bei der CL-Tilgung in dotierten Kristallen eine Rolle spielen, werden im Abschnitt 2.4 behandelt.

Thermisches Verhalten der Cross-Lumineszenz und Elektron-Phonon-Kopplung

Lokale elektronische Zustände innerhalb eines Kristalls können über Phononen mit dem Gitter wechselwirken. So relaxieren beispielsweise die Löcher im Kationen-Valenzband von Bariumfluorid unter Emission von Phononen innerhalb von 1ps bis 10ps an die Bandoberkante, bevor es zur Cross-Lumineszenz kommt. Auch das Temperaturverhalten der CL-Bandenbreite läßt sich als Resultat einer Elektron-Phonon-Kopplung deuten. Dazu ist es zweckmäßig den CL-Prozeß vereinfachend im Rahmen eines eindimensionalen Konfigurationskoordinaten-Modells darzustellen, wie dies in Abbildung 2.3 gemacht wird. In diesem Modell repräsentiert die obere Potentialkurve den angeregten Zustand: ein Loch im Kationen-Valenzband. Lochzustände im Anionen-Valenzband (untere Potentialkurve) liegen energetisch tiefer. Der CL-Prozesses ist im Rahmen dieses Modells ein Wechsel

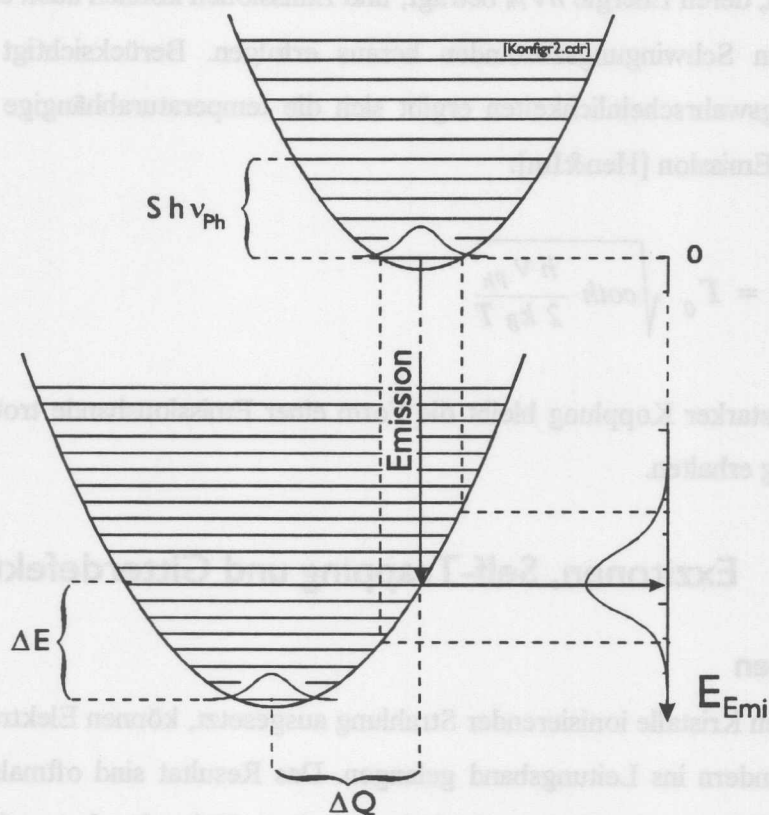


Abb. 2.3 : Darstellung eines CL-Prozesses im Rahmen eines eindimensionalen Konfigurationskoordinaten-Modells. Die obere Potentialkurve entspricht einem kationischen Loch, die untere einem Loch im Anionen-Valenzband.

von der oberen Potentialkurve zur unteren unter Aussendung von Lumineszenzlicht. Die Konfigurationskoordinaten der Potentialminima unterscheiden sich um ΔQ . Wie man aus der Abbildung ersehen kann, ist zu erwarten, daß mit wachsendem ΔQ die Asymmetrie der Emission abnimmt. Für hinreichend große ΔQ bzw. ΔE erhält man nahezu Gauß-kurvenförmige Emissionsbanden. Dieser Fall der starken Kopplung ist in BaF_2 realisiert.

Im Fall sehr geringer Temperaturen ($T \rightarrow 0\text{K}$) ist lediglich der Grundzustand des emittierenden Zentrums besetzt und es ergibt sich eine Emission, wie sie unten rechts dargestellt ist. Mit steigender Temperatur steigt die Anzahl S der beteiligten

Phononen, deren Energie $h\nu_{Ph}$ beträgt, und Emissionen können auch aus thermisch angeregten Schwingungszuständen heraus erfolgen. Berücksichtigt man deren Besetzungswahrscheinlichkeiten ergibt sich die temperaturabhängige Linienbreite $\Gamma(T)$ der Emission [Hen&Im]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \sqrt{\coth \frac{h\nu_{Ph}}{2k_B T}} \quad (2.1)$$

Im Falle starker Kopplung bleibt die Form einer Emissionsbande trotz Linienverbreiterung erhalten.

2.2.2 Exzitonen, Self-Trapping und Gitterdefekte

Exzitonen

Werden Kristalle ionisierender Strahlung ausgesetzt, können Elektronen aus den Valenzbändern ins Leitungsband gelangen. Das Resultat sind oftmals sogenannte „heiße“ Elektronen und Löcher im Leitungs-, bzw. Valenzband. Aus diesen beweglichen Elektronen und Löchern können sich gebundene Elektron-Loch-Paare bilden; sie werden Exzitonen genannt. Exzitonen lassen sich außerdem direkt anregen, wie entsprechende Strukturen in den Reflexionsspektren von BaF_2 -Kristallen belegen (vgl. Abschnitt 4.1). Ist der Bindungsabstand Elektron-Loch groß gegenüber der Gitterkonstanten, spricht man von Wannier-Mott-Exzitonen. Diese zeigen in der Nähe der optischen Absorptionskante des Kristalls Wasserstoff-ähnliche Energiezustände E_n

$$E_n = E_g - \frac{B}{n^2} \quad (2.2)$$

wobei E_g die Bandlücken-Energie darstellt, n die Hauptquantenzahl ist, und die Bindungsenergie B durch

$$B = \frac{\mu_{ex} \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot \epsilon_r^2 \cdot h^2} \quad (2.3)$$

gegeben ist. e ist hierbei die Elementarladung, h die Planck-Konstante, μ_{ex} stellt die reduzierte Masse des Elektron-Lochpaares dar und ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante. Wenn Elektronen und Löcher sehr stark und damit nahe aneinander gebunden sind, verwendet man oft das Frenkel-Modell, das die Austauschwechselwirkung aufgrund des Überlapps von Wellenfunktionen berücksichtigt. Bei den Erdalkali-Fluoriden, wo Bindungsabstand und Gitterkonstante von der gleichen Größenordnung sind [Visser93], sind der Analogie zum Wasserstoffatom und der Anwendbarkeit des Wannier-Mott-Modells Grenzen gesetzt. Man spricht dann von intermediären Exzitonen.

Self-Trapped-Exzitonen in Bariumfluorid

In Erdalkali-Fluoriden kommt es nach einer Anionen-Valenzband-Anregung zu Elektron-Phonon-Prozessen. Sie bewirken, daß die Elektronen an die Unterkante des Leitungsbands und die Löcher an die Anionen-Valenzbandoberkante relaxieren. Die Löcher können dann mit zwei F^- -Ionen eine Art F_2^- -Molekül bilden, das in (1 0 0)-Richtung orientiert ist. Man nennt ein solches Quasi-Molekül V_k -Zentrum oder „Self Trapped Hole“. In Bariumfluorid führen V_k -Zentren zu einer Absorptionsbande, deren Maximum bei etwa 3,7eV liegt [Son&Wi]. Ein Zentrum wird als „Self Trapped“ bezeichnet, wenn es eine Gitterverzerrung verursacht, von der es selbst eingefangen wird. Wenn ein solches V_k -Zentrum ein Elektron einfängt, bildet sich schließlich ein „Self Trapped“ Exziton (STE), wie es in Abbildung 2.4 zu sehen ist.

Im Prinzip könnte die Bildung von Self-Trapped-Exzitonen auch über „Self Trapped“ Elektronen ablaufen; die Wahrscheinlichkeit hierfür ist aber geringer, weil die Bindungsenergie von Ba_2^{3+} - niedriger ist als die von F_2^- -Quasi-Molekülen

und weil die Elektronen (aufgrund des breiten Leitungsbandes) ihre Relaxationskaskade vergleichsweise langsam durchlaufen [Wil&So90].

Das „Self-Trapping“ des Exzitons in Bariumfluorid erfolgt, indem ein F^- -Ion, das Bestandteil eines V_k -Zentrums ist, auf einen interstitiellen Hohlraum wechselt und das eingefangene Elektron (in Abbildung 2.4 als semi-transparente Kugel dargestellt) den frei gewordenen F^- -Platz einnimmt. Ein Elektron auf einem solchen

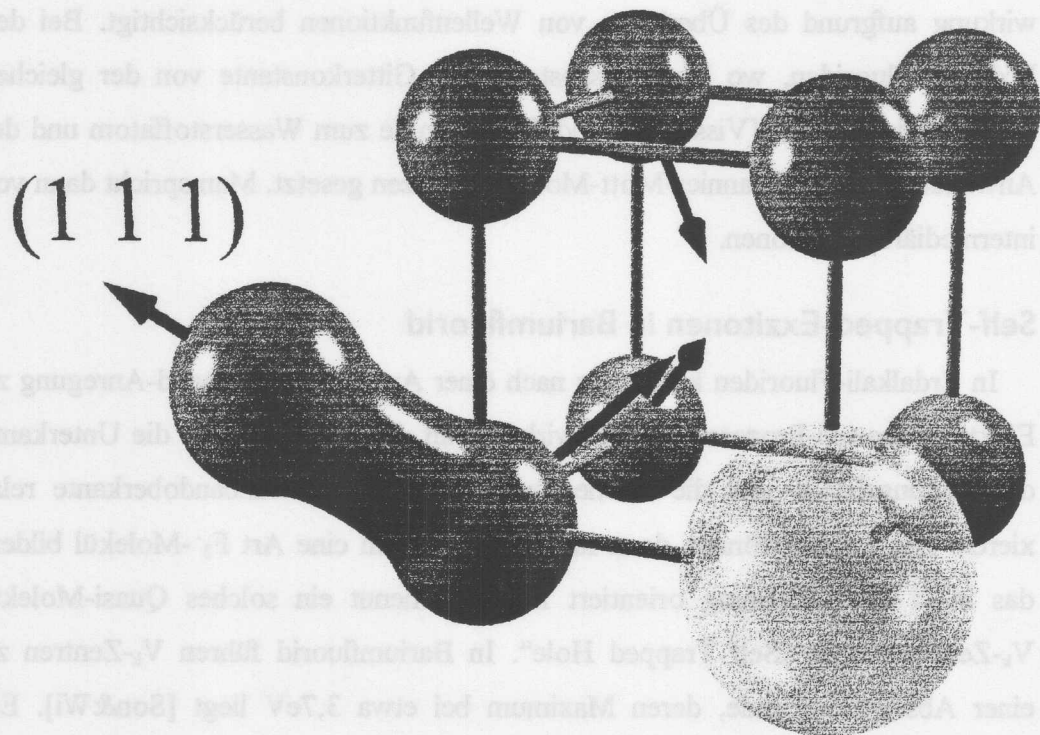


Abb. 2.4 : Das „Self-Trapping“ von Anionen-Exzitonen in Bariumfluorid. Die acht F^- -Ionen, die einen interstitiellen Hohlraum umgeben, markieren im ungestörten Gitter die Ecken eines Würfels, dessen Kanten in der Abbildung hervorgehoben sind. Während des „Self-Trappings“ eines Exzitons wechselt ein F^- -Ion in einen interstitiellen Hohlraum und bildet mit dem exzitonschen Loch und einem weiteren F^- -Ion eine Art F_2^- -Molekül. Mögliche Orientierungen der Molekülachse sind durch Pfeile markiert. Das exzitonsche Elektron (transparente Wolke) ersetzt das verschobene F^- -Ion. Gitterverzerrungen blieben in der Abbildung unberücksichtigt.

regulären F^- -Gitterplatz wird als „Farb- oder F-Zentrum“ bezeichnet² [Son&Wi93], während ein F_2^- -Molekül mit (1 1 1)-Orientierung „H-Zentrum“ genannt wird. Self-Trapped-Exzitonen in Bariumfluorid bestehen demnach aus F- und H-Zentren. Die Self-Trapped-Exzitonen können in vier Geometrien, die sich im Abstand zwischen F- und H-Zentrum unterscheiden, auftreten. In Abbildung 2.4 deuten Pfeile diese Geometrien an.

Betrachtet man ein Self-Trapped-Exziton im Rahmen des Bändermodells, dann nehmen die aneinander gebundenen H- und F-Zentren Zustände innerhalb der Bandlücke ein. F- und H-Zentren können strahlend rekombinieren. Dabei läßt sich STE-Lumineszenz, eine breite Emissionsbande³, deren Maximum bei Bariumfluorid bei 4,1eV liegt, beobachten. Mit steigender Temperatur wird das Self-Trapped-Exziton beweglich. Dabei kann es in die Nähe von Zentren gelangen, die seinen Zerfall bewirken. Außerdem setzt in Bariumfluorid bei etwa 250K „thermisches Quenching“ ein; die Self-Trapped-Exzitonen werden thermisch instabil. D.h. mit steigender Temperatur sinkt die Lebensdauer von Self-Trapped-Exzitonen

Mit wachsender Anregungsenergie nimmt die Länge der Relaxationskaskade zu, die die Ladungsträger während ihrer Thermalisierung durchlaufen. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen und Loch während der Relaxation räumlich getrennt werden, bevor sie ein Self-Trapped-Exziton bilden können. Das kann zu eigenständigen stabilen Gitterdefekten führen. Neben den schon bekannten V_K^- , F- und H-Zentren sind hier die I-Zentren („Interstitial Centers“) zu nennen. Dies sind F^- -Ionen, die sich in interstitiellen Hohlräumen innerhalb des Fluorit-Gitters

-
- 2 Die F(arb)-Zentren haben ihren Namen bekommen, weil sie Licht im sichtbaren Spektralbereich absorbieren und so die Kristallfarbe ändern. In Bariumfluorid liegt das Maximum der Absorptionsbande der F-Zentren bei 2,03eV [Son&Wi].
- 3 Wenn man ein Exziton als Zwei-Teilchensystem betrachtet, ergeben sich zwei mögliche Werte für den Gesamtspin $1/2$ und $3/2$. Dementsprechend existieren auch Singulett- und Triplett-Exzitonen. Bisher ließ sich in den Emissionsspektren von Bariumfluorid nur die langlebige π -Bande der Triplett-Exzitonen sicher nachweisen, während in CaF_2 und SrF_2 auch die kurzlebige σ -Bande der Singulett-Exzitonen nachweisbar ist. Zeitaufgelöste Anregungsspektren der STE-Lumineszenz von Bariumfluorid erfahren bei Variation der Emissionswellenlänge allerdings Veränderungen, die als Zeichen für schwache Emissionen von Singulett-Exzitonen in Bariumfluorid gewertet werden [Kolob97].

befinden. Weil solche F^- -Ionen über eine abgeschlossene Schale verfügen, bilden sich zwischen den I-Zentren und den acht F^- -Ionen, die sie umgeben, keinerlei kovalente Bindungen aus. Fängt ein I-Zentrum jedoch ein Loch ein, geht es eine kovalente Bindung mit einem F^- -Ion in der Umgebung ein und wird so zu einem H-Zentrum, wie es Bestandteil eines Self-Trapped-Exzitons ist. Auch der umgekehrte Fall - die Emission eines Loches aus einem Quasi- F_2^- -Molekül heraus - ist möglich.

Betrachtet man ein Self-Trapped-Exziton im Rahmen des Blochformalismus, so nehmen die zueinander gebundenen H- und F-Zentren Zustände innerhalb der Bandlücke ein. F- und H-Zentren können strahlend rekombinieren. Dabei tritt ein STE-Lumineszenz, eine breite Emissionbande, deren Maximum bei Bariumfluorid bei 4.1 eV liegt, beobachtet. Mit steigender Temperatur wird das Self-Trapped-Exziton beweglich. Dabei kann es in die Nähe von Zentren gelangen, die seinen Zerfall bewirken. Außerdem setzt in Bariumfluorid bei etwa 250K „thermisches Quenchen“ ein; die Self-Trapped-Exzitonen werden thermisch instabil. D.h. mit steigender Temperatur sinkt die Lebensdauer von Self-Trapped-Exzitonen.

Mit wachsender Anregungsdosis nimmt die Lage der Rekombinationskurve zu, die die Ladungsträger während ihrer Thermalisierung durchlaufen. Dazu steigt die Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen und Löcher während der Relaxation rekombinieren, bevor sie ein Self-Trapped-Exziton bilden können. Das kann zu eigenständigen stabilen Grenzstellen führen. Neben den schon bekannten V_{Ca}^{2+} -I- und H-Zentren sind hier die I-Zentren („Interstitial Center“) zu nennen. Dies sind F^- -Ionen, die sich in lateralen Hohlräumen innerhalb des Fluor-Gitters

- 1 Die Farb-Zentren haben Nebenbanden, weil sie Licht im sichtbaren Spektralbereich absorbieren und so die Kristallfarbe ändern. In Bariumfluorid liegt das Maximum der Absorption bei 2.03 eV [2004W].
- 2 Wenn man ein Exziton als Zwei-Teilchensystem betrachtet, ergeben sich zwei mögliche Werte für den Gesamtimpuls V und V' . Entsprechend existieren zwei Singlet- und Triplet-Exzitonen. Hierbei stellt sich in den Emissionsspektren von Bariumfluorid nur die langwellige α -Bande der Triplet-Exzitonen sicher nachweisen, während in CaF₂ und SrF₂ auch die kurzellige β -Bande der Singlet-Exzitonen nachweisbar ist. Zeitabhängige Auswertungsspektren der STE-Lumineszenz von Bariumfluorid erlauben bei Variation der Anregungsdosis allerdings Vorhersagen, die als Zeichen für schwache Emissionen von Singlet-Exzitonen in Bariumfluorid gewertet werden können [Kato97].

2.3 Dysprosium-Dotierung von Bariumfluorid

2.3.1 Dysprosium-Ionen

Zu den Metallen der Seltenen Erden werden im allgemeinen die Elemente Scandium und Yttrium, sowie die Lanthanoide gezählt [Meyers]. Die Lanthanoide umfassen die Elemente ^{57}La bis ^{71}Lu . Im Folgenden wird der Begriff Seltene Erden für die 13 „Seltenen Erden im engeren Sinne“ [Dieke], also die Elemente ^{58}Ce bis ^{70}Yb verwendet. Diese Elemente weisen zwei Valenzelektronen in der 6s-Schale auf und haben sehr ähnliche chemische Eigenschaften. Unterschiede weisen sie in der Besetzung der 4f-Schale auf, die erst beim Element ^{70}Yb mit 14 Elektronen komplett gefüllt ist. Die Seltenen Erden kommen normalerweise als trivalente Ionen vor; im Grundzustand weist die 4f-Elektronenschale dann 1 (Ce^{3+}) bis 14 Elektronen (Yb^{3+}) auf. Einige Elemente können auch divalent (Eu^{2+} , Sm^{2+} und Yb^{2+}) oder tetravalent (Ce^{4+} , Pr^{4+} und Tb^{4+}) in Erscheinung treten [Dieke].

Die Energieniveaus Seltener-Erd-Ionen wurden - unter anderem auf der Suche nach Lasermaterialien - systematisch in unterschiedlichen Wirtskristallen (und in Lösungen) untersucht. Laser mit hoher Ausbeute auf der Basis von Fluoriten mit Seltener-Erd-Dotierung sind z.B. $\text{BaF}_2:\text{Nd}^{3+}$ und $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}, \text{Ce}^{4+}$ [Osiko96].

Prinzipiell gelten die Spektren und Energieniveaus Seltener-Erd-Ionen seit langem als verstanden [Dieke]. Die unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen sind aufgrund von elektrostatischer und Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen den Elektronen in diverse Zustände aufgespalten. Besonders viele Zustände weisen Konfigurationen auf, bei denen eine Schale halb gefüllt ist.

Dy^{3+} -Ionen erreichen den Zustand niedrigster Energie in der $[\text{Xe}]4f^9$ -Konfiguration. Diese Konfiguration weist neben dem Grundzustand noch 197 angeregte Zustände (vgl. Abbildung 2.5, oben) auf. Es gibt jedoch noch andere Konfigurationen wie $4f^8 5d$, $4f^8 6s$ und $4f^8 6d$, die aus einer noch größeren Anzahl von Zuständen bestehen (vgl. Tabelle 2.1, [Dieke]).

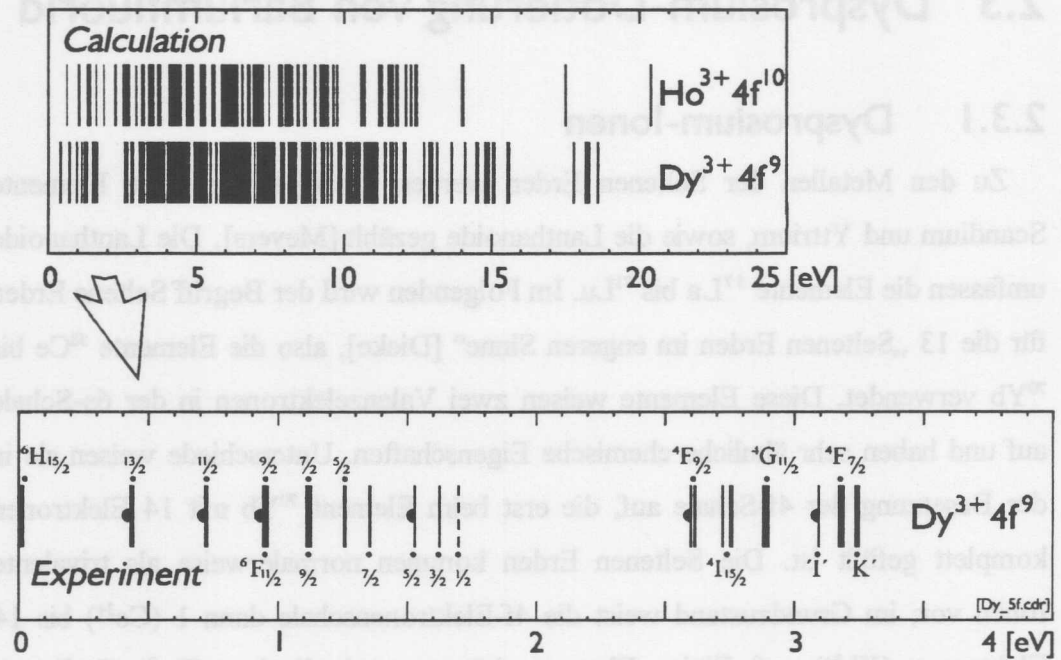


Abb. 2.5, oben: Berechnete Energieniveaus freier Dy^{3+} - und Ho^{3+} -Ionen der $4f^N$ -Konfiguration [Carn89]. Ho^{3+} ist isoelektronisch zu Dy^{2+} -Ionen.

Unten: $4f^9$ -Zustände von Dy^{3+} -Ionen in $LaCl_3:Dy$ [Dieke]. Halbkreise markieren lumineszierende Zustände. Bis zu einer Energie von 3,2eV gelang die Zuordnung der Niveaus zu den entsprechenden des freien Ions. Darüber hinaus ließen sich die Dy^{3+} -Niveaus bis zu einer Energie von 4,5eV präzise vermessen.

Konfiguration	N=9		N=10		
	Dy^{3+}	Anz. d. Niveaus	Dy^{2+}	Ho^{3+}	Anz. d. Niveaus
$4f^N$	0-17eV	198	0-10,5eV	0-15,2eV	107
$4f^{N-1} 5d$	7,2-...eV	2725	2-...eV	7,5-...eV	1878
$4f^{N-1} 6s$?	576	?	?	396
$4f^{N-1} 6p$?	1095	?	?	1168

Tab. 2.1 : Die vier ersten Konfigurationen für freie Dy^{3+} -, Dy^{2+} - und Ho^{3+} -Ionen [Dieke, Sch&Sz73]. Die Anzahl der Niveaus hängt von der Anzahl der am Zustand beteiligten Elektronen N und der jeweiligen Konfiguration ab.

In Wirtskristallen werden die Ionen Seltener Erden dem Kristallfeld ausgesetzt. Dabei werden die 4f-Zuständen der Seltenen-Erd-Ionen nur wenig beeinflusst. Im Gegensatz dazu kann sich das Kristallfeld merklich auf 5d-Zustände auswirken. 5d-Zustände können deutliche Verschiebungen, Linienverbreiterungen und Kristallfeldaufspaltungen - einige Elektronenvolt sind möglich [Blasse79] - erfahren. Beispielsweise liegt der niedrigste 5d-Zustand von Ce^{3+} -Ionen in einem BaF_2 -Wirtsgitter mit einer Energie von 4,3eV [Shi&a92] deutlich tiefer als der tiefste 5d-Zustand des freien Ions (6,2eV [Loh66]). In CaF_2 -Kristallen beträgt die entsprechende Verschiebung der niedrigsten 5d-Niveaus verschiedener Seltene-Erd-Ionen etwa 2,2eV [Loh66].

Dy^{2+} -Ionen

Über die Eigenschaften von Dy^{2+} -Ionen ist vergleichsweise wenig bekannt. Dy^{2+} -Spektren sind bis heute nicht umfassend analysiert worden, auch wenn etwa 500 Linien - hauptsächlich zwischen 200nm und 445nm - Dy^{2+} -Ionen zugeschrieben werden [Hussain73]. Dy^{2+} -Ionen sind isoelektronisch zu Ho^{3+} und lassen in der $4f^{10}$ -Konfiguration ein ähnliches Energieniveauschema erwarten. Aufgrund der schwächeren effektiven Kernladung, der die äußeren Elektronen ausgesetzt sind, liegen die Dy^{2+} -Niveaus energetisch etwa 30% niedriger als die entsprechenden Niveaus der Ho^{3+} -Ionen. Außerdem fällt der Abstand zwischen der $4f^{10}$ -Konfiguration und der nächsten Konfiguration deutlich geringer aus (vgl. Tabelle 2.1).

4f-5d-Übergänge lassen starke und breite Dy^{2+} -Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums erwarten. Messungen an $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ haben dies bestätigt [McC&Ki63]. Wahrscheinlich lassen sich unter günstigen Bedingungen auch einige scharfe, niederenergetische 4f-4f-Übergänge von divalentem Dysprosium beobachten [Dieke]. Die große Zahl von Zuständen der Dy^{2+} -Konfigurationen (vgl. Tabelle 2.1) läßt ein kompliziertes Spektrum erwarten.

Divalente Dysprosiumionen stellen in Fluoriten sicherlich nicht den Normalfall dar. Man kann Dy^{2+} -Ionen aber künstlich mit UV- oder γ -Strahlung erzeugen⁴. Derartig konvertierte Zustände gelangen in CaF_2 bei Raumtemperatur allmählich wieder in ihre trivalente Form zurück [McC&Ki63]. In Bariumfluorid könnten per Strahlung erzeugte Dy^{2+} -Zustände ebenfalls langlebig oder sogar stabil sein.

Zu dauerhaft hohen Dy^{2+} -Anteilen gelangt man, wenn die Ladungskompensation während der Kristallzucht (künstlich) unterbunden wird [Dieke]. Bei der $2,36\mu\text{m}$ - Dy^{2+} -Laserlinie in CaF_2 [Yariv62] sorgt Cer-Kodotierung dafür, daß das Dysprosium in Form von Dy^{2+} vorliegt, während Ce^{4+} -Ionen die Ladungsbilanz ausgleichen.

Ob bei den hier untersuchten Kristalle aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung ein kleiner Anteil der Dysprosium-Ionen in divalenter Form vorliegt, läßt sich nicht klären, weil keine genauen Informationen über den Herstellungsprozeß vorliegen. Wahrscheinlich kommt das Dysprosium in den Kristallen praktisch zu 100 Prozent in Form von Dy^{3+} -Ionen vor. Es ist denkbar, daß Synchrotronstrahlung am Superlumi-Meßplatz einen Teil der Dysprosium-Ionen in eine divalente Form überführt.

2.3.2 Seltene-Erd-Ionen in Kristallen

Elektrische und magnetische Multipol-Übergänge

Die vielen Zustände innerhalb der ersten vier Konfigurationen (vgl. Tabelle 2.1) führen bei freien Dy^{3+} -Ionen dazu, daß [nicht näher definierte] Auswahlregeln unzählige Übergänge zulassen [Dieke]. Strahlende Übergänge können auf **elektrischen Dipol-Übergängen** und **magnetischen Dipol-Übergängen** beruhen. In der Regel ist dabei die Übergangswahrscheinlichkeit für einen erlaubten elektrischen Dipol-Übergang etwa fünf Größenordnungen größer als für magnetische. Elek-

⁴ Bei CaF_2 mit Dysprosium-Dotierung beträgt der durch γ -Strahlung erzeugte divalente Anteil an den Dysprosium-Ionen maximal 5-10%; dazu müssen die Kristalle mit 10^4 Gy bestrahlt worden sein [RCA62].

trische oder magnetische **Multipol-Übergänge höherer Ordnung** weisen so geringe Übergangswahrscheinlichkeiten auf, daß sie im allgemeinen zu vernachlässigen sind. Möglicherweise können elektrische Quadrupol-Übergänge allerdings einen kleinen Betrag zur Intensität bestimmter Übergänge liefern [Dieke].

Auswahlregeln für elektrische-Dipol-Übergänge

Für elektrische Dipol-Übergänge ergeben sich andere Auswahlregeln als für magnetische. Elektrische Dipol-Übergänge innerhalb einer Konfiguration sind verboten, weil die **Parität** erhalten bleibe. D.h. im freien Ion sollten keine 4f-4f-Übergänge beobachtet werden. Wenn ein Kristallfeld jedoch Feldanteile mit ungerader Parität aufweist, wird der ursprünglichen Wellenfunktion Ψ_0 des Elektrons ein Anteil Ψ_1 mit entgegengesetzter Parität beigemischt, so daß sich folgende Wellenfunktion ergibt [Dieke, Blasse79]:

$$\Psi = a \Psi_0 + b \Psi_1 \quad (2.4)$$

Dabei beträgt der Koeffizient a ungefähr 1, während empirische Abschätzungen für b zu Werten um 10^{-3} führen [Hoo&Gr48]. 4f-Zustände können auf diese Art mit 4f-5d- oder 4f-5g-Zuständen mischen. Das erklärt, weshalb Seltene-Erd-Dotierungen trotz Paritäts-Auswahlregel 4f-4f-Übergänge zeigen können. Die Übergangswahrscheinlichkeiten dieser **paritätsverbotenen Dipol-Übergänge** sind oftmals größer als die von magnetischen Dipol-Übergängen. Die Energiewerschiebung, die die 4f-Niveaus dabei erfahren, ist zu vernachlässigen [Hen&Im].

Judd und Ofelt haben unabhängig voneinander 4f-4f-Übergänge, die durch Beimischung von 5d-Zuständen zustande kommen, theoretisch untersucht [Judd62, Ofelt62]. Unter Verwendung der Russell-Saunders-Näherung⁵ lassen sich aus der

5 Diese Näherung betrifft den Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf LS-Terme und läßt sich anwenden, solange verschiedene Quantenzahlen L und S stärkere Energieaufspaltungen als die Spin-Bahn-Wechselwirkung bewirken.

Judd-Ofelt-Theorie folgende Auswahlregeln für den Gesamtspin S , den Gesamtbahndrehimpuls L und den Gesamtdrehimpuls J herleiten [Hen&Im]:

$$\Delta S = 0 \quad (2.5)$$

$$\Delta L \leq 6 \quad (2.6)$$

$$\Delta J \leq 6 \quad (2.7)$$

Für Seltene-Erd-Ionen mit gerader Elektronenanzahl sind außerdem Übergänge von $J = 0$ nach $J' = 0$ verboten, Übergänge von $J = 0$ zu einem *ungeraden* J' schwach und zu $J' = 2, 4, 6$ stark [Hen&Im].

Gleichung 2.5 gilt, solange die Einzel-Spins zu einem Gesamt-Spin S koppeln (LS-Kopplung). Weil die Spin-Bahnkopplung für jedes einzelne Elektron aber stark mit der Kernladungszahl Z zunimmt, ist diese Regel für Seltene-Erd-Ionen nicht mehr streng gültig⁶. Es herrscht also intermediäre Kopplung vor. Somit sind in gewissem Umfang Übergänge möglich, bei denen sich der Spin S (und die Multiplizität $2S + 1$) ändert.

Der Fall $\Delta L = 0$ (vgl. Gleichung 2.6) erfordert eine wechselseitige Veränderung der Einzeldrehimpulse der beiden beteiligten Elektronen. Solche Übergänge erfordern starke Kopplung zwischen den Quantenzuständen der Elektronen; wie sie bei schweren Atomen vorgefunden wird [Hak&Wo].

Paritätsverbotene Dipol-Übergänge werden nicht beobachtet, wenn sich die Seltenen-Erd-Ionen in Symmetriezentren des Kristallfelds mit Inversionssymmetrie befinden - das Kristallfeld also grade Parität hat. Derartige Kristalle zeigen dementsprechend auch keine Verfärbung durch 4f-4f-Übergänge, die sonst bei Dotierung mit Seltenen Erden üblich ist. Die schwachen Dipol-Emissionen im Sichtbaren beruhen in solchen Fällen auf magnetischen Übergängen. Wenn mit steigender Temperatur Gitterschwingungen auftreten, kann in begrenztem Umfang die Parität

⁶ Z.B. handelt es sich auch bei der stärksten Linie von Quecksilber-Lampen um einen derartigen Spin-verbotenen Übergang [Hak&Wo].

der Wellenfunktionen beeinflusst werden, so daß auch elektrische Dipolübergänge auftreten [Dieke]. Dieser Effekt könnte auch bei der Interpretation der Temperaturabhängigkeiten von Dy^{3+} -Emissionen in Bariumfluorid eine Rolle spielen.

Auswahlregeln für magnetische-Dipol-Übergänge

Magnetische Dipol-Übergänge sind im Gegensatz zu elektrischen Dipol-Übergängen auch unter Beibehaltung der Parität möglich. Es gibt Fälle wo sie Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen, die mit denen von paritätsverbotenen elektrischen Dipol-Übergängen vergleichbar sind [Dieke]; meist sind die magnetischen Dipol-Übergänge jedoch um ein bis zwei Größenordnungen schwächer [Groß92]. In einigen Kristallen wurden sowohl elektrische, als auch magnetische Übergänge nachgewiesen [Blasse79].

Das Matrixelement für magnetische Dipol-Übergänge ist nur dann von Null verschieden, wenn

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{Übergänge von } J = 0 \text{ nach } J = 0 \text{ sind verboten}) \quad (2.8)$$

gilt. In gewissem Umfang bewirkt das Kristallfeld jedoch eine Abschwächung dieser Auswahlregel durch Beimischung erlaubter Drehimpulse („J-Mixing“) [Hen&Im].

5d-4f-Übergänge

Emissionen durch 5d-4f-Übergänge werden beobachtet, wenn die Kristalle mit Seltenen-Erd-Ionen dotiert sind, die nur wenige 4f-Elektronen aufweisen oder bei denen die 4f-Schale fast gefüllt ist. Gefunden wurden 5d-4f-Emissionen u. a. bei Ce^{3+} -, Nd^{3+} - oder Tm^{3+} -Ionen in verschiedenen Wirtskristallen [Vis&al93, Yan&De76, Kir&al96]. In Seltenen-Erd-dotierten Fluoriden, liegen die niedrigsten 5d-Zustände innerhalb der Bandlücke. Der Energieabstand der 5d-Niveaus zu den nächst tiefer gelegenen 4f-Niveaus entscheidet über die Intensität der 5d-4f-Emissionen [Bec&al97]: Wenn der Abstand zwischen 5d- und 4f-Zuständen gering ist,

treten Phononen-assistierte Prozesse in Konkurrenz zu den strahlenden 5d-4f-Übergängen. Weil die 5d-Niveaus deutlich vom Kristallfeld beeinflusst werden, kann ein bestimmtes Seltenes-Erd-Ion in verschiedenen Wirtskristallen zu 5d-4f-Emissionen mit sehr unterschiedlichen Quantenausbeuten führen. Bei Seltenen-Erd-Ionen mit sehr vielen 4f-Zuständen (also ungefähr halb gefüllter 4f-Schale) wird die 5d-4f-Lumineszenz im allgemeinen komplett getilgt.

4f-5d-Übergänge lassen sich gut in Absorptionsspektren beobachten. Absorptionen von Dy^{3+} -Ionen sind zum Beispiel bei $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen nachgewiesen worden [Loh66, Sch&Sz73]. Außerdem werden entsprechende 4f-5d-Übergänge in den Anregungsspektren von Dy^{3+} -Emissionen sichtbar (vgl. Abschnitt 4.4.3).

Phononen-assistierte Übergänge

Phononen spielen nicht nur bei Übergängen zwischen 5d- und 4f-Zuständen eine Rolle; auch innerhalb einer Konfiguration konkurrieren sie mit strahlenden Prozessen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Phononen-assistierten Prozeß zwischen zwei Niveaus mit einer Energiedifferenz ΔE beträgt:

$$W_{Ph} = W_0 \frac{e^{-a n}}{\left(1 - e^{-\frac{E_{Ph}}{k_B T}}\right)^n} \quad (2.9)$$

W_0 und a sind positive Materialkonstanten des Wirtsgitters. Die Anzahl n der an dem Prozeß beteiligten Phononen mit einer charakteristischen Energie E_{Ph} ist durch

$$n = \frac{\Delta E}{E_{Ph}} \quad (2.10)$$

gegeben [Groß92]. Typische Phononenenergien E_{Ph} betragen größenordnungsmäßig 50meV.

Bei kleinen Energielücken ist die Übergangswahrscheinlichkeit W_{ph} deutlich größer als die Wahrscheinlichkeit für erlaubte 5d-4f-Übergänge. Das ändert sich, wenn die Energielücke ΔE wächst. Dann wächst die Anzahl n der beteiligten Phononen und der Zähler von Gleichung 2.9 wird rasch kleiner, so daß es zu strahlenden Übergängen kommt. Aus diesem Grund zeichnen sich lumineszierende Niveaus durch einen gewissen Abstand zum nächst tieferen Niveau aus.

Die Temperaturabhängigkeit von Gleichung 2.9 wird durch den Nenner bestimmt. Man erkennt, daß mit steigender Temperatur Phononen-assistierte Prozesse thermisch stimuliert werden.

2.3.3 Zustände trivalenter Dysprosium-Ionen im Kristallfeld

Die Bezeichnung der 4f-Zustände von Dy^{3+} -Ionen im Kristallfeld folgt der des freien Ions (vgl. Abbildung 2.5). Dabei ist schon die Identifizierung der 4f-Zustände des freien Ions ausgesprochen schwierig⁷. Die Zustände werden meist durch den Gesamtspin S , den Gesamtdrehimpuls L und den Gesamtdrehimpuls J charakterisiert. Im Kristallfeld erfährt jeder Zustand $^{2S+1}L_J$ außerdem eine Stark-Aufspaltung. Bisher konnten die 4f-Niveaus von Dy^{3+} -Ionen bis zu einer Energie von ca. 3,2eV oberhalb des Grundzustands identifiziert werden [z.B. Dieke].

Vergleicht man die Lagen der bekannten 4f-Niveaus von Dy^{3+} in verschiedenen Wirtsmaterialien, so ergeben sich nur verhältnismäßig kleine Unterschiede, weil 4f-Zustände nicht stark vom Kristallfeld beeinflusst werden. Meist ändert sich die Lage des tiefsten Zustands eines Stark-Multipletts nur um 10 bis 25meV. Die Stark-Aufspaltung eines solchen Multipletts kann in einem Wirt mehrfach stärker ausfallen als in einem anderen, bleibt (meist) aber geringer als 100meV [Cha&al82, Cro&Di61, Die&Si56, Singh57]. Die 4f-Niveaus von Dy^{3+} -Ionen, die man bei-

⁷ Ein historisches Beispiel nach [Cro&Di61]: die 12 niederenergetischen Dy^{3+} -Zustände wurden zunächst als 6H und 6P bezeichnet, bis eine Rechnung, die vereinfachend von LS-Kopplung ausging, sie korrekt als 6H und 6F identifizierte. Für alle anderen Zustände ist das Modell der LS-Kopplung nicht mehr anwendbar.

spielsweise von Messungen an LaCl_3 kennt, lassen sich deshalb für die Analyse von Dy^{3+} -Emissionen in Bariumfluorid verwenden. Der Fehler, den man dabei macht, ist vergleichbar mit der gebräuchlichen Auflösung der von mir verwendeten Nachweissysteme. 5d-Zustände werden hingegen vergleichsweise stark vom jeweiligen Kristallfeld beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.3.1).

Dysprosium im BaF_2 -Kristall

Fluorite eignen sich nicht sonderlich gut für hochaufgelöste spektroskopische Untersuchungen an trivalenten Seltenen Erden. Verglichen mit den Emissionen von Dysprosium in LaCl_3 , findet man in Fluoriten schwächere Emissionen, die in zahlreiche Satellitenlinien aufgespalten sind und darüber hinaus auch noch eine größere Breite aufweisen [Dieke]. Der Einbau von Dy^{3+} -Ionen auf Ba^{2+} -Plätzen erfordert schließlich Ladungskompensation, welche die lokale Symmetrie stört. Bariumfluorid läßt sich unter Beibehaltung der Kristall-Struktur mit bis zu 40% Seltenen Erden dotieren [Ipp&al67]. Jeder Ladungskompensations-Mechanismus führt zu einer eigenen Stark-Aufspaltung der Dy^{3+} -Zustände. Wenn während der Kristallzucht ausreichend F^- -Ionen vorhanden waren, werden hauptsächlich interstitielle F^- -Ionen die Ladungskompensation in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ übernehmen⁸. Es ist nicht auszuschließen, daß auch O^{2-} -Ionen auf regulären F^- -Gitterplätzen an der Ladungskompensation mitwirken [Dieke]. Weil O^{2-} -Ionen mit einem Ionenradius von 1,40Å [Paul] kaum größer als F^- -Ionen sind, würde dies keine großen Störungen der Kristallgitterstruktur nach sich ziehen. Welche weiteren Mechanismen der Ladungskompensation (Substitution von Ba^{2+} durch einfach geladene Alkali-Ionen, zusätzliche Elektronen, Dysprosiemeinbau an Fehlstellen, usw.) auftreten, hängt von der Reinheit der Kristallgrundstoffe und den Bedingungen während der Kristallzucht

⁸ Dies hat großen Einfluß auf die Leitfähigkeit von Bariumfluorid, denn schon in undotierten Kristallen gilt ihre Beweglichkeit als wichtigster Mechanismus des ionischen Ladungstransports. So kann man durch Dotierung mit Seltenen-Erd-Ionen die Leitfähigkeit von Fluoriten um bis zu 10 Größenordnungen steigern [Dore88].

ab. Ich halte diese Möglichkeiten der Ladungskompensation aber für nicht sehr wahrscheinlich.

Der Mechanismus der Ladungskompensation durch interstitielle F^- -Ionen wird in [Cor&al82] ausführlich diskutiert und durchgerechnet. So ist bekannt, daß die an der Ladungskompensation beteiligten F^- -Ionen bevorzugt die nächste Leerstelle in (1 1 1)-Richtung besetzen; das ist nicht der nächste, sondern der übernächste interstitielle Zwischenraum innerhalb des BaF_2 -Kristalls (vgl. Abbildung 2.6). Gegenüber einer räumlichen Trennung von Dy^{3+} -Ion und F^- -Ion ergibt sich für den Einbau der Kompensationsladung in (1 1 1)-Richtung ein berechneter Energiegewinn von ca. 0,57eV [Cor&al82]. Wird der interstitielle Hohlraum in nächster

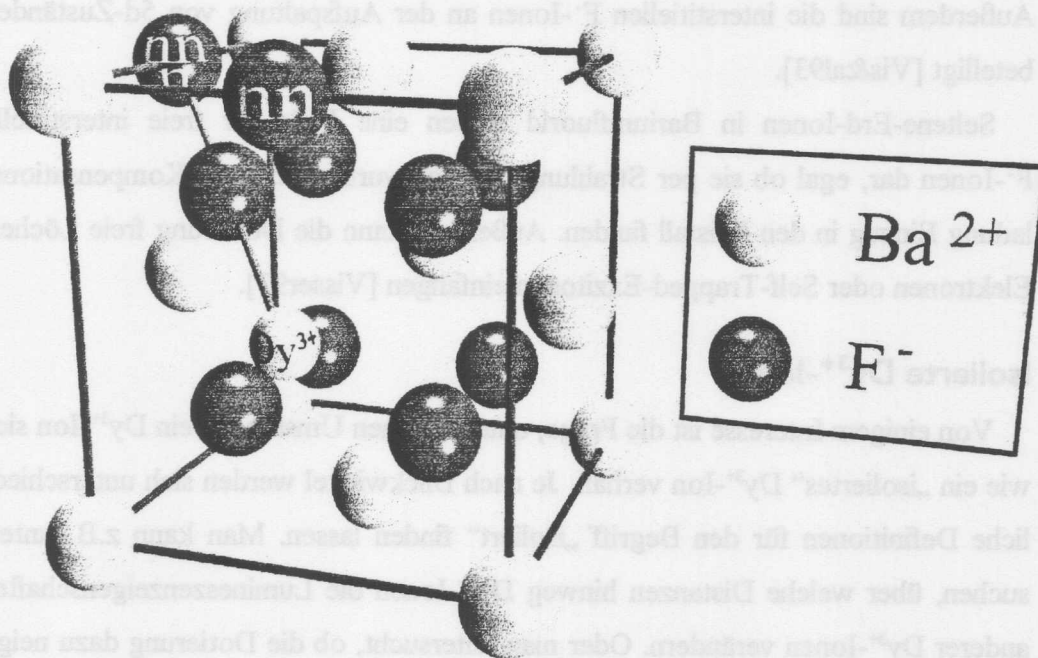


Abb. 2.6: Ladungskompensation durch interstitielle F^- -Ionen (I-Zentren). In Bariumfluorid befindet sich das für Kompensation sorgende F^- -Ion bevorzugt in der sogenannten „next nearest neighbour“-Position (nnn). Die alternative „nearest neighbour“-Position (nn) ist energetisch ungünstiger und bleibt daher unbesetzt.

Nachbarschaft (nn) zum Dy^{3+} -Ion besetzt, beträgt der Energiegewinn etwa 0,38eV. Der nächst gelegene Einbauplatz bleibt demnach frei.

Das interstitielle F^- - und das Dy^{3+} -Ion bilden einen elektrischen Dipol, dessen Achse in einer (1 1 1)-Richtung orientiert ist (vgl. Abbildung 2.6; zwischen dem interstitiellen F^- - und dem Dy^{3+} -Ion befindet sich ein F^- -Ion auf einem regulären Gitterplatz).

Man kann vermuten, daß sich die Dy^{3+} -Ionen nicht genau auf den kristallographischen Einbauplätzen der substituierten Ba^{2+} -Ionen befinden, weil sie mit einem Ionenradius von 1,03Å [Pete97] kleiner als die Ba^{2+} -Ionen (1,35Å [Paul]) sind. Zudem ziehen sich Dy^{3+} -Ionen und Kompensationsladungen gegenseitig an. Das beeinflußt die Symmetrie des Kristallfelds am Ort des Dy^{3+} -Ions, was eine Aufweichung der Paritätsauswahlregel für elektrische Dipolübergänge bewirkt. Außerdem sind die interstitiellen F^- -Ionen an der Aufspaltung von 5d-Zuständen beteiligt [Vis&al93].

Seltene-Erd-Ionen in Bariumfluorid stellen eine Falle für freie interstitielle F^- -Ionen dar, egal ob sie per Strahlung erzeugt wurden oder als Kompensationsladung Einzug in den Kristall fanden. Außerdem kann die Dotierung freie Löcher, Elektronen oder Self-Trapped-Exzitonen einfangen [Visser93].

Isolierte Dy^{3+} -Ionen

Von einigem Interesse ist die Frage, unter welchen Umständen ein Dy^{3+} -Ion sich wie ein „isoliertes“ Dy^{3+} -Ion verhält. Je nach Blickwinkel werden sich unterschiedliche Definitionen für den Begriff „isoliert“ finden lassen. Man kann z.B. untersuchen, über welche Distanzen hinweg Dy^{3+} -Ionen die Lumineszenzeigenschaften anderer Dy^{3+} -Ionen verändern. Oder man untersucht, ob die Dotierung dazu neigt, Ansammlungen innerhalb des Kristalls zu bilden. Dies wurde anhand von „Ionic Thermocurrent“-Messungen (vgl. [Buc&al66]) untersucht. Bei diesen Messungen wurde der Anteil isolierter Dipole gemessen und mit der berechneten Dipoldichte x_{isoliert} verglichen. Diese ergibt sich nach:

$$x_{\text{isoliert}} = \alpha (1 - x)^N \quad (2.11)$$

wobei N in diesem Fall angibt, wie viele potentielle Einbauplätze in der Umgebung eines isolierten Dipols frei von weiteren Seltenen-Erd-Ionen sind [Dore88]. x bezeichnet die Konzentration, mit der die Seltenen Erden auftreten, und α den Anteil von ihnen, der keiner Ansammlung Seltener-Erd-Ionen angehört.

Eine gute Anpassung nach Gleichung 2.11 an die Meßdaten führt bei Dy^{3+} - und Er^{3+} -dotierten SrF_2 -Kristallen zu α -Werten von ca. 1 und einem N von ungefähr 230 [Buc&al66] (vgl. Abbildung 2.7). Dieses Ergebnis läßt sich auf Bariumfluorid übertragen [Dore88]. D.h. Ansammlungen von Dy^{3+} -Ionen spielt in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ praktisch keine Rolle. Im folgenden wird deshalb $\alpha = 1$ angenommen.

Man erkennt in Abbildung 2.7, daß mit steigender Dotierung die Anzahl isolierter Dipole zunächst linear ansteigt. Aber schon bei ziemlich geringen Konzentrationen, beginnen sich immer mehr zufällig verteilte Dipole gegenseitig zu beeinflussen und die Anzahl der isolierten Dipole nimmt wieder ab. Dieser Abfall setzt um so früher ein, je empfindlicher die Dipole auf Nachbarschaft reagieren. Man kann die Anzahl N der potentiellen Dysprosium-Einbauplätze innerhalb eines Radius r für Bariumfluorid, das eine Gitterkonstante a von $6,2\text{\AA}$ aufweist und vier Ba^{2+} -Ionen pro Elementarzelle beinhaltet, nach folgender Gleichung bestimmen:

$$N = 4 \frac{4\pi}{3 a^3} r^3 \approx 0,07030 \frac{r^3}{\text{\AA}^3} \Leftrightarrow r [\text{\AA}] = \sqrt[3]{\frac{N}{0,07030}} \quad (2.12)$$

Den „Ionic Thermocurrent“-Messungen zufolge gelten Dy^{3+} -Ionen als isoliert, bei denen die nächsten 230 potentiellen Dy^{3+} -Einbauplätze frei von weiteren Dy^{3+} -Ionen sind. Nach Gleichung 2.12 entspricht ein N -Wert von 230 einem Mindestabstand von 15\AA zum nächsten Dy^{3+} -Ion.

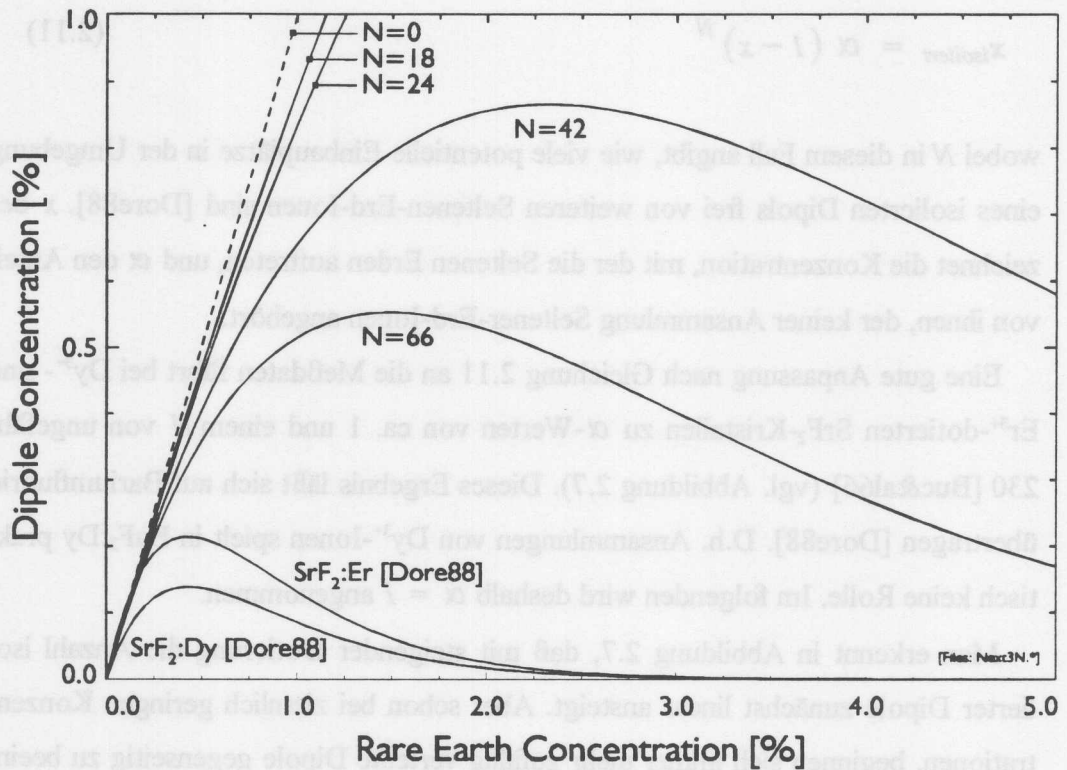


Abb. 2.7: Die Konzentration isolierter Seltener-Erd-Ionen. Bei stärkerer Dotierung kommt es zwangsläufig zu Ansammlungen Seltener-Erd-Ionen. Es bilden sich zunächst hauptsächlich Dimere. Je höher die Konzentration der Dotierung, desto größer werden die Ansammlungen. „Ionic Thermocurrent“-Meßdaten für Dysprosium und Erbium in SrF₂-Kristalle lassen sich durch Gleichung 2.11 approximieren. Man gelangt dabei zu α -Werten um 1 und einem N von ungefähr 230. Die gestrichelte $N=0$ -Grade gibt die Konzentration x der Selteneren Erden an. N -Werte von 12, 18, 42 oder 66 stehen für Fälle, in denen ein Seltener-Erd-Ion von 1, 2, 3 oder 4 Dotierungsfreien Schalen umgeben ist.

2.4 Energietransfer-Prozesse

In diesem Abschnitt geht es um die Frage, wie Energie auf ein lumineszierendes Zentrum A („Akzeptor“) übertragen wird, wenn dieses nicht direkt angeregt wird (vgl. [Blasse79]). In solchen Fällen muß die eingestrahlte Energie zunächst an anderer Stelle absorbiert werden, beispielsweise durch andere Arten von Zentren, die hier mit D („Donator“) bezeichnet werden. Es ist auch möglich, daß die Ionen des Kristallgitters selbst für die primäre Absorption sorgen und Zustände des Typs A über strahlungslose Relaxations-Prozesse erreicht werden.

Prinzipiell kann ein angeregtes Donator-Zentrum mit einer Wahrscheinlichkeit

- P_D^{rad} selbst lumineszieren,
- mit P_D^{nonrad} strahlungslos in den Grundzustand gelangen,
- mit P_{DD} seine Anregungsenergie auf einen gleichartigen Donator übertragen
- oder mit einer Wahrscheinlichkeit P_{DA} Akzeptoren per Energie-Transfer anregen.

Mit lumineszenzspektroskopischen Methoden ist es nicht möglich, nicht-strahlende Prozesse direkt zu beobachten. Allerdings wirken sie sich auf die Lebensdauer von Donatoremissionen aus, weil mit den nicht-strahlenden Prozessen zusätzliche lebensdauerverkürzende Relaxations-Kanäle geschaffen werden. Die Wahrscheinlichkeit P_{DA} für Energietransfer-Prozesse hängt entscheidend vom Abstand r_{DA} , sowie vom Mechanismus ab, der den Energietransfer bewirkt.

Energietransfer nach Förster und Dexter

Die Theorie des Energietransfers [Förster49, Dexter53] behandelt Fälle, in denen ein Energietransfer entweder über die Coulomb-Wechselwirkung möglich ist oder ein Ladungswolken-Überlapp zwischen Donatoren und Akzeptoren vorliegen, so daß die elektronischen Zustände direkt miteinander wechselwirken können. Der erste Fall beruht in der Regel auf elektrischen Dipol-Übergängen, während im zweiten Fall Elektronen ausgetauscht werden, was den kritischen Radius dieses Prozesses auf etwa 4Å beschränkt. Der kritische Radius ist als die Entfernung defi-

niert, bei der Energietransfer und strahlende Rekombination gleiche Wahrscheinlichkeiten aufweisen. Weil es sich beim Elektronenaustausch um keinen optischen Übergang handelt, spielen Größen wie Oszillatorstärken, und Übergangswahrscheinlichkeiten keine Rolle.

Mathematisch ist die Übergangswahrscheinlichkeit P_{DA} eines Dipol-Übergangs gegeben durch [Dexter53]:

$$P_{DA}(r_{DA}) = \frac{3 c^4 \hbar^4 Q_A}{4 \pi n^4 r_{DA}^6 \tau_D^{rad}} \left(\frac{\epsilon}{\sqrt{\kappa} \epsilon_{KF}} \right)^4 \int f_D(E) F_A(E) \frac{dE}{E^4} \quad (2.13)$$

Hierbei bezeichnet c die Lichtgeschwindigkeit, $\hbar = h/2\pi$ die Planck-Konstante, Q_A den integralen Absorptionswirkungsquerschnitt eines Akzeptors, n den Brechungsindex des Kristalls und τ_D^{rad} die Donatorlebensdauer bei strahlendem Zerfall. Die Größen κ , ϵ und ϵ_{KF} innerhalb der Klammer bezeichnen die dielektrische Konstante, sowie das elektrische Feld im Vakuum und im Kristallfeld. Das Integral in Gleichung 2.13 gibt an, wie stark die Donatoremissionen f_D mit der Absorptionscharakteristik F_A der Akzeptoren überlappt. Dabei gilt $\int f_D(E) dE = 1$ und $\int F_A(E) dE = 1$.

Formt man Gleichung 2.13 gemäß $P_{DA}(r_{DA}) = r_{krit}^6 / (r_{DA}^6 \tau_D^{rad})$ um, läßt sich der kritische Radius bestimmen. Es gilt:

$$r_{krit}^6 = \frac{3 c^4 \hbar^4 Q_A}{4 \pi n^4} \int f_D(E) F_A(E) \frac{dE}{E^4} \quad (2.14)$$

Dabei wurde die Näherung $\epsilon/(\kappa^{1/2} \epsilon) = 1$ von [Dexter53] übernommen.

Für erlaubte elektrische Dipol-Übergänge und einen deutlichen Überlapp von $f_D(E)$ und $F_A(E)$ ergeben sich typische kritische Radien von etwa 27\AA [Blasse79].

Nach Gleichung 2.12 besteht eine 27-Å-Umgebung in BaF₂-Kristallen aus 1384 Ba²⁺-Ionen und doppelt so vielen F⁻-Ionen.

Wenn der integrale Absorptionswirkungsquerschnitt Q_A für Dipol-Dipol-Übergänge verschwindet, können Dipol-Quadrupol-Übergänge eine Rolle spielen. Die mathematische Herleitung führt zu Ergebnissen, die grundsätzlich Gleichung 2.13 ähneln. Die resultierende Übergangswahrscheinlichkeit hängt dann in der achten Potenz vom Reziproken des Abstands r_{DA} ab. Bei Energietransfers, die auf Dipol-Quadrupol-Übergängen beruhen, ist die Reichweite in der Regel auf eine Nachbarschaft, die aus lediglich etwa 100 Ionen besteht, beschränkt [Dexter53]. Es gibt Fälle in denen Dipol-Quadrupol-Übergänge durchaus Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen, die mit denen von Dipol-Dipol-Übergängen vergleichbar sind [Dexter53].

Lebensdauern von Donatoremissionen

Wenn in einem Kristall eine Donator-Lumineszenz durch strahlende Rekombination und thermische Auslöschung getilgt wird, wird ein exponentielles Abklingen der Lumineszenz gemäß

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_D^{rad}} - \frac{t}{\tau_D^{nonrad}}} = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad (2.15)$$

beobachtet. τ_D^{rad} , τ_D^{nonrad} und τ_D geben an, welche Lebensdauer das lumineszierende Zentrum aufweist, wenn es entweder ausschließlich strahlend, bzw. per thermischer Tilgung oder unter dem Einfluß beider Prozesse zerfällt. Durch zusätzlich auftretende Energietransfers verkürzt sich die Lebensdauer auf

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_D} - \frac{t}{\tau_{DA}^{ET}}} \quad (2.16)$$

Die Wahrscheinlichkeit für Energietransfer-Prozesse $P_{DA}^{ET} = 1/\tau_{DA}^{ET}$ muß durch eine Summation über alle i angeregten Donatoren bestimmt werden. In Fällen ohne thermische Tilgung beträgt sie [Beck92]

$$P_{DA}^{ET} = \sum_i \ln \left(1 - x + x \cdot e^{-\frac{t \cdot r_{krit}^6}{\tau_{D}^{rad} \cdot r_{DA}^6}} \right) \quad (2.17)$$

Der Akzeptoranteil x entspricht dem Seltenen-Erd-Anteil der untersuchten Proben.

Für den Fall, daß keine Energiediffusion (siehe nächste Seite) auftritt, kann die Summation in Gleichung 2.17 durch eine Integration ersetzt werden, indem die diskrete Akzeptorverteilung durch eine kontinuierliche ersetzt wird. Im Rahmen dieser sogenannten Kontinuumsnäherung erhält man folgende Wahrscheinlichkeit für Dipol-Dipol-Energietransfer-Prozesse [Förster49, Ino&Hi65]:

$$P_{DA}^{ET} = -\frac{4\pi^{3/2}}{3} \cdot \rho \cdot x \cdot \sqrt{\frac{r_{krit}^6}{\tau_{D}^{rad}}} t \quad (2.18)$$

ρ ist die Dichte der potentiellen Akzeptoreinbauplätze im Gitter. Für Bariumfluorid mit einer Gitterkonstanten $a = 6,19\text{Å}$ [Dore88] und vier Einbauplätzen pro Elementarzelle erhält man $\rho = 1,69 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$. Mit

$$\beta = \frac{4\pi^{3/2}}{3} \cdot \rho \cdot r_{krit}^3 \quad (2.19)$$

ergibt sich für strahlende Zerfälle mit zusätzlichem Energietransfer ein Zerfall gemäß

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_D^{rad}} - \beta x \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{rad}}}} \quad (2.20)$$

Die Energietransfers bewirken also, daß Zerfälle gegenüber dem exponentiellen Zerfall strahlender Rekombinationen (Gleichung 2.15) um einen Faktor $e^{-\beta x \sqrt{t/\tau_D^{rad}}}$ beschleunigt werden.

Die Größe β kann experimentell bestimmt werden, indem nach Gleichung 2.20 berechnete Zerfallskurven an gemessene angepaßt werden. Handelt es sich bei den Donatoren, um Anregungen des BaF₂-Wirtsgitters und bei den Akzeptoren um Ionen der Dotierung, läßt sich der kritische Radius des Energietransfers gemäß

$$r_{krit} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \beta}{4 \pi^{3/2} \cdot \rho \cdot x}} \approx 1,997 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \sqrt[3]{\frac{\beta}{x}} \quad (2.21)$$

bestimmen. Der kritische Radius ist ein Maß für die Effizienz eines Energietransfers. Im Abschnitt 4.5.2 werden die kritischen Radien für CL-Dy³⁺- und STE-Dy³⁺-Energietransfers nach der hier beschriebenen Methode bestimmt.

Energiemigration

Falls ein Anregungszustand per Energietransfer von einem Donator auf einen anderen übertragen wird, spricht man von Energiemigration. Energiemigration läßt eine Anregung mobil werden. Diese Mobilität wirkt sich auf die Reichweite von Energietransfers aus und führt zu Zerfallskurven, die nicht mehr Gleichung 2.20 entsprechen. In Fällen mit sehr starker Donator-Donator-Wechselwirkung finden so viele Energietransfers statt, daß alle angeregten Donatoren praktisch die gleiche Akzeptorumgebung „wahrnehmen“ [Groß92]. Dabei werden die Zerfallskurven gut durch eine Exponentialfunktion beschrieben.

Wenn die Donator-Donator-Wechselwirkung weniger stark ausfällt, aber immer noch stärker als die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung ist, läßt sich die Energiemigration mit dem „Hopping-Modell“ beschreiben. In diesen Fällen springt die Anregung statistisch von Donator zu Donator. Die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen wird als Hopping-Zeit t_{Hopp} bezeichnet. Das Donator-Hopping bewirkt einen beschleunigten, exponentiell verlaufenden Anfangszerfall. In dieser Phase wird die Energiemigration durch die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn bestimmt. Mit zunehmender Zeit nähert sich der Zerfall wiederum einem exponentiellen Zerfall an, wobei der Exponent neben dem Term, der den strahlenden Zerfall beschreibt, noch einen Diffusionsterm aufweist [Beck92].

Im Abschnitt 4.5 dieser Arbeit wird die Frage diskutiert, ob Self-Trapped-Exzitonen oder CL-Zentren Energiemigration zeigen.

Als Akzeptoren können Dy^{3+} -Ionen und Störstellen wie Gitterdefekte, Verunreinigung oder Oberflächenzustände auftreten.

Strahlender Energietransfer

Im Fall strahlender Energietransfers ist die Akzeptor-Lumineszenzausbeute proportional zur Intensität der Donator-Lumineszenz, dem Absorptionsvermögen F_A der Akzeptoren und der Quantenausbeute P_A^{rad}/P_A^{eff} des strahlenden Zerfalls [Vis&al93]. (P_A^{eff} berücksichtigt alle Prozesse, die A-Zentren tilgen.) Normalerweise spielen strahlende Energietransfer-Prozesse keine große Rolle [Blasse79, Visser93]; allerdings berichten die gleichen Autoren in einer Arbeit über $BaF_2:Ce$ von einer Lebensdauerverlängerung bei den Ce-Emissionen in Folge von Reabsorption und Reemission [Vis&al93].

Konzentrations-Quenching

Wenn eine weitere Erhöhung der Dotierung über eine bestimmte Konzentration hinaus die Intensität der dotierungs-spezifischen Emissionen schwächt, spricht man vom Konzentrations-Quenching. Verantwortlich dafür sind verschiedene Effekte: So wird bei starker Dotierung Konzentrations-Quenching beobachtet, wenn

Dy³⁺-Anregungen per Energiediffusion in den Einflußbereich von tilgenden Zentren gelangen sollten. Mit wachsender Dysprosiumkonzentration kommt es außerdem zu einer Zunahme von Dysprosiumansammlungen, die vermutlich nicht mehr die Emissionen von Dy³⁺-Ionen zeigen.

Es ist auch möglich, daß benachbarte Dy³⁺-Ionen eine Dy³⁺-Lumineszenz per „Cross-Relaxation“ tilgen [Blasse79]. Dazu kommt es beispielsweise, wenn der ⁴I_{15/2}-Zustand, der sich 2,72eV über dem ⁶H_{15/2}-Grundzustand befindet, einen Teil seiner Energie auf ein anderes Dy³⁺-Ion überträgt, so daß sich hinterher beide Ionen im ⁶F_{7/2}-Zustand (1,35eV) befinden. Derartige Prozesse weisen kritische Radien von ca. 20Å auf.

3 Das Superlumi-Experiment

Der überwiegende Teil der Meßdaten wurde an der Superlumi-Apparatur des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (Hasylab) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (Desy) aufgenommen. Dieser komplexe Meßplatz bietet ideale Bedingungen für spektral- und zeitaufgelöste Lumineszenzuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung. Für die selektive Anregung werden Photonen mit Energien zwischen 3,7¹ und 40eV genutzt. Das Lumineszenzlicht läßt sich im Bereich von 1,8 bis 25eV mit drei sekundären Monochromatoren und verschiedenen Detektoren registrieren. Die wichtigsten technischen Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Der Einsatz von Ultrahochvakuumtechnik ermöglicht die fensterlose Anbindung an die Synchrotronstrahlung des Doris-III-Speicherrings. Ultrahochvakuumtechnik ist Voraussetzung für Tieftemperaturmessungen, die in Verbindung mit einem Helium-Verdampfer-Kryostaten möglich sind. Weil für die weitaus meisten Einzelkomponenten des experimentellen Aufbaus bereits ausführliche Beschreibungen in Form von Diplomarbeiten oder Promotionsschriften vorliegen, werden an dieser Stelle vorrangig die im Hinblick auf eine praktische Nutzung des Experiments bedeutsamen Aspekte behandelt und ansonsten auf die entsprechenden Arbeiten² verwiesen.

-
- 1 Im Jahr 1994 wurde der 2-m-Normal-Incidence-Monochromator mit einem anderen Gitter betrieben, so daß die kleinste mögliche Anregungsenergie nur etwa 1,8eV betrug.
 - 2 Folgenden Arbeiten informieren eingehender über bestimmte Komponenten:
 - [Wil&al83] Konzeption der Strahlführung
 - [Roick84] Primärmonochromator, Single-Photon-Counting
 - [Möl&al85] 1-m-Monochromator
 - [Gür&al83] ½-m-Pouey-Monochromator (siehe auch [Roick84])
 - [Hage89] positions-sensitiver Detektor a. 1-m-Monochrom. (Surface Science Lab. 3391A)
 - [Kampf89] schneller mechanischer Chopper
 - [Becker92] BM50/2-Monochromator mit positions-sensitivem Detektor
 - [Peters93] Eigenbau-Channel-Plate-Detektor

	Licht- stärke	Arbeitsbereich ca. [nm]	Auflösung [nm]		Zeitauflö- sung[ns]
			max.	typisch	
2-m-Primärmonochromator ... mit Aluminium-Gitter (optimiert bei 120nm) ... mit Platin-Gitter (optimiert bei 60nm)	f:20	65-330 30-120	0,012 0,012	0,22 0,22	
1-m-Monochromator (Gitter optimiert bei 120nm) ... mit PSD ⁽⁴⁾ (Surface Science Laboratories 3391A) ... mit Channel-Plate-Detektor (Eigenbau)	f:10	50-300 50-180 50-180	0,08 0,02	0,1 0,2	1,5 ⁽³⁾ < 0,3 ⁽²⁾
½-m-Pouey-Monochr. (Gitter optimiert b. 250nm) ... mit Microsphere-Plate-Detektor (El Mul) ... mit Hamamatsu R1460 ... mit Valvo XP2020Q	f:2,8	50-320 50-180 150 ⁽⁴⁾ -300 160-400 ⁽⁵⁾	0,5 ⁽⁵⁾ 0,5 ⁽⁵⁾ 0,5 ⁽⁵⁾	2,5 2,5 2,5	0,23 ⁽²⁾ 4 ⁽³⁾ 0,7 ⁽³⁾
½-m-Czerny-Turner-M. (Gitter optimiert b. 300nm ⁽¹⁾) ... mit PSD ⁽⁴⁾ (Photek IPDM18) ... mit Valvo XP2020Q ... mit Hamamatsu R2059	f:5	190-1000 190-680 190-570 190-600	0,8 ⁽¹⁾ 0,11 ⁽¹⁾ 0,11 ⁽¹⁾	3 ⁽¹⁾ 9 ⁽¹⁾ 9 ⁽¹⁾	190 ⁽³⁾ 0,7 ⁽³⁾ 0,7 ⁽³⁾

⁽¹⁾ Als Einfachmonochromator, bei Verwendung des 300-l/mm-Gitters. (Es stehen noch zwei 1200-l/mm-Gitter mit einer Blaze-Wellenlänge von 400nm zur Verfügung; damit ist auch Doppelmonochromatorbetrieb möglich.)
⁽²⁾ unter Verwendung eines Constant-Fraction-Diskriminators
⁽³⁾ FWHM, ein Constant-Fraction-Diskriminator verbessert die Zeitauflösung
⁽⁴⁾ Das MgF₂ Fenster des Detektors beschränkt die untere Grenzwellenlänge des Photomultipliers.
⁽⁵⁾ siehe Kapitel 3.2.2
⁽⁶⁾ PSD steht für positions-sensitive Detektoren.

Tab. 3.1: Arbeitsbereich des Primärmonochromators und der Sekundärmonochromatoren am Superlumi-Meßplatz im Überblick. Wo es möglich war, wurde auf eigene Messungen zurückgegriffen, ansonsten gelten die Angaben der jeweiligen Hersteller. Weitere Informationen zu Einzelkomponenten der Apparatur sind in [Becker92], [Laasch92], [Vard94], sowie im Anhang zu finden.

Die Gliederung dieses Kapitels folgt dem Weg der Synchrotronstrahlung von der Quelle über den Primärmonochromator und die Probe zu den sekundären Monochromatoren und ihren Nachweissystemen. Erläuterungen zu Meßelektronik und den Meßverfahren schließen das Kapitel ab. Die Abschnitte über den positions-sensitiven Detektor (PSD) am ½-m-Czerny-Turner-Monochromator und

über die neue Computersteuerung des Experiments fallen umfangreicher aus, weil es in beiden Fällen bisher keine aktuelle technische Beschreibung gibt. Die Inbetriebnahme dieser Komponenten nahm einen großen Teil meiner praktischen Tätigkeit in Anspruch.

3.1 Lichtquelle und Strahlführung

Synchrotronstrahlung ist eine vielseitige Lichtquelle für Lumineszenzuntersuchungen mit selektiver Anregung im Vakuum-UV-Bereich. Wegen seines relativ großen Durchmessers bietet der Doris-Speicherring am Hasylab Synchrotronstrahlung mit besonderer Zeitstruktur: Bei Injektion eines einzigen Elektronenpakets („Single Bunch Mode“) ergibt sich eine Periode von 964ns bei einer FWHM-Dauer der Lichtpulse von 130ps. Im Normalbetrieb mit fünf Paketen beträgt der zeitliche Abstand 192ns. Während des Speicherringumbaus im Winter 1990/91 erhielt Doris einen „Bypass“, wodurch sich der Umfang um 4ns Laufzeit vergrößerte. Seitdem arbeitet Doris im sogenannten Humpeltakt, d.h. im „Multi Bunch Mode“ verlängert sich der Abstand zwischen dem letzten und dem ersten Paket („Bunch“) um eben jene 4ns.

Die Superlumi-Apparatur steht oberhalb des Doris-Speicherrings und erhält ihr Licht horizontal fokussiert über einen Zylinderspiegel „L1“, der sich auf dem Niveau des Speicherrings befindet. Dabei akzeptiert das Experiment ein Winkelsegment von 50mrad (horizontal) mal 2,2mrad (vertikal) der Strahlungskeule eines Ablenkmagneten. Während in horizontaler Richtung die gesamte Strahlung Verwendung findet, läßt sich in vertikaler Richtung ein bestimmter Strahlungsanteil, der mit wachsender Wellenlänge zunimmt, nicht erfassen [Wilcke83]. Hinter dem Ablenkmagneten beträgt der (über den gesamten Raumwinkel integrierte) Photonenfluß bei einer Wellenlänge von 150nm und einem Speicherringstrom von 100mA einige 10^{14} Photonen pro Nanometer und Sekunde. Der ca. 3,7m über Doris gelegene planelliptische Spiegel „L2“ sorgt anschließend für die vertikale

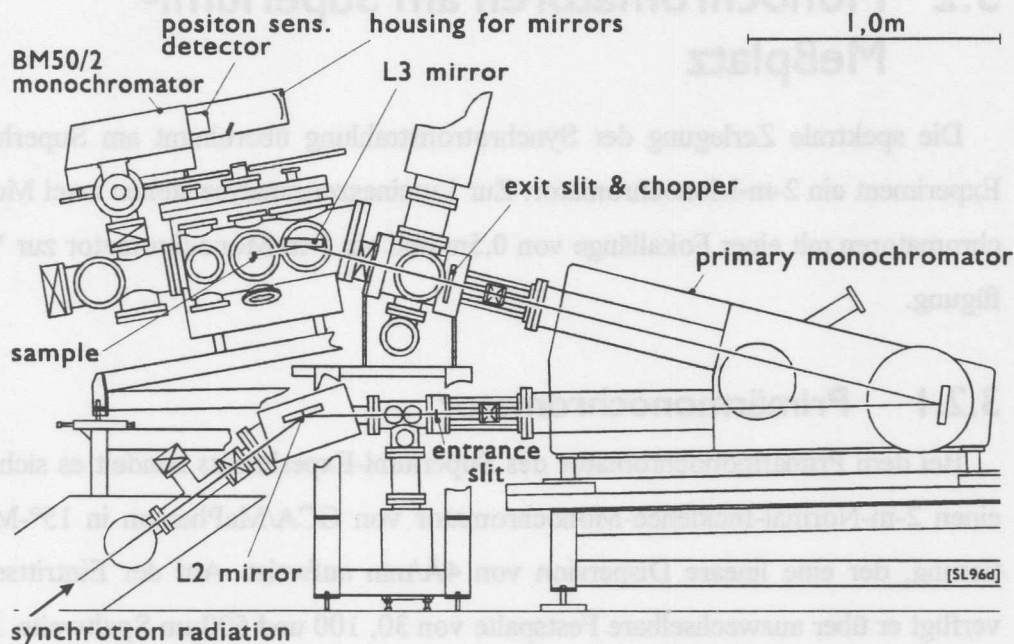


Abb. 3.1: Der Superlumi-Meßplatz von der Seite aus gesehen. Dargestellt ist der Lichtweg der Synchrotronstrahlung bis zur Probe, sowie der BM50/2-Monochromator. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator in der Abbildung nicht eingezeichnet. Außerdem ist der 1-m-Monochromator, der von den eingezeichneten Komponenten weitgehend verdeckt wird, nicht dargestellt. Die Komponenten werden im Text näher beschrieben.

Fokussierung. Letztendlich erzeugen die Spiegel L1 und L2 aus der 6mm mal 2mm großen Quelle eine 10mm mal 0,2mm große Abbildung in der Eintrittspaltebene des Primärmonochromators.

Der Spiegel „L3“, der sich hinter dem Primärmonochromator befindet (vgl. Abbildung 3.1), bildet dessen Austrittsspalt schließlich im Maßstab 1:3 auf die Probe ab.

3.2 Monochromatoren am Superlumi-Meßplatz

Die spektrale Zerlegung der Synchrotronstrahlung übernimmt am Superlumi-Experiment ein 2-m-Monochromator. Zur Lumineszenzanalyse stehen zwei Monochromatoren mit einer Fokallänge von 0,5m und ein 1-m-Monochromator zur Verfügung.

3.2.1 Primärmonochromator

Bei dem Primärmonochromator des Superlumi-Experiments handelt es sich um einen 2-m-Normal-Incidence-Monochromator von GCA/McPherson in 15°-Montierung, der eine lineare Dispersion von 4Å/mm aufweist. Auf der Eintrittsseite verfügt er über auswechselbare Festspalte von 30, 100 und 500µm Spaltweite. Erst bei Auflösungen $\leq 0,8\text{Å}$ braucht man auf den 100µm-Spalt zurückzugreifen, weil die Abbildung der Quelle einen FWHM-Wert von ca. 200µm aufweist. Der Arbeitsbereich des variablen Austrittsspaltkopfs wird nicht ausgeschöpft, sondern durch den Chopper beschränkt, der sich unmittelbar hinter dem Spalt befindet und wie ein 925-µm-Spalt wirkt. Deshalb lassen sich keine Auflösungen einstellen, bei denen ein FWHM-Wert von 3,7Å überschritten wird.

Für den Spektralbereich zwischen 30 und 120nm steht ein Platin-Gitter zur Verfügung, das sich unter Vakuumbedingungen, gegen ein MgF₂-beschichtetes Aluminium-Gitter auswechseln läßt, welches im Wellenlängenbereich von 65 bis 330nm besser geeignet ist (vgl. Tabelle 3.1). Beide Gitter weisen eine Liniendichte von 1200 Strichen pro mm auf.

Unter dem Einfluß der Synchrotronstrahlung reagieren die Moleküle und Atome des Restgases mit den Gittern, so daß sich deren spektrales Verhalten allmählich verschlechtert. Die Reaktionen führen zu einer Verfärbung der Gitteroberseite, an der unter anderem Kohlenstoff beteiligt ist. Zudem bewirkt die intensive UV-Strahlung eine ständige Zunahme von Strahlungsschäden in der Beschichtung des

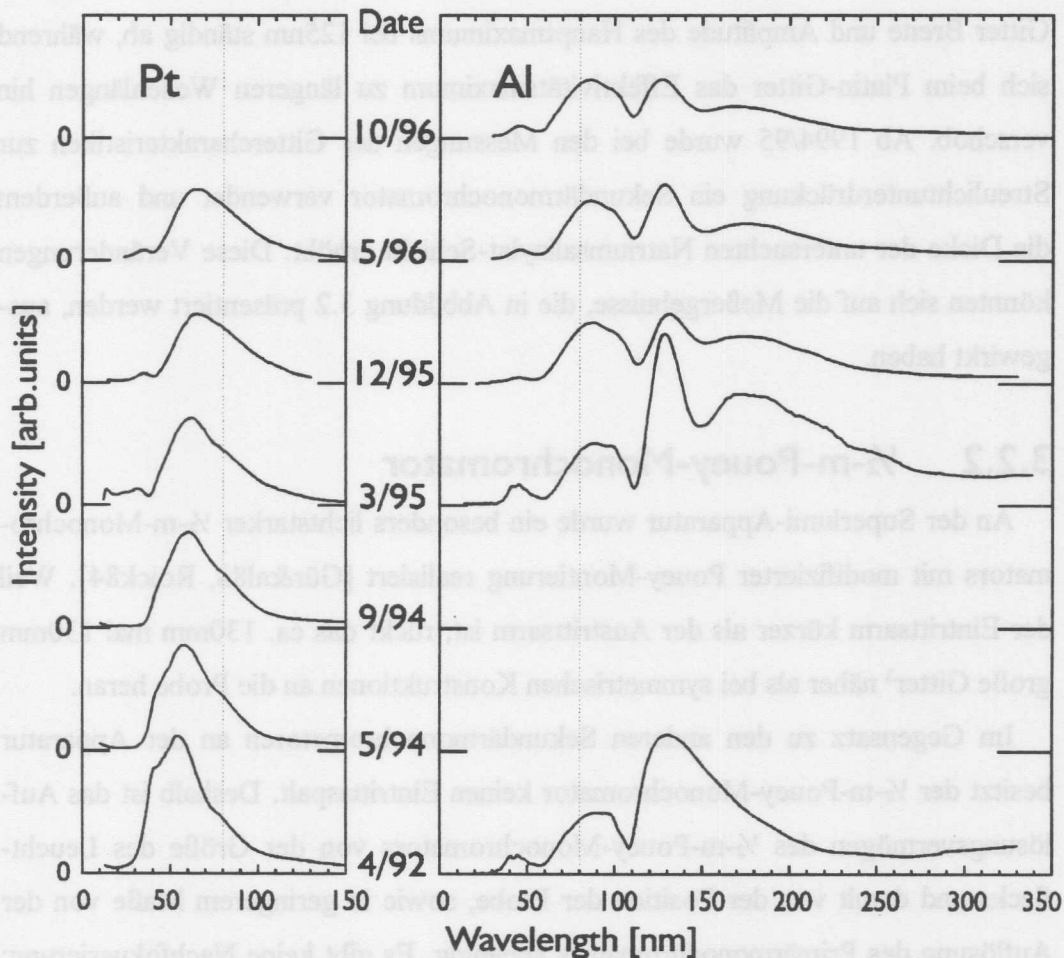


Abb. 3.2: Veränderung der spektralen Charakteristik von Platin- und Aluminium-Gitter 1992 bis 1996. Die Spektren wurden auf die Intensität bei $\lambda = 80\text{nm}$ normiert. In allen Fällen wurden die Emissionen von Natriumsalizylat, das eine weitgehend energieunabhängige Quantenausbeute aufweist, registriert. Einige der Messungen wurden von D. Varding [Vard94], M. Runne oder I. Kuusmann durchgeführt.

Aluminium-Gitters, sowie in Filtern und Fensterventilen, was zu erhöhter Absorption führt. Aus den Messungen, die in Abbildung 3.2 dargestellt sind, ergibt sich, daß die Gitteralterung beim Platin-Gitter hauptsächlich zu Reflektivitätseinbußen bei kurzen Wellenlängen führt. Die Schädigung des Aluminium-Gitters

betrifft vor allem das Zentrum seines Arbeitsbereichs. So nahmen beim Aluminium-Gitter Breite und Amplitude des Hauptmaximums bei 125nm ständig ab, während sich beim Platin-Gitter das Effektivitätsmaximum zu längeren Wellenlängen hin verschob. Ab 1994/95 wurde bei den Messungen der Gittercharakteristiken zur Streulichtunterdrückung ein Sekundärmonochromator verwendet und außerdem die Dicke der untersuchten Natriumsalicylat-Schicht erhöht. Diese Veränderungen könnten sich auf die Meßergebnisse, die in Abbildung 3.2 präsentiert werden, ausgewirkt haben.

3.2.2 $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator

An der Superlumi-Apparatur wurde ein besonders lichtstarker $\frac{1}{2}$ -m-Monochromators mit modifizierter Pouey-Montierung realisiert [Gür&al83, Roick84]. Weil der Eintrittsarm kürzer als der Austrittsarm ist, rückt das ca. 130mm mal 130mm große Gitter³ näher als bei symmetrischen Konstruktionen an die Probe heran.

Im Gegensatz zu den anderen Sekundärmonochromatoren an der Apparatur besitzt der $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator keinen Eintrittsspalt. Deshalb ist das Auflösungsvermögen des $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromators von der Größe des Leuchtflecks und damit von der Position der Probe, sowie in geringerem Maße von der Auflösung des Primärmonochromators abhängig. Es gibt keine Nachfokussierung; außerhalb des zentralen Arbeitsbereichs, der zwischen 150 und 250nm liegt, verschlechtert Defokussierung die Auflösung des Monochromators auf mehr als 0,5nm [Gür&al83].

Oberhalb einer Wellenlänge von ca. 300nm wächst die Bildhöhe über die Höhe des Austrittsspalts von 12mm hinaus, so daß der Spalt einen Teil des Lichts aus-

3 Weil eine große Akzeptanz zwangsläufig starke Abbildungsfehler nach sich zieht, erfuhr das Gitter optische Korrekturen. Dem Astigmatismus in nullter Ordnung wurde durch die Toroidform des holographischen Gitters begegnet, während in erster Ordnung gekrümmte Gitterstriche mit variierendem Abstand den Astigmatismus bei einer bestimmten Wellenlänge (hier 250nm) verschwinden lassen [Roick84]. Außerdem erreichte man durch geeignetes Positionieren der beiden Laser-Lichtquellen während der Holographie eine Reduzierung von Asymmetriefehlern („Koma“) [Gür&al83], was im Hinblick auf die angestrebte Auflösung von 0,5nm nötig war.

blendet. Eine gute Probenjustage ist unerlässlich, damit die Emissionen der Probe den Austrittsspalt des Monochromators auch erreichen.

3.2.3 1-m-Monochromator

Der 1-m-Monochromator bietet insbesondere in Verbindung mit dem dort angeschlossenen positions-sensitiven Detektor eine Auflösung, die mit der des Primärmonochromators vergleichbar ist (vgl. Tabelle 3.1). Es ist möglich, diesen Monochromator gleichzeitig mit einem der beiden $\frac{1}{2}$ -m-Monochromatoren zu verwenden (siehe auch Abbildung 3.3). Aufgrund des Arbeitsbereichs der angeschlossenen Detektoren und seiner vergleichsweise schlechten Lichtstärke wurde er nicht für Messungen zu dieser Arbeit verwendet.

3.2.4 $\frac{1}{2}$ -m-Czerny-Turner-Monochromator

Bei diesem Sekundärmonochromator handelt es sich um einen $\frac{1}{2}$ -m-Doppelmonochromator BM 50/2 der Firma B/M Spektronik (siehe auch [Spek]), der an

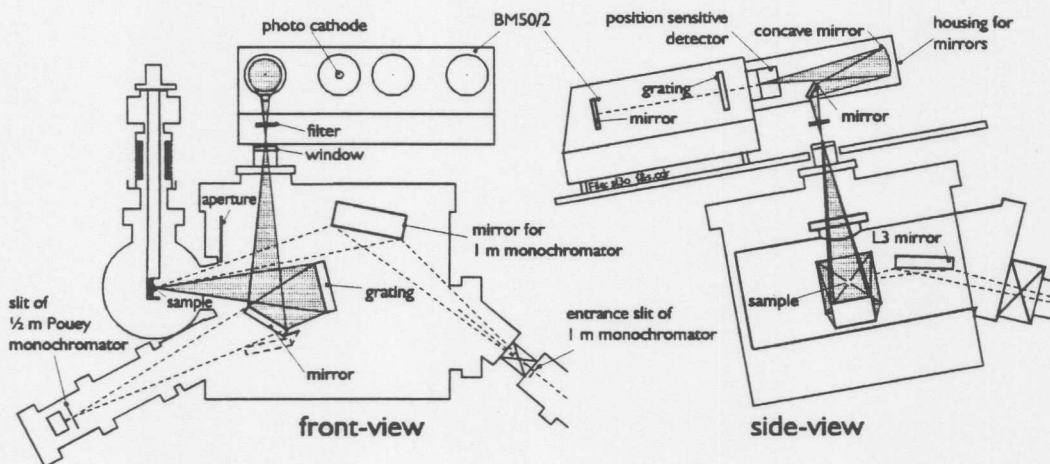


Abb. 3.3: Der Weg des Lumineszenzlichts von der Probe bis zum BM50/2-Monochromator in zwei Ansichten. In der Frontansicht sind zusätzlich auch der Lichtweg innerhalb des $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator und bis zum 1-m-Monochromator als gestrichelte Linien eingezeichnet.

der Superlumi-Apparatur lediglich als Einfachmonochromator verwendet wird. Das Gerät arbeitet in Czerny-Turner-Montierung. Als einziger Monochromator an der Superlumi-Apparatur befindet sich der $\frac{1}{2}$ -m-Czerny-Turner-Monochromator außerhalb des Vakuumsystems, so daß die Absorption der Luft die kurzwellige Grenze seines Spektralbereichs vorgibt.

Der Lichtweg zwischen Probe und Monochromator ist in Abbildung 3.3 dargestellt: Der $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator wird in nullter Ordnung betrieben, um das Licht der Probe zu sammeln und über einen Klappspiegel in Richtung auf ein Saphirglasfenster zu lenken. Ein Umlenk- und ein Fokussierspiegel im anschließenden Spiegelgehäuse lenken das Licht auf den Eintrittsspalt des BM50/2-Monochromators (vgl. Abbildung 3.3). Mit einem Photomultiplier am Austrittsspalt und einem 300 Strich/mm-Gitter erreicht der Monochromator eine Auflösung von ca. 0,11nm.

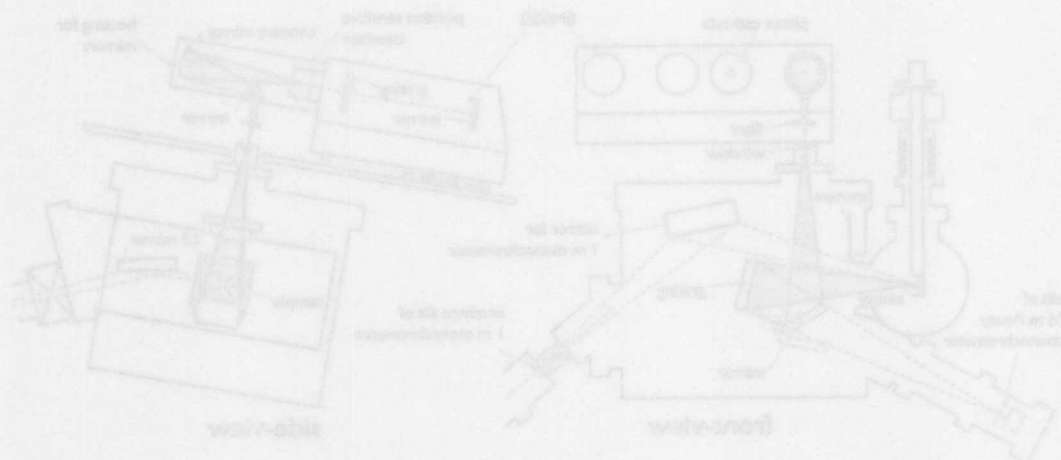


Abb. 3.3: Der Weg des Lichtes von der Probe bis zum BM50/2-Monochromator ist in zwei Ansichten dargestellt. In der Draufsicht sind zusätzlich auch der Lichtweg innerhalb des $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromators und bis zum $\frac{1}{2}$ -m-Monochromator als gestrichelte Linien eingezeichnet.

3.3 Detektoren

Die grundsätzlichen Vor- und Nachteile der verschiedenen Photonendetektoren, die an der Apparatur Verwendung finden, sind im folgenden Abschnitt zusammengetragen. Eine ausführliche Beschreibung des positions-sensitiven Photek-Detektors (Photek-PSD) schließt sich an.

3.3.1 Photomultiplier, Channel-Plate- und Microsphere-Plate-Detektoren

Am Superlumi-Meßplatz werden Photomultiplier und Channel-Plate-Detektoren zum Nachweis von Photonen eingesetzt. Auch bei den positions-sensitiven Detektoren des Experiments sorgen Channel-Plates für die Vervielfachung der Photoelektronen. Die Ortsinformation gewinnt man aus den Ladungen, die über die vier Pole einer sogenannten „Widerstandsanode“ abfließen. (Im Anhang wird beschrieben, wie positions-sensitive Detektoren arbeiten.)

Positions-sensitive Detektoren (und CCD-Kameras) sind in der Lage während einer einzigen Messung ein (Teil-) Spektrum aufzuzeichnen. Dabei steigt die Lichtausbeute an, denn es wird kein Austrittsspalt verwendet. Das ist insbesondere bei der Lumineszenzanalyse schwacher Emissionen ein deutlicher Vorteil gegenüber anderen Detektoren. Um beispielsweise mit dem BM50/2-Monochromator die in der Praxis oft verwendete Auflösung von 3nm zu erreichen, muß der Austrittsspalt des Monochromators bis auf 0,5mm geschlossen werden, wenn ein Photomultiplier verwendet wird. Bei Verwendung des positions-sensitiven Photek-Detektors läßt sich hingegen ein mindestens 11mm breiter Bereich der Photokathode nutzen.

Ein Nachteil von Channel-Plate-Detektoren mit Widerstandsanode ist der eingeschränkte Linearitätsbereich. Sie arbeiten im Single-Photon-Counting-Modus⁴ ab

⁴ An der Superlumi-Apparatur erfolgt die Datennahme ausschließlich in diesem Modus. Beim Single-Photon-Counting bleibt die Linearität hinreichend gewahrt, wenn es ausreichend unwahrscheinlich ist, daß zwei Impulse innerhalb der elektronischen Totzeit auftreten. In aller Regel ist dies der Fall, wenn die Zählrate eine Größenordnung unter der Repetitionsrate der Anregungspulse gehalten wird. Im 5-Bunch-Modus liefert der Doris-Speicherring etwa $5,2 \cdot 10^6$ Anregungspulse pro Sekunde.

Zählraten von etwa 10000cps nicht mehr proportional zur tatsächlichen Intensität, während ein Photomultiplier einige 100000cps verkraftet. Die Einheit cps („counts per second“) gibt die Anzahl der Ereignisse pro Sekunde an.

Sehr kurze Beschleunigungsstrecken für die Sekundärelektronenvervielfachung führen bei Channel-Plate-Detektoren zu Zeitauflösungen, die von Photomultipliern nicht erreicht werden können. Allerdings kann die Auswerteelektronik eines positions-sensitiven Detektors die Zeitauflösung des Detektorsystems deutlich verschlechtern (vgl. Tabelle 3.1).

Bei Microsphere-Plate-Detektoren, preiswerteren Verwandten der Channel-Plate-Detektoren, findet die Elektronenvervielfachung nicht in mikroskopisch kleinen Kanälen zwischen Ober- und Unterseite der Platten statt, sondern in Leerräumen zwischen den 20 bis 60 μ m großen Kügelchen, aus denen sie gesintert wurden. Laut Hersteller weisen Microsphere-Plate-Detektoren einen größeren Linearitätsbereich als Channel-Plate-Detektoren auf.

Für die später vorgestellten Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektren, sowie bei Lebensdauermessungen wurden auch eine Reihe von konventionellen Photomultipliern verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften der benutzten Modelle lassen sich in Tabelle 3.2 nachlesen.

Der spektrale Verlauf der Quantenausbeute von Hamamatsu R1460-Photomultipliern weist einen kleinen Einbruch bei 140nm auf; die anderen Typen besitzen keine lokalen Minima der Quantenausbeute. Detektoren, die bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums empfindlich sind, sind mit Photokathoden ausgerüstet, bei denen die Austrittsarbeit für Elektronen geringer ist als bei UV-empfindlichen. Das führt zu vergleichsweise hohen Dunkelpulsraten, so daß diese Detektoren meist mit Hilfe eines Peltier-Elements gekühlt betrieben werden. Bei Channel-Plate-Detektoren mit CsI-bedampfter Oberfläche oder Photomultipliern mit CsTe-Photokathode, die bei Raumtemperatur weniger als 10 Dunkelpulse aufweisen, wird auf eine Kühlung verzichtet. Die Channel-Plate- und Microsphere-Plate-Detektoren

des Experiments (mit Ausnahme des Photek-PSD) wurden mit CsI bedampft, um die Austrittsarbeit der Photoelektronen zu senken.

	Hamamatsu R1460	Hamamatsu R2059	Valvo XP2020 Q	Valvo XP2020
Kathode/ Fenster	CsTe / MgF ₂	Bialkali / Synt Silika	SbKCs / Quarz	SbKCs/ keine Angabe
Einsatzbereich ca. [nm]	115-320	160-650	160-600	270-650
max. Quantenausbeute	15% bei 210nm	30% bei 420nm	25% bei 400nm	28% bei 400nm
typ. Quantenausbeuten	2,5% bei 115 und 285nm 1% bei 295nm	2,5% bei 160 und 600nm 1% bei 635nm	2,5% bei < 160 und 575nm 1% bei 605nm	2,5% bei 275 und 600nm 1% bei 635nm
Dunkelpulsrate [cps] ⁽¹⁾	3 (ungekühlt)	5-10 (bei -15°C)	ca. 300 ⁽²⁾ (bei -15°C)	ca. 300 ⁽²⁾ (bei -15°C)
Zeitauflösung [ns] ⁽¹⁾	4	0,7	0,7	0,7

⁽¹⁾ unter Verwendung eines Constant-Fraction-Diskriminators
⁽²⁾ dunkelpulsärmster Photomultiplier dieses Typs am Experiment

Tab. 3.2: Spektrale Charakteristik einiger Photomultiplier [Hama90], [Valvo87].

3.3.2 Der Positionsempfindliche Photek-Detektor

Mit dem positions-sensitiven Photek IPDM-18-Detektor der Firma Photek wurde der Hauptteil der Emissions- und Anregungsspektren gemessen. Das Detektorsystem verfügt über digitale und analoge Ausgänge. Zunächst wurden die Analogausgänge des Geräts am A/D-Wandler eines Vielkanal-Analysators verwendet. Dieses Verfahren erwies sich aufgrund des Designs der Analogelektronik als unbefriedigend: Die Eichung des Systems war nicht langzeitstabil und die so gewonnenen Spektren wiesen grobe periodische Strukturen auf. Außerdem akzeptiert der Vielkanal-Analysator die Form der analogen Signale des Photek-PSD nicht, so daß noch eine spezielle Treiberelektronik hergestellt werden mußte [Becker92].

Durch die im Rahmen dieser Arbeit verbesserte Datennahme arbeitet der positions-sensitive Detektor störungsfrei an einem TARGET TMCA-2 Vielkanal-Analysatorsystem, einer Einsteckkarte für Personal Computer, welche die beiden Digitalausgänge des Detektors nutzt (vgl. Abbildungen 3.4 und 3.5). An einer hier entwickelten Treiberstufe, die sich zwischen Auswerteelektronik und PC befindet,

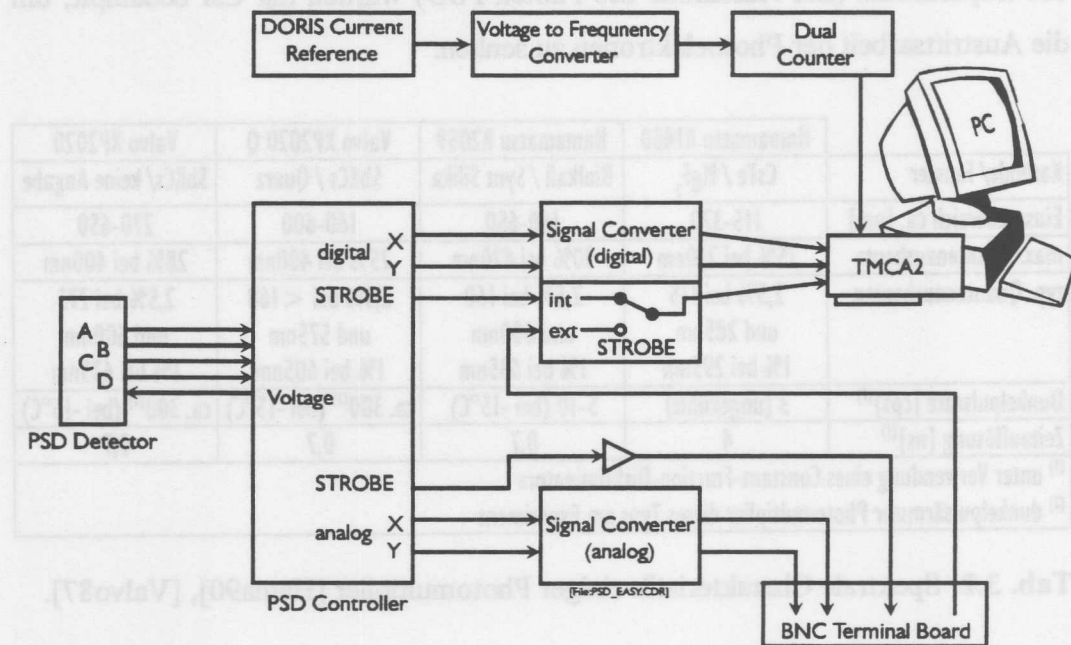


Abb. 3.4: Datennahme mit dem Photek-PSD. Die Controllereinheit des Geräts versorgt den TMCA2-Vielkanal-Analysator mit digitalen Daten, die sie aus den Ladungen berechnet, die über die Pole A bis D der Detektoranode abfließen. Der Dual Counter beendet die Messung selbständig, und zwar abhängig vom Doris-Strahlstrom. Die Analogausgänge des Controllers stehen für andere Meßverfahren zur Verfügung.

läßt sich die Datentiefe in X- oder Y-Richtung per Steckbrücke zwischen 6 und 10 Bit variieren. Standardmäßig werden 256 Kanäle (8 Bit) für die Speicherung der Wellenlängeninformation benutzt.

Der positions-sensitive Detektor am BM50/2-Monochromator

In Verbindung mit einem 300 Strich/mm-Gitter und dem Photek-PSD wird maximal ein etwa 110nm breiter Spektralbereich nutzbar. Beim Betrieb des positions-sensitiven Detektors limitiert die Detektorelektronik die Auflösung, die bei kleinster möglicher Eintrittsspaltweite bei 0,8nm liegt⁵. Außerdem begrenzen Abbildungsfehler die Auflösung, die deshalb zum Rand hin auf 1,8nm anwächst.

⁵ Die reale Auflösungstiefe des Photek-Systems liegt demnach bei etwa 7,15Bit.

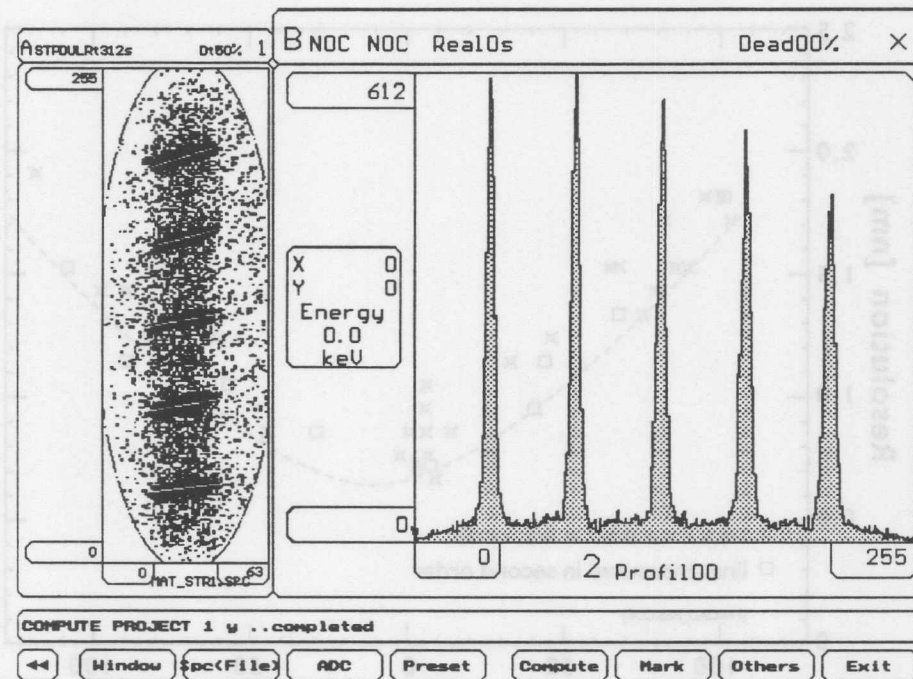


Abb. 3.5: Das Erscheinungsbild der TMCA-Vielkanal-Analysator-Software bei Messungen mit dem Photek-PSD. Auf der linken Seite akkumulieren sich während der Messung die registrierten Ereignisse zu einer Falschfarbgrafik. Die Form der runden Photokathode wird als leicht beschnittene Ellipse wiedergegeben. Die Integration über die Kanäle in horizontaler Richtung liefert den Intensitätsverlauf auf der rechten Seite. Für diese Messung wurde der $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator mehrfach verfahren, so daß ein und dieselbe Linie an fünf verschiedenen Orten auf der Photokathode abgebildet wird.

Die hauptsächliche Ursache für die Abbildungsfehler dürfte die „Verkippung“ der Spaltbilder sein, die man in der zweidimensionalen Signaldarstellung von Abbildung 3.5 gut erkennen kann. Zudem verschlechtert die Tatsache, daß die Bildebene des Monochromators im Gegensatz zur Photokathode des Detektors gekrümmt ist, die Auflösung. Durch Justage des $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromators läßt sich erreichen, daß die minimale „Verkippung“ der Spaltbilder in die Detektormitte wandert. Dabei wandert auch der Bereich mit der höchsten Auflösung in die Detektormitte (vgl. Abbildung 3.6).

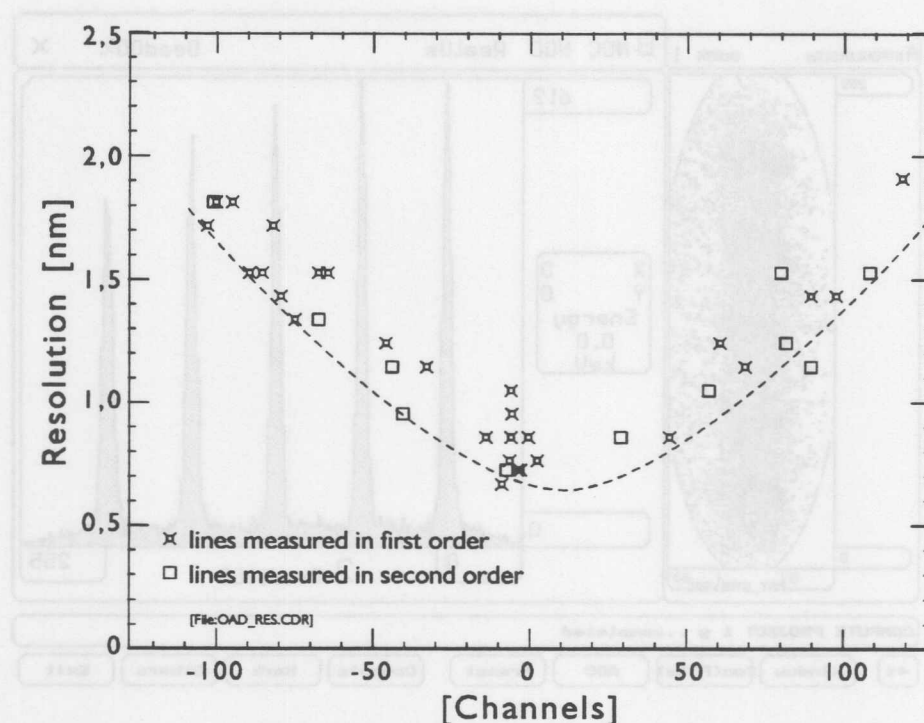


Abb. 3.6: Das Auflösungsvermögen der Kombination aus $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator und Photek-PSD verschlechtert sich zum Detektorrand hin deutlich, weil der BM50/2-Monochromator Spaltbider zunehmend verkippt (vgl. Abbildung 3.5). Minimale „Verkipfung“ wird etwas rechts von der Mitte erreicht. Dort bestimmt die Elektronik des Photek-PSD das Auflösungsvermögen. Außerdem kommt es bei diesem Datensatz [Becker92] teilweise zu linienverbreiternden Sättigungseffekten, so daß die gestrichelte Linie in etwa die tatsächlich mögliche Auflösung wiedergibt.

Mit breiteren Spalten nimmt der Einfluß der Abbildungsfehler auf das Auflösungsvermögen ab, so daß es ab ca. 0,5mm Spaltbreite weitgehend durch die lineare Dispersion des Monochromators von 6,4nm/mm bestimmt wird. Üblich sind Spaltweiten im Bereich zwischen 100 μ m und 2mm.

Auf dem PC-Monitor werden die PSD-Spektren zunächst als zweidimensionale Falschfarbbilder wiedergegeben, was beim Justieren sehr nützlich ist (vgl. Abbildung 3.5, links). Im Anschluß an eine Messung berechnet der Computer daraus eindimensionale Intensitätsverläufe (vgl. rechte Seite von Abbildung 3.5).

Zur Bearbeitung dieser Dateien steht auf dem VAX-Computer-Cluster des Desy und der experimenteigenen Workstation Software zur Verfügung, die aus Einzelmessungen Übersichtsspektren erzeugt.

Die spektrale Empfindlichkeit des Photek-PSD am BM50/2-Monochromator ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Der Verlauf der Kurve wurde aus der Empfindlichkeit der PSD-Photokathode [Photek] und der Charakteristik des Gitters im BM50/2-Monochromator [Bau&Lo] berechnet. Im gestrichelten Bereich der Kurve wurde die Empfindlichkeit des Systems von L. Franckenstein [Fran94] gemessen.

Technische Daten und Besonderheiten des Photek-Detektors

Die Elektronik des Photek-Controllers beinhaltet eine Diskriminatorstufe, die jene Signale herausfiltert, deren Signalstärke für eine sichere Rekonstruktion der Ortsinformation nicht ausreicht. Diese Art der Filterung sichert einen großen Kontrast der zweidimensionalen PSD-Bilder. Allerdings läßt sich die Triggerschwelle

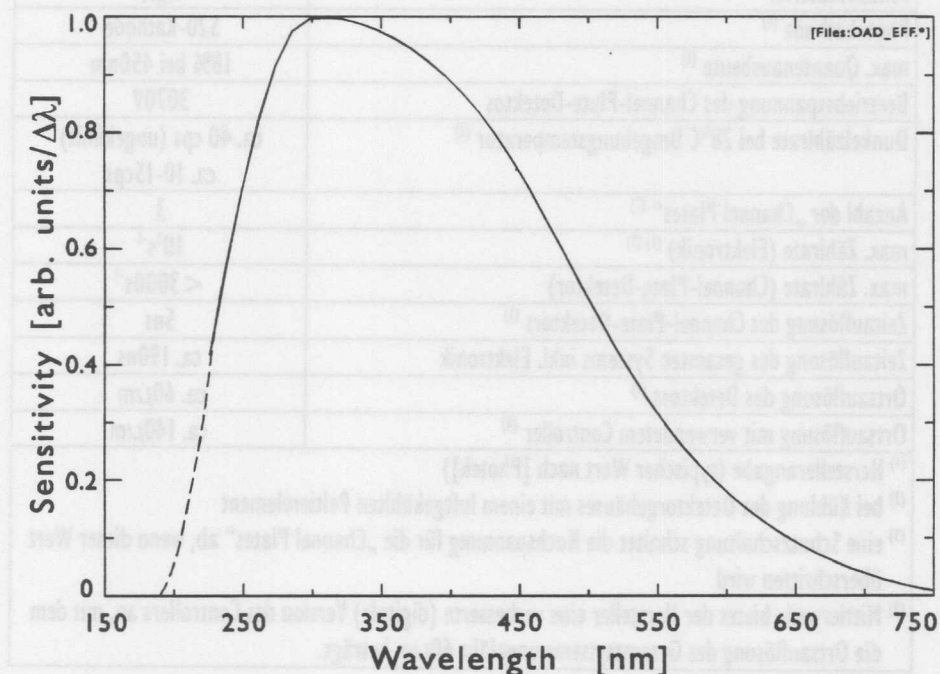


Abb. 3.7: Der Spektralbereich des Photek-PSD am BM50/2-Monochromator.

nicht einstellen, so daß die Zählrate, an den Ausgängen des Detektors unter die tatsächliche (an der Photokathode) sinkt. Das könnte erklären, weshalb der Photek-Detektor schon bei vergleichsweise niedrigen Zählraten (3000cps) nicht mehr linear arbeitet.

Eine Schutzschaltung, die die Hochspannungsversorgung der „Channel Plates“ bei Zählraten von mehr als 10^5s^{-1} unterbricht, schützt die Photokathode. Die Versorgungsspannung selbst läßt sich nicht verändern, d.h. die Verstärkung des Detektors kann nicht variiert werden. In Tabelle 3.3 sind die technischen Daten des Photek-PSD aufgeführt.

aktiver Durchmesser ⁽¹⁾	18mm
Tiefe der Photokathode von der Gehäusevorderseite aus gesehen ⁽¹⁾	16mm
Fenstermaterial ⁽¹⁾	MgF ₂
Photokathode ⁽¹⁾	S20-Kathode
max. Quantenausbeute ⁽¹⁾	18% bei 450nm
Beetriebsspannung des Channel-Plate-Detektors	3070V
Dunkelzählrate bei 28°C Umgebungstemperatur ⁽²⁾	ca. 40 cps (ungekühlt) ca. 10-15cps
Anzahl der „Channel Plates“ ⁽¹⁾	3
max. Zählrate (Elektronik) ⁽¹⁾⁽³⁾	10^5s^{-1}
max. Zählrate (Channel-Plate-Detektor)	< 3000s^{-1}
Zeitauflösung des Channel-Plate-Detektors ⁽¹⁾	5ns
Zeitauflösung des gesamten Systems inkl. Elektronik	ca. 190ns
Ortsauflösung des Detektors ⁽¹⁾	ca. 60µm
Ortsauflösung mit verwendetem Controller ⁽⁴⁾	ca. 140µm
⁽¹⁾ Herstellerangabe (typischer Wert nach [Photek])	
⁽²⁾ bei Kühlung des Detektorgehäuses mit einem luftgekühlten Peltierelement	
⁽³⁾ eine Schutzschaltung schaltet die Hochspannung für die „Channel Plates“ ab, wenn dieser Wert überschritten wird	
⁽⁴⁾ Mittlerweile bietet der Hersteller eine verbesserte (digitale) Version des Controllers an, mit dem die Ortsauflösung des Gesamtsystems ungefähr 60µm beträgt.	

Tab. 3.3: Technische Daten des Photek IPDM 18

3.4 Die Experimentesteuerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Experimentesteuerung an der Superlumi-Apparatur realisiert, die von einer Workstation aus gesteuert wird. Einen Überblick darüber, wie die Signale der verschiedenen Detektoren elektronisch aufgearbeitet werden, bevor sie vom Computer registriert werden, gibt Abschnitt 3.4.1. Der darauffolgende Abschnitt beschreibt die Steuerung einer Messung durch den Computer.

3.4.1 Meßverfahren und elektronische Signalverarbeitung

Die Pulse, die Photomultiplier, Channel-Plate-Detektoren und Microsphere-Plate-Detektoren liefern, werden an der Superlumi-Apparatur mit Diskriminatoren elektronisch aufbereitet, bevor sie von den Zählern der Experimentesteuerung registriert werden. Eine Aufgabe der Diskriminatoren ist dabei die Reduzierung von Störpulsen. Außerdem erzeugen sie aus den Signalen der Detektoren erst jene Logikpulse, die von den verwendeten Zählern verarbeitet werden können. Mit einer sogenannten „Constant-Fraction-Schaltung“ verbessern die Diskriminatoren darüber hinaus noch die Zeitauflösung der Signale, weil auf einen konstanten Bruchteil der Amplitude des Detektorsignals getriggert wird. Dadurch wird vermieden, daß die Zeitinformation von der Amplitude des Detektorsignals beeinflusst wird. Manche Signalpegel sind für die Eingänge von Diskriminatoren zu niedrig, so daß die Schaltung (a) in Abbildung 3.8 noch um einen Vorverstärker ergänzt werden muß.

Am Superlumi-Experiment kann das An- und Abklingen von Lumineszenzen untersucht werden. Emissionen mit Lebensdauern im Bereich zwischen etwa 0,2 und 2000ns lassen sich unter Ausnutzung der Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung untersuchen (vgl. Abbildung 3.8 (b)). Die Lebensdauer einer Lumineszenz wird bestimmt, indem ein Photonensignal einen „Time to Amplitude Con-

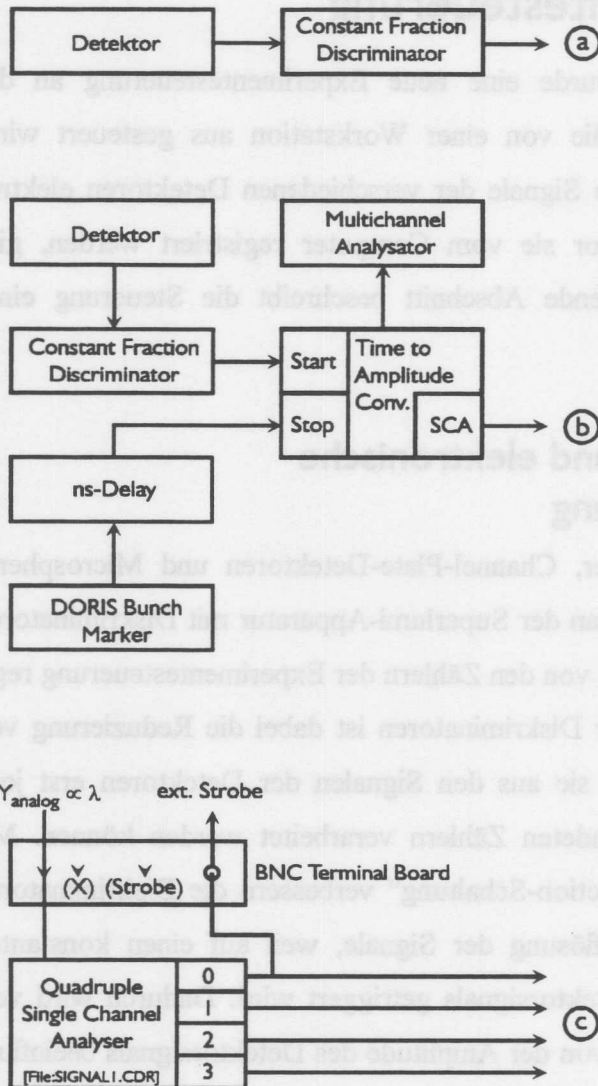


Abb. 3.8: Je nach Meßverfahren variiert die Art und Weise wie ein Detektor-Signal aufbereitet wird. Die drei dargestellten Schaltungen produzieren Signale für den rechnergestützten Meßbetrieb (vgl. Abbildung 3.9).

Im einfachsten Fall (a) wandelt ein Diskriminator die schwachen Impulse des Detektors in TTL- oder NIM-Logik-Pulse.

(b) beschreibt den Aufbau bei Messungen unter Berücksichtigung der Zeitstruktur der Synchrotron-Strahlung („Zeitfenster“).

(c) es ermöglicht, gleichzeitig bis zu vier Anregungsspektren unter Verwendung des Photek-PSD zu messen (Komponenten aus Abbildung 3.4 erweitern die Schaltung).

verter“ startet. Intern wächst eine Spannung linear mit der Zeit an, bis ein Stop-Signal, das mit den Lichtpulsen des Doris-Speicherrings korreliert ist, das Anwachsen der Spannung stoppt. Dieser Spannungswert wird auf den Ausgang des Geräts gegeben. Der nachgeschaltete „Single Channel Analysator“ (SCA) erzeugt anschließend einen Logikpuls für jedes Signal, das innerhalb eines einstellbaren Zeitfensters, bzw. Spannungsbereichs liegt. Ein ns-Delay-Gate kann eingesetzt werden, um die Zeitauflösung der Signalquelle zu verbessern [Körd97].

Für langlebige Emissionen steht ein schneller mechanischer „Chopper“ am Superlumi-Experiment zur Verfügung [Kampf89, Kampf89a]. Der Chopper (auf deutsch: „Zerhacker“) bewirkt, daß der Lichtweg zwischen Primärmonochromator und Probe 1600 bis 32000 mal pro Sekunde unterbrochen wird. Dies wird durch eine 32-Schlitz-Blende, die mit 50 bis 1000 Umdrehungen rotieren kann, erreicht. Damit sind Lebensdauermessungen im μs -Bereich möglich.

Mit dem Photek-PSD und einem Vierfach-SCA ist es möglich, bis zu vier Anregungsspektren gleichzeitig zu messen. Dieser Aufbau ist in Abbildung 3.8 (c) dargestellt (siehe auch Abbildung 3.4).

3.4.2 Steuerung von Experimenten per Computer

Ende 1993 wurde der Superlumi-Experimentierplatz um eine DEC 3000/300-Workstation erweitert, die mittlerweile über ein CAMAC-Meßbussystem das Experiment steuert. Das CAMAC System wurde von der bisherigen Meßplatzsteuerung übernommen. Abbildung 3.9 gibt den prinzipiellen Aufbau der Steuerung wieder, wie er bei Emissions-, Reflexions- und Anregungsmessungen verwendet wird. Es werden bis zu vier Signalquellen unterstützt (vgl. Abbildung 3.8).

Unten links sind die Teile des Systems dargestellt, die für eine Normierung der Intensität sorgen, also die Synchrotronstrahlungsdosis pro Meßpunkt konstant halten, auch wenn sich im Laufe der Zeit die Intensität der Strahlung ändert. Dazu bestimmt der Dual Counter die exakte Meßdauer eines jeden Punktes, indem er die Strahlstrom-Information des Doris-Speicherrings auswertet. Das sogenannte „Inhibit“-Signal des Dual Counters hat zwei Aufgaben. Zum einen werden während der eigentlichen Messung die Eingänge des Counters aktiviert, zum anderen erfährt der Steuerrechner auf diesem Weg, ob die Messung noch andauert oder ob der nächste Punkt angesteuert werden soll.

Die Monochromatorsteuerung (in Abbildung 3.9 unten rechts) ist simpel gehalten, so daß der Computer Steuerungsaufgaben zu übernehmen hat, die normalerweise die Steuerlogik einer Motorsteuerung übernimmt. Der Computer über-

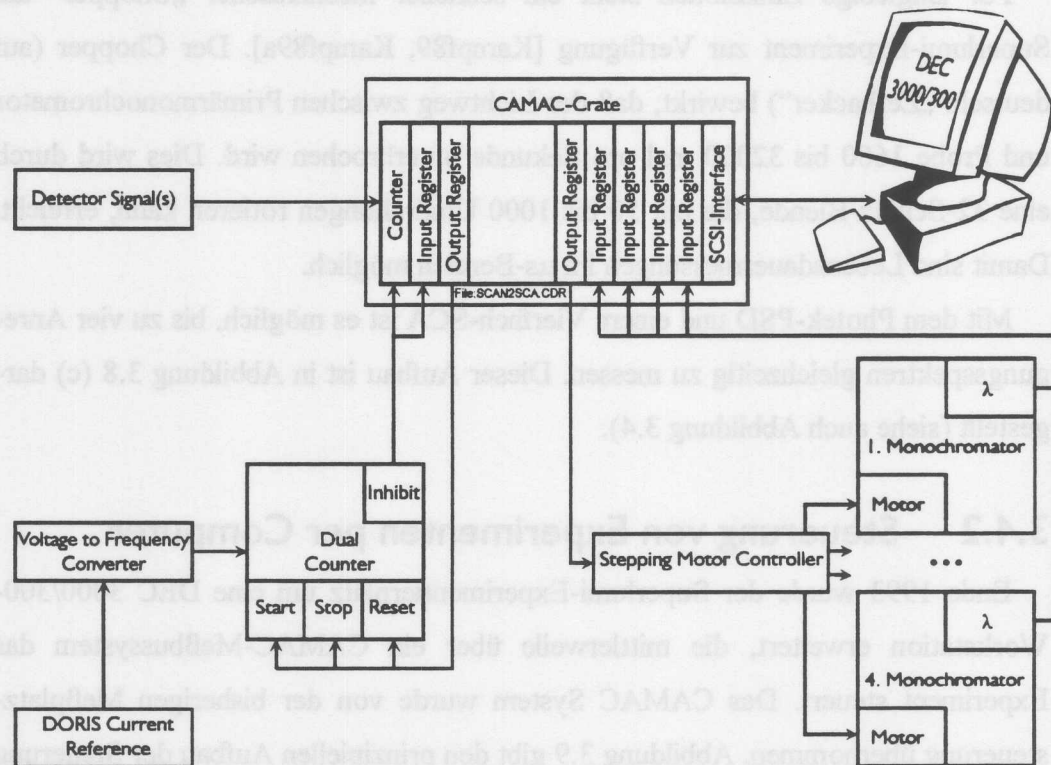


Abb. 3.9: Die Steuerung des Superlumi-Experiments bei Emissions-, Reflexions- und Anregungsspektren.

mittelt der Steuereinheit den selektierten Monochromator, die Bewegungsrichtung, sowie den Fahrbefehl. Letzterer wird zurückgenommen, sobald die gewünschte Position erreicht wurde. Die Geschwindigkeit der Monochromatorantriebe wird an der Schrittmotor-Steuereinheit per Hand eingestellt.

3.5 Die Proben

Die untersuchten Kristalle stammen aus drei verschiedenen Quellen. Die undotierten BaF_2 -Kristallen stammen von der Firma Dr. Karl Korth in Kiel und weisen die Reinheitsstufe „Optipurum“ auf. BaF_2 -Kristalle mit nominell 1ppm, 10ppm, 100ppm, 1000ppm und 1mol% Dysprosium wurden freundlicherweise von Frau Chao-shu Shi von der „University of Science and Technology of China“ in Hefei (Volksrepublik China) zur Verfügung gestellt. Diese Kristalle wurden vermutlich im „Shanghai Institute of Ceramics“ hergestellt. Außerdem konnte eine Probe mit einem Dysprosiumgehalt von nominell 5%, die aus der Arbeitsgruppe von Prof. C. Pedrini (Lyon, Frankreich) stammt, untersucht werden.

Dysprosiumgehalt der Proben

Die stärker dotierten Proben wurden mit einer Mikrosonde am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg auf Dysprosium- und Terbiumanteile untersucht (vgl. Tabelle 3.4). Dabei stellte sich heraus, daß die BaF_2 :Dy-(5%)-Probe mehrere Größenordnungen weniger Dysprosium enthält, als angegeben ist. Außerdem enthält sie fast ebensoviel Terbium wie Dysprosium. Weil diese unerwünschte Kodotierung Energietransfers zwischen Terbium und Dysprosium nach sich zieht, wurde diese Probe weniger intensiv untersucht als die anderen. Im Gegensatz zu den anderen Proben, die farblos sind, ist diese Probe leicht grünlich grau gefärbt.

Auch die drei per Mikrosonde untersuchten Proben aus der Volksrepublik China weisen geringere Dysprosiumanteile auf, als angegeben ist. Die Abweichung fällt um so größer aus, je stärker die Proben dotiert sind. Der Einbaukoeffizient - also das Verhältnis aus dem Anteil der Dotierung im Festkörper und dem Anteil in der Schmelze - wird bei kleinen Dysprosium-Anteilen größer. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß die Proben mit nominell 1ppm oder 10ppm in etwa den angegebenen Dysprosiumanteil aufweisen. Seltene-Erdanteile von weniger als ca. 100ppm lassen sich mit der Mikrosonde nicht sicher nachweisen.

Probe	Dy-Gehalt [mol%] ^{(1),(2)}	Dy-Gehalt [Gew.%]	Tb-Gehalt [Gew.%]
BaF ₂ :Dy (5%)	0,0081 ± 0,003	0,023 ± 0,01	0,018 ± 0,01
BaF ₂ :Dy (1%)	0,20 ± 0,003	0,58 ± 0,01	0,00 ± 0,01
BaF ₂ :Dy (0,1%)	0,03 ± 0,003	0,086 ± 0,01	0,006 ± 0,01
BaF ₂ :Dy (0,01%)	0,0077 ± 0,003	0,022 ± 0,01	0,008 ± 0,01
⁽¹⁾ 1 mol% entspricht 10000 ppm			
⁽²⁾ 1 Gew.% entspricht etwa 2,86 mol%			

Tab. 3.4: Dysprosium- und Terbium-Gehalt verschiedener BaF₂:Dy-Kristalle. Die entsprechenden Untersuchungen wurden mit einer Mikrosonde am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg durchgeführt. Als Fehler wurde die Auflösung der Mikrosonde angegeben; sie beträgt ungefähr 0,01Gew.%.

Der Terbiumanteil wurde bestimmt, um ein Maß für die Verunreinigungen durch andere Seltene Erden zu bekommen - Terbium ließ sich in den BaF₂:Dy-Kristallen spektroskopisch sicher nachweisen. Die Terbiumanteile liegen bei den chinesischen Kristallen unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Bei einem angenommenen Terbiumanteil von 0,005Gew.% ergibt sich für die 1%tig dotierte BaF₂:Dy-Probe ein Dysprosium-Terbium-Verhältnis, das besser als 100:1 ist.

Kristallbearbeitung

BaF₂- und BaF₂:Dy-Kristalle lassen sich gut spalten, so daß die Probenoberflächen für die Untersuchungen nicht poliert werden mußten. In einigen wenigen Fällen war es nötig, die Unterseite der Kristalle für eine sichere Montage auf dem Probenhalter planzuschleifen. Um die Kristalle für diese Arbeit zu fixieren, wurde Talg verwendet. Der Talg wurde anschließend mit Alkohol und mit einem weichen Tuch entfernt.

Die Befestigung der Proben am Probenhalter erfolgte mit Leitsilber, das hauptsächlich aus in Azeton gelösten feinen Silberpartikeln besteht. Die Kristalle wurden vor der Montage am Probenhalter mit Isopropanol gereinigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen präsentiert. Ein Überblick über die Emissionen von BaF₂:Dy-Kristallen und eine ausführliche Gliederung sorgen für den Einstieg in die verschiedenen Themengebiete, die in diesem Kapitel präsentiert werden.

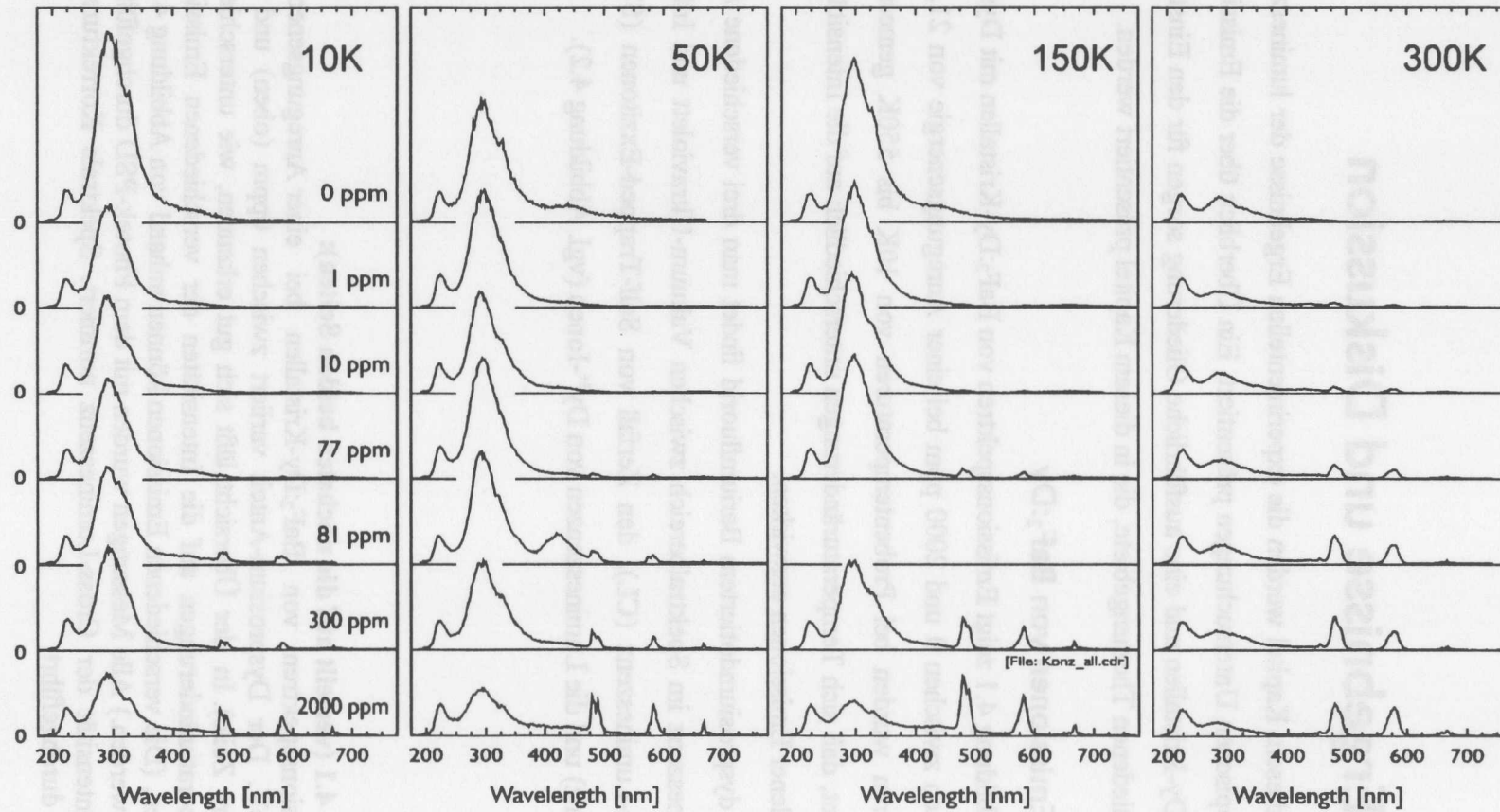
Die Emissionen von BaF₂:Dy

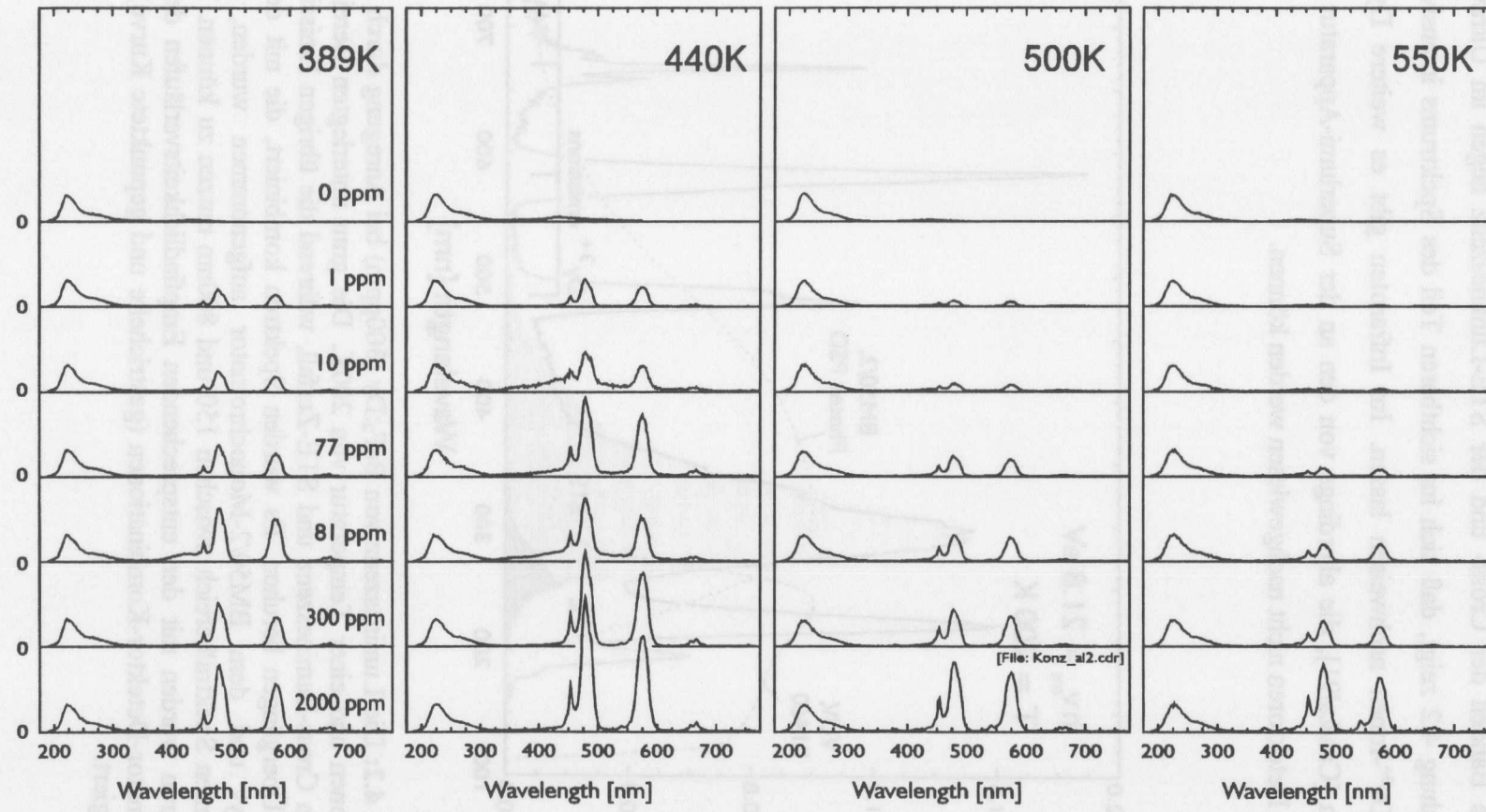
Abbildung 4.1 zeigt Emissionsspektren von BaF₂:Dy-Kristallen mit Dysprosiumgehalten zwischen 0 und 2000 ppm bei einer Anregungsenergie von 21,8eV. Die Spektren wurden bei Probertemperaturen von 10K bis 550K gemessen. Man erkennt, daß sich Temperaturänderungen unterschiedlich auf die Intensität der verschiedenen Emissionen auswirken.

In dysprosiumdotiertem Bariumfluorid findet man drei verschiedene Arten von Lumineszenz im Spektralbereich zwischen Vakuum-Ultraviolett und Infrarot: die Cross-Lumineszenz (CL), den Zerfall von Self-Trapped-Exzitonen (STE-Lumineszenz) und die Lumineszenzen von Dy³⁺-Ionen (vgl. Abbildung 4.2).

Abb. 4.1 (verteilt auf die nächsten beiden Seiten):

Emissionsspektren von BaF₂:Dy-Kristallen bei einer Anregungsenergie von 21,8eV. Der Dysprosium-Anteil variiert zwischen 0ppm (oben) und 2000ppm (untere Zeile). In der Übersicht läßt sich gut erkennen, wie unterschiedlich sich Temperaturänderungen auf die Intensitäten der verschiedenen Emissionen auswirken. (Die verschiedenen Emissionen können anhand von Abbildung 4.2 identifiziert werden.) Alle Messungen wurden mit dem Photek-PSD durchgeführt und auf die Intensität der Cross-Lumineszenz normiert. Spektrale Korrekturen wurden nicht durchgeführt.





Die Banden der Cross- und der STE-Lumineszenz liegen im Ultravioletten. Abbildung 4.2 zeigt, daß sich im sichtbaren Teil des Spektrums intensive Linien von Dy^{3+} -Ionen nachweisen lassen. Im Infraroten gibt es weitere Dy^{3+} -Emissionen [Cas&al91], die allerdings von den an der Superlumi-Apparatur verwendeten Detektoren nicht nachgewiesen werden können.

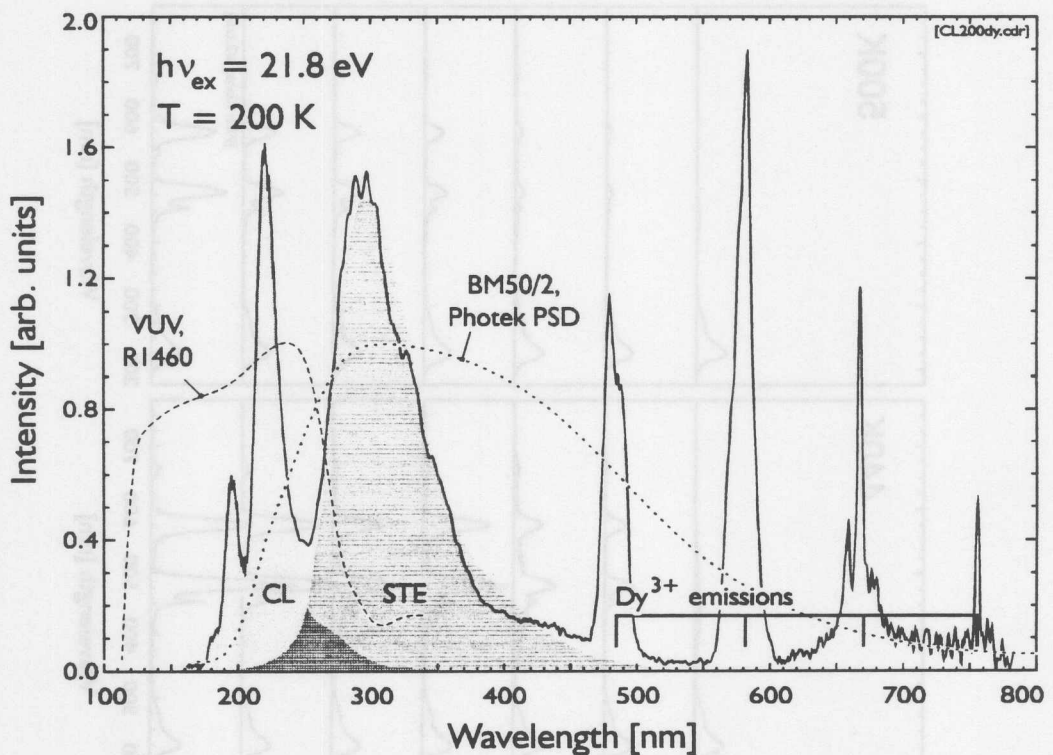


Abb. 4.2: Die Lumineszenz von $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ (300ppm) bei Anregung durch 21,8-eV-Photonen und einer Temperatur von 200K. Die grau unterlegten Bereiche markieren Cross-Lumineszenz und STE-Zerfall, während die übrigen Emissionen auf Dy^{3+} -Übergängen beruhen. Es wurden Spektren kombiniert, die mit dem $\frac{1}{2}$ -m-Pouey- und dem BM50/2-Monochromator aufgenommen wurden, um den gesamten Spektralbereich zwischen 150 und 800nm nutzen zu können. Die Teilspektren wurden mit den entsprechenden Empfindlichkeitsverläufen der Monochromator-Detektor-Kombinationen (gestrichelte und gepunktete Kurve) spektral korrigiert.

In vielen Fällen (siehe auch Abbildung 4.1) wurden Emissionsspektren auf die Intensität der Cross-Lumineszenz normiert. Dies geschah, weil die CL-Intensität wenig temperaturabhängig ist und weniger als die STE-Lumineszenz von der Dysprosium-Dotierung beeinflusst wird, wie später noch gezeigt wird.

Für Messungen im Spektralbereich zwischen etwa 190nm und 680nm wurde der Photek-PSD am BM50/2-Monochromator verwendet (vgl. gepunktete Kurve in Abbildung 4.2). Mit diesem Detektor kann man außer der CL-Hauptbande auch den STE-Zerfall und die meisten Dysprosium-Emissionen untersuchen. Ein Hamamatsu R-1460-Photomultiplier am $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator fand im Bereich zwischen 120nm und 280nm Verwendung (vgl. gepunktete Kurve in Abbildung 4.2). Er eignet sich besonders für die Untersuchung der CL-Banden, die man in Abbildung 4.2 bei etwa 180nm, 195nm und 225nm sieht. Bei einigen Anregungsspektren ersetzte ein Hamamatsu R2059-Photomultiplier den Photek-PSD am BM50/2-Monochromator, weil mit ihm höhere Zählraten möglich sind. Der Hamamatsu-R2059-Detektor wurde auch bei Lebensdauermessungen, bei Messungen mit Zeitfenstern und bei Reflexionsspektren eingesetzt.

Gliederung des Kapitels

Dieses Kapitel ist in unabhängige Unterkapitel aufgeteilt, weil das Lumineszenzverhalten von $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen sehr komplex ist. Ein kurzes Fazit beschließt jedes Unterkapitel.

Die Energietransfer-Prozesse in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ können ohne Kenntnisse über die Eigenschaften der Wirtskristalle nicht verstanden werden. Deshalb wird in den nächsten drei Unterkapiteln das Verhalten des BaF_2 -Wirtsgitters untersucht.

Zuerst werden Reflexionsspektren präsentiert. Sie geben Informationen über die Exzitonen beider Valenzbänder und über Interbandübergänge. Die Reflexionsspektren werden außerdem benutzt, um - unter Verwendung anderer Meßverfahren und Konzepten von Ilmar Kuusmann [Kuu&al97] - die Struktur von Kationen-, Anionen-Valenzband und Leitungsband zu untersuchen. Die Cross-

Lumineszenz läßt sich dabei als „Sonde“ für die Untersuchung des Anionen-Valenzbandes und des Leitungsbandes verwenden.

In Abschnitt 4.2 werden die Eigenschaften der Cross-Lumineszenz erläutert. Erstmals wird hier die Intensität der Cross-Lumineszenz im Temperaturbereich zwischen 6K und 650K untersucht. Emissionsspektren werden verwendet, um die Banden der Cross-Lumineszenz im Rahmen der Elektron-Phonon-Kopplung zu deuten (vgl. auch [Mak&a197]). Bei dieser einen Meßreihe betrug die Probertemperatur sogar bis zu 750K.

Die STE-Lumineszenz von undotierten BaF₂-Kristallen wird in Unterkapitel 4.3 untersucht. Dabei werden STE-Anregungsspektren bei verschiedenen Temperaturen präsentiert und es wird auf Strahlenschäden und auf die Thermolumineszenz eingegangen. Die Lebensdauer von STE-Zentren wird in Abhängigkeit von der Temperatur und der Anregungsenergie analysiert.

Die Seltenen-Erd-Emissionen und die Eigenschaften dysprosiumdotierter Kristalle sind Thema von Abschnitt 4.4. In diesem Zusammenhang wird u.a. untersucht, wie sich Dysprosium-Dotierung auf die Erzeugung von Strahlenschäden und Störstellen auswirkt. Die Dy³⁺-Emissionen werden identifiziert, ihre Anregungsspektren vorgestellt und diskutiert. Einige schwache Emissionen werden eindeutig als Lumineszenz anderer Seltener Erden erkannt.

Im abschließenden Unterkapitel 4.5 wird anhand eines Energieflußdiagramms ein Überblick über die vielfältigen Relaxations- und Energietransfer-Prozesse vermittelt. Es wird eingehend untersucht, wie sich der Parameter Temperatur auf die Intensität der STE-Lumineszenz und der Dy³⁺-Emissionen auswirkt. Die kritischen Radien für CL-Dy³⁺- und STE-Dy³⁺-Energietransfers werden abgeschätzt.

4.1 Reflexionsspektren

In Reflexionsspektren von Bariumfluorid werden Interbandanregungen und Exzitonen sichtbar. In Abbildung 4.3 sind die Lage und Breite des Anionen- ($2p F^-$) und des Kationen-Valenzbandes ($5p Ba^{2+}$) von BaF_2 -Kristallen in Form senkrechter grauer Balken eingezeichnet. Die Lage und Breite der Valenzbänder wurden mit Hilfe verschiedener experimenteller und theoretischer Ansätze gewonnen (vgl. Abschnitt 4.1.2, Tabelle 4.2). Das $5p-Ba^{2+}$ -Band ist aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung in Subbänder mit $j = 3/2$ und $j = 1/2$ aufgespalten. Die Aufspaltung

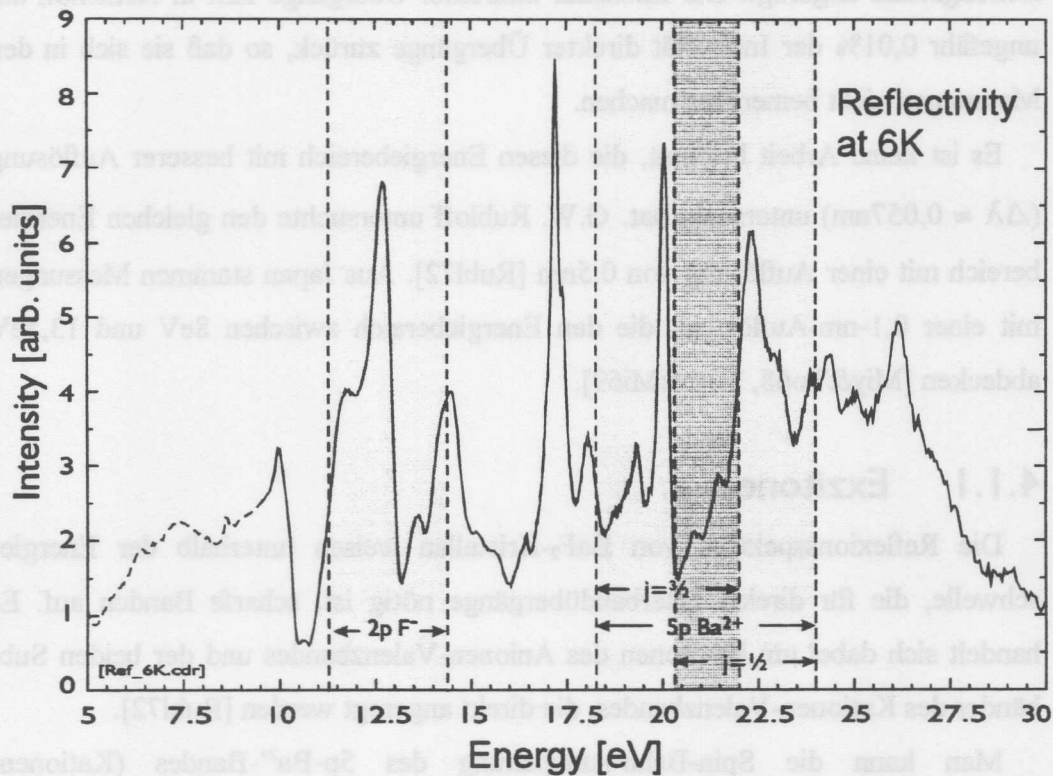


Abb. 4.3: Reflektivität einer BaF_2 -Spaltfläche bei 6K. Das Anionen- ($2p F^-$) und das Kationen-Valenzband ($5p Ba^{2+}$) von BaF_2 sind in der Abbildung als graue Balken markiert. Das Kationen-Valenzband ist in zwei Subbänder mit $j = 1/2$ und $j = 3/2$ aufgespalten. Die Strukturen des Reflexionsspektrums werden im Text erläutert.

wurde anhand der Exzitonen des Kationen-Valenzbandes bestimmt (vgl. Abschnitt 4.1.1). Im Transparenzbereich der Probe führten Reflexionen am Probenhalter zu Verfälschungen (gestrichelter Bereich).

Die Intensität von Interbandübergängen läßt rasch nach, wenn Valenzbandelektronen hoch ins Leitungsband angeregt werden. Daher spielen Anregungen des anionischen Valenzbandes bei BaF_2 bereits am Einsatz der kationischen Interband-Anregungszone kaum noch eine Rolle. In den Reflexionsspektren kann man Bereiche erkennen, in denen bestimmte Interbandübergänge dominieren: zwischen 11eV und 16eV werden anionische und ab 18,25eV kationische Elektronen ins Leitungsband angeregt. Die Intensität indirekter Übergänge fällt in Reflexion auf ungefähr 0,01% der Intensität direkter Übergänge zurück, so daß sie sich in den Messungen nicht bemerkbar machen.

Es ist keine Arbeit bekannt, die diesen Energiebereich mit besserer Auflösung ($\Delta\lambda \approx 0,057\text{nm}$) untersucht hat. G.W. Rubloff untersuchte den gleichen Energiebereich mit einer Auflösung von 0,5nm [Rubl72]. Aus Japan stammen Messungen mit einer 0,1-nm-Auflösung, die den Energiebereich zwischen 8eV und 13,5eV abdecken [Miy&To68, Tom&Mi69].

4.1.1 Exzitonen

Die Reflexionsspektren von BaF_2 -Kristallen weisen unterhalb der Energieschwelle, die für direkte Interbandübergänge nötig ist, scharfe Banden auf. Es handelt sich dabei um Exzitonen des Anionen-Valenzbandes und der beiden Subbänder des Kationen-Valenzbandes, die direkt angeregt werden [Rubl72].

Man kann die Spin-Bahn-Aufspaltung des $5p\text{-Ba}^{2+}$ -Bandes (Kationen-Valenzband) präzise bestimmen, indem man die Aufspaltung der Exzitonen ausmißt. Die Energiedifferenz zwischen Exzitonen mit $j = 1/2$ und $j = 3/2$ beträgt etwa 2,0eV (vgl. A_1 , A_2 und B_1 , B_2 in Abbildung 4.4 und in Tabelle 4.1). Die Ursache für das schwache Maximum bei „C“ ist bislang nicht geklärt.

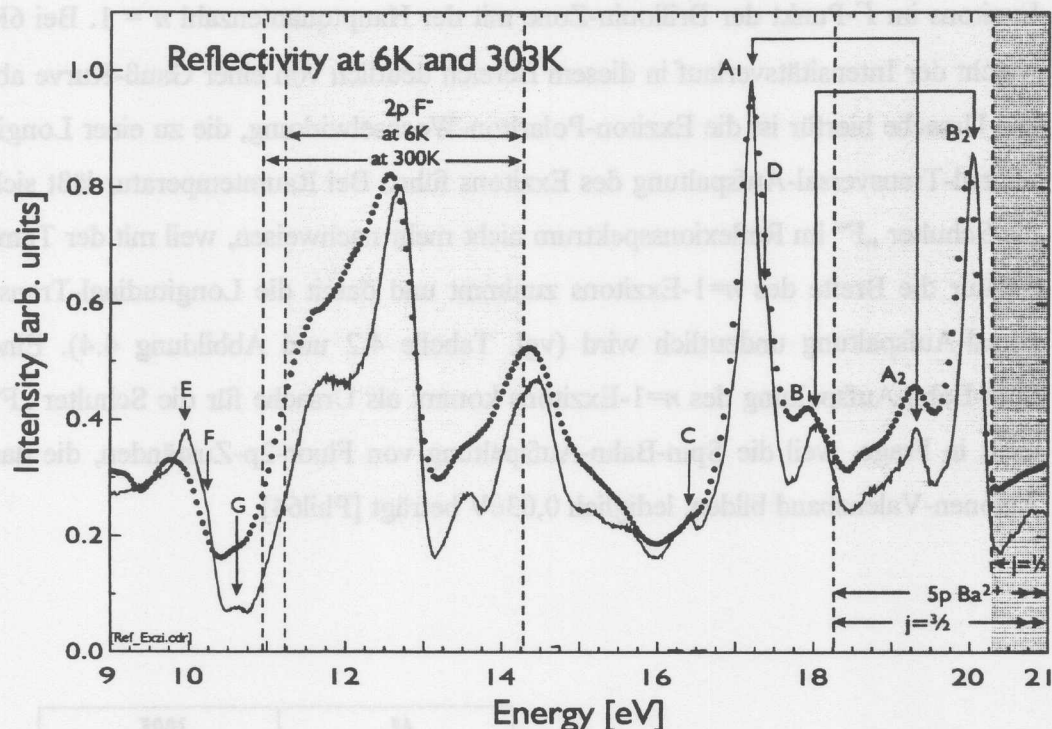


Abb. 4.4: Die exzitonischen Bereiche in Reflexionsspektren von BaF_2 -Kristallen bei 6K (durchgezogene Linien) und 303K (gepunktet). Die Bezeichnungen der Exzitonon stimmen zum Teil mit [Rubl72] überein. Anhand der gestrichelten Markierungen läßt sich die thermische Verschiebung der Anionen-Valenzbandoberkante und die Spin-Bahn-Aufspaltung des Kationen-Valenzbandes erkennen.

Weil die Wellenlängenaufösung gegenüber den Messungen von Rubloff [Rubl72] um fast eine Größenordnung auf 0,057nm verbessert wurde, lassen sich zusätzliche Strukturen auöösen. Das wirkt sich unter anderem im Bereich der anionischen Valenzbandexzitonon positiv aus (vgl. Abbildung 4.4). Das in der Abbildung mit „G“ bezeichnete Exzitonon ist insbesondere bei einer Probenentemperatur von 6K, klar zu erkennen. Zudem läßt sich das Exzitonon noch gut vom Einsatz der Valenzband-Leitungsband-Übergänge bei etwa 11eV trennen. Im Wannier-Mott-Bild entspricht dieses Exzitonon einem Γ -Exzitonon mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ (vgl. [Rubl72]).

Die Buchstaben „E“ und „F“ markieren in Abbildung 4.4 den Bereich des Exzitons im Γ -Punkt der Brillouin-Zone mit der Hauptquantenzahl $n = 1$. Bei 6K weicht der Intensitätsverlauf in diesem Bereich deutlich von einer Gauß-Kurve ab. Die Ursache hierfür ist die Exziton-Polariton-Wechselwirkung, die zu einer Longitudinal-Transversal-Aufspaltung des Exzitons führt. Bei Raumtemperatur läßt sich die Schulter „F“ im Reflexionsspektrum nicht mehr nachweisen, weil mit der Temperatur die Breite des $n=1$ -Exzitons zunimmt und damit die Longitudinal-Transversal-Aufspaltung undeutlich wird (vgl. Tabelle 4.2 und Abbildung 4.4). Eine Spin-Bahn-Aufspaltung des $n=1$ -Exzitons kommt als Ursache für die Schulter „F“ nicht in Frage, weil die Spin-Bahn-Aufspaltung von Fluor-2p-Zuständen, die das Anionen-Valenzband bilden, lediglich 0,03eV beträgt [Phil64].

		6K		300K	
		Lage [eV]	FWHM [eV]	Lage [eV]	FWHM [eV]
2p F-Band	E (Γ -Exziton, $n=1$)	10,01	0,31 ⁽¹⁾	} 9,89	} 0,68
	F (Γ -Exziton, Schulter)	10,24	0,22 ⁽¹⁾		
	G (Γ -Exziton, $n=2$)	10,61	0,24	10,57	0,29
5p Ba ²⁺ , $j = 3/2$	C	16,40	0,25	16,40	nicht meßbar
	A ₁ (5p Ba ²⁺ , $j = 3/2$, Γ -Exz.)	17,19	0,17	17,20	0,20
	D (Aufspaltung von A ₁)	17,40	n.m.	17,40	nicht meßbar
	B ₁ (5p Ba ²⁺ , $j = 3/2$, X-Exz.)	18,03	0,35	17,94	0,50
5p Ba ²⁺ , $j = 1/2$	A ₂ (5p Ba ²⁺ , $j = 1/2$, Γ -Exz.)	19,31	0,30	19,31	0,55
	B ₂ (5p Ba ²⁺ , $j = 1/2$, X-Exz.)	20,02	0,28	19,96	0,30

⁽¹⁾ Diese FWHM-Breiten ergeben sich, wenn man das infolge der Exziton-Polariton-Wechselwirkung aufgespaltene $n=1$ -Exziton durch zwei Gauß-Kurven darstellt.

Tab. 4.1: Die exzitonischen Bereiche des Anionen- und des Kationen-Valenzbands. Die FWHM-Breiten wurden per Anpassungsrechnung am Computer bestimmt. Der Fehler liegt zwischen 0,02eV und 0,05eV.

4.1.2 Reflektivität, Energiebänder und Cross-Lumineszenz

Lochzustände im Kationen-Valenzband, die nicht per Auger-Prozeß entvölkert werden, sind Voraussetzung für die Cross-Lumineszenz. Die Anregungsschwelle der Cross-Lumineszenz fällt also mit der Oberkante des Kationen-Valenzbands zusammen. Die Anregungsschwelle läßt sich präzise aus dem Einsatz von CL-Anregungsspektren gewinnen, indem man die erste steile Flanke des Anregungsspektrums zu niedrigen Energien hin extrapoliert (vgl. Abbildung 4.5). CL-Anregungsspektren zeigen, daß sich die Oberkante des Kationen-Valenzbandes bei Temperaturerhöhung von 10K auf Raumtemperatur lediglich von 18,26eV auf 18,23eV verlagert [Kuu&al91].

Die Werte für die Breite des Kationen-Valenzbandes stammen aus der Literatur (vgl. Tabelle 4.2): eine „Tight-Binding-Rechnung“ erbringt 3,51eV, während „Photoelectric Yield Spektren“ eine Valenzbandbreite von 4,0eV ergeben. Berücksichtigt man die Spin-Bahn-Aufspaltung von ca. 2,0eV, ergibt sich eine 5,5eV bis 6eV breite Kationen-Valenzbandzone. Die Spin-Bahn-Aufspaltung läßt sich aus der Aufspaltung der kationischen Exzitonen gewinnen.

In Abbildung 4.5 werden Reflexions- und Anregungsspektren verglichen. Zusätzlich wurde ein CL-Spektrum eingezeichnet. Der energetische Nullpunkt für CL-Übergänge fällt mit der CL-Anregungsschwelle zusammen, weil Löcher im Kationen-Valenzband an die Bandoberkante relaxieren, bevor es zum CL-Prozeß kommt. Die Energieskala für CL-Prozesse, bei denen ein Loch vom kationischen ins anionische Valenzband wechselt, verläuft in der Abbildung von rechts nach links (vgl. [Kuu&al97]).

	10 K		90 K		293 K	
	[eV]	[Quelle] Methode	[eV]	[Quelle] Methode	[eV]	[Quelle] Methode
Bandlücke	11,23	[Kuu&al91] CL	11,0	[Rubi72] Reflexion	10,94 10,5	[Kuu&al91] CL [Eji&al95] PYS
Breite des Anionen-Valenzbands	3,1	[diese Arbeit] CL			3,3 3,4 2,0 (FWHM)	[diese Arbeit] CL [Eijk94] k. Angabe [Poo&al75] UPS
Oberkante des Kationen-Valenzband	18,26	[Kuu&al91] CL			18,23 17,8 18,0	[Kuu&al91] CL [Eji&al95] PYS [Pon&al78] UPS
Spin-Bahn-Aufspaltung des Kation-Valenzbandes	2,12 2,00	[diese Arbeit] Refl. [diese Arbeit] Refl.			ca. 2,0	[diese Arbeit] Refl.
Breite des Kationen-Valenzbandes (ohne Spin-Bahn-Aufspaltung)	3,51	[Sta&al81] TBC			4,0	[Eji&al95] PYS

CL: Breite der CL-Emissionen, bzw. Anregungsschwelle der Cross-Lumineszenz
PYS: „Photoelectric Yield Spectra“
UPS: „Ultraviolet Photoelectric Spectroscopy“
TBC: „Tight-Bindung Calculation“ (Temperatur unbekannt)

Tab. 4.2: Die Valenzbänder von Bariumfluorid. Es handelt sich - von einer „Tight-Bindung“ Rechnung abgesehen - um experimentelle Befunde.

Auffällig ist die Ähnlichkeit zwischen den CL-Emissionen und der Reflektivität im Bereich von Anionen-Valenzbandanregungen (vgl. Abbildung 4.5 und 4.6). Diese Ähnlichkeit findet ihre physikalische Erklärung darin, daß sowohl die Reflexion, als auch die Cross-Lumineszenz entscheidend durch die Eigenschaften des Anionen-Valenzbandes geprägt werden: Wie Abbildung 4.5 veranschaulicht, wird der Verlauf des CL-Spektrum durch die Zustände des Anionen-Valenzbandes bestimmt, weil beim CL-Prozeß nur Löcher an der Oberkante des Kationen-Valenzbandes eine Rolle spielen. Somit entspricht die Breite des CL-Spektrums auch der Breite des Anionen-Valenzbandes.

Bei Reflexionsspektren werden im Bereich des Anionen-Valenzbandes die selben elektronischen Zustände angeregt, die beim CL-Prozeß mit Löchern im

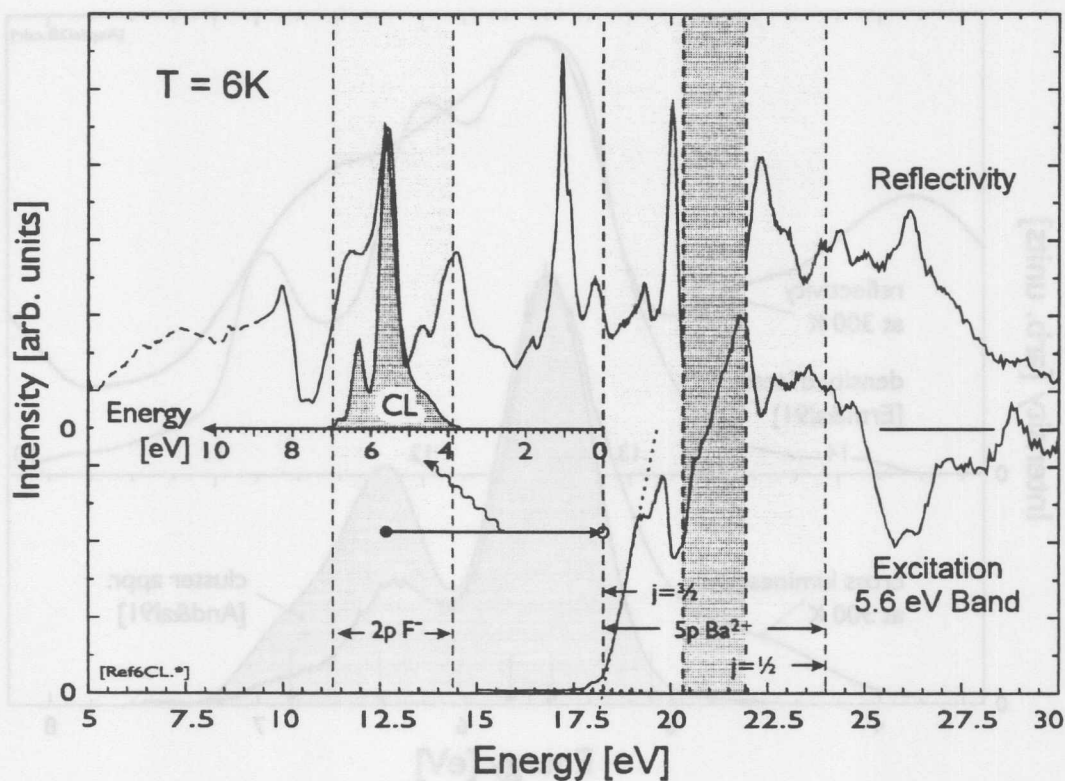


Abb. 4.5: Beziehungen zwischen der Cross-Lumineszenz, der Lage der Valenzbänder, der Reflektivität und dem Anregungsspektrum der 5,6-eV-Bande der Cross-Lumineszenz in Bariumfluorid. Die Erläuterungen zur Abbildung werden im Text gegeben.

Kationen-Valenzband rekombinieren. Die Reflektivität beruht dabei auf Interbandübergängen zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Weil auch bei der Reflexion Übergänge bevorzugt sind, bei denen der Wellenvektor keine Änderung erfährt, erhalten wir auf diese Art hauptsächlich Informationen über Ausschnitte der Brillouin-Zone.

Abbildung 4.6 verdeutlicht, daß auch die Zustandsdichte des Anionen-Valenzbandes (in der Abbildung als „Density of States“ bezeichnet) dem Verlauf von Cross-Lumineszenz und Reflexionsspektrum ähnelt. Die Zustandsdichtefunktion wurde in [Erm&al91] anhand der sogenannten „Continued-Fraction-Methode“ auf

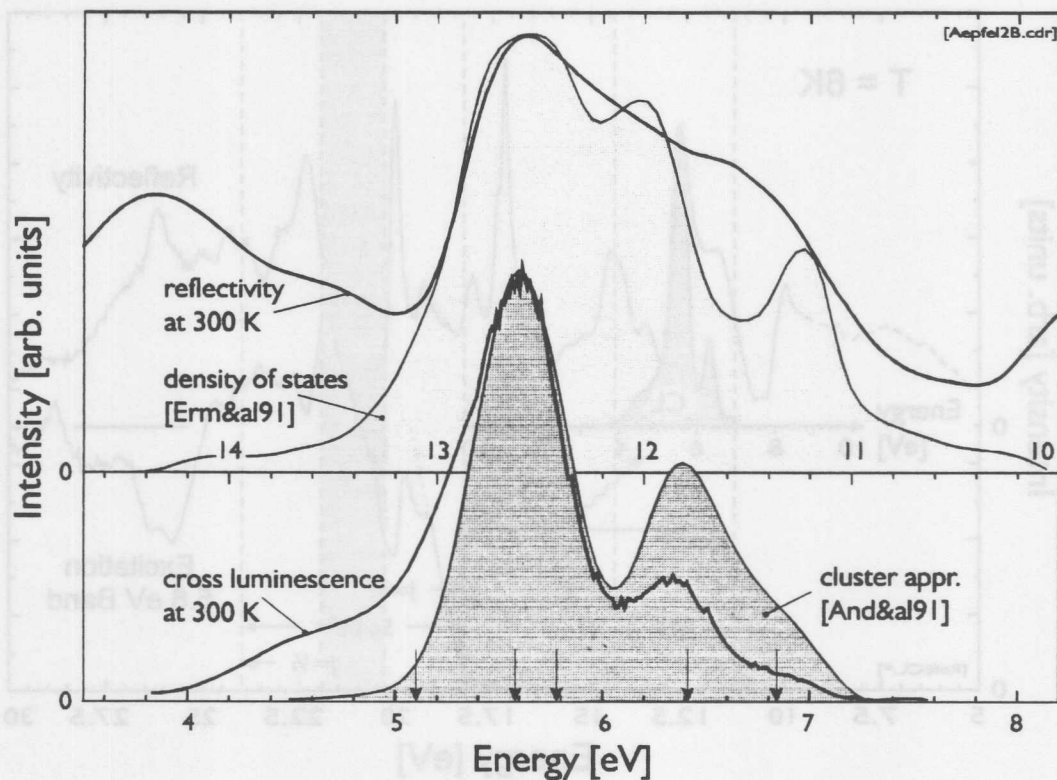


Abb. 4.6: Vergleich zwischen der Zustandsdichtefunktion des Anionen-Valenzbandes (Density of States), der Reflektivität und den Banden der Cross-Lumineszenz von Bariumfluorid. Die CL-Zustände wurden in [And&al91] im Rahmen einer „Molekularen Cluster Näherung“ berechnet (graue Fläche und Pfeile in der unteren Bildhälfte).

der Basis eines Clusters von 21 Atomen berechnet. Außerdem ist in der Abbildung ein in [And&al91] berechnetes CL-Emissionsspektrum zu sehen. Hierbei wurden zunächst die Niveaus eines CL-Zentrums ($\text{Ba}^{3+} \text{F}_6^-$) mit Hilfe der „Molekularen Cluster Näherung“ berechnet. In der Abbildung markieren Pfeile die Niveaus des CL-Zentrums. Darauf aufbauend wurde der Verlauf des CL-Spektrum per Anpassung an experimentelle Befunde gewonnen [And&al91].

Leitungsbandzustände

Reflexionsspektren enthalten Informationen über Interbandübergänge. Die Intensität solcher Übergänge läßt sich näherungsweise im Rahmen des Modells der kombinierten Zustandsdichte beschreiben. Wenn flache Bänder betrachtet werden, stellt eine Faltung der Zustandsdichtefunktionen der beteiligten Bänder eine gute Näherung für die kombinierte Zustandsdichtefunktion dar. Im folgenden soll die Zustandsdichte des Leitungsbands von BaF_2 -Kristallen mit Hilfe dieser Überlegung näherungsweise bestimmt werden. Als Zustandsdichtefunktion des Anionen-Valenzbandes wird ein CL-Spektrum verwendet. Die Zustandsdichtefunktion des Leitungsbands besteht der Einfachheit halber aus wenigen diskreten Zuständen. Bereits die Verwendung von drei diskreten Leitungsbandzuständen, führt zu einer guten Übereinstimmung von Faltung und Reflexionsvermögen im Energiebereich zwischen etwa 12,5eV und 15eV, wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist.

Aus den Abständen zwischen den diskreten Leitungsbandzuständen läßt sich ableiten, daß das Leitungsband neben einem scharfen Hauptmaximum noch ein weiteres, weniger starkes Maximum auf, das etwa 1,7eV höher liegt, aufweist. Sämtliche Strukturen im Bereich zwischen 11,5eV und 15eV lassen sich auf diese Art und Weise Interbandübergängen zuordnen. Diese Deutung, erlaubt es erstmalig nicht nur die Reflexionsmaxima bei 11,8eV und 12,7eV, sondern auch die bei 13,6eV und 14,4eV zu erklären. Aus der Breite der Reflexionsmaxima bei 13,6eV und 14,4eV läßt sich ableiten, daß die FWHM-Breite des zweiten Leitungsbandmaximums ungefähr 0,3eV größer als die des Hauptmaximums ist.

Die Berechnung des Leitungsbands von Bariumfluorid steht bis heute aus¹. Aus Untersuchungen an CaF_2 [Alb&al77, He&Lin80] läßt sich jedoch für Bariumfluorid ableiten, daß die unteren Leitungsbandzustände von 6s- und 5d- Ba^{2+} -Zuständen gebildet werden. Solche Zustände führen laut [He&Lin80] zu markanten Maxima

¹ Klassische Berechnungen der BaF_2 -Band-Struktur über die gesamte Brillouin-Zone sind nicht mehr üblich - vermutlich weil „Molekulare Cluster Rechnungen“ sehr erfolgreich durchgeführt wurden. So sind zwar die Valenzbänder von Bariumfluorid bereits Anfang der achtziger Jahre berechnet worden [Sta&al81] - nicht jedoch das Leitungsband.

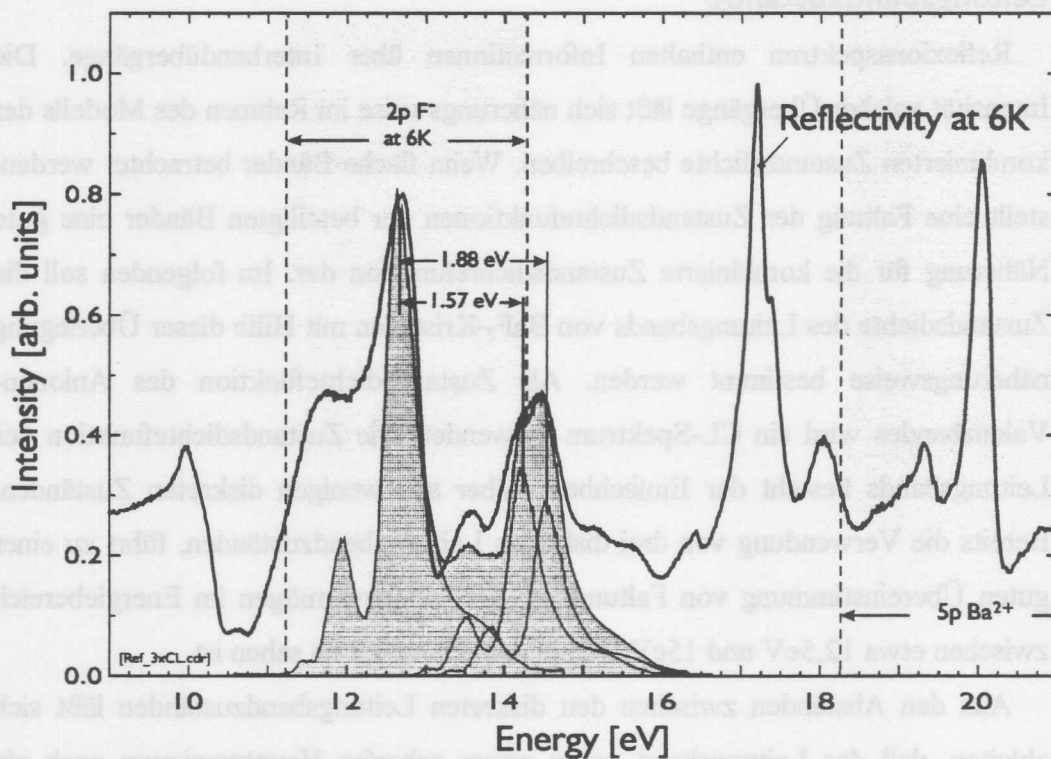


Abb. 4.7: Der Verlauf von BaF₂-Reflexionsspektren im Bereich ab 11,5eV wird durch Anregungen von Anionen-Valenzbandzuständen in Leitungsbandzustände bestimmt. Die Überlagerung von drei CL-Spektren stellt eine gute Approximation an die Reflexion Bereich von 12,5eV bis 15eV dar (graue Fläche, Erläuterungen im Text).

in der Zustandsdichte des Leitungsbands. Diese Aussage bestätigt das Ergebnis der zuvor durchgeführten Betrachtung.

Fazit

Aufgrund der vergleichsweise hohen Auflösung gegenüber bisherigen Messungen an BaF₂-Kristallen konnte die Dynamik im Reflexionssignal bei den hier gezeigten Spektren verbessert werden. Insbesondere in den exzitonischen Bereichen der Reflexionsspektren wurden neue Strukturen sichtbar.

Ähnlich wie im Falle von CsCl (vgl. [Kuu&al97]) kann man auch bei Bariumfluorid die Cross-Lumineszenz nutzen, um Reflexionsspektren im Bereich des Anionen-Valenzbandes zu interpretieren. Auf dieser Basis lassen sich die Lage und Breite des Bandes genau bestimmen. Darüber hinaus war es möglich, mit Hilfe der Cross-Lumineszenz Erkenntnisse über die Beschaffenheit der tieferen Leitungsbandzustände zu gewinnen. Die dabei gewonnenen Ergebnisse, gestatten es erstmalig, sämtliche markanten Strukturen der Reflexionsspektren von BaF_2 -Kristallen im Energiebereich zwischen 11,5eV und 15eV Interbandübergängen zwischen dem Anionen-Valenzband und dem Leitungsband zuzuordnen.

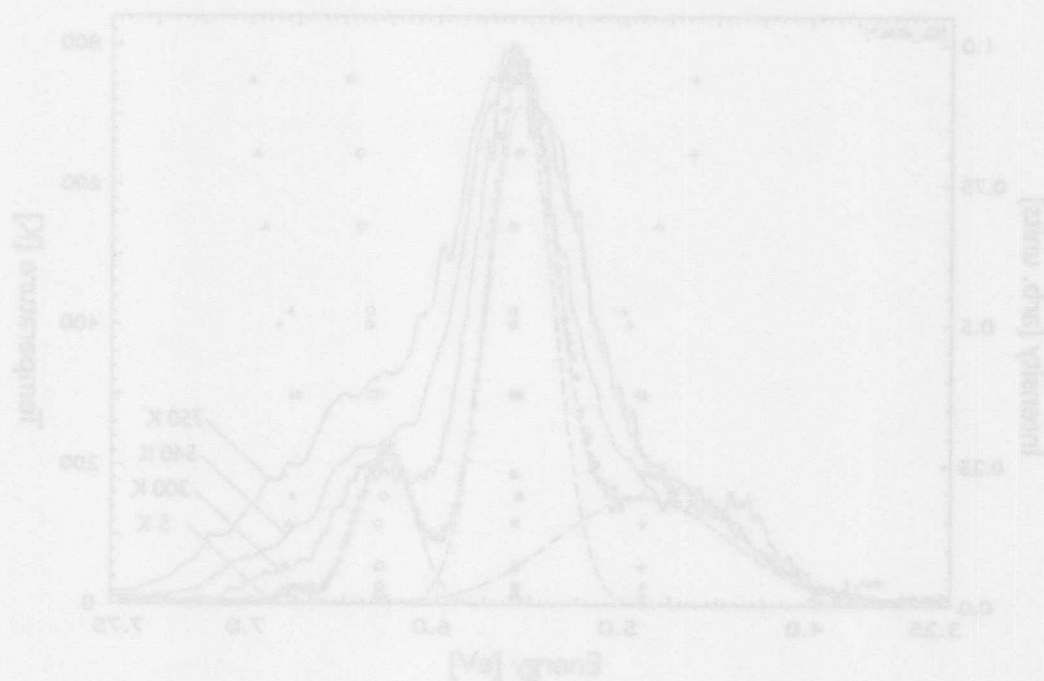


Abb. 4.8: Die Cross-Lumineszenz von Bariumfluorid bei 2K, 300K, 240K und 250K (Polarisationskristalle am linken Bildrand). Anhand der 2-K-Kurve (gestrichelt) wird gezeigt, wie sich die Cross-Lumineszenz als Summe von vier Gauß-Kurven approximieren läßt. In der Abbildung sind vier Symbole, die Verteilung der einzelnen Banden mit der Temperatur (Temperaturkristalle am rechten Bildrand).

4.2 Cross-Lumineszenz

4.2.1 Banden der Cross-Lumineszenz

In Abbildung 4.8 sind CL-Emissionsspektren für eine Anregungsenergie von 21,8eV dargestellt. Dabei wurden mit einem neuen, heizbaren und hochvakuum-tauglichen Probenhalter (siehe Anhang) Temperaturen von bis zu 750K erreicht.

Emissionsspektren von BaF₂, die bei Temperaturen unterhalb von 390K gemessen werden, zeigen neben der Cross- auch die STE-Lumineszenz. Deshalb wurden bei den in Abbildung 4.8 gezeigten Messungen der CL-Banden Zeitfenster (vgl. Abschnitt 3.4.1) verwendet, um die langlebige STE-Lumineszenz elektronisch

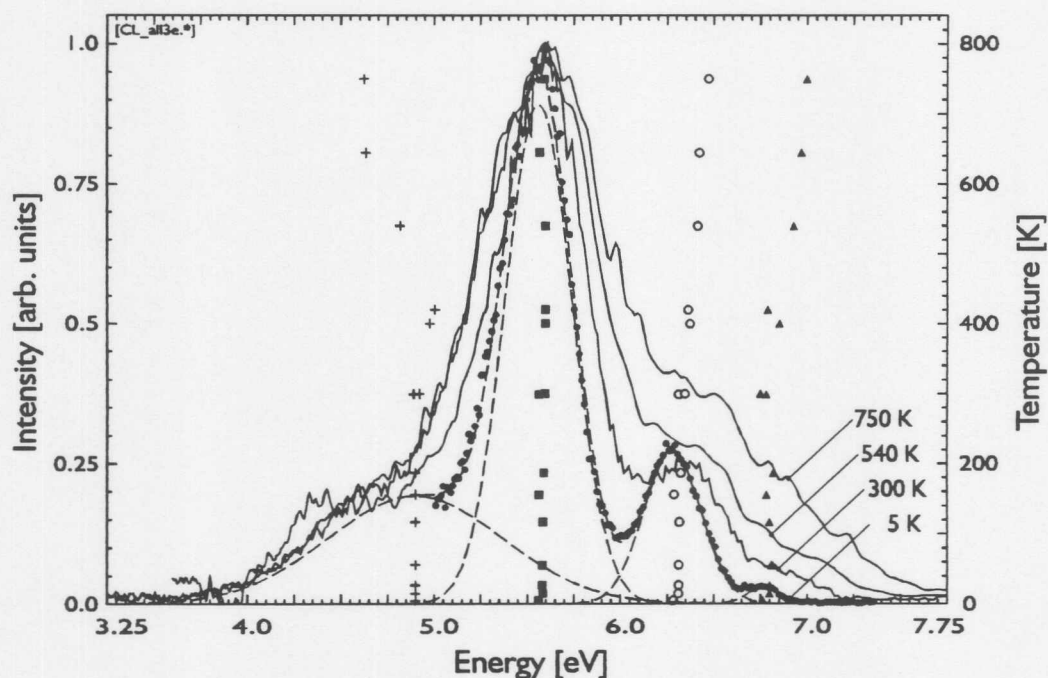


Abb. 4.8: Die Cross-Lumineszenz von Bariumfluorid bei 5K, 300K, 540K und 750K (Intensitätsskala am linken Bildrand). Anhand der 5-K-Kurve (gepunktet) wird gezeigt, wie sich die Cross-Lumineszenz als Summe von vier Gauß-Kurven approximieren läßt. In der Abbildung markieren Symbole, die Verlagerung der einzelnen Banden mit der Temperatur (Temperaturskala am rechten Bildrand).

auszublenden. Unter Verwendung zusätzlicher Messungen ohne Zeitfenster gelang es, durch Subtraktion, die STE-Lumineszenz völlig aus den gezeigten Emissionsspektren zu entfernen. Die Messungen wurden am $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator mit einem Hamamatsu-R1460-Detektor durchgeführt.

In der Literatur werden meist drei CL-Banden erwähnt: die 5,6-eV-Hauptbande und zwei schwächere bei 6,35eV und 6,8eV. Wenn die STE-Lumineszenz thermisch getilgt ist, wird darüber hinaus eine vierte CL-Bande sichtbar, die bei tieferen Temperaturen von der STE-Lumineszenz überdeckt wird. Die vierte CL-Bande hat ihr Maximum bei einer Energie von ca. 4,9eV und ist bei Raumtemperatur etwa dreimal breiter als die anderen CL-Banden. Alle CL-Banden weisen etwa die selbe Lebensdauer von 0,9ns auf [Shi&al97].

Das Beispiel der 5K-Messung (kleine schwarze Punkte in Abbildung 4.8) zeigt, daß sich die Cross-Lumineszenz durch Überlagerung von vier (gestrichelt dargestellten) Gauß-Kurven approximieren läßt.

Für die Analyse der CL-Banden wurden neben eigenen Messungen auch Daten von V. Makhov verwendet [Mak&al97]. Er untersuchte im Herbst 1996 mit dem $\frac{1}{2}$ -m-Pouey-Monochromator der Superlumi-Apparatur ein Stück des BaF₂-Kristalls, der auch sonst in dieser Arbeit untersucht wurde. Außerdem wurden eigene Messungen, die mit dem Photek-PSD aufgenommen wurden, mit herangezogen, da der Hamamatsu-R1460-Detektor für den Energiebereich unterhalb von 4,5eV wenig geeignet ist. Die Datenauswertung fand mit Hilfe eines Datenanpassungsprogramms am Computer statt. Das Subtrahieren der STE-Bande ermöglichte es, die Anzahl der Gauß-Kurven auf vier - eine Gauß-Kurve pro CL-Bande - zu reduzieren.

In Abbildung 4.8 markieren Symbole die Verschiebung der CL-Banden mit der Temperatur (Temperaturskala am rechten Bildrand). Die 6,35- und die 6,8-eV-Bande verschieben sich mit steigender Temperatur zu höheren Energien. Das Maximum der 4,9-eV-Bande wandert geringfügig zu niedrigeren Energien. Die

5,6-eV-Hauptbande zeigt keine Verlagerung. Sie wird aber ebenso wie die 6,35- und die 6,8-eV-Bande breiter, wenn die Temperatur steigt (vgl. Abbildung 4.9).

Abbildung 4.8 zeigt, daß die niederenergetische Grenze der 4,9-eV-Bande unabhängig von der Temperatur bei einer Energie von etwa 3,8eV liegt (vgl. auch [Shi&al97]). Das Anwachsen der CL-Gesamtbreite wird also durch die Verschiebung und Verbreiterung der hochenergetischen Banden verursacht. Das steht im Einklang mit der Beobachtung, daß der Abstand zwischen der Leitungsbandunterkante und der Unterkante des Anionen-Valenzbandes weitgehend temperaturunabhängig ist, während die Bandlücke eine meßbare Temperaturabhängigkeit aufweist (vgl. Tabelle 4.2).

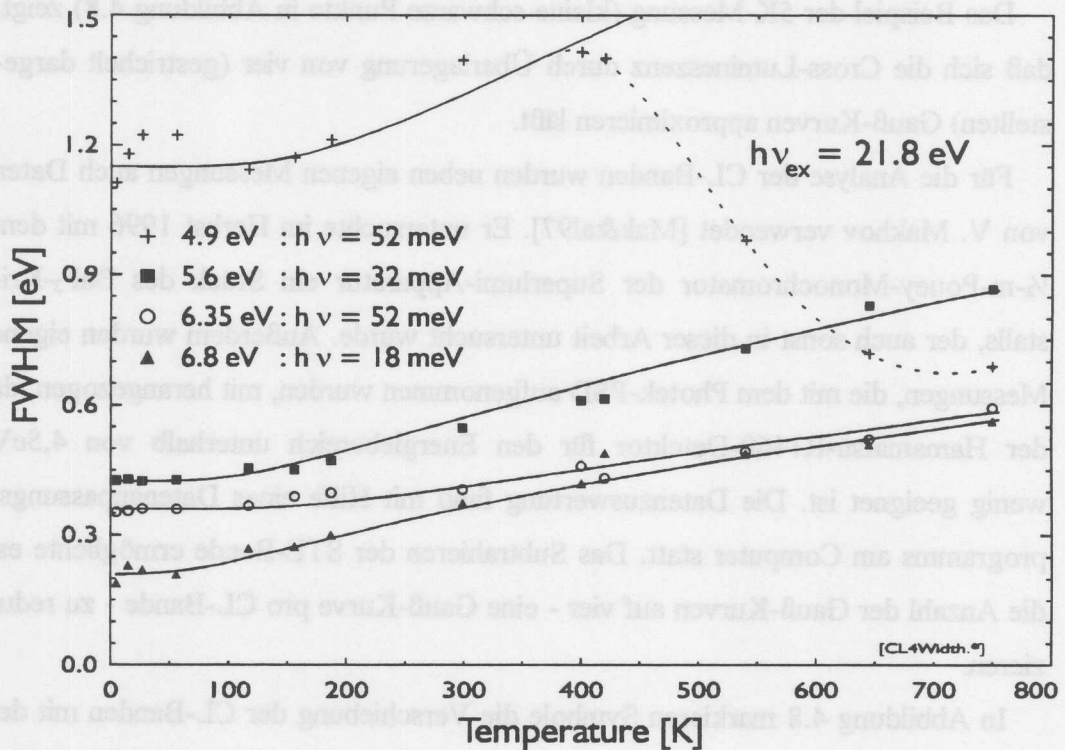


Abb. 4.9: Die FWHM-Breiten der CL-Banden von Bariumfluorid. Die Meßergebnisse (Symbole) zeigen bei drei der vier Banden eine gute Übereinstimmung mit Kurven gemäß Gleichung 2.1 (durchgezogene Linien).

Das Temperaturverhalten von CL-Banden hat V. Makhov vor kurzem mit Hilfe eines eindimensionalen Konfigurationskoordinaten-Modells erklärt [Mak&al97] (vgl. Kapitel 2.2.1). Der Breitenzuwachs einzelner CL-Banden mit der Temperatur ergibt sich im Rahmen dieses Modells aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung und wird durch Gleichung 2.1 beschrieben. Eine Anpassung an die gemessenen CL-Linienbreiten gemäß Gleichung 2.1 führt für die verschiedenen CL-Banden zu unterschiedlichen charakteristischen Phononenenergien $h\nu_{ph}$ zwischen 18meV und 52meV (vgl. Abbildung 4.9). D.h. verschiedene CL-Übergänge koppeln mit unterschiedlichen Phononen.

Weil die Spektren vor und während der Auswertung anders bearbeitet wurden, unterscheiden sich die Ergebnisse dieser Arbeit etwas von den Ergebnissen von V. Makhov [Mak&al97]. Seine Auswertung erbrachte für die 5,6-eV- und die 6,35-eV-Bande einen $h\nu_{ph}$ -Wert von 38meV. (V. Makhov benötigte bei seiner Anpassungsrechnung am Computer eine fünfte Gauß-Kurve für die STE-Lumineszenz, was die Breite der 4,9- und der 5,6-eV-Bande beeinflusst hat.)

Abbildung 4.9 zeigt, daß sich die 4,9-eV-Bande anders als die anderen drei Banden verhält und oberhalb von 400K Gleichung 2.1 nicht entspricht. Ansatzpunkte für eine weitergehende Interpretation des Verhaltens der 4,9-eV-Bande geben die Daten nicht her.

4.2.2 Intensität der Cross-Lumineszenz

Die Intensität der CL-Emissionen (und der STE-Lumineszenz) wurde zwischen 6K und 650K gemessen und in Abbildung 4.10 dargestellt. Maximale CL-Intensität wird bei einer Temperatur von etwa 300K erreicht. Die CL-Intensität bei 650K beträgt noch etwa 75% des Maximalwertes, während sie bei 6K auf etwa zwei Drittel zurückgefallen ist. Wenn die Intensität der Cross-Lumineszenz bei 650K noch immer höher als bei 6K ist, ist davon auszugehen, daß der CL-Intensitätsabfall bei hohen Temperaturen nicht auf thermische Tilgung zurückgeführt werden kann.

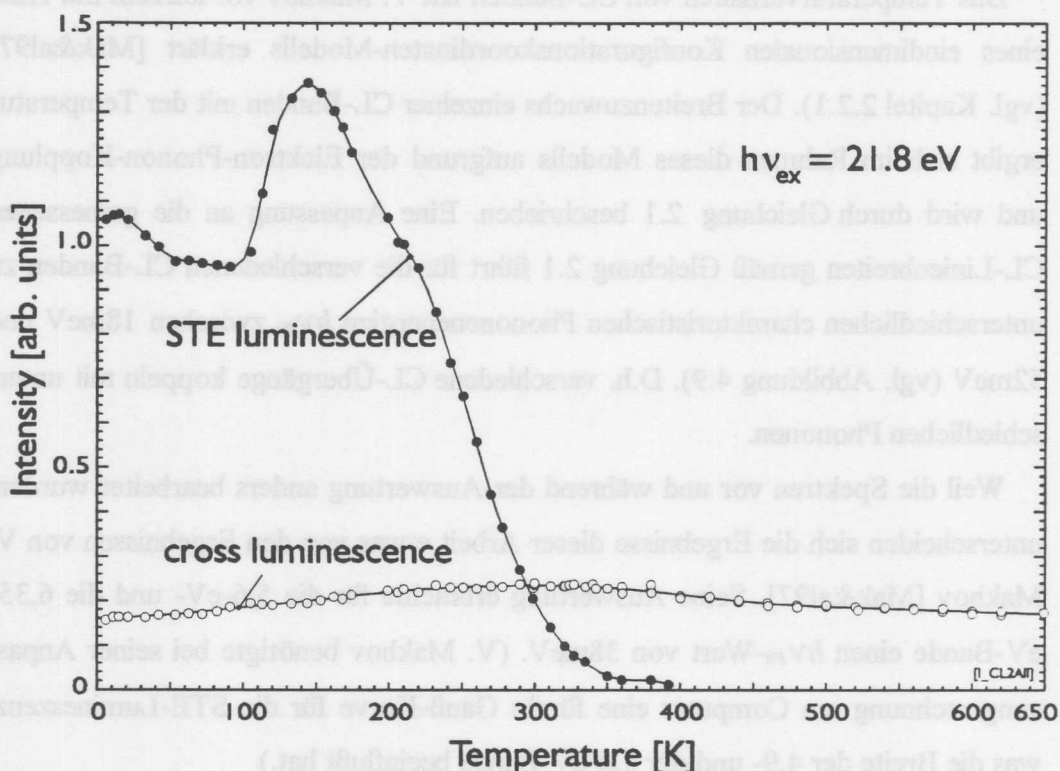


Abb. 4.10: Die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität von Cross-Lumineszenz und STE-Lumineszenz in undotiertem Bariumfluorid bei selektiver Anregung mit 21,8-eV-Photonen.

Eine Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten für die Erzeugung von Löchern im Anionen- und Kationen-Valenzband durch Photonen hätte Auswirkungen auf die Intensität der STE- und der Cross-Lumineszenz. Eine Veränderung des Verzweungsverhältnisses zu Gunsten von Anionen-Valenzbandanregungen ist eine mögliche Erklärung für die beobachtete Temperaturabhängigkeit der CL-Intensität.

Um die Daten von verschiedenen $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen miteinander vergleichen zu können, wurden die in dieser Arbeit gezeigten Emissionsspektren mit 21,8-eV-Photonen angeregt und anhand der CL-Intensität normiert (vgl. z.B. Abbildung

4.1). Eine Energie von 21,8eV wurde gewählt, weil sie zu maximaler CL-Intensität führt, wie das CL-Anregungsspektrum in Abbildung 4.5 zeigt.

Die Art der Anregung hat auch Einfluß auf das STE-zu-CL-Verhältnis: Während es bei selektiver 21,8-eV-Anregung und Raumtemperatur knapp 1,2:1 beträgt (vgl. Abbildung 4.10), findet man für Anregung durch γ -Strahlung in der Literatur Werte von 3,2:1 bis 7:1 [Merck87, Eijk94]. Die Temperaturabhängigkeit der STE-Intensität wird in den Abschnitten 4.3.2 bis 4.3.4 im Zusammenhang mit thermischer STE-Tilgung, Strahlungsschäden und Thermolumineszenz erörtert.

Die Lebensdaueruntersuchungen bei Temperaturen bis maximal 390K ergeben keinen Hinweis auf thermische Tilgung der Cross-Lumineszenz. Die durchschnittliche CL-Lebensdauer bei der in Abbildung 4.11 gezeigten Meßreihe beträgt

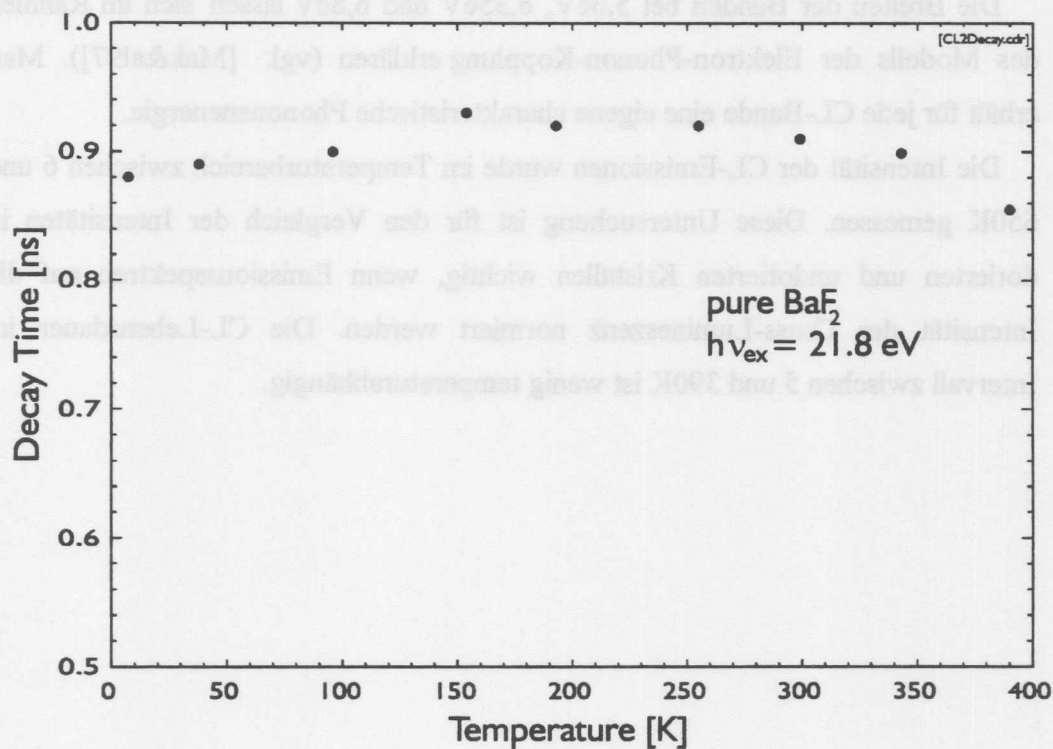


Abb. 4.11: Die Lebensdauer der Cross-Lumineszenz in undotiertem Bariumfluorid wird von der Temperatur nur schwach beeinflusst.

$0,90 \pm 0,04\text{ns}$. Die beobachteten Lebensdaueränderungen zwischen 10K und 300K sind mit den Meßgenauigkeiten vergleichbar.

Die Verkürzung der CL-Lebensdauer oberhalb von etwa 250K kann mit einem wachsenden Überlapp der Wellenfunktionen infolge von Gitterschwingungen erklärt werden.

Fazit

Die Emissionsspektren der Cross-Lumineszenz zeigen drei Banden, die bei Raumtemperatur bei 5,6eV, 6,35eV und 6,8eV liegen. Außerdem wird ein Ausläufer nachgewiesen, der offensichtlich unabhängig von der Temperatur bis zu einer Energie von 3,8eV reicht. Man kann diesen Ausläufer auch als eine breite Bande mit einem Maximum bei 4,9eV betrachten.

Die Breiten der Banden bei 5,6eV, 6,35eV und 6,8eV lassen sich im Rahmen des Modells der Elektron-Phonon-Kopplung erklären (vgl. [Mak&al97]). Man erhält für jede CL-Bande eine eigene charakteristische Phononenenergie.

Die Intensität der CL-Emissionen wurde im Temperaturbereich zwischen 6 und 650K gemessen. Diese Untersuchung ist für den Vergleich der Intensitäten in dotierten und undotierten Kristallen wichtig, wenn Emissionsspektren auf die Intensität der Cross-Lumineszenz normiert werden. Die CL-Lebensdauer im Intervall zwischen 5 und 390K ist wenig temperaturabhängig.

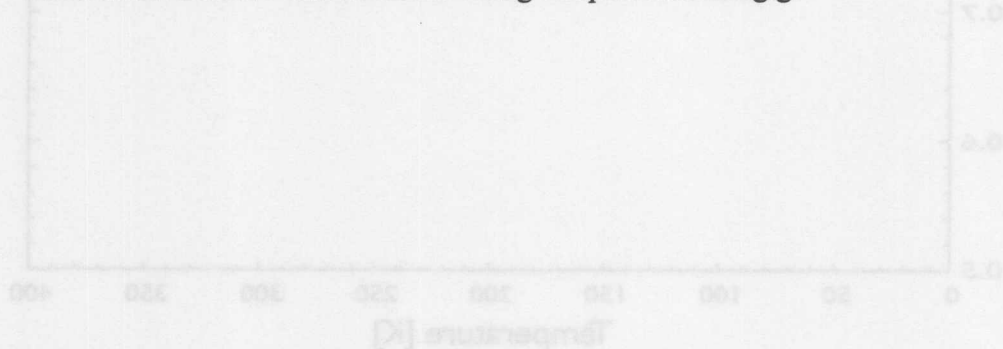


Abb. 4.11: Die Lebensdauer der Cross-Lumineszenz in undotierten Halbleitern wird von der Temperatur nur schwach beeinflusst.

4.3 Lumineszenz der Self-Trapped-Exzitonen in Bariumfluorid

Der Zerfall von Self-Trapped-Exzitonen in Bariumfluorid führt zu einer breiten Emissionsbande, die sich etwas mit der Temperatur verschiebt (vgl. Abbildung 4.12 und Tabelle 4.3). Auf den nächsten Seiten werden STE-Anregungsspektren und Lebensdauermessungen vorgestellt und interpretiert. Anschließend werden die Zusammenhänge zwischen Self-Trapped-Exzitonen und Strahlenschäden, bzw. Thermolumineszenz behandelt.

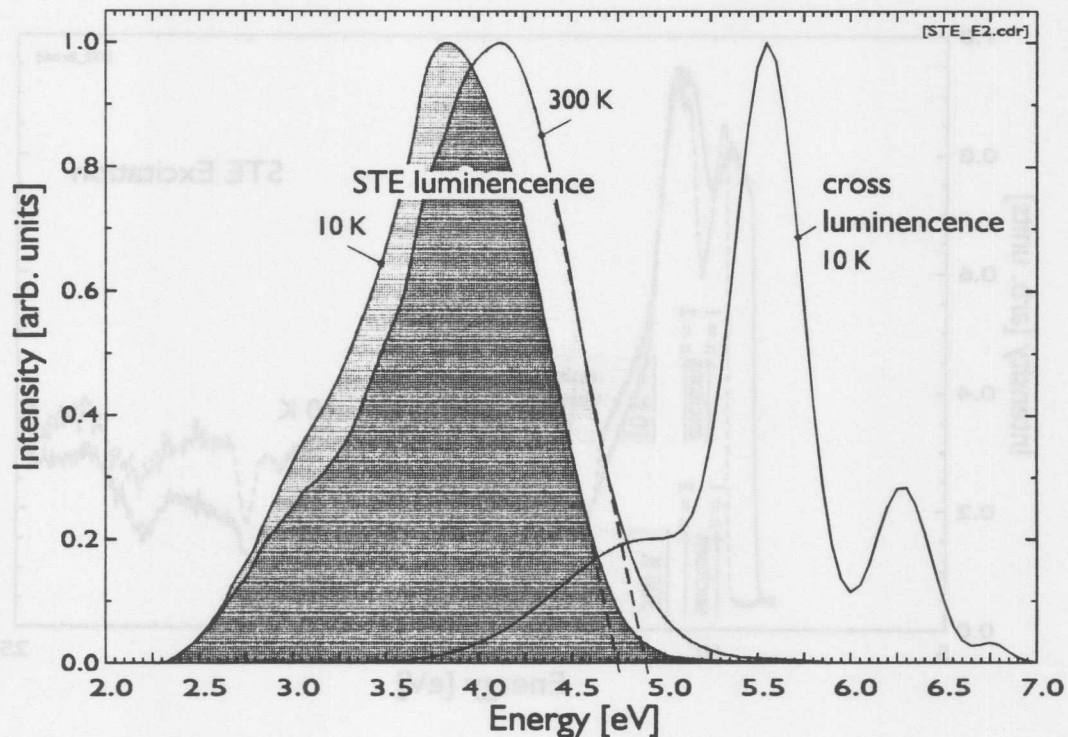


Abb. 4.12: Die STE-Lumineszenz bei 10K und 300K in Energiedarstellung (auf das Maximum der Intensität normiert). Rechts sind zum Vergleich die Cross-Lumineszenz-Banden bei einer Temperatur von 10K eingezeichnet.

	niederenergetischer Einsatz [eV]	hochenergetische Grenze [eV]	Lage des Maximums [eV]
bei 10K	2,3	4,75	3,85
bei 300K	2,3	4,9	4,1

Tab. 4.3: Lage der STE-Emissionsbande in Bariumfluorid. Die hochenergetische Grenze wurde per Interpolation (vgl. Abbildung 4.12) gewonnen.

4.3.1 Anregungsspektren der STE-Lumineszenz

Die Anregungsspektren der STE-Lumineszenz bei 10K und 300K ähneln einander stark (vgl. Abbildung 4.13). Hauptunterschied ist eine Verschiebung der

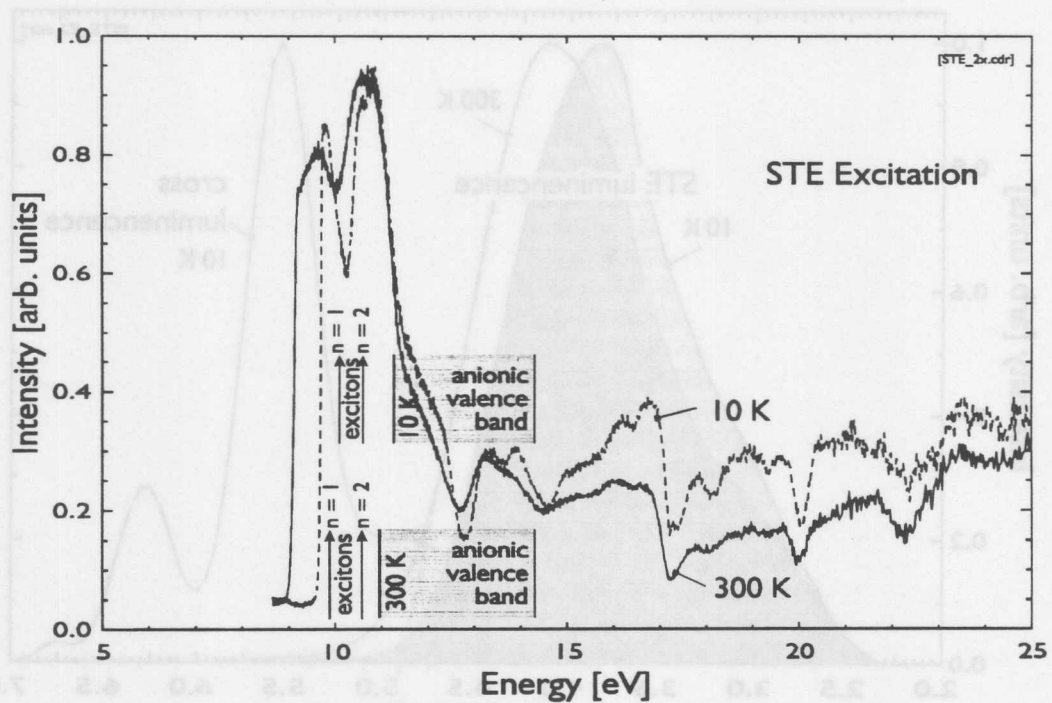


Abb. 4.13: Anregungsspektren der STE-Lumineszenz von Bariumfluorid für Wellenlängen zwischen 312nm und 328nm bei 10 K und 300K. Pfeile markieren die Lage der anionischen Exzitonen (vgl. Tabelle 4.1). Außerdem ist die Lage des Anionen-Valenzbandes bei 10K und 300K eingezeichnet (vgl. Tabelle 4.2).

Anregungsschwelle. Weil die Exzitonenbanden mit der Temperatur breiter werden, fällt diese stärker aus als die Verschiebung der anionischen Exzitonzustände selbst oder die Verschiebung der Anionen-Valenzbandoberkante. Die effektivste Anregung der STE-Lumineszenz wird erreicht, wenn direkt exzitronische Zustände erzeugt werden (vgl. Abbildung 4.13). Die dazu notwendige Energie ist etwas kleiner als die Mindestenergie zur Überwindung der Bandlücke. Die Intensität der Anregung fällt im Interbandbereich der Spektren auf ungefähr ein Drittel des Maximalwertes.

4.3.2 Lebensdauer der STE-Lumineszenz

Anregung anionischer Exzitonen

Regt man die Probe im exzitronischen Absorptionsbereich an, spielen Relaxations-Prozesse kaum eine Rolle. Man erhält so die eigentliche Lebensdauer der STE-Zentren. Das „Self-Trapping“, das in ca. 10ps abläuft, beeinflusst das Meßergebnis nicht. Die STE-Lebensdauer ist stark temperaturabhängig (vgl. Abbildung 4.14). Während die Lebensdauer bei Temperaturen zwischen 150 und 250K fast konstant bei 2 μ s liegt, findet bei höheren Temperaturen eine Lebensdauerverkürzung statt, die mit thermisch aktivierter Tilgung erklärt wird. Unterhalb von 150K steigt die Lebensdauer auf Werte von einigen 10 μ s an. Im folgenden wird angenommen, die STE-Lebensdauer beträgt bei strahlendem Zerfall 2 μ s.

In Abschnitt 2.2.2 wurde darauf hingewiesen, daß die Self-Trapped-Exzitonen in Bariumfluorid vier verschiedene Geometrien aufweisen können (vgl. auch Abbildung 2.4). Das STE-Zeitverhalten ist also wohl nicht zuletzt wegen der verschiedenen STE-Konfigurationen und ihrer unterschiedlichen thermischen Stabilität kompliziert.

Die Lebensdauern wurden gewonnen, indem die Doris-Zeitstruktur im „Single Bunch Mode“ ausgenutzt wurde. Wiederholungen der Messungen führten zu den gleichen Ergebnissen. Lediglich bei den langen STE-Lebensdauern, die sich bei

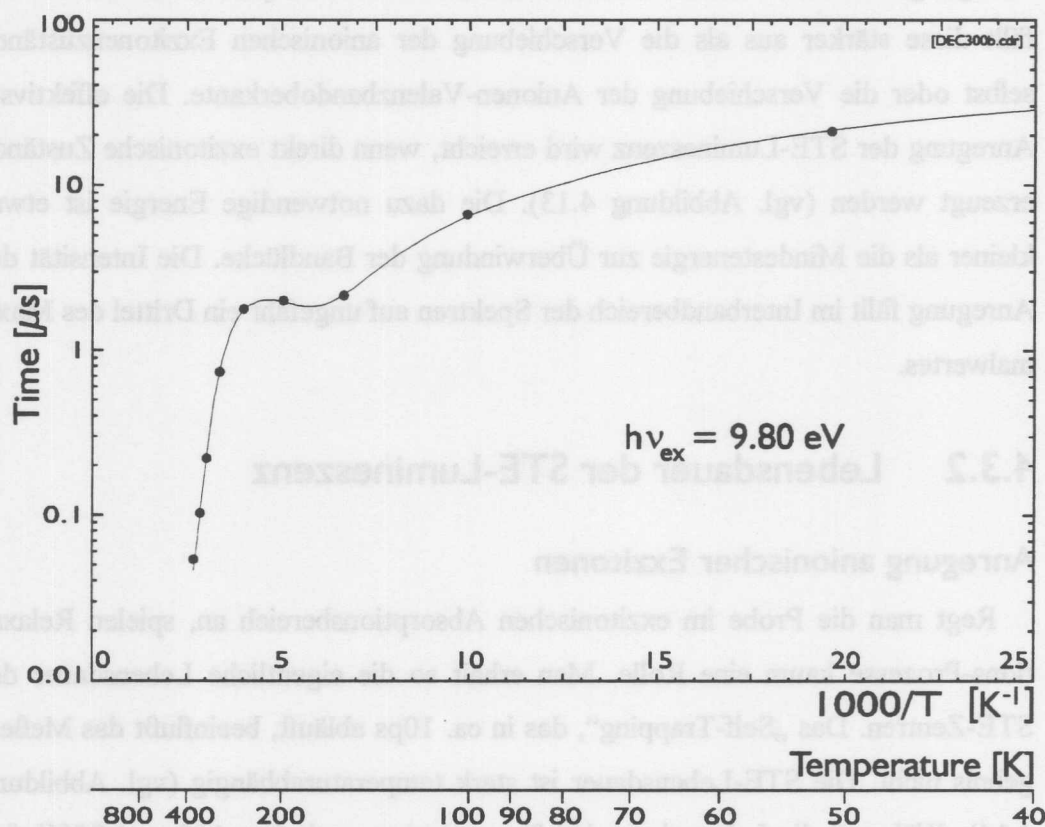


Abb. 4.14: Arrhenius-Plot der STE-Lebensdauer bei Anregung im exzitonischen Bereich des Anionen-Valenzbandes.

tieften Temperaturen ergeben, wichen Ergebnisse voneinander ab. Das liegt an der Meßmethode, bei der die Fehlerbalken im μs -Bereich anzuwachsen beginnen und mit der sich Lebensdauern im $10\mu\text{s}$ -Bereich nicht mehr exakt bestimmen lassen.

Einfluß der Anregungsenergie

In der Literatur werden bei Raumtemperaturen meist STE-Lebensdauern zwischen 600ns und 650ns angegeben (z.B. [Vis&al92]). Solche Werte gelten aber nur für Anregungsenergien, die wenig oberhalb der STE-Anregungsschwelle liegen. Messungen zeigen, daß eine Veränderung der Anregungsenergie großen Einfluß auf die STE-Zerfallskurve hat: direkte Anregung von Anionen-Exzitonen mit

9,8eV führt zu etwas längeren Lebensdauern als Anregungen mit 10,3eV. Weitere Erhöhung der Anregungsenergie verlängert die Lebensdauer wieder. In der Nähe der Kationen-Valenzbandkante hat sie sich etwa verdoppelt (vgl. Abbildung 4.15). Außerdem wird hier eine Anstiegszeit der STE-Lumineszenz von etwa 30ns beobachtet. Mit dem Überschreiten der CL-Anregungsschwelle verkürzt sich die STE-Lebensdauer und die Anstiegszeit wieder merklich, wie ein Vergleich der beiden oberen Kurven in Abbildung 4.15 zeigt. Die scharfen Spitzen in den Zerfallskurven beruht auf einem spektralen Überlapp von STE-Lumineszenz und Cross-Lumineszenz. Die Anregung der Cross-Lumineszenz findet bei 21,8-eV-Anregung in erster, ansonsten in zweiter Ordnung statt.

Die Lebensdauerverlängerung und das Anklingen der Lumineszenz fallen offensichtlich um so stärker aus, je weiter der im Leitungsband erzeugte Zustand von der Bandunterkante entfernt ist - wenn also besonders „heiße“ Leitungsbandelektronen erzeugt werden.

Im Kristallgitter ist die effektive Masse von Leitungsbandelektronen vermutlich deutlich geringer als die effektive Masse von Löchern in den Valenzbändern. Das führt dazu, daß phononen-assistierte Relaxationsprozesse im Leitungsband wesentlich langsamer als in den Valenzbändern ablaufen. (Laut Abschnitt 2.2.1 relaxieren Löcher im Kationen-Valenzband in 1ps bis 10ps an die Bandoberkante.) Es ist also davon auszugehen, daß die Relaxation der Leitungsbandelektronen die Bildung von Self-Trapped-Exzitonen verzögert und so das Anklingen der STE-Lumineszenz bewirkt. Möglicherweise wird die Anstiegszeit zusätzlich durch Strukturen des Leitungsbands wie flachen Bändern mit lokalen Minima in der Brillouin-Zone verlängert.

Anregungen oberhalb der CL-Schwelle können entweder anionische Zustände in hohe Leitungsbandzustände überführen oder kationische Elektronen in tiefere Leitungsbandzustände anregen. (Bei Anregung mit 21,8-eV-Photonen und Raumtemperatur sind Cross- und STE-Lumineszenz etwa gleich intensiv.) Im zweiten Fall verkürzt sich Relaxationskaskade innerhalb des Leitungsbandes. Die vergleichs-

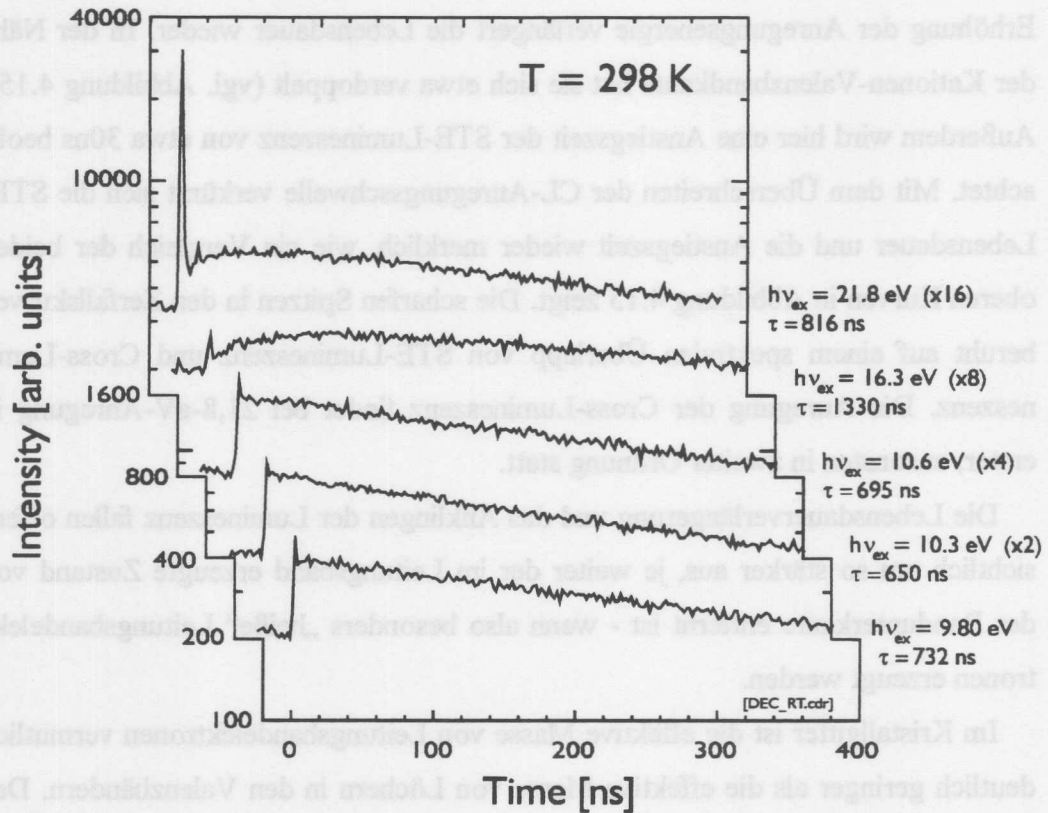


Abb. 4.15: Der Einfluß der Anregungsenergie auf die STE-Lebensdauer bei Raumtemperatur. Die Signalspitze bei 0ns beruht auf der Cross-Lumineszenz, die bei 21,8-eV-Anregung direkt und in den anderen Fällen durch Anregung in 2. Ordnung hervorgerufen wird.

weise kalten Elektronen können anschließend zusammen mit Löchern, die per Cross-Lumineszenz ins Anionen-Valenzband gelangt sind, ein Self-Trapped-Exziton bilden. Deshalb überlagern sich STE-Emissionen mit kurzer und langer Anstiegszeit und die effektive STE-Anstiegszeit verkürzt sich gegenüber Fällen, in denen die Anregungen knapp unterhalb der CL-Schwelle erfolgt.

Für Anregungsenergien von 9,80eV und 21,8eV wurde das Temperaturverhalten der STE-Zerfallskurven untersucht. Deutliche Unterschiede ergeben sich bei Temperaturen zwischen 150K und 300K (vgl. Abbildung 4.16). Auch in der Lite-

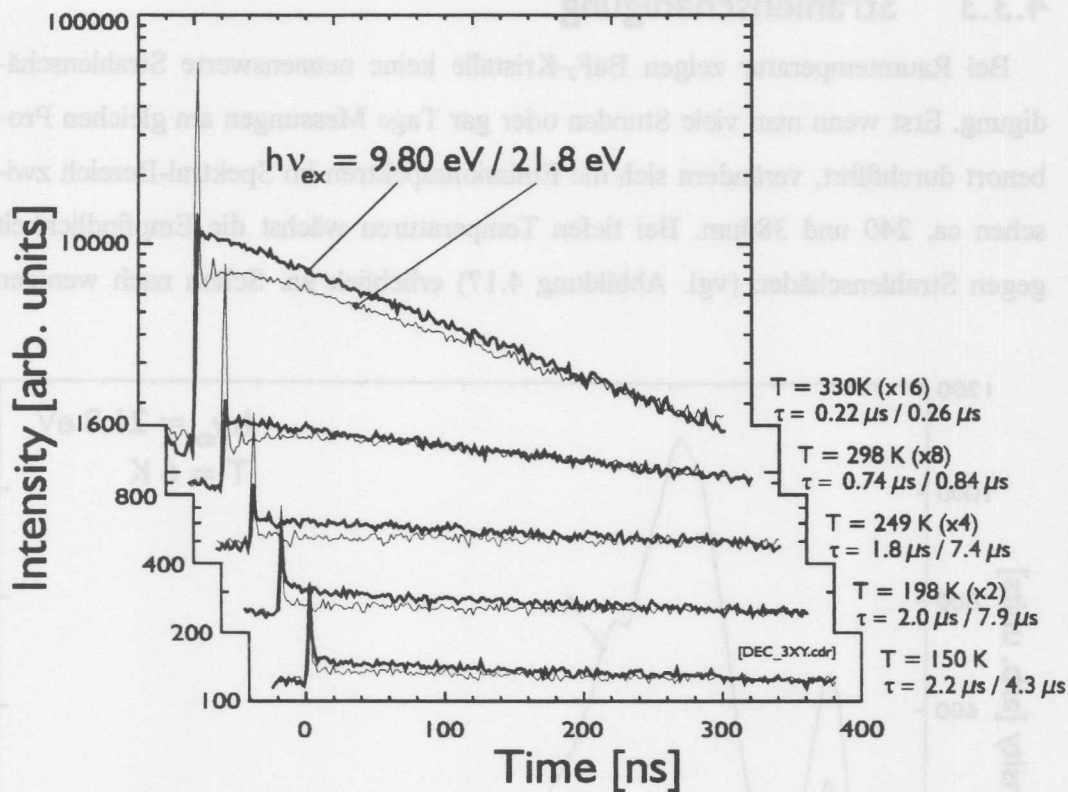


Abb. 4.16: Die Lebensdauer der STE-Lumineszenz in Bariumfluorid in Abhängigkeit von der Temperatur für Anregungsenergien von 9,8eV und 21,8eV. Die Lebensdauern sind bei 21,8-eV-Anregung teilweise deutlich länger als bei 9,80-eV-Anregung.

ratur gibt es bislang noch keine Erklärung, weshalb sich bei 21,8-eV-Anregungen die STE-Lebensdauer in diesem Temperaturbereich gegenüber 9,8eV-Anregung etwa vervierfacht. Oberhalb von 300K und unterhalb von 150K ergibt Anregung mit 21,8eV-Photonen keinen gravierenden Unterschied zur 9,8-eV-Anregung. Bei hohen Temperaturen dominiert thermische Tilgung das Verhalten. Die Unterschiede bei tiefen Temperaturen lassen sich auf Ungenauigkeiten des Meßverfahrens bei langen Zeiten zurückführen.

4.3.3 Strahlenschädigung

Bei Raumtemperatur zeigen BaF₂-Kristalle keine nennenswerte Strahlenschädigung. Erst wenn man viele Stunden oder gar Tage Messungen am gleichen Probenort durchführt, verändern sich die Emissionsspektren im Spektral-Bereich zwischen ca. 240 und 380nm. Bei tiefen Temperaturen wächst die Empfindlichkeit gegen Strahlenschäden (vgl. Abbildung 4.17) erheblich an. Schon nach wenigen

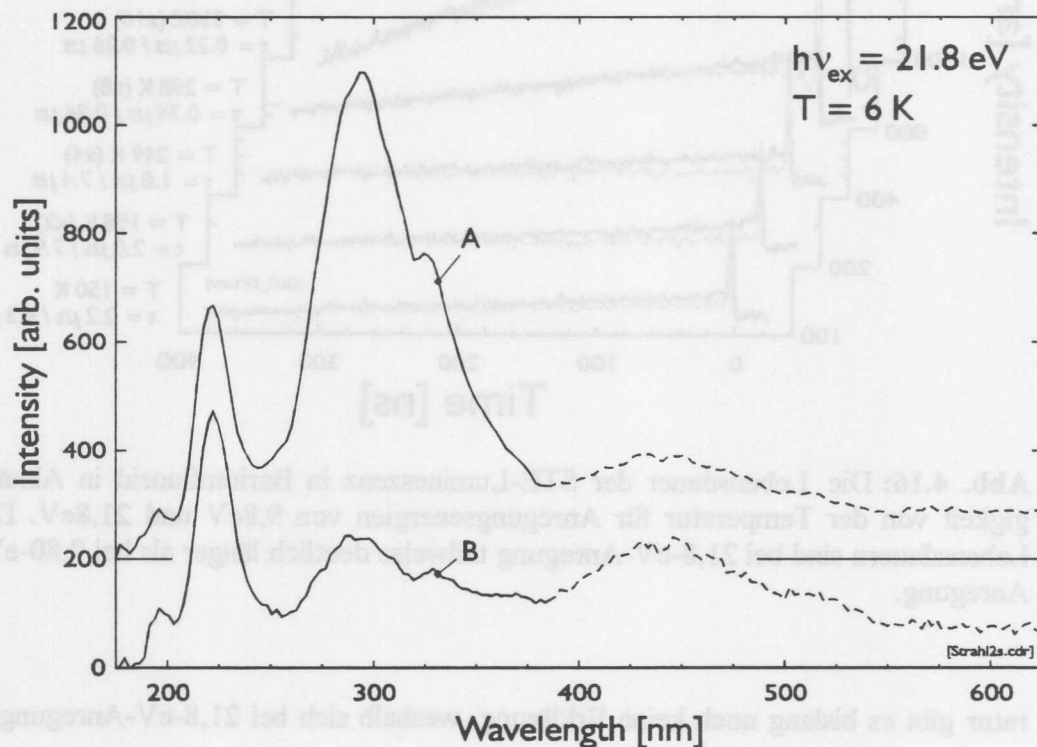


Abb. 4.17: Die Auswirkungen von Strahlenschäden auf eine Bariumfluorid-Probe bei einer Temperatur von 6K. Ein Intensitätseinbruch bei 320nm wird an der Superlumi-Apparatur bei Anregung mit 21,8-eV-Photonen bereits nach einigen Minuten nachgewiesen (siehe Kurve „A“). Fünfzehnminütige Bestrahlung mit weißer Synchrotronstrahlung (Primärmonochromator in nullter Ordnung) führt zu einer deutlichen STE-Tilgung, wie Kurve „B“ zeigt. Der Intensitätsverlauf im gestrichelten Bereich der Kurven wird durch den Primärmonochromator verursacht. Bei den Messungen gelangte sichtbare Synchrotronstrahlung auf die Probe und wurde von dort in Richtung Nachweissystem reflektiert.

Messungen wird ein Intensitätseinbruch bei 320nm sichtbar (Kurve „A“), der auf Reabsorption durch Störstellen beruht. Wird das Emissionsspektrum wiederholt, nachdem der Primärmonochromator fünfzehn Minuten lang in nullter Ordnung betrieben worden ist und die Probe dabei mit „weißer“ Synchrotronstrahlung bestrahlt wurde, wird ein STE-Intensitätsabfall auf 25% der anfänglichen Intensität festgestellt (Kurve „B“). D.h. ein bedeutender Teil der erzeugten Elektronen und Löcher wird an einer per Strahlung erzeugten Störstelle eingefangen.

Im gestrichelten Bereich der Kurven wird keine weitere Emissionsbande nachgewiesen, sondern Synchrotronstrahlung, die aufgrund diffuser Reflexion den Primärmonochromator passiert hat und von der Probe reflektiert wurde. Solche Phänomene treten trotz Streulichtblenden auf, weil der Primärmonochromator für den Vakuum-UV-Bereich und nicht für den sichtbaren Bereich des Spektrums optimiert ist. Störungen dieser Art lassen sich durch Verdrehen des Probenhalters verhindern.

Durch Erwärmung läßt sich sowohl ein Freisetzen der eingefangenen Ladungsträger, als auch ein Ausheilen der Strahlungsschäden selbst erreichen. Kommt es dabei zu Lumineszenzen, spricht man von Thermolumineszenz.

4.3.4 Thermolumineszenz

Die Dauer der Bestrahlung, die Kristallqualität und der Spektralbereich, den das Nachweissystem während der Messung abdeckt, beeinflussen das Ergebnis einer Thermolumineszenzmessung. Das erklärt, weshalb verschiedene Arbeiten über Bariumfluorid [Ers&al82a, Shi&al91, Becker92] recht unterschiedliche Thermolumineszenzkurven zeigen. Thermolumineszenzbanden bei ca. 110K, 185K und 225K wurden jedoch in mindestens zwei der drei genannten Arbeiten beschrieben.

Einige Thermolumineszenzbanden wurden spektral untersucht. Das Spektrum der 110-K-Bande ähnelt sehr dem der STE-Lumineszenz [Shi&al91]. Eine Bande, die bei 140K nachgewiesen wird, ist signifikant breiter als die Bande der STE-Lumineszenz [Shi&al91]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß

der Einsatz der 225K-Bande gegenüber dem Einsatz der STE-Lumineszenz zu längeren Wellenlängen hin verschoben ist. Als Ursache der Thermolumineszenz kommen sowohl befreite Ladungsträger, die STE-Zentren bilden, als auch andersartige lumineszierende Zentren in Frage. In „normalen“ Emissionsspektren lassen sich die nicht-STE-artigen Lumineszenzen allerdings nicht nachweisen.

Die Thermolumineszenzdaten, wie sie in Abbildung 4.18 gezeigt werden, liefern eine Erklärung für den STE-Intensitätsanstieg zwischen 100K und 145K: Oberhalb einer Temperatur von ca. 110K sind bestimmte Zentren nicht mehr in der Lage,

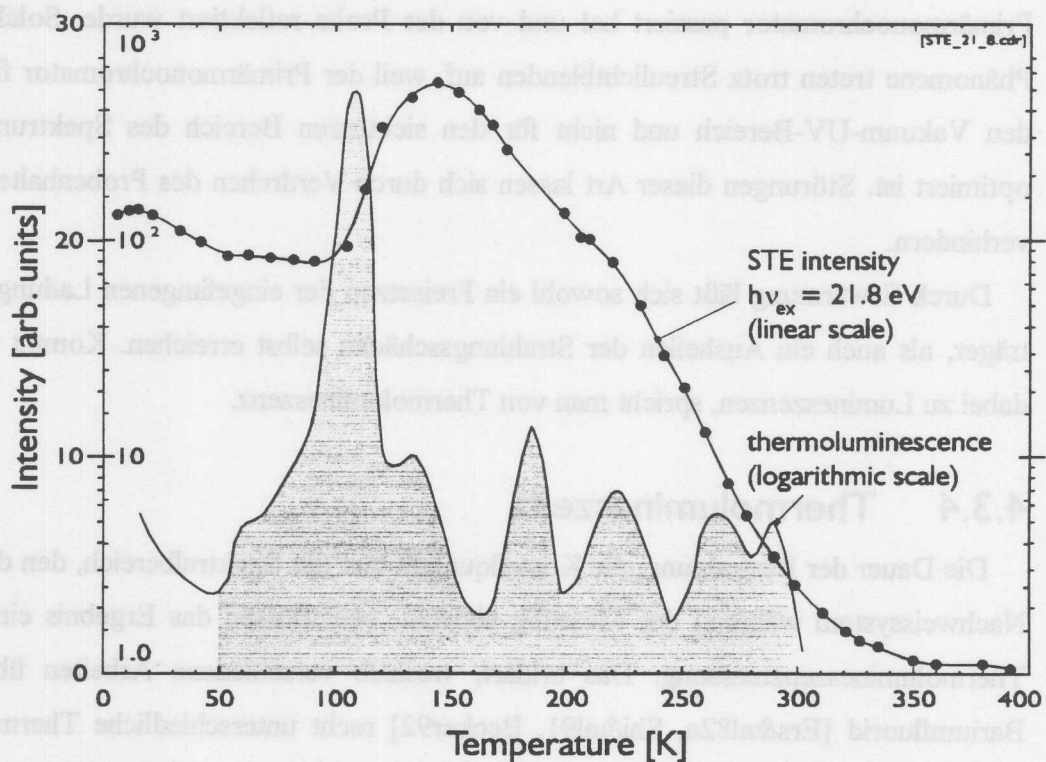


Abb. 4.18: Die Intensitätskurve der STE-Lumineszenz in Bariumfluorid ändert ihren Verlauf oftmals bei Temperaturen, an denen das Material auch Thermolumineszenz zeigt. Die Messung der Thermolumineszenz stammt aus [Becker92] und wurde nach fünf Minuten Bestrahlung mit weißer Synchrotronstrahlung am ½-m-Pouey-Monochromator, der in nullter Ordnung mit einem Hamamatsu R1460-Photomultiplier benutzt wurde, aufgenommen.

Ladungsträger dauerhaft einzufangen, so daß ein größerer Anteil der Ladungsträger zur STE-Bildung beiträgt. Außerdem läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Thermolumineszenzbande bei 225K und einer Schulter im Verlauf der STE-Intensitätskurve beobachten. Die geringe Intensität der 225-K-Bande bei der in Abbildung 4.18 gezeigten Messung beruht auf dem geringen spektralen Überlapp zwischen der Emission und dem Empfindlichkeitsbereich des verwendeten Nachweissystems.

Eine routinemäßige thermische Regeneration sämtlicher Strahlungsschäden von BaF₂-Kristallen ist an der Superlumi-Apparatur nicht möglich, weil der verwendete Kryostat die maximale Temperatur des Probenhalters auf 390K beschränkt. Ein beheizter Probenhalter, der mit maximal 750K ausreichend hohe Temperaturen erreicht, stand nur in Ausnahmefällen zur Verfügung.

Fazit

Die höchste Quantenausbeute erreicht die STE-Lumineszenz bei direkter Anregungen der Exzitonen des Anionen-Valenzbandes. Gegenüber Interbandanregungen erreicht die Quantenausbeute hier etwa die dreifachen Werte.

Die Anregung in einen hohen Leitungsbandzustand führt zu einer langen Relaxationskaskade. Dies verzögert die Bildung von STE-Zentren, so daß Messungen der STE-Lebensdauer eine Anstiegszeit aufweisen, die bei Anregung über die Exzitonen des Anionen-Valenzbandes nicht beobachtet wird. Eine lange Relaxationskaskade bewirkt darüber hinaus eine Verlängerung der STE-Lebensdauer.

Im Temperaturbereich zwischen 150K und 250K beträgt die Lebensdauer von Self-Trapped-Exzitonen, die per direkter Anregung über die Exzitonen des Anionen-Valenzbands erzeugt wurden, etwa 2µs. Oberhalb einer Temperatur von 250K setzt thermische Tilgung der STE-Lumineszenz ein. Unterhalb von etwa 150K steigt die STE-Lebensdauer bis auf einige 10µs an.

Erstmals wurde die Temperaturabhängigkeit der STE-Lumineszenzintensität im gesamten Temperaturbereich zwischen 10 und 390K bestimmt. Dabei konnten die Resultate anderer Autoren [Shi&al88, Kub&al87] in dem von ihnen untersuchten Temperaturbereich bestätigt werden.

Auffallende Veränderungen der STE-Intensität korrelieren bei 110K und 225K mit Thermolumineszenzerscheinungen. Sie müssen im Zusammenhang mit der thermischen Stabilität von Gitterdefekten betrachtet werden, die entweder die Bildung und Lebensdauer von Self-Trapped-Exzitonen beeinflussen oder selbst strahlend zerfallen. Bei niedrigen Temperaturen sinkt die Schwelle für Strahlenschäden in dem bei Raumtemperatur sehr strahlungsharten Bariumfluorid. Dieser Effekt führt zu Intensitätseinbußen bei der STE-Lumineszenz.

4.4 Dysprosium-Emissionen

In diesem Unterkapitel geht es um eine Zuordnung der Übergänge in $\text{BaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ zu bestimmten Niveaus der Dy^{3+} -Ionen. Der Ursprung jener schwachen Emissionen, die nur bei hohen Temperaturen nachweisbar sind, wird geklärt. Anschließend wird untersucht, in wie weit sich Verunreinigungen durch andere Seltene Erden spektroskopisch nachweisen lassen. Dem schließt sich eine Analyse der Anregungsspektren der intensivsten Dy^{3+} -Emissionen an. Außerdem wird der Einfluß der Dotierung auf das Wirtsgitter in Hinblick auf Gitterdefekte und Strahlungsschäden geklärt.

4.4.1 Zuordnung der Dy^{3+} -Linien

Die stark abgeschirmten 4f-Niveaus von Seltenen-Erd-Ionen werden im Gegensatz zu den 5d-Niveaus nur wenig vom Kristallfeld beeinflusst. Deshalb läßt sich ein Dy^{3+} -Niveauschema, das aus Messungen an $\text{LaCl}_3:\text{Dy}$ gewonnen wurde [Dieke], heranziehen, um 4f-4f-Übergänge in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ zu identifizieren. Die intensivsten Dy^{3+} -Emissionen, die bei einer Anregung mit $h\nu = 21,8\text{eV}$ nachgewiesen werden, beruhen demnach auf 4f-4f-Übergängen zwischen dem ${}^4\text{F}_{9/2}$ -Niveau und ${}^6\text{H}$ -Zuständen mit $J = 15/2, 13/2, 11/2$ und $9/2$ (vgl. Abbildung 4.19 und Tabelle 4.3). Dies steht in gutem Einklang mit der Beobachtung, daß lumineszierende Niveaus einen vergleichsweise großen Energieabstand zum nächst tiefer gelegenen Zustand aufweisen. Der ${}^4\text{F}_{9/2}$ -Zustand wird durch eine auffällig große Lücke (ca. 1eV) im Niveauschema der Dy^{3+} -Ionen von den tiefer gelegenen ${}^6\text{F}$ -Zuständen getrennt, wie Abbildung 2.5 zu entnehmen ist.

Die Auflösung bei der 10-K-Messung, die in Abbildung 4.19 gezeigt wird, betrug 2,1nm. Das ist ausreichend, um eine Zerlegung der ${}^4\text{F}_{9/2}$ - ${}^6\text{H}$ -Übergänge in mindestens zwei Komponenten zu ermöglichen (vgl. auch Tabelle 4.3). Eine Verbesserung der Auflösung auf etwa 1nm führt dazu, daß sich weitere Strukturen

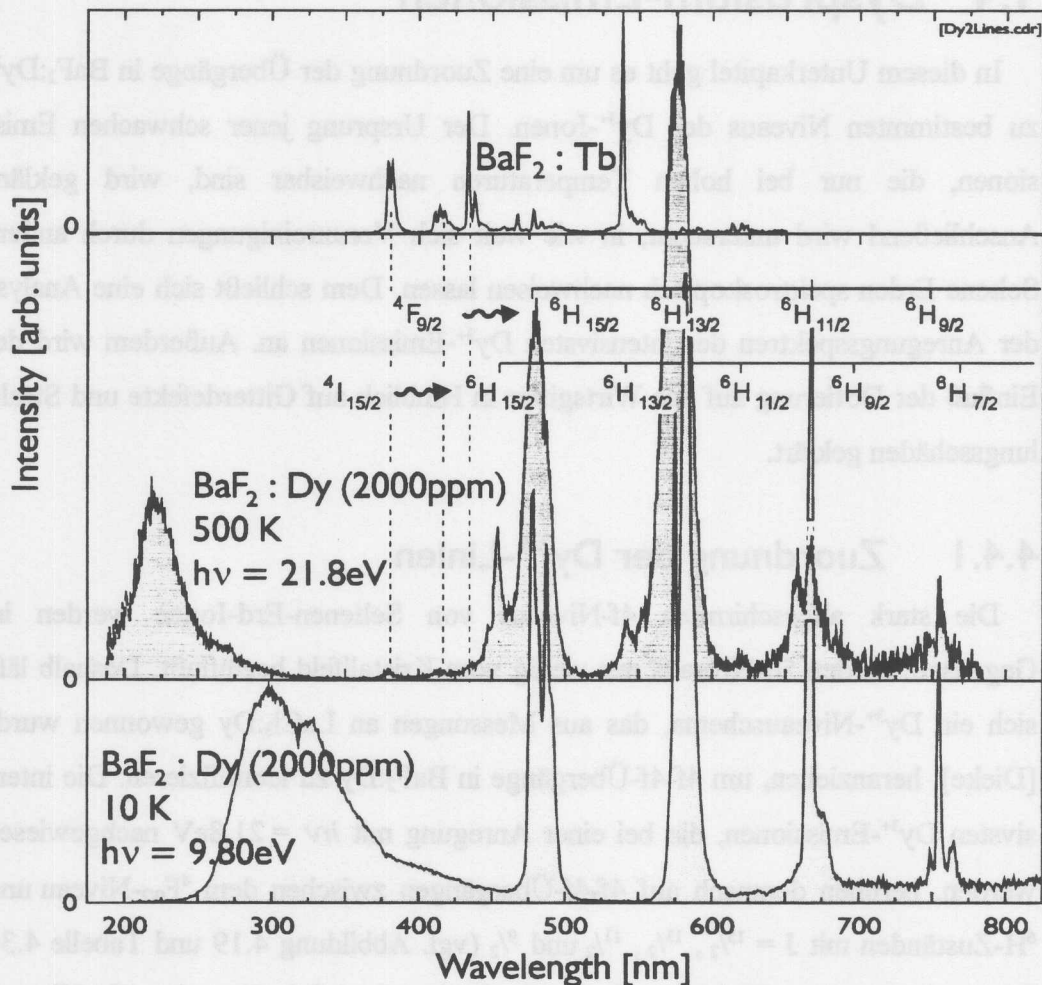


Abb. 4.19: Seltene Erd-Emissionen von BaF₂:Dy (2000ppm) bei 10K und 500K. Die intensivsten Dy³⁺-Emissionen finden zwischen dem $4F_{9/2}$ -Niveau und $6H$ -Zuständen statt. Bei niedriger Temperatur (unterste Kurve) wird deutlich, daß die Dy³⁺-Banden aus mehreren Komponenten bestehen. Bei einer Temperatur von 500K lassen sich zusätzlich Emissionen des thermisch angeregten $I_{15/2}$ -Niveaus beobachten (mittlere Kurve). Außerdem weisen bei hohen Temperaturen einige sehr schwache (Terbium-) Emissionen auf geringe Verunreinigungen durch andere Seltene Erden hin. Zum Vergleich sind oben in der Abbildung die Tb³⁺-Emissionen eines BaF₂:Tb-Kristalls bei 10K eingezeichnet [eigene Messung].

andeuten. Oberhalb von etwa 200K hat die Breite der einzelnen Komponenten soweit zugenommen, daß sie nicht mehr spektral aufgelöst werden können.

Bei Temperaturen oberhalb von 250K wird eine Linie bei $\lambda = 456\text{nm}$ sichtbar, die sich als Übergang vom ${}^4\text{I}_{15/2}$ - in den ${}^6\text{H}_{15/2}$ -Zustand identifizieren läßt; ab 360K beobachtet man außerdem einen schwachen ${}^4\text{I}_{15/2}$ - ${}^6\text{H}_{13/2}$ -Übergang. Dieser Übergang ($\lambda = 541\text{nm}$) wird von einer Tb^{3+} -Emission überlagert (${}^5\text{D}_4$ - ${}^7\text{F}_6$ -Übergang bei etwa $\lambda = 542\text{nm}$; vgl. Abbildung 4.19).

Der Anteil der ${}^4\text{I}_{15/2}$ - ${}^6\text{H}_{15/2}$ - und der ${}^4\text{I}_{15/2}$ - ${}^6\text{H}_{13/2}$ -Emission an der Dy^{3+} -Gesamtintensität nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Offensichtlich wird der ${}^4\text{I}_{15/2}$ -Zustand, der sich etwa 125meV oberhalb des ${}^4\text{F}_{9/2}$ -Niveaus befindet, thermisch angeregt. Die Temperaturabhängigkeit der Dy^{3+} -Hauptemissionen, die schon in Abbildung 4.1 sichtbar wird, wird im Abschnitt 4.5.3 erläutert.

Es wurden keine Hinweise auf Emissionen von Dy^{2+} -Ionen gefunden. 5d-4f-Übergänge von Dy^{3+} -Ionen ließen sich nicht beobachten - auch nicht wenn 5d-Zustände selektiv angeregt wurden. Es wurden allerdings schwache Emissionslinien nachgewiesen, die auf Verunreinigungen durch andere Seltene Erden beruhen, wie in Abschnitt 4.4.2 gezeigt wird.

Auswahlregeln

Alle beobachteten Dy^{3+} -Emissionen der $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristalle basieren auf paritätsverbotenen elektrischen Dipolübergängen. Die Auswahlregeln für ΔL und ΔJ (Gleichungen 2.6 und 2.7) werden erfüllt, die Spinerhaltung (Gleichung 2.5) wird hingegen bei allen Übergängen verletzt. Weil bei den Seltenen Erden intermediäre Kopplung vorherrscht, führt die verletzte Spinerhaltung lediglich zu einer Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Auf jeden Fall verletzen die beiden stärksten Dy^{3+} -Emissionen die Auswahlregel für magnetische Übergänge (vgl. Gleichung 2.8). Bei einer Reihe von Emissionen könnten magnetische Dipolübergänge einen Beitrag zur Intensität liefern (siehe letzte Spalte in Tabelle 4.3).

Die Intensität der thermisch aktivierten ${}^4\text{I}_{15/2}$ - ${}^6\text{H}$ -Übergänge fällt um so größer aus, je weniger sich der Gesamtdrehimpuls J ändert. Bei den ${}^4\text{F}_{9/2}$ - ${}^6\text{H}$ -Übergängen konnte eine derartige J -Abhängigkeit nicht festgestellt werden.

von ${}^4F_{9/2}$ nach	λ_{calc} [nm]	$\lambda_{\text{exp}}^{(1)}$ [nm]	Intensität	ΔS	ΔL	ΔJ	Dipolübergang
${}^6H_{15/2}$	477	479 (489)	stark	1	2	3	elektrisch
${}^6H_{13/2}$	571	(575) 583	sehr stark	1	2	2	elektrisch
${}^6H_{11/2}$	659	668 (678)	schwach bis mittel	1	2	1	el. / magn.
${}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2}$	748 ; 748	755 (ca. 765)	schwach	1	2; 0	0; 1	el. / magn.
${}^6H_{7/2}; {}^6F_{9/2}$	832 ; 833	-	nicht beobachtbar	1	2; 0	1; 0	el. / magn.
${}^6H_{5/2}$	923	-	nicht beobachtbar	1	2	2	elektrisch
von ${}^4I_{15/2}$ nach							
${}^6H_{15/2}$	455	454	schwach	1	1	0	el. / magn.
${}^6H_{13/2}$	541	540	sehr schwach	1	1	1	el. / magn.
${}^6H_{11/2}$	619	621	sehr schwach	1	1	2	elektrisch
${}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2}$	696 ; 697	-	nicht beobachtet	1	1; 3	3; 2	elektrisch
${}^6H_{7/2}; {}^6F_{9/2}$	768 ; 769	-	nicht beobachtet	1	1; 3	4; 3	elektrisch
${}^6H_{5/2}$	845	-	nicht beobachtbar	1	1	5	elektrisch

⁽¹⁾ Bei tiefen Temperaturen zeigen einige Übergänge eine Aufspaltung in zwei Anteile. Die Wellenlängenangaben in Klammern stehen für die schwächere Komponente.

Tab. 4.3: Die ${}^4F_{9/2}$ - 6H - und ${}^4I_{15/2}$ - 6H -Übergänge von Dy^{3+} -Ionen sind für die Identifizierung der beobachteten Emissionen in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ von Interesse. Zwei 6H -Niveaus fallen im Rahmen der Auflösung mit Niveaus eines F-Sextetts zusammen, die ebenfalls zur Intensität des Übergangs beitragen. Die Wellenlängen wurden auf der Basis tabellierter Energieniveaus [Dieke] berechnet. Einige Übergänge sind zu schwach, um sicher nachgewiesen zu werden. Ab etwa 780nm bleiben die Übergänge dem Nachweissystem verborgen. Die Spalten ΔS , ΔL und ΔJ sind für die Beurteilung der Gültigkeit der Auswahlregeln eingefügt. Ein Eintrag „elektrisch“ in der letzten Spalte besagt, daß ein elektrischer Dipol-Übergang die Auswahlregeln für den Gesamtdrehimpuls J und den Gesamtbahndrehimpuls L erfüllt. Verletzt werden bei allen Übergängen Auswahlregeln, die bei elektrischen Dipol-Übergängen für Parität und Spin gelten. Einige Emissionen können auch auf magnetischen Dipol-Übergängen beruhen.

4.4.2 Verunreinigungen durch Seltene Erden

Dysprosium kommt in der Natur stets zusammen mit einigen anderen Seltene Erden vor. Spuren verschiedener Seltener Erden sind daher in den für die Kristallzucht verwendeten Chemikalien vorhanden. Dementsprechend weisen die hier untersuchten dotierten Proben neben Dysprosium Verunreinigungen durch Gado-

linium, Terbium, Holmium und Erbium auf. G. Dieke berichtet, daß er in allen seinen Proben Neodym und Praseodym spektroskopisch nachgewiesen konnte [Dieke]. Er verwendete Grundsubstanzen mit Reinheiten bis zu 99,99%. Dies zeigt, wie empfindlich sich mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie selbst kleinste Mengen Seltener Erden nachweisen lassen.

Anhand ihrer charakteristischen 4f-4f-Übergängen lassen sich die einzelnen Seltenen-Erd-Ionen identifizieren. In verschiedenen Wirtskristallen ergeben sich allerdings unterschiedliche Intensitäten und Linienbreiten für die einzelnen Linien. Bestimmten Wirtskristalle sorgen auch für eine Aufspaltung von Übergängen. Sie hängt vom jeweiligen Übergang und von der Symmetrie am Einbauplatz des Ions ab.

Durch Vergleich der Messungen mit Literaturwerten [Gol&al86] konnte festgestellt werden, daß ein als BaF₂:Dy (0,3%) bezeichneter Kristall aus dem State Optical Institute in St. Petersburg tatsächlich mit Terbium dotiert war. Terbium führt bei den von mir untersuchten Proben zu den vergleichsweise stärksten Emissionen, die durch Verunreinigungen mit Seltenen Erden hervorgerufen werden (siehe Abbildung 4.19). Schwache Emissionen zwischen etwa 600nm und 625nm stammen von Samarium oder Europium. Wahrscheinlich sind außerdem Spuren von Praseodym, Neodym und Erbium vorhanden. Diese konnten aber aufgrund der geringen Intensität der Emissionen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Gadolinium- und Holmium-Emissionen lassen sich in BaF₂:Dy schlecht nachweisen, weil ihre Hauptemissionen mit den intensiveren Dy³⁺-Emissionen oder mit der STE-Lumineszenz überlappen.

Insgesamt sind die Emissionen durch Seltene-Erd-Verunreinigungen jedoch sehr schwach und treten erst bei hohen Temperaturen im Spektrum des Kristalls hervor. Der Energietransfer zwischen den intrinsischen BaF₂-Lumineszenzen oder Dy³⁺-Zuständen auf der einen Seite und den Verunreinigungen durch Seltene Erden auf der anderen ist normalerweise also nicht sehr effektiv. Dies ist aus statistischen Gründen zu erwarten gewesen, weil Energie eher von Terbium und den anderen

Seltenen Erden auf die häufiger vorkommenden F^- , Ba^{2+} - und Dy^{3+} -Ionen übertragen wird als umgekehrt. Allerdings enthält ein $BaF_2:Dy$ -Kristall mit 1% Dysprosium bei einer angenommenen 99,9%igen Dysprosium-Reinheit immerhin bis zu 10ppm Verunreinigungen durch die anderen Seltenen Erden. Das ist genug, um am Superlumi-Experiment sicher nachgewiesen zu werden. Wie Abbildung 4.1 zeigt, sind Dysprosium-Emissionen noch bei 1ppm Dotierung gut sichtbar. Und andere Seltene Erden - besonders Terbium - weisen meist höhere Quantenausbeuten als Dysprosium auf [Finke96]. Trotzdem bleiben die Emissionen von Terbium auch bei selektiver Anregung von Terbium-Zuständen absolut betrachtet schwach. Dies spricht für eine Dysprosiumreinheit von mindestens 99,9% bei den Kristallen aus China.

4.4.3 Anregungsspektren von $BaF_2:Dy$

Abbildung 4.20 zeigt die Anregungsspektren der beobachteten ${}^4F_{9/2}-{}^6H$ -Übergänge bei einer Temperatur von 10K. Die große Ähnlichkeit der Anregungsspektren bestätigt, daß die Emissionen vom selben Ausgangszustand aus erfolgen. Die Unterschiede zwischen den Spektren haben teilweise technische Gründe: So werden bei den beiden Spektren in der Mitte der Abbildung Anregungen in zweiter Ordnung sichtbar (gestrichelte Bereiche). Beim obersten Spektrum ist die Anregung in zweiter Ordnung durch ein LiF-Fenster stark reduziert². Beim schwachen ${}^4F_{9/2}-{}^6H_{9/2}/{}^4F_{9/2}-{}^6F_{11/2}$ -Übergang fällt die große Intensität bei Energien von weniger als 4eV auf.

2 Langpaßfilter können eingesetzt werden, um die zweite Ordnung zu absorbieren. An der Superlumi-Apparatur stehen jedoch nicht immer geeignete Filter zur Verfügung: Ein Filterhalter unmittelbar vor der Probe wickelt sich 1994 um einen Detektor. Die Transmission von Filtern, die vor dem Primärmonochromator angebracht sind, läßt schnell nach. Weil der Filterwechsel unverhältnismäßig aufwendig ist, behilft man sich mit einem Ventil, dessen LiF-Fenster als Filter wirkt. Das LiF-Fenster wirkt im Transparenzbereich wie ein Graufilter mit maximal 50% Transmission.

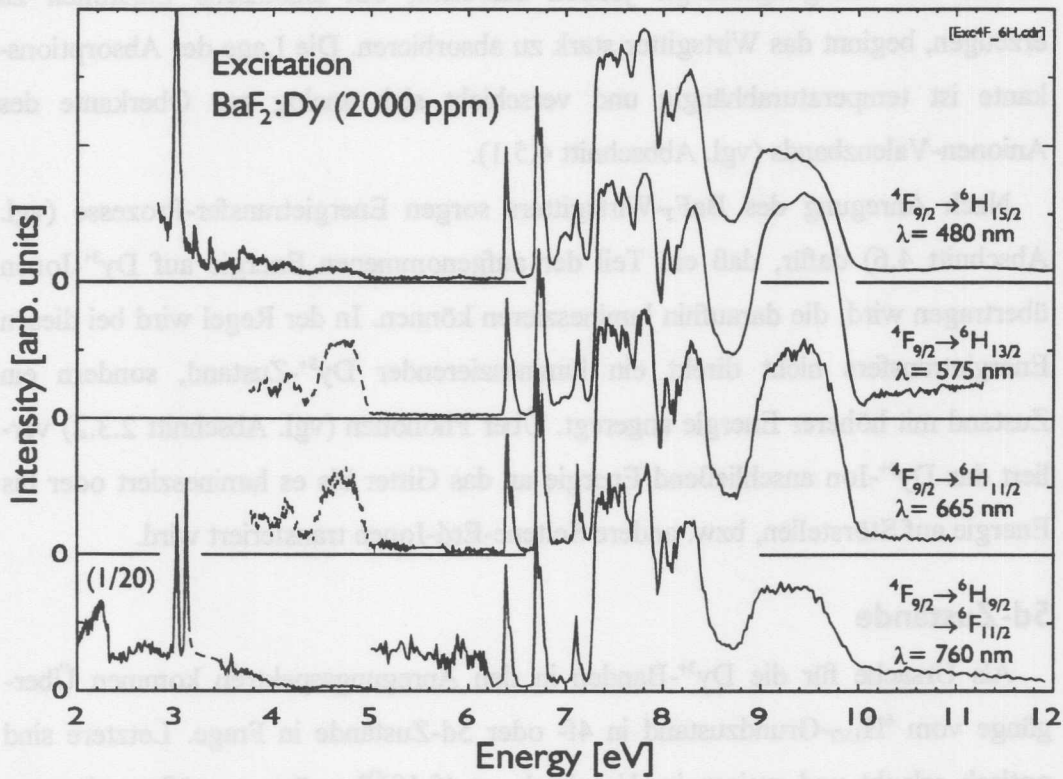


Abb. 4.20: Die Anregungsspektren der ${}^4F_{9/2}$ - 6H -Emissionen bei einer Temperatur von 10K. Diese Emissionen sind die dominanten Lumineszenzen der Dy^{3+} -Ionen in $BaF_2:Dy$. Beim intensitätsschwachen ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{9/2}/{}^4F_{9/2}$ - ${}^6F_{11/2}$ -Übergang ist der Bereich unterhalb von 4eV in einem anderen Intensitätsmaßstab dargestellt.

Die Messungen zu Abbildung 4.20 entstanden zum Teil unter Verwendung eines 600-Linien/mm-Gitters im Superlumi-Primärmonochromator, das Anregungen mit Photonenenergien von weniger als 3,8eV ermöglichte. Im diesem Energiebereich bewirkt diffuse Reflexion innerhalb des Primärmonochromators einen Signaluntergrund, der die Messungen beeinflusst hat.

Anregung der Dy^{3+} -Zustände

Man kann in den Abbildungen 4.20 und 4.21 gut erkennen, daß Dy^{3+} -Zustände innerhalb des Transparenzbereichs von Bariumfluorid selektiv angeregt werden.

Sobald die Anregungsenergie jedoch ausreicht, um anionische Exzitonen zu erzeugen, beginnt das Wirtsgitter stark zu absorbieren. Die Lage der Absorptionskante ist temperaturabhängig und verschiebt sich analog zur Oberkante des Anionen-Valenzbands (vgl. Abschnitt 4.5.1).

Nach Anregung des BaF_2 -Wirtsgitters sorgen Energietransfer-Prozesse (vgl. Abschnitt 4.6) dafür, daß ein Teil der aufgenommenen Energie auf Dy^{3+} -Ionen übertragen wird, die daraufhin lumineszieren können. In der Regel wird bei diesen Energietransfers nicht direkt ein lumineszierender Dy^{3+} -Zustand, sondern ein Zustand mit höherer Energie angeregt. Über Phononen (vgl. Abschnitt 2.3.2) verliert das Dy^{3+} -Ion anschließend Energie an das Gitter bis es luminesziert oder bis Energie auf Störstellen, bzw. andere Seltene-Erd-Ionen transferiert wird.

5d-Zustände

Als Ursache für die Dy^{3+} -Banden in den Anregungsspektren kommen Übergänge vom ${}^6\text{H}_{15/2}$ -Grundzustand in 4f- oder 5d-Zustände in Frage. Letztere sind optisch erlaubt und weisen im Vergleich zu 4f-4f-Übergängen größenordnungsmäßig die 10^5 -fachen Übergangswahrscheinlichkeiten auf (vgl. Abschnitt 2.3.2). Bei allen in Abbildung 4.21 gezeigten Dy^{3+} -Banden mit einer Energie von mehr als 6,3eV handelt es sich um 4f-5d-Übergänge. Daraus folgen merklich niedrigere Energien für die tiefsten 5d-Zustände von Dy^{3+} -Ionen als sie in der Literatur für einen CaF_2 -Wirtskristall angegeben werden [Loh66]. Dort wird eine Absorptionsbande bei 7,3eV als niedrigster 4f-5d-Übergang bezeichnet. Eine Meßkurve aus dieser Quelle zeigt jedoch, daß auch dort abgeschwächte Dy^{3+} -Absorption bis hinab zu 6,3eV gemessen wurde. Eine Deutung dieser Strukturen wurde nicht geliefert. Das Beispiel $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ bestätigt, daß die niedrigsten 5d-Zustände trivalenten Seltener Erd-Ionen im Kristallfeld merklich unterhalb von den entsprechenden Niveaus eines freien Ions liegen können [Loh66, Shi&al92, Vis&al93].

In $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ zeigen die 4f-5d-Anregungsbanden zwischen etwa 6,3eV und 7,3eV bei 10K eine typische FWHM-Breite von 0,1eV.

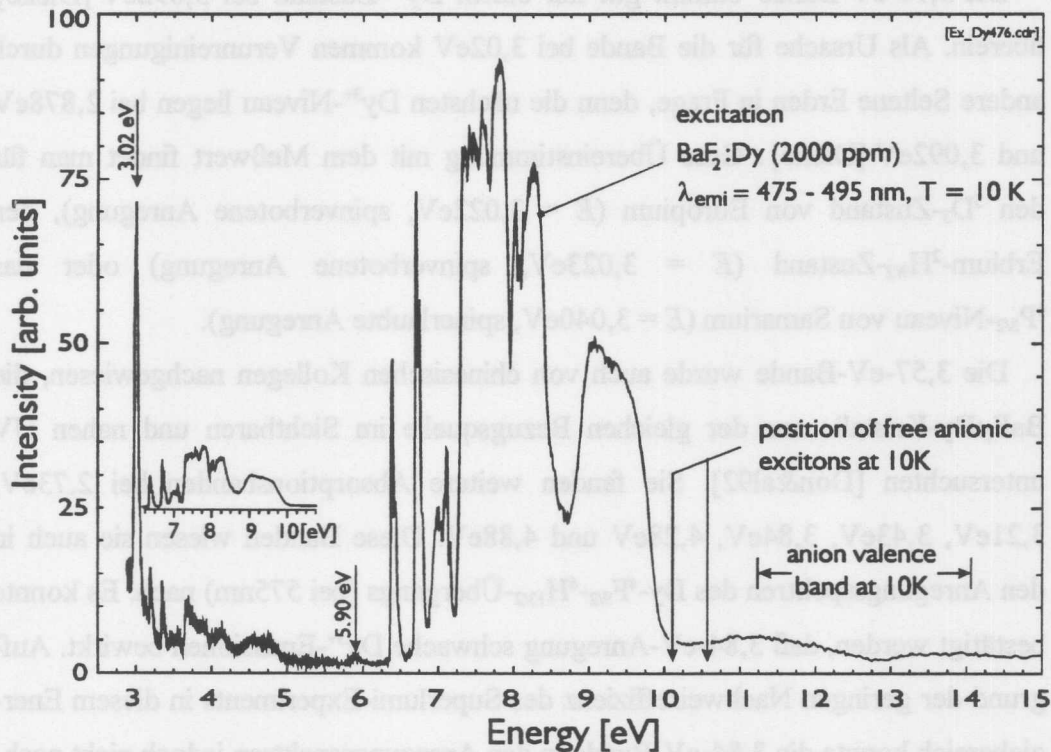


Abb. 4.21: Anregungsspektrum des ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{15/2}$ -Übergangs ($\lambda = 480\text{ nm}$) in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ (2000 ppm). Die markierten Banden bei $3,02\text{ eV}$ und $5,90\text{ eV}$ werden durch andere Seltene-Erd-Ionen verursacht (siehe Text). Die Banden zwischen $3,1\text{ eV}$ und $5,0\text{ eV}$ werden durch zweite Ordnung verursacht, wie der verkleinerte Ausschnitt des Anregungsspektrums deutlich macht.

4f-Zustände

Für Dy^{3+} -Ionen sind unterhalb einer Anregungsenergie von $6,3\text{ eV}$ Grundzustandsanregungen nur in 4f-Zustände möglich. Diese sind an der Superlumi-Apparatur aus den oben genannten Gründen nur eingeschränkt nachzuweisen. So können sämtliche Strukturen zwischen $3,15\text{ eV}$ und 5 eV in Abbildung 4.21 mit zweiter Ordnung erklärt werden. Nur bei $3,02\text{ eV}$ und $5,90\text{ eV}$ zeigen sich Anregungsbanden in erster Ordnung. Das Anregungsspektrum des ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{9/2}/{}^4F_{9/2}$ - ${}^6F_{11/2}$ -Übergangs (vgl. Abbildung 4.20) läßt außerdem Banden bei $3,10\text{ eV}$ und $3,57\text{ eV}$ erkennen.

Die 3,10-eV-Bande stimmt gut mit einem Dy^{3+} -Zustand bei 3,092eV [Dieke] überein. Als Ursache für die Bande bei 3,02eV kommen Verunreinigungen durch andere Seltene Erden in Frage, denn die nächsten Dy^{3+} -Niveaus liegen bei 2,878eV und 3,092eV [Dieke]. Gute Übereinstimmung mit dem Meßwert findet man für den 5D_3 -Zustand von Europium ($E = 3,022\text{eV}$, spinverbotene Anregung), den Erbium- ${}^2H_{9/2}$ -Zustand ($E = 3,023\text{eV}$, spinverbotene Anregung) oder das ${}^6P_{3/2}$ -Niveau von Samarium ($E = 3,040\text{eV}$, spinerlaubte Anregung).

Die 3,57-eV-Bande wurde auch von chinesischen Kollegen nachgewiesen, die $BaF_2:Dy$ -Kristalle aus der gleichen Bezugsquelle im Sichtbaren und nahen UV untersuchten [Don&al92]. Sie fanden weitere Absorptionsbanden bei 2,73eV, 3,21eV, 3,43eV, 3,84eV, 4,28eV und 4,88eV. Diese Banden wiesen sie auch in den Anregungsspektren des $Dy-{}^4F_{9/2}-{}^6H_{13/2}$ -Übergangs (bei 575nm) nach. Es konnte bestätigt werden, daß 3,84-eV-Anregung schwache Dy^{3+} -Emissionen bewirkt. Aufgrund der geringen Nachweiseffizienz des Superlumi-Experiments in diesem Energiebereich konnte die 3,84-eV-Bande in den Anregungsspektren jedoch nicht nachgewiesen werden.

Die 5,90-eV-Bande wurde in allen Anregungsspektren, die im Bereich zwischen ca. 380nm und 485nm, sowie im Bereich um 540nm gemacht wurden, gefunden. Diese Bande läßt sich als niedrigster 5d-Zustand von Tb^{3+} -Ionen identifizieren (vgl. [Loh66]). Anregung mit dieser Energie führt bei der BaF_2 -Probe mit 2000ppm Dysprosium zu Dy^{3+} - und Tb^{3+} -Emissionen (vgl. Abbildung 4.22). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Literatur [Don&al92].

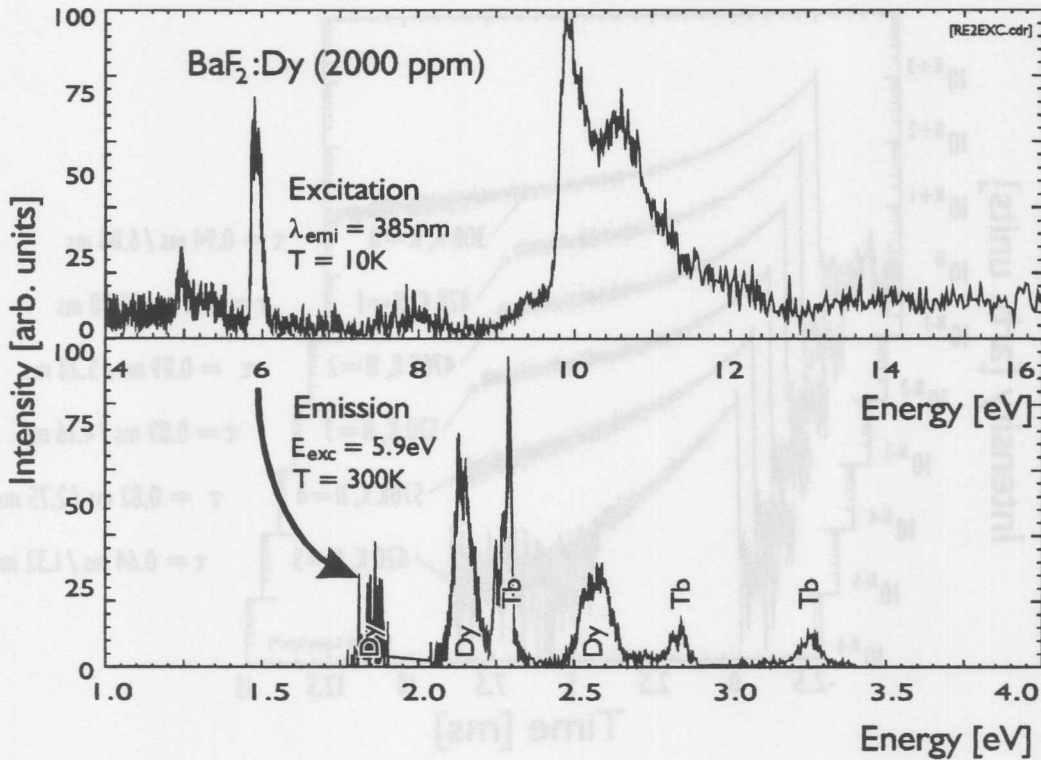


Abb. 4.22: Anregungsspektrum von BaF₂:Dy (2000ppm) für den Wellenlängenbereich um 385nm (oben). Die Strukturen zwischen 9,5eV und 12,5eV sind typisch für Anregungen von Self-Trapped-Exzitonen in dysprosiumdotierten BaF₂-Kristallen. Bei etwa 5,9eV läßt sich der niedrigste 5d-Zustand von Tb³⁺-Ionen deutlich erkennen. Anregung bei dieser Energie führt zu typischen Tb³⁺-Emissionen (untere Bildhälfte). Außerdem findet ein Energietransfer vom Terbium zum Dysprosium statt, so daß auch Dy³⁺-Linien sichtbar werden.

4.4.4 Lebensdauern der Dy³⁺Emissionen

Um die Lebensdauer eines ⁴F_{9/2} – ⁶H-Übergangs zu messen, wurde der ⁴F_{9/2} – ⁶H_{13/2}-Übergang in Zusammenarbeit mit T. Sandrock am Institut für Laser-Physik der Universität Hamburg untersucht. Die Anregung erfolgte über den ⁴I_{15/2}-Zustand. Es stellte sich heraus, daß die Abklingkurven gut durch zwei Exponentialfunktionen beschrieben werden können und sich die Lebensdauer beider Anteile mit steigender Temperatur verkürzt (vgl. Abbildung 4.23). Bei Raumtem-

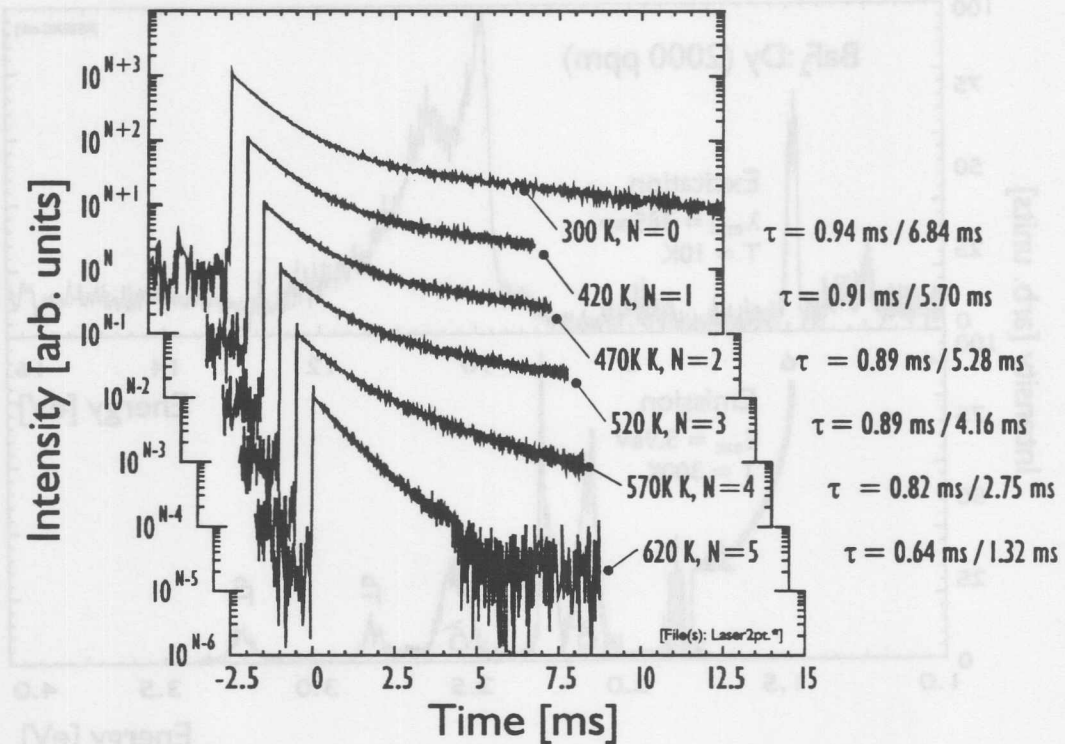


Abb. 4.23: Lebensdauer des ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{13/2}$ -Übergangs bei Anregung über den ${}^4I_{15/2}$ -Zustand bei Temperaturen zwischen 300K und 620K.

peratur ergibt sich eine effektive Lebensdauer von etwas mehr als einer Millisekunde. Auf eine ausführliche Diskussion der Zerfallskurven wird verzichtet, weil die Messungen an dem stark verunreinigten $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristall mit nominell 5% Dysprosium durchgeführt wurden. Messungen an weniger verunreinigten $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen würden mit Sicherheit längere Lebensdauern für die Dy^{3+} -Emissionen ergeben, weil die Verunreinigungen zusätzliche Zerfallskanäle für angeregte Dy^{3+} -Ionen darstellen.

4.4.5 Dysprosium-Dotierung und Kristalldefekte

Bevor im nächsten Abschnitt ein Modell präsentiert werden kann, das die Energietransfer-Prozesse in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen erklärt, ist es nötig zu klären, wie sich eine Dysprosium-Dotierung auf Gitterdefekte und Strahlenschädigung auswirkt.

In Kapitel 2 wurde gezeigt, daß in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ die Ladungskompensation hauptsächlich über interstitielle F^- -Ionen stattfindet, die Platz in den regelmäßigen Hohlräumen des Fluorit-Gitters finden. Trotzdem stellt jedes interstitielle F^- -Ion einen lokalen Kristalldefekt dar, der mit den I-Zentren (vgl. Kapitel 2.2.2) verwandt ist. Während die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Defekte im allgemeinen erst durch Strahlung erzeugt werden, wird durch Dotierung schon eine große Anzahl interstitieller F^- -Ionen als Kompensationsladungen im Kristall eingebaut.

Man kann vermuten, daß die interstitiellen F^- -Ionen Einfluß auf Löcher haben, genauso wie die Seltenen-Erd-Ionen Fallen für interstitielle F^- -Ionen [Dore88] und wahrscheinlich auch für bewegliche Elektronen darstellen. Dies würde die Erzeugung von STE- und CL-Zentren behindern. Eine Untersuchung der Empfindlichkeit von $\text{BaF}_2:\text{RE}$ -Kristallen gegenüber Strahlenschäden ergab, daß nur $\text{BaF}_2:\text{La}$ die Strahlungsresistenz von Bariumfluorid beibehält [Woo&al89]. RE steht dabei für die Elemente Lanthan, Cer, Neodym, Europium, Gadolinium oder Thulium. Strahlenschäden schwächen die Lumineszenzen.

Am Röntgen-Mikroskopie-Meßplatz des HasyLab, an dem im Vakuum-UV-Bereich etwa hundertmal höhere Photonenflußdichten als am Superlumi-Meßplatz erreicht werden [Voss96], treten innerhalb von Minuten Veränderungen in Emissionsspektren von $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ auf (vgl. Abbildung 4.24). Bei niedrigem Doris-Strahlstrom stellt sich nach etwa 5 Minuten eine Sättigung ein, so daß keine weiteren Veränderungen in den Spektren auftreten. Innerhalb dieser Zeitspanne wird die Intensität von Cross- und Dy^{3+} -Lumineszenz um knapp 50% und die der STE-Lumineszenz um ca. 25% geschwächt. Überträgt man dies auf die Verhältnisse an der Superlumi-Apparatur, dann sind in der Praxis Messungen von einigen Minuten möglich, ohne daß deutliche Veränderungen zu erwarten sind. Nach einigen

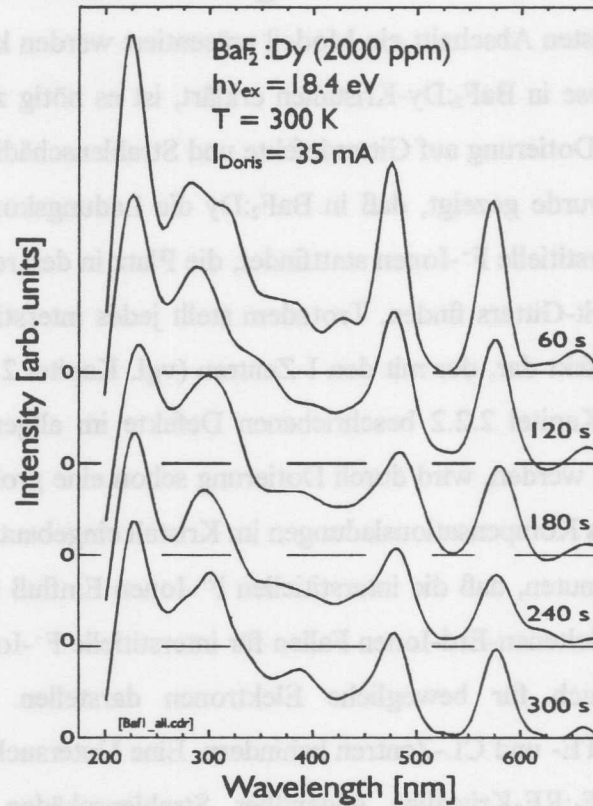


Abb. 4.24: Strahlenschädigung in dysprosiumdotierten BaF_2 -Kristallen bei Raumtemperatur. Die Messungen wurden von J. Voss und seinen Mitarbeitern am Röntgen-Mikroskop des Hasylab durchgeführt.

Stunden Bestrahlung ist der Prozeß der Strahlenschädigung im bestrahlten Bereich der Probe auch am Superlumi-Meßplatz abgeschlossen.

Fazit

Die Hauptemissionen der Dy^{3+} -Ionen in den untersuchten dysprosiumdotierten BaF_2 -Kristallen entfallen auf 4f-4f-Übergänge zwischen dem ${}^4\text{F}_{9/2}$ -Niveau und verschiedenen ${}^6\text{H}$ -Zuständen. Erst bei hohen Temperaturen erreichen Übergänge aus dem thermisch aktivierten ${}^4\text{I}_{15/2}$ -Niveau einen Anteil von wenigen Prozent an der

Gesamtintensität der Dy^{3+} -Emissionen. 5d-4f-Lumineszenzen ließen sich ebenso wenig wie Dy^{2+} -Emissionen nachweisen.

Verglichen mit den Dy^{3+} -Emissionen ist die Intensität von Übergängen anderer Seltener Erden (vorwiegend Terbium), die lediglich bei hohen Probertemperaturen beobachtet werden, ausgesprochen schwach. Das spricht dafür, daß Chemikalien hoher Reinheit bei der Kristallzucht verwendet wurden.

Im Transparenzbereich des BaF_2 -Wirtsgitters dominieren 5d-Anregungen die Anregungsspektren der $\text{Dy-}^4\text{F}_{9/2}\text{-}^6\text{H}$ -Übergänge. Nur wenige 4f-Zustände lassen sich überhaupt nachweisen. Dies ist auf die Verletzung der Parität bei der optischen Anregung von 4f-Zuständen zurückzuführen. Ein Teil der niederenergetischen Zustände in den Anregungsspektren wird durch andere Seltene Erden hervorgerufen. Offensichtlich bewirken die Verunreinigungen der Dotierung Absorption in einem Umfang, der mit der Absorption durch die 4f-Zustände der Dotierung vergleichbar ist.

Dysprosium-Dotierung ändert die Eigenschaften des BaF_2 -Kristalls in Hinblick auf Energietransfer-Prozesse. Die Dy^{3+} -Ionen und die Kompensationsladungen (interstitielle F^- -Ionen) stellen Fallen für Ladungsträger dar. Dies hat Einfluß auf Relaxation von beweglichen Ladungsträgern. Außerdem fördert Dotierung die Ausbildung von Strahlenschäden, die die Intensitäten der Lumineszenzen beeinträchtigen, erheblich.

4.5 Energietransfer-Prozesse in dysprosiumdotiertem Bariumfluorid

In diesem Unterkapitel werden die Prozesse behandelt, die Energie auf die untersuchten lumineszierenden Zentren übertragen oder zu ihrer Tilgung beitragen. Bei ausreichender Anregungsenergie können CL-Zentren, exzitonische Zustände oder andere Zentren gebildet werden. Die beweglichen Elektronen und Löcher können aber auch in Fallen eingefangen werden oder direkt Dy^{3+} -Zustände anregen (vgl. Abbildung 4.25).

4.5.1 Das Energieflußdiagramm

Primäre Anregung anionischer und kationische Zustände

Der Dysprosium-Gehalt der Probe ist ein ungefähres Maß für den Anteil der Vakuum-UV-Photonen, den Dy^{3+} -Ionen direkt absorbieren, wenn die Anregung nicht im Transparenzbereich des BaF_2 -Wirtsgitters stattfindet. Die Dy^{3+} -Ionen eines mit 0,0001% oder 1% Dysprosium dotierten Kristalls werden dementsprechend auch nur geringe Anteile der Anregungsenergie direkt aufnehmen können. Damit lassen sich aber keinesfalls die insbesondere bei hohen Temperaturen beobachteten starken Dy^{3+} -Emissionen erklären (vgl. Abbildung 4.1). Die beobachteten Dy^{3+} -Emissionen werden also hauptsächlich mit Energie gespeist, die das Wirtsgitter absorbiert hat. Das Energie-Flußdiagramm muß deshalb Energietransfers zwischen dem BaF_2 -Wirtsgitter und den Dy^{3+} -Ionen erklären (vgl. Abbildung 4.25).

Wird eine Anregungsenergie größer als die CL-Anregungsschwelle gewählt, werden Elektronen aus dem anionischen oder dem kationischen Valenzband ins Leitungsband angeregt. Das Verhältnis von kationischen zu anionischen Anregungen wird durch die Anregungsenergie bestimmt. Die Anregung anionischer Elektronen bewirkt in undotierten Kristallen meist die Bildung von (Self-Trapped-) Exzitonen, während kationische Anregungen zur Cross-Lumineszenz führen.

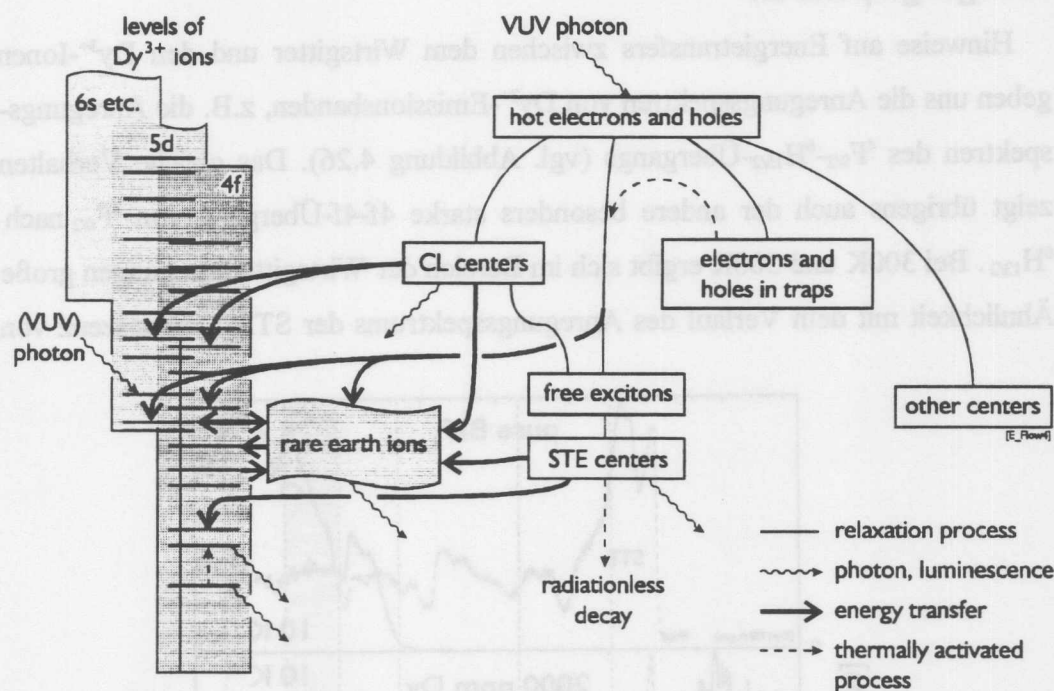


Abb. 4.25: Das vereinfachte Energie-Flußdiagramm zeigt Prozesse, die nach Anregung mit Vakuum-UV-Photonen in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ ablaufen. Prozesse, die etwas mit dem BaF_2 -Wirtsgitter zu tun haben, sind rechts und in der Mitte dargestellt. Energietransfers führen dazu, daß Dy^{3+} - und andere Seltene-Erd-Ionen, die in der Abbildung auf der linken Seite als grau unterlegte Flächen dargestellt sind, angeregt werden. Zustände höherer Energie werden in der Abbildung oberhalb von energetisch tiefer gelegenen dargestellt.

Da durch den CL-Prozeß Löcher im Anionen-Valenzband geschaffen werden, können sich anschließend ebenfalls (Self-Trapped-) Exzitonen ausbilden (vgl. Abbildung 4.25). Die Elektronen, die ursprünglich aus dem Kationen-Valenzband stammen und nun an der Exzitonenbildung beteiligt sind, nehmen tiefere Leitungsbandszustände als Elektronen ein, die bei gleicher Anregungsenergie aus dem Anionen-Valenzband ins Leitungsband angeregt wurden. D.h. die Relaxationskaskade dieser Leitungsbändelektroden ist vergleichsweise kurz.

Anregungsspektren

Hinweise auf Energietransfers zwischen dem Wirtsgitter und den Dy^{3+} -Ionen geben uns die Anregungsspektren von Dy^{3+} -Emissionsbanden, z.B. die Anregungsspektren des ${}^4\text{F}_{9/2}$ - ${}^6\text{H}_{15/2}$ -Übergangs (vgl. Abbildung 4.26). Das gleiche Verhalten zeigt übrigens auch der andere besonders starke 4f-4f-Übergang von ${}^4\text{F}_{9/2}$ nach ${}^6\text{H}_{13/2}$. Bei 300K und 500K ergibt sich im Bereich der Wirtsgitteranregungen große Ähnlichkeit mit dem Verlauf des Anregungsspektrums der STE-Lumineszenz von

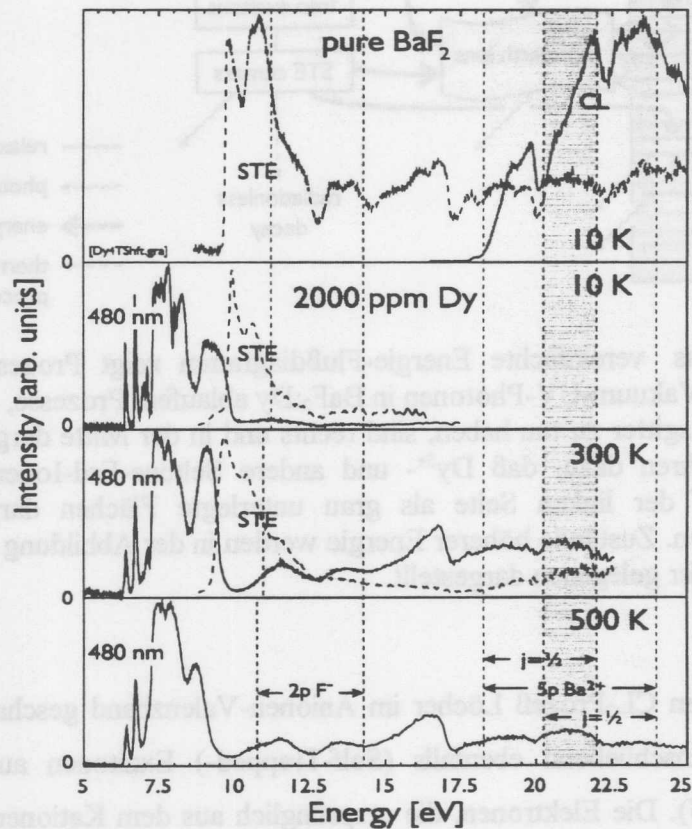


Abb. 4.26, oberes Diagramm: Die Anregungsspektren der Cross- und STE-Lumineszenz eines undotierten BaF_2 -Kristalls bei einer Temperatur von 10K.

Untere Diagramme: Die Anregungsspektren der STE-Lumineszenz (gestrichelt) und des ${}^6\text{H}_{15/2}$ - ${}^4\text{F}_{9/2}$ -Übergangs in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ (2000ppm) bei 10K, 300K und 500K. Gestrichelte Bereiche markieren die Lage der beiden Valenzbänder des Wirtskristalls.

undotiertem Bariumfluorid. Offensichtlich werden Charakteristika der STE-Anregungsspektren auf die ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{15/2}$ -Anregungsspektren vererbt.

Relativ hohe Quantenausbeuten weisen die ${}^4F_{9/2}$ - 6H -Übergänge im Bereich der 5d-Zustände ab etwa 6,3eV auf. Die 5d-Anregungsbanden reichen bei 12K bis 10,0eV, bei Raumtemperatur bis 9,65eV und bei 500K bis 9,30eV (siehe Abbildung 4.26).

Indirekte Anregungen über das Wirtsgitter sind bei niedrigen Temperaturen noch nicht effektiv. Bei 300K und 500K hat sich dies merklich geändert. Die Anregungsspektren der ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{13/2}$ -Emission zeigen große Ähnlichkeit mit dem Verlauf des STE-Anregungsspektrums von undotiertem Bariumfluorid oberhalb von 12eV. Es kommt also zu einem Energietransfer von STE-Zentren oder deren Vorstufen auf die Dy^{3+} -Ionen. Gleichzeitig verändert die Dotierung das STE-Anregungsspektrum.

Das Anregungsspektrum eines undotierten Kristalls erreicht zwei dominante Maxima im exzitonischen Bereich des Anionen-Valenzbandes. Danach fällt die Kurve auf Werte ab, die bei etwa einem Drittel des Maximalwertes liegen. In dotierten Kristallen ist dieser Abfall noch stärker ausgeprägt - besonders bei höheren Temperaturen. Auch der exzitonische Bereich des STE-Anregungsspektrums ist durch die Dotierung betroffen. Absorption durch Dy^{3+} -5d-Zustände verschiebt den Einsatz des STE-Anregungsspektrums gegenüber undotierten Kristallen um 0,1eV zu größeren Energien hin und verändert die Steilheit des Einsatzes. Die exzitonischen Banden in den STE-Anregungsspektren von $BaF_2:Dy$ sind insgesamt schmaler als in undotierten Kristallen. Nd-Dotierung [Ale&a191] und Dotierung mit einigen anderen Seltenen Erden [Makhov96] bewirken ähnliche Veränderungen in den Anregungsspektren der STE-Lumineszenz, so daß die Messungen an $BaF_2:Dy$ den Erwartungen entsprechen.

Die Temperaturabhängigkeit des STE-Einsatzes wird von der thermischen Verschiebung der Anionen-Valenzbandoberkante hervorgerufen; die Valenzbandober-

kante verschiebt sich in Bariumfluorid mit $0,95 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$ [Kuu&al91]. Außerdem tritt mit Sicherheit eine thermische Verbreiterung der Exzitonenbanden auf.

Die Anregungsspektren der Dy^{3+} -Emissionen zeigen keinen signifikanten Anstieg bei Erreichen der CL-Anregungsschwelle. D.h. aus den Anregungsspektren läßt sich nicht ablesen, daß Dysprosium-Dotierung die Cross-Lumineszenz schwächt.

Energietransfers von Cross- und STE-Lumineszenz-Zentren auf Dy^{3+} -Ionen

In Bezug auf Cross- und STE-Lumineszenz sind zwei Fälle von Interesse: Energietransfers zwischen beweglichen Ladungsträgern und Dy^{3+} -Ionen während der Ladungsträgerrelaxation auf Kosten der Erzeugung von CL-Zentren und Self-Trapped-Exzitonen oder Energietransfers auf Dy^{3+} -Ionen als Alternative zum strahlenden Zerfall dieser Zentren. Im zweiten Fall zeigen sich Veränderungen in den Zerfallskurven von Cross- und STE-Lumineszenz, denn die Energietransfers bewirken, daß die Zerfälle nicht mehr rein exponentiell erfolgen (vgl. Gleichung 2.20). Aus der Form der Zerfallskurven wird im Abschnitt 4.5.2 der kritische Radius für CL- Dy^{3+} - und STE- Dy^{3+} -Energietransfers bestimmt.

Während der Thermalisierung sind Elektronen und Löcher beweglich. Somit ist es möglich, daß sie von dem elektrischen Dipol-Feld, das Dy^{3+} - und interstitielle F^- -Ionen ausbilden, angezogen werden oder anderen Störstellen nahe kommen. Daraufhin kann es zu Energietransfers auf Dy^{3+} -Ionen, Kompensationsladung oder Störstellen kommen. Aus den STE-Zerfallskurven kann man ableiten, daß sich für Elektronen, die mit 18-eV-Photonen aus dem Anionen-Valenzband heraus ins Leitungsband angeregt werden, Relaxationsdauern von etwa 30ns ergeben (vgl. Abschnitt 4.3.2). Die vergleichsweise langsame Relaxation dieser Leitungsbandelektronen dürfte die Wahrscheinlichkeit für Energietransfers auf Dy^{3+} -Ionen und Störstellen so weit erhöhen, daß die Bildung von Self-Trapped-Exzitonen meßbar beeinträchtigt wird, wie im Abschnitt 4.5.3 noch gezeigt wird.

Bei der Bildung von CL-Zentren spielen Relaxationen innerhalb des Leitungsbandes keine Rolle, da keine Leitungsbandelektronen am CL-Prozeß beteiligt sind. Bevor es zur Cross-Lumineszenz kommen kann, müssen jedoch die Löcher an die Oberkante des Kationen-Valenzbandes relaxiert sein. Dies geschieht innerhalb von etwa 1ps bis 10ps.

Störstellen

Dotierung mit Dysprosium und den meisten anderen Seltenen Erden [Woo&al89] setzt die Schwelle für die Erzeugung von Störstellen herab³. Ein Teil dieser Störstellen wird für bewegliche Ladungsträger zu einer Falle, so daß in dotierten Kristallen ein größerer Anteil der Ladungsträger von Fallen eingefangen wird als in undotierten Kristallen. Ob die Ladungsträger dabei dauerhaft gefangen bleiben oder nach einiger Zeit wieder freigesetzt werden, hängt von der Temperatur ab. In dotierten Kristallen wird ein merklicher Anteil der eingestrahnten Energie Zentren zugeführt, die weder direkt noch indirekt zu Lumineszenz beitragen. In Abbildung 4.25 sind diese Störstellen als „other centers“ bezeichnet.

Außerdem ist es möglich, daß Störstellen und Gitterdefekte - auch die Dy^{3+} -Ionen und ihre Kompensationsladungen - zu einer Lebensdauerverkürzung von STE-Emissionen beitragen. Zur STE-Lebensdauerverkürzung kommt es, wenn die Gitterverzerrungen das thermische Quenching der STE-Lumineszenz beschleunigen. Der Effekt läßt sich im Rahmen eines Konfigurationskoordinaten-Modells erklären und beruht nicht auf Energietransfers [Dor&al92].

Verunreinigungen durch andere Seltene Erden

In dysprosiumdotierten BaF_2 -Kristallen kommen geringe Mengen anderer Seltenen Erden als Verunreinigungen vor. Insbesondere das Element Terbium konnte spektroskopisch und per Mikrosonde nachgewiesen werden. Verunreinigungen dieser Art lassen sich selektiv über ihre 4f- und 5d-Niveaus innerhalb des Transpa-

³ Bei niedrigen Temperaturen ist diese Schwelle auch in undotierten Kristallen schon deutlich abgesenkt (vgl. Abschnitt 4.3.3).

renzbereichs von Bariumfluorid oder per Energietransfer anregen. Die Intensität ihrer Emissionen bleibt bei Raumtemperatur und Anregung über das Wirtsgitter aufgrund ihres geringen relativen Anteils am Kristall verglichen mit den Dy^{3+} -Emissionen sehr gering.

5d-Zustände trivalenter Seltener-Erd-Ionen lassen effektive Energietransfers erwarten, weil 4f-5d-Anregungen der Paritätsauswahlregel für optische Dipolübergänge genügen und deshalb stark absorbieren. In einem CaF_2 -Kristall weisen Cer-, Praseodym- und Terbium-Ionen die 5d-Zustände mit den niedrigsten Energien auf [Loh66]. Im BaF_2 -Wirtsgitter wird eine 5d-Bande von Tb^{3+} -Ionen bei einer Energie von 5,90eV gefunden (vgl. Abbildung 4.22). Diese Tb^{3+} -Bande führt bei Anregungen oberhalb der CL-Anregungsschwelle zu einem großen Überlapp mit der Cross-Lumineszenz und läßt dementsprechend eine effektive CL-Tilgung erwarten. Das ist der Grund, weshalb die Emissionen von Tb^{3+} -Verunreinigungen in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ bei Anregung über das Wirtsgitter sichtbar werden und so in den Messungen zu Abbildung 4.19 erscheinen. Bei den meisten anderen Seltenen-Erd-Ionen ergibt sich kein Überlapp zwischen der Cross-Lumineszenz und 5d-Zuständen. Dy^{3+} -Ionen weisen ebenfalls vergleichsweise niederenergetische 5d-Zustände auf, so daß auch hier CL-Tilgung über 5d-Niveaus möglich ist.

Eine Tilgung der STE-Lumineszenz mit trivalenten Seltenen-Erd-Ionen ist nur über 4f-Niveaus möglich, weil keinerlei 5d-Niveaus mit der STE-Bande überlappen. Die einzige Ausnahme von dieser Regel bilden 5d-Zustände von Ce^{3+} -Ionen. Es ist möglich, daß die 4f-Zustände anderer Seltenen Erden einen größeren spektralen Überlapp mit der STE-Bande aufweisen als die 4f-Zustände von Dy^{3+} -Ionen und deshalb selbst Spuren dieser Elemente einen gewissen Beitrag zur STE-Tilgung leisten können. Ein Gemisch Seltenen Erden als Grundlage der BaF_2 -Dotierung führt mit Sicherheit zur Tilgung von Cross- und STE-Lumineszenz.

4.5.2 Kritische Radien

Der kritische Radius eines Energietransfers ist ein Maß dafür, wie effektiv der Transfer eine Lumineszenz zu tilgen vermag. Große kritische Radien sind gleichbedeutend mit effektiven Energietransfers. Im Hinblick auf eine Anwendung als Szintillator, wäre es also wünschenswert, wenn der kritische Radius für CL-Dy³⁺-Energietransfers deutlich kleiner als der für STE-Dy³⁺-Energietransfers ist. Im folgenden werden aus den Zerfallskurven von Cross- und STE-Lumineszenz kritische Radien bestimmt. Die Werte werden mit denen der kritischen Radien in BaF₂:Ce verglichen. Außerdem wird diskutiert, welche Bedingungen die kritischen Radien der hier untersuchten Energietransfer-Prozesse beeinflussen.

Der kritische Radius für CL-Dy³⁺-Energietransfers

Der kritische Radius von CL-Dy³⁺-Energietransfers wird nun aus der Veränderung, die die CL-Zerfallskurven durch Dotierung erfahren, hergeleitet. Dazu wird zunächst die CL-Lebensdauer τ_D^{rad} für undotierte BaF₂-Kristalle bestimmt. Die Zerfallskurve eines solchen Kristalls ist in der oberen Hälfte von Abbildung 4.27 durch eine Punktwolke dargestellt. Im Falle der undotierten Probe wird ein einfacher exponentieller Zerfall erwartet, bei dem thermische Tilgung keine Rolle spielt. Die Unterschiede zwischen der Messung und dem berechneten Zerfall (siehe graue Fläche in der Abbildung, vgl. Gleichung 2.15) beruhen auf der zeitlichen Ausdehnung der Strahlungspulse, die für die Anregung der Cross-Lumineszenz sorgen. Die relevante gemessene FWHM-Breite dieser Pulse beträgt bei den hier gezeigten Messungen 0,68ns. Zudem tritt 2ns nach dem eigentlichen Anregungspulse ein schwacher Nebenpuls auf, der zu einer scheinbaren Verlängerung der CL-Lebensdauer führt. Um einen Vergleich zwischen einer berechneten Zerfallskurve und einer gemessenen Kurve durchführen zu können, muß deshalb die berechnete Kurve mit einer gemessenen Anregungscharakteristik gefaltet werden. Nun gelingt eine sehr gute Anpassung an die Meßwerte für eine CL-Lebensdauer τ_D^{rad} von $0,89 \pm 0,01$ ns.

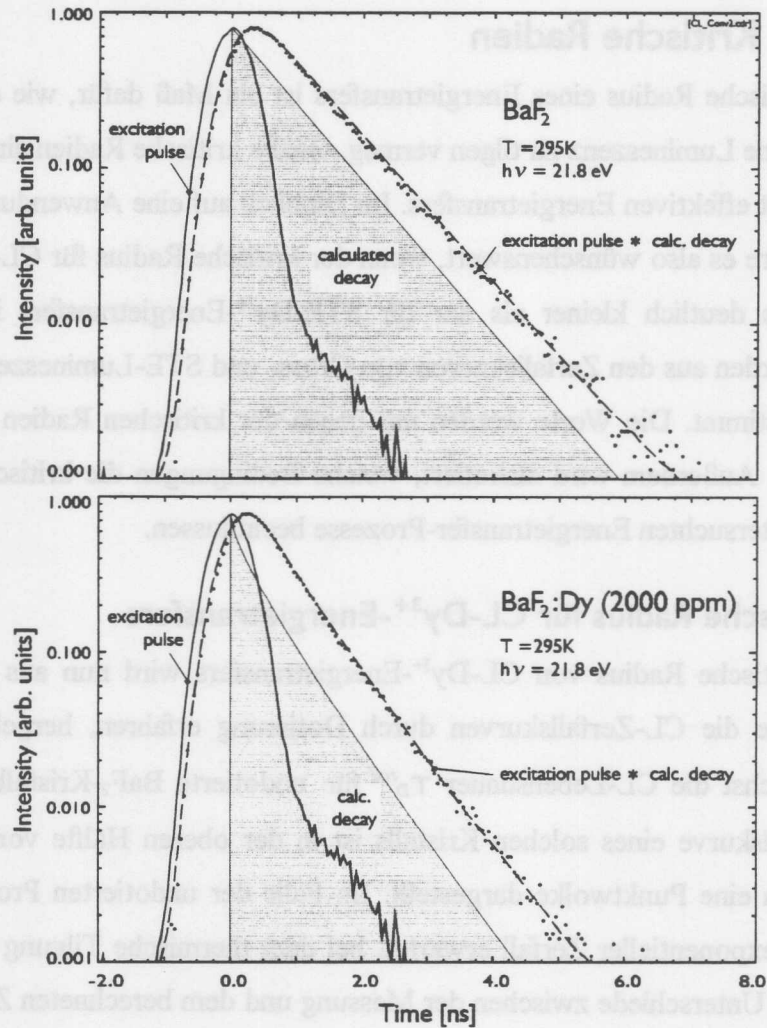


Abb. 4.27: CL-Zerfallskurven eines undotierten und eines dysprosiumdotierten BaF_2 -Kristalls bei 295K. Dy^{3+} -Dotierung bewirkt eine Verkürzung der CL-Lebensdauer. Damit die berechneten Kurven mit den gemessenen verglichen werden können, muß zunächst eine Faltung mit der Anregungsfunktion durchgeführt werden.

In der unteren Hälfte von Abbildung 4.27 ist die Zerfallskurve einer $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Probe mit 2000ppm Dysprosium dargestellt. Die Lebensdauerverkürzung in Folge der Dysprosium-Dotierung wird gemäß Abschnitt 2.4 durch den zweiten, den zeitabhängigen Term im Exponenten von Gleichung 2.20 ausgedrückt:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_D^{rad}} - \beta \times \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{rad}}}}$$

Unter Verwendung von $\tau_D^{rad} = 0,89\text{ns}$ ergibt Gleichung 2.20 eine gute Anpassung an die Meßwerte für $\beta = 0,8$. Das entspricht gemäß Gleichung 2.21 einem kritischen Radius des CL-Dy³⁺-Energietransfers von $14,7\text{\AA}$.

Der kritische Radius für STE-Dy³⁺-Energietransfers

In Abbildung 4.28 sind STE-Lebensdauermessungen bei einer Temperatur von 295K für einen undotierten und einen dysprosiumdotierten BaF₂-Kristall zu sehen. Die Anregung erfolgte in beiden Fällen über das anionische Exziton bei 9,80eV. Die Periode t_{exc} der Anregungspulse betrug 964ns („Single Bunch Mode“). Bei logarithmischer Darstellung des STE-Zerfalls der undotierten Probe (helle Punktswolke in Abbildung 4.28) wird durch die periodische Anregung die Intensität, nicht aber die für die Bestimmung der STE-Lebensdauer entscheidende Steilheit der Kurve beeinflusst. Die STE-Lebensdauer beträgt $660 \pm 10\text{ns}$.

Periodische Anregung beeinflusst jedoch den Verlauf der Zerfallskurve eines STE-Zerfalls, der durch Energietransfer-Prozesse beschleunigt wird. In diesem Fall kann der Parameter β (vgl. Gleichung 2.20) nur dann korrekt bestimmt werden, wenn vorausgegangene Anregungspulse bei der Simulation des STE-Zerfalls berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Summation gemäß

$$I(t) = I_0 \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{t}{\tau_D} + i \cdot \frac{t_{exc}}{t_D}\right) - \beta \sqrt{\frac{t}{\tau_D} + i \cdot \frac{t_{exc}}{\tau_D}}} \quad (4.1)$$

Bei der BaF₂:Dy-Probe mit einem Dysprosiumgehalt von 2000ppm (schwarze Punkte in Abbildung 4.28) wurden die Terme von $i = 0$ bis $i = 5$ verwendet. Die

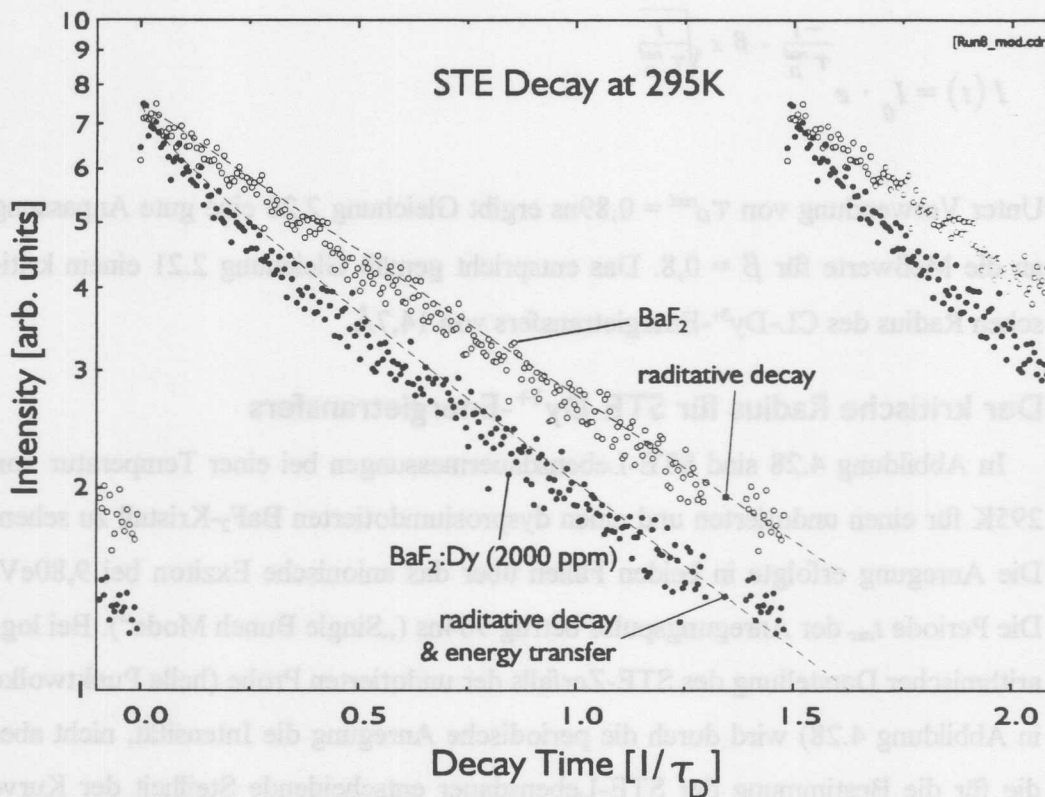


Abb. 4.28: STE-Zerfallskurven von BaF_2 -Kristallen mit einem Dysprosiumanteil von 0ppm (weiße Punkte) und 2000ppm (schwarze Punkte) bei periodischer Anregung durch 9,80-eV-Photonen. Die Proben temperaturen betragen 295K. Im Falle der undotierten Probe, stellt ein exponentieller Zerfall infolge strahlender Rekombination und thermischer Tilgung eine gut Anpassung dar (obere gestrichelte Kurve). Bei der dotierten Probe bewirken STE- Dy^{3+} -Energietransfers einen anderen zeitlichen Verlauf des STE-Zerfalls (untere gestrichelte Kurve, vgl. Gleichung 2.20).

beste Anpassung an die Meßwerte führt zu einem β -Wert von 0,30. Das ergibt einen kritischen Radius von 10,6Å für STE- Dy^{3+} -Energietransfers.

Im Abschnitt 2.4 wurde der kritische Radius als die Entfernung definiert, für die sich gleiche Wahrscheinlichkeiten für strahlenden Zerfall und Energietransfer ergeben. Im Falle von STE-Donatoren tritt bei Raumtemperatur jedoch zusätzlich thermische Tilgung auf, die den oben berechneten kritischen Radius beeinflusst.

Wenn man annimmt, daß die Wahrscheinlichkeit für thermische Tilgung in dotierten und undotierten Kristallen weitgehend gleich ist, kann für den kritischen Radius des STE-Dy³⁺-Energietransfers eine einfache Tilgungskorrektur durchgeführt werden: Die Lebensdauer τ_D^{rad} thermisch nicht getilgter Self-Trapped-Exzitonen in Bariumfluorid kann man aus einem Arrhenius-Plot wie Abbildung 4.14 ablesen. Sie liegt bei etwa 2000ns. Thermische Tilgung verkürzt die gemessene STE-Lebensdauer in Bariumfluorid bei einer Temperatur von 295K auf $\tau_D = 660\text{ns}$ (vgl. Abbildung 4.28). Dies bedeutet, daß bei einem Donator-Akzeptor-Abstand, der dem oben berechneten kritischen Radius entspricht, die Wahrscheinlichkeit für Energietransfers tatsächlich etwa dreimal höher ist, als die für strahlende STE-Rekombinationen. Aufgrund der r^{-6} -Abhängigkeit bewirkt eine Vergrößerung des kritischen Radius um den Faktor $(\tau_D/\tau_D^{rad})^{-1/6} \approx 1,20$ eine Verringerung der Energietransfer-Wahrscheinlichkeit um den Faktor τ_D/τ_D^{rad} . Der zuvor berechnete kritische Radius muß demnach um 20% vergrößert werden, damit er obiger Definition entspricht⁴. Der kritische Radius für STE-Dy³⁺-Energietransfers beträgt somit 12,8Å. Dieser kritische Radius ist im Gegensatz zum zuvor berechneten nicht mehr temperaturabhängig. Letztlich ist es aber eine Definitionsfrage, ob bei der Bestimmung des kritischen Radius die thermische Tilgung berücksichtigt wird oder nicht.

Der kritische Radius für STE-Dy³⁺-Energietransfers wurde unter der Voraussetzung bestimmt, daß keine Energiemigration stattfindet. Ergebnisse, die im Abschnitt 4.5.3 präsentiert werden, weisen aber auf STE-Hopping hin. Der kritische Radius ist insofern möglicherweise mit einem systematischen Fehler behaftet.

Bedingungen für den Energietransfer

G. Blasse gibt an, daß kritische Radien für Dipol-Übergänge unter günstigen Voraussetzungen 27Å erreichen können [Blasse79]. Die kritischen Radien für CL-

4 Visser et al. geben für Raumtemperatur STE-Lebensdauern von 620ns und $1300 \pm 200\text{ns}$ (thermisch nicht getilgt) an [Vis&al93]. Damit ergibt sich ein Korrekturfaktor $(620\text{ns}/1300\text{ns})^{-1/6} \approx 1,13$.

Dy^{3+} -, bzw. STE- Dy^{3+} -Energietransfers in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen sind jedoch deutlich kleiner. Eine Begründung hierfür liefert Abschnitt 2.4: damit das Integral in Gleichung 2.13 und damit der kritische Radius große Werte annimmt, ist ein guter Überlapp zwischen der normierten Donator-Emissionscharakteristik f_D und der ebenfalls normierten Akzeptor-Absorption F_A notwendig. Anstelle von Absorptionsspektren kann man Anregungsspektren verwenden, um den Überlapp zu untersuchen, denn die Strukturen in Anregungsspektren werden von den gleichen Zuständen wie die Absorptionen hervorgerufen [Blasse79].

Man erkennt in Abbildung 4.29 einen Überlapp zwischen den niederenergetischen Dysprosium-5d-Banden im Anregungsspektrum und den hochenergetischen

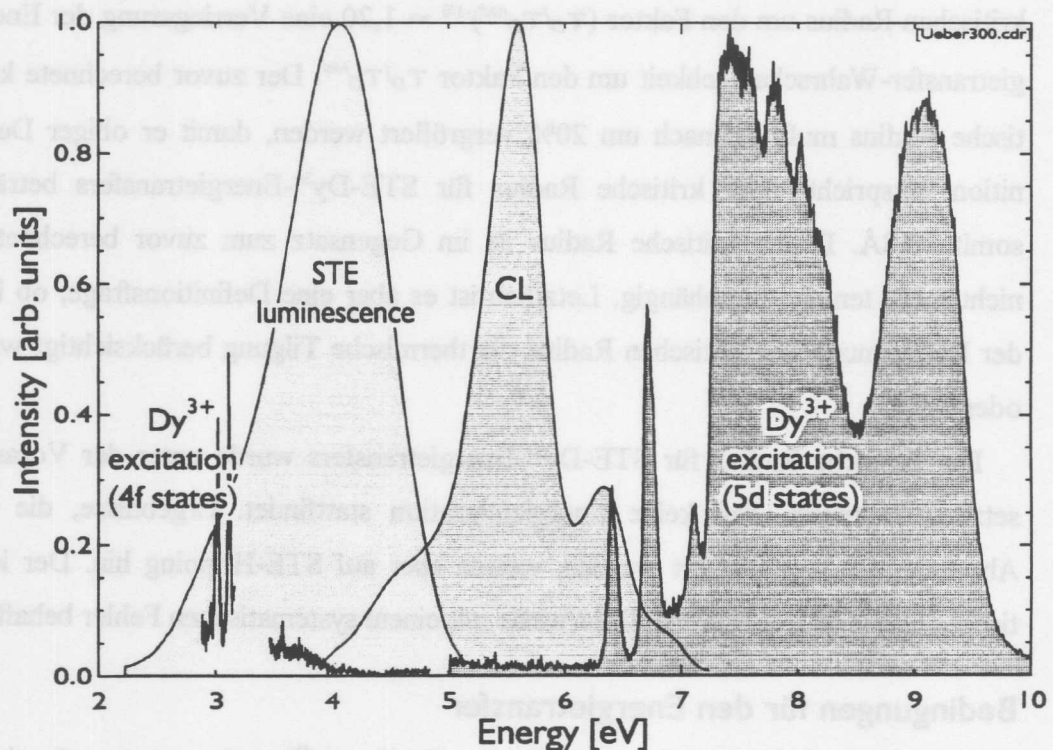


Abb. 4.29: Der Überlapp von Cross- und STE-Lumineszenz mit den Anregungsspektren von Dy^{3+} -Emissionen bei Raumtemperatur. Die Intensitäten der 4f- und 5d-Zustände in den Anregungsspektren sind nicht vergleichbar.

CL-Emissionsbanden. Im Gegensatz dazu kommt es zwischen der STE-Lumineszenz und den 5d-Zuständen zu keinerlei Überlapp. Die beobachteten STE-Dy³⁺-Energietransfers beruhen statt dessen auf einem Überlapp mit zahlreichen 4f-Zuständen im Bereich der STE-Emission. Diese 4f-Zustände lassen sich an der Superlumi-Apparatur aus technischen Gründen und aufgrund ihrer teilweise sehr geringen Intensitäten schlecht oder gar nicht messen. Aus den oben bestimmten kritischen Radien läßt sich aber ableiten, daß der Überlapp zwischen der STE-Bande und den Dysprosium-4f-Zuständen wahrscheinlich geringer als der zwischen den CL-Banden und den 5d-Niveaus ausfällt.

Der Einfluß von Verunreinigungen durch andere Seltene Erden

In Abbildung 4.22 ist ein Anregungsspektrum eines BaF₂:Dy-Kristalls gezeigt, das eine starke 5d-Bande von trivalenten Terbium-Ionen bei 5,90eV aufweist. Da diese markante Bande mit dem Randbereich der CL-Hauptbande überlappt, ist ein recht großer kritischer Radius für CL-Tb³⁺-Energietransfers zu erwarten. Aufgrund des geringen Terbium-Anteils der untersuchten Proben, gehe ich davon aus, daß solche Prozesse eine untergeordnete Rolle bei der CL-Tilgung spielen. 5d-Zustände anderer Seltener-Erd-Verunreinigungen konnten in den Anregungsspektren nicht nachgewiesen werden.

Eine STE-Tilgung kann von allen Seltenen-Erd-Ionen, die 4f-Niveaus im Energiebereich der STE-Bande aufweisen, vermittelt werden. Je mehr geeignete Zustände vorhanden sind und je größer die Absorption durch diese Zustände ist, desto größer wird der kritische Radius für entsprechende Energietransfers. Da sich Dy³⁺-Ionen aber gerade durch eine besonders große Zahl von 4f-Zuständen im interessanten Energiebereich auszeichnen, werden die entsprechenden kritischen Radien für andere Seltene-Erd-Ionen meist kleiner sein als der für STE-Dy³⁺-Energietransfers. Somit ist zu erwarten, daß sich in schwach verunreinigten Kristallen keine nennenswerte zusätzliche STE-Tilgung durch die Ionen anderer Seltenen Erden ergibt.

Vergleich mit den Energietransfers in BaF₂:Ce

Auch mit einer Cer-Dotierung von BaF₂-Kristallen ist es möglich, die Intensität von Cross- und STE-Lumineszenz zu schwächen. Bei Cer-Anteilen von weniger als etwa 1% dominieren zwei Banden bei 4,3eV und 6,1eV die Anregungsspektren der Ce³⁺-Emissionen (abgebildet in [Shi&al92]). Diese beiden Banden werden von 5d-Zuständen isolierter Ce³⁺-Ionen hervorgerufen⁵ [Vis&al93].

Ab einem Cer-Gehalt der BaF₂-Kristalle von 1000ppm läßt sich keine Cross-Lumineszenz nachweisen [Shi&al92]. Somit ist die CL-Tilgung in BaF₂:Ce eindeutig stärker als in BaF₂:Dy, denn der hier untersuchte Kristall mit 2000ppm Dysprosium zeigt sowohl Cross-, als auch STE-Lumineszenz. Die starke CL-Tilgung durch Ce³⁺-Ionen beruht auf dem großen Überlapp der erwähnten Cer-5d-Banden mit der Cross-Lumineszenz. Dieser Umstand läßt einen größeren kritischen Radius als in BaF₂:Dy erwarten. Visser et al. fanden einen Wert, der 15% unterhalb des in dieser Arbeit berechneten Wertes liegt (vgl. Tabelle 4.4).

Die STE-Tilgung wird in BaF₂:Ce-Kristallen von einem geringen Überlapp der 5d-Bande bei 4,3eV mit der STE-Lumineszenz vermittelt. Die Cer-Mindestkonzentration für eine vollständige STE-Tilgung liegt mit etwa 1% [Shi&al92] zehnmal höher als die Mindestkonzentration für die CL-Tilgung. D.h. die Cross-Lumineszenz wird durch die Cer-Dotierung eindeutig stärker getilgt als die Lumineszenz von Self-Trapped-Exzitonen. Der kritische Radius, den Visser et al. für STE-Ce³⁺-Energietransfers berechnet haben, liegt jedoch recht deutlich über dem von CL-Ce³⁺-Prozessen (vgl. Tabelle 4.4).

Das Beispiel BaF₂:Dy zeigt, daß nicht nur Energietransfers die STE-Intensität verringern, sondern daß zusätzlich auch Prozesse zwischen beweglichen Ladungsträgern und den Seltenen-Erd-Ionen die STE-Erzeugung behindern. Insofern ist es nicht zulässig, anhand der kritischen Radien zu entscheiden, ob die Cross- oder die STE-Lumineszenz stärker getilgt wird. Im Rahmen der nun folgenden Untersu-

⁵ Bei höheren Cer-Konzentrationen ändert sich das Absorptionsverhalten von BaF₂:Ce, weil sich zunehmend Ce₂- und Ce₃-Komplexe bilden, die über andere Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften als isolierte Cer-Ionen verfügen [Vis&al93].

chung des Temperaturverhaltens wird die Frage beantwortet, wie sehr sich die Wechselwirkungen zwischen beweglichen Ladungsträgern und den Dy^{3+} -Ionen auf die STE-Tilgung auswirken.

Donator	Akzeptor	β	r [Å]
CL	Dy^{3+}	$0,80 \pm 0,04$	$14,8 \pm 0,3$
STE	Dy^{3+}	$0,30 \pm 0,04$	$10,6 \pm 0,5$
		%	$12,7 \pm 0,6^{(1)}$
CL	Ce^{3+}	%	$12,5 \pm 0,5$ [Vis&al93]
STE	Ce^{3+}	%	$16,4 \pm 0,7$ [Vis&al93]

⁽¹⁾ mit Korrektur wegen thermischer Tilgung der Self-Trapped-Exzitonen

Tab. 4.4: Wiedergegeben sind die kritischen Radien der Energietransfer-Prozesse, die zur Tilgung von CL- und STE-Zentren in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ und $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ betragen. Für $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ wurden die Werte aus dem zeitlichen Verlauf des Zerfalls von Cross- und STE-Zentren bestimmt. Der Parameters β ist ein Maß für die Veränderungen, die eine Zerfallskurve durch Energietransfers erfährt (vgl. Gleichungen 2.19 - 2.21). Zum Vergleich sind Literaturwerte für die kritischen Radien der Energietransfer-Prozesse in $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ angegeben.

4.5.3 Temperaturverhalten

Im Energieflußdiagramm (vgl. Abbildung 4.25) sind einige Prozesse als temperaturabhängig klassifiziert. Im folgenden wird zunächst der Einfluß der Temperatur auf die STE-Tilgung beschrieben und die Intensität von Dy^{3+} -Emissionen untersucht. Aufgrund dieser Untersuchungen wird dann die Temperaturabhängigkeit der Energietransfer-Prozesse analysiert.

Die Ergebnisse basieren auf der Auswertung von Emissionsspektren im Temperaturbereich zwischen 5K und 550K, wie sie auch in Abbildung 4.1 zu sehen sind. Die Spektren wurden auf die Intensität der Cross-Lumineszenz normiert, um die Intensitäten der Emissionen von verschiedenen Kristallen miteinander vergleichen zu können. Dabei wurde CL-Tilgung infolge von CL- Dy^{3+} -Energietransfers nicht

berücksichtigt. Experimentelle Gründe sprechen gegen eine Bewertung von Spektren anhand absoluter Intensitäten.

Einfluß der Dotierung auf die Intensität der STE-Lumineszenz

Abbildung 4.30 zeigt die STE-Intensität in BaF_2 - und $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen für Temperaturen zwischen 10K und 390K. (Die Temperaturabhängigkeit für undotierte Proben wurde bereits im Abschnitt 4.3.4 beschrieben und diskutiert.) In den dotierten Proben beträgt die STE-Intensität bei 10K etwa 50% des Wertes der undotierten Probe. Und zwar nahezu unabhängig vom Dysprosium-Gehalt der

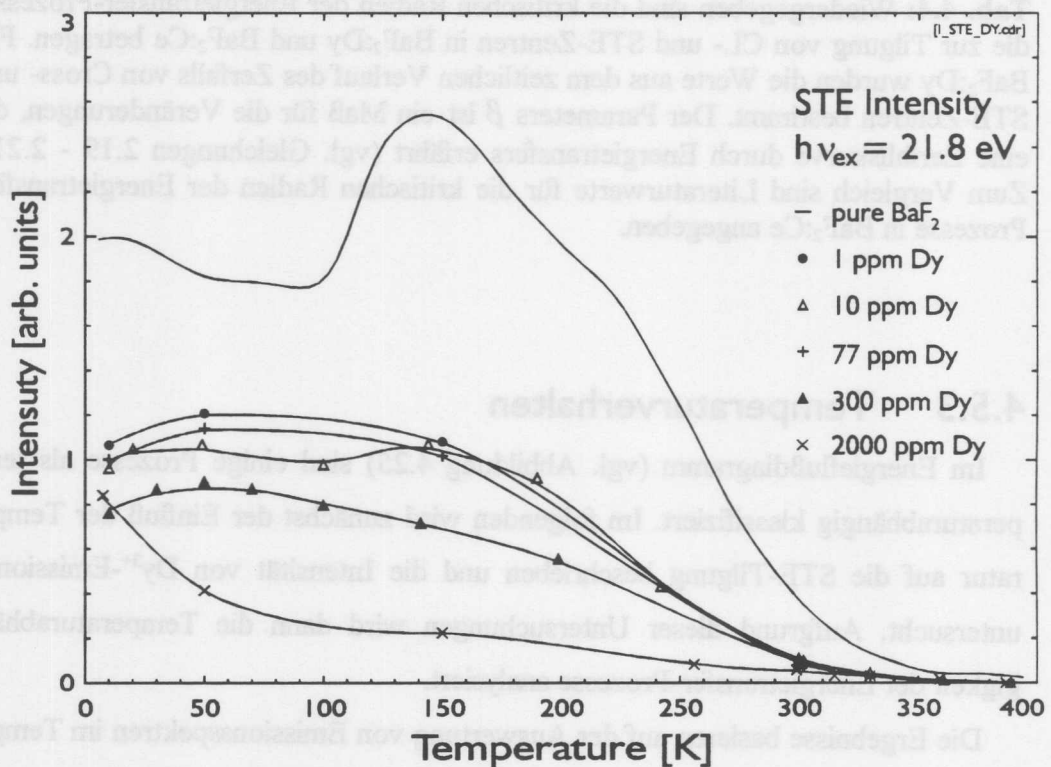


Abb. 4.30: Intensität der STE-Lumineszenz in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ bei Temperaturen zwischen 10K und 390K. Die Normierung erfolgte über die Intensität der Cross-Lumineszenz, deren Temperaturabhängigkeit Abbildung 4.10 entnommen werden kann. Verbindungslinien zwischen den Symbolen dienen (wie bei den folgenden beiden Abbildungen auch) lediglich der Übersichtlichkeit.

Probe. Bei den $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen mit 300ppm Dysprosium oder weniger nimmt die Intensität der STE-Lumineszenz mit steigender Temperatur zunächst etwas zu. Die geringste STE-Tilgung (bezogen auf die STE-Intensität der undotierten Probe) tritt bei Temperaturen von ca. 50K auf. Bei höheren Temperaturen wird die STE-Tilgung dann zunehmend stärker (vgl. Abbildung 4.31).

Ein anderes Verhalten zeigt die 2000-ppm-Probe. Hier tritt, wie Lebensdauer-messungen bei Raumtemperatur vermuten ließen, die deutlichste STE-Tilgung auf. Die geringste Tilgung ergibt sich bei der tiefsten Temperatur. Mehr als 90%ige Tilgung erreicht man bei Temperaturen zwischen 150K und 250K (vgl. Abbildung 4.31). Oberhalb von 250K läßt die Tilgung bei der 2000-ppm-Probe wieder nach. Bei 360K ist die STE-Tilgung nicht stärker als z.B. in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ (10ppm). Aller-

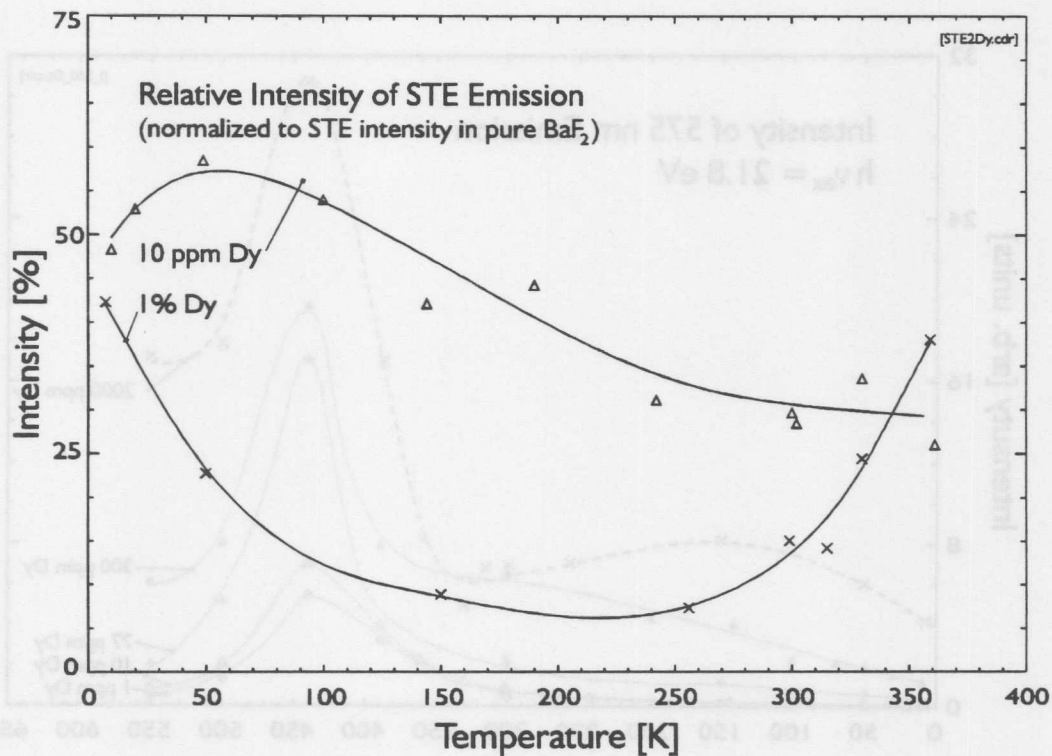


Abb. 4.31: Intensität der STE-Lumineszenz in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ (10ppm und 2000ppm) bezogen auf die STE-Intensität in undotierten Kristallen.

dings ist die absolute Intensität der STE-Lumineszenz aufgrund thermischer Tilgung oberhalb von 300K ohnehin schwach.

Temperaturverhalten der Dy^{3+} -Emissionen

Stellvertretend für die untersuchten ${}^4F_{9/2}$ - 6H -Übergänge, die sich alle ähnlich verhalten, werden nun die Eigenschaften des intensivsten Übergangs (${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{13/2}$) bei 575nm untersucht. Abbildung 4.32 zeigt, wie sich die Intensität des Übergangs mit der Temperatur ändert. Da die ${}^4F_{9/2}$ - 6H -Übergänge die Emissionen der Dy^{3+} -Ionen dominieren, ergeben sich keine grundsätzlichen Unterschiede gegenüber einer Untersuchung der Dy^{3+} -Gesamtemissionen (vgl. Abbildung 4.33).

Die gemessenen Kurven für die Proben mit einem Dysprosiumanteil von 300ppm und weniger umhüllen einander fast wie Zwiebelschalen. Mit der Dyspro-

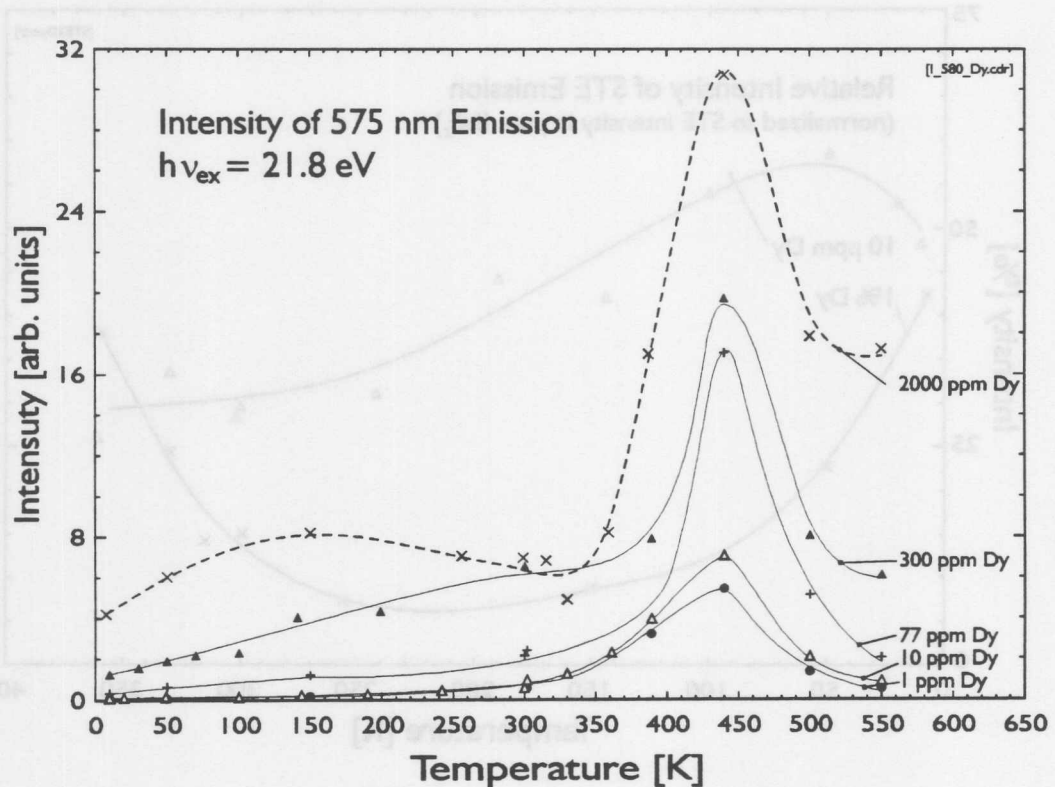


Abb. 4.32: Die Temperaturabhängigkeit des ${}^4F_{9/2}$ - ${}^6H_{13/2}$ -Übergangs in $BaF_2:Dy$.

siumkonzentration nimmt die Intensität der Dy^{3+} -Übergänge zu - aber nicht proportional zur Konzentration. Mit steigender Temperatur werden die Dy^{3+} -Emissionen langsam stärker. Ab ungefähr 350K nimmt die Intensität deutlich zu. Sie erreicht bei ungefähr 440K ein Maximum und fällt dann merklich ab (vgl. Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33).

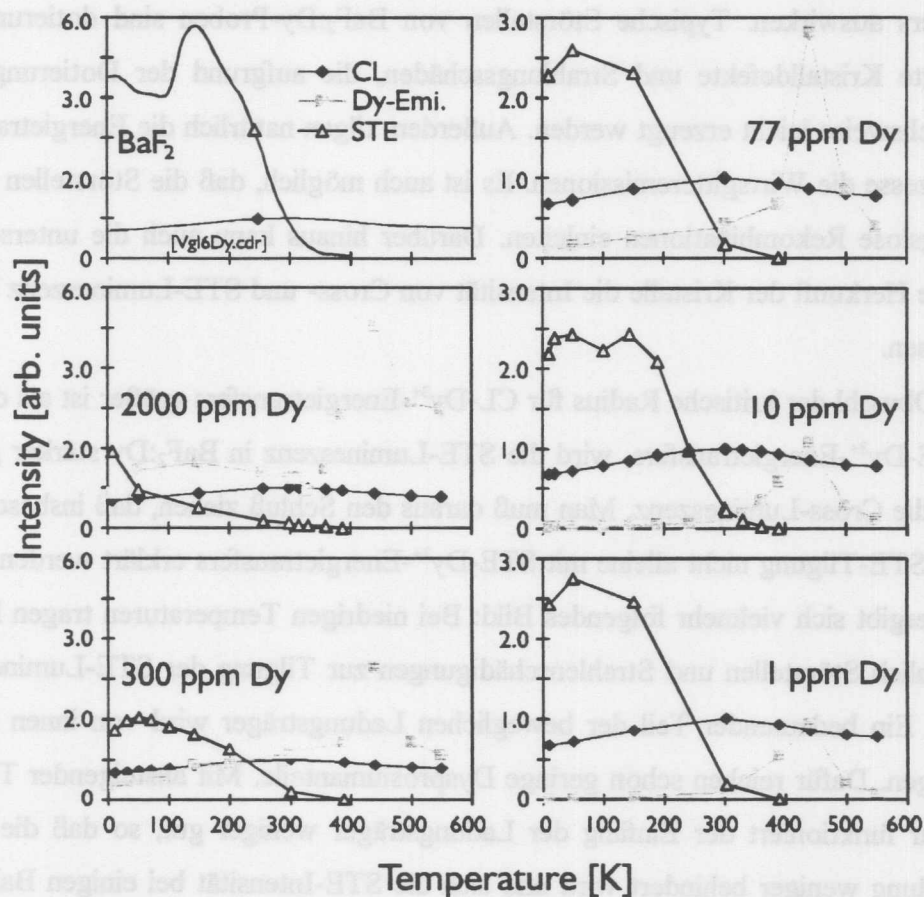


Abb. 4.33: Vergleich der Intensitäten von Cross-, STE-Lumineszenz und Dy^{3+} -Banden in BaF_2 -Kristallen mit einem Dy^{3+} -Anteil von 0 bis 2000ppm. Die Anregungsenergie betrug 21,8eV. Es wurden alle Lumineszenzen zwischen 170nm und 700nm berücksichtigt. Die Normierung erfolgte über die Intensität der Cross-Lumineszenz.

Temperaturverhalten der Energietransfer-Prozesse

Schon für undotierte BaF_2 -Proben ist es nicht möglich, ein detailliertes Modell der Temperaturabhängigkeit der STE-Lumineszenz zu entwickeln, denn die Lumineszenz wird von Effekten beeinflusst, über die sich zum Teil keine quantitative Aussagen machen lassen: thermische STE-Tilgung, Einfang von Ladungsträgern an Fehlstellen, Thermolumineszenz und Strahlenschädigung. In dysprosiumdotierten Kristallen können sich Störstellen stärker auf die Lumineszenzen des BaF_2 -Wirtsgitters auswirken. Typische Störstellen von BaF_2 :Dy-Proben sind dotierungsbedingte Kristalldefekte und Strahlungsschäden, die aufgrund der Dotierung vergleichsweise leicht erzeugt werden. Außerdem tilgen natürlich die Energietransfer-Prozesse die Wirtsgitteremissionen. Es ist auch möglich, daß die Störstellen strahlungslose Rekombinationen einleiten. Darüber hinaus kann auch die unterschiedliche Herkunft der Kristalle die Intensität von Cross- und STE-Lumineszenz beeinflussen.

Obwohl der kritische Radius für CL-Dy³⁺-Energietransfers größer ist als der für STE-Dy³⁺-Energietransfers, wird die STE-Lumineszenz in BaF_2 :Dy stärker getilgt als die Cross-Lumineszenz. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß insbesondere die STE-Tilgung nicht alleine mit STE-Dy³⁺-Energietransfers erklärt werden kann. Es ergibt sich vielmehr folgendes Bild: Bei niedrigen Temperaturen tragen hauptsächlich Störstellen und Strahlenschädigungen zur Tilgung der STE-Lumineszenz bei. Ein bedeutender Teil der beweglichen Ladungsträger wird von ihnen eingefangen. Dafür reichen schon geringe Dysprosiumanteile. Mit ansteigender Temperatur funktioniert der Einfang der Ladungsträger weniger gut, so daß die STE-Bildung weniger behindert wird und sich die STE-Intensität bei einigen BaF_2 :Dy-Proben zunächst etwas verstärkt (vgl. Abbildung 4.30).

Ein Indiz dafür, daß Energietransfers auf Dy³⁺-Ionen bei tiefen Temperaturen keine große Rolle spielen, ist die geringe Intensität der Dy³⁺-Emissionen (vgl. Abbildung 4.1 und Abbildung 4.33). Eine Begründung hierfür liefert eine einfache statistische Überlegung. Die konzentrationsabhängige Wahrscheinlichkeit $P(x)$

dafür, keinen Dy^{3+} -Akzeptor innerhalb der Reichweite eines Energietransfers zu finden ist durch

$$P(x) = (1 - x)^N \quad (4.2)$$

gegeben [Piet97]. Laut Gleichung 2.12 besteht eine Umgebung, deren Radius dem kritischen Radius für STE- Dy^{3+} -Energietransfers von $12,7\text{\AA}$ entspricht, aus $N \approx 144$ potentiellen Akzeptor-Einbauplätzen. Bei einem Dysprosium-Anteil x von 2000ppm befinden sich gemäß Gleichung 4.2 in 75,0% aller Fälle keine Dy^{3+} -Akzeptoren innerhalb der Reichweite eines STE- Dy^{3+} -Energietransfers. Wenn man den kritischen Radius für CL- Dy^{3+} -Energietransfers von $14,8\text{\AA}$ zu Grunde legt, beträgt die entsprechende Wahrscheinlichkeit 64,0%. Die Wahrscheinlichkeit für Cross-Lumineszenz-Prozesse oder den strahlenden STE-Zerfall ist also größer als die für Energietransfers auf Dy^{3+} -Ionen.

Die allmähliche Zunahme der Intensität von Dy^{3+} -Emissionen mit der Temperatur (bis etwa 300K) und eine wachsende STE-Tilgung werden auf vermehrte Energietransfers zurückgeführt. Besonders deutlich wirkt sich die Zunahme der Energietransfer-Prozesse bei der 2000-ppm-Probe aus. Die Intensität der Dy^{3+} -Emissionen erreicht bei 150K - also etwa dort wo in undotierten BaF_2 -Kristallen die größte STE-Intensität registriert wird - ein Maximum (vgl. Abbildung 4.32). Gleichzeitig fällt die STE-Intensität auf weniger als 10% der STE-Intensität einer undotierten Probe ab (vgl. Abbildung 4.31). Bei den schwächer dotierten Proben sind die Energietransfers weniger stark.

Die Zunahme der Wahrscheinlichkeit von Energietransfer-Prozessen ist vermutlich auf ein thermisch aktiviertes Hopping der STE-Donatoren zurückzuführen. Deshalb ist die Art und Weise, wie der kritische Radius für STE- Dy^{3+} -Energietransfers in Abschnitt 4.5.2 bestimmt wurde, möglicherweise nicht korrekt. Energietransfers mit dieser Art der Energiemigration führen ebenso zu einem beschleunigten Anfangszerfall wie Energietransfers ohne Hopping.

Besonders auffällig in Abbildung 4.32 ist der deutliche Intensitätsanstieg des untersuchten Dy^{3+} -Übergangs oberhalb von 350K. Er kann unmöglich durch STE- Dy^{3+} -Energietransfers hervorgerufen werden, da die Self-Trapped-Exzitonen bei diesen Temperaturen thermisch bereits weitgehend getilgt sind. Eine mögliche Ursache für den Intensitätsanstieg sind Gitterschwingungen, die die Paritätsregel für elektrische Dipolübergänge aufweichen (vgl. Abschnitt 2.3.2, [Blasse79]). Eine andere mögliche Ursache sind BaF_2 - Dy^{3+} -Energietransfers unter Beteiligung bestimmter Störstellen von BaF_2 : Dy -Kristallen. Es ist beispielsweise denkbar, daß Dysprosium-Fehlstellen, die bei niedrigen Temperaturen bewegliche Elektronen dauerhaft eingefangen, thermisch instabil werden und die gespeicherte Energie auf die Dy^{3+} -Ionen übertragen. Das Nachlassen der Intensität oberhalb von 440K läßt sich mit thermischer Tilgung der Dy^{3+} -Emissionen erklären.

Fazit

In diesem Abschnitt wurde ein Schema präsentiert, das den Energiefluß in BaF_2 : Dy -Kristallen bei Anregung mit Vakuum-UV-Photonen beschreibt. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse verschiedener lumineszenzspektroskopischer Meßverfahren bietet es die Möglichkeit, die beobachteten Energietransfer-Prozesse zumindest qualitativ zu deuten.

Die Intensität der Cross-Lumineszenz zeigt bei vorgegebenem Dy^{3+} -Anteil eine Temperaturabhängigkeit, die nicht wesentlich von der in undotierten Proben abweicht⁶. Die Erzeugung von CL-Zentren wird nur wenig von der Dotierung beeinflusst, denn die kationischen Löcher haben nur eine recht kurze Relaxation-kaskade, die sie sehr schnell durchlaufen. Die Bildung von CL-Zentren läuft deshalb innerhalb von 1ps bis 10ps ab. Langsame Relaxationen im Leitungsband spielen beim CL-Prozeß keine Rolle. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit

6 Die Temperaturabhängigkeit der Cross-Lumineszenz in dotierten Proben läßt sich näherungsweise aus den Zählraten von Emissionsspektren bestimmen. Da nicht alle Messungen eine Meßreihe (fester Dy^{3+} -Gehalt, konstante Anregungsenergie, Variation der Temperatur) während eines Arbeitstages aufgenommen wurden, ergeben sich allerdings Unsicherheiten.

gering, daß bewegliche Ladungsträger während der Bildung von CL-Zentren Energie an Dy^{3+} -Ionen oder das Kristallgitter abgeben.

Die CL- Dy^{3+} -Energietransfers werden offensichtlich durch 5d-Niveaus von Dy^{3+} -Ionen hervorgerufen, denn die 5d-Niveaus weisen einen gewissen Überlapp mit den CL-Emissionen auf. Einen Überlapp mit den CL-Banden weisen auch die 5d-Zustände von Tb^{3+} -Ionen auf. Spuren von Tb^{3+} -Ionen kommen in den $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Proben vor. Entsprechende Emissionen konnten nachgewiesen werden. Solange die Konzentration der Verunreinigungen durch andere Seltenen Erden deutlich geringer als die Dysprosium-Konzentration ist, bleibt der Einfluß der Verunreinigungen auf die Tilgung von Cross- und STE-Lumineszenz jedoch gering.

Obwohl der kritische Radius von STE- Dy^{3+} -Energietransfers kleiner als der für CL- Dy^{3+} -Energietransfers ist, wird die Cross-Lumineszenz weniger stark durch die Dy^{3+} -Dotierung getilgt als die STE-Lumineszenz. Die Tilgung der STE-Lumineszenz zeigt deutliche Abhängigkeiten von der Temperatur und dem Dy^{3+} -Anteil. Die STE- Dy^{3+} -Energietransfers werden durch 4f-Zustände vermittelt. Diese Energietransfers sind bei tiefen Temperaturen ineffektiv. Hopping der STE-Donatoren läßt die Effektivität der Energietransfer-Prozesse mit steigender Temperatur anwachsen. Hauptursache für die STE-Tilgung in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen sind nicht STE- Dy^{3+} -Energietransfers, sondern Prozesse, die mit der STE-Bildung konkurrieren. Offenbar wird ein großer Teil der beweglichen Ladungsträger von Dy^{3+} -Ionen, Störstellen und Strahlenschäden eingefangen. Im Vergleich zu Cer-dotierten BaF_2 -Kristallen erreicht man bei vergleichbarer Schwächung der STE-Lumineszenz eine verminderte CL-Tilgung.

Die zum Teil sehr intensiven Dy^{3+} -Emissionen erfordern einen effektiven Energietransfer vom Wirtsgitter auf die Dotierung. Die 2000-ppm-Probe zeigt bei 21,8-eV-Anregung Dy^{3+} -Emissionen, die beinahe im gesamten untersuchten Temperaturbereich intensiver als Cross- und STE-Lumineszenz sind. Bei Temperaturen um 440K und 21,8-eV-Anregung genügt bereits ein Dy^{3+} -Anteil von 1ppm, um

Dy³⁺-Emissionen zu erzeugen, die die gleiche Intensität wie die Cross-Lumineszenz aufweisen.

Die besonders hohe Intensität der Dy³⁺-Emissionen oberhalb der Raumtemperatur kann nicht mit Energietransfers von CL- und STE-Zentren auf Dy³⁺-Ionen erklärt werden. Bei hohen Temperaturen scheinen vielmehr (Dysprosium-)Fehlstellen, die bei niedrigen Temperaturen bewegliche Elektronen dauerhaft eingefangen, Energie auf die Dy³⁺-Ionen zu übertragen. Das Nachlassen der Intensität von Dy³⁺-Emissionen oberhalb von 440K beruht auf thermischer Tilgung.

Konzentrations-Quenching wurde bei den Dy³⁺-Emissionen nicht beobachtet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Lumineszenz von $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Kristallen mit Dysprosium-Anteilen zwischen 0ppm und 2000ppm wurde nach Anregung mit Synchrotronstrahlung zeit- und wellenlängen aufgelöst untersucht. Die Messungen fanden im Temperaturbereich zwischen 5K und 750K statt. Es wurden insbesondere die Eigenschaften des BaF_2 -Wirtskristalls und die Energietransfer-Prozesse in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ analysiert.

Bariumfluorid

Die Breiten der Cross-Lumineszenzbanden lassen sich im Rahmen des Modells der Elektron-Phonon-Kopplung erklären (vgl. [Mak&al97]). Man erhält für die verschiedenen CL-Banden unterschiedliche charakteristischen Phononenenergien; die verschiedenen CL-Übergänge koppeln also mit unterschiedlichen Phononen. Während sich die 6,35-eV- und die 6,8-eV-Bande bei steigender Temperatur zu höheren Energien hin verlagern, reicht der niederenergetische Cross-Lumineszenz-Ausläufer unabhängig von der Temperatur bis zu einer Energie von 3,8eV.

Reflexionsspektren zeigen im Bereich der Übergänge zwischen Anionen-Valenzband und Leitungsband große Ähnlichkeit mit dem Verlauf der CL-Emissionen. Der Vergleich mit einer berechneten Zustandsdichtefunktion des Anionen-Valenzbandes [Erm&al91] macht deutlich, daß in beiden Fällen die Zustandsdichte den Verlauf der Meßkurven maßgeblich bestimmt (vgl. [Kuu&al97]). Die Reflexion im Bereich der Übergänge zwischen Leitungs- und Anionen-Valenzband liefert darüber hinaus Informationen über die niedrigsten Leitungsbandzustände. Außerdem wurden im exzitonischen Bereichen der Reflexionsspektren bisher nicht beobachtete Strukturen sichtbar, weil die Auflösung gegenüber bisherigen Messungen gesteigert wurde.

Besonders intensive STE-Lumineszenz erhält man bei Anregung der Exzitonen des Anionen-Valenzbandes. Gegenüber Interbandanregungen erreicht die Quantenausbeute hier etwa die dreifachen Werte.

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der STE-Lumineszenzintensität für Temperaturen von 10 bis 390K bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß auffälliges Verhalten oftmals bei Temperaturen auftritt, bei denen das Material auch Thermolumineszenz zeigt. Bei niedrigen Temperaturen wird das Material zunehmend empfindlich gegen Strahlenschädigung, was Intensitätseinbußen bei der STE-Lumineszenz bewirkt.

Die Lebensdauer der STE-Lumineszenz hängt entscheidend von der Probertemperatur ab. Unterhalb einer Temperatur von 150K werden Lebensdauern von

einigen $10\mu\text{s}$ erreicht. Im Intervall zwischen 150 und 250K mißt man etwa $2\mu\text{s}$. Oberhalb einer Temperatur von 250K setzt thermische Tilgung ein. Außerdem wird der Zerfall von Self-Trapped-Exzitonen durch die Energie der ins Leitungsband beförderten Elektronen beeinflusst. Höhere Leitungsbandzustände bewirken eine längere Relaxationskaskade. Diese sind für ein Anklingen der STE-Lumineszenz verantwortlich. Zudem wird gleichzeitig eine längere Lebensdauer beobachtet.

Dysprosiumdotiertes Bariumfluorid

Schon BaF_2 -Proben mit Dysprosium-Anteilen von wenigen ppm können intensive Dy^{3+} -Emissionen zeigen, die hauptsächlich auf 4f-4f-Übergängen zwischen dem ${}^4\text{F}_{9/2}$ -Niveau und ${}^6\text{H}$ -Zuständen von Dy^{3+} -Ionen beruhen. Die Anregungsspektren dieser Dy^{3+} -Emissionen zeigen, daß die Absorption im Transparenzbereich des Wirtskristalls bevorzugt über 5d-Zustände erfolgt. Die Dy^{3+} -Emissionen lassen sich außerdem beobachten, wenn die Anregung über das Wirtsgitter erfolgt. Das setzt effektive Energietransfer-Prozesse voraus. Maximale Intensität der Dy^{3+} -Emissionen wird bei einer Temperatur von ungefähr 440K registriert.

Der Energietransfer vom Wirtsgitter auf die Dotierung verringert die Intensität der Wirtsgitterlumineszenzen und verkürzt ihre Lebensdauer. Die Cross-Lumineszenz wird durch Dy^{3+} -Dotierung weniger stark getilgt als die STE-Lumineszenz.

CL-Tilgung beruht hauptsächlich auf Energietransfers zwischen CL-Zentren und Dy^{3+} -Ionen. Möglich werden sie, weil die Emissionsbanden der Cross-Lumineszenz mit 5d-Zuständen der Dy^{3+} -Ionen überlappen.

Eine größere Bedeutung bei der STE-Tilgung als STE- Dy^{3+} -Energietransfers (die auf einem Überlapp der STE-Bande mit 4f-Niveaus von Dy^{3+} -Ionen beruhen) spielen Fallen für die beweglichen Ladungsträger. Der Ladungsträgereinfang steht in Konkurrenz zur Bildung von STE-Zentren, besonders wenn die Anregung Elektronen aus den Anionen-Valenzband in hohe Leitungsbandzustände überführt hat und deshalb eine lange Relaxationskaskade langsam durchlaufen wird. Die CL-Bildung ist von derartigen Prozessen kaum betroffen, weil die Relaxationskaskade von Löchern vergleichsweise rasant durchlaufen wird und die beteiligten Anionen-Valenzbandelektronen an keinerlei phononen-assistierten Prozessen teilnehmen.

Typische Störstellen von $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ -Proben sind dotierungsbedingte Kristalldefekte und Strahlungsschäden, die aufgrund der Dotierung vergleichsweise leicht erzeugt werden. Verglichen mit undotierten BaF_2 -Kristallen ergibt sich eine deutlich erhöhte Störstellendichte. Das wirkt sich auf die Intensität der untersuchten Lumineszenzen aus. Ein Teil der Störstellen fängt Ladungsträger ein oder vermittelt eine Tilgung der Lumineszenzen. Zur großen Komplexität des Lumineszenzgeschehens in $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ trägt außerdem das mitunter komplizierte Temperaturverhalten der einzelnen Lumineszenzen bei. Es ist nicht möglich, die in dieser Arbeit präsentierten Befunde in einem Modell zusammenzufassen, das in der Lage

ist, die Ergebnisse in Abhängigkeit von Anregungsenergie, Temperatur und Konzentration der Dotierung quantitativ zu beschreiben.

Szintillatoren auf Basis von BaF_2 mit Seltener-Erd-Dotierung

In der vorliegenden Arbeit wurde Dysprosium verwendet, um zu klären, ob sich mit Seltener-Erd-Dotierung die Szintillatoreigenschaften von BaF_2 -Kristallen gezielt beeinflussen lassen. Es war insbesondere beabsichtigt, Förster-Dexter-Energietransfers zu etablieren, um selektiv die STE-Zentren zu tilgen. Es gelang auch, derartige STE-Tilgung nachzuweisen. Allerdings fiel diese Tilgung nicht stärker aus, als die der Cross-Lumineszenz. Das liegt daran, daß die STE-Tilgung von schwach absorbierenden 4f-Niveaus vermittelt wird, während die CL-Tilgung über 5d-Niveaus erfolgt, die eine um einige Größenordnungen stärkere Absorption aufweisen.

Geringe CL-Tilgung lassen BaF_2 -Kristalle erwarten, die mit Seltenen-Erd-Ionen dotiert sind, deren niedrigste 5d-Zustände im Kristallfeld nicht mit den CL-Emissionen überlappen; also Energien von mehr als 7eV aufweisen¹. Außerdem sollten sich die Ionen durch zahlreiche 4f-Zustände im Bereich der STE-Bande auszeichnen², damit die STE-Zentren getilgt werden können. Beide Bedingungen werden von Ho^{3+} - und Er^{3+} -Ionen erfüllt.

Ich erwarte anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse, daß es möglich ist, durch Ho^{3+} - oder Er^{3+} -Dotierung einen BaF_2 -Kristall herzustellen, der STE-Tilgung bietet, die mit der von $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ vergleichbar ist, ohne gleichzeitig starke CL-Tilgung zu zeigen. Wahrscheinlich weisen diese Kristalle aber ebenso wie $\text{BaF}_2:\text{Dy}$ eine zu geringe Härte gegenüber Strahlenschäden auf, um als Szintillator Verwendung zu finden. In jedem Fall erfordert ein derartiger BaF_2 -Szintillator Detektoren, die im Spektralbereich der langlebigen 4f-Emissionen unempfindlich sind.

1 In CaF_2 erfüllen Sm^{3+} -, Eu^{3+} -, Gd^{3+} -, Tb^{4+} -, Ho^{3+} -, Er^{3+} -, Tm^{3+} - und Yb^{3+} diese Bedingung [Loh66].

2 Das ist insbesondere bei Nd^{3+} -, Dy^{3+} -, Ho^{3+} - und Er^{3+} -Ionen der Fall [Dieke]. Die Intensität der Absorption hängt außerdem noch von Auswahlregeln ab.

Literaturverzeichnis

- [Alb&al77] J. P. Albert, C. Jouanin, C. Gout, *Physical Review B* **16**(10) (1977) 4619
- [Ale&al84] Yu.M. Aleksandrov, V.N. Makhov, P.A. Rodnyi, T.I. Syreishchikova, M.N. Yakimenko, *Sov. Phys. Solid State* **26** (1984) 1734
- [Ale&al91] Yu.M. Aleksandrov, I.L. Kuusmann, V.N. Makhov, S.B. Morov, T.V. Uvarova, M.N. Yakimenko, *Nuclear Instruments and Methods A* **308** (1991) 208
- [And&al91] J. Andriesen, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, *Molecular Physics* **74**(3) (1991) 535
- [And&al93] J. Andriesen, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **21**(1) (1993) 139
- [Ato&al93] M.S. Atone, S.J. Dhoble, S.V. Moharil, S.M. Dhopte, P.L. Muthal, V.K. Kondawar, *phys. Stat. Sol. (a)* **135** (1993) 299
- [Bau&Lo] Bausch&Lomb, Meßprotokoll des Herstellers für das 300-Strich/mm-Gitter des BM50/2-Monochromators
- [Becker92] J. Becker, „Anschluß und Charakterisierung eines ortsauflösenden Detektors am Superlumi-Meßplatz des Hasylabs für Lumineszenzuntersuchungen an BaF₂ im nahen UV“, Physikdiplomarbeit, Universität Hamburg 1992
- [Beck92] T. Becker, „Einflüsse interionischer Wechselwirkungen auf die Effizienz und das dynamische Verhalten von Cr,Tm:YAG- und Cr,Tm,Ho:YAG-Lasern“, Dissertation (1992), Universität Hamburg
- [Bec&al97] J. Becker, J.Y. Gesland, N.Yu. Kirikova, J.C. Krupa, V.N. Makhov, M.Runne, M. Queffelec, T.V. Uvarova, G. Zimmerer, „VUV Emission of Er³⁺ and Tm³⁺ in Fluoride Crystals“, to be published

- [Blasse79] G. Blasse, „Chemistry and Physics of R-activated Phosphors“, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland Publish Company (1979)
- [Buc&al66] C. Bucci, R. Fieschi, G. Guido, Phys. Rev. 148 (1966) 816
- [Carn89] W.T. Carnell, Journal of Less-Common Metals 159 (1989) 221, aus: „Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths“, Vol. 18, Chapter 120
- [Cas&al91] R. Cases, M.A. Chamarro, R. Alcala, V.D. Rodriguez, Journal of Luminescence 48&49 (1991) 509
- [Cha&al82] N.C. Chang, J.B. Gruber, R.P. Leavitt, C.A. Morrison, J. Chem. Phys. 76(8) (1982) 3877
- [Cor&al84] J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong, Physcal Rev. B 25, 10 (1982) 6425
- [Cro&Di61] H.M. Crosswhite, G.H. Dieke, Jour. of Chem. Phys. 35, 5 (1961) 1535
- [Dav&al92] I. Davoli, V.V. Mikhailin, B. Stizza, A.N. Vasil'ev, Journal of Luminescence 51 (1992) 275
- [Dexter53] D.L. Dexter, J. Chem. Phys. 21 (1953) 836
- [Dor&al92] P. Dorenbos, R. Visser, R. Dool, D. Andriessen, C.W.E. van Eijk, J. Phys: Condens. Matter 4 (1992) 5281
- [Dore88] Pieter Dorenbos, „Mechanism of Ionic Transport in Rare Earth Doped Alkaline Earth Fluorides“, Dissertation (1988), Rijksuniversiteit Groningen
- [Dieke] G.H. Dieke, „Spectra & Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals“, John Wiley & Sons, New York (1968)
- [Die&Si56] G.H. Dieke, S. Singh, J. Opt. Soc. Am. 46 (1956) 495
- [Don&al92] Dong Yi, Deng Jie, Shi Chao-shu, Xie Zhi-jian, Song Zi-tai, „Luminescence Properties of BaF₂:Dy³⁺ Crystals and Relationship between Spectral Change and Slow Component“, bisher unveröffentlicht
- [Eijk94] C.W.E. van Eijk, Journal of Luminescence 60&61 (1994) 936
- [Eji&al95] A. Ejiri, S. Kubota, A. Hatano, K. Yahagi, Journal of the Physical Soc. of Japan 64 (1995) 1484

- [Erm&al91] L.K. Ermakov, P.A. Rodnyi, N.V. Starostin, russ.: Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg), 33 (1991) 2542, engl.: Sov. Phys. Solid State 33(9) (1991) 1435
- [Ers&al82] N. N. Ershov, N.G. Zakharov, V. M. Reiterov, P. A. Rodnyi
russisch: Opt. Spektrosk. 52 (1982) 89
englisch: Opt. Spektrosc. 53(1) (1982) 51
- [Ers&al82a] N. N. Ershov, N.G. Zakharov, V. M. Reiterov, P. A. Rodnyi,
russisch: Opt. Spektrosk. 52 (1982) 372
- [Finke96] B. Finke, private Mitteilungen
- [Förster49] T. Förster, Z. Naturf. A 4 (1949) 321
- [Fran94] L. Frankenstein, „Lumineszenzuntersuchungen an Cäsiumchlorid“, Diplomarbeit (1994), Universität Hamburg
- [Gol&al86] S.I. Golovkova, A.M. Gurvich, T.A. Birman et al., Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 50 (3) (1986) 587
- [Groß92] R. Groß, „Besetzungsdynamik und Wechselwirkungsprozesse in blitzlampengepumpten $3\mu\text{m}$ Er³⁺-Lasern“, Dissertation (1994), Universität Hamburg
- [Gür&al83] P. Gürtler, E. Roick, G.Zimmerer, M. Pouey, Nuclear Instruments and Methods 208 (1983) 835
- [Hage89] H. Hagedorn, „Inbetriebnahme und Test eines orts- und zeitauflösenden Photonendetektors für hoch aufgelöste Lumineszenzspektroskopie“, Diplomarbeit (1989), Universität Hamburg
- [Hama90] Hamamatsu Produktinformation „Photomultiplier Tubes“, 10/90 und 2/93
- [Har&Me84] H.W. Hartog, J Meuldijk, Phys. Rev. B29 (1984) 2210
- [Hak&Wo] H. Haken, H.C. Wolf, „Atom- und Quantenphysik“, Springer-Verlag
- [He&Lin80] R.A. Heaton, C.C. Lin, Physical Review B22 No. 8 (1980) 3629
- [Hen&Im] B. Henderson, G.F. Imbusch, „Optical Spectroscopy of Inorganic Solids“, Clarendon Press, Oxford (1989)
- [Hoo&Gr48] J. Hoogschagen, C.J. Groter, Physica 14 (1948) 197

- [Huss73] R. Hussain, Thesis, John Hopkins Univ., Baltimore (1973), Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., No. 74-10419
- [Ino&Hi65] M. Inokuti, F. Hirayama, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1978
- [Ipp&al67] E.G. Ippolitov, L.S. Garashina, A.G. Maklachkov, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy 3 (1967) 73
- [ITL89] Instrument and Technology Limited, Produktinformation zum Thema Channel-Plate-Detektoren, (1989)
- [Ito&al94] M. Itoh, H. Hara, N. Ohno, H. Yoshida, K. Kan'no, S. Hashimoto, UVSOR Activity Report 1994, (1995) 40
- [Judd62] B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750
- [Kampf89] S. Kampf, „Bildung und Zerfall der heteronuklearen Edelgasmatrizen KrAr, KrNe, XeKr und XeAr“, Dissertation (1989), Universität Hamburg
- [Kampf89a] S. Kampf, „Bedienungsanleitung für den schnellen mechanischen Chopper“, Technische Notiz Desy Hasylab F41 89-01 (August 1989)
- [Kir&al96] N.Yu. Kirikova, V.E. Klimenko, V.N. Makhov, Proc. Int. Conf. „Inorganic Scintillators and Their Applications“, Delft, The Netherlands, Delft University Press (1996)
- [Kleber] Will Kleber: „Einführung in die Kristallographie“, 2. Aufl., VEB Verlag Technik Berlin
- [Kolob97] V. Kolobanov, persönliche Mitteilungen
- [Körd97] Swantje Körding, Physikdiplomarbeit (in Vorbereitung), Universität Hamburg (1997)
- [Kub&al87] S. Kubota, N. Kanai, J. Ruan (Gen), Phys. Stat. Sol. (b) 139 (1987) 635
- [Kubota92] Shinzou Kubota, Proceedings of the 10th VUV Conference, Paris 1992, (1992), 511
- [Kuu&al91] I. Kuusmann, T. Kloiber, W. Laasch, G. Zimmerer, Radiation Effects and Defects in Solids, 119-121 (1991) 21
- [Kuu&al97] J. Becker, V. Makhov, I. Kuusmann, M. Runne, G. Zimmerer, „Aufspaltung des Anionenvalenzbandes in CsCl“, Hasylab Jahresbericht 1996

- [Laasch92] Wiebke Laasch, „Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Ar-, Kr-, und Xe-dotierten Edelgasmatrizen“, Dissertation (1992), Fachbereich Physik der Universität Hamburg
- [Lev&al83] M. Leval, M. Mossynski, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru, Nucl. Instrum. Methods 206 (1983) 169
- [Loh66] E. Loh, Physical Rev. , 147 (1) (1966), 332
- [Makhov96] V. Makhov, persönliche Mitteilung
- [Mak&al97] V. Makhov, I. Kuusmann, J. Becker, M. Runne, G. Zimmerer, „Crossluminescence Spectrum of BaF₂ Measured in The Temperature Range from 5 -750K“, Hasylab Jahresbericht 1996
- [Mat&al96] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, „A New Long-phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺“, Proceedings of the ICL'96, Prag 1996 (in Vorbereitung)
- [McC&Ki63] D.S. McClure, Z. Kiss, Jour. of Chem. Phys. 39, 12 (1963) 3251
- [Meyers] Meyers großes Taschenlexikon in 24 Bänden, BI-Taschenbuchverlag Mannheim, 4. Auflage
- [Merck87] Produktinformation der Firma E. Merck: „Monocrystals - Optics and Scintillators“, (1987)
- [Mikh95] V.V. Mikhailin, Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B 97 (1995) 530
- [Miy&To68] T. Miyata, T. Tomiki, Journal of the Phys Society of Japan, 24 (1968) 954
- [Möl&al85] T. Möller, T. Kloiber, G. Zimmerer, „Der neue 1-m-Monochromator zur Lumineszenzanalyse ist in Betrieb“, Hasylab Jahresbericht 1985
- [Ofelt62] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511
- [Osiko96] V.V. Osiko, „Luminescence of Laser Crystals“, Proceedings of the ICL'96, Prag 1996 (in Vorbereitung)
- [Paul] L. Pauling, „The Chemical Bond“, Cornell University Press
- [Pete97] K. Petermann, private Mitteilungen

- [Peters93] B. Peters, „Photonenstimulierte Desorption und Oberflächenzustände von Xenon in Xenon-dotiertem festem Argon“, Diplomarbeit (1993), Universität Hamburg
- [Phil64] J.C. Phillips, *Physical Review A* 136 (1964) 1705
- [Photek] Betriebsanleitung zum positionsempfindlichen Detektor von ITL/Photek
- [Piet97] Rüdiger von Pietrowski, „Spektroskopische Untersuchungen an edelgasdotierten Edelgasclustern“, Dissertation (1997), Fachbereich Physik der Universität Hamburg
- [Pon&al78] W. Pong, C.S. Inouye, S.K. Okada, *Physical Review B* 18 (1978) 4422
- [Poo&al75] R.T. Poole, J. Szajman, R.C. Leckey, J.G. Jenkin, J. Liesegang, *Physical Review B* 12 (1975) 5872
- [RCA62] RCA Laboratories Quarterly Status Report No.4 (Apr. 1962) & No.8 (Apr. 1963), zitiert in [McC&Kiss63]
- [Roick84] E. Roick, „Relaxationsprozesse in festen Edelgasen untersucht mit energie- und zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie“, Dissertation (1984), Universität Hamburg
- [Rubl72] G.W. Rubloff, *Physical Review B* 5 (1972) 662
- [Rüter91] Hans-Heinrich Rüter „Erzeugung photostimulierbarer Zentren im VUV und XUV Spektralbereich“, Dissertation (1991), Fachbereich Physik der Universität Hamburg
- [Sch&Sz73] M. Schlesinger, T. Szczurek, *Physica Rev. B*, 8 (5) (1973), 2367
- [Shi&al88] C. Shi, T. Kloiber, G. Zimmerer, *Journal of Luminescence* 40&41 (1988) 189
- [Shi&al91] C. Shi, T. Kloiber, G. Zimmerer, *Journal of Luminescence* 48&49 (1991) 597
- [Shi&al92] Chao-shu Shi, Yi Deng, Xiaopu Lu, Proceedings of the 10th VUV Conference, Paris 1992, (1992)
- [Shi&al97] T. Shiokawa, M. Itoh, K. Sawada, N. Ohno, M. Kamada, UVSOR Activity Report 1996, (1997) 62
- [Singh57] S. Singh, „Absorption, Fluorescence and Zeemann Effects of Dysprosium, Terbium, Holmium, and Uranyl Compounds at Low Temperatures“, Dissertation (1957), John Hopkins University

- [Son&Wi] K.S. Song, R.T. Williams, „Self-Trapped Excitons“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1993)
- [Song96] K.S. Song, Journal of Luminescence 66&67 (1996) 389
- [Spek] Betriebsanleitung zum BM 50/2-Monochromator der Firma B/M Spektroskopik
- [Sta&al81] N. V. Starostin, M. P. Shepilov, A. B. Alekseev, Phys. Status Solidi (b) 103 (1981) 717
- [Ste95] B. Steinbrink, „Phase-Change: eine Speichertechnik mit Zukunft“, c't - Magazin für Computertechnik (Heft 2/1995) 76
- [Tom&Mi69] T. Tomiki, T. Miyata, Journal of the Phys Society of Japan, 27(3) (1969) 658
- [Valvo87] Valvo Datenbuch „Fotovervielfacher, Elektronenvervielfacher, Einkanäle, Vielkanalplatten“ (1987)
- [Vard94] Dirk Varding, „Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen dynamischer Eigenschaften freier Exzitonen in den festen Edelgasen Krypton und Xenon“, Dissertation (1994), Universität Hamburg
- [Vis&al92] R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E van Eijk, J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 8801
- [Visser93] Rogier Visser, „Energy Transfer in Fluoride Scintillators“, Dissertation (1993), Technische Universiteit Delft
- [Vis&al93] R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E van Eijk, A. Meijerink, G. Blasse, H.W. den Hartog, J. Condens. Matter 5 (1993) 1659
- [Voss96] J. Voss, private Mitteilungen
- [Wil&al83] H. Wilcke, W. Böhmer, R. Haensel, N. Schwentner, Nuclear Instruments and Methods 208 (1983) 59
- [Wil&So90] R.T. Williams, K.S. Song, J. Phys. Chem Sol 51 (1993) 679
- [Wilke83] H. Wilcke, „Absorptions- und Emissionsspektren von N₂-Molekülen in Edelgasmatrizen“, Dissertation (1983), Universität Kiel / Interner Bericht, DESY F41 83-12
- [Woo&al89] C.L. Woody, P.W. Levy, J.A. Kierstead, IEEE Transactions on Nuclear Science 36(1) (1989) 536
- [Yan&De76] K.H. Yang, J.A. DeLuca, Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 499

- [Yariv62] A. Yariv, Proc. IRE 50 (1962) 1699
K.S. Song, *Journal of Luminescence* 66&67 (1990) 383
Verlag Berlin Heidelberg, (1993)
- [Song90] K.S. Song, *Journal of Luminescence* 66&67 (1990) 383
- [Spek] Betrachtung zum BM 503-Monochromator der Firma BM
Spektronik
- [Stakal81] N.V. Simonen, M.P. Shaplov, A.B. Alekseev, *Phys. Status
Solidi (b)* 101 (1981) 717
- [Ste92] B. Steinrück, Phase-Charge: eine Speichertechnik mit
Zukunft, *er - Magazin für Computertechnik* (Jah 2/1992) 76
- [Tomi89] T. Tomita, T. Miyata, *Journal of the Phys. Society of Japan*,
57(3) (1989) 658
- [Vaino87] Vaino Dainbuch, *Fotoverwissenschaft, Elektronenverstärker,
Elektronik, Vielkanalplatten*, (1987)
- [Vand94] Dirk Vanderg, *Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen
dynamischer Eigenschaften freier Elektronen in den festen
Erdgasen Krypton und Xenon*, Dissertation (1994), Universität
Hamburg
- [Vier82] R. Vierer, F. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, *J. Phys.: Condens.
Matter* 4 (1992) 8801
- [Vier93] Roger Vierer, *Energy Transfer in Fluoride Semiconductors*,
Dissertation (1993), Technische Universität Delft
- [Vier93] R. Vierer, F. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A. Meijerink, G.
Blase, H.W. den Hartog, *J. Condens. Matter* 5 (1993) 1659
- [Voss96] J. Voss, *private Mitteilungen*
- [Wick83] H. Wicke, W. Böhmert, R. Hessel, N. Schwemmer, *Nuclear
Instruments and Methods* 208 (1983) 59
- [Wils90] R.T. Williams, K.S. Song, *J. Phys. Chem. Sol.* 51 (1990) 679
- [Wick83] H. Wicke, *Absorption- und Emissionsspektren von
N-Molekülen in Edelgasmatrizen*, Dissertation (1983),
Universität Kiel \ Interner Bericht, DESY P41 83-12
- [Wood89] G.L. Woody, P.W. Levy, J.A. Kleinsch, *IEEE Transactions on
Nuclear Science* 36(1) (1989) 536
- [Yam&De76] K.H. Yang, J.A. DeLucca, *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976) 489

Anhang

Inhalt des Anhangs

Materialkonstanten von BaF₂-Kristallen
Bestimmung der Elektronenwechselenergien von Ba²⁺, Dy³⁺ und Dy²⁺
Grundzustände von Dy³⁺-Ionen, ihre Ionisationsenergien und die
Dy³⁺-Ionen

Der Photo-Detektor
Signalverarbeitung
Ausgang des Lichtwegs zum Photo-Detektor
Fehler bei der Bedienung des Photo-Detektors
Datenbearbeitung von Photo-Spektren

Neuerungen an der Recheneinheit 1993-95
Technische Daten des SOBKAMAC-Computers
Der SCSI-Bus am Experimentrechner

Mein Dank gilt allen, die mich während meiner Tätigkeit am Institut und bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Der Hochleistungsrechner

Anhang

Inhalt des Anhangs

Materialkonstanten von BaF₂-Kristallen

Besetzung der Elektronenschalen von Ba, F, Dy, Dy²⁺ und Dy³⁺

Grundzustände von Dy-Ionen, ihre Ionisationsenergien und der Dy³⁺-Ionenradius

Der Photek-Detektor

Signalverarbeitung

Justage des Lichtwegs zum Photek-Detektor

Fehler bei der Bedienung des Photek-Detektors

Datenbearbeitung von Photek-Spektren

Neuerungen an der Rechnersteuerung 1993-96

Technische Daten des SCSI/CAMAC-Controllers

Der SCSI-Bus am Experimenterechner

Hinweise zur Benutzung von SCSI-Geräten am Experiment

Software der Experimentesteuerung

Module des Meßprogramms

Der Hochtemperaturprobenhalter

Materialkonstanten von BaF₂-Kristallen [Merck87]

Dichte	4,89g/cm ³
Schädigungsschwelle	27,5 GW/cm ² (75ns-Laserpuls, 3,8μm)
rel. Lichtausbeute	10% (¹³⁷ Cs-Gammastrahlungsquelle, 662keV)
Photonen/MeV, 20°C	6500 (300nm), 2000 (220nm)
Kristallstruktur	kubisch
Strukturtyp	CaF ₂ („Fluorit-Struktur“)
Spaltfläche	(111)
Gitterkonstante <i>a</i>	6,201Å [Rüt91] um 6,17Å [diverse andere Quellen]

Besetzung der Schalen von Ba, F, Dy, Dy²⁺ und Dy³⁺

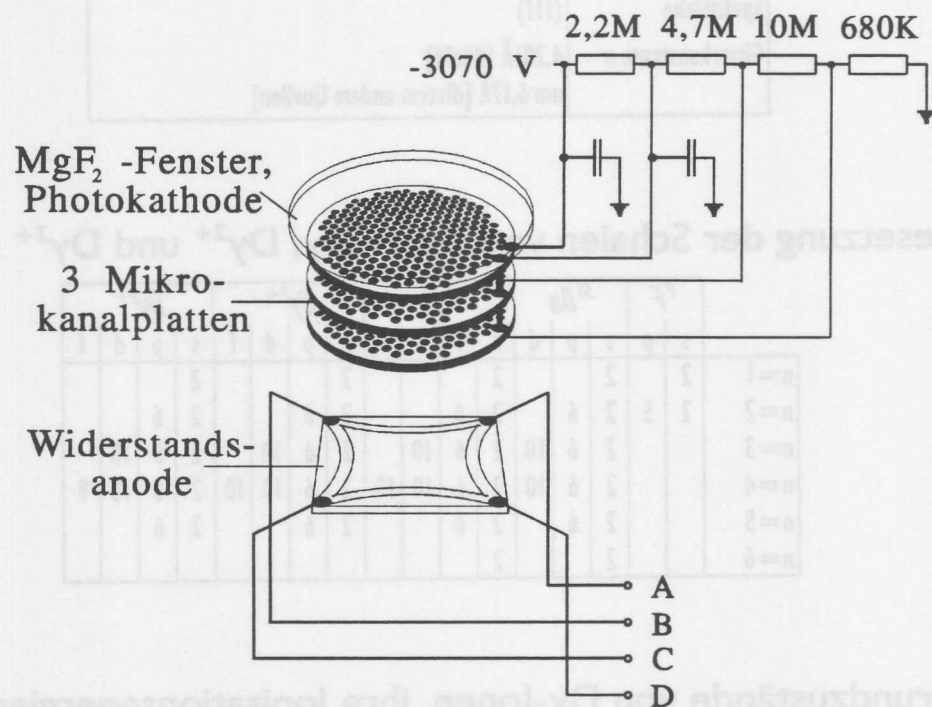
	⁹ F		⁵⁶ Ba			⁶⁶ Dy				Dy ²⁺				Dy ³⁺				
	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f	
n=1	2		2			2				2				2				
n=2	2	5	2	6		2	6			2	6			2	6			
n=3			2	6	10	2	6	10		2	6	10		2	6	10		
n=4			2	6	10	2	6	10	10	2	6	10	10	2	6	10	9	
n=5			2	6		2	6			2	6			2	6			
n=6			2			2								2				

Grundzustände von Dy-Ionen, ihre Ionisationsenergien [Mar&a174] und der Dy³⁺-Ionenradius [Paul]

	Ionisation [eV]	Grundzustand	Ionenradius
Dy	5,927(8)	4f ¹⁰ I ₈ , 6s ²	
Dy ¹⁺	11,67(8)	4f ¹⁰ I ₈ , 6s (8, 1/2) _{17/2}	
Dy ²⁺	22,8(3)	4f ¹⁰ I ₈	
Dy ³⁺	41,47(20)	4f ⁹ H _{15/2}	0,93Å

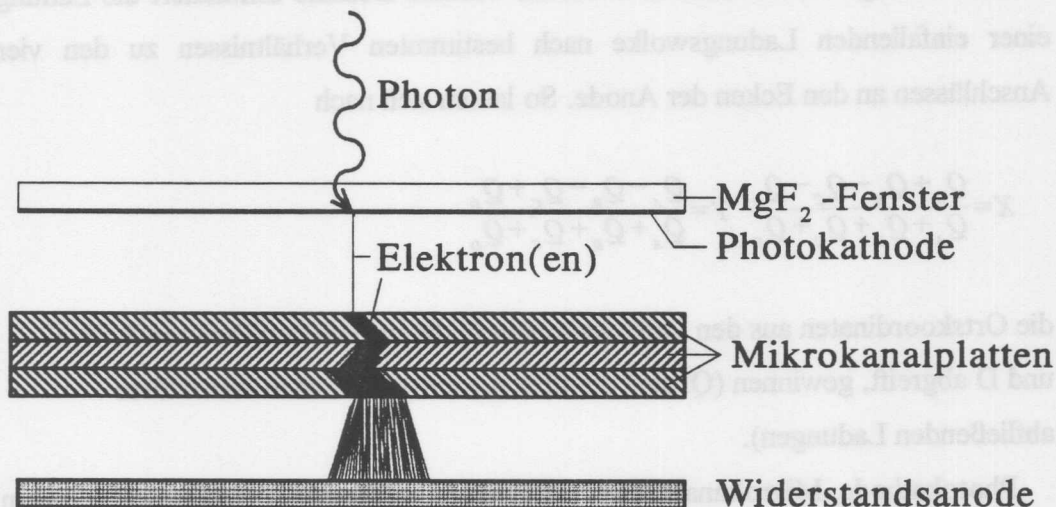
Der Photek-Detektor

Das Prinzip eines PSD ist simpel: Photonen lösen aus einer dünnen Kathode Photoelektronen heraus. Diese werden von Channelplates vervielfacht und gelangen auf eine Widerstandsanode. Die besondere Beschichtung und Beschaltung der Anode erlaubt es, die Ortsinformation zu ermitteln (siehe Abbildung).



Schema des Photek-Meßkopfes: Beschaltung von Photokathode, Channelplates und Widerstandsanode

Beim Photek-PSD ist die Photokathode auf der Unterseite eines MgF_2 -Fensters aufgedampft. Knapp 400V beschleunigen die Photoelektronen in Richtung Channelplates. Dort findet innerhalb der feinen Kanäle (ca. $15\mu\text{m}$ Durchmesser) die Sekundärelektronenvervielfachung statt (siehe Abbildung auf der nächsten Seite).



Sekundärelektronenvervielfachung bei positions-sensitiven Detektoren

Da zwischen Ober- und Unterseite eines Channelplates eine Spannung von ca. 850V anliegt, werden Elektronen innerhalb der Kanäle stark beschleunigt. Bei Berührung mit der Wand eines Kanälchens erzeugen die (Primär-) Elektronen einen Elektronenschauer. Dieser Vorgang der Elektronenvervielfachung wiederholt sich auf dem Weg der Elektronen durch die drei Channelplates mehrfach, so daß ein Verstärkungsfaktor von $3 \cdot 10^7$ erreicht wird. (Der Channelplateabstand beträgt maximal einige 100µm - ist also viel kleiner als es in der Darstellung oben den Anschein hat.)

Die kurzen Elektronenbeschleunigungsstrecken ermöglichen bei Channelplate-detektoren im allgemeinen eine hervorragende Zeitauflösung (<1ns). Leider ist das Photek Gerät so beschaltet, daß sich die Zeitauflösung um Größenordnungen verschlechtert. Eine Beschleunigungsspannung von ca. 120V bewegt die Elektronen schließlich zur sogenannten Widerstandsanode hin. Diese besteht aus einer Widerstandsschicht auf einem Keramikträger, die nach außen von vier niederohmigen, ringförmigen Widerstandssegmenten kissenförmig begrenzt wird. Diese Formgebung bewirkt im zentralen Bereich der Anode Verhältnisse, wie wir sie von einer

unendlich ausgedehnten Schicht erwarten würden. Deshalb diffundiert die Ladung einer einfallenden Ladungswolke nach bestimmten Verhältnissen zu den vier Anschlüssen an den Ecken der Anode. So lassen sich nach

$$X = \frac{Q_A + Q_B - Q_C - Q_D}{Q_A + Q_B + Q_C + Q_D} \quad Y = \frac{Q_A - Q_B - Q_C + Q_D}{Q_A + Q_B + Q_C + Q_D}$$

die Ortskoordinaten aus den Ladungsimpulsen, die man an den Punkten A, B, C und D abgreift, gewinnen (Q_i sind die über die entsprechenden Anschlüsse abfließenden Ladungen).

Photokathode, Mikrokanalplatten und Widerstandsanode befinden sich in einem evakuierten Glaskolben, wie wir es von konventionellen Photomultipliern her kennen. Neben dem Kolben befindet sich noch ein DC/HV-Konverter, der für die Hochspannung sorgt, und eine Platine mit vier sehr schnellen ladungsempfindlichen Vorverstärkern im Meßkopfgehäuse. Die weitere Elektronik befindet sich im schwarzen „Pizza Box“-Gehäuse des Controllers. Der Controller enthält neben der signalverarbeitenden Elektronik ein Netzteil, das auch den Meßkopf mit den nötigen Betriebsspannungen versorgt.

Signalverarbeitung

Die Ladungsinformationen A bis D werden von den Eingangsverstärkern der Controllereinheit erneut verstärkt und münden dann in eine „Sample and Hold“-Schaltung und einen Summierer, der wiederum einen schnellen Komparator ansteuert. Die beiden letztgenannten Teile haben die Aufgabe, alle Impulse, die bestimmte Grenzen unterschreiten oder überschreiten, auszusortieren.

Jede der vier Ladungsinformationen gelangen von der „Sample and Hold“-Schaltung zu einem nicht- und einem invertierenden Verstärker (Verstärkungsfaktor 1, bzw. -1). D.h. nun stehen die Ladungsinformationen $\pm A$, $\pm B$, $\pm C$ und $\pm D$ zur Verfügung. Summierer errechnen daraus die Zähler und den Nenner nach den

oben angegebenen Formeln für die Ortskoordinaten. Damit werden A/D-Wandler gespeist, die die Ortsinformation in Form von 12-Bit-Worten erzeugen. Der Hersteller empfiehlt, allerdings davon nur die 9 „Most Signifikant Bits“ für die anschließende Bildverarbeitung zu verwenden.

Das Analogsignal (0 bis 10 V) wird bei diesem Gerät per D/A-Wandler aus dem Digitalsignal gewonnen. Man kann es benutzen, um sich die Ereignisse auf einem Oszilloskop anzuschauen oder mit Hilfe von Single Channel Analysatoren Wellenlängfenster zu setzen. Für Messungen mit Hilfe eines Vielkanalkanalanalysators eignet es sich auf keinen Fall!

Justage des Lichtwegs zum Photek-Detektor

Zur Optimierung des Lichtwegs sollte man Streulicht oder eine kräftige Emission verwenden. In jedem Fall muß der Probenhalter etwa in einem 45°-Winkel zur Richtung der einfallenden Synchrotronstrahlung stehen. Außerdem muß der Klappspiegel, der das Probenlicht aus der VUV-Kammer in Richtung Spiegelkasten lenkt, bis zum Anschlag nach oben gefahren werden (bis die Gewindestange verschwindet). Anschließend sucht man nach maximalem Signal, indem man den VUV-Monochromator in die Nähe der „Null“ verfährt. Üblicherweise ergibt sich hierbei optimale Intensität bei Werten, die zw. ca. +40 und -60Å liegen. Bei Verwendung von Streulicht ist Vorsicht geboten. Zum einen kann intensive Strahlung zu einer Selbstabschaltung des Photek/ITL-Meßkopfes führen, zum anderen muß der richtige Reflexionswinkel einigermaßen genau eingestellt worden sein, wenn die Oberfläche sehr eben ist (keine diffuse Reflexion) oder die Probe schlecht reflektiert. Natürlich müssen bei der Suche nach Licht die Blenden an den Spalten des B&M-Monochromators ebenso geöffnet sein, wie der Spalt selbst.

Eine Blende, die bei Messungen mit dem 1-m-Monochromator häufig verwendet wird, kann die Intensität reduzieren. Die Drehdurchführung zu ihrer Verstellung befindet sich, ebenso wie die des Klappspiegels, an der Unterseite der

VUV-Kammer. Nun sollen Emissionsspektren auf dem Bildschirm des PC-Vielkanalanalysators sichtbar werden. Wenn das Licht die Detektorfläche nicht in der Mitte trifft, sollte der Probenhalter in Strahlrichtung solange bewegt werden, bis eine breite Emissionsbande zu einem bunten Falschfarbestreifen in der Mitte des Detektorbildes führt.

Notfalls lassen sich auch noch die Spiegel innerhalb des Spiegelkastens verstellen. Diese Möglichkeit sollte aber erst in Betracht gezogen werden, wenn die anderen Freiheitsgrade bereits ausgeschöpft wurden.

Fehler bei der Bedienung des Photek-Detektors

- Überaus beliebt sind vergessene Filter im Filterhalter an der Unterseite des Spiegelkastens. Ein Gelbfilter läßt kein kurzwelliges UV-Licht durch!
- Jede Lichtquelle kann eine Messung beeinflussen, weil der Photek-PSD im sichtbaren Bereich des Spektrums empfindlich ist. Es muß dafür gesorgt sein, daß kein Licht durch die Fensterflansche in die Probenkammer fällt. Auch die Filamente der Drucksensoren dürfen nicht betrieben werden, weil sie während des Betriebs rotglühend strahlen. Bei schwach lumineszierenden Proben mit rauher Oberfläche kann sich Licht aus dem Primärmonochromator auf Messungen auswirken. Es handelt sich dabei um Synchrotronstrahlung aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums, die nicht von den metallischen Oberflächen innerhalb des Primärmonochromators absorbiert wird, und so von der Probe gestreut zum Detektor gelangt.
- Sowohl die analogen, als auch die digitalen Signale des Photek-Controllers werden aufbereitet, bevor sie dem Nutzer in der Meßhütte zur Verfügung stehen. Die zuständige Elektronik befindet sich in einem 19“-Rack, das außerhalb der Hütte direkt am 2-m-Primärmonochromator steht. Alle Komponenten beziehen ihren Strom aus dem dort untergebrachten NIM-Überrahmen. Dieser hat die Eigentümlichkeit, beim Einschalten überlastet zu werden, so daß

man in der Regel nach dem Einschalten auch noch den kleinen roten Überlasttaster betätigen muß, um die Geräte mit Strom zu versorgen. D.h. nach einem Stromausfall ist die Signalübermittlung in die Meßhütte i.a. unterbrochen (selbst wenn der Überrahmen wieder angeschaltet wurde) bis der Taster ein- oder zweimal betätigt wurde.

Bei einigen besonderen Meßverfahren wird das (digitale) STROBE-Signal nicht verwendet und die Messung statt dessen mit einem anderen TTL Signal getriggert. Dazu muß ein entsprechendes Signal als „externes Gate“ (über die gleichnamige Buchse am BNC-Board in der Meßhütte) eingespeist werden. Außerdem muß ein Schalter an einem NIM-Modul, das in besagtem 19“-Rack untergebracht ist, auf „EXT. GATE“ gelegt werden. Selbstverständlich versagt die normale Datennahme, wenn dieser Schalter anschließend nicht wieder auf „INT. GATE“ geschaltet wird.

Datenbearbeitung von Photek-Spektren

Um die PSD-Teilspektren, die der TMCA-Vielkanal-Analysator erzeugt, zu einem Gesamtspektrum „zusammenkleben“ zu können, müssen diese zunächst auf VXDESY, SULU oder auf einen Linux-PC übertragen werden -nur dort stehen geeignete SPECTRA-Programme für diese Arbeit zur Verfügung.

Es ist notwendig für jeden Satz von Einzelspektren ein eigenes SPECTRA-Makro zu erzeugen, das den Namen der ersten Datei des Datensatzes trägt, die Endung GRA erhält und Informationen zu allen Teilmessungen enthält. Als Muster verwendet man die Datei OAD_FORM.GRA. In dieser Datei werden diverse Symbole definiert, die SPECTRA benötigt, um mit Hilfe von OAD96.GRA (unter Linux heißt die Datei OADLINUX.GRA) das Übersichtsspektrum zu erzeugen.

OAD96.GRA erwartet vom Anwender einen Parameter namens „Inclination“, um Stufen an der Verbindungsstelle zwischen zwei Teilspektren zu verhindern - unterschiedliche Justagen des Lichtwegs führen zu verschiedenen „Inclinations“-Werten. Meistens führen Werte um -0.20 zu guten Ergebnissen.

Neuerungen an der Rechnersteuerung 1993-96

Die Modernisierung des Experimenterechners wurde erforderlich, weil die Ersatzteilversorgung für den 15 Jahre alten PDP11-Computer, der diese Aufgabe in der Vergangenheit erledigte, kostspielig, bzw. unmöglich wurde. Die Schwierigkeit bei einer Neubeschaffung bestand darin, ein modernes System anzuschaffen, das trotzdem mit möglichst vielen Komponenten der alten Steuerung zusammenarbeiten konnte. Praktische Erwägungen - besonders aber die dünne Personaldecke innerhalb der Gruppe - zwangen uns dazu, möglichst viele Labor-Standards zu übernehmen (Software, CAMAC-Meßbus, Schrittmotorsteuerung usw.). Einige CAMAC-Module aus der „Konkursmasse“ des Argus-Experiments ermöglichten die Implementierung zusätzlicher Funktionen, die hauptsächlich der Bedienungsfreundlichkeit des Systems zu Gute kommen. Auf die Anschaffung einer teureren programmierbaren Monochromatorsteuerung verzichteten wir, nachdem der Funktionsumfang der bestehenden erweitert worden war. Der Dank hierfür gebührt Herrn Zink von der Elektronik-Werkstatt des Hasylab. Das neue System bietet gegenüber seinem Vorgänger eine ganze Reihe von Vorteilen:

- Es steht nun eine einheitliche Software-Umgebung für die Datennahme, sowie für die Auswertung zur Verfügung.
- Die Steuerungssoftware läßt sich recht einfach individuellen Wünschen anpassen. Wer sich, wie die meistens Nutzer des Experimentierplatzes, mit dem SPECTRA-Programm-Paket etwas auskennt, kann dies meist selbst erledigen.
- Labor-Standards garantieren schnelle und fachkundige Hilfe in Schadensfällen.
- Das System ist offen für zukünftige Erweiterungen und der Rechner in die Netzwerkkumgebung am DESY integriert. (Trotzdem können Netzwerkprobleme die Datennahme nicht behindern, da hierzu bewußt auf Netzwerkfunktionen verzichtet wurde.)
- Außerdem ermöglicht die neue Software die graphische Darstellung der Ergebnisse schon während der Messung.

Technische Daten des SCSI/CAMAC-Controllers

Mit einem SCSI/CAMAC-Controller werden etwa 1400 Zugriffe pro Sekunde auf die Module am CAMAC-Bus erreicht. Dieser Wert ergibt sich für die kleinen Datenpakete, wie sie am Superlumi-Meßplatz typischerweise auftreten, und bei denen das SCSI-Protokoll auf der Hardwareseite und der Treiber auf der Softwareseite die Leistung beschränken. (Für große Datenpakete wirkt eher die Bandbreite des CAMAC-Busses von 1MByte pro Sekunde als Flaschenhals.) Die erreichten 1400 Zugriffe pro Sekunde reichen für unsere Aufgaben voll und ganz aus.

Der SCSI-Bus am Experimenterechner

Sämtliche Festplatten, der CAMAC-Überrahmen, sowie das Streamer-Bandgerät des Experimenterechners verfügen über ein SCSI-Interface und sind über den gleichen SCSI-Bus mit dem SCSI-Controller des Computers verbunden. Der Controller arbeitet mit maximal 5MByte pro Sekunde; verwendet also das Standard-8-Bit-SCSI-Protokoll. Trotzdem lassen sich daran auch Geräte betreiben, die das schnellere Fast-SCSI-Protokoll beherrschen, z.B. die beiden 2-GByte-Festplatten, die Ende 1996 angeschafft wurden.

Der SCSI-Bus muß an seinen beiden Ende terminiert werden. Verwendet man herkömmliche Widerstände zu diesem Zweck ist die Buslänge auf 3m beschränkt. Nur „aktive“ Terminatoren, wie sie am Experimenterechner Verwendung finden, gestatten bis zu 6m Buslänge. Ein aktiver Terminator befindet sich am Ende des Flachbandkabels, das die internen Festplatten mit dem SCSI-Controller verbindet. Ein Anderer muß das Ende des externen SCSI-Busses abschließen. Im Augenblick übernimmt das SCSI-Interface des Streamer-Laufwerks diese Aufgabe. Die Terminator-Funktion wird per Steckbrücke aktiviert.

Hinweise zur Benutzung von SCSI-Geräten am Experiment

Es ist **möglich** während des Betriebs die Spannungsversorgung von SCSI-Einheiten zu unterbrechen, um einzelne Geräte abzuschalten.

Ist ist **nicht erlaubt** während des Betriebs, die Terminierung aufzuheben oder den SCSI-Bus zu unterbrechen. Manche SCSI-Geräte (z.B. das Streamer-Laufwerk am Experiment) besitzen einen eingebauten aktiven Terminator, der per Steckbrücke aktiviert werden kann. Wird ein solcher Terminator verwendet, kann es zu Problemen kommen, wenn das betreffende Gerät abgeschaltet wird.

Während des Boot-Vorgangs **muß** das SCSI-CAMAC-Interface per Schalter „off line“ geschaltet werden.

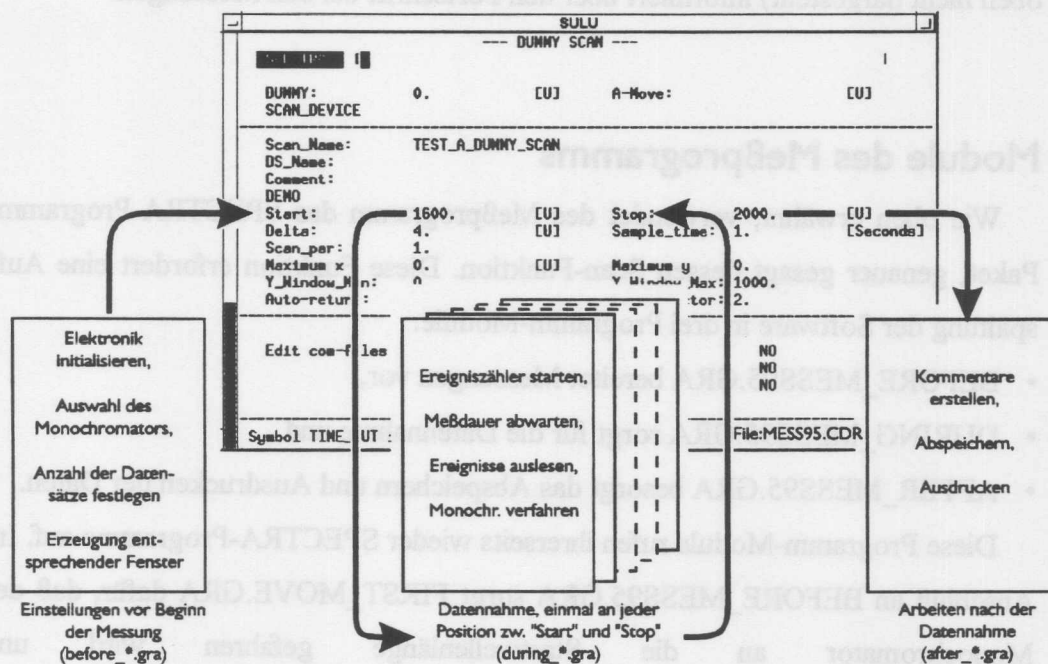
Software der Experimentesteuerung

Für die Datennahme und Auswertung wird das SPECTRA-Programm verwendet, das Thorsten Kracht für das Hasylab geschrieben hat. SPECTRA ist ein Interpreter für eine Makrosprache, d.h. der eigentliche Programmcode wird erst zur Laufzeit generiert. Die SPECTRA-Version des Superlumi-Experimenterechners wurde um einige spezielle Routinen erweitert, die der Ansteuerung des CAMAC-SCSI-Interfaces dienen.

Die Syntax vieler Befehle ist modernen Hochsprachen entliehen, so daß der Einstieg in die Programmierung mit SPECTRA den meisten Nutzern leicht fallen dürfte. Weil der Funktionsumfang von SPECTRA ständig an die speziellen Anforderungen des Meßbetriebs am Hasylab angepaßt wird, fallen SPECTRA-Programme vergleichsweise kurz aus. Mit den 700 Befehlszeilen, die auf einer DEC 3000/300 pro Sekunde den SPECTRA-Interpreter durchlaufen können, ist ein ausreichendes Arbeitstempo gewährleistet. SPECTRA kontrolliert an der Superlumi-Apparatur all jene Messungen, bei denen ein Monochromator schrittweise vorgefahren wird¹ („Scans“). Hierbei stellt SPECTRA dem Anwender eine Bedienungs-

1 Die Emissionsspektren eines positions-sensitiven Detektors oder reine Lebensdauermessungen

oberfläche in Form einer Maske zur Verfügung (vgl. Abbildung), von der aus dann die ganze Messung kontrolliert wird. Die Oberfläche koordiniert hierzu den Zugriff auf die Software-Module, aus denen das Meßprogramm besteht, und die speziell für den Superlumi-Meßplatz geschrieben wurden.



Die Steuerung von Messungen am Superlumi-Experiment unter SPECTRA. Die „SCAN“-Funktion von SPECTRA stellt eine Oberfläche zur Verfügung, von der aus alle Einstellungen erfolgen und die meßplatzspezifischen Unterprogramme aufgerufen werden.

Das erste Modul bereitet eine Messung vor, indem es einige Steuerparameter vom Experimentator erfragt und den selektierten Monochromator zum ersten Meßpunkt verfährt. Das zweite Software-Modul sorgt für die eigentliche Datennahme und das schrittweise Verfahren des Monochromators. Dieses Modul wird in einer Schleife solange abgearbeitet bis auch der letzte Meßpunkt erreicht ist. Das

werden zunächst auf der Festplatte eines PC abgespeichert. Die anschließende Datenauswertung erfolgt meist unter SPECTRA auf einer Workstation.

dritte und letzte Makro dient abschließenden Aufgaben wie dem Speichern und Drucken.

Die Messungen lassen sich vom Menü aus jederzeit unterbrechen, wiederaufnehmen oder beenden. Ein Grafikfenster auf dem Bildschirm (in der Abbildung oben nicht dargestellt) informiert über den Fortschritt bei den Messungen.

Module des Meßprogramms

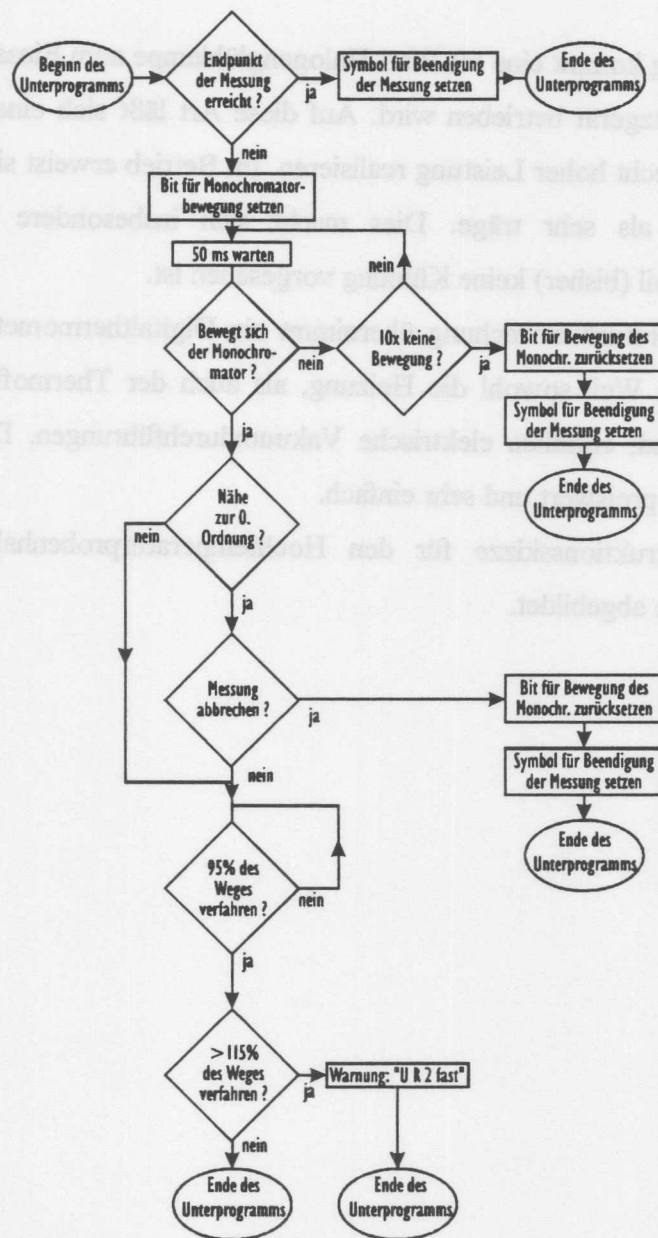
Wie oben erwähnt, verwendet das Meßprogramm das SPECTRA-Programm-Paket, genauer gesagt dessen Scan-Funktion. Diese Funktion erfordert eine Aufspaltung der Software in drei Programm-Module:

- BEFORE_MESS95.GRA bereitet Messungen vor,
- DURING_MESS95.GRA sorgt für die Datennahme und
- AFTER_MESS95.GRA besorgt das Abspeichern und Ausdrucken der Daten.

Diese Programm-Module rufen ihrerseits wieder SPECTRA-Programme auf. Im Anschluß an BEFORE_MESS95.GRA sorgt FIRST_MOVE.GRA dafür, daß der Monochromator an die Startwellenlänge gefahren wird und AFTER_MESS95.GRA verzweigt nach SAVE95.GRA. Diese beiden Aufrufe von Unterprogrammen sind vermeidbar und dienen lediglich der Übersichtlichkeit innerhalb der Software-Module, da unterschiedliche Aufgaben nun von verschiedenen Dateien wahrgenommen werden.

Die Verzweigungen innerhalb von DURING_MESS95.GRA hingegen, haben technische Gründe; dieses Modul wird in einem beschleunigten Modus des SPECTRA-Interpreters abgearbeitet. (Sonst ließe sich die Scan-Funktion nicht auf langsamen Micro-VAXen einsetzen.) Leider lassen sich im beschleunigten Modus nicht alle SPECTRA-Funktionen nutzen. Die Einschränkungen entfallen jedoch innerhalb von Unterprogrammen, die SPECTRA wieder im langsameren Standard-Modus abgearbeitet. DURING_MESS95.GRA verzweigt zu folgenden Dateien:

- DUAL_READY.GRA koordiniert den Meßbetrieb mit dem „Dual Counter“
- DURING95.GRA übernimmt das Auslesen der Zähler.
- MOVE_M.GRA stellt eine Art Software-Schrittmotor-Steuerung dar



Dieses Flußdiagramm illustriert die Funktionsweise von MOVE_M.GRA.

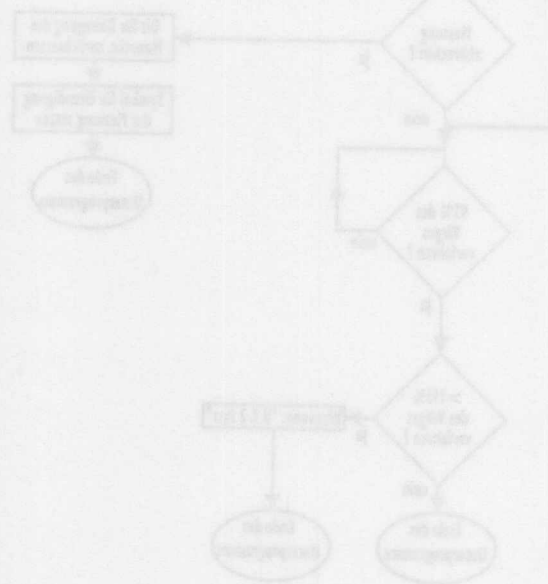
Der Hochtemperaturprobenhalter

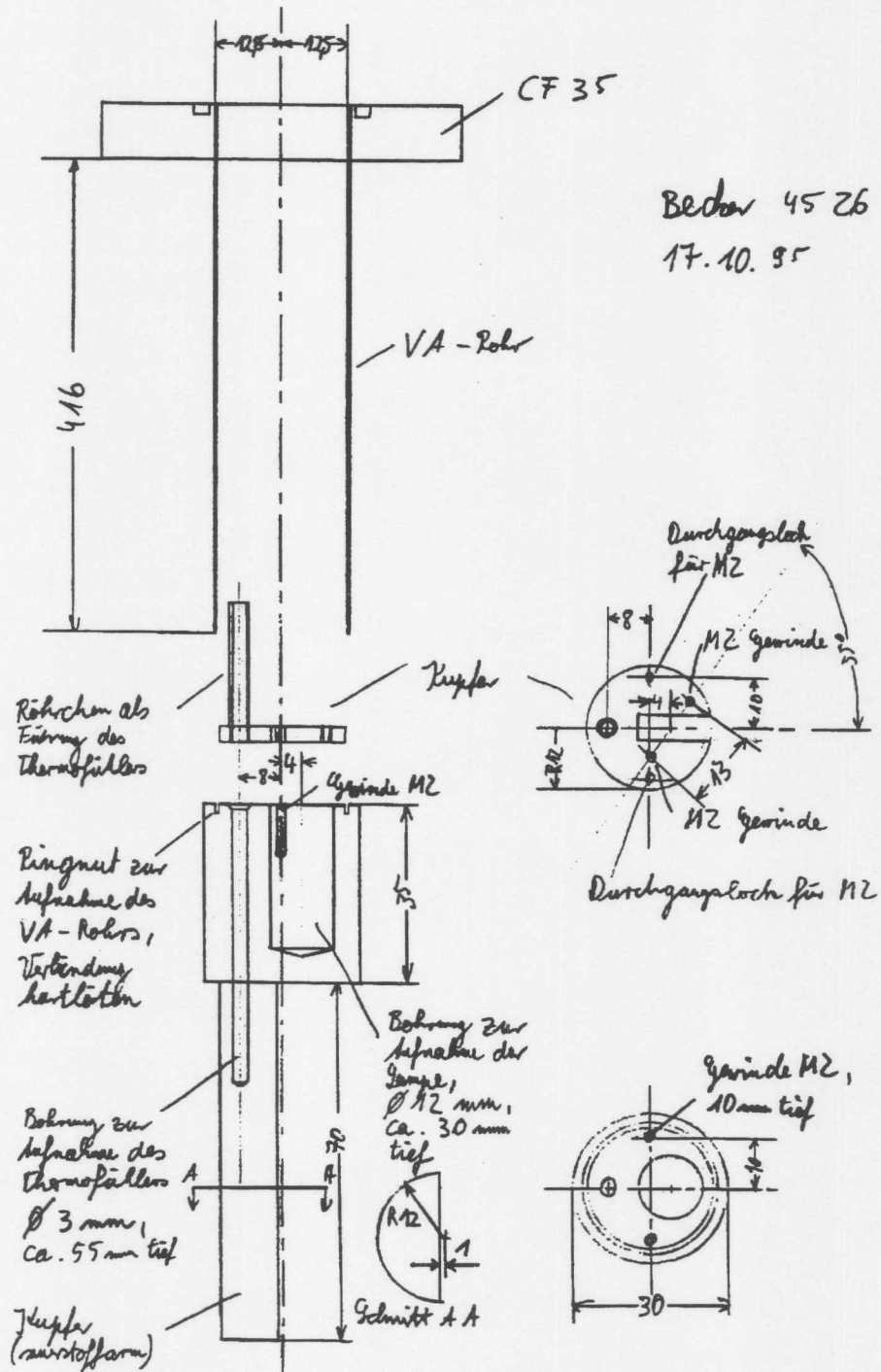
Mit dem Hochtemperaturprobenhalter können an der Superlumi-Apparatur Messungen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 750K durchgeführt werden.

Als Heizung kommt eine 50-Watt Halogenglühlampe zum Einsatz, die an einem regelbaren Netzgerät betrieben wird. Auf diese Art läßt sich eine sehr kompakte Heizung mit recht hoher Leistung realisieren. Im Betrieb erweist sich die Regelung der Heizung als sehr träge. Dies macht sich insbesondere beim Abkühlen bemerkbar, weil (bisher) keine Kühlung vorgesehen ist.

Die Temperaturüberwachung übernimmt ein Digitalthermometer mit NiCr-Ni-Thermofühler. Weil sowohl die Heizung, als auch der Thermofühler von außen zugänglich sind, entfallen elektrische Vakuumdurchführungen. Die Konstruktion bleibt deshalb preiswert und sehr einfach.

Die Konstruktionsskizze für den Hochtemperaturprobenhalter ist auf der nächsten Seite abgebildet.





Konstruktionsskizze für den Hochtemperaturprobenhalter

