Erzeugung sekundärer Exzitonen in festem Xenon untersucht mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Barbara Steeg
aus Hamburg

Hamburg
1999

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. G. Zimmerer Prof. Dr. G. Huber
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. G. Zimmerer Prof. Dr. D. Heitmann
Datum der Disputation:	11.02.2000
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F.W. Büßer

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Erzeugung und Relaxation sekundärer Exzitonen in festem Xenon untersucht. Die Messungen wurden an Hand des freien Exzitons mit Hilfe der energie- und zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie durchgeführt. Die Abklingkurven des freien Exzitons weisen bei primärer Anregung oberhalb der Bandlücke zwei Anteile auf. Der schnell abfallende Anteil kennzeichnet bei Anregung im exzitonischen Bereich die prompte Erzeugung primärer Exzitonen. Für Anregungsenergien oberhalb einer Schwellenenergie von 17.7 eV (Summe aus Exzitonenenergie und Bandlücke) wird er der prompten Erzeugung freier sekundärer Exzitonen zugeordnet. Der langsame Anteil ist je nach Probenqualität verschieden stark ausgeprägt und weist hiervon abhängig unterschiedliche Zerfallszeiten auf. Dieser Anteil kann für Anregungsenergien oberhalb der Bandlücke der Bildung sekundärer Exzitonen durch Rekombination freier Elektron-Loch Paare zugeschrieben werden. Bei Anregung oberhalb der Schwellenenergie beobachtet man eine Überlagerung der prompten Erzeugung sekundärer Exzitonen mit der verzögerten Bildung über die Rekombination.

Im Rahmen eines Elektron-Loch Rekombinationsmodells wurde der langsame Anteil der Abklingkurven für Anregungsenergien bis 1.5 eV oberhalb der Bandlücke gefittet. Unter der Annahme einer konstanten Anregungsdichte ergaben die Fits eine mit zunehmender Anregungsenergie nahezu konstant bleibende nichtstrahlende Verlustrate sowie effektive Elektronenmasse. Die Schwankungen der gefitteten Werte der effektiven Elektronenmasse entsprechen der Bandbreite der in der Literatur angegebenen, aus Bandstrukturrechnungen bestimmten Werte.

Die verschieden schnellen Anteile in den Abklingkurven deuten auf ein unterschiedliches Verhalten der Anregungsspektren freier und selbstlokalisierter Exzitonen hin, das allein mit zeitintegralen Messungen nicht zu untersuchen ist. Die Anregungsspektren wurden zeitintegral und simultan dazu in bis zu vier Zeitfenstern gemessen. In den kurzen Zeitfenstern zeigt sich die zur Anregung prompte Erzeugung freier primärer Exzitonen für Anregungsenergien unterhalb der Bandlücke und freier sekundärer Exzitonen im Bereich oberhalb der Schwellenenergie. Hier wird eine deutlich ausgeprägte Doppelresonanz mit derselben Intensität wie im exzitonischen Bereich beobachtet. Im stark verzögerten Zeitfenster wird die Bildung sekundärer Exzitonen über die Elektron-Loch Rekombination beobachtet. Die Doppelresonanz läßt sich im Rahmen zweier theoretischer Modelle für die Erzeugung freier sekundärer Exzitonen beschreiben: dem Modell des elektronischen Polaronenkomplexes und dem Modell der inelastischen Elektron-Elektron Streuung. Auf Grund der starken Spin-Bahn Aufspaltung in festem Xenon werden die Maxima der Doppelresonanz den $n = 1$ und $n' = 1$ Exzitonen zugeordnet, die sowohl durch den elektronischen Polaronenkomplex als auch über die inelastische Elektron-Elektron Streuung erzeugt werden. Es konnte gezeigt werden, daß die selbstlokalisierten Exzitonen auch nach primärer Anregung freier Elektron-Loch Paare über das freie Exziton gebildet werden.

Creation of Secondary Excitons in Solid Xenon investigated with Luminescence Spectroscopy

Abstract

The creation and relaxation of secondary excitons in solid xenon were investigated with energy- and time-resolved luminescence spectroscopy. The spectrally selected luminescence of the free-exciton was used as a probe for secondary exciton creation. For excitation energies above the band gap the decay curves of the free exciton consist of two components. The fast decay component observed for photon excitation within the excitonic region is typical for the prompt creation of primary excitons. This fast decay is also observed for excitation above a threshold at 17.7 eV (exciton energy plus band gap) and is therefore assigned to the creation of prompt secondary excitons. The intensity of the slow decay component as well as the decay time depends on sample quality. For excitation energies above the band gap the slow component is due to the delayed creation of secondary excitons via the recombination of electron-hole pairs. For excitation energies above the threshold a superposition of the prompt and delayed creation of secondary excitons is observed.

The slow decay component was fitted in the framework of a model of electron-hole recombination for excitation energies up to 1.5 eV above the band gap. The excitation density is assumed to be constant. With increasing excitation energy the fits result in a nearly constant non-radiative loss rate and effective electron mass. The fluctuation of the effective electron mass is in agreement with the effective electron masses obtained from band structure calculations.

Due to the fast and slow decay components a different behaviour in excitation spectra of the free and self-trapped exciton is expected. This could only be investigated using the method of time-resolved luminescence spectroscopy. Up to four different time windows and a time-integrated spectrum were measured simultaneously. In short time windows, the prompt creation of primary excitons was observed for excitation energies below the band gap. For excitation energies above the threshold the creation of prompt secondary excitons was observed in these time windows. A pronounced double resonance with the same intensity as in the excitonic region appears. In a delayed time window, the creation of secondary excitons via electron-hole recombination was observed. There exist two models which can explain the creation of free secondary excitons visible in the double resonance: the model of electronic polaron complex and the model of inelastic electron-electron scattering. Due to the strong spin-orbit splitting in solid xenon, the maxima of the double resonance were assigned to the formation of $n = 1$ and $n' = 1$ excitons which are created via the electronic polaron complex as well as the inelastic electron-electron scattering. It turned out that the self-trapped exciton is also created via the free exciton after primary excitation of free electron-hole pairs.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Experimenteller Aufbau **5**

2.1. Optischer Aufbau 5

2.1.1. Beamline 5

2.1.2. Primärmonochromator 8

2.1.3. Probenkammer 10

2.1.4. VUV-Monochromator 10

2.1.5. 1m-Monochromator 11

2.2. Detektoren 12

2.2.1. Photomultiplier 13

2.2.2. Microsphere-Plate 14

2.2.3. Ortsauflösender Detektor 15

2.3. Meßmethoden und Datenerfassung 16

2.3.1. Meßelektronik 16

2.3.2. Emissionsspektren 18

2.3.3. Anregungsspektren 19

2.3.4. Reflexionsmessungen 19

2.3.5. Abklingkurven 21

2.3.6. Datenauswertung 21

2.4. Probenpräparation 22

2.4.1. Präparationsmethode 22

3. Theoretische Grundlagen **29**

3.1. Die Edelgase: Elektronische Struktur 29
3.2. Eigenschaften von festem Xenon 29
3.3. Primäre Exzitonen 33
3.3.1. Exziton-Polariton 36
3.3.2. Exziton-Phonon Wechselwirkung 41
3.3.3. Strahlender Zerfall des freien Exzitons 44
3.4. Entstehung sekundärer Exzitonen 46
3.4.1. Elektron-Loch Rekombinationsmodell 47
3.4.2. Single-Parabolic-Branch-Band Modell 57
3.4.3. Multiple-Parabolic-Branch-Band Modell 60
3.5. Elektronischer Polaronenkomplex 66

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion **71**

4.1. Zeitkorrelierte Anregungsspektren und zeitaufgelöste Lumineszenz des freien Exzitons 72
4.2. Vergleich mit anderen Proben 78
4.2.1. Probe 9 78
4.2.2. Probe von A. Ogurtsov 81
4.2.3. Messungen am m-STE 83
4.2.4. Mikrokristalline Probe 86
4.2.5. Zusammenfassung 89
4.3. Vergleich der Meßergebnisse mit verschiedenen theoretischen Modellen . . . 90
4.3.1. MPBB-Modell 90
4.3.2. Elektronischer Polaronenkomplex 93
4.3.3. Rekombinationsmodell 95
4.3.4. Zusammenfassung 101
4.4. Vergleich mit anderen Messungen 102
4.4.1. Clustermessungen 102
4.4.2. Elektron-Energieverlustspektren 104
4.4.3. Kathodolumineszenz-Anregungsspektren 105
4.4.4. Zusammenfassung 106
4.5. Reflexionsmessungen 107

5. Zusammenfassung **117**

A. Lorentz Modell **119**

B. Rekombinationsmodell **123**

Abbildungsverzeichnis **129**

Tabellenverzeichnis **131**

Literaturverzeichnis **140**

1 Einleitung

Ein grundlegendes Problem der Festkörperphysik ist die nach primärer Anregung mit hochenergetischen Teilchen auftretende Energiedissipation in Isolatoren. Solche Dissipationsprozesse spielen auch im Anwendungsbereich eine nicht unerhebliche Rolle, da sie unter anderem die Effizienz von Leuchtstoffen und Szintillatoren entscheidend beeinflussen.

Ein hochenergetisches Teilchen erzeugt in einem Szintillator eine Innerschalenanregung, die anfangs über Augerzerfälle und inelastische Elektron-Elektron Streuung relaxiert und hierbei weitere Elektron-Loch Paare erzeugt. Im Verlauf der elektronischen Relaxationskaskade tritt in jedem Isolator eine Art „Bottleneck“ auf, der dadurch gekennzeichnet ist, daß keine weiteren Augerzerfälle mehr stattfinden können. Die kinetische Energie der Leitungsbandelektronen kann aber dennoch ausreichen, um über inelastische Streuung an einem Valenzelektron weitere elektronische Anregungen, wie freie Elektron-Loch Paare oder Exzitonen, zu erzeugen. Zusätzlich ist im „Bottleneck“ auch die Relaxation über Phononenstreuung möglich. Die kinetische Energie der Ladungsträger verringert sich so weit, daß nur noch Phononenstreuung möglich ist. Am Ende der Relaxationskette rekombinieren die thermalisierten Elektron-Loch Paare.

Entscheidenden Einfluß auf die Quantenausbeute und das zeitliche Verhalten eines Szintillators haben das Relaxationsverhalten der Ladungsträger im „Bottleneck“ sowie der Mechanismus ihrer Rekombination. Beides kann gezielt untersucht werden, wenn durch primäre Anregung Ladungsträger im „Bottleneck“ direkt erzeugt werden. Die hierfür erforderlichen Photonenenergien liegen im vakuumultravioletten Spektralbereich, und eine durchstimmbare Synchrotronstrahlungsquelle bietet somit ideale Voraussetzungen für derartige Untersuchungen. Sie erfolgen mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie, wobei hier insbesondere die Quantenausbeute als Funktion der Photonenenergie der Anregung gemessen wird.

Als Modellsubstanzen für die experimentelle Untersuchung des Relaxationsverhaltens in der „Bottleneck“-Region bieten sich die Edelgasfestkörper mit ihrer einfachen Struktur an. Wegen ihrer abgeschlossenen Elektronenschalen sind die Edelgasatome elektronisch am stabilsten und im Festkörper ausschließlich durch schwache ungerichtete van der Waals-Kräfte gebunden. Edelgasfestkörper besitzen nur ein Atom pro Elementarzelle und wegen der sehr hohen Bindungsenergie der Valenzelektronen extrem große Bandlücken. Die Exzitonen stellen die dominierenden Anregungen dar. Die verschiedenen Endzustände der inelastischen Elektron-Elektron Streuung, d. h. Elektron-Loch Paare und Exzitonen, lassen sich auf Grund der hohen Bindungsenergie der Exzitonen unterscheiden. Ferner ist durch die schmalen Valenz-

bänder die inelastische Loch-Elektron Streuung unmöglich. Da in Edelgasfestkörpern die optischen Phononen fehlen und die akustischen Phononen sehr kleine Energien besitzen, ist die Phononenrelaxation und damit die Thermalisierung hochangeregter Photoelektronen gegenüber anderen Isolatoren stark verlangsamt und daher der Messung leicht zugänglich. In festem Xenon erfolgt die Phononenrelaxation mit Raten von etwa 10^{12} s^{-1} langsam gegenüber den elektronischen Prozessen mit Raten um 10^{15} s^{-1}.

In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Erzeugung sekundärer Exzitonen. Sekundäre Exzitonen werden nach einer Anregung mit Photonenenergien oberhalb der Bandlücke gebildet. Im Gegensatz dazu werden Exzitonen als primär bezeichnet, wenn sie durch Photonen mit Energien unterhalb der Bandlücke angeregt werden. Die sekundären Exzitonen können dabei über die inelastische Streuung eines ausreichend hochangeregten Photoelektrons mit einem Valenzelektron gebildet werden. Ebenso ist es möglich, mit Photonen ausreichender Energie simultan ein Exziton und ein Elektron-Loch Paar anzuregen (elektronischer Polaronenkomplex). Beide Prozesse können ab einer bestimmten Schwellenenergie stattfinden und laufen auf der im Experiment erreichbaren Zeitskala so schnell ab, daß diese sekundären Exzitonen fast simultan zur Anregung gebildet werden. Eine andere Möglichkeit, sekundäre Exzitonen zu bilden, besteht in der Rekombination von Elektron-Loch Paaren, die schon eine geringere kinetische Energie besitzen. Dieser Prozeß läuft deutlich langsamer als die beiden oben vorgestellten ab. Die Erzeugung von sekundären Anregungen macht sich in einer erhöhten Quantenausbeute der betrachteten Lumineszenz bemerkbar („Multiplication of Electronic Excitations“).

Diese Prozesse werden mit Hilfe der Lumineszenzanregungsspektroskopie und der Messung von Lumineszenzzerfallskurven an einer spektral selektierten Bande unter Variation der Anregungsenergie untersucht. Hierfür eignet sich die in festem Xenon besonders stark auftretende, sehr schmale Emissionsbande freier Exzitonen. Hierbei wird überwiegend die Lumineszenz des $n = 1$ Zustandes beobachtet, da höhere Anregungen in den niedrigsten Exzitonenzustand relaxieren. Die Lumineszenz freier Exzitonen stellt sich als wichtige Sonde zur Untersuchung der elektronischen Relaxationsprozesse im “Bottleneck“ heraus. Durch die Messung der Anregungsspektren in verschiedenen, elektronisch gesetzten Zeitfenstern lassen sich die sehr schnelle Erzeugung sekundärer freier Exzitonen durch inelastische Elektron-Elektron Streuung sowie durch simultane Anregung von der wesentlich langsameren Bildung durch Rekombination unterscheiden. Die verschieden langen Zeitfenster beginnen relativ zum Anregungspuls zu verschiedenen Zeiten. Mittels der zeitlichen Diskriminierung lassen sich Prozesse einer Lumineszenzbande unterscheiden, die den zeitintegralen Messungen nicht zugänglich sind.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst wird in Kapitel 2 der experimentelle Aufbau mit den optischen und elektronischen Komponenten vorgestellt, sowie die lumineszenzspektroskopischen Methoden, die in dieser Arbeit angewandt wurden, beschrieben. In Kapitel 3 wird auf den theoretischen Hintergrund eingegangen. Neben den allgemeinen Eigenschaften von gasförmigen und festen Edelgasen werden die Bildung und der Zerfall primärer Exzito-

nen behandelt. Verschiedene theoretische Modelle, die die Erzeugung sekundärer Exzitonen beschreiben, werden im Anschluß daran ausführlich erläutert. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 4 vorgestellt und im Rahmen der theoretischen Modelle diskutiert. Anschließend erfolgt ein Vergleich mit Messungen aus der Literatur sowie eine abschließende Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

Experimenteller Aufbau 2

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden an der Apparatur SUPERLUMI am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB durchgeführt (Abbildung 2.1). Das Experiment ist am Strahl I des Speicherrings DORIS III aufgebaut und wird über einen Ablenkmagneten mit Synchrotronstrahlung versorgt. Es ist für zeit- und energieaufgelöste Lumineszenzspektroskopie im vakuumultravioletten Spektralbereich (VUV) ausgelegt. Da in diesem Spektralbereich die Absorption fester Materialien sehr hoch ist, ist es nötig, das Experiment fensterlos, d. h. direkt an den Speicherring anzukoppeln. Das gesamte Experiment ist daher im Ultrahochvakuum (UHV) aufgebaut. Die UHV-Technik ist aber ebenso nötig, um die Oberflächen der optischen Elemente und tiefkalten Proben vor Verunreinigungen mit Fremdgasen zu schützen.

Der experimentelle Aufbau wurde bereits in vielen Arbeiten beschrieben. Die im folgenden verwendeten Bezeichnungen sind in Abbildung 2.1 erläutert. Einen Überblick über den optischen und mechanischen Wiederaufbau des Experiments findet man in der Dissertation von D. Varding [Var94]. Weitere Details zur Konzeption der Strahlführung sind in der Dissertation von H. Wilcke [Wil83] sowie in [WBHS83] angegeben. Die Dissertationen von E. Roick [Roi84] (Primärmonochromator), T. Möller [Möl86] (1m-Monochromator), S. Kampf [Kam89b] (mechanischer Chopper), J. Becker [Bec98] (OAD am B&M 50/2 Monochromator) sowie die Diplomarbeiten von H. Hagedorn [Hag89] (OAD am 1m-Monochromator), J. Becker [Bec92] (OAD am B&M 50/2 Monochromator), B. Peters [Pet93] (CP am 1m-Monochromator), S. Koerding [Kör97] (MSP) beschreiben wichtige Komponenten der SUPERLUMI. Der VUV-Sekundärmonochromator, der im folgenden als VUV-Monochromator bezeichnet wird, ist in [GRZP83] beschrieben.

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich im wesentlichen auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Monochromatoren und Detektoren.

2.1. Optischer Aufbau

2.1.1. Beamline

Die SUPERLUMI Apparatur steht oberhalb des Speicherrings und erhält die Synchrotronstrahlung horizontal fokussiert über den Zylinderspiegel M1, der sich auf dem Niveau des Speicherringes befindet (Abbildung 2.2). Von der vom Ablenkmagneten kommenden Strahlung

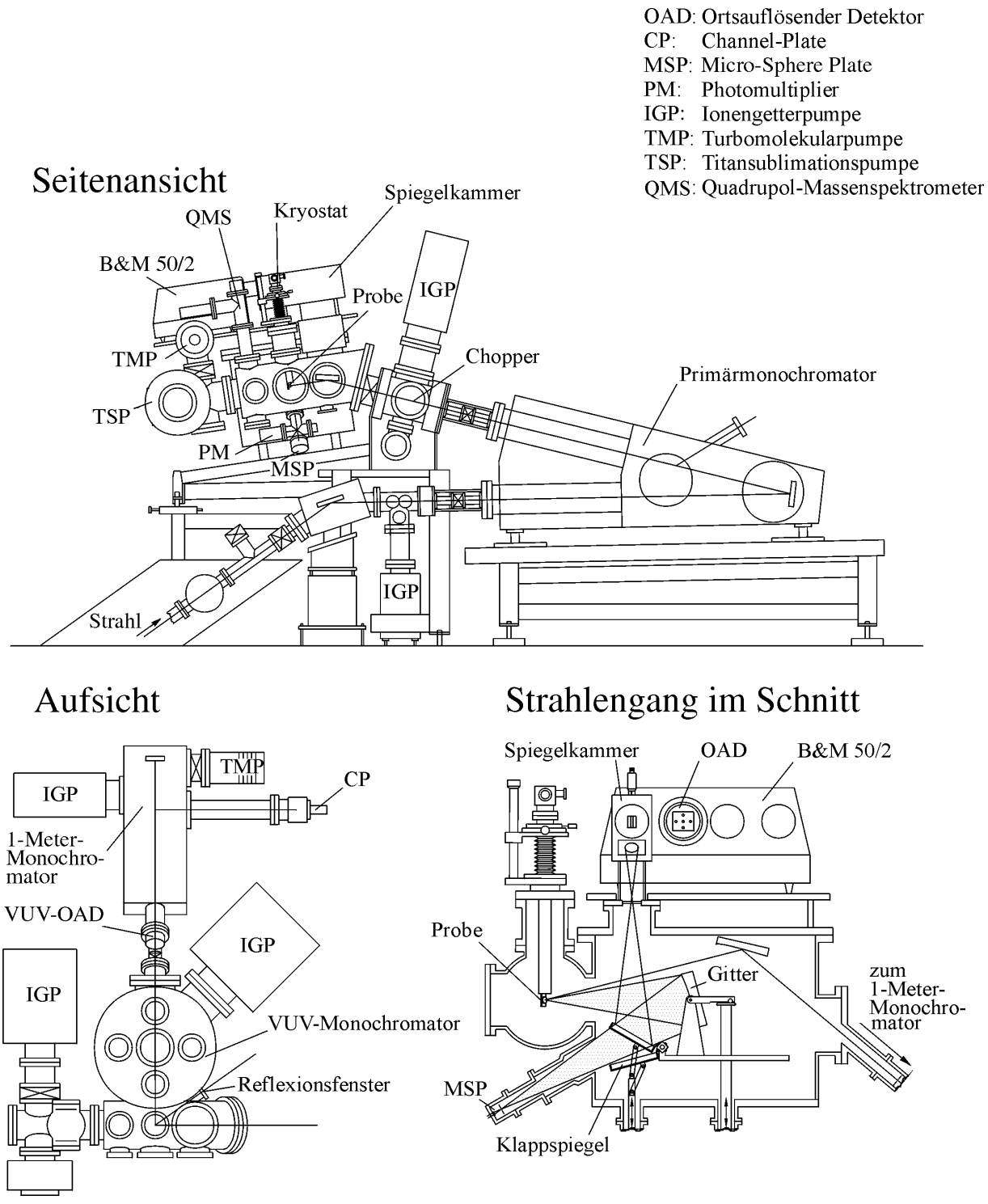


Abbildung 2.1.: *Das Experiment* SUPERLUMI. *Aus [Vie98].*

erfaßt M1 einen Bereich von 50 mrad in horizontaler und 2.2 mrad in vertikaler Divergenz. Während in horizontaler Richtung die gesamte Strahlung akzeptiert wird, läßt sich in vertikaler Richtung ein bestimmter Strahlungsanteil, der mit wachsender Wellenlänge zunimmt, nicht erfassen [Wil83]. Der Spiegel M1 bildet im Verhältnis 1:1.5 ab. Der etwa 3.7 m über DORIS gelegene planelliptische Spiegel M2 fokussiert anschließend vertikal auf den Eintrittsspalt des Primärmonochromators. Hierbei verkleinert M2 durch sein Abbildungsverhältnis von 1:22. Die Spiegel M1 und M2 bilden die 6×2 mm^2 große Quelle auf 10×0.1 mm^2 in der Eintrittsspaltebene (E) des Primärmonochromators ab (siehe Abbildung 2.2).

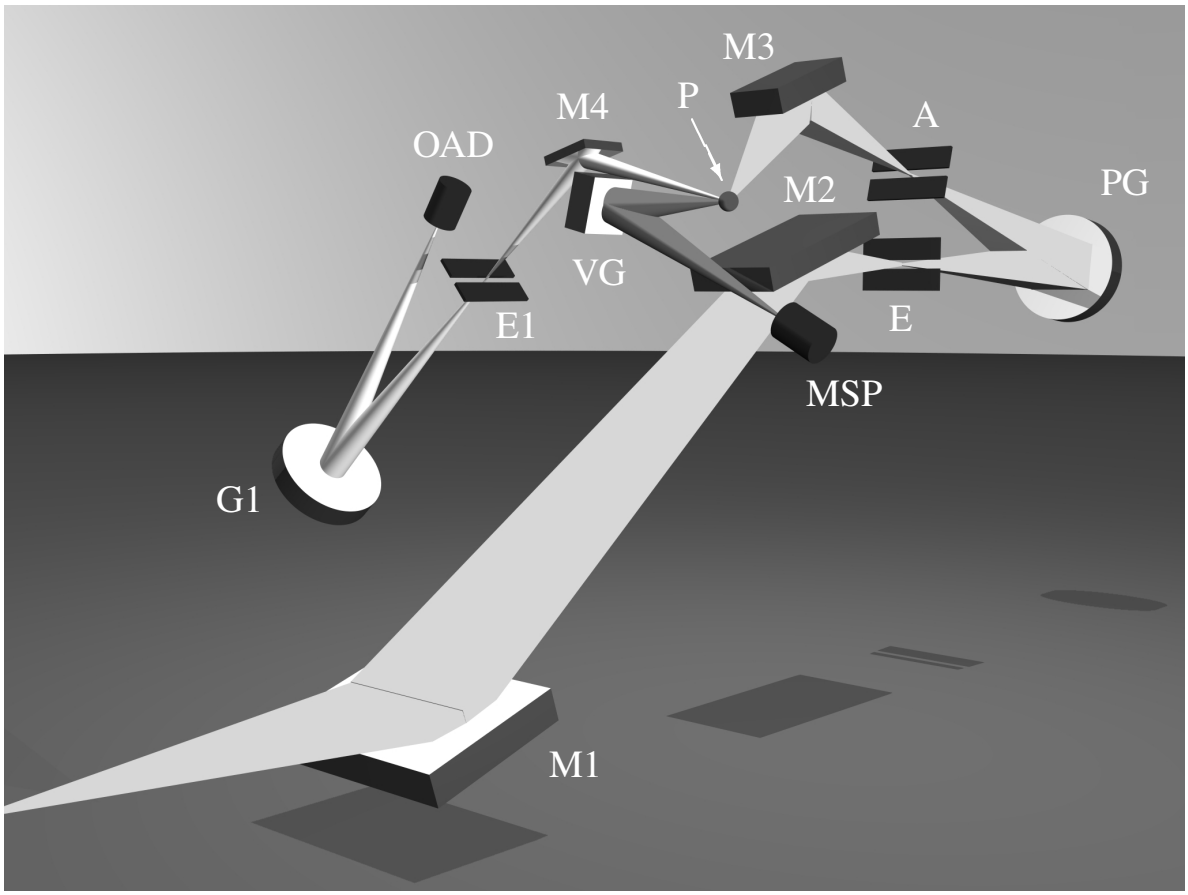


Abbildung 2.2.: *Schematische Darstellung des Strahlengangs an der* SUPERLUMI. *Der Strahl von der Quelle bis zur Probe ist hellgrau dargestellt. Das Lumineszenzlicht der Probe, das mit dem VUV-Monochromator detektiert wird, ist dunkelgrau gekennzeichnet. Das mit dem 1m-Monochromator gemessene Lumineszenzlicht ist hellgrau dargestellt.* M1, M2, M3, M4*: Spiegel,* PG*: Gitter des Primärmonochromators,* E, A*: Eintritts- und Austrittsspaltkopf des Primärmonochromators,* P*: Probe,* VG*: Gitter des VUV-Monochromators,* MSP*: Austrittsspaltkopf des VUV-Monochromators mit Microsphere-Plate,* E1*: Eintrittsspalt des 1m-Monochromators,* G1*: Gitter des 1m-Monochromators,* OAD*: Ortsauflösender Detektor.*

2.1.2. Primärmonochromator

Zur spektralen Zerlegung des Synchrotronlichts wird ein 2m-Normal-Incidence-Monochromator in 15° McPherson Bauweise benutzt. Er ist mit einem Gitterhalter ausgerüstet, der den Austausch zweier Gitter in situ ermöglicht. Beides sind sphärische holographische Gitter, von denen eins mit einer Al+MgF_2-Schicht bedampft ist. Es ist in einem Wellenlängenbereich von 70 - 320 nm einsetzbar. Das andere Gitter ist mit Platin bedampft und zwischen 30 - 120 nm einsetzbar (PG in Abbildung 2.2). Im folgenden werden die beiden Gitter als Al- und Pt-Gitter bezeichnet. Abbildung 2.3 zeigt die im Oktober 1998 aufgenommenen Gittercharakteristiken, die auch als direkte Spektren bezeichnet werden. Im Laufe der Zeit bildet sich auf den bestrahlten Partien der Gitteroberfläche eine bräunliche Kohlenstoffschicht, die die Reflektivität des Gitters verringert. Hierdurch kommt es z. B. zu einer Absenkung der Intensität im Haupt-

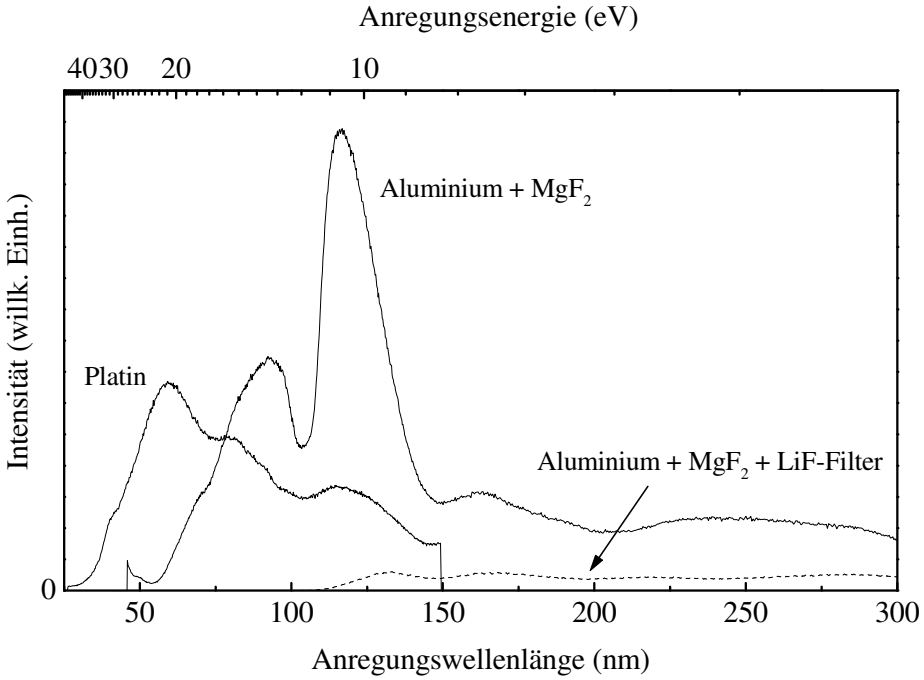


Abbildung 2.3.: *Gittercharakteristiken der im Oktober 1998 verwendeten Gitter. Die Al-Gitter Charakteristik, die mit LiF-Fenster gemessen wurde, ist gestrichelt dargestellt. LiF ist nur für Wellenlängen oberhalb von 105 nm durchlässig und kann daher zum Ausblenden von monochromatisiertem Licht des Primärgitters in zweiter und dritter Ordnung eingesetzt werden. Der nutzbare Wellenlängenbereich wird hierdurch auf Werte oberhalb von 120 nm eingeschränkt. Das LiF-Fenster ist als Fensterventil ausgelegt und schränkt durch seine Blendenfunktion den Strahlengang ein. Die hierdurch reduzierte Intensität ist in den Gitterspektren deutlich sichtbar.*

maximum des „Aluminiumgitters“ bei etwa 120 nm. Da in letzter Zeit der Betrieb des Speicherrings bis maximal 150 mA (siehe HASYLAB Jahresbericht 1998) möglich ist, altern die verwendeten Gitter schneller. Einen weiteren Einfluß auf die Alterung hat der Restgasanteil im Primärmonochromator. Daher ist es in jeder Meßzeit notwendig, die aktuellen Gittercharakteristiken für die Korrektur der Meßdaten aufzunehmen. In Tabelle 2.1 sind die Eigenschaften der Gitter zusammengestellt, die für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen verwendet wurden.

Nummer	Hersteller	Liniendichte	∅	Typ	Bedampfung	λ_{blaze}	Einbau
JY29546	Jobin Yvon	1200 mm^{-1}	100 mm	hologr.	Pt	60 nm	8/88*
JY46418	Jobin Yvon	1200 mm^{-1}	100 mm	hologr.	Pt	–	3/98
JY33433	Jobin Yvon	1200 mm^{-1}	100 mm	hologr.	Al+MgF_2	50 - 150 nm	11/96
JY45469	Jobin Yvon	1200 mm^{-1}	100 mm	hologr.	Al+MgF_2	100 nm	4/99

Tabelle 2.1.: *Daten der verwendeten Gitter des Primärmonochromators. * Von April 94 bis März 95 nicht eingebaut.*

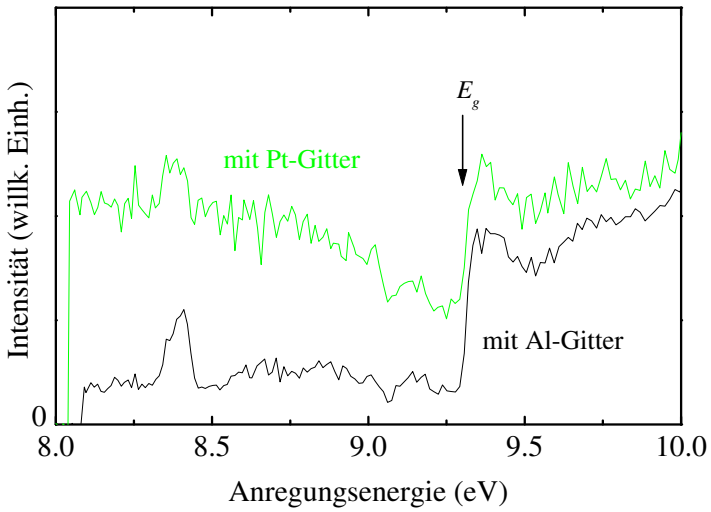


Abbildung 2.4.: *Anregungsspektren der Lumineszenz freier Exzitonen (8.36 eV) gemessen in einem langen Zeitfenster mit dem Al- und Pt-Gitter (schwarze und graue Linie). Unterhalb von E_g ist bei der Messung mit dem Pt-Gitter der Einfluß von Anregungslicht höherer Ordnungen deutlich zu erkennen.*

Im folgenden soll auf den Unterschied bei den Messungen mit den verschiedenen Gittern hingewiesen werden. In Abbildung 2.4 sind hierfür die mit dem Al- und Pt-Gitter im langen Zeitfenster gemessenen Anregungsspektren des freien Exzitons dargestellt (siehe Kapitel 4). In beiden Fällen erfolgte die Detektion bei 8.36 eV. Die Intensität im exzitonischen Bereich unterhalb von E_g ist bei der Messung mit dem Pt-Gitter (graue Linie) deutlich erhöht gegenüber der bei Messung mit dem Al-Gitter (schwarze Linie). Dieses ist auf den Einfluß von

Anregungslicht der ersten sowie der zweiten und dritten Ordnung (16.7 eV und 25.1 eV) zurückzuführen. Bei diesen Energien liefert das Pt-Gitter nahezu maximale Intensität. Bei der Messung mit dem Al-Gitter ist in diesem Energiebereich nur der Einfluß von Anregungslicht der ersten und zweiten Ordnung zu erwarten. Je nach zu untersuchendem Energiebereich und der energetischen Lage der Lumineszenzbande sollte daher für die Messungen das entsprechende Gitter ausgewählt werden.

Der Eintrittsspaltkopf E ist mit drei Festspalten (30, 100 und 500 μm) versehen, die mit Hilfe einer Lineardurchführung schnell gewechselt werden können. Austrittsseitig ist ein variabler Spalt angebracht, der sich kontinuierlich zwischen 10 μm und 2 mm einstellen läßt (A in Abbildung 2.2). Das beste Auflösungsintervall mit dem entsprechenden Eintrittsspalt liegt bei 0.02, 0.05 und 0.23 nm. In dieser Arbeit wurde überwiegend der 500 μm Eintrittsspalt verwendet, wobei mit Hilfe des Austrittsspalts typischer Weise Auflösungen von 0.23 - 0.25 nm eingestellt wurden. Auf hiervon abweichende Werte wird gesondert hingewiesen.

Hinter der Austrittsspalt befindet sich ein schneller mechanischer Chopper (Abbildung 2.1), mit dem ein Teil der Synchrotronpulse ausgeblendet werden können, so daß Pulsabstände bis in den Mikro- und Millisekundenbereich hinein möglich sind. Der Aufbau und die Funktionsweise des schnellen mechanischen Choppers sind ausführlich in [Kam89a, Kam89b] beschrieben.

2.1.3. Probenkammer

Das aus dem Primärmonochromator austretende monochromatisierte Licht wird durch einen rotationselliptischen Spiegel M3 horizontal und vertikal im Verhältnis 1:3 auf den Probenort fokussiert (Abbildung 2.2). Der Leuchtfleck hat nun eine Größe von etwa 4×0.2 mm^2. Das von der Probe unter einem Winkel von 35° zum anregenden Strahl reflektierte Licht kann wellenlängenintegral gemessen werden (siehe Abschnitt 2.3.4). Weiterhin besteht die Möglichkeit, das emittierte Licht mit einem von drei Sekundärmonochromatoren (VUV-, 1m- und B&M 50/2 Monochromator) spektral zu zerlegen.

Weiterhin ist in die Probenkammer ein neues, computergesteuertes Massenspektrometer (Leda-Mass Ltd.) integriert, welches zur Restgasanalyse und zur Lecksuche eingesetzt werden kann.

2.1.4. VUV-Monochromator

Rechtwinklig zum einfallenden Strahl befindet sich der VUV-Monochromator in einer eigenen Vakuumkammer [GRZP83, Roi84] (siehe Abbildung 2.1). Dieser ist als lichtstarker Monochromator für einen Wellenlängenbereich von 50 bis 300 nm ausgelegt. Er ist in asymmetrischer Pouey-Montierung (Länge des Eintrittsarms 40 cm, Länge des Austrittsarms 65 cm) ausgeführt und besitzt eine Fokallänge von 50 cm. Der Monochromator ist mit einem

Al+MgF_2 beschichteten Toroidgitter (130×130 mm^2) mit einer gemittelten Liniendichte von 1650 mm^{-1} ausgestattet (VG in Abb. 2.2). Er weist eine Lichtstärke von 1:2.8 auf. Der VUV-Monochromator besitzt keinen Eintrittsspalt, jedoch wirkt der strichförmige Fokus des Primärlichts auf der Probe wie ein Spalt. Durch diesen Aufbau erreicht man eine maximale Intensitätsausbeute, allerdings hängen die spektrale Auflösung des Monochromators und die Lage der Wellenlängenskala von der Position, Form und Schärfe des Leuchtflecks ab. Auf der Austrittsseite des Monochromators befindet sich ein verstellbarer, symmetrischer Spalt zum Einstellen einer definierten Auflösung. Als minimales Auflösungsintervall läßt sich etwa 0.6 nm erreichen.

Hinter dem Austrittsspalt befindet sich ein mit einer MgF_2-Schutzschicht bedampfter Al-Umlenkspiegel. Wird dieser in den Strahlengang geschoben, läßt sich das Lumineszenzlicht im langwelligen Vakuumultraviolett mit Hilfe eines Solar-blind Photomultipliers messen. Der Photomultiplier ist über ein Saphierfenster an die Apparatur angeschlossen. Der Raum zwischen Photomultiplier und Fenster der Apparatur wird abgepumpt, so daß Messungen dann im Bereich von 150 bis 300 nm möglich sind [Var94].

Wird der Umlenkspiegel aus dem Strahlengang entfernt, so kann in der Verlängerung von Gitter und Austrittsspalt mit dem Microsphere-Plate (MSP, vergl. Abbildung 2.2) in einem Wellenlängenbereich von 50 bis 180 nm gemessen werden. Dieser Detektor wird im Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

Innerhalb des VUV-Monochromators läßt sich das Licht über einen einklappbaren Spiegel senkrecht nach oben durch ein Saphierfenster in den B&M 50/2 Monochromator umlenken (Abbildung 2.1). Dieses ist ein für den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ausgelegter Doppelmonochromator in Czerny-Turner Montierung. Zur Zeit wird er als Einzelmonochromator mit einem Gitter der Liniendichte 300 mm^{-1} betrieben. Als Detektoren stehen die im sichtbaren Spektralbereich empfindlichen Photomultiplier (Tabelle 2.2) oder ein ortsauflösender Detektor zur Verfügung. Dieser Monochromator wird in der Diplomarbeit von J. Becker [Bec92] ausführlich beschrieben.

2.1.5. 1m-Monochromator

Der ebenfalls für den VUV-Spektralbereich ausgelegte hochauflösende 1m-Monochromator [Möl86] befindet sich von der Probenkammer aus gesehen hinter dem VUV-Monochromator (Abbildung 2.2 und 2.5). Er ist in 15° McPherson Montierung aufgebaut und wird durch die Vakuumkammer des VUV-Monochromators hindurch mit Hilfe eines Toroidspiegels (M4) beleuchtet. Dieser fokussiert das Licht auf einen Eintrittsspalt (E1), der zwischen 5 μm und 2.5 mm variabel einstellbar ist. Der 1m-Monochromator besitzt ein holographisches, mit Al+MgF_2 bedampftes Gitter (G1) mit einer Liniendichte von 1200 mm^{-1}. Die Auflösung dieses Monochromators ist etwa eine Größenordnung besser als die des VUV-Monochromators. Das liegt insbesondere an der größeren Fokallänge (1 m), dem Eintrittsspalt, dem kleineren

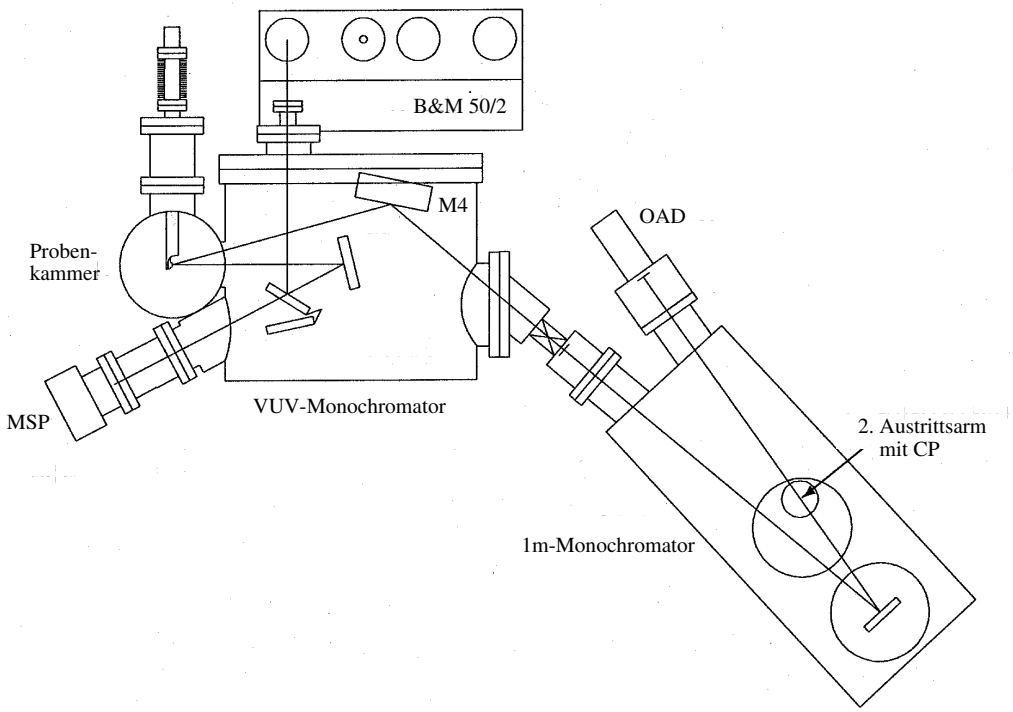


Abbildung 2.5.: *Strahlengang von der Probe in den VUV- und 1m-Monochromator.* MSP*: Microsphere-Plate,* OAD*: ortsauflösender Detektor,* CP*: Microchannel-Plate,* M4*: Toroidspiegel.*

Gitterdurchmesser (∅ 105 mm) sowie der Nachfokussierung des Gitters. Die Lichtstärke ist mit 1:10 jedoch deutlich geringer.

Im Austrittsarm ist anstelle eines Spalts der im Abschnitt 2.2.3 beschriebene ortsauflösende Detektor (OAD) montiert (siehe Abbildung 2.2 und 2.5). In einem zweiten Austrittsarm befindet sich hinter einem Austrittsspalt ein schneller dreistufiger Channelplate-Detektor (CP) [Pet93]. Mit ihm wird im Vergleich zum OAD eine sehr viel bessere Zeitauflösung erreicht.

2.2. Detektoren

In diesem Abschnitt sollen die zur Analyse des Lumineszenzlichts verwendeten Detektoren und ihre Eigenschaften kurz beschrieben werden. Der Einsatz dieser Detektoren am Experiment wurde bereits im vorherigen Kapitel erläutert. Eine komplette Übersicht der am Meßplatz zur Verfügung stehenden Detektoren findet man in [Var94, Kör97].

Alle Detektoren arbeiten nach dem Prinzip der Elektronenvervielfachung und erreichen Verstärkungen von bis zu 10^8. Sie werden im Single-Photon Counting Betrieb eingesetzt, was bedeutet, daß ein einzelner, vom Photon im Detektor ausgelöster Elektronenpuls digital weiterverarbeitet wird (siehe Seite 16).

2.2.1. Photomultiplier

Im UV- und im sichtbaren Spektralbereich werden konventionelle Photomultiplier eingesetzt. In dieser Arbeit wurden sie für Reflexionsmessungen und zur Aufnahme der direkten Spektren der Primärgitter mit dem B&M 50/2 Monochromator verwendet. Sie werden über, zum Teil mit Natriumsalicylat beschichtete Fenster an die Apparatur angeschlossen. Die Kühlung dieser Photomultiplier erfolgt durch Peltier-Elemente.

		Hamamatsu R2059	Valvo XP2020 Q	Valvo XP2230 B
Arbeitsbereich	(nm)	160…650	160…600	250…650
Fenstermaterial		Quarz	Quarz	Borosilikat
Kathodenmaterial		Bialkali	SbKCs	SbKCs
Kathodendurchmesser	(mm)	46	44	44
Verstärkungsfaktor		$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$
Zeitauflösung*	(ns)	1.3	1.5	1.6
Zeitauflösung†	(ns)	0.7	0.7	0.7
Dunkelpulsrate	(cps)	10 - 15	200 - 300	50
bei Arbeitstemperatur	(°C)	$-15 \cdots -30$	$-15 \cdots -30$	$-15 \cdots -30$
max. Quantenausbeute	(%)	30	25	28
bei Wellenlänge	(nm)	420	400	400
Betriebsspannung	(kV)	-2.5	-2.2	-2.3

Tabelle 2.2.: *Übersicht über die Charakteristika der verwendeten Photomultiplier [Ham93, Phi97]. * Anstiegszeit des Anodenpulses, † FWHM einer Streulichtmessung.*

Alle eingesetzten Photomultiplier sind in Head-On Bauweise, mit linear angeordneten Dynoden aufgebaut. Durch diese Bauweise verfügen sie über ein großes Eintrittsfenster und eine gute Zeitauflösung.

Bei Messungen mit dem XP2020 Q konnte durch Setzen eines Zeitfensters das Signal-Rausch Verhältnis verbessert werden. Zudem sind die Zählraten bei Reflexionsmessungen und der Messung direkter Spektren deutlich höher als bei Lumineszenzmessungen, so daß sich die recht hohe Dunkelpulsrate nicht störend auf die Messung auswirkte.

Die Eigenschaften der für die Messungen verwendeten Photomultiplier sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

2.2.2. Microsphere-Plate

Ein Microsphere-Plate (MSP) besteht aus einer aus kleinen Glaskügelchen (hier $\varnothing$ 60 μm) gesinterten dünnen Platte, deren Oberfläche mit einem hochohmigen, dennoch leitenden elektronenemissionsfähigen Material bedeckt ist. Die Platte ist auf beiden Seiten mit leitenden Elektroden überzogen, an die die Hochspannung angelegt wird. Trifft ein Photon auf die Kathode

Hersteller Typ		El Mul E033DTA1F
Arbeitsbereich	(nm)	$\leq$ 180
Durchmesser	(mm)	32.8
eff. Kathodendurchmesser	(mm)	27.0
Dicke (double thickness)	(mm)	1.41
Elektrodenmaterial (original)		Inconel
Kathodenmaterial (bedampft)		CsI (1 μm)
Anode		Fast Anode*
Verstärkungsfaktor bei 3.0 kV		$5 \cdot 10^6$
Zeitauflösung†	(ns)	0.24
Dunkelpulsrate	(cps)	5 - 10
max. Betriebsdruck	(torr)	$10^{-5} \ldots 10^{-4}$
Betriebsspannung	(kV)	-3.0

Tabelle 2.3.: *Eigenschaften des Microsphere-Plates (MSP) am VUV-Monochromator.* * *Speziell geformte, konische Anode mit weniger Nachpulsen („ringing“) als bei der flachen Standardanode,* † *FWHM einer Streulichtmessung.*

auf, so löst es Elektronen aus, die vom elektrischen Feld durch die unregelmäßigen Kanäle zwischen den Kügelchen in Richtung Anode beschleunigt werden. Treffen diese Elektronen auf eines der Glaskügelchen, so werden Sekundärelektronen ausgelöst. An der Anode kann ein verstärktes Signal abgegriffen und elektronisch weiterverarbeitet werden. Die unregelmäßige Struktur der Kugelzwischenräume verhindert eine starke Beschleunigung von ionisierten Restgasmolekülen und somit das häufig bei Microchannel-Plates auftretende Ion-Feedback. Aus diesem Grund kann ein MSP, das direkt in das Vakuum der Apparatur integriert ist, auch bei höheren Betriebsdrücken eingesetzt werden. In Tabelle 2.3 sind Eigenschaften des Microsphere-Plates zusammengestellt.

In der Regel wurde das MSP zusammen mit einem schnellen Vorverstärker mit integriertem Diskriminator (Canberra 9327) verwendet. Weiterführende Informationen zum MSP findet man in der Diplomarbeit von S. Körding [Kör97].

2.2.3. Ortsauflösender Detektor

Microchannel-Plates (MCP oder kurz CP) arbeiten ebenfalls nach dem Prinzip der Elektronenvervielfachung. Statt an diskreten Dynoden findet sie jedoch innerhalb feiner Kanäle eines hochohmigen Materials statt, an dessen Ein- und Austrittsfläche die Hochspannung anliegt. Channelplates zeichnen sich durch eine gute Zeitauflösung und niedrige Dunkelpulsraten aus. An der SUPERLUMI werden sie im VUV-Spektralbereich eingesetzt und sind daher ohne Fenster direkt ins Vakuum der Apparatur integriert. Hierdurch sind sie bis zu hohen Photonenenergien empfindlich. Um eine ausreichende Verstärkung zu erhalten, werden in der Regel mehrere Channelplates hintereinander geschaltet.

Hersteller		SSL
Typ		3391 A
Bauart		5-fach CP
Arbeitsbereich	(nm)	50 . . . 180
Kathodenmaterial		CsI
eff. Kathodendurchmesser	(mm)	25
nutzbarer Anodendurchmesser	(mm)	25
Verstärkungsfaktor		$1.3 \cdot 10^7$
Zeitauflösung†	(ns)	1.5
Breite des Spektrums	(nm)	20
Wellenlängenintervall	(nm)	0.08
integrale Dunkelpulsrate	(cps)	1 - 3
max. Quantenausbeute	(%)	15
bei Wellenlänge	(nm)	120
max. integrale Zählrate	(cps)	$2 \cdot 10^5$
Betriebsspannung	(kV)	-3.25

Tabelle 2.4.: *Eigenschaften des ortsauflösenden Detektors (OAD) am 1m-Monochromator.*
† *FWHM einer Streulichtmessung.*

Der ortsauflösende Detektor (OAD), der an Stelle eines Austrittsspalts am 1m-Monochromator montiert ist, basiert auf einem solchen fünffach-Channelplate [Hag89]. Das erste Plate

ist CsI bedampft, so daß der Detektor bis etwa 180 nm eingesetzt werden kann [Huf94]. Mit Hilfe einer speziellen Widerstandsanode kann der Ort des detektierten Photons auf der Detektoroberfläche ermittelt werden. Die Ortsinformation in Dispersionsrichtung des Monochromators liefert die Wellenlänge des Photons. Die Signale senkrecht zur Dispersionsrichtung werden aufintegriert. In einer einzelnen Messung kann ein 20 nm breites Spektrum bei fester Stellung des Monochromators spektral aufgelöst aufgenommen werden, was die Meßzeit deutlich reduziert. Weiterhin wird zum einen der Rauschuntergrund gesenkt, da sich die Dunkelpulse gleichmäßig auf das gesamte Wellenlängenintervall aufteilen, und zum anderen wirken sich zeitliche Schwankungen der Meßanordnung, wie z. B. Anregungsintensität und Temperatur immer gleichmäßig auf das gesamte Spektrum aus. Mit dem OAD können zeitaufgelöste Messungen bis in den unteren ns-Bereich durchgeführt werden.

Dieser ortsauflösende Detektor, dessen Eigenschaften in Tabelle 2.4 zusammengestellt sind, wurde in dieser Arbeit für die Messung spektral hochaufgelöste Emissionsspektren verwendet.

2.3. Meßmethoden und Datenerfassung

2.3.1. Meßelektronik

Die Meßdaten am Experiment SUPERLUMI werden mit der Methode des Single-Photon Countings aufgenommen [Roi84, OP84]. Nach Auftreffen eines Photons auf den Detektor liefert dieser einen Strompuls, der über einen Lastwiderstand in einen Spannungspuls umgewandelt wird. Mittels eines Constant-Fraction Diskriminators (CFD) wird daraus ein logischer Normpuls (NIM oder TTL) generiert, indem das Ausgangssignal auf einen bestimmten Bruchteil der Amplitude des Detektorsignals getriggert wird. Durch diese einstellbare Schwelle werden Störsignale unterdrückt und das Rauschen wird nur noch durch Dunkelpulse des Detektors erzeugt. Mit dieser Methode wird eine deutliche Verbesserung der Zeitauflösung erreicht, da der Triggerzeitpunkt unabhängig von der Amplitude ist und Zeitschwankungen minimiert werden. Die normierten Ausgangssignale werden nun mit der nachfolgenden Elektronik verarbeitet und vom Rechner ausgelesen.

Die maximale Zählrate hängt von der Verarbeitungsgeschwindigkeit der Elektronik und dem maximalen Strom des Detektors ab und würde bei etwa 10^4 - 10^5 cps (cps: counts per second) liegen. Bei höheren Zählraten ist mit Sättigungseffekten zu rechnen, da die Elektronik zwei benachbarte Pulse zeitlich nicht mehr auflösen kann. Dies führt zu Nichtlinearitäten und zu einem drastischen, scheinbaren Intensitätsabfall. Bei wellenlängenaufgelösten Lumineszenzmessungen liegen die erwarteten Zählraten deutlich niedriger, so daß mit der Methode des Single-Photon Countings gearbeitet werden kann. Für das Microsphere-Plate, mit dem die meisten Messungen durchgeführt wurden, wurden von S. Körding [Kör97] Sättigungseffekte bei Zählraten von einigen 10^4 cps nachgewiesen. Bei allen Messungen war daher auf eine

nicht zu hohe Zählrate zu achten. Ebenso ist es für die Messung von Abklingkurven wichtig, daß pro Anregungspuls maximal nur ein Ereignis gezählt wird (Zählrate $\leq 10^4$ cps). Beim Auftreten von mehreren Ereignissen würde nur das erste gezählt werden und kurze Zeiten würden überbetont („pile-up“).

Zur Messung von zeitkorrelierten Spektren sowie von Abklingkurven wird ein Time-to-Amplitude Converter (TAC) benötigt. Durch ein TTL-Signal am Start-Eingang wird eine Art Stoppuhr gestartet und durch ein TTL-Signal am Stopp-Eingang gestoppt. Der TAC-Ausgang liefert eine zur Zeit proportionale Spannung zwischen 0 V und 10 V. Auf einem Multi-Channel-Analyser (MCA) liefert die Pulshöhenanalyse, die die einzelnen Signale ihrer Amplitude nach in 1024 Kanäle sortiert, direkt die gewünschte Abklingkurve. Wird der MCA über den Gate-Eingang mit dem Dual-Preset-Counter verbunden, so ist es möglich, die Zählzeit dem abfallenden Strahlstrom anzupassen (siehe auch unten). Aufgrund der hohen Repetitionsrate der Bunche im Speicherring ist es notwendig, zum Starten des TAC das Detektorsignal zu verwenden. Das Stopp-Signal liefert das „Raster-Signal“ (digitale Normpulse) der „Bunchuhr“. Mit Hilfe der Bunchuhr wird mit einer Genauigkeit von 300 ps auf den ausgewählten Bunch getriggert[1]. Durch Anwenden dieses Verfahrens wird das Problem der elektronischen Totzeit des TAC umgangen. Die gemessene Zeitachse kehrt sich allerdings um.

Zusätzlich gibt es die Möglichkeit, den TAC mit einem Single-Channel Analyser (SCA) zu kombinieren. Mit dem SCA kann ein Fenster zwischen einer unteren und einer oberen Spannungsschwelle gesetzt werden. Liegt das Ausgangssignal des TAC innerhalb dieses Fensters, so liefert der SCA ein logisches Ausgangssignal (TTL). Mit dieser Methode kann ein Zeitfenster der Länge Δt gesetzt werden, das um δt relativ zum Anregungspuls verzögert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bis zu vier verschiedene Zeitfenster gesetzt, um Lumineszenzprozesse zu untersuchen, die mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen, spektral aber nicht unterschieden werden können (siehe Kapitel 4). Durch Setzen eines Zeitfensters, das die ersten Nanosekunden nach der Anregung ausblendet, kann das Streulicht herausgefiltert werden, welches durch diffuse Reflexion an der Probe praktisch synchron mit der Anregung entsteht. Zudem können die relativ langsamen Dunkelpulse durch ein geeignetes Zeitfenster ausgeblendet und so das Signal-Rausch Verhältnis verbessert werden.

Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist zeitlich nicht konstant, sondern nimmt proportional zum Teilchenstrom im Speicherring ab. Um diesen Abfall in den Messungen auszugleichen, wird die Meßdauer jedes Punktes auf die Intensität der Synchrotronstrahlung normiert. Hierfür wird eine vom DORIS Kontrollraum zur Verfügung gestellte, dem Strahlstrom proportionale Spannung in eine Frequenz umgewandelt. Mit dieser Frequenz werden Normpulse auf den Dual-Preset-Counter gegeben. Bei Erreichen eines gewählten Presets wird ein Gate gesetzt, das die Messung stoppt. Werden Spektren im Scan-Betrieb gemessen, dann wird der Inhalt des Zählers nach dem Auslesen gelöscht und die Messung erneut gestartet.

Im folgenden sollen die lumineszenzspektroskopischen Methoden erläutert werden, die im

[1] private Mitteilung von J. Klute, MKI.

Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden.

2.3.2. Emissionsspektren

Mit Emissionsspektren mißt man die von der Probe emittierte Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge. Die Anregung erfolgt bei einer konstanten Wellenlänge. Das ausgesandte Licht stammt von bereits relaxierten oder sich in der Relaxation befindlichen angeregten Zuständen. Ein solches Spektrum stellt somit ein Abbild der strahlenden Zerfallskanäle der Probe dar.

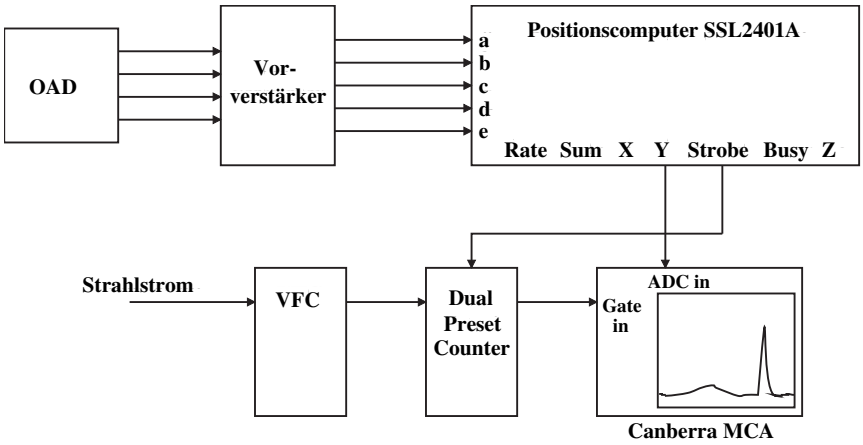


Abbildung 2.6.: *Meßelektronik zur Aufnahme von Emissionsspektren mit dem OAD am 1m-Monochromator.* VFC*: Voltage-to-Frequency Converter,* OAD*: ortsauflösender Detektor,* MCA*: Multi-Channel-Analyser,* ADC*: Analogeingang des MCA mit Analog-to-Digital Converter,* a - e*: Eingänge des Positionscomputers,* Rate, Sum, X, Y, Strobe, Busy, Z*: Ausgänge des Positionscomputers.*

Die hochaufgelösten Emissionsspektren wurden mit dem OAD am 1m-Monochromator aufgenommen. Der Monochromator wird bei diesen Messungen über die Emissionslinie des freien Exzitons kalibriert, indem diese Wellenlänge auf die Mitte des OAD fest eingestellt wird. Der Detektor nimmt dann in 1. Ordnung in 200 Auflösungsintervallen ein Spektrum von $\pm$ 10 nm von der am 1m-Monochromator eingestellten Emissionswellenlänge auf. Die Intensität ergibt sich aus der Anzahl der registrierten Photonen. Von dem Positionscomputer wird der Ort des auf die Kathode auftreffenden Photons berechnet. Die Ortskomponente in Dispersionsrichtung (Y), die die Wellenlänge des nachgewiesenen Photons repräsentiert, wird mit einem Multi-Channel-Analyser (MCA) aus dem Positionscomputer ausgelesen und auf 2048 Kanäle verteilt. Das Gate-Signal des Dual-Preset-Counters sorgt hierbei für die Vergleichbarkeit der Lumineszenzspektren untereinander, da die Zählzeit dem sinkenden Strahlstrom angepaßt wird. Der MCA wird dann über einen PC ausgelesen. An Hand der linearen Dispersion

des Monochromators und der Kalibrierungswerte werden dann die Kanäle in Wellenlängen umgerechnet [Hag89]. Die schematische Meßanordnung ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Die zeitkorrelierten Emissionsspektren wurden mit dem MSP und dem VUV-Monochromator im Scan-Betrieb aufgenommen. Hierfür wird der Primärmonochromator auf eine feste Anregungswellenlänge eingestellt und mit dem VUV-Monochromator der Wellenlängenbereich der Emission gescannt. Das Verfahren zur Aufnahme solcher Emissionsspektren entspricht dem in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Verfahren zur Aufnahme von Anregungsspektren, nur daß die Rollen von Primär- und Sekundärmonochromator vertauscht sind.

2.3.3. Anregungsspektren

Bei Anregungsspektren wird für eine spektral selektierte Bande die Photonenenergie der Anregung variiert. Solche Spektren geben Aufschluß über die verschiedenen Bevölkerungskanäle der betrachteten Lumineszenz. Alle in dieser Arbeit gezeigten Anregungsspektren wurden mit dem MSP am VUV-Monochromator gemessen. Der Sekundärmonochromator wird auf die Wellenlänge der zu untersuchenden Emission eingestellt und der Primärmonochromator mit Hilfe des Meßrechners schrittweise verfahren. Bei jedem Schritt liest der Meßrechner nach einer am Dual-Preset-Counter festgelegten Referenzzählzeit die Anzahl der CFD-Signale für das integrale Spektrum sowie die dazugehörige Wellenlänge aus. Simultan werden auch für jedes gesetzte Zeitfenster die Anzahl der Signale am SCA Ausgang jedes TAC's gezählt. Die Zählzeit pro Meßpunkt wird auf den absinkenden Strahlstrom korrigiert. Die Meßelektronik wird von dem Meßrechner (Digital DEC 3000/300) über eine CAMAC-Schnittstelle ausgelesen. Hierfür wird das Programm Mess95 [Bec98] verwendet, das den aktuellen Stand der Messung graphisch anzeigt und es ermöglicht, bis zu sechs Spektren gleichzeitig aufzunehmen.

Die Meßelektronik zur Aufnahme von Anregungsspektren ist im oberen Teil von Abbildung 2.7 dargestellt. Für jedes zusätzlich zum integralen Spektrum in einem Zeitfenster zu messende Spektrum wird ein zusätzlicher TAC mit SCA benötigt. Der Übersichtlichkeit halber ist in Abbildung 2.7 nur die Schaltung zur Aufnahme eines integralen und eines zeitkorrelierten Spektrums gezeigt. Das Zeitfenster, das dem am SCA eingestellten Spannungsbereich entspricht, kann mit Hilfe des MCA kontrolliert werden (vergl. Abschnitt 2.3.1).

2.3.4. Reflexionsmessungen

Für die Aufnahme von Reflexionsspektren wird die Probe so justiert, daß das von der Oberfläche spekular reflektierte Licht auf ein mit Natriumsalicylat beschichtetes Fenster trifft. Das Natriumsalicylat dient hierbei als Szintillator, der in einem Anregungsbereich von etwa 50 - 250 nm eine breite Lumineszenzbande zwischen 400 und 500 nm emittiert [Sam67], deren Intensität proportional zur einfallenden Intensität ist. Die Emissionsbande, die mit einer

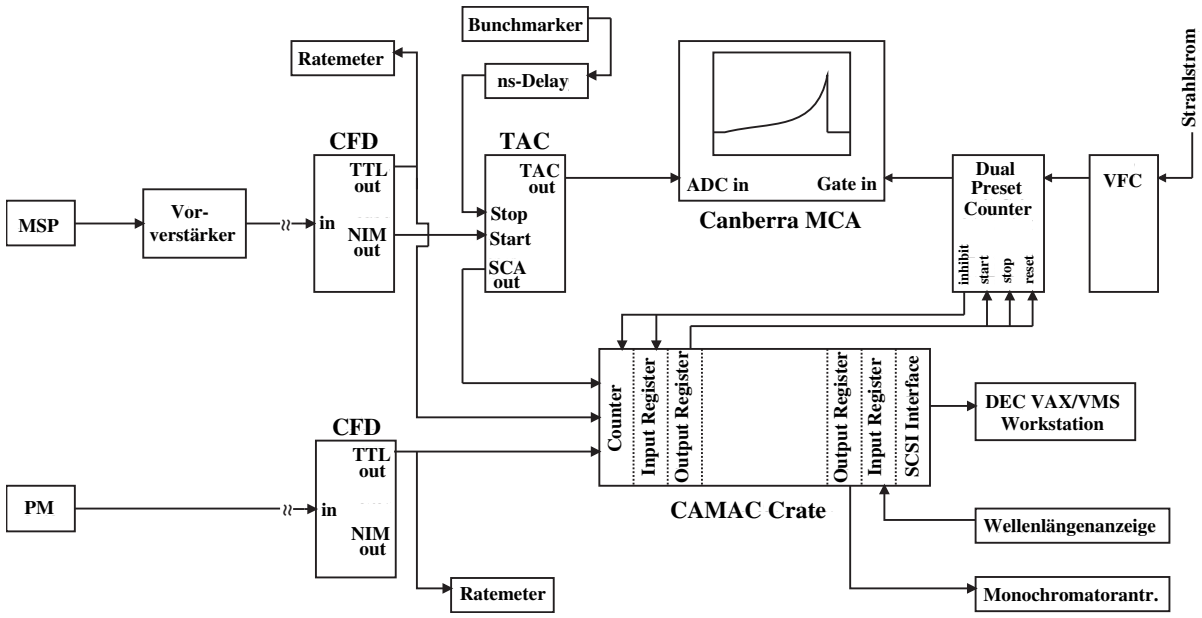


Abbildung 2.7.: *Meßelektronik für die Aufnahme von Anregungs- und Emissionsspektren sowie von Abklingkurven (oberer Teil). Im unteren Teil wird die Aufnahme von Reflexionsspektren veranschaulicht.* MSP*: Microsphere-Plate,* PM*: Photomultiplier,* CFD*: Constant-Fraction Diskriminator,* TAC*: Time-to-Amplitude Converter,* SCA*: Single-Channel Analyser,* ADC*: Analog-Digital Converter,* MCA*: Multi-Channel-Analyser,* VFC*: Voltage-to-Frequency Converter,* CAMAC*: Computer Automated Measurement And Control,* TTL*: Transistor-Transistor Logic,* NIM*: Nuclear Instruments Method.*

Halbwertszeit von etwa 10 ns abfällt [Sam67], kann mit einem für sichtbares Licht empfindlichen Photomultiplier (siehe Seite 13) nachgewiesen werden. Die spektrale Empfindlichkeit ist daher nur von der Quantenausbeute des Natriumsalicylats abhängig. Der Vorteil der Wellenlängenkonvertierung des reflektierten Lichts liegt somit in einer von der Detektorcharakteristik unabhängigen Messung. Zwischen Probe und Fenster befindet sich eine in der Höhe verstellbare Lochblende (∅ 10 mm), mit deren Hilfe der Anteil an direkt gestreutem Licht reduziert werden kann. Zusätzlich wurden bei den Reflexionsmessungen zwischen Fenster und Photomultiplier Filter (Schott WG360, GG400) eingesetzt, die unterhalb von 340 nm bzw. 380 nm eine Transmission kleiner als 10^{-5} aufweisen. Mit ihnen kann der Anteil des direkt reflektierten Lichts, dessen maximale Wellenlänge durch den Primärmonochromator auf 320 nm begrenzt ist, herausgefiltert werden.

Der spekulare Reflex wird unter einem Winkel von 35° zum einfallenden anregenden Strahl zeit- und wellenlängenintegral in Abhängigkeit von der Anregungsenergie aufgenommen. Der Reflexionswinkel beträgt 17.5°. Der Primärmonochromator wird genau wie bei den

Anregungsspektren vom Meßrechner schrittweise verfahren. Daher können Reflexions- und Anregungsspektren auch gleichzeitig aufgenommen werden. Die für Reflexionsmessungen benötigte Elektronik ist im unteren Teil der Abbildung 2.7 dargestellt.

2.3.5. Abklingkurven

Bei der Messung von Abklingkurven wird der zeitliche Verlauf eines strahlenden Zerfalls aufgezeichnet. Hierbei wird die Zeitdifferenz zwischen der Anregung und der Detektion eines Lumineszenzphotons gemessen. Die Detektorpulse des MSP werden verstärkt, diskriminiert und auf den Start-Eingang eines TAC gegeben. Der Zeitpunkt der Anregung wird durch das Rastersignal der Bunchuhr festgelegt und liefert das Stopp-Signal (siehe Abschnitt 2.3.1). Diese Pulsfolge kann mit Hilfe des Bunchmarkers in Schritten von 2 ns verzögert werden, um die gemessene Zeitdifferenz an den einstellbaren Meßbereich des TAC anzupassen. Weitere Informationen zur korrekten Einstellung des Bunchmarkers findet man in [Kör97]. Die auf dem MCA angezeigte Abklingkurve wird mittels eines PC ausgelesen. Das Prinzip dieser Messung ist im oberen Teil der Abbildung 2.7 dargestellt.

Der zeitliche Meßbereich ist von der Wiederholrate und der Breite (FWHM) der Synchrotronpulse (140 ps bei 4.5 GeV[2]) abhängig. An der Apparatur SUPERLUMI können Pulsbreiten ab etwa 240 ps gemessen werden. Der Abstand der Pulse beträgt im 5-Bunch-Betrieb 192 ns bzw. im 2-Bunch-Betrieb 480 ns. Im Single-Bunch-Betrieb erreicht man 964 ns. Für Lebensdauermessungen bis in den Millisekundenbereich steht ein schneller mechanischer Chopper zur Verfügung, der einen Teil der Pulse ausblendet [Kam89b, Run97].

2.3.6. Datenauswertung

Die aufgenommenen Daten sind von einer Vielzahl apparativer Charakteristika beeinflußt. Bevor die Daten ausgewertet werden, müssen Emissionsspektren auf die spektralen Empfindlichkeiten des verwendeten Sekundärmonochromators und Detektors korrigiert werden. Hierbei muß man sich weitestgehend auf die Herstellerangaben verlassen. Für die zur Anregung benutzten Primärgitter werden in regelmäßigen Abständen direkte Spektren gemessen, die zur Korrektur von Anregungs- und Reflexionsspektren verwendet werden. Weiterhin ist auf die Dunkelpulse und gegebenenfalls auf die spektrale und zeitliche Auflösung zu korrigieren.

Für Anregungs-, Emissions- und Reflexionsspektren erfolgt die Umrechnung von Wellenlängen in Energien über die Beziehung $E = hc/\lambda$. Bei den Emissionsspektren sind zusätzlich die konstanten Wellenlängenintervalle des Sekundärmonochromators in konstante Energieintervalle umzurechnen. Dieses geschieht über eine Korrektur der Intensität im jeweiligen

[2] private Mitteilung von J. Kahl (MHF-p); Dieser Wert ist abhängig von der Energie sowie den anderen Strahlparametern.

Energieintervall mit der Beziehung $d\lambda = -(hc/E^2)dE$. Die im folgenden gezeigten Emissionsspektren sind nicht auf die Detektor- und Sekundärmonochromator Charakteristiken korrigiert.

2.4. Probenpräparation

Edelgase sind bei Raumtemperatur und Normaldruck gasförmig, da die Atome nur geringe bindende van der Waals-Kräfte aufeinander ausüben. Die Aggregatzustände flüssig und fest werden nur unter hohem Druck bzw. niedriger Temperatur erreicht. Für die Präparation eines Edelgaskristalls im Ultrahochvakuum benötigt man daher einen kühlbaren Probenhalter. Dieses wurde mittels eines Helium-Verdampferkryostaten der Firma Leybold realisiert. Im Kryostaten ist eine elektrische Heizung integriert, so daß mit Hilfe eines Cryo-Controllers (Lake Shore Cryotronics) Temperaturen zwischen 4 K und 400 K eingestellt werden können. Eine obere Grenze ist durch den Schmelzpunkt der Indiumfolie (429.8 K) gegeben, mit der die thermische Ankopplung des Probenhalters an den Kryostaten verbessert wird. Die Temperatur wird mit einer Siliziumdiode (DT-470, Lake Shore Cryotronics) am Probenhalter gemessen.

Die Präparation von Edelgasproben aus der Gasphase ist relativ aufwendig und viele Parameter, die nicht mit beliebiger Genauigkeit reproduzierbar sind, spielen eine Rolle. Keine Probe gleicht exakt der anderen. Die Probenqualität wird beeinflußt durch die Reinheit der verwendeten Edelgase, Verunreinigungen im Gaseinlaßsystem und in der Probenkammer, die Temperatur des Probenhalters und Temperaturschwankungen während der Präparation, den Aufdampfdruck und Druckschwankungen bei der Präparation, die Wachstumsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit des Abkühlens, die Temperaturschwankungen der fertigen Probe und die Bestrahlung der Probe mit Synchrotronlicht.

2.4.1. Präparationsmethode

Friert man das Gas im Vakuum bei entsprechend tiefen Temperaturen auf den Probenhalter auf, so entstehen sehr defektreiche Proben, deren Aussehen an Schnee bzw. Reif erinnert. Das Wachstum findet nicht im thermodynamischen Gleichgewicht statt. Eine solche mikrokristalline Probe ist in Abbildung 2.10 a dargestellt.

Zur Präparation hochwertiger Proben (vergl. Abb. 2.10 b) wird die Zuchtkapsel (ZK in Abbildung 2.8 unten) fest auf den Konus des Probenhalters (PH) aus sauerstofffreiem Kupfer aufgesetzt. Jetzt ist eine Präparation bei höheren Temperaturen möglich, ohne die gesamte Probenkammer mit Edelgasen zu fluten. Da das Wachstum der Proben im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgen soll, ist die Präparationstemperatur nach oben hin durch den Druck begrenzt, der maximal in der Zuchtkapsel erreichbar ist (siehe Abbildung 2.9). Der maximal erreichbare Aufdampfdruck liegt etwa bei 10 torr. Die Proben dieser Arbeit wurden zwischen 100 K und 118 K in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts präpariert.

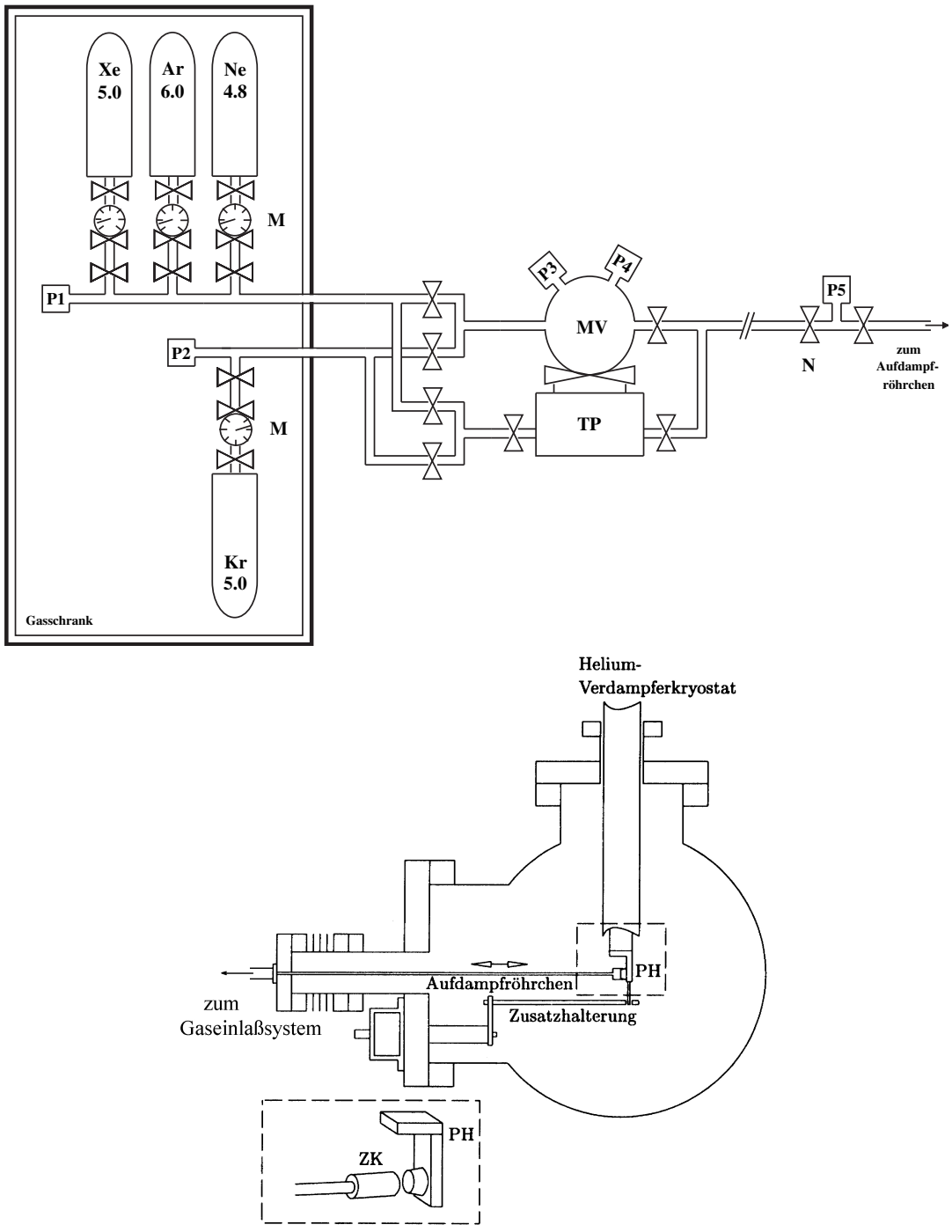


Abbildung 2.8.: *Schematischer Aufbau des Gaseinlaßsystems sowie eine Schnittzeichnung durch die Probenkammer (aus [Var94]) in Höhe der Präparationsstelle aus der Strahlrichtung gesehen.* PH*: Probenhalter,* ZK*: Zuchtkapsel,* TP*: Turbomolekularpumpe,* MV*: Mischvolumen,* M*: mechanische Manometer,* N*: fein regelbares Nadelventil,* P1*: Ionisations-Druckmeßkopf,* P2*: Kaltkathoden-Druckmeßkopf,* P3, P5*: kapazitive Druckmeßköpfe 10 torr,* P4*: kapazitiver Druckmeßkopf 1000 torr.*

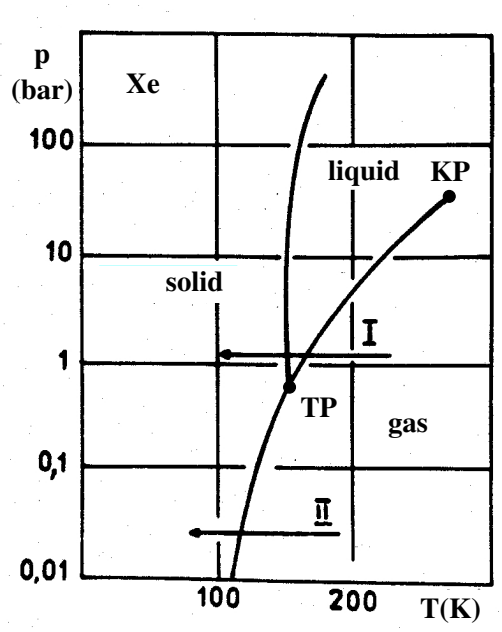


Abbildung 2.9.: *Phasendiagramm für Xenon.* KP*: kritischer Punkt,* TP*: Tripelpunkt. Aus [Kin87].*

Das Gaseinlaßsystem ist in UHV-Technik ausgeführt und vollständig ausheizbar. Der Basisdruck liegt im Bereich von 10^{-9} mbar. Am Gaseinlaßsystem stehen vier verschiedene Edelgase in hohen Reinheitsgraden zur Verfügung. Auf eine zusätzliche Reinigung wurde daher verzichtet. Die verwendeten Xenongase sind in Tabelle 2.5 zusammengestellt. Bevor mit der Zucht einer Probe begonnen wird, sollte das gesamte Gaseinlaßsystem bis hin zur Probenkammer mit dem betreffenden Edelgas mehrmals gespült werden. Hierdurch wird die Verunreinigung der Probe mit vorher verwendeten Edelgasen vermieden.

Zur Präparation wird zunächst die am Probenhalter gewünschte Temperatur eingeregelt und die Zuchtkapsel auf den Konus aufgesetzt, dessen Oberfläche gut poliert ist. Dazu kann das Aufdampfröhrchen mit der angeschweißten Zuchtkapsel mit Hilfe einer Lineardurchführung manipuliert werden. Eine Zusatzhalterung verhindert ein Zurückweichen des Probenhalters und verbessert die Abdichtung zwischen Konus und Zuchtkapsel. Der Druck in der Probenkammer steigt nicht über 10^{-7} mbar an, und es kann ein Aufdampfdruck von maximal 10 torr erreicht werden. Anschließend läßt man eine ausreichend große Menge des Gases in das Mischvolumen strömen (Abbildung 2.8 oben). Die über kapazitive Druckmeßköpfe (MKS Baratron) kontrollierbare Menge sollte so groß sein (> 200 torr), daß der Druckabfall im Mischvolumen während des Aufdampfvorganges eine untergeordnete Rolle für die Aufdampfrate spielt. Nun läßt man das Gas über den Zuleitungsschlauch und ein fein regelbares Nadelventil (Granville Phillips Modell 203) langsam in das Aufdampfröhrchen strömen. Direkt hinter dem Nadelventil wird der Druck ebenfalls mit einem kapazitiven Druckmeßkopf

Edelgas		Xenon*	Xenon†
Reinheitsgrad	(%)	5.0 99.999	4.7 99.997
Fremdgasanteil	(ppm)		
Argon	Ar	1.0	5.0
Kohlendioxid	CO_2	1.0	1.0
Tetrafluorkohlenstoff	CF_4	0.5	
Wasserstoff	H_2	2.0	
Krypton	Kr	5.0	10.0
Stickstoff	N_2	2.0	8.0
Sauerstoff	O_2	0.5	1.0
sämtliche Kohlenwasserstoffe	THC	0.5	1.0
Wasser	H_2O	0.5	2.0

Tabelle 2.5.: Reinheiten der verwendeten Xenongase und deren Fremdgasanteile. * Spectra Gases, inc. , † Messer-Griesheim GmbH.

kontrolliert. Er wird als Aufdampfdruck bezeichnet, entspricht aber bei den hier benutzten tiefen Temperaturen nicht dem Druck über der Probenoberfläche, da der Probenhalter als Kryopumpe wirkt und somit ein Druckgradient entlang des Aufdampfröhrchens entsteht. Hat der Druck im Aufdampfröhrchen den Wert des Dampfdrucks erreicht, kann die Aufdampfrate über das Nadelventil reguliert werden. In Tabelle 2.6 sind die typischen Präparationsparameter für die in dieser Arbeit diskutierten Proben zusammengestellt.

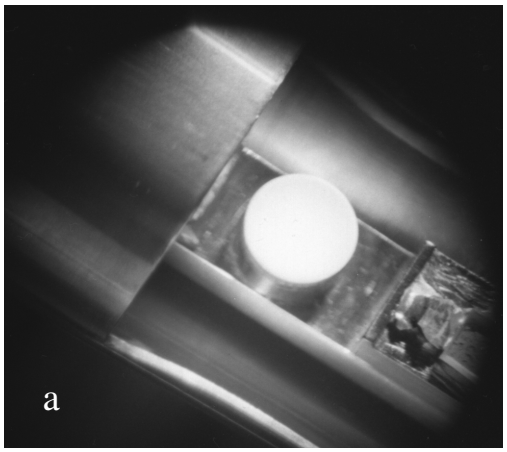
Wenn nach einigen Stunden genügend Gas aufgefroren ist, kann das Nadelventil geschlossen werden. Mit Hilfe des Cryo-Controllers wird die Probe nun langsam, d. h. mit etwa 1 K/min auf 5 K bis 10 K abgekühlt. Im Bereich zwischen 50 K und 60 K ist der Sublimationspunkt überschritten und die Zuchtkapsel kann abgezogen werden. Nach dem Abziehen waren die Proben dieser Arbeit stets recht klar und ohne Risse. Eine Ausnahme bildete nur die Probe 27, die sehr schnell bei tiefen Temperaturen präpariert wurde. In Abbildung 2.10 a ist ein Foto einer solchen mikrokristallinen, defektreichen Probe gezeigt. Eine solche Probe zeigt keine Lumineszenz freier Exzitonen. Beim weiteren Abkühlen der klaren Proben setzte jedoch bei ca. 40 K eine starke Rißbildung ein, die bei etwa 30 K abgeschlossen war. Zum Teil bildeten sich viele kleine Risse. Das Foto einer solchen Probe ist in Abbildung 2.10 b gezeigt. Bei anderen Proben bildeten sich nur sehr wenige, quer über die Probe gehende Risse aus. Die Rißbildung ließ sich nicht durch langsameres Abkühlen vermeiden. Die Ursache ist in dem unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Probe und Substrat zu sehen.

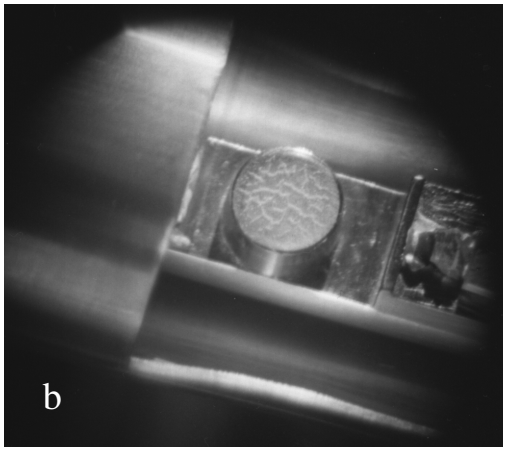
		Probe 9	Probe 11	Probe 13
Xenongas		4.7	4.7	4.7
Temperatur des Probenhalters	(K)	103.5 ± 0.1	103.5 ± 0.9	103.5 ± 0.2
Aufdampfdruck	(torr)	1.1	1.11	1.1
Präparationsdauer	(min)	105	75	105
mittlere Aufdampfrate	(torr l / h)	12.57	17.92	12.75
Dicke der Probe*	(mm)	0.64	0.65	0.64
Peakverhältnis FE:STE†		10:1	8:1	6:1

		Probe 14	Probe 16	Probe 23
Xenongas		4.7	4.7	5.0
Temperatur des Probenhalters	(K)	103.45 ± 0.05	103.48 ± 0.05	117.49 ± 0.04
Aufdampfdruck	(torr)	1.01	1.04	8.0
Präparationsdauer	(min)	120	130	200
mittlere Aufdampfrate	(torr l / h)	11.5	9.51	7.68
Dicke der Probe*	(mm)	0.67	0.60	0.74
Peakverhältnis FE:STE†		2:1	7:1	4:1

		Probe 24	Probe 27
Xenongas		5.0	5.0
Temperatur des Probenhalters	(K)	103.47 ± 0.11	15.7 ± 0.7
Aufdampfdruck	(torr)	1.27	0.85
Präparationsdauer	(min)	155	35
mittlere Aufdampfrate	(torr l / h)	8.59	28.11
Dicke der Probe*	(mm)	0.64	0.48
Peakverhältnis FE:STE†		5:1	–

Tabelle 2.6.: *Typische Präparationsparameter für die in dieser Arbeit vorgestellten Xenonproben.* * *Die Abschätzung ergibt sich aus der Druckabnahme im Mischvolumen (1l) und dem Schlauch zum Aufdampfröhrchen (1l) mit den Werten für Atomgewicht und Dichte von Xenon aus Tabelle 3.1 für eine zylindrische Probe mit 9 mm Durchmesser.* † *Vergl. Kapitel 4.*





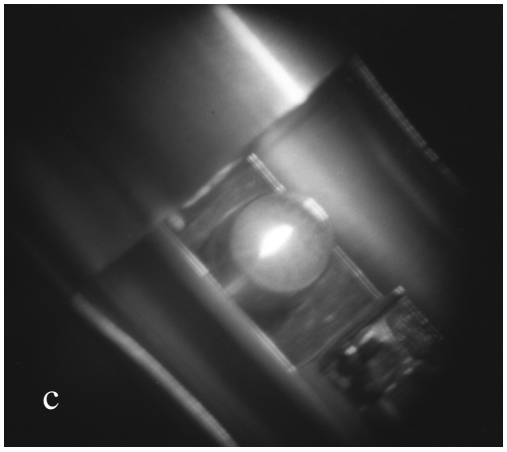


Abbildung 2.10.: *Fotos von verschiedenen Xenonproben.* Abbildung a *zeigt eine bei tiefen Temperaturen präparierte mikrokristalline Probe. In* Abbildung b *ist eine für diese Arbeit typische Probe gezeigt. Solche klaren, transparenten Proben bekommen während des Abkühlens viele kleine oder wenige große Risse.* Abbildung c *zeigt die Probe, nachdem sie mit Hilfe der differentiell gepumpten Drehdurchführung und des xyz-Manipulators, an dem der Kryostat befestigt ist, in die optimale Position zum Strahl gebracht wurde. Durch die hohe Intensität im Strahl und die starke Reflexion scheint der Fokus hier größer als er tatsächlich ist (Überstrahlung).*

Theoretische Grundlagen 3

3.1. Die Edelgase: Elektronische Struktur

Die charakteristischen Eigenschaften der Edelgase werden durch die elektronische Konfiguration der voll besetzten Valenzschalen bestimmt (Xenon: $5s^2\ 5p^6$). Im Grundzustand sind kovalente Bindungen nicht möglich. Selbst die durch gegenseitig induzierte Dipole hervorgerufenen van der Waals-Kräfte sind so schwach, daß sie unter Normalbedingungen zur Bildung stabiler Moleküle nicht ausreichen. In der Natur kommen Edelgase daher fast ausschließlich gasförmig und in atomarer Form vor.

Die attraktive Dipol-Dipol Wechselwirkung läßt sich mathematisch durch einen r^{-6}-Term beschreiben, wobei r der Abstand zwischen den Atomen ist. Wechselwirkungen höherer Multipolordnungen sowie Mehrkörperwechselwirkungen können hierbei vernachlässigt werden [Fug78]. Nähern sich die Atome soweit aneinander an, daß sich ihre Elektronenschalen überlappen, dann kommt es durch das Pauli-Prinzip zur Besetzung höherer Energieniveaus und damit zu einer starken Abstoßung. Dieser repulsive Anteil des Paarpotentials läßt sich mit Hilfe des Potenzansatzes $V(r) \propto r^{-n}$ mit $10 \leq n \leq 14$ beschreiben. Das Lennard-Jones [12-6]-Potential [Fug78, Kit96] stellt die gebräuchlichste Form des Paarpotentials zur Beschreibung der attraktiven und repulsiven Kräfte dar:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{3.1}$$

Hierbei beschreibt die Paarpotentialtiefe ε die Stärke der interatomaren attraktiven Wechselwirkung, σ den Radius des repulsiven Kerns und r den Abstand zwischen den Atomen. ε und σ können aus Messungen in der Gasphase bestimmt werden. Bei der Ermittlung der Bindungsenergien im Festkörper ist ihre Bestimmung aus der festen Phase genauer, da implizit Mehrteilchenwechselwirkungen berücksichtigt werden [Fug78].

3.2. Eigenschaften von festem Xenon

Aufgrund der abgeschlossenen Valenzschalen und der schwachen van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Xenonatomen kann eine Kristallisation erst bei tiefen Temperaturen oder

unter hohem Druck erfolgen. Da die Wechselwirkung ungerichtet ist, entspricht die Kristallstruktur der dichtesten Kugelpackung mit 12 nächsten Nachbarn. Im allgemeinen bildet sich die kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur mit einem Atom pro Elementarzelle aus. Unter Umständen kann sich in der Nähe von Gitterfehlern bereichsweise auch die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) ausbilden (siehe [Laa92]). Da Xenonkristalle durch van der Waals-Kräfte gebunden sind, ordnet man sie den Molekülkristallen zu, wobei das Molekül aus nur einer Atomsorte besteht.

In Edelgasfestkörpern, die bei hohen Temperaturen ($> 2/3\ T_{sb}$) präpariert wurden, erreichen die Kristallite eine Größe von mehreren tausend Ångström. Mit T_{sb} wird die Sublimationstemperatur bezeichnet. Dagegen sinkt die Größe der Kristallite auf etwa 100 Å bei niedrigen Präparationstemperaturen ($< 1/3\ T_{sb}$), verbunden mit einer höheren Defektdichte.

Unter Vernachlässigung der kinetischen Energie der Xenonatome berechnet sich die Bindungsenergie eines Atoms im Festkörper durch Aufsummieren des Lennard-Jones-Potentials (Gleichung 3.1) über alle Atompaare im Kristall. Für N Atome des fcc-Kristalls mit Abstand R der nächsten Nachbarn erhält man [Kit96]:

$$U(R) = 2N\varepsilon \left(12.13 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 14.45 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \right) \tag{3.2}$$

Die Summen erreichen etwa die Anzahl nächster Nachbarn, die für ein fcc-Gitter 12 ist. Dieses verdeutlicht die kurze Reichweite der Kräfte $U(R)$. Es tragen also, insbesondere zur repulsiven Wechselwirkung, hauptsächlich die nächsten Nachbarn bei. Die bisher nicht berücksichtigte quantenmechanische Nullpunktsenergie führt im Xenonkristall zu einer Absenkung der Bindungsenergie um 4% [Kit96], wohingegen Mehrteilchenwechselwirkungen die Bindungsenergie um 6% erhöhen [Fug78].

Da die Elementarzelle eines Edelgaskristalls nur ein Atom enthält, gibt es keine optischen, sondern nur akustische Phononen, die sehr kleine Energien besitzen (siehe Tabelle 3.1). Es bilden sich ein longitudinaler und zwei transversale Phononenzweige aus. Wegen der schwachen Bindung der Atome sind die Schallgeschwindigkeiten in Edelgaskristallen klein im Vergleich zu anderen Festkörpern.

Als Folge der hohen Ionisierungsenergie der Atome sowie der abgeschlossenen Valenzschalen besitzen Edelgasfestkörper eine ausgesprochen große Bandlücke.

Wegen der oben genannten Eigenschaften sind die zu den dielektrischen Festkörpern zählenden Edelgaskristalle besonders geeignet zur Untersuchung grundlegender Probleme der Festkörperphysik wie z. B. elektronische, insbesondere exzitonische Anregungen, Energietransfer durch Exzitonen, Lokalisierung von Exzitonen durch Exziton-Phonon Wechselwirkung.

Die wichtigsten Eigenschaften von atomarem und festem Xenon sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Ordnungszahl		54
häufigstes Isotop	(amu)	132
mittleres Atomgewicht	(amu)	131.3
Valenzelektronenkonfiguration		$5s^2 5p^6$
Ionisierungsenergie des freien Atoms [a]	(eV)	12.127
Temperatur am Tripelpunkt [b]	(K)	161.391
Druck am Tripelpunkt [b]	(mbar)	816.1
Sublimationstemperatur T_{sb}	(K)	60±5
Bindungsenergie (0 K, 1 atm) [c]	(eV/Atom)	0.16
Abstand nächster Nachbarn (fcc, 4 K) [c]	(Å)	4.34
Gitterkonstante a (fcc, 4 K) [c]	(Å)	6.13
Dichte ρ (4 K) [c,d]	(g/cm^3)	3.780
Lennard-Jones-Atomradius σ	(Å)	3.9
Lennard-Jones-Paarpotentialtiefe ε	(meV)	19.4
Debye-Energie $\hbar\omega_D$	(meV)	5.5
Debye-Temperatur Θ_D	(K)	64.0
max. Energie transversaler Phononen [e]	(meV)	3.8
max. Energie longitudinaler Phononen [e]	(meV)	5.4
Schallgeschwindigkeit s *	(10^4 cm/s)	8.3
Dielektrizitätskonstante ε_r		2.22
Bandlücke E_g am Γ-Punkt (8 K) ‡	(eV)	9.298±0.005
Elektronenaffinität E_a [a,f]	(eV)	0.5
Lage des Vakuumniveaus [a]	(eV)	9.8
Breite des Valenzbandes [a]	(eV)	3.0
Spin-Bahn-Aufspaltung Δ	(eV)	1.37[g], 1.17[h]
effektive Elektronenmasse m_e **	(m_0)	0.35[g], 0.51[h,†], 0.68[i]
effektive Lochmasse m_h **	(m_0)	2.1[g], 2.0[h,†], 2.159[i]

Tabelle 3.1.: *Die wichtigsten Eigenschaften von gasförmigem und festem Xenon [Fug78]. Angegeben sind experimentelle Werte, theoretisch berechnete sind durch ** gekennzeichnet. [a][Son77], [b][Cra77], [c][Kit96], [d][KL77], [e][SKJ85], [f][BPCS82], [g][Rös76], [h][Rei67], [i][Rat96]. † in Γ → X Richtung, ‡ Messungen dieser Arbeit, * für Polykristalle.*

Bandstruktur

Festes Xenon ist ein Isolator mit einer extrem großen direkten Bandlücke E_g und sehr flachen Valenzbändern. In Abbildung 3.1 ist die schematische Bandstruktur von festem Xenon dargestellt (nach [Rös76]). Das Valenzband ist Spin-Bahn aufgespalten, wobei das obere Band *p*-

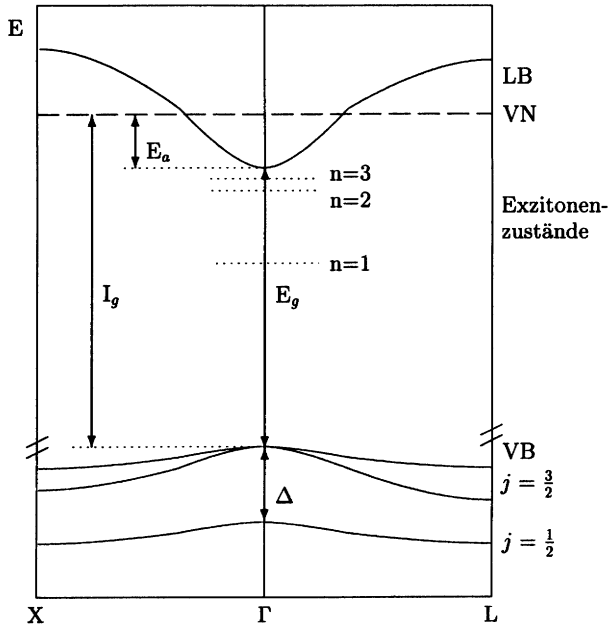


Abbildung 3.1.: *Schematische Bandstruktur von festem Xenon, nach [Rös76].* LB*: Leitungsband,* VN*: Vakuumniveau,* E_a*: Elektronenaffinität,* I_g*: Ionisationsenergie,* VB*: Valenzbänder,* Δ*: Spin-Bahn Aufspaltung.*

symmetrischen Löchern mit Drehimpuls $j = 3/2$ entspricht, das untere solchen mit Drehimpuls $j = 1/2$. Das $j = 3/2$-Band spaltet durch Kristallfeldaufspaltung außerhalb des Γ-Punktes nochmals auf. Die effektiven Lochmassen zeigen für die verschiedenen Richtungen im Kristall ein stark anisotropes Verhalten. Sie sind explizit in [Rei67] und [Rat96] angegeben. Da alle Valenzbänder eine sehr schwache Krümmung aufweisen, sind die effektiven Lochmassen sehr viel größer als die effektive Masse des Elektrons im untersten Leitungsband. Sowohl das Valenzbandmaximum als auch das Leitungsbandminimum liegen im Zentrum Γ der Brillouinzone. Da das unterste Leitungsband in diesem Bereich *s*-symmetrischen Charakter besitzt, sind optische Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband dipol-erlaubt [Zim87]. Berechnungen der Bandstruktur findet man unter anderem in [Rei67, BPP88].

Innerhalb der Bandlücke befinden sich die Exzitonenzustände (vergl. Abbildung 3.1). Aufgrund der großen Bandlücke sind elektronische Anregungen erst im vakuumultravioletten Spektralbereich möglich.

3.3. Primäre Exzitonen

Edelgasfestkörper sind, bedingt durch ihre große Bandlücke, bis in den VUV-Bereich hinein transparent. In ihren Absorptionsspektren (vergleiche Abbildung 3.2) werden aber unterhalb

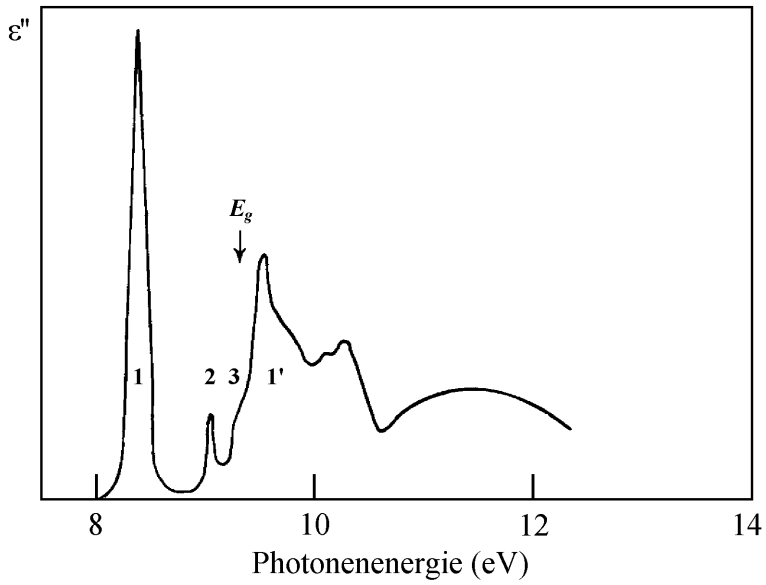


Abbildung 3.2.: *Absorptionsspektrum von festem Xenon. Aufgetragen ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der Photonenenergie (vergl. Gl. A.14).* E_g*: Bandabstand,* $1,2,3$*:* $\Gamma(\frac{3}{2})$*-Exzitonen,* $1'$*:* $\Gamma(\frac{1}{2})$*-Exziton. Nach [Zim87].*

der Bandkante E_g scharfe Maxima beobachtet. Sie entstehen nicht durch die Erzeugung ungebundener Elektron-Loch Paare, die z. B. Photoleitung verursachen, sondern sie werden gebundenen Elektron-Loch Paaren, den Exzitonen, zugeordnet. Diese Erscheinung wird auch in anderen Isolatoren und Halbleitern beobachtet.

Die Exzitonen, die sich mit Photonenenergien kleiner als der Bandabstand E_g direkt anregen lassen, werden als primäre Exzitonen bezeichnet (vergl. Abbildung 3.3).

Ähnlich wie die elektronischen Zustände im Wasserstoffatom ist die energetische Lage der Absorptionsserien proportional zu $1/n^2$. Die Seriengrenze entspricht dem energetisch niedrigsten Punkt des Leitungsbandes. In Edelgasfestkörpern lassen sich zwei Absorptionsserien unterscheiden, die zu verschiedenen Drehimpulsen j des Loches im Valenzband gehören. Sie unterscheiden sich energetisch um die Spin-Bahn Aufspaltung Δ des Valenzbandes. Die Exzitonen werden nach dem Drehimpuls des Loches, $j = 3/2$ oder $j = 1/2$ im Zentrum der Brillouinzone, als $\Gamma(\frac{3}{2})$ bzw. als $\Gamma(\frac{1}{2})$ Exzitonen mit den Hauptquantenzahlen n und n' bezeichnet.

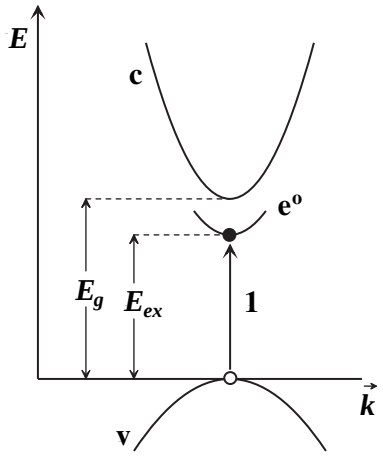


Abbildung 3.3.: *Erzeugung primärer Exzitonen. Mit* 1 *wird die direkte Anregung durch Photonen bezeichnet. Die Elektronen sind als schwarze Kreise, die Löcher als offene Kreise eingezeichnet.* c*: Leitungsband,* v*: Valenzband,* e^{o}*: Exzitonenband.*

Die energetischen Lagen der Exzitonen lassen sich nicht durch ein einheitliches Modell beschreiben. Es existieren verschiedene Modelle, deren Gültigkeitsbereich vom relativen Abstand zwischen Elektron und Loch im Vergleich zur Gitterkonstanten abhängt. Sie sollen im folgenden kurz vorgestellt werden.

- **Frenkel Exzitonen:** Im Frenkel Modell [Fre31] entsprechen die Exzitonen näherungsweise einem angeregten Zustand eines einzelnen Atoms des Kristalls, wobei Elektron und Loch an dasselbe Atom gebunden sind. Infolge der Kopplung unter den Nachbaratomen des Kristalls kann diese Anregung durch Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung von einem Atom zum anderen resonant weitergegeben werden. Derartige Exzitonen werden auch als freie Exzitonen bezeichnet. Sie wandern als Welle durch den Kristall, wobei Elektron und Loch immer nahe zusammenbleiben und ihre Bewegung der Streuung an akustischen Phononen unterliegt.

- **Wannier-Mott Exzitonen:** Im Wannier-Mott Modell [Wan37, Mot38, Kno63, Zim87] werden Elektron und Loch als räumlich voneinander getrennt betrachtet. Sie sind nur über die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung ($\propto 1/r$) in einem isotropen Medium mit der statischen Dielektrizitätskonstante ε_r, aneinander gebunden. Die Gesamtenergie des Exzitons berechnet sich aus der um die Bindungsenergie B^* des Elektron-Loch Paares verminderte Energie der Bandlücke. Zu berücksichtigen ist weiterhin die kinetische Energie des Exzitons, die sich aus den effektiven Massen von Elektron und Loch (m_e, m_h), sowie dem Wellenvektor der Schwerpunktbewegung $\vec{K}$ berechnet. Für die Gesamtenergie erhält man dann in parabolischer Näherung für Valenz- und Lei-

tungsband [Zim87]:

$$E_n(\vec{K}) = E_g - B^* \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_e + m_h)} \qquad \text{mit} \qquad B^* = \frac{\mu e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2} \tag{3.3}$$

mit der reduzierten Masse $\mu = m_e m_h/(m_e + m_h)$ des Exzitons und der elektrischen Feldkonstanten ε_0. Für die reduzierte Exzitonenmasse wird in [Rei67] 0.4 m_0 und in [Rös76] 0.3 m_0 angegeben. Aus Gleichung 3.3 ergeben sich parabolische Energiekurven, die durch den Einfluß des periodischen Kristallgitters zu Exzitonenbändern der Breite $2B$ mit Energielücken modifiziert werden. Diese Näherung ist allerdings nur im Bereich um das Minimum des Exzitonenbandes anwendbar. Wegen der schmalen Valenzbänder ergibt sich unter Berücksichtigung des $j = 3/2$ Valenzbandes in festem Xenon eine Breite des Exzitonenbandes von etwa 0.9 eV [Fug78] bzw. 0.8 eV [KS79].

Wegen der Analogie zum Bohrschen Atommodell kann man im Wannier-Mott Modell einen dem Bohrschen Radius entsprechenden Exzitonenradius r_n berechnen:

$$r_n = \frac{h^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\pi \mu e^2} n^2 \tag{3.4}$$

Das Wannier-Mott Modell gilt, wenn der Radius der Exzitonen groß im Vergleich zur Gitterkonstanten ist. Bei kleinen Abständen kann die dielektrische Abschirmung nicht länger durch eine konstante dielektrische Funktion beschrieben werden, sondern nur durch ein ortsabhängiges $\varepsilon(r)$. Für die Seriengrenze $n \to \infty$ erhält man die Energie der Bandlücke.

- **Intermediäre Exzitonen:** Da bei den Edelgasen der Exzitonenradius r_n vergleichbar mit der Gitterkonstanten a ist, weichen zumindest bei den leichten Edelgasen die Exzitonenenergien für $n = 1$ von der Serienformel (Gl. 3.3) ab. Für die quantitative Beschreibung dieser intermediären Exzitonen ist eine Modifikation der Modelle notwendig [DK65]. Als wichtigstes sei hier die „central-cell-correction“ [PHS$^+$76] erwähnt, die Korrekturen des Wannier-Mott Modells bei kleinen Exzitonenenergien liefert.

Frühere Messungen haben auch bei den schweren Edelgasen Xe und Kr signifikante Abweichungen der Exzitonenenergie von der Serienformel 3.3 ergeben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reflexionsmessungen (siehe Kapitel 4.5) zeigen jedoch, daß dies eher auf eine falsche Interpretation der optischen Spektren zurückzuführen ist. In Xenon lassen sich die Exzitonen einschließlich des $n = 1$ Exzitons gut mit dem Wannier-Mott Modell beschreiben.

Die Energie der Exzitonen hängt von der Orientierung ihres elektrischen Dipolmomentes $\vec{\mu}$ relativ zum Wellenvektor der Schwerpunktbewegung $\vec{K}$ ab, der in die Ausbreitungsrichtung zeigt. In kubischen Kristallen führt dies für $\vec{K} \to 0$ zu einer Aufspaltung der Energiebänder in

			[Sai80]	diese Arbeit†
Volumen	transversal ($j=3/2$)	$n=1$	8.37	8.359*
		2	9.07	9.075
		3	9.21	9.204
		4	–	9.243
		5	–	9.265
	($j=1/2$)	$n'=1$	9.51	9.520
	longitudinal ($j=3/2$)	$n=1$	8.43	8.538
Oberfläche	($j=3/2$)	$n=1$	8.21	8.229
		1	–	8.315
		2	–	8.983
		3	–	9.133

Tabelle 3.2.: *Energetische Lagen der Exzitonen am* Γ*-Punkt in festem Xenon.* * *Lumineszenzmessung des freien Exzitons [Var94].* † *Hochaufgelöste Reflexionsmessungen (siehe Kapitel 4.5). Alle Angaben in eV.*

sogenannte longitudinale ($\vec{\mu} \parallel \vec{K}$) und transversale ($\vec{\mu} \perp \vec{K}$) Exzitonen [SKJ85]. Bei Anregungen mit Photonen muß das Exziton den Impuls des Photons übernehmen ($\vec{K} = \vec{q}$). Da das $\vec{E}$-Feld der Strahlung senkrecht zum Impuls ist, können optisch nur transversale Exzitonen erzeugt werden. Optische Absorption durch longitudinale Exzitonen kann nur unter streifendem Einfall oder an rauhen Oberflächen erfolgen [SKJ85]. Die experimentell ermittelten Exzitonenenergien sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Bei der Beschreibung der Exzitonen wurde bisher von Anregungen in einem ungestörten, praktisch unendlich ausgedehnten, periodischen Kristall ausgegangen. Man spricht dann von Volumenexzitonen. Zusätzlich tauchen in Absorptions- und Reflexionsspektren weitere Strukturen auf, die eindeutig Oberflächenzuständen zugeordnet werden konnten [Sai76]. Diese sogenannten Oberflächenexzitonen sind gegenüber den zugehörigen Volumenexzitonen rotverschoben und lassen sich ebenfalls mit dem Wannier-Mott Modell beschreiben. Wegen der Symmetrieerniedrigung an der Oberfläche können die Oberflächenexzitonen in weitere Zustände aufgespalten werden.

3.3.1. Exziton-Polariton

Mit den bisher vorgestellten Modellen lassen sich viele exzitonische Eigenschaften erklären. Diese einfachen Exzitonenmodelle reichen aber nicht aus, um z. B. die Linienbreite und -form in Absorptions- und Reflexionsspektren der $n=1$ Exzitonen in schweren Edelgasen zu beschreiben. Sobald die Wechselwirkung zwischen Photonen und Exzitonen so stark wird, daß sie sich nicht mehr als kleine Störung beschreiben läßt, muß das Exziton-Polariton Modell

angewendet werden. Dabei werden die Maxwell-Gleichungen im Festkörper gelöst, wobei die Exzitonen als Oszillatoren betrachtet werden, die mit der einfallenden elektromagnetischen Welle wechselwirken. Der Festkörper wird dabei durch die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschrieben. Das Exziton-Polariton Modell enthält weiterhin neue Aspekte zum Transport von elektromagnetischer Energie im Edelgasfestkörper.

In den Büchern von Dexter und Knox [DK65, Kno63], Ibach und Lüth [IL90] sowie Klingshirn [Kli95] werden die Grundlagen des Exziton-Polariton Modells behandelt. Spezielle Aspekte in bezug auf feste Edelgase findet man in den Artikeln von Fugol' *et al.* [FGS82, Fug88] und Kink *et al.* [KS79].

Im Anhang A wurde mit Hilfe des Lorentz Modells die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ berechnet:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \qquad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{N e^2}{\varepsilon_0 m_0} \tag{3.5}$$

Hierbei ist N die Anzahldichte der Oszillatoren, m_0 die Elektronenmasse, ω_0 die Eigenfrequenz der Oszillatoren und γ die Dämpfung. Das dynamische Verhalten der Oszillatoren unter dem Einfluß elektromagnetischer Wellen läßt sich mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen berechnen. Hierfür wird ein isotroper, nicht magnetisierbarer Isolator ohne freie Ladungsträger angenommen. Die Dämpfung der Oszillatoren wird in den folgenden Berechnungen vernachlässigt. Es ergeben sich die folgenden Maxwell-Gleichungen [IL90, DK65]:

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{D}} = 0 \tag{3.6}$$

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{B}} = 0 \tag{3.7}$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \vec{\mathcal{B}}}{\partial t} \tag{3.8}$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{H}} = \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t} \tag{3.9}$$

Weiterhin gilt:

$$\vec{\mathcal{D}} = \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{\mathcal{E}}, \qquad \vec{\mathcal{B}} = \mu_0 \vec{\mathcal{H}} \tag{3.10}$$

mit der elektrischen und magnetischen Feldkonstanten ε_0 und μ_0, $c^2 = 1/\varepsilon_0\mu_0$. Mit Hilfe der Gleichung 3.10 werden $\vec{\mathcal{B}}$ und $\vec{\mathcal{D}}$ in den Maxwell-Gleichungen 3.8 und 3.9 ersetzt:

$$\nabla \times \vec{\mathcal{E}} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{\mathcal{H}}}{\partial t} \tag{3.11}$$

$$\nabla \times \vec{\mathcal{H}} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t} \tag{3.12}$$

Wendet man $\nabla\times$ auf Gleichung 3.11 und $\partial/\partial t$ auf Gleichung 3.12 an, so führt das zu:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{\mathcal{E}}) = -\mu_0 \nabla \times \frac{\partial \vec{\mathcal{H}}}{\partial t} \tag{3.13}$$

$$\nabla \times \frac{\partial \vec{\mathcal{H}}}{\partial t} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2} \tag{3.14}$$

Setzt man Gleichung 3.14 in 3.13 ein und nutzt die Eigenschaften des ∇ Operators aus, so ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}}) - \nabla^2 \vec{\mathcal{E}} = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2} \tag{3.15}$$

Setzt man nun Gleichung 3.10 in 3.6 ein, so erhält man die Beziehung $\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = 0$. Damit ergibt sich aus Gleichung 3.15 die Wellengleichung für das elektrische Feld

$$\nabla^2 \vec{\mathcal{E}} - \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2} = 0. \tag{3.16}$$

Sie läßt sich mit einem Ansatz für ebene harmonische Wellen lösen:

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r},t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp\left(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right) \tag{3.17}$$

Einsetzen der ebenen harmonischen Welle (Gl. 3.17) in die Wellengleichung 3.16 liefert unter der Annahme, daß $\vec{\mathcal{E}}_0$ zeitlich und räumlich konstant ist,

$$\vec{\mathcal{E}}_0 (i\vec{k})^2 \exp\left(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right) - \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{\mathcal{E}}_0 (-i\omega)^2 \exp\left(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right) = 0 \tag{3.18}$$

und damit die Dispersionsrelation

$$\frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0} \frac{\vec{k}^2}{\omega^2} = \frac{\vec{k}^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon(\omega). \tag{3.19}$$

Setzt man nun Gleichung 3.5 ein, so ergibt sich unter Vernachlässigung der Dämpfung das Ergebnis für die transversale Polarisation:

$$\frac{c^2 \vec{k}^2}{\omega^2} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \tag{3.20}$$

Die beiden transversalen Dispersionskurven T_1 und T_2 ergeben sich als Lösung dieser Gleichung. Sie werden als transversale Lösungen bezeichnet, da aus der oben abgeleiteten Beziehung $\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = 0$ mit Gleichung 3.17 folgt:

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = i\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \vec{k} \exp\left(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right) = 0 \tag{3.21}$$

Diese Relation ist nur erfüllt, wenn $\vec{\mathcal{E}}_0$ senkrecht auf $\vec{k}$ steht. Die elektromagnetische Welle ist transversal in $\vec{\mathcal{E}}$ und $\vec{\mathcal{B}}$.

Für elektromagnetische Wellen im Medium existiert aber noch eine weitere Lösung. Aus der ersten Maxwell-Gleichung 3.6 ergibt sich mit Gleichung 3.10:

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{D}} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = 0 \tag{3.22}$$

Für diese Gleichung existiert zum einen die oben diskutierte transversale Lösung, zum anderen wird die Gleichung aber auch für den Fall $\varepsilon(\omega) = 0$ gelöst. Im Vakuum existiert diese Lösung nicht, da $\varepsilon_{vac} \equiv 1$ ist. Aus der Bedingung $\varepsilon(\omega = \omega_L) = 0$ erhält man longitudinale Wellen ($\vec{\mathcal{E}} \| \vec{k}$) als Lösung. Mit der dielektrischen Funktion (Gl. 3.5) ergibt sich

$$\omega_L = \sqrt{\omega_p^2 + \omega_0^2}. \tag{3.23}$$

Diese Lösung ist unabhängig von $\vec{k}$ und weist daher keine Dispersion auf. Solche longitudinalen Wellen können nicht mit den transversalen Lichtwellen, wohl aber mit Elektronen koppeln. In Abbildung 3.4 ist diese Lösung mit *L* bezeichnet.

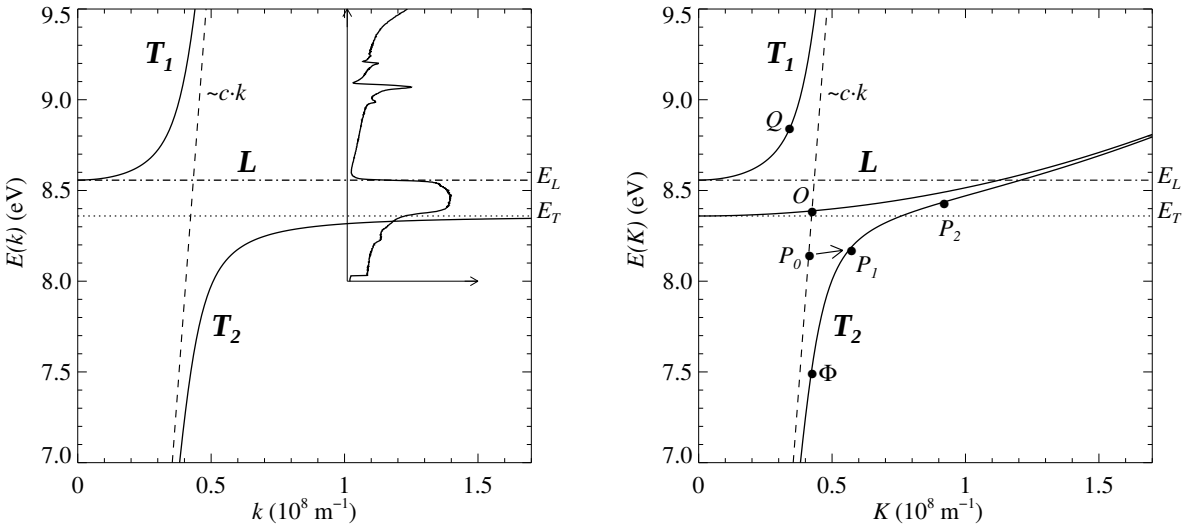


Abbildung 3.4.: links: *Dispersionsrelation für transversale (T_1, T_2) und longitudinale (L) Wellen im Xenonkristall. Berechnet nach dem Lorentz Modell (Gleichung 3.23 und 3.20) unter Vernachlässigung der Dämpfung. Mit eingezeichnet ist ein gemessenes Reflexionsspektrum.* rechts: *Modell zur Erzeugung eines angeregten Zustandes an Hand der Dispersionsrelation für Exziton-Polaritonen unter Berücksichtigung der Dispersion des Exzitonenbandes ($E(\vec{K}) = \hbar K^2/2(m_e + m_h)$; zur Verdeutlichung 1000fach vergrößert) im Xenonkristall. Die Dämpfung wurde vernachlässigt.*

Die durch die Gleichungen 3.20 und 3.23 beschriebenen Dispersionsrelationen für longitudinale und transversale Polarisationsrichtungen sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Man erhält einen longitudinalen und zwei transversale Äste. Für große $|\vec{k}|$ strebt der untere transversale Zweig (T_2) gegen ω_0, d. h. die Eigenfrequenz der Oszillatoren. Diese wird daher im folgenden ω_T genannt. Zwischen ω_L und ω_T existiert keine reelle Lösung, da $\varepsilon(\omega)$ in diesem Bereich negativ ist und damit $\vec{k}$ imaginär. Im Fall $\gamma = 0$ gibt es in diesem Frequenzbereich keine wellenartige Lösung. Statt dessen fällt die Amplitude der eindringenden Strahlung räumlich exponentiell ab. Für endliches γ weist der komplexe Brechungsindex einen kleinen reellen Anteil auf, so daß sich Strahlung im Medium ausbreiten kann. Sie wird aber über eine Strecke, die kürzer als die Wellenlänge im Medium ist, gedämpft (starke Absorption). Die gestrichelte Gerade ($\sim c \cdot k$) kennzeichnet die Dispersion der Photonen im Vakuum.

Berücksichtigt man im Lorentz Modell den exzitonischen Zustand, so erhält man wichtige Eigenschaften des Exziton-Polaritons, wie z. B. die Reflexions- und Absorptionseigenschaften. In [KS79] wird die dielektrische Funktion unter Berücksichtigung der Dispersion des Exzitonenbandes ($E(\vec{K}) = \hbar K^2/2(m_e + m_h)$) für den Fall berechnet, daß die Oszillatoren mit verschiedenen Eigenfrequenzen schwingen (vergl. Gl. A.12 und A.13)

$$\varepsilon(\omega, \vec{K}) = \varepsilon(0) + \frac{f^2}{\Omega^2(\vec{K}) - \omega^2 - i\omega\Gamma(\vec{K})}\,. \tag{3.24}$$

Mit $\varepsilon(0)$ wird hier die Untergrund-Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Ein Vergleich mit der ohne räumliche Dispersion erhaltenen dielektrischen Funktion 3.5 zeigt, daß die Resonanzfrequenz ω_0 der Oszillatoren mit der Energie des Exzitonenbandes $\Omega(\vec{K}) = \Omega_T + \hbar^2 K^2/2(m_e + m_h)$ und der Dämpfungsterm $i\omega\gamma$ mit einer Streurate an longitudinalen akustischen Phononen $i\omega\Gamma(\vec{K})$ in Verbindung gebracht werden kann. Der Zähler f^2 aus Gleichung 3.5 ist proportional zur Oszillatorstärke F des Übergangs ([FGS82], vergl. Gl. A.13):

$$f^2 = \frac{e^2\hbar^2 F}{\varepsilon_0 m_0 V_{EZ}} \tag{3.25}$$

Mit $V_{EZ} = a^3/4$ wird das Volumen der Elementarzelle bezeichnet. Das F entspricht dem aus Gleichung A.13. In festem Xenon beträgt die Oszillatorstärke 0.16 [FGS82]. Mit Hilfe der longitudinal-transversal Aufspaltung läßt sich der Zähler schreiben als $f^2 = \varepsilon(0)(\Omega_L^2 - \Omega_T^2)$. Hierbei bezeichnen $\Omega_L = \hbar\omega_L$ und $\Omega_T = \hbar\omega_L$ die niederenergetische Grenze der Exzitonenenergien für longitudinale und transversale Exzitonen.

Bezieht man die Dispersion der Exzitonen mit ein, so ändert sich die Dispersionsrelation (vergl. Abbildung 3.4 rechts). In den Kurvenbereichen (P_1, Q) koppelt die elektromagnetische Welle mit der Polarisationswelle des Festkörpers, hier den Exzitonen. Es bildet sich ein Mischzustand aus, dessen Quanten als Exziton-Polaritonen bezeichnet werden. Die Zweige der Exziton-Polariton Dispersionsrelation schneiden diejenigen des freien Oszillators bzw. der Lichtgerade nur in den Grenzfällen $K \to \infty$ bzw. $K = 0$ oder $\hbar\omega \to \infty$ bzw. $\hbar\omega = 0$. Die Exziton-Photon Wechselwirkung spielt daher nicht nur im Resonanzbereich, wo sie am größten

ist, eine Rolle. Ein Exziton-Polariton im Punkt Φ hat nur einen kleinen exzitonischen Anteil, es entspricht eher einer polarisierten elektromagnetischen Welle im Kristall. Dagegen hat ein Exziton-Polariton im Punkt P_2 einen großen exzitonischen Anteil und praktisch keine Photonenkomponente. Es läßt sich als reines Exziton beschreiben.

Damit sich das Exziton-Polariton Modell auch auf feste Edelgase anwenden läßt, muß die Dämpfung des Exzitons durch Phononenstreuung $\Gamma_K(T)$ sehr viel kleiner sein als der energetische Abstand von longitudinalem und transversalem Exziton Δ_{LT}. Mathematisch heißt das [Fug88, FGS82]:

$$\Gamma_K(T) \leq \Delta_{LT} = \hbar(\omega_L - \omega_T) = \frac{f^2}{\varepsilon(0)\,2\,\hbar\,\omega_T} \tag{3.26}$$

Für Xenon ist die Bedingung mit $\Delta_{LT} = 0.19\,\text{eV}$ und $\Gamma_K(T) \leq 0.01\,\text{eV}$ sowie durch die große Oszillatorstärke (siehe Gl. 3.25) deutlich erfüllt. Man erwartet daher starke Polariton Effekte in den Exzitonenspektren.

Der eigentliche Absorptionsprozeß einer elektromagnetischen Welle im Festkörper läßt sich quantenmechanisch beschreiben [DK65]. Die so erhaltene integrale Intensität der Absorption unterscheidet sich von der klassischen Rechnung (Gleichung A.18 integriert über alle Photonenenergien) nur um einen Faktor F, die Oszillatorstärke. Man erhält also aus dem einfachen Lorentz Modell, erweitert um die quantenmechanische Oszillatorstärke, einen anschaulichen Ausdruck, der das Experiment qualitativ wiedergibt [DK65].

Ein Absorptionsprozeß läßt sich wie folgt beschreiben: Ein Photon trifft von außen auf die Kristalloberfläche, Punkt P_0 auf der Photonendispersionskurve. Es kann reflektiert werden oder im Inneren des Kristalls ein Exziton-Polariton der nahezu gleichen Energie anregen (Übergang von P_0 nach P_1, Abb. 3.4 rechts). Im Kristall kann dieses dann über Streuung an Phononen nach P_2 gestreut werden. Ist P_2 ein Zustand, der strahlend zerfallen kann, so wird Absorption beobachtet. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß liefert die Linienform der Absorption. Die Absorption steigt mit zunehmender Photonenenergie (von Φ nach P_0) an, da immer mehr Phononen für die Energieerhaltung während des Streuprozesses sorgen können und immer mehr Endzustände zur Verfügung stehen. Damit erhält man eine Abhängigkeit der um die Exzitonenenergie zentrierte Absorptionslinie von der Wellenlänge. Weiterhin weist die Linie eine charakteristische Breite auf. In Abbildung 3.4 ist dieses an Hand des eingezeichneten Reflexionsspektrums gut zu sehen. Streuung an Phononen führt zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Absorptionslinien und einer endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes. Dies kann durch zeitabhängige Störungsrechnung bei der Streuung von Exzitonen berücksichtigt werden [DK65].

3.3.2. Exziton-Phonon Wechselwirkung

Im idealen Kristall gibt es keine besonders ausgezeichneten Gitterpunkte. Die Volumenexzitonen können daher aufgrund der Translationsinvarianz als delokalisierte Anregungen des

gesamten Kristalls aufgefaßt und mit Blochwellen beschrieben werden. Solche Anregungen werden als freie Exzitonen (FE) bezeichnet, da sie sich als Quasiteilchen praktisch frei durch den Kristall bewegen können. Die diffusionsartige Bewegung erfolgt dabei über Streuung an akustischen Phononen. Das freie Exziton kann dabei an die Oberfläche des Kristalls transportiert werden und annähernd resonant zur Anregung strahlend zerfallen oder im Kristall lokalisiert werden. Die freien und lokalisierten Zustände sind koexistent und als zwei Emissionsbanden, die zu einer Anregungsenergie gehören, zu beobachten.

Exziton-Phonon Streuung

Für die diffusionsartige Bewegung eines Exzitons muß dessen Energieverlust durch Streuung an einem Phonon $\Gamma_K(T)$ in einem großen Temperaturbereich sehr viel kleiner sein als die kinetische Energie des Exzitons E_K [Fug88]:

$$\Gamma_K(T) \ll E_K \tag{3.27}$$

Bei $T = 0$ erhält man nach Rashba [Ras82] für den Energieverlust des Exzitons

$$\Gamma_K(0) = \lambda E_K \qquad \text{mit} \qquad \lambda = \frac{4m^2E_d^2}{3\pi\rho s\hbar^3}\,, \tag{3.28}$$

sowie der Kristalldichte ρ, der effektiven Masse m des Exzitons, dem Deformationspotential E_d für Exzitonen ($E_d = 1.3\,\text{eV} \pm 0.2\,\text{eV}$ nach [KS79]) und der Schallgeschwindigkeit s. Der Parameter λ beschreibt die Stärke der Exziton-Phonon Streuung. Über einen großen Wellenvektor- und Temperaturbereich ist die Dämpfung der Exzitonen $\Gamma_K(T)$ eine lineare Funktion von Temperatur und Impuls des Exzitons. Für thermalisierte Exzitonen, die durch elastische Phononenstöße eine diffusionsartige Bewegung ausführen, gilt nach [Fug88] unter der Annahme isotroper Streuung:

$$\Gamma_K(T) = \frac{\hbar}{\tau_{ph}(T)} = \frac{3}{4}\lambda T\frac{v_K}{s}, \tag{3.29}$$

wobei $\tau_{ph}(T)$ die Zeit zwischen zwei Stößen und v_K die (Gruppen-) Geschwindigkeit des Exzitons ist. Für die Streulänge ergibt sich dann:

$$\ell_{sc} = v_K \cdot \tau_{ph}(T) = \frac{4\,\hbar s}{3\lambda T} \tag{3.30}$$

Sie ist unabhängig vom Wellenvektor des Exzitons. Für den Diffusionskoeffizienten erhält man:

$$D(T) = \frac{1}{3} < \tau_{ph} v_K^2 > \tag{3.31}$$

Für freie Exzitonen in festem Xenon erhält man als mittlere freie Weglänge $\ell_{sc}(10\text{ K}) = 464$ Å und für den Diffusionskoeffizienten $D(10\text{ K}) = 2.3\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$. Der Streuparameter λ liegt für Edelgaskristalle in der Größenordnung von 10^{-2} [Fug78].

Lokalisierung von Exzitonen

Durch eine starke Exziton-Phonon Wechselwirkung sowie durch Gitterdefekte kann es zur Bildung von lokalisierten Exzitonen kommen (autolokalisierte Exzitonen, STE). Für die Beschreibung dieser Wechselwirkung wird ein zusätzlicher Parameter $\Lambda = E_{LR}/B$ benötigt. Dabei ist B die halbe Exzitonenbandbreite (siehe Abschnitt 3.3 auf Seite 34) und E_{LR} die Relaxationsenergie des deformierten Kristallgitters. Λ beschreibt die Stärke der Kopplung und ist für Edelgase größer als eins. Bei der Bildung eines lokalisierten Zustandes wird ein Teil der Energie des freien Exzitons zur regionalen Deformation des Gitters benötigt, wodurch es zu einer lokalen Absenkung der Exzitonenenergie kommt und die Wellenfunktion des Exzitons räumlich immer weiter eingeschränkt wird. Existiert bei einem gewissen Grad der Deformation ein Energieminimum, so kann ein stabiler lokalisierter Zustand gebildet werden, der ebenfalls strahlend zerfallen kann. Die freiwerdende Bindungsenergie wird durch Phononen abgeführt. Dieser lokalisierte Zustand ist vom metastabilen Zustand des freien Exzitons durch eine Potentialbarriere der Höhe $H_{max} = 4B^3/27E_{LR}^2$ getrennt, so daß beide Zustände simultan existieren und emittieren können (Xe: $B = 0.45\,\mathrm{eV}, E_{LR} = 0.85\,\mathrm{eV}, H_{max} = 20\,\mathrm{meV} \gg \hbar\omega_D$, Kontinuumsnäherung) [Fug78, Zim87]. Freie Exzitonen können die Potentialbarriere durch quantenmechanisches Tunneln, thermisch aktiviertes Tunneln oder durch thermisches Überwinden passieren. Die dadurch bestimmte Autolokalisierungsrate hängt für die beiden letzten Prozessen von der Temperatur und der Barrierenhöhe ab. Nach dem Überwinden der Potentialbarriere erfolgt über Multiphononen-Prozesse eine Relaxation aus verschiedenen Schwingungszuständen in den energetisch günstigsten Zustand. Vom Zustand des freien Exzitons aus gesehen, muß also zur Bildung des lokalisierten Zustandes Energie aufgewendet werden.

Der lokalisierte Zustand kann in zwei unterschiedlichen Konfigurationen existieren. Zum einen bildet sich ein angeregtes Atom R^*, um das die Nachbaratome zurückweichen und einen Hohlraum bilden (atomares Zentrum, a-STE), zum anderen kann sich ein angeregtes Molekül R_2^* (Exzimer) bilden, indem zwei benachbarte Atome zusammenrücken. Dieses molekulare Zentrum (m-STE) ist in die Edelgasmatrix derselben Atomsorte eingebettet. Die zur Verzerrung des Kristallgitters aufzuwendende Energie ist insgesamt geringer als die durch Annäherung der beiden Atome gewonnene Bindungsenergie, so daß die Gesamtenergie gegenüber dem freien Exzitonenzustand abgesenkt wird. Emission aus atomaren Zentren wird nur bei den leichten Edelgasen mit negativer Elektronenaffinität, Argon und Neon, beobachtet. Dahingegen wird Lumineszenz aus molekularen Zentren bei allen Edelgasen beobachtet. Das m-STE kann die elektronischen Zustände ${}^1\Sigma_u^+$ oder ${}^3\Sigma_u^+$ einnehmen, wobei der Triplett-Zustand im Kristallfeld in drei weitere Niveaus aufspaltet [Zim87]. Die Singulett-Triplett Aufspaltung beträgt im Fall von Xenon ~ 60 meV [Roi84]. Durch Aussenden von Photonen geht das m-STE aus verschiedenen Schwingungszuständen in den nicht-bindenden Grundzustand (${}^1\Sigma_g^+$) über. Dieses kann je nach Lebensdauer und Geschwindigkeit aus verschiedenen Kernabständen erfolgen, so daß die Emissionsbanden sehr breit und teilweise asymmetrisch sind. Emission der relaxierenden R_2^* Zentren, die sich noch nicht mit dem Gitter im thermischen Gleichgewicht befinden, kann in Form von „hot luminescence“ (~ 8.2 eV) beobachtet werden [KHS+99]. Für

Xenon liegen die Relaxationszeiten im ps-Bereich, daher ist die „hot luminescence“ nur ein schwacher Effekt. Die Emissionsbanden der lokalisierten Exzitonen sind gegenüber der des freien Exzitons stark Stokes-verschoben.

Die Emissionsbande des m-STE besteht aus zwei Anteilen (nach [Fug78, Fug88]): die M2-Bande (7.26 eV) wird durch Lokalisierung des Moleküls im ungestörten Gitter, d. h. intrinsisch, gebildet, die M1-Bande (7.07 eV) dagegen extrinsisch an Fehlstellen des Gitters. Beide Banden weisen Emissionen aus den tiefsten Schwingungsniveaus der elektronischen Zustände $^1\Sigma_u^+$ oder $^3\Sigma_u^+$ in den Grundzustand auf. Der Singulett-Zustand besitzt eine Lebensdauer von $\sim$1.3 ns, der Triplett-Zustand von $\sim$900 ns. Ab Temperaturen von etwa 60 K bildet sich eine dritte Emissionsbande (M3, 7.6 eV) aus, die mit steigender Temperatur immer dominanter wird. In [Zim87] werden verschiedene Möglichkeiten zur Bildung dieser Bande diskutiert.

Eine ausführliche Darstellung zur Lokalisierung von Exzitonen findet man in [Fug78, Zim87, SW96]. Die von Toyozawa [Toy83] und Rashba [Ras82] entwickelten theoretischen Konzepte werden von Fugol', Ratner und Tarasova [FRT92] im Hinblick auf feste Edelgase diskutiert. Neuere, auf der Kontinuumstheorie mit adiabatischer Näherung aufbauende Ansätze finden sich bei [Sch87, KS87, Kmi89, IR92, WK88]. Diese Theorie vernachlässigt die kinetischen Energie des Gitters, sofern $\hbar\omega_D \ll B$ ist. Für Edelgase mit akustischen Phononenenergien von wenigen meV ist dies der Fall.

3.3.3. Strahlender Zerfall des freien Exzitons

Die bisher vorgestellten Theorien und die nichtexponentiellen, temperaturabhängigen Abklingkurven des freien Exzitons lassen erkennen, daß die dynamischen Eigenschaften freier Exzitonen in Edelgaskristallen durch eine diffusionsartige Bewegung (vergl. Abschnitt 3.3.2 auf Seite 42), die Lokalisierungswahrscheinlichkeit und die optischen Konstanten beeinflußt werden. Eine einfache Beschreibung durch eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen und einer konstanten Zerfallsrate erwiesen sich in Fall des Anwachsens der Abklingzeiten mit steigenden Temperaturen als ungeeignet [VBF$^+$93]. Die oben genannten Einflüsse können in einer Monte-Carlo Simulation für die zeitaufgelöste Lumineszenz der freien Exzitonen explizit berücksichtigt werden [Var94, VRZ94]. Dabei muß das Exziton-Polariton Modell angewendet werden, weil eine starke Kopplung zwischen Exzitonen und elektromagnetischen Wellen besteht. In diesem Modell wird auf eine effektive strahlende Zerfallsrate verzichtet und statt dessen die Bewegung des Exziton-Polaritons, von der Anregung bis hin zum strahlenden Zerfall an der Kristalloberfläche simuliert. Die Monte-Carlo Simulation wird in [Var94, VRZ94] ausführlich beschrieben. An dieser Stelle sollen die einzelnen Schritte nur kurz dargestellt werden.

In einer Tiefe x unterhalb der Kristalloberfläche wird ein Exziton-Polariton erzeugt (P_2 in Abbildung 3.4 auf Seite 39) und sehr schnell in den sog. Bottleneckbereich der Dispersionskurve (P_1, bzw. A in Abbildung 3.5) gestreut. Anschließend erfolgt der Transport des

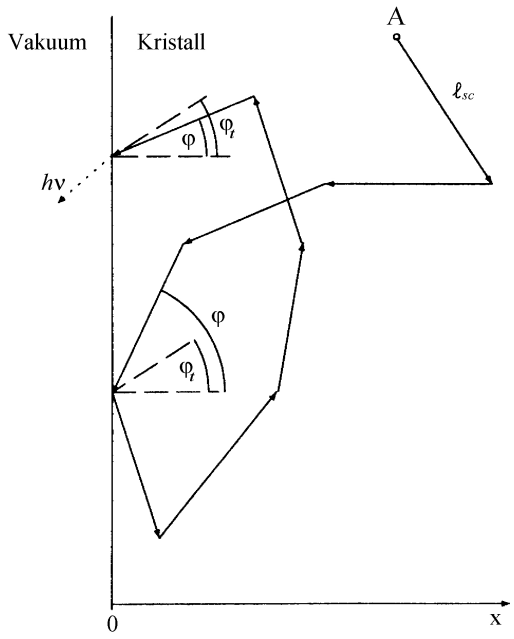


Abbildung 3.5.: *Schematisches Modell für den Transport eines Exziton-Polaritons zur Kristall-Vakuum Grenzfläche und anschließendem strahlenden Zerfall.*

Exziton-Polaritons über isotrope Streuung an akustischen Phononen, mit der Streulänge ℓ_{sc} an die Kristalloberfläche (vergl. Abbildung 3.5 und Abschnitt 3.3.2 auf Seite 42). Die Richtungsänderungen werden statistisch ermittelt. Für das Exziton besteht eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, nach einem Streuprozeß lokalisiert zu werden. Tritt dieser Fall ein, bevor das Exziton die Oberfläche erreicht hat, dann wird es als lokalisiertes Exziton gezählt. Die Simulation liefert so ein Verhältnis von freien und lokalisierten Exzitonen, wobei sie alle Zustände, die durch einen Lokalisierungsprozeß bevölkert werden, berücksichtigt. Alle Exziton-Polaritonen, die an der Kristalloberfläche reflektiert werden ($\varphi > \varphi_t$) nehmen weiter am Streuprozeß teil. Diejenigen, die an der Oberfläche nicht reflektiert werden, gelangen durch Transmission ins Vakuum und zählen zum strahlenden Zerfall des freien Exzitons. Hiermit ist die Simulation abgeschlossen. Das Exziton wird gezählt und die zugehörige Zeit berechnet. Anschließend wird die Simulation für die nächsten Exziton-Polaritonen berechnet. Die Tiefe der Anregung wird gemäß dem Absorptionsverhalten des Kristalls $I(x) = I_0 \cdot \exp(-Kx)$ für jeden Durchlauf variiert. Die zeitabhängige Intensität der Emission der freien Exzitonen ergibt sich aus der Anzahl austretender Teilchen in Abhängigkeit von der Anzahl benötigter Schritte. Die Zeit ist mit der Anzahl der Schritte durch die Gruppengeschwindigkeit und die Streulänge verknüpft. Die simulierten Abklingkurven werden mit einer Gaußfunktion entsprechend der Breite der

experimentellen Apparatefunktion gefaltet, um sie mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können. Die sich aus diesem Modell ergebenden Abklingkurven stimmen sehr gut mit den gemessenen überein.

Die optischen Konstanten wie Absorptionskoeffizient und Brechungsindex beeinflussen hauptsächlich die ersten Nanosekunden der Abklingkurven, sowie die Stärke des „Spikes“ [Var94]. Die Streulänge hat dagegen einen deutlich schwächeren Einfluß auf die ersten Nanosekunden. Die Lokalisierungsrate hat den stärksten Einfluß, insbesondere auf die langen Abklingzeiten. Die Berechnung der verschiedenen Lokalisierungsraten ist in [Var94] ausführlich dargestellt.

3.4. Entstehung sekundärer Exzitonen

Durch Wechselwirkung von Photonen, deren Energie größer als die der Bandlücke ist, mit Materie werden Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angeregt. Es entstehen Elektron-Loch Paare, wobei das Elektron im folgenden als Photoelektron bezeichnet wird. Über die Rekombination dieser Elektron-Loch Paare können Exzitonen gebildet werden, die man als sekundäre Exzitonen bezeichnet. Sekundäre Exzitonen können aber auch durch inelastische Elektron-Elektron Streuung erzeugt werden. Hierbei relaxieren die hochangeregten Photoelektronen ins Minimum des Leitungsbandes, und durch die frei werdende Energie können Valenzbandelektronen entweder unter Bildung von sekundären Elektron-Loch Paaren ins Leitungsband angeregt werden oder sie werden unter Bildung von sekundären Exzitonen in einen exzitonischen Zustand gestreut. Der Fall der inelastischen Loch-Elektron Streuung im Valenzband tritt in festem Xenon wegen der schmalen Valenzbänder nicht auf.

Durch Anregung mit VUV-Photonen erzeugte sekundäre elektronische Anregungen sind in den Lumineszenzspektren in einer Erhöhung der Quantenausbeute sichtbar, sobald die Photonenenergie eine bestimmte Schwelle überschreitet.

Bei der Zuordnung der experimentellen Beobachtungen zu den verschiedenen Streuzuständen kommt der Bestimmung der Schwellenenergie und der Produktionsrate für den jeweiligen Streuprozeß eine entscheidende Bedeutung zu. Eine strikt theoretische Berechnung der Schwellenenergien für Kristalle mit komplizierter Bandstruktur ist schwierig und wurde bisher noch nicht vollständig gelöst. Die meisten Berechnungen wurden bisher für Halbleiter durchgeführt.

Im folgenden sollen zwei verschiedene, zum Teil aus der Theorie der Halbleiter abgeleitete Modelle zur Bildung sekundärer Exzitonen vorgestellt werden: Einerseits das Elektron-Loch Rekombinationsmodell, wobei es hierbei unerheblich ist, ob das Elektron-Loch Paar direkt oder über einen Streuprozeß erzeugt wurde und andererseits die Erzeugung sekundärer Exzitonen und sekundärer Elektron-Loch Paare über die inelastische Elektron-Elektron Streuung.

3.4.1. Elektron-Loch Rekombinationsmodell

In diesem Abschnitt soll das dynamische Verhalten der durch Photonen erzeugten Ladungsträger an Hand des zeitlichen Verhaltens des freien Exzitons ($h\nu = 8.359\,\text{eV}$) betrachtet werden. Wie Lumineszenzmessungen gezeigt haben, werden freie Exzitonen sowohl nach direkter primärer Anregung mit Photonen im exzitonischen Bereich ($h\nu < E_g$), als auch nach primärer Anregung freier Elektron-Loch Paare ($h\nu > E_g$) beobachtet [SKK+98, SGK+99]. Diese, durch Rekombination gebildeten Exzitonen, werden als sekundäre Exzitonen bezeichnet (vergl. Abbildung 3.6). Die zeitaufgelöste Lumineszenz freier Exzitonen zeigt bei Anregungsenergien größer als der Bandabstand ein immer stärker werdendes Kaskadenverhalten.

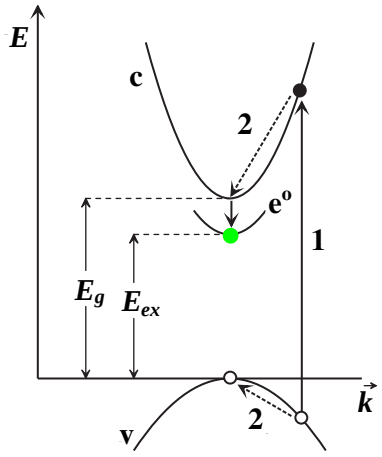


Abbildung 3.6.: *Erzeugung sekundärer Exzitonen durch Rekombination. Mit* 1 *wird die direkte Anregung durch Photonen bezeichnet. Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen die Thermalisierung der Elektronen (schwarzer Kreis) und Löcher (offener Kreis) über Streuung an akustischen Phononen. Der kurze durchgezogene Pfeil stellt die Rekombination des relaxierten Elektrons mit dem Loch zu einem Exziton (grauer Kreis) dar.* c*: Leitungsband,* v*: Valenzband,* e^o*: Exzitonenband.*

Die Bildung freier sekundärer Exzitonen läßt sich für Energien bis etwa 1.5 eV über der Bandlücke mit Hilfe eines von Indrek Reimand entwickelten Rekombinationsmodells erklären [RGK+99]. Hierbei werden die Thermalisierung der Elektronen über Streuung an akustischen Phononen und ein von der Temperatur der Ladungsträger abhängiger Rekombinationswirkungsquerschnitt angenommen. Im folgenden soll das Modell zusammen mit den verwendeten Anfangsbedingungen diskutiert werden.

Die sich aus der Photonenenergie $h\nu$ der Anregung ergebende Überschußenergie $E_{excess} = h\nu - E_g$ wird zwischen Photoelektron und Loch gemäß ihres Massenverhältnisses aufgeteilt. Für die anfänglichen kinetischen Energien von Loch E_h und Elektron E_e ergibt sich [SRLB92,

SGRM96]:

$$E_{e,h} = \frac{m_{h,e}}{m_e + m_h} \cdot E_{excess} \tag{3.32}$$

Diese Näherung ist nur für kleine Überschußenergien E_{excess} geeignet, denn aufgrund der schmalen Valenzbänder in Edelgaskristallen (Xe: 3 eV zusammen für das $j = 3/2$ und $j = 1/2$ Band, vergl. Tabelle 3.1 auf Seite 31) ist die anfängliche kinetische Energie der Löcher stark begrenzt. Für $E_{excess} = 1.5\,\text{eV}$ erhält man $E_h = 0.21\,\text{eV}$, so daß die kinetische Energie der Elektronen mit 1.29 eV schon in einem Bereich liegt, in dem die im folgenden vorausgesetzte, parabolische Näherung nicht länger geeignet ist. Die starke Anisotropie der effektiven Lochmasse [Rei67, Rat96] wurde in der obigen Berechnung nicht mit berücksichtigt. Das obere Valenzband zeigt in $\Gamma - \text{L}$ Richtung praktisch keine Dispersion [Rei67, BPP88], so daß sich die anfängliche kinetische Energie der Elektronen erhöhen würde. Die ursprüngliche Energieverteilung zwischen Elektronen und Löchern nach Gleichung 3.32 gilt daher nur in erster Näherung.

Die anfängliche Ladungsträgerdichte kann aus der Absorptionskonstanten K für die jeweilige Anregungsenergie [Bal62], dem Photonenfluß und der Größe des Fokus auf der Probe abgeschätzt werden. In der folgenden Abschätzung wird davon ausgegangen, daß alle absorbierten Photonen ein Photoelektron ins Leitungsband anregen. Die Literaturwerte für die Absorptionskonstante K liegen etwa zwischen $3 \cdot 10^5$ cm^{-1} (9.3 eV) [Bal62] und 10^6 cm^{-1} (8.3 eV) [Son77]. Hieraus ergibt sich für eine Anregungsenergie von 9.5 eV eine Eindringtiefe ($\propto 1/K$) von ~ 20 nm. Die absolute Reflektivität der Proben ist an unserem Experiment nicht meßbar. In alten Reflektivitätsmessungen wird sie bei einer Anregungsenergie von $\sim 9.3\,\text{eV}$ mit $\sim 10\%$ angegeben [Son77]. Für die Größe des Fokus wird eine Länge von 0.4 cm und eine Breite von $0.02 \ldots 0.04$ cm angenommen. Mit diesen Abschätzungen ergibt sich für die bei meinen Meßzeiten typischen Strahlströme von etwa 75 mA im 5-Bunch Betrieb und einem Auflösungsintervall von 0.23 nm bei einer Anregungsenergie von 9.5 eV eine anfängliche Ladungsträgerdichte in der Größenordnung von 10^{12} cm^{-3}.

Zwischen den ursprünglich erzeugten, hochangeregten Ladungsträgern finden über Coulomb-Wechselwirkungen Streuungen statt, die in sehr kurzer, weit unter der Zeitauflösung unseres Experimentes liegender Zeit zu einer Umverteilung der Ladungsträger in eine Maxwell-Boltzmann Verteilung für die kinetischen Energien führt. Damit kann für das Quasigleichgewicht eine Elektron- und Lochtemperatur (T_e und T_h) bestimmt werden [SRLB92]. Für Halbleiter liegt die Zeit, in der eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Ladungsträger erreicht wird, im Sub-Picosekunden Bereich [BKM$^+$96].

In den Modellrechnungen wird die anfängliche Elektronentemperatur aus der anfänglichen kinetischen Energie (Gleichung 3.32) abgeschätzt, die damit eine obere Grenze angibt. Eine ungenaue Abschätzung der Elektronentemperatur beeinflußt das dynamische Verhalten insbesondere bei kurzen Zeiten, bei denen in den experimentellen Daten das Streulicht enthalten ist. Im Modell wird die Größenordnung der durch Umverteilung erhaltenen Ladungsträgerdichte N_0 bestimmt, mit der sich der gesamte Kurvensatz beschreiben läßt (vergl. Kapitel 4.3.3).

Nachdem die hochangeregten Ladungsträger die Quasigleichgewichtsverteilung erreicht haben, erfolgt die Thermalisierung der Elektronen und Löcher über Streuung an akustischen Phononen. Der mittlere Energieverlust pro Elektron in der Maxwell-Boltzmann Verteilung der Temperatur T_e ist gegeben durch [Ulb73, Con67]:

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}E_e}{\mathrm{d}t} \right\rangle_{ac} = -\frac{8\sqrt{2}E_d^2 m_e^{5/2}}{\pi^{3/2}\hbar^4\rho}(k_B T_e)^{3/2}\left(\frac{T_e - T_L}{T_e}\right) \tag{3.33}$$

Mit der Kristalldichte ρ (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 31), der Boltzmannkonstante k_B sowie dem Deformationspotential für Elektronen $E_d = 0.79\,\mathrm{eV}$ [Rat96]. Diese Gleichung gilt auch für Löcher, wobei die entsprechenden Größen m_h und T_h einzusetzen sind. Aus dem Faktor $m^{5/2}$ folgt mit $m_e = 0.3\,m_0$ und $m_h = 2.1\,m_0$, daß die Löcher ihre kinetische Energie etwa um zwei Größenordnungen schneller verlieren als die Elektronen. Daher kann im folgenden für die Löcher die Kristalltemperatur T_L angenommen werden.

Da in Edelgaskristallen die optischen Phononen fehlen, ist die Thermalisierung der hochangeregten Elektronen gegenüber anderen Isolatoren oder Halbleitern stark verlangsamt. Für Xenon bei 157 K geben Sowada *et al.* , die die Methode der „time-resolved transient conductivity measurements“ angewendet haben [SWdH82], eine Thermalisationszeit von $\tau_{th} = 4.4$ ns an. Für eine Kristalltemperatur von 10 K ergibt sich mit $\tau_{th} \propto T_L^{-1/2}$ [SWdH82] eine Thermalisationszeit von etwa 20 ns. Dies ist allerdings nur eine grobe Abschätzung, da Streuung an Defekten und Fremdatomen die Thermalisierung beschleunigen kann.

Die Rekombination von Elektronen und Löchern zu Exzitonen ist ein kompliziertes quantenmechanisches Mehrteilchenproblem, das hier vereinfacht durch ein System von Ratengleichungen behandelt wird, deren Parameter sich eindeutig physikalischen Größen zuordnen lassen. Temperatureffekte werden durch die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts σ sowie der mittleren relativen Geschwindigkeit v_{rel} berücksichtigt. Unter Berücksichtigung des Einfangs von Ladungsträgern in Fehlstellen sowie nichtstrahlender Rekombinationsprozesse erhält man die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\frac{\mathrm{d}n_{e,h}(t)}{\mathrm{d}t} = G(t) - n_e(t)\,n_h(t)\,\sigma(T_e)\,v_{rel}(T_e) - \frac{n_e(t)}{\tau_{nr}} \tag{3.34}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{ex}(t)}{\mathrm{d}t} = n_e(t)\,n_h(t)\,\sigma(T_e)\,v_{rel}(T_e) - R(t) \tag{3.35}$$

Hierbei beschreiben $n_e(t), n_h(t)$ und $n_{ex}(t)$ die Elektron-, Loch- und Exzitonendichten. $G(t)$ ist die Erzeugungsrate von Elektronen und Löchern. Geht man von Quasigleichgewichts-Anfangsbedingungen aus, so beschreibt $G(t)$ die instantane Erzeugung von beweglichen Ladungsträgern der anfänglichen Dichte N_0. In den experimentellen Ergebnissen ist dies in dem gegenüber den Abklingkurven schmalen Anregungspuls sichtbar. In der ersten Gleichung beschreibt $n_e(t)\,n_h(t)\,\sigma(T_e)\,v_{rel}(T_e)$ die Abnahme der Elektronen- und Löcherkonzentration

durch Bildung von Exzitonen. τ_{nr} ist eine charakteristische Zeitkonstante, die den nichtstrahlenden Rekombinationskanal der Elektronen beschreibt. Diese Elektronen können somit nicht mehr zur Bildung des freien Exzitons beitragen und die Elektronenkonzentration wird zusätzlich verkleinert. τ_{nr} wird im folgenden auch kurz als nichtstrahlende Zeitkonstante bezeichnet. In der zweiten Gleichung beschreibt $n_e(t)\, n_h(t)\, \sigma(T_e)\, v_{rel}(T_e)$ die Bildung von Exzitonen durch Rekombination von Elektronen und Löchern. Der Term $R(t)$ beschreibt den Zerfall der gebildeten Exzitonen. In den Modellrechnungen wird hierfür die experimentelle Zerfallskurve des freien Exzitons bei einer gerade unterhalb der Bandlücke liegenden Anregungsenergie von $\sim 9.29\,\mathrm{eV}$ verwendet. Auf diese Weise werden alle Relaxationsprozesse zwischen Rekombination und Bevölkerung des emittierenden Zustandes implizit berücksichtigt. Für die mittlere relative Geschwindigkeit von Elektron und Loch gilt nach [APY80]

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi \mu}}, \tag{3.36}$$

wobei μ die reduzierte Masse angibt. Die zeitliche Entwicklung der Elektronentemperatur ergibt sich aus Gleichung 3.33:

$$T_e(t) = \frac{2}{3 k_B} E_e(t) \tag{3.37}$$

Die Berechnung des Wirkungsquerschnitts für die Elektron-Loch Rekombination basiert auf der Theorie von Abakumov *et al.* [APY80]. Sie beschreibt die Bildung von Exzitonen durch kontinuierlichen Energieverlust der Ladungsträger bis hin in den Bereich negativer Überschußenergie, d. h. in den gebundenen Zustand. In den Berechnungen von Abakumov *et al.* wird thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen und Löchern angenommen. Die Elektron- und Lochtemperaturen gehen nur über die Verteilungsfunktion $f(E)$ und die Geschwindigkeiten der Teilchen in das Endergebnis ein. Im Fall von kristallinem Xenon befinden sich Elektronen und Löcher allerdings nicht im thermischen Gleichgewicht, so daß die Formel für den Wirkungsquerschnitt leicht abgeändert werden muß. Der Parameter, der die Größe des Energieverlustes pro Streuereignis an akustischen Phononen beschreibt, hängt nicht von der Energie der Teilchen ab. Daher kann in Gleichung 11 aus [APY80] im Ausdruck für die Verteilung $f(E)$ der Elektron-Loch Paare bei positiven Temperaturen T^3 durch $T_e^{3/2} \cdot T_h^{3/2}$ ersetzt werden ($T_h = T_L$). Die ursprüngliche Boltzmann-Verteilungsfunktion wird also durch ein Produkt der Verteilungsfunktionen für Elektronen und Löcher mit verschiedenen Temperaturen ersetzt. Unter der Annahme, daß sowohl Elektronen als auch Löcher beweglich sind, ergibt sich der Wirkungsquerschnitt für die Bildung von Exzitonen zu [RGK$^+$99]:

$$\sigma_1(T_e) = \frac{16\sqrt{2}\, e^6 E_d^2}{3\sqrt{3\pi}\, \hbar^4 s \rho \varepsilon_0^3 \varepsilon_r^3} \frac{m_e^3}{\sqrt{m_h}} \frac{1}{\sqrt{k_B T_L}(k_B T_e)^2} \tag{3.38}$$

Hierbei ist e die Elektronenladung, s die mittlere Schallgeschwindigkeit und ε_r die relative Dielektrizitätskonstante (vergl. Tabelle 3.1 auf Seite 31). Die zeitliche Änderung des Wirkungsquerschnitts, die sich aus der Zeitabhängigkeit der Elektronentemperatur (Gl. 3.37) ergibt, ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

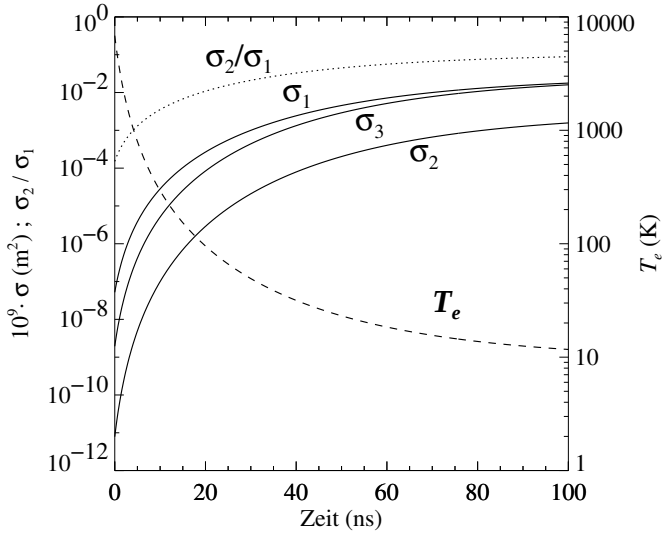


Abbildung 3.7.: *Zeitabhängigkeit der verschiedenen Rekombinationswirkungsquerschnitte.* σ_1 *bezeichnet den in diesen Modellrechnungen verwendeten Wirkungsquerschnitt nach Gl. 3.38.* σ_2 *kennzeichnet den Wirkungsquerschnitt für die Rekombination mit autolokalisierten Löchern nach Gl. 3.39.* σ_3 *stellt den Wirkungsquerschnitt nach Gl. 3.40 für Elektronen und Löcher im thermischen Gleichgewicht dar. Das Verhältnis von* σ_2 *und* σ_1 *ist als gepunktete Linie eingezeichnet. Die zeitliche Entwicklung der Elektronentemperatur* T_e *ist als gestrichelte Linie dargestellt. Weitere Einzelheiten siehe Text.*

Für Edelgaskristalle wird allgemein angenommen, daß die Löcher nach ihrer Erzeugung innerhalb weniger Picosekunden autolokalisiert werden (STH: self-trapped holes). Für Xenonkristalle zeigen Berechnungen von Umehara [Ume86] , daß die autolokalisierten Löcher metastabil sind, bzw. sich an der Stabilitätsgrenze befinden. Aus diesem Grund wird zum Vergleich ein Wirkungsquerschnitt für Rekombination von Elektronen mit positiv geladenen Zentren in Halbleitern, die in etwa den autolokalisierten Löchern entsprechen, angegeben [AY76]:

$$\sigma_2(T_e) = \frac{64}{24} \frac{(e^2 Z)^3 m_e^3 E_d^2}{\rho\, \varepsilon_0^3 \varepsilon_r^3 \hbar^4} \frac{1}{(k_B T_e)^3} \tag{3.39}$$

Hierbei gibt eZ die Ladung des Rekombinationszentrums an. Die Zeitabhängigkeit von $\sigma_2(T_e)$ ergibt sich ebenfalls aus Gleichung 3.37 und ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Der Wirkungsquerschnitt σ_2 ist erheblich kleiner als σ_1, wobei des Verhältnis aus beiden für längere Zeiten nahezu konstant ist, und nur für kurze Zeiten eine deutliche Zeitabhängigkeit aufweist.

Zum Vergleich ist in Abbildung 3.7 der nicht modifizierte Wirkungsquerschnitt σ_3 für die Rekombination von Elektronen und Löchern aus [APY80] mit eingezeichnet. Hier wird thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen und Löchern angenommen.

$$\sigma_3(T_e) = \frac{16\sqrt{2}\,e^6 E_d^2}{3\sqrt{3\pi}\,\hbar^4 s\,\rho\,\varepsilon_0^3\varepsilon_r^3}\,\frac{m_e^3}{\sqrt{m_h}}\,\frac{\sqrt{k_B T_e}}{(k_B T_e)^3} \tag{3.40}$$

Der Unterschied zum modifizierten Wirkungsquerschnitt $\sigma_1(T_e)$ (Gl. 3.38) ist klein. Alle Kurven in Abbildung 3.7 wurden mit den Anfangsbedingungen $E_{excess} = 1.03\,\text{eV}$, $E_e = 0.88\,\text{eV}$, $T_e = 6830\,\text{K}$, $T_L = 9.5\,\text{K}$, $s = 830\,\text{m/s}$, $E_d = 0.79\,\text{eV}$, $m_e = 0.35\,m_0$, $m_h = 2.1\,m_0$, sowie unter Vernachlässigung von nichtstrahlenden Verlusten berechnet. In den hier betrachteten Zeitintervallen von 50 bzw. 100 ns erreichen die Elektronen nie ein thermisches Gleichgewicht mit dem Kristallgitter. Bedingt durch die starke Änderung der Elektronentemperatur variiert auch der Rekombinationswirkungsquerschnitt um mehr als vier Größenordnungen.

Die Ratengleichungen 3.34 und 3.35 wurden für die folgenden Berechnungen numerisch gelöst. Der zentrale Teil des Programmlistings ist im Anhang B auf Seite 123 dokumentiert. In Abbildung 3.8 sind die mit diesem Programm berechneten Abklingkurven des freien Ex-

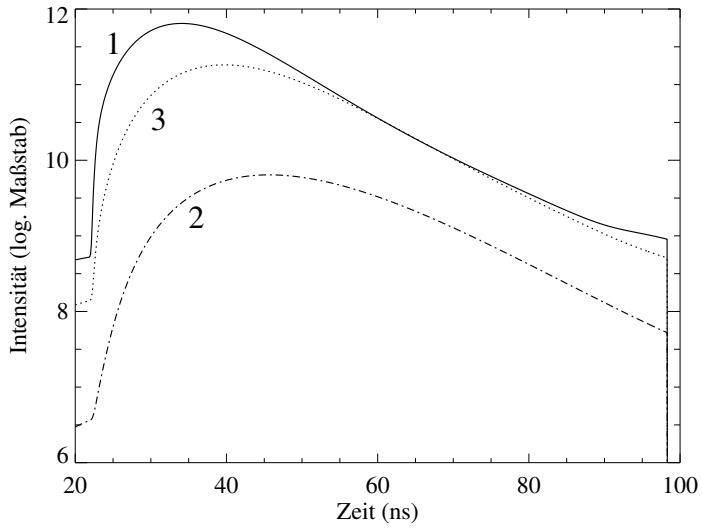


Abbildung 3.8.: *Berechnete Abklingkurven des freien Exzitons für verschiedene Rekombinationswirkungsquerschnitte.* „1“ *kennzeichnet die mit Hilfe des modifizierten Wirkungsquerschnitts* σ_1 *(Gl. 3.38) berechnete Abklingkurve. Hierbei befinden sich Elektronen und Löcher nicht im thermischen Gleichgewicht. Mit* „3“ *wird die für den Wirkungsquerschnitt* σ_3 *(Gl. 3.40) berechnete Abklingkurve bezeichnet. Hier liegt thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen und Löcher vor. Die Kurve* „2“ *stellt die Abklingkurve unter Rekombination mit autolokalisierten Löchern (*σ_2*, Gl. 3.39) dar. Nähere Angaben finden sich im Text.*

zitons für die verschiedenen Rekombinationswirkungsquerschnitte dargestellt. Die Abklingkurven wurden mit den folgenden Parametern berechnet: $E_{excess} = 1.03\,\text{eV}$, $m_e = 0.35\,m_0$, $N_0 = 1 \cdot 10^{10}\text{cm}^{-3}$, $E_d = 0.79\,\text{eV}$, $s = 830$ m/s, $T_L = 9.5$ K und $\tau_{nr} = 10$ ns. Für kurze Zeiten ist der Wirkungsquerschnitt σ_3 niedriger als σ_1 (siehe Abbildung 3.7). Dieses macht sich in einem etwas langsameren Anstieg der Abklingkurve „3“ sowie einer um etwa einer halben Größenordnung niedrigeren Intensität bemerkbar. Für längere Zeiten ab etwa 50 ns unterscheiden sich die Wirkungsquerschnitte σ_1 und σ_3 kaum noch und auch die beiden Abklingkurven zeigen nahezu identische Intensität und dasselbe Abklingverhalten. Da der Rekombinationswirkungsquerschnitt σ_2 deutlich kleiner als σ_1 und σ_3 ist (Abb. 3.7), unterscheidet sich die Abklingkurve „2“ für σ_2 hauptsächlich durch eine um etwa zwei Größenordnungen niedrigere Konzentration der gebildeten Exzitonen von den beiden anderen Kurven. Die Relaxation der Elektronen und die Bildung von Exzitonen laufen daher wesentlich langsamer ab als in den beiden anderen Fällen. Dieses macht sich im deutlich langsameren Anstieg der Abklingkurve „2“ in Abbildung 3.8 bemerkbar.

Die Wahl des für die folgenden Berechnungen verwendeten Rekombinationswirkungsquerschnittes wird dadurch erschwert, daß in unserem Experiment freie, d.h. bewegliche Exzitonen beobachtet werden. Die von den sich an der Stabilitätsgrenze befindlichen autolokalisierten Löchern eingefangenen Elektronen werden daher ebenfalls als freie Exzitonen beobachtet. Dieser Fall wird aber in der Theorie der Rekombination an positiv geladenen Zentren nicht berücksichtigt, so daß dieser Wirkungsquerschnitt hier nur vergleichend betrachtet wird. In allen folgenden Berechnungen wird der Wirkungsquerschnitt σ_1 für Elektronen und Löcher, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden, verwendet.

Einfluß der verschiedenen Fitparameter auf die Abklingkurven

Im Prinzip kann man alle physikalischen Eingangsdaten, d.h. die effektive Elektronenmasse m_e, die Anregungsdichte N_0, das Deformationspotential E_d, die Schallgeschwindigkeit s, die Kristalltemperatur T_L und die nichtstrahlende Zeitkonstante τ_{nr} als Fitparameter verwenden. Da es jedoch unsicher ist, ob das Fitergebnis alle Parameter in eindeutiger Weise festlegt, werden möglichst viele Eingabedaten aus der Literatur [Rös76, Fug78, Rat96] und dem Experiment entnommen und fest vorgegeben. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie das Ergebnis von den verschiedenen Fitparametern abhängt, werden im folgenden die Eingabedaten aus Tabelle 3.3 vorgegeben und dann jeweils ein Parameter um seinen Standardwert herum variiert. Um die berechneten mit den experimentellen Abklingkurven vergleichen zu können, werden sie mit der experimentellen Zerfallskurve des freien Exzitons $R(t)$, gemessen bei $\sim 9.29\,\text{eV}$, gefaltet. Der Einfluß der experimentellen Kurve ist in Abbildung 3.9 in den schmalen, schnell abfallenden Kurven zu sehen, die im Ausläufer die wellige Struktur der Meßkurve aufweisen. Nach der Faltung werden Dunkelpulse addiert, anschließend werden die Kurven normiert und logarithmiert. Alle gezeigten Kurven sind für die Überschußenergie $E_{excess} = 1.03\,\text{eV}$ gerechnet.

effektive Elektronenmasse m_e	(m_0)	0.35
Anregungsdichte N_0	(cm^{-3})	$1 \cdot 10^{10}$
Deformationspotential E_d	(eV)	0.79
Schallgeschwindigkeit s	(m/s)	830
Kristalltemperatur T_L	(K)	9.5
nichtstrahlende Zeitkonstante τ_{nr}	(ns)	-

Tabelle 3.3.: *Eingabedaten für die Berechnung der Abklingkurven des freien Exzitons im Rekombinationsmodell.*

Als erstes wird die Abhängigkeit von der *effektiven Elektronenmasse* m_e untersucht. Sie ist in Abbildung 3.9 (a) dargestellt. Von oben nach unten sind die Kurven für zunehmende effektive Elektronenmasse aufgetragen: $0.25m_0$ (durchgezogen), $0.35\,m_0$ (gestrichelt), $0.45\,m_0$ (gepunktet), $0.55\,m_0$ (durchgezogen) und $0.75\,m_0$ (gestrichelt). Mit zunehmender effektiver Elektronenmasse verringert sich die Relativgeschwindigkeit zwischen Elektronen und Löchern ($v_{rel} \sim \sqrt{1/\mu}$), wobei μ die reduzierte Masse des freien Elektron-Loch Paares angibt. Die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination vergrößert sich. Weiterhin verlieren die Elektronen ihre Energie in sehr viel weniger Zeitschritten, so daß es zu einem sehr schnellen Abfall der Abklingkurven kommt. Dieses Bild verdeutlicht ebenso den um zwei Größenordnungen schnelleren Energieverlust der Löcher. In [Rös76] wird für die theoretische effektive Elektronenmasse im ersten Leitungsband $0.35\,m_0$ angegeben.

Die Variation der Abklingkurven mit steigender *anfänglicher Anregungsdichte* N_0 ist in Abbildung 3.9 (b) veranschaulicht. Von oben nach unten nimmt die Anregungsdichte von $1 \cdot 10^9 \mathrm{cm}^{-3}$ (durchgezogen) bis $1 \cdot 10^{13} \mathrm{cm}^{-3}$ (gestrichelt) um jeweils eine Größenordnung zu. Der mit steigender Anregungsdichte immer schneller werdenden Abfall der Abklingkurven erklärt sich durch die zunehmende anfängliche Konzentration der Elektronen und Löcher, d.h. der Faktor $n_e(t)\,n_h(t)\,\sigma(T_e)\,v_{rel}(T_e)$ der Ratengleichungen 3.34 und 3.35, der die Bildung von Exzitonen beschreibt, vergrößert sich. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration werden daher pro Zeitintervall mehr Exzitonen gebildet und die Abklingkurven verlaufen steiler. In der Auswertung (siehe Kapitel 4.3.3) wird der Parameter N_0 für einen Kurvensatz durch Anpassung an die experimentellen Kurven festgelegt.

Die Abhängigkeit der Abklingkurven vom *Deformationspotential* E_d ist in Abbildung 3.9 (c) gezeigt. Die Kurven sind von oben nach unten für zunehmendes Deformationspotential von $E_d = 0.5\,\mathrm{eV}$ (durchgezogen) bis $1.5\,\mathrm{eV}$ (gepunktet) in $0.2\,\mathrm{eV}$ Schritten gezeigt. Eine Deformation des Kristallgitters bewirkt eine Verschiebung des Leitungsbandbodens, die Stärke der Verschiebung wird als Deformationspotential bezeichnet [Rat96]. Das Deformationspotential des Gitters ist u.a. verantwortlich für die Streuung von Elektronen mit akustischen Phononen (vergl. Abschnitt 3.3.2). Je größer das Deformationspotential ist, desto stärker ist die Wech-

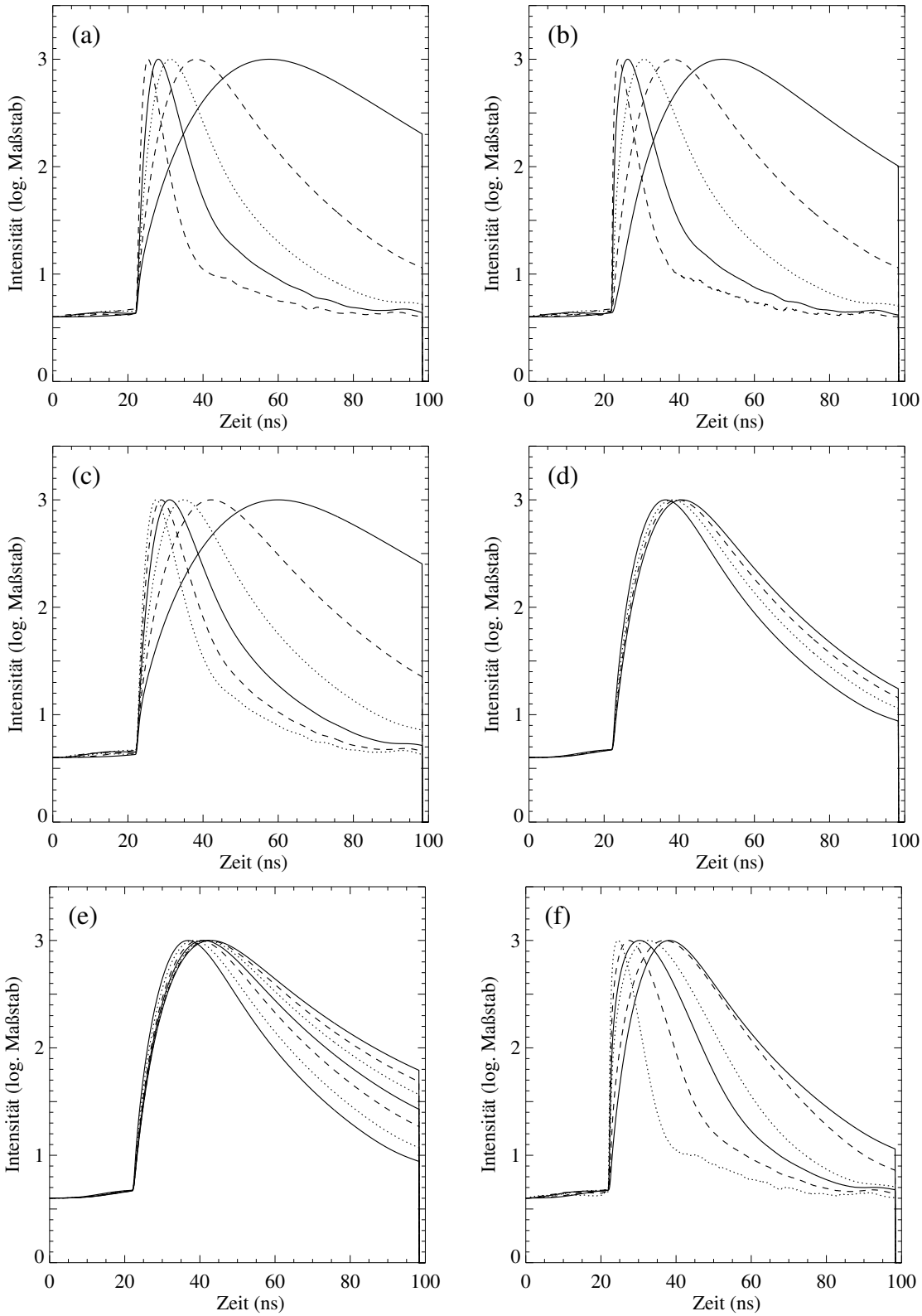


Abbildung 3.9.: *Modellrechnungen von Abklingkurven des freien Exzitons für* $E_{excess} = 1.03\,eV$*, unter Variation von* (a): m_e*,* (b): N_0*,* (c): E_d*,* (d): s*,* (e): T_L *und* (f): τ_{nr}*.*

selwirkung mit den akustischen Phononen und desto schneller verlieren die Elektronen ihre Energie und können rekombinieren. Für die Berechnungen wird das in [Rat96] angegebene, experimentell bestimmte Deformationspotential für Elektronen von $E_d = 0.79\,\mathrm{eV}$ verwendet. Durch Analyse von Reflexionsspektren läßt sich auch ein Deformationspotential für Exzitonen angeben. Kink *et al.* [KS79] erhalten $E_d = 1.3\,\mathrm{eV}$, was durch theoretische Berechnungen bestätigt wird.

Die Änderung der Form der Abklingkurven unter Variation der *Schallgeschwindigkeit s* ist in Abbildung 3.9 (d) aufgezeigt. Die Kurven sind von oben nach unten mit den Schallgeschwindigkeiten $s = 1430$ m/s (durchgezogen), 1130 m/s (gestrichelt), 830 m/s (gepunktet) und $s = 530$ m/s (durchgezogen) berechnet. Als einzige Größe in unseren Berechnungen ist der Rekombinationswirkungsquerschnitt umgekehrt proportional zur Schallgeschwindigkeit. Mit steigendem s wird also die Wahrscheinlichkeit, Exzitonen zu bilden, kleiner, was sich in den Abklingkurven als langsamerer Anstieg und Abfall bemerkbar macht. Da die Schallgeschwindigkeit experimentell genau bestimmt ist [Fug78], wird ihr Wert fest vorgegeben. Die Berechnungen erfolgen mit $s = 830$ m/s (Tabelle 3.1).

In Abbildung 3.9 (e) ist der Einfluß der *Kristalltemperatur* T_L auf die Abklingkurven dargestellt. Von oben nach unten wurden die Berechnungen mit $T_L = 60$ K (durchgezogen), 50 K (gestrichelt),..., 10 K (gepunktet) und 5 K (durchgezogen) durchgeführt. Bei hohen Kristalltemperaturen, die in der Nähe der Sublimationstemperatur liegen, verläuft die Rekombination deutlich langsamer, da der Rekombinationswirkungsquerschnitt abnimmt (siehe Gl. 3.38). Bei diesen Temperaturen erfolgt schon in den hier betrachteten Zeiten eine Thermalisierung der Elektronen. Dieses ist für niedrige Kristalltemperaturen nicht der Fall.

Der Einfluß von *Verlustkanälen für die Elektronen* mit einer charakteristischen nichtstrahlenden Zeitkonstante τ_{nr} ist in Abbildung 3.9 (f) zu sehen. Von innen nach außen sind die Kurven mit einem τ_{nr} von 2 ns (gepunktet), 4 ns (gestrichelt), 6 ns (durchgezogen), 8 ns (gepunktet), 20 ns (gestrichelt) gerechnet. Die äußerste Kurve (durchgezogene Linie) wurde ohne nichtstrahlende Rekombinationskanäle berechnet. Je kleiner die nichtstrahlende Zeitkonstante ist, desto größer ist die nichtstrahlende Verlustrate. Hierdurch werden die Abklingkurven im Vergleich zu der ohne nichtstrahlende Verluste deutlich schmaler. Bei kleinerem τ_{nr} wird die Zahl der zur Exzitonenbildung zur Verfügung stehenden Elektronen zusätzlich reduziert. Je größer dagegen die nichtstrahlende Zeitkonstante ist, desto kleiner wird die nichtstrahlende Verlustrate und die Kurven näheren sich in der Breite dem Verlauf ohne zusätzliche Verluste an. Bei den schmalen Kurven ist deutlich der Einfluß der experimentellen Zerfallskurve des freien Exzitons zu sehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß alle Eingabeparameter die Form der berechneten Abklingkurven beeinflussen. Der Einfluß der Schallgeschwindigkeit und der Kristalltemperatur ist sehr niedrig, und da sich diese Werte gut bestimmen lassen, werden sie während der Berechnungen konstant gehalten. Die effektive Elektronenmasse hat einen großen Einfluß auf die Kurvenform, daher wird dieser Parameter angepaßt, wobei der Startwert der Literatur entnommen wird. Das Deformationspotential der Elektronen wird nicht als Fitparameter

benutzt. Als Fitparameter werden daher nur die anfängliche Ladungsträgerkonzentration, die nichtstrahlende Zeitkonstante sowie die effektive Elektronenmasse benutzt. Die Fits an die experimentellen Daten sowie die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3.3 vorgestellt.

3.4.2. Inelastische Elektron-Elektron Streuung: Single-Parabolic-Branch-Band Modell

Im folgenden soll eine vereinfachte Theorie zur Abschätzung der Schwellenenergien und Produktionsraten bei der Erzeugung sekundärer Elektron-Loch Paare und Exzitonen durch die inelastische Elektron-Elektron Streuung vorgestellt werden [LFK+96]. Die Verteilung der Photoelektronen und Löcher wird durch die Bandstruktur des Kristalls sowie durch die Wahrscheinlichkeit der optischen Übergänge bestimmt. Im Rahmen des **S**ingle-**P**arabolic-**B**ranch-**B**and Modells (SPBB) wird ein Kristall mit parabolischem Valenz- und Leitungsband betrachtet, wobei die Extrema am Γ-Punkt $(\vec{k} = 0)$ der Brillouinzone liegen. Für den Fall der Beteiligung von Phononen wird dieses vereinfachte Modell in Abbildung 3.10 veranschaulicht. Durch einen direkten Interbandübergang (Übergang 1 in Abb. 3.10) wird ein Photoelektron

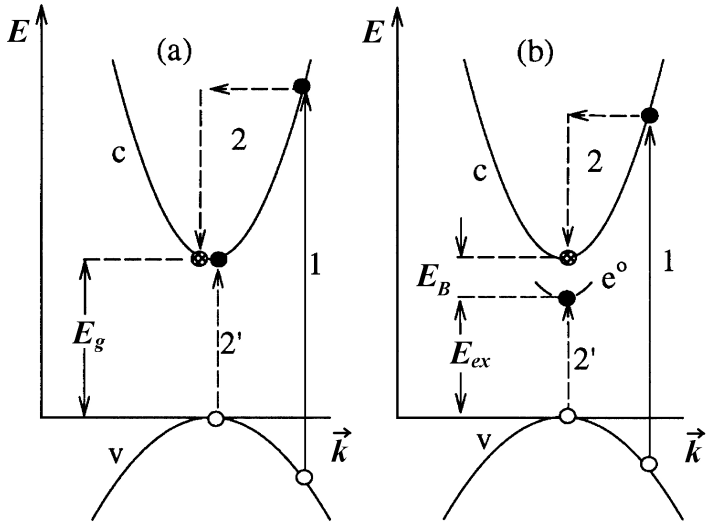


Abbildung 3.10.: *Vereinfachtes Modell zur inelastischen Elektron-Elektron Streuung mit Phononenbeteiligung. Die Impulserhaltung wird im Schritt 2 durch die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons gewährleistet, dessen Energie vernachlässigbar klein ist (horizontaler Pfeil).* (a) *Erzeugung eines Elektron-Loch Paares: Das gestreute Elektron wurde aus Gründen der Darstellung leicht nach links verschoben gezeichnet; tatsächlich wird es ins Leitungsbandminimum bei* $\vec{k} = 0$ *gestreut.* (b) *Erzeugung eines Exzitons,* v*: Valenzband,* c*: Leitungsband,* e°*: exzitonisches Band,* E_g*: Energie der Bandlücke,* E_B*: Bindungsenergie des Exzitons,* $E_{ex} = E_g - E_B$*: Energie des Exzitons. Nach [Kir95].*

mit der effektiven Masse m_e (gefüllter Kreis) in das Leitungsband angeregt und ein Loch der effektiven Masse m_h im Valenzband (offener Kreis) erzeugt. Die sich aus der Photonenenergie $h\nu$ der Anregung ergebende Überschußenergie wird zwischen Photoelektron und Loch gemäß ihres effektiven Massenverhältnisses aufgeteilt (Gleichung 3.32). Das Loch trägt daher einen Teil der Anregungsenergie, so daß das Elektron nicht die gesamte kinetische Energie übernimmt. Anschließend wird das hochangeregte Photoelektron durch inelastische Streuung an einem Valenzelektron in das Minimum des Leitungsbandes gestreut (Übergang 2), wobei die Impulserhaltung durch Phononenbeteiligung gewährleistet wird. Durch die bei diesem Übergang freiwerdende Energie kann gleichzeitig ein weiteres Valenzelektron in das Leitungsband oder in ein Exzitonenband angeregt werden (Übergang $2'$). Vom quantenmechanischen Standpunkt aus kann diese, durch Stöße stattfindende, Interbandanregung als Intraband-Augerübergang mit der Bildung sekundärer Anregungen betrachtet werden. Diese werden als sekundäre Elektron-Loch Paare bzw. Exzitonen bezeichnet. Das ins Leitungsbandminimum gestreute Photoelektron wird nun durch den gemusterten Kreis, das zusätzlich angeregte, sekundäre Elektron durch den gefüllten Kreis dargestellt.

Die inelastische Streuung (Schritt 2 und $2'$) eines Photoelektrons an einem Valenzelektron ohne Phononenbeteiligung ist ebenfalls möglich. Die Energie- und Impulserhaltung beim Streuprozeß erfordern dann jedoch eine größere kinetische Energie des Photoelektrons am Einsatz der inelastischen Streuung, weil das sekundäre Elektron-Loch Paar bzw. Exziton nicht mehr am Γ-Punkt mit $\vec{k} = 0$ erzeugt werden kann.

Bei den folgenden Betrachtungen werden die Schwellenwerte der kinetischen Energien der Ladungsträger mit E_{th} und die der Photonenenergien mit $h\nu_{th}$ bezeichnet. Diese berechnen sich nach [Vas96] aus den Schwellenwerten der kinetischen Energie des Photoelektrons E_{th}^{pe} sowie des zugehörigen Loches E_{th}^{h}:

$$h\nu_{th} = E_g + E_{th}^{pe} + E_{th}^{h} \qquad \text{wobei} \qquad E_{th}^{h} = \frac{m_e}{m_h} \cdot E_{th}^{pe} \tag{3.41}$$

Für die Erzeugung eines sekundären Elektron-Loch Paares sowie eines sekundären Exzitons ergeben sich im SPBB-Modell die folgenden Schwellenwerte:

Schwellenwerte zur Erzeugung eines sekundären Elektron-Loch Paares		
	ohne Phononenbeteiligung	
kinetische Energie	$E_{th}^{e-h} = E_{th}^{pe} = E_g \cdot (1 + \frac{m_e}{m_e+m_h})$	[Vas96]
Photonenenergie	$h\nu_{th}^{e-h} = 2E_g \cdot (1 + \frac{m_e}{m_h})$	[LFK+96]
Produktionsrate	$W_{e-h}(E) \propto (E - E_{th}^{e-h})^2$	[Kel60]
	mit Phononenbeteiligung	
Photonenenergie	$h\nu_{th}^{e-h} = E_g + E_g \cdot (1 + \frac{m_e}{m_h})$	[LFK+96]

(3.42)

Schwellenwerte zur Erzeugung eines sekundären Exzitons		
	ohne Phononenbeteiligung	
kinetische Energie	$E_{th}^{ex} = E_{th}^{pe} = E_{ex} \cdot (1 + \frac{m_e}{m_e+m_h})$	[Vas96]
Photonenenergie	$h\nu_{th}^{ex} = E_g + E_{ex} \cdot (1 + 2\frac{m_e}{m_h})$	[LFK$^+$96]
Produktionsrate	$W_{ex}(E) \propto \sqrt{(E - E_{th}^{ex})}$	[VFM99a]
	mit Phononenbeteiligung	
Photonenenergie	$h\nu_{th}^{ex} = E_g + E_{ex} \cdot (1 + \frac{m_e}{m_h})$	[LFK$^+$96]

(3.43)

Hier bezeichnet E_g den Bandabstand und E_{ex} die Energie des $n = 1$ Exzitons. Mit E wird die kinetische Energie des anfänglich erzeugten Elektrons bezeichnet. Wird beim Streuprozeß die Teilnahme von Phononen berücksichtigt, kann jeder der Prozesse bereits für eine kinetische Energie des Photoelektrons von E_g bzw. E_{ex} (Übergänge 2, 2' in Abb. 3.10) stattfinden, da die Impulserhaltung durch die Phononen gewährleistet wird.

In Isolatoren mit großer Bandlücke, wie z. B. festem Xenon, benötigt ein Photoelektron kinetische Energien von $\sim 10\,\mathrm{eV}$ oberhalb der Bandkante, um über Elektron-Elektron Streuung sekundäre elektronische Anregungen erzeugen zu können. Die typischen, bei diesen Energien übertragenen Impulse liegen in der effektiven Massennäherung bei etwa $|\vec{k}| \approx 9 \cdot 10^9 \mathrm{m}^{-1}$. In der Näherung freier Elektronen würde sich $|\vec{k}| \approx 1.6 \cdot 10^{10} \mathrm{m}^{-1}$ ergeben, was schon größer als die Dimension der ersten Brillouinzone wäre. Im fcc Gitter liegt der Rand der ersten Brillouinzone ($\Gamma \to \mathrm{X}$) bei $2\pi/a$. Mit der Gitterkonstanten $a = 6.13$ Å (Tab. 3.1) ergibt sich am X-Punkt $|\vec{k}| \approx 1 \cdot 10^{10} \mathrm{m}^{-1}$. Die Anregung erfolgt also schon hoch ins Leitungsband, so daß die komplizierte Bandstruktur nicht mehr mittels einer einfachen parabolischen Näherung beschrieben werden kann. Die Streuung findet an den Grenzen der ersten Brillouinzone statt, an der die Bänder bereits eine starke Abweichung von der parabolischen Form zeigen. Die parabolische Näherung für die Dispersion von Leitungs- und Valenzband ist nur in einer begrenzten Region um $\vec{k} = 0$ gerechtfertigt. Das SPBB-Modell eignet sich daher nur für eine Abschätzung der Schwellenenergien, obwohl es für Halbleiter mit kleiner Bandlücke gute Ergebnisse liefert.

In festem Xenon zeigen die Messungen eine klare Schwelle für die Erzeugung sekundärer Exzitonen durch inelastische Elektron-Elektron Streuung nach der Absorption von Photonen. Die gemessenen Schwellen liegen deutlich niedriger als durch Gleichung 3.43 vorhergesagt. Im folgenden Abschnitt soll daher ein weiterführendes Modell zur Beschreibung des Leitungsbandes vorgestellt werden, das eine genauere Berechnung der Schwellenwerte und Produktionsraten für sekundäre elektronische Anregungen in Isolatoren ermöglicht.

3.4.3. Inelastische Elektron-Elektron Streuung: Multiple-Parabolic-Branch-Band Modell

Neue, analytische Ausdrücke zur Berechnung der Schwellenenergie und der Produktionsrate bei der Erzeugung sekundärer elektronischer Anregungen können mit Hilfe des **M**ultiple-**P**arabolic-**B**ranch-**B**and Modells (MPBB) [VFM98, VFM99b] hergeleitet werden. Dieses neue, auf der Polarisationsnäherung [Vas96] basierende Modell beschreibt das Leitungsband im Fall von Isolatoren mit großer Bandlücke und Energien um 10 eV über dem Leitungsbandboden näherungsweise durch einen Satz parabolischer Bänder für freie Elektronen mit der effektiven Masse $m_e = m_0$. Im reziproken Raum sind diese Bänder gegenüber der ersten Brillouinzone um reziproke Gittervektoren $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ verschoben. Hierbei sind n_i ganze Zahlen und $\vec{b}_i$ die primitiven reziproken Gittervektoren. Dieses entspricht einer Darstellung im erweiterten Brillouinzonenschema Ω_∞. Betrachtet man nur die erste Brillouinzone Ω_B, so gibt $\vec{G}$ den Zweig der jeweiligen Dispersionsrelation an. Die Dispersionsrelationen lauten allgemein

$$E_e(\vec{k}) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_e}, \quad \vec{k} \in \Omega_\infty \qquad \text{oder} \qquad E_e^{\vec{G}}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2(\vec{k}-\vec{G})^2}{2m_e}, \quad \vec{k} \in \Omega_B\,, \tag{3.44}$$

wobei als Energienullpunkt, auch für die folgenden Betrachtungen, der Boden des Leitungsbandes gewählt wird. In Abbildung 3.11 sind die Dispersionsrelationen in der Näherung freier Leitungsbandelektronen für festes Xenon dargestellt. Jeder Zustand im Leitungsband kann eindeutig durch $\vec{k}$ und $\vec{G}$ beschrieben werden.

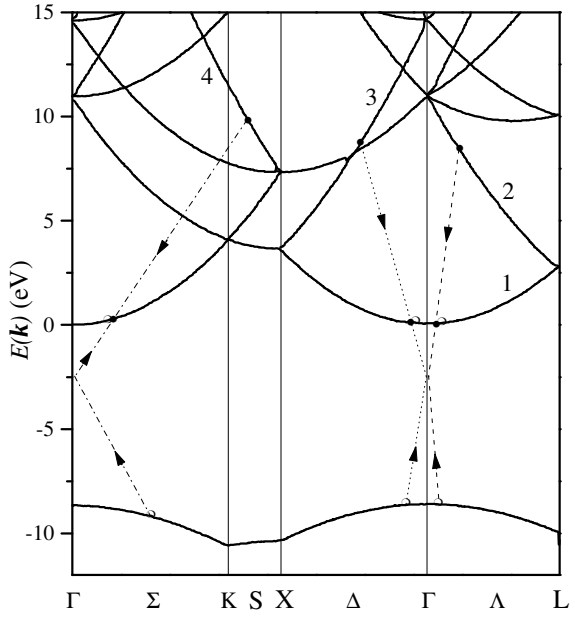


Abbildung 3.11.: *Dispersionsrelationen für freie Elektronen ($m_e = m_0$) im Leitungsband sowie Löcher (m_h) im Valenzband eines fcc Gitters, berechnet für festes Xenon in der MPBB-Näherung. Für die mit Zahlen gekennzeichneten Zweige werden im nächsten Abschnitt die Schwellenenergien, die in Tabelle 3.4 zusammengefaßt sind, berechnet. Die entsprechenden Streuprozesse sind schematisch eingezeichnet. Aus [VFM99b].*

Zur Beschreibung der Dispersionsrelation der Löcher im Valenzband (siehe Abbildung 3.11) wird die effektive Masse verwendet:

$$E_h(\vec{k}) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_h} + E_g\,, \quad \vec{k} \in \Omega_B \tag{3.45}$$

Die Breite des Valenzbandes ist durch $E_v = \hbar^2(k_{max})^2/2m_h$ gegeben, wobei k_{max} der größte Abstand zwischen dem Γ-Punkt und dem Rand der ersten Brillouinzone (X-Punkt) ist. Im MPBB-Modell kann ein Photoelektron nicht nur wie im SPBB-Modell in den Zweig mit gleichem $\vec{G}$ gestreut werden, sondern auch in Zweige mit $\vec{G}_1 \neq \vec{G}$. Die formale Beschreibung entspricht denen von Umklapp-Prozessen.

Für Elektronenenergien kleiner als $\hbar^2(k_{min})^2/2m_e$, wobei k_{min} der kleinste Abstand zwischen dem Γ-Punkt und dem Rand der Brillouinzone (L-Punkt im fcc Gitter) ist, gibt es nur einen Zweig mit $\vec{G} = 0$. Da die Schwellenenergien für inelastische Elektron-Elektron Streuung auch in diesem Bereich liegen, sind Übergänge vom einzigen Valenzband nur in den niederenergetischen Zweig mit $\vec{G} = 0$ des Leitungsbandes möglich.

Berechnung der Schwellenenergien

Mit Hilfe der Polarisationsnäherung [Vas96], die Streuprozesse als Emission von virtuellen Photonen, gefolgt von deren Absorption im Medium, beschreibt, lassen sich im MPBB-Modell die Schwellenenergien sowie die Produktionsraten für die Erzeugung sekundärer Exzitonen und Elektron-Loch Paare herleiten. Die Ergebnisse sollen im folgenden kurz dargestellt werden. Eine ausführliche Herleitung ist in [VFM98, VFM99a] nachzulesen. Aus dem allgemeinen Ausdruck für die Erzeugung von Exzitonen und Elektron-Loch Paaren kann eine obere (E^+_{th}) und eine untere Schwelle (E^-_{th}) für die kinetische Energie der Photoelektronen berechnet werden:

$$E^{\pm}_{th,Q} = E^0_{th} \pm 2\mu\sqrt{E_Q}\sqrt{(1+\mu)(E_i+\mu E_Q)} + \mu(1+2\mu)E_Q \tag{3.46}$$

Mit $\mu = m_e/(m_e+m_h)$, $m_e = m_0$, $E_Q = \hbar^2Q^2/2m_e$ und $Q = |\vec{Q}|$, wobei $\vec{Q} = \vec{G}_1 - \vec{G}$ die Verschiebung zwischen den parabolischen Zweigen im reziproken Raum angibt. E^0_{th} gibt die Schwellenenergie für $\vec{Q} = 0$ an:

$$E^0_{th} = (1+\mu)E_i \tag{3.47}$$

Mit E_i wird die Absorptionsschwelle für Photonen zur Bildung von Elektron-Loch Paaren ($E_i = E_g$) bzw. Exzitonen ($E_i = E_{ex}$) bezeichnet.

Für den Fall $\vec{Q} = 0$ (Punkt 1 in Abbildung 3.12) erhält man genau die unter Vernachlässigung der Phononenbeteiligung in Gleichung 3.42 und 3.43 angegebenen kinetischen Energien

als Schwellenwerte. Verglichen mit dem SPBB-Modell kann die Schwellenenergie $E^{\pm}_{th,Q}$ nun deutlich niedriger liegen, da jetzt Übergänge in andere Zweige des Leitungsbandes möglich sind. Dieses ist in Abbildung 3.12 an dem Verlauf der Schwellenenergie in Abhängigkeit von $Q = |\vec{Q}|$ zu erkennen (durchgezogene Kurven). An den mit 2, 3 und 4 gekennzeichneten Punkten liegt die Schwellenenergie für die Bildung sekundärer Elektron-Loch Paare und Exzitonen deutlich unter der mit dem SPBB-Modell berechneten Schwelle (Punkt 1).

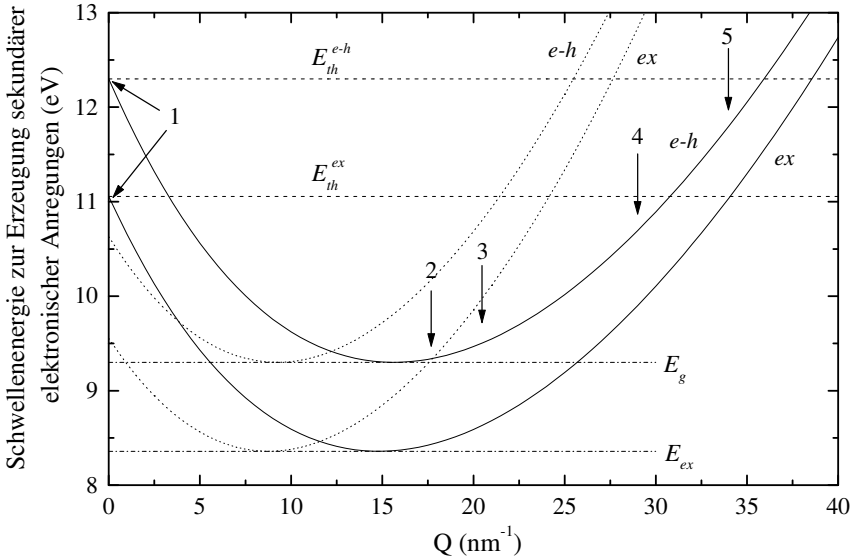


Abbildung 3.12.: *Untere Schwellenenergien für die Erzeugung sekundärer $n = 1$ Exzitonen (ex) und Elektron-Loch Paare ($e-h$) durch inelastische Elektron-Elektron Streuung. Berechnet nach Gleichung 3.46 in Abhängigkeit von $Q = |\vec{Q}|$ für die Näherung freier Elektronen ($m_e = m_0$, durchgezogene Linien) und mit der effektiven Masse ($m_e = 0.35 m_0$, gepunktete Linien). Die verwendeten Parameter sind im Text und in Tabelle 3.4 angegeben. Die Zahlen entsprechen denen in Abb. 3.11 und Tab. 3.4. Ebenfalls eingezeichnet sind die Energie E_{ex} des $n = 1$ Exzitons und der Bandlücke E_g, sowie die Schwellenenergien des SPBB-Modells E_{th}^{e-h} und E_{th}^{ex} nach Gl. 3.47.*

Weiterhin erhält man durch die Übergänge in andere Zweige des Leitungsbandes zwei Wert für die Schwelle. Der obere Schwellenwert ist immer größer als E_{th}^0 und hat daher wenig Einfluß auf die Erzeugungsrate in der Schwellenregion. Er wird im folgenden nicht weiter betrachtet. Die untere Schwelle dagegen kann wesentlich kleiner als E_{th}^0 sein, wobei der niedrigste Schwellenwert $E_{th}^- = E_i$ für $Q = \sqrt{2m_e E_i/\hbar^2}$ erreicht wird. In diesem Fall ist ein senkrechter Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband, wie in Absorptionsprozessen mit Photonen, möglich. Das Photoelektron geht hierbei vom Zweig mit $G = \sqrt{2m_e E_i/\hbar^2}$ unter Beachtung der Impulserhaltung in den Zweig mit $G = 0$ über. Für festes Xenon wurde die untere Schwellenenergie zur Erzeugung von sekundären Exzitonen und Elektron-Loch Paaren in Ab-

	1	2	3	4	5
Q	0	$2\pi\sqrt{3}/a$	$4\pi/a$	$4\pi\sqrt{2}/a$	$2\pi\sqrt{11}/a$
Richtung	jede	$\Gamma-\mathrm{L}$	$\Gamma-\mathrm{X}$	$\Gamma-\mathrm{K}$	$\Gamma-[3,1,1]$
n_Q	1	8	6	12	24
$E_{th}^{ex}(\mathrm{eV})$	11.06	8.43	8.62	9.84	10.95
$E_{th}^{e-h}(\mathrm{eV})$	12.30	9.33	9.49	10.64	11.72

Tabelle 3.4.: *Parameter und untere Schwellenenergien für die Erzeugung sekundärer Exzitonen (E_{th}^{ex}) und Elektron-Loch Paare (E_{th}^{e-h}) in festem Xenon. Sie wurden im MPBB-Modell für fünf verschiedene Zweige berechnet. n_Q gibt die Anzahl äquivalenter Zweige im reziproken Raum an. Die anderen Parameter sind im Text angegeben. Nach [VFM99a].*

hängigkeit von Q nach Gleichung 3.46 mit der Gitterkonstanten $a = 0.613$ nm, $E_{ex} = 8.359$ eV, $E_g = 9.3$ eV, $m_e = m_0$ und $m_h = 2.1\,m_0$ berechnet. In Abbildung 3.12 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Die Zahlen kennzeichnen die möglichen Übergänge in den Zweig mit $G = 0$ von verschiedenen Zweigen aus, deren Parameter (Q, Richtung und Anzahl n_Q äquivalenter Zweige im reziproken Raum) und unterste Schwellenenergien in Tabelle 3.4 zusammengestellt sind. Die entsprechenden Dispersionskurven sind in Abbildung 3.11 numeriert, in der auch die Streuprozesse an der Schwelle schematisch eingezeichnet sind. Für die oben angegebenen Parameter kann die Schwelle im Punkt 1 nicht realisiert werden, da der entsprechende Wellenvektor des Loches k_{max} überschreiten würde. Die Schwelle 5 ist in dieser Abbildung nicht eingezeichnet, da die Richtung von $\vec{G}$ nicht in einer Symmetrierichtung des Kristalls liegt. Der Übergang eines Photoelektrons vom nächstgelegenen Zweig mit $Q = 2\pi\sqrt{3}/a$ (Punkt 2) hat die niedrigste Schwellenenergie. Sie liegt für die Bildung von sekundären Exzitonen bei $E_{th}^{ex} = 8.43$ eV. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Schwelle bei $E_{th}^{ex} = 8.45$ eV aus [SKK+98].

Produktionsraten in der Nähe der Schwellenenergie

Nach einer ausführlichen Herleitung in [VFM99a] lassen sich die Produktionsraten verschiedener Zweige für die Erzeugung sekundärer elektronischer Anregungen mit Hilfe des Imaginärteils der dielektrischen Funktion berechnen. Diese berücksichtigt sowohl die Erzeugung von Exzitonenzuständen, als auch die freier Elektron-Loch Paare mit und ohne Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch. Die Elektron-Loch Paare ohne Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch können nicht existieren und werden nur für theoretische Berechnungen in nullter Näherung verwendet[1]. Wie oben gezeigt wurde, sind die obere und untere Schwellenenergie für $\vec{Q} \neq 0$ deutlich voneinander getrennt und aus physikalischen Gründen braucht nur die untere Schwelle $E_{th,Q}^{-}$ berücksichtigt zu werden. Das Verhalten der partiellen Erzeugungs-

[1] A. Vasil'ev, private Mitteilung

rate $W_Q(E)$ vereinfacht sich hierdurch zu [VFM99a]:

$$W_Q(E) = \frac{\beta}{\tau_0} \frac{(E_g - E_{ex})^{3-\alpha}}{|\varepsilon|^2 E_g E_{th,Q}^- \sqrt{E_Q E_{th,Q}^-}} \left[1 + \mu \sqrt{\frac{E_Q}{E_{th,Q}^-}} \right] (E - E_{th,Q}^-)^\alpha \, \theta(E - E_{th,Q}^-) \quad (3.48)$$

Mit E wird die kinetische Energie des Leitungsbandelektrons bezeichnet. Die Werte der Parameter α und β für $n = 1$ Exzitonen und Elektron-Loch Paare mit und ohne Wechselwirkung sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. $\theta(x)$ ist eine Stufenfunktion mit $\theta(x) = 1$ für $x > 0$ und $\theta(x) = 0$ für $x \leq 0$. $E_{th,Q}^-$ berechnet sich nach Gleichung 3.46. Für τ_0 gilt:

$$\frac{1}{\tau_0} = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{\hbar^3} = 4.14 \cdot 10^{16} \mathrm{s}^{-1}$$

Für die Erzeugung sekundärer elektronischer Anregungen im Fall $\vec{Q} = 0$ erhält man [VFM99a]:

$$W_0(E) = \frac{\beta_0}{\tau_0} \frac{(E_g - E_{ex})^{2-\alpha_0}}{|\varepsilon|^2 E_g E} (E - E_{th}^0)^{\alpha_0}, \quad (3.49)$$

wobei E_{th}^0 in Gleichung 3.47 definiert wird. Die Parameter α_0 und β_0 sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Im Fall $\vec{Q} = 0$ erhält man für Elektron-Loch Paare ohne Wechselwirkung die Produktionsrate nach Gleichung 3.42, sowie für Exzitonen die nach Gleichung 3.43.
Die gesamte Produktionsrate sekundärer Anregungen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie E der Elektronen ergibt sich aus

$$W_e(E) = \sum_{\vec{Q}} W_{\vec{Q}}(E) = \sum_{|\vec{Q}|} n_Q W_{|\vec{Q}|}(E), \quad (3.50)$$

wobei n_Q die Anzahl aller möglichen Vektoren $\vec{Q}$ mit dem gleichen $|\vec{Q}| = Q$ im reziproken Raum angibt. In Abbildung 3.13 sind die partiellen Produktionsraten $W_Q(E)$ (Gl. 3.48) und

	α	β	α_0	β_0
$n = 1$ Exziton	1.5	$\frac{16(1-\mu)^{3/2}}{3\mu}$	0.5	$32(1-\mu)^{3/2}$
$e-h$ Paar mit Wechselwirkung	2.5	$\frac{16(1-\mu)^{3/2}}{15\mu(1+\mu)}$	1.5	$\frac{32(1-\mu)^{3/2}}{3(1+\mu)}$
$e-h$ Paar ohne Wechselwirkung	3	$\frac{1}{12\mu}\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^{3/2}$	2	$\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^{3/2}$

Tabelle 3.5.: *Parameter zur Berechnung der Produktionsraten nach den Gleichungen 3.48 und 3.49 für verschiedene sekundäre Anregungen. Aus [VFM99a].*

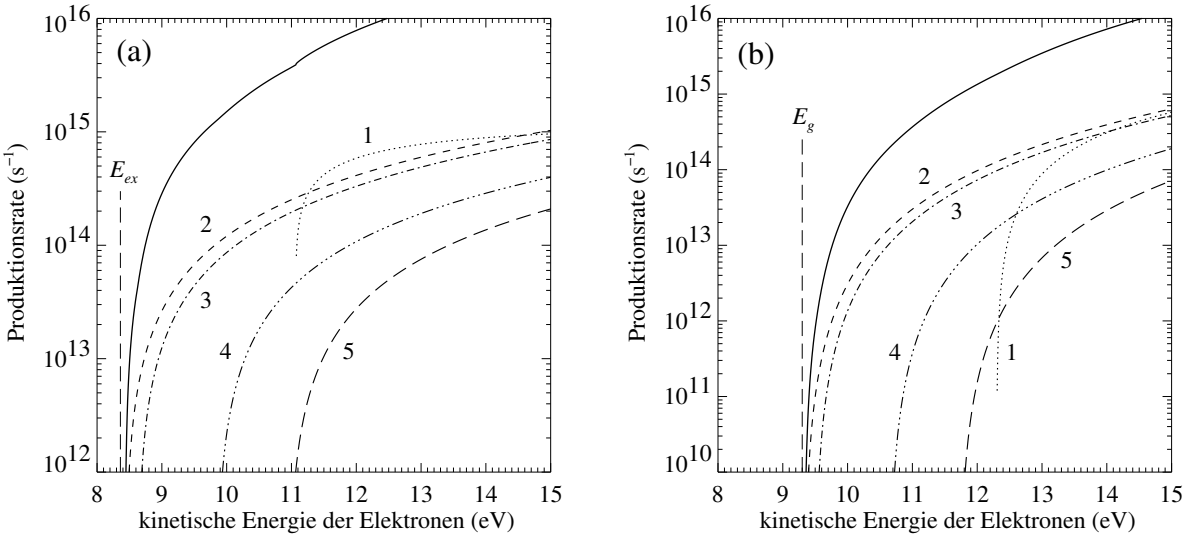


Abbildung 3.13.: *Produktionsraten für die Erzeugung sekundärer $n = 1$ Exzitonen (a) und Elektron-Loch Paare mit Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch (b) durch inelastische Elektron-Elektron Streuung, berechnet für festes Xenon. Die dicken Linien bezeichnen die gesamte Produktionsrate $W_e(E)$, berechnet nach Gl. 3.50. Die dünnen Linien stellen die partiellen Produktionsraten $W_Q(E)$ (Gl. 3.48, 3.49) der verschiedenen, durch $|\vec{Q}|$ gekennzeichneten Zweige dar (vergl. Tab. 3.4). Die zur Berechnung verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.5, sowie im Text angegeben. $|\varepsilon|^2 \approx 10$. Nach [VFM99a].*

die Gesamtraten $W_e(E)$ (Gl. 3.50) für die Erzeugung sekundärer Exzitonen und Elektron-Loch Paare dargestellt. Die partielle Produktionsrate $W_0(E)$ ist für hohe kinetische Energien die größte (Kurve 1). Die anderen partiellen Raten nehmen mit wachsendem Q ab, da sich der mittlere Abstand zwischen zwei an der Streuung beteiligter Zweige im reziproken Raum vergrößert. Die stufenartige Struktur in der Gesamtproduktionsrate wird durch die diskrete Summation hervorgerufen, findet sich aber auch bei numerischen und analytischen Berechnungen für Halbleiter (z. B. [SY92]). Die Änderung des Exponenten α in der Formel für die Produktionsrate von Elektron-Loch Paaren ohne Wechselwirkung von $\alpha = 2$ nach dem SPBB-Modell auf $\alpha = 3$ mit dem MPBB-Modell, wurde auch für Halbleiter analytisch [Bea88] und numerisch [SY92] berechnet. Die Änderung wird durch die Berücksichtigung der komplizierteren Bandstruktur bedingt, die eine Anisotropie des Elektron-Elektron Übergangsprozesses für $\vec{Q} \neq 0$ hervorruft und die Dichte möglicher Endzustände des Streuprozesses reduziert.

Durch die inelastische Streuung von Photoelektronen werden Exzitonen in gebundenen Zuständen ($n = 1, \ldots, \infty$) sowie Elektron-Loch Paare in Kontinuumszuständen angeregt. Wird die Streuung der sekundären Anregungen mit Phononen berücksichtigt, z. B. Autoionisation von Exzitonen, dann kommt es zu einer Umverteilung zwischen den Anteilen sekundärer

Exzitonen und Elektron-Loch Paare. Trotz der Vernachlässigung der Wechselwirkungen mit Phononen eignet sich das hier beschriebene MPBB-Modell der inelastischen Streuung sehr viel besser zur Bestimmung der Schwellenenergien und Produktionsraten als das einfachere SPBB-Modell. Für eine exakte Berechnung der Photonenenergien aus den kinetischen Energien müßte allerdings die kinetische Energie der Löcher mit berücksichtigt werden.

Die zwei Schritte, mit der die inelastische Elektron-Elektron Streuung im SPBB- und MPBB Modell abläuft, können mit der an unserem Experiment erreichbaren Zeitauflösung nicht unterschieden werden. Die inelastische Elektron-Elektron Streuung wird somit als ein nahezu simultan zur Anregung ablaufender Prozeß betrachtet. Im folgenden wird daher auch von einer „prompten“ Erzeugung sekundärer Exzitonen und Elektron-Loch Paare gesprochen. Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen erfolgt in Kapitel 4.3.1 auf Seite 90.

3.5. Elektronischer Polaronenkomplex

Eine andere Möglichkeit, sekundäre Exzitonen zu erzeugen, wird durch die Theorien von Hermanson [Her69] sowie von Devreese *et al.* [DKC72, KDC72] vorausgesagt. Da diese sekundären Exzitonen simultan zur Anregung erzeugt werden, kann auch hier von einer „prompten“ Erzeugung sekundärer Exzitonen gesprochen werden. In [Her69] wird die zeitgleiche optische Anregung von zwei Exzitonen durch ein einzelnes Photon, basierend auf der Theorie von Toyozawa für das elektronische Polaron, hergeleitet. Hier werden nur die wichtigsten Ergebnisse für den Fall der Edelgaskristalle kurz zusammengefaßt.

In [DKC72] wird die gleichzeitige Anregung eines freien Exzitons und eines freien Elektron-Loch Paares durch eine entsprechende Theorie berechnet. Eine solche simultane Anregung wird als elektronischer Polaronenkomplex bezeichnet. Das freie Elektron bzw. das Loch sind von einer virtuellen Exzitonenwolke umgeben und werden als elektronische Polaronen bezeichnet. Die virtuellen Exzitonen beschreiben die elektronische Polarisation des Kristalls, die jeweils durch das Elektron und das Loch induziert wird. Es lassen sich zwei Typen des elektronischen Polaronenkomplexes unterscheiden, dessen Entstehung in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt ist. Beim freien Komplex vernachlässigt man die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Loch und Elektron und betrachtet nur das Elektron im Polarisationsfeld, sowie das entstandene freie Exziton. Im Fall des gebundenen Komplexes sind das von einer Polarisationswolke umgebene Elektron und Loch über Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebunden. Zusätzlich zum entstehenden Exziton wird also ein, von einer Polarisationswolke umgebenes, Exziton erzeugt.

Die Stärke der Kopplung zwischen dem Elektron mit Polarisationswolke und dem Kristallgitter wird durch die Kopplungskonstante α des freien elektronischen Polarons bestimmt. Sie berechnet sich nach [Her69, DKC72]:

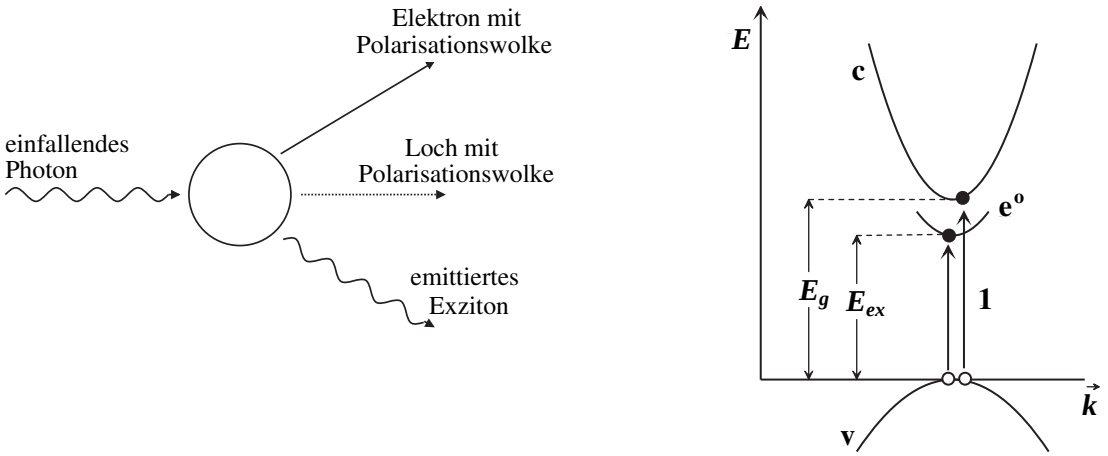


Abbildung 3.14.: links: *Ein einfallendes Photon erzeugt simultan ein Exziton sowie ein ungebundenes Elektron-Loch Paar, dessen Elektron und Loch jeweils von einer Polarisationswolke umgeben sind.* rechts: *Entstehung des elektronischen Polaronenkomplexes dargestellt im Bänderschema. Die simultane Anregung durch Photonen wird durch die durchgezogenen Pfeile „*1*“ dargestellt.* c*: Leitungsband,* v*: Valenzband,* e^{o}*: Exzitonenband. Die gefüllten Kreise kennzeichnen die Elektronen, die offenen die Löcher. Die Elektronen und Löcher sind aus Gründen der Darstellung leicht nach links und rechts verschoben eingezeichnet.*

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)\frac{e^2}{R_{pol}}\cdot\frac{1}{E_{ex}} \qquad \text{mit} \qquad R_{pol} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e E_{ex}}} \tag{3.51}$$

Hierbei bezeichnet m_e die effektive Masse des Elektrons im Leitungsband, E_{ex} die (longitudinale) Exzitonenenergie, ε_∞ die hochfrequente Dielektrizitätskonstante und R_{pol} den klassischen „Radius“ des elektronischen Polarons. Für Xenon erhält man mit $\varepsilon_\infty = 2.18$ ([Fug88]) und $E_{ex} = 8.36\,\text{eV}$ eine Kopplungskonstante von $\alpha = 0.41$ für das transversale $n = 1$ Exziton, bzw. $\alpha = 0.39$ für das longitudinale $n = 1$ Exziton mit $E_{ex} = 8.43\,\text{eV}$. Diese Kopplungskonstanten entsprechen von ihrer Größe her genau denen, die in [Her69, DKC72] für Alkalihalogenide berechnet wurden. Für kleine Kopplungskonstanten ($\alpha < 1$) läßt sich der Beitrag aus der Wechselwirkung von Elektron und Polarisationswolke zur optischen Absorption und zum Energieverlust berechnen. In beiden Fällen sollte der Beitrag als Resonanz in den Spektren auftreten. Die Schwellenenergie für die Erzeugung des freien Polaronenkomplexes, d. h. die Schwelle der Absorption ergibt sich zu [DKC72]:

$$h\nu_{th}^{free} = E_g + E_{ex} \tag{3.52}$$

Die Maxima erwartet man bei

$$h\nu_{max}^{free} = E_g + 1.20\cdot E_{ex} \qquad \text{in der Absorption,} \tag{3.53}$$

$$\text{bzw.} \quad h\nu_{max}^{free} = E_g + 1.25\cdot E_{ex} \qquad \text{in Energieverlustmessungen.} \tag{3.54}$$

Als Richtwert für den gebundenen Komplex wird in [KDC72] eine Schwellenenergie von

$$h\nu_{th}^{bound} = 2E_{ex} \tag{3.55}$$

angegeben, wobei der Peak in der Absorption auf der niederenergetischen Seite der Schwelle erwartet wird. Wird die Bindungsenergie der beiden Exzitonen zu einem biexzitonischen Molekül berücksichtigt, kann eine Anregung schon unterhalb dieser Schwelle erfolgen. Die Bindungsenergie läßt sich auf zweierlei Weisen abschätzen. Zum einen können nach [NTA80] zwei Exzitonen ein exzitonisches Molekül (Bi-Exziton) bilden ($X + X \leftrightarrows X_2$, X bezeichnet ein einzelnes Exziton). Das Molekül besteht aus zwei Elektronen im Leitungsband und zwei Löchern im Valenzband, die durch die Coulombwechselwirkung untereinander gebunden sind. In [AH72] wird für die Grenzfälle $m_e \ll m_h$ bzw. $m_e \gg m_h$ die Bindungsenergie des exzitonischen Moleküls B_X^* in Einheiten der Bindungsenergie des Exzitons B^* als Funktion des effektiven Massenverhältnisses m_e/m_h mit Hilfe der Variationsrechnung berechnet. In Abbildung 3.15 ist diese Funktion dargestellt. Für Xenon ergibt sich mit dem Massenverhältnis

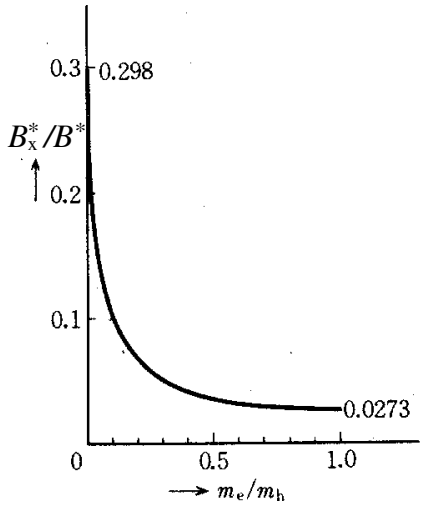


Abbildung 3.15.: *Bindungsenergie B_X^* eines exzitonischen Moleküls in Einheiten der Exzitonenbindungsenergie B^* als Funktion des effektiven Massenverhältnisses m_e/m_h. Aus [AH72].*

$m_e/m_h = 0.167$ ein $B_X^*/B^* = 0.08$. Mit der Bindungsenergie des Exzitons von $B^* \approx 1$ eV (siehe [Zim87]) erhält man eine Bindungsenergie des Bi-Exzitons von etwa 80 meV. Eine zweite Möglichkeit, die Bindungsenergie abzuschätzen, beruht auf der Tatsache, daß ein angeregtes Xe-Atom (Xe^*) die gleiche Elektronenverteilung wie ein Cs-Atom besitzt. In der äußeren Schale befindet sich nur ein s-Elektron. Da Xe^* als ein lokalisiertes Exziton betrachtet werden kann, entspricht ein Cs_2-Molekül einem Exzitonen-Molekül. Nach [HH79] beträgt die Dissoziationsenergie eines Cs_2 in den Grundzustand 0.394 eV, was somit der Bindungsenergie

eines Exzitonen-Moleküls entspricht. Die Schwellenenergie zur Anregung eines gebundene Polaronenkomplexes beträgt dann:

$$h\nu_{th}^{bound} = 2E_{ex} - 0.394\,\text{eV} \tag{3.56}$$

Nach [Her69] läßt sich das Verhältnis von Zwei- zu Ein-Exzitonenanregungen unter Vernachlässigung von Plasmonenkorrekturen berechnen. Für transversale Exzitonen ergibt sich somit eine überraschend hohe Wahrscheinlichkeit von 10.23 % und für longitudinale Exzitonen von 9.7 %, bei einer Absorption eines Photons zwei Exzitonen anzuregen.

Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen sowie ein Vergleich mit den bisher vorgestellten Modellen erfolgt in Kapitel 4.3.2 auf Seite 93.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4

In festem Xenon läßt sich die Lumineszenz der freien und lokalisierten Exzitonen simultan beobachten (Abbildungen 4.1 und 4.2, sowie [Fug88, KS79, Var94]). Die Lumineszenz des freien Exzitons (FE) zeigt dabei jeweils eine asymmetrische, schmale, auflösungsbegrenzte Bande, mit je nach Probenqualität ein oder zwei unterschiedlich hohen Seitenbanden. Die Lumineszenz der selbstlokalisierten Exzitonen (m-STE) tritt in mehreren breiten, stark Stokes-verschobenen Banden auf.

In den Abbildungen 4.1 und 4.2 sind zwei typische Lumineszenzspektren für Proben unterschiedlicher Qualität wiedergegeben. Sie wurden mit einem Auflösungsintervall von 1.3 Å gemessen. Die Stärke der FE Linie hängt sehr stark von der Probenqualität ab und wird durch verschiedene Parameter, wie z. B. die Aufdampfgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit des Abkühlens, beeinflußt. Ein Maß für die Probenqualität ist, auf der Wellenlängenskala, das Verhältnis der Maxima der Lumineszenzintensitäten der FE Linie und der m-STE Bande bei gleicher Auflösung sowie gleicher Anregungswellenlänge. Abbildung 4.1 zeigt das Spektrum einer „guten“ Probe, bei der das Verhältnis 10:1 betrug. Im Vergleich dazu liegt das Verhältnis der in Abbildung 4.2 dargestellten Probe 13 nur bei 6:1.

Die zeitintegrale Lumineszenz der FE Linie zeigt auf der niederenergetischen Seite weitere

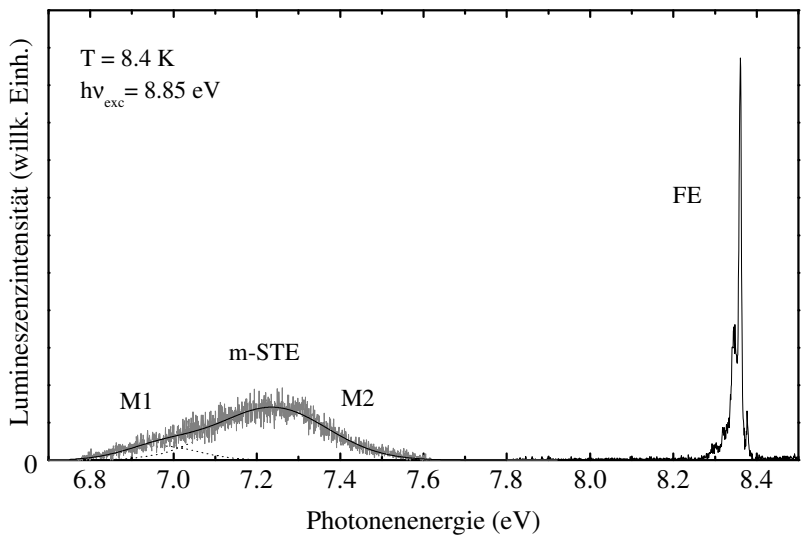


Abbildung 4.1.: *Zeitintegrales Lumineszenzspektrum der FE und m-STE Bande der „guten“ Probe 9 bei Anregung im exzitonischen Bereich. Das auf der Wellenlängenskala bestimmte FE:STE Verhältnis betrug 10:1. Die Anregungsenergie sowie die Kristalltemperatur sind im Bild angegeben.*

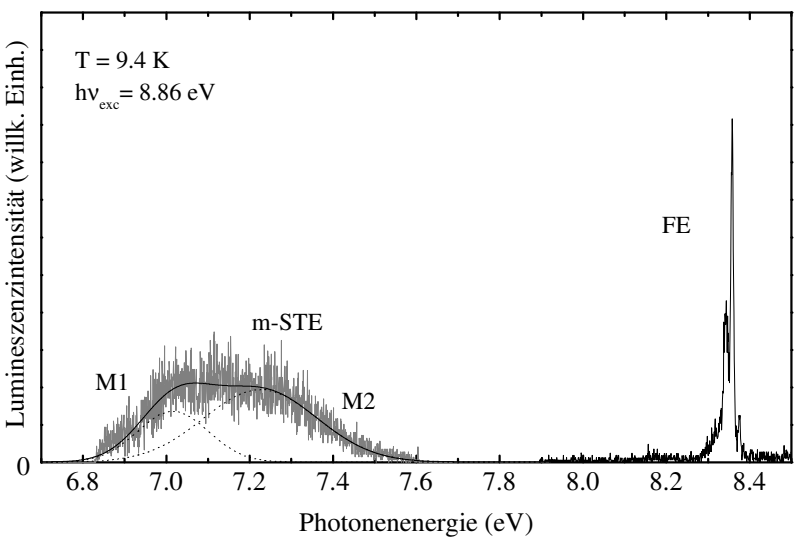


Abbildung 4.2.: *Zeitintegrales Lumineszenzspektrum der FE und m-STE Bande der durchschnittlich guten Probe 13 bei Anregung im exzitonischen Bereich. Das auf der Wellenlängenskala bestimmte FE:STE Verhältnis betrug 6:1. Die Anregungsenergie sowie die Kristalltemperatur sind im Bild angegeben.*

schwache Emissionen bei 8.34 eV und 8.32 eV. Emissionen in Abständen von einigen Debye-Energien von der FE Linie werden von anderen Autoren häufig als Phononenseitenbanden interpretiert [Fug88, Klo89]. Die Messungen an Proben unterschiedlicher Qualität zeigen jedoch bei diesen Emissionen Unterschiede. Im Fall von Probe 13 zeigt die Seitenbande bei 8.34 eV eine deutlich stärkere Intensität im Vergleich zum Maximum der FE Linie als im Fall der „guten“ Probe 9 (vergl. Abb. 4.1 und 4.2). Der Peak auf der höherenergetischen Seite der FE Emissionslinie wird dagegen durch einen Artefakt des ortsauflösenden Detektors verursacht und ist bei allen Messungen zu beobachten.

Die primäre Anregung mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung erfolgte, wenn nicht anders angegeben, mit einem Auflösungsintervall von 2.5 Å. Nachdem mit Hilfe der Lumineszenzspektren die Qualität der jeweiligen Probe bestimmt wurde, wurden zunächst für die FE Linie Anregungsspektren gemessen. Im Anschluß daran wurden systematisch für verschiedene Anregungsenergien die Zerfallskurven des freien Exzitons gemessen. Beide Messungen werden im nächsten Abschnitt für ein typisches Beispiel, Probe 13, ausführlich behandelt. Im Anschluß daran erfolgt ein Vergleich mit einer guten und einer mikrokristallinen Probe.

4.1. Zeitkorrelierte Anregungsspektren und zeitaufgelöste Lumineszenz des freien Exzitons

Im folgenden sollen die zeitkorrelierten Anregungsspektren und Zerfallskurven der FE Linie für die durchschnittlich gute Probe 13 mit einem FE:STE Verhältnis von 6:1 ausführlich dis-

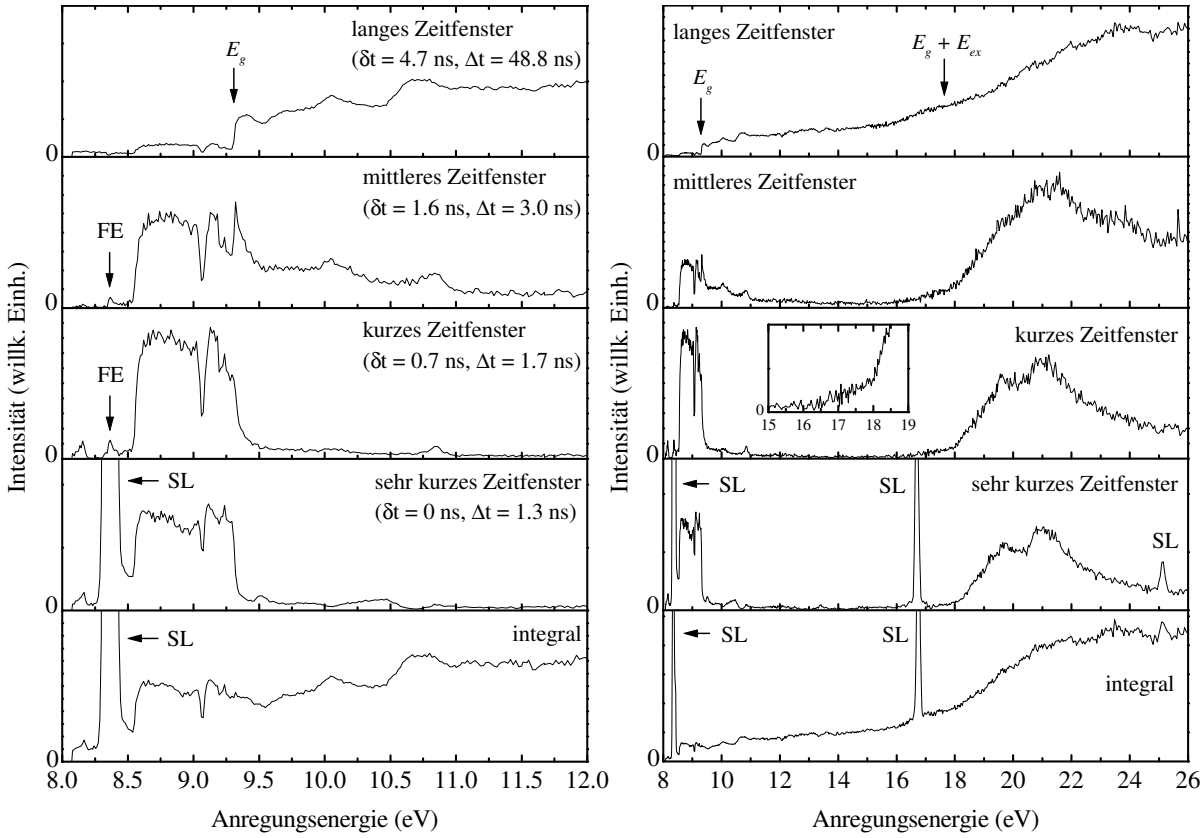


Abbildung 4.3.: *Zeitkorrelierte Anregungsspektren der FE Lumineszenz (8.36 eV) einer durchschnittlich guten Probe (Probe13), gemessen in verschiedenen Zeitfenstern bei T = 9.5 K. Delay und Länge der Zeitfenster sind in der Abbildung angegeben. Die linke Abbildung zeigt den Ausschnitt des exzitonischen Bereiches.* SL*: Streulicht erster und höherer Ordnung.*

kutiert werden. Die Anregungsspektren und die Zerfallskurven wurden mit dem VUV-Sekundärmonochromator zusammen mit dem MSP-Detektor (Abbildung 2.1 und 2.7 auf Seite 20) bei einem spektralen Auflösungsintervall von 10 Å gemessen. Die Zeitauflösung betrug 480 ps und wurde aus der FWHM einer Streulichtmessung bestimmt. Die hier angegebenen Zeitauflösungen schließen die Faltung des zeitlichen Verhaltens der Anregungspulse mit dem zeitlichen Antwortverhalten des Detektors und der verwendeten Elektronik ein. Auf hiervon abweichende Zeitauflösungen wird im folgenden explizit hingewiesen. Alle gezeigten Anregungsspektren wurden simultan in mehreren Zeitfenstern der Länge Δt gemessen, die im Vergleich zum Maximum des Anregungspulses um δt verzögert waren. Bei diesen Messungen wurde mit einem Delay von mindestens $\delta t = 700$ ps das Streulicht der Anregung unterdrückt. Abhängig von der Verzögerungszeit und der Länge der Zeitfenster, dominieren unterschiedliche Prozesse in den verschiedenen Zeitfenstern. Diese werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

Mit dieser Methode war es zum ersten Mal möglich, die Anregungsspektren der FE Lumineszenz über die Resonanz hinweg zu messen. Die Spektren sind in Abbildung 4.3 dargestellt, wobei die linke Abbildung den Ausschnitt des exzitonischen Bereiches des rechts gezeigten gesamten Spektrums wiedergibt. Im kurzen und im mittleren Zeitfenster ist bei 8.36 eV die Resonanz des freien Exzitons zu sehen. Der Peak auf der niederenergetischen Seite des freien Exzitons bei 8.17 eV ist ein Artefakt, das durch eine asymmetrische Doppelpeakstruktur des Streulichts verursacht wird. Er ist, abhängig von der Form des Streulichts, nur bei einigen Messungen zu beobachten. Die Strukturen im exzitonischen Bereich, bis hin zur Bandkante, werden hauptsächlich durch Reflexionsverluste verursacht. Innerhalb der experimentellen Zeitauflösung wird im sehr kurzen und kurzen Zeitfenster die zum Anregungspuls prompte Erzeugung freier primärer Exzitonen für Anregungsenergien $h\nu < E_g = 9.3\,\mathrm{eV}$ und freier sekundärer Exzitonen im Bereich $h\nu > E_g + E_{ex} = 17.66\,\mathrm{eV}$ beobachtet. Im exzitonischen Bereich werden die freien Exzitonen direkt gebildet und relaxieren mit Hilfe akustischer Phononen in den niedrigsten Zustand des FE. Für Anregungsenergien im Bereich von $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ fällt die Intensität im kurzen bzw. sehr kurzen Zeitfenster um etwa eine Größenordnung ab, da die freien Exzitonen in diesem Energiebereich durch die relativ langsame Elektron-Loch Rekombination gebildet werden. Diese werden ebenfalls als sekundäre Exzitonen bezeichnet. Bis zu Energien von etwa 16 eV sind hier, bis auf einen kleinen Peak bei 10.85 eV, der auch unter Zwei-Photonen Anregung [PHK96] beobachtet wurde, keine weiteren Strukturen sichtbar.

Im rechten Teil der Abbildung 4.3 beobachtet man oberhalb von $E_g + E_{ex}$ eine resonanzartige Doppelpeakstruktur, deren Maxima bei 19.6 eV und 21.0 eV liegen. Ihre Intensität ist vergleichbar mit der im exzitonischen Bereich. Das in diesen Zeitfenstern beobachtete Verhalten ist charakteristisch für ein Zeitintervall, welches der Zerfallszeit des freien primären Exzitons von etwa 2 - 3 ns entspricht.

Im mittleren Zeitfenster zeigt sich ein zum kurzen Zeitfenster analoges Verhalten. Allerdings ist die Intensität im exzitonischen Bereich etwas niedriger. An der Bandkante zeigt sich ein scharfer Peak, der durch die direkte Rekombination von Elektronen und Löchern mit geringer kinetischer Energie hervorgerufen wird (vergl. Spike bei E_g in Abb. 4.3 links). Die in diesem Fall höhere Intensität im Bereich von $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ kennzeichnet den immer größer werdenden Einfluß der Rekombinationsprozesse. Die Intensität liegt im Bereich oberhalb von $E_g + E_{ex}$ deutlich über der des exzitonischen Bereiches und die Doppelpeakstruktur ist nicht mehr so klar ausgebildet (vergl. Abb. 4.3 rechts).

Mit länger werdendem Delay δt steigt auch der Beitrag der relativ langsamen Bildung freier Exzitonen durch Elektron-Loch Rekombination. Im langen Zeitfenster ist die Intensität im exzitonischen Bereich um etwa einen Faktor 10 reduziert und steigt an der Bandkante stufenweise an. Oberhalb von E_g werden die freien Exzitonen überwiegend über die langsame Rekombination von freien Elektronen und Löchern gebildet, was zu der hohen Intensität in diesem Bereich führt. Die Intensität steigt mit zunehmender Anregungsenergie der Photonen an. Dieses Verhalten wurde auch in Alkalihalogeniden beobachtet und ist typisch für den Ef-

fekt der „Multiplication of Electronic Excitations“ [LFK+96]. Die Doppelpeakstruktur ist nun vollständig verwischt.

Simultan zu den verschiedenen Zeitfenstern wurde ein integrales Anregungsspektrum gemessen. Es ist ebenfalls in Abbildung 4.3 dargestellt. Der Verlauf der Intensität im integralen Spektrum entspricht im wesentlichen dem Verlauf im langen Zeitfenster, wobei die Intensität im exzitonischen Bereich ebenfalls hoch ist. Es wird kein Anstieg oder Abfall an der Bandkante beobachtet. Diese Messungen machen deutlich, daß mit Hilfe der zeitkorrelierten Anregungsspektren Strukturen sichtbar werden und Prozesse untersucht werden können, die mit nur zeitintegralen Messungen nicht zugänglich sind.

Das Auftreten der resonanzartigen Doppelpeakstruktur mit der Schwellenenergie bei $E_g + E_{ex}$ kann mit verschiedenen Modellen erklärt werden: (1) im Rahmen des zweistufigen „Multiplication of Electronic Excitations“ Effektes des im Kapitel 3.4.3 auf Seite 60 vorgestellten MPBB-Modells und (2) im Rahmen des einstufigen Modells des elektronischen Polaronenkomplexes (Kapitel 3.5 auf Seite 66). Beide Modelle beschreiben die zum Anregungspuls prompte Erzeugung sekundärer Exzitonen. Beide theoretischen Ansätze werden in den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 mit den Meßergebnissen verglichen und diskutiert.

Im folgenden soll die zeitaufgelöste Lumineszenz des freien Exzitons anhand der Meßergebnisse von Probe 13 beschrieben werden. Die in Abbildung 4.4 dargestellten Abklingkurven des FE für Probe 13 zeigen im exzitonischen Bereich unterhalb von E_g einen schnellen, nichtexponentiellen Zerfall. Dieser strahlende Zerfall läßt sich mit dem im Abschnitt 3.3.3 auf Seite 44 vorgestellten, auf dem Exziton-Polariton basierenden Modell simulieren (vergl. auch [Var94]). Der um mehr als zwei Größenordnungen schwächere Ausläufer im Bereich von 10 bis 60 ns wird durch Anregungslicht höherer Ordnung hervorgerufen, das auch als Untergrund im langen Zeitfenster des Anregungsspektrums unterhalb des exzitonischen Bereiches (Abb. 4.3) sichtbar wird.

Für Anregungsenergien im Bereich von $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$, d. h. in einem Bereich, in dem Elektron-Loch Paare gebildet werden, zeigen die FE Zerfallskurven eine von der Probenqualität und der Anregungsdichte abhängige, verschieden stark ausgeprägte, langsame Komponente mit einem verzögerten Maximum. Der Anteil des schnellen Zerfalls des FE ist in diesem Energiebereich sehr stark reduziert und praktisch nicht mehr zu sehen. Stattdessen ist das Streulicht in Form eines Spikes in den Abklingkurven zu sehen (vergl. Abb. 4.4). Besonders deutlich wird es in der linearen Darstellung der Abklingkurven in Abbildung 4.5. Dort sieht man auch das sich mit der Anregungsenergie verschiebende, verzögerte Maximum der durch Elektron-Loch Rekombination hervorgerufenen Komponente sowie deren variierende Stärke im Vergleich zur schnellen exzitonischen Komponente bzw. zum Streulicht sehr gut.

Wie ausgeprägt die Rekombination in den Abklingkurven und im langen Zeitfenster beobachtet wird, hängt auch von der Anregungsdichte bei den Messungen ab. Bei hohen Anregungsdichten ist sie deutlich stärker ausgeprägt. Bei diesen Messungen befand sich die Probe optimal im Fokus. Der DORIS Strahlstrom lag zwischen 97 und 70 mA. Die Anregungsdichte

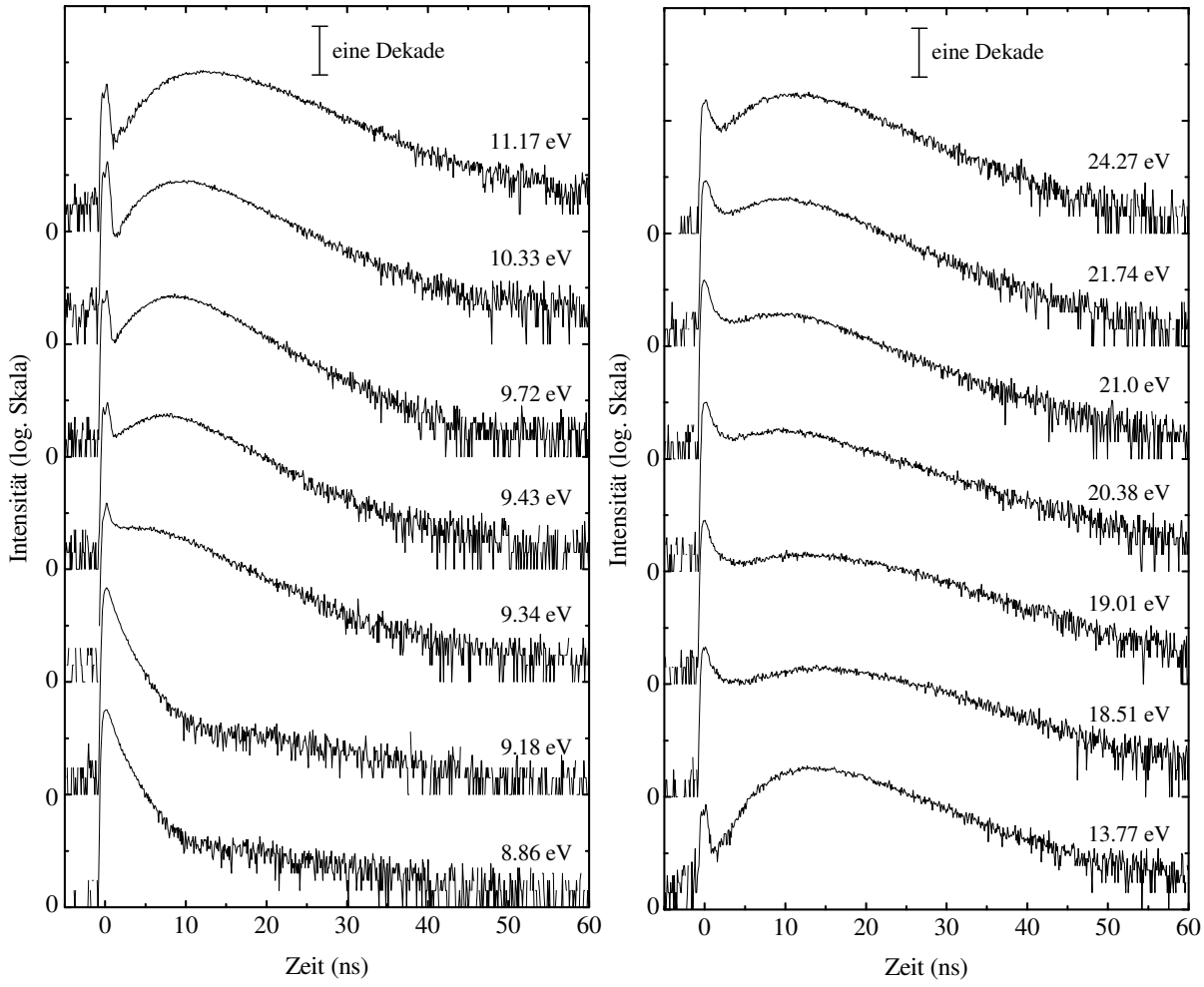


Abbildung 4.4.: *Zerfallskurven des freien Exzitons (8.36 eV) von Probe 13 für verschiedene, an jeder Kurve angegebene Anregungsenergien. T = 9.5 K, E_g = 9.3 eV und $E_g + E_{ex}$ = 17.66 eV.*

auf dem beleuchteten Probenfleck, die auch durch die Größe des Fokus bestimmt wird, war daher relativ hoch (vergl. Kapitel 4.3.3).

Die Bildung des freien Exzitons über die Elektron-Loch Rekombination beinhaltet zwei Aspekte: (1) die Relaxation der hochangeregten Elektronen und (2) die Rekombination der relaxierten Elektronen mit den Löchern. Mit zunehmender Anregungsenergie benötigen die immer höher ins Leitungsband angeregten Elektronen mehr Relaxationsschritte und daher längere Zeiten, um in das Minimum des Leitungsbandes zu relaxieren. Die Elektronen sind nun so langsam, daß die Wahrscheinlichkeit mit den Löchern zu rekombinieren endlich groß wird. Das Maximum der verzögerten Komponente verschiebt sich mit zunehmender Anre-

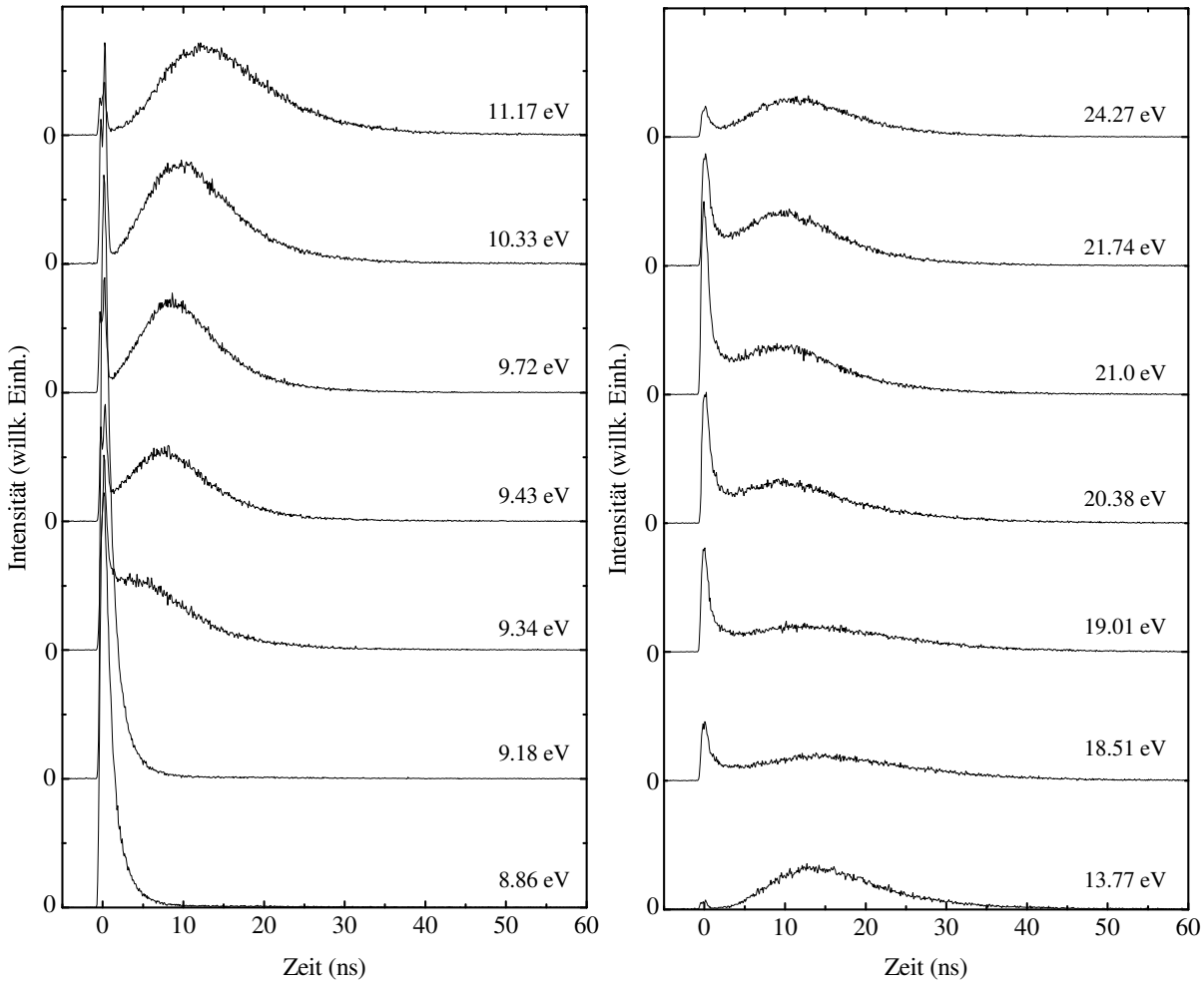


Abbildung 4.5.: *Zerfallskurven des freien Exzitons (8.36 eV) von Probe 13 in linearer Darstellung für verschiedene, an jeder Kurve angegebene Anregungsenergien. T = 9.5 K, E_g = 9.3 eV und $E_g + E_{ex}$ = 17.66 eV.*

gungsenergie zu längeren Zeiten. So liegt es z. B. bei Anregung mit Photonen der Energie $h\nu = 9.43\,\text{eV}$ (0.13 eV über E_g) bei ~ 7.7 ns und bei Anregung mit $h\nu = 13.77\,\text{eV}$ (4.5 eV über E_g) bei ~ 13.3 ns relativ zum Anregungspuls. Mit dem in Kapitel 3.4.1 vorgestellten Elektron-Loch Rekombinationsmodell läßt sich die langsame Komponente der Abklingkurven für niedrige kinetische Energien bis etwa 1.5 eV über der Bandkante berechnen. Diese Berechnungen werden im Abschnitt 4.3.3 durchgeführt.

Für Anregungsenergien, die oberhalb von $E_g + E_{ex}$ liegen, können pro absorbiertem Photon zwei Anregungen erzeugt werden, d. h. zwei Elektron-Loch Paare oder ein Exziton und ein Elektron-Loch Paar. Das Elektron im Leitungsband hat daher wieder kleine kinetische

Energien und das Maximum der durch Elektron-Loch Rekombination gebildeten langsamen Komponente verschiebt sich wieder zu kürzeren Zeiten. Für $h\nu = 21.0\,\text{eV}$ (11.7 eV über E_g) liegt das Maximum der langsamen Komponente bei ~ 9.5 ns (vergl. Abb. 4.4). Da in diesem Energiebereich auch die Exzitonen wieder direkt angeregt werden können, weist die schnelle Komponente das gleiche Verhalten wie im exzitonischen Bereich auf. Die Zerfallszeit entspricht der von primären Exzitonen. Wegen der Überlagerung beider Prozesse ist die Form der langsamen Komponente in diesem Bereich nicht mehr so klar erkennbar wie bei Anregung direkt oberhalb von E_g. Die Bildung von sekundären Exzitonen und sekundären Elektron-Loch Paaren sind konkurrierende Prozesse, die ebenfalls die Kurvenform beeinflussen. Weiterhin sind auch Übergänge an anderen Punkten als dem Γ-Punkt der Brillouinzone möglich, so daß die Energie der Elektronen im Leitungsband unterschiedlich verteilt sein kann.

Für Anregungsenergien oberhalb von etwa 22 eV, also oberhalb der Doppelpeakstruktur, dominiert wieder ein kaskadenartiges Verhalten, welches auf eine Rekombination von Elektronen und Löchern hinweist.

4.2. Vergleich mit anderen Proben

4.2.1. Probe 9

In diesem Abschnitt werden die bereits vorgestellten Ergebnisse von Probe 13 denen der guten Probe 9 gegenübergestellt. Hierfür sind in Abbildung 4.6 die zeitkorrelierten Anregungsspektren der FE Lumineszenz für die gute Probe 9 dargestellt. Die linke Abbildung zeigt den Ausschnitt des exzitonischen Bereiches des rechts dargestellten gesamten Spektrums. Sie wurden mit einer sekundärseitigen spektralen Auflösung von 12.5 Å gemessen. Die Anregung mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung erfolgte mit einem Auflösungsintervall von 3.5 Å. Bei einer spektralen Auflösung von 1.3 Å betrug das Verhältnis der Lumineszenzintensitäten von FE und STE 10:1. Für diese Messungen wurde ein Delay von $\delta t = 1.36$ ns verwendet, um Anregungslicht höherer Ordnung zu unterdrücken. Die zeitaufgelöste Lumineszenz wurde mit einer Zeitauflösung von 330 ps, FWHM einer Streulichtmessung, gemessen.

Wie die Messungen in Abbildung 4.6 zeigen, entspricht das Verhalten im kurzen und mittleren Zeitfenster dem der Probe 13 im sehr kurzen und kurzen Zeitfenster. Die Intensitäten oberhalb von $E_g + E_{ex}$, besonders im mittleren Zeitfenster, liegen deutlich unter der des exzitonischen Bereiches. Die Doppelpeakstruktur, mit den Maxima bei 19.8 eV und 21.0 eV, ist dennoch klar zu erkennen. In diesen Zeitfenstern ist das Verhalten also im wesentlichen unabhängig von der Probenqualität und gut reproduzierbar. Im Gegensatz dazu hängt das Verhalten im langen Zeitfenster sehr stark von der Probenqualität und Anregungsdichte ab, entsprechend der unterschiedlich ausgeprägten stark verzögerten Zerfallskomponente, die bei Anregung oberhalb von E_g zu beobachten ist (vergl. Abb. 4.4 und 4.7). In diesem Fall ist keine

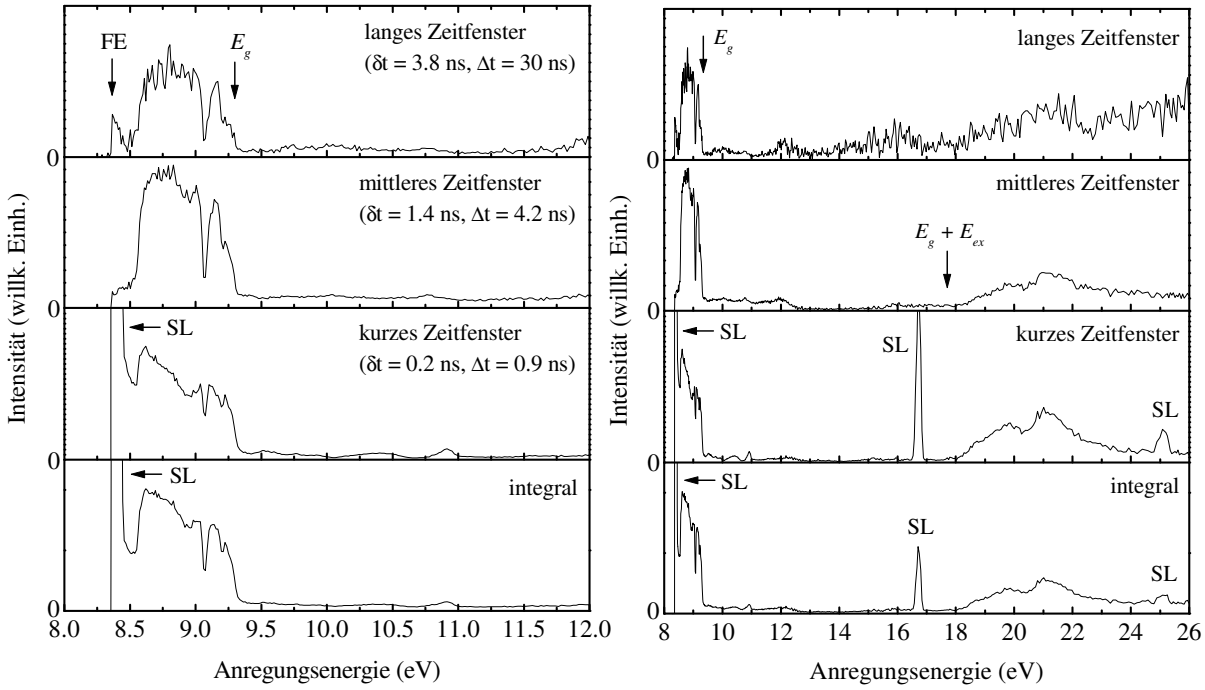


Abbildung 4.6.: *Zeitkorrelierte Anregungsspektren der FE Lumineszenz (8.36 eV) einer guten Probe (Probe 9), gemessen in verschiedenen Zeitfenstern bei T = 7.1 K und einer Auflösung von 12.5 Å. Die linke Abbildung zeigt den Ausschnitt des exzitonischen Bereiches. Delay und Länge der Zeitfenster sind in der Abbildung angegeben.* SL*: Streulicht erster und höherer Ordnung.*

ausgeprägt langsame Rekombination zu beobachten und das Verhalten im langen sowie integralen Zeitfenster entspricht dem in den anderen Zeitfenstern. Bei den Messungen an Probe 9 stellte sich heraus, daß der Spiegel M3 nicht optimal justiert war und sich daher der beleuchtet Probenfleck nicht optimal im Fokus befand. Da eine Neujustierung mit dem Öffnen der Probenkammer verbunden ist, konnte sie erst für die nächste Meßzeit erfolgen. Aus diesen Gründen lag die Anregungsdichte bei diesen Messungen niedriger als bei den Messungen an Probe 13, die in der darauffolgenden Meßzeit durchgeführt wurden.

In Abbildung 4.7 sind die Abklingkurven des FE der Probe 9 für verschiedene Anregungsenergien zusammengestellt. Der Zerfall im exzitonischen Bereich unterhalb von E_g ist nichtexponentiell und im Vergleich zu Probe 13 schneller. Die Form der langsamen Komponente variiert von Probe zu Probe, folgt aber im Bereich von $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ immer dem gleichen, oben beschriebenen Prozeß. Hier bildet sich eine nicht so stark verzögerte Komponente wie im Fall der Probe 13 aus. Das Rekombinationsverhalten ist schwächer, aber dennoch deutlich sichtbar. Auch hier ist der durch Streulicht hervorgerufene Spike zu erkennen. Oberhalb von

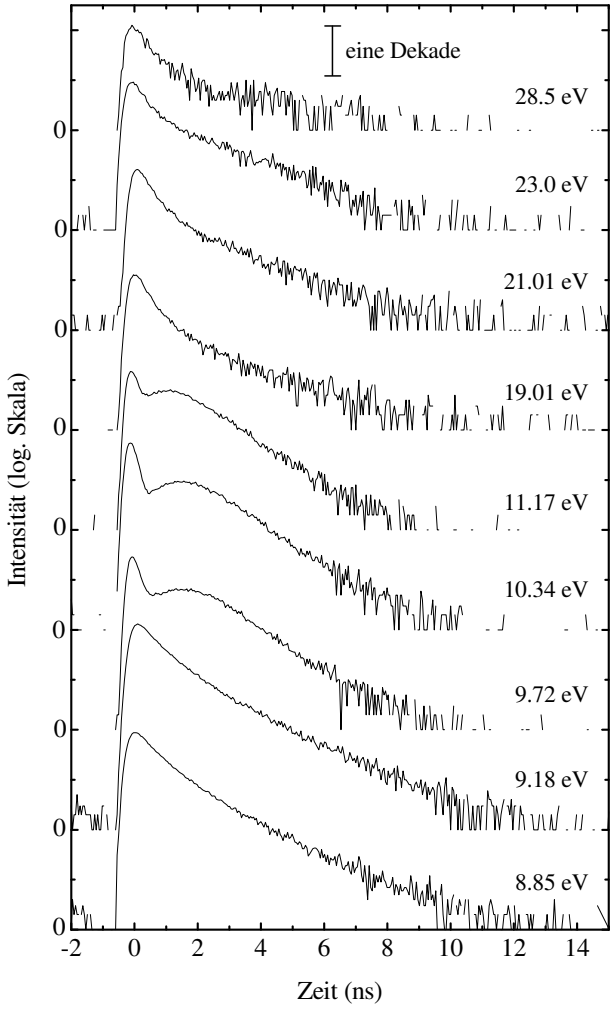


Abbildung 4.7.: *Zerfallskurven des freien Exzitons (8.36 eV) von Probe 9 für verschiedene, an jeder Kurve angegebene Anregungsenergien. T = 7.1 K, E_g = 9.3 eV und $E_g + E_{ex}$ = 17.66 eV.*

$E_g + E_{ex}$ zeigen die Abklingkurven wieder das im exzitonischen Bereich beobachtete nichtexponentielle Verhalten. Die verzögerte Komponente ist nicht mehr zu sehen. Diese Ähnlichkeit der Zerfallskurven legt die Vermutung nahe, daß die freien sekundären Exzitonen sofort gebildet werden.

Im linken Teil der Abbildung 4.8 ist das zeitintegrale Lumineszenzspektrum von Probe 9 für eine Anregungsenergie von 21 eV dargestellt. Es wurde ebenfalls mit einem Auflösungsintervall von 1.3 Å gemessen. Die hier verwendete Anregungsenergie liegt genau im zweiten Maximum der schon beschriebenen Doppelpeakstruktur. Auch bei dieser hohen Anregungsenergie werden also freie Exzitonen gebildet. Die Form der FE Emissionslinie entspricht ge-

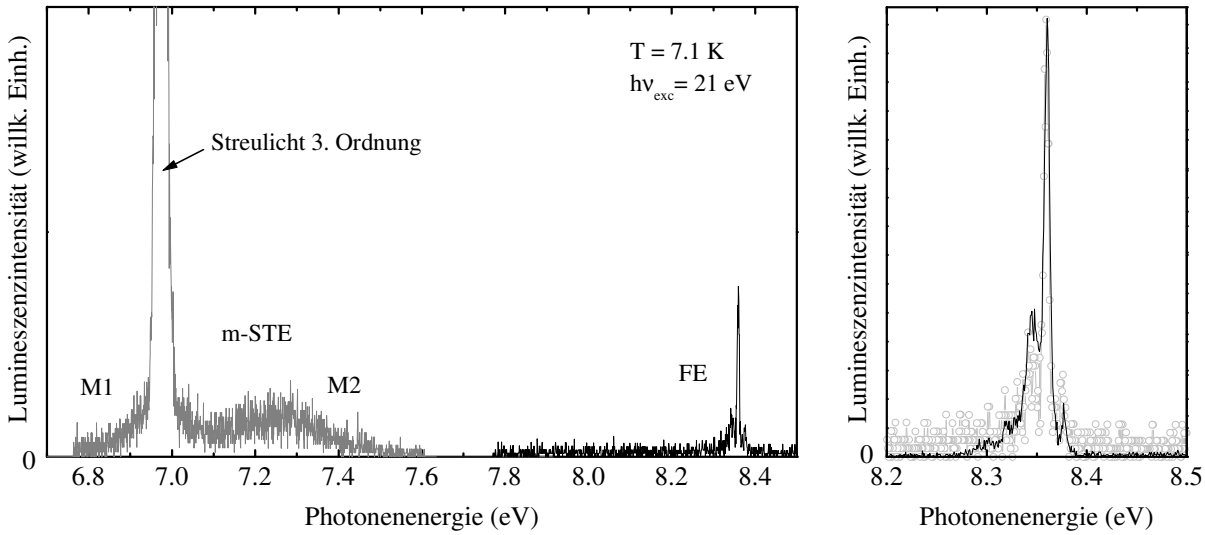


Abbildung 4.8.: links: *Emissionsspektrum von Probe 9, gemessen bei einer Anregungsenergie oberhalb von $E_g + E_{ex}$. Sie ist zusammen mit der Temperatur im Bild angegeben.* rechts: *Vergleich der FE Emissionslinien von Probe 9, die mit verschiedenen Anregungsenergien gemessen wurden. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die Anregung mit 8.86 eV, die gepunktete Kurve die Anregung mit 21 eV.*

nau der unter Anregung mit 8.86 eV gemessenen Kurve (vergl. Abb. 4.8 rechts). Diese direkte Messung der FE Emission bestätigt die Beobachtung, daß bei diesen Energien die Abklingkurven des FE wieder die gleiche Form wie bei Anregung im exzitonischen Bereich aufweisen (siehe Abbildung 4.7).

4.2.2. Probe von A. Ogurtsov

In diesem Abschnitt soll ein Vergleich mit einer Probe erfolgen, die mit einer anderen Präparationsmethode hergestellt wurde. Diese Probe wurde im Temperaturbereich von 122 - 109 K unter konstanter Abnahme der Temperatur (etwa 1 K in 20 Sekunden) und bei einem konstantem Aufdampfdruck von 9 torr von A. Ogurtsov präpariert. Die Präparationsdauer dieser Proben beträgt nur etwa 10 Minuten und ist sehr viel kürzer als bei den anderen Proben (siehe Abschnitt 2.4.1).

In Abbildung 4.9 sind die Anregungsspektren einer Probe gezeigt, die nach dieser schnellen Methode von A. Ogurtsov präpariert wurde. Diese Messungen wurden von ihm ebenfalls am HASYLAB durchgeführt. Die gezeigten Anregungsspektren wurden in einem sehr kurzen ($\delta t = 0$ ns, $\Delta t = 1.2$ ns, graue Linie) und einem sehr langen ($\delta t = 8.6$ ns, $\Delta t = 30$ ns, schwarze Linie) Zeitfenster bei bei einer sekundärseitigen Auflösung von 18 Å gemessen. Die Anregung

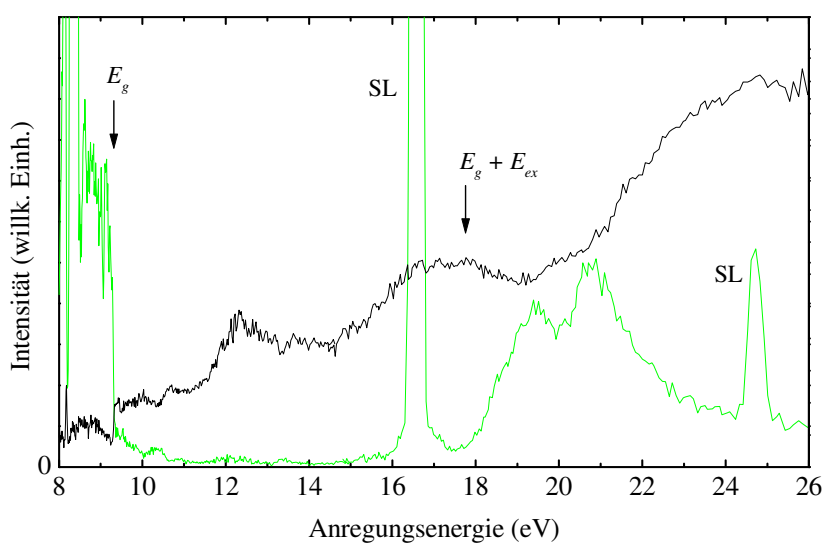


Abbildung 4.9.: *Anregungsspektren der FE Lumineszenz (8.36 eV) gemessen in einem sehr kurzen Zeitfenster (δt = 0 ns, Δt = 1.2 ns, graue Linie) und in einem sehr langen Zeitfenster (δt = 8.6 ns, Δt = 30 ns, schwarze Linie) bei T = 8.5 K und einer Auflösung von 18 Å.* SL*: Streulicht erster und höherer Ordnung.*

erfolgte bei einer spektralen Auflösung von 3 Å.

Der Intensitätsverlauf im sehr kurzen Zeitfenster entspricht genau dem oben beschriebenen Verhalten. Die Maxima der Doppelpeakstruktur liegen bei 19.5 eV und 20.8 eV. Für Anregungsenergien von $h\nu < E_g$ und $h\nu > E_g + E_{ex}$ wird die zum Anregungspuls instantane Bildung freier primärer und sekundärer Exzitonen beobachtet.

Mit Hilfe eines sehr langen Delays δt (sehr langes Zeitfenster) wurde hier versucht, hauptsächlich die langsame Elektron-Loch Rekombination zu messen. Das Zeitfenster beginnt erst, wenn der schnelle Anteil der Abklingkurve des freien Exzitons schon sehr weit abgeklungen ist (siehe Abb. 4.4). Unter Umständen kann es für ein Delay von mehr als $\delta t = 8.6$ ns möglich sein, bis auf den Elektron-Loch Rekombinationsmechanismus alle weiteren Prozesse zur Bildung des FE in diesem Zeitfenster auszuschließen. Interessant an dieser Messung ist das zum kurzen Zeitfenster antikorreliert verlaufende Anregungsspektrum. Im sehr langen Zeitfenster beginnt die Bildung freier sekundärer Exzitonen durch Elektron-Loch Rekombination direkt an der Bandkante (steiler Anstieg bei E_g, Abb. 4.9). Der nachfolgende stufenweise Anstieg wird dadurch verursacht, daß sich das verzögerte Maximum der Abklingkurve mit der Anregungsenergie verschiebt (vergl. Abb. 4.4) und sich so auf das Zeitfenster zubewegt. Liegt die Anregungsenergie in der Nähe der Schwellenenergie $E_g + E_{ex}$, nimmt die Intensität im sehr langen Zeitfenster wieder ab, da immer mehr Exzitonen durch die schnellen Prozesse, die inelastische Elektron-Elektron Streuung und den elektronischen Polaronenkomplex, gebildet werden. Ab einer Anregungsenergie von etwa $2E_g$ können die hochangeregten Elektronen im Leitungsband durch inelastische Streuung statt eines freien Exzitons ein Elektron-Loch Paar bilden. Dieses kann über Rekombination wieder freie Exzitonen bilden, was einen Anstieg der Intensität bei dieser Energie im sehr langen Zeitfenster bewirkt. Der antikorrelierte Intensitätsverlauf in beiden Zeitfenstern entspricht der Konkurrenz zwischen der prompten Bildung

sekundärer Exzitonen durch die schnellen Prozesse und der Bildung von Elektron-Loch Paaren, die dann letztendlich über Rekombination ebenfalls freie Exzitonen bilden.

4.2.3. Messungen am m-STE

In Abbildung 4.10 sind die zeitkorrelierten Anregungsspektren sowie das integrale Spektrum der M2 Bande der m-STE Lumineszenz für Probe 13 dargestellt. Die M2 Bande wurde an Hand des Emissionsspektrums in Abbildung 4.2 selektiert. Es wurde die Energie ausgewählt, bei der der Anteil der M1 Komponente möglichst klein und der der M2 Bande groß ist. Die linke Abbildung 4.10 zeigt wiederum den Ausschnitt des exzitonischen Bereiches des rechts dargestellten gesamten Spektrums. Diese Messungen wurden mit denselben Zeitfenstern und Auflösungen durchgeführt wie die Messungen am freien Exziton (vergl. Abb. 4.3).

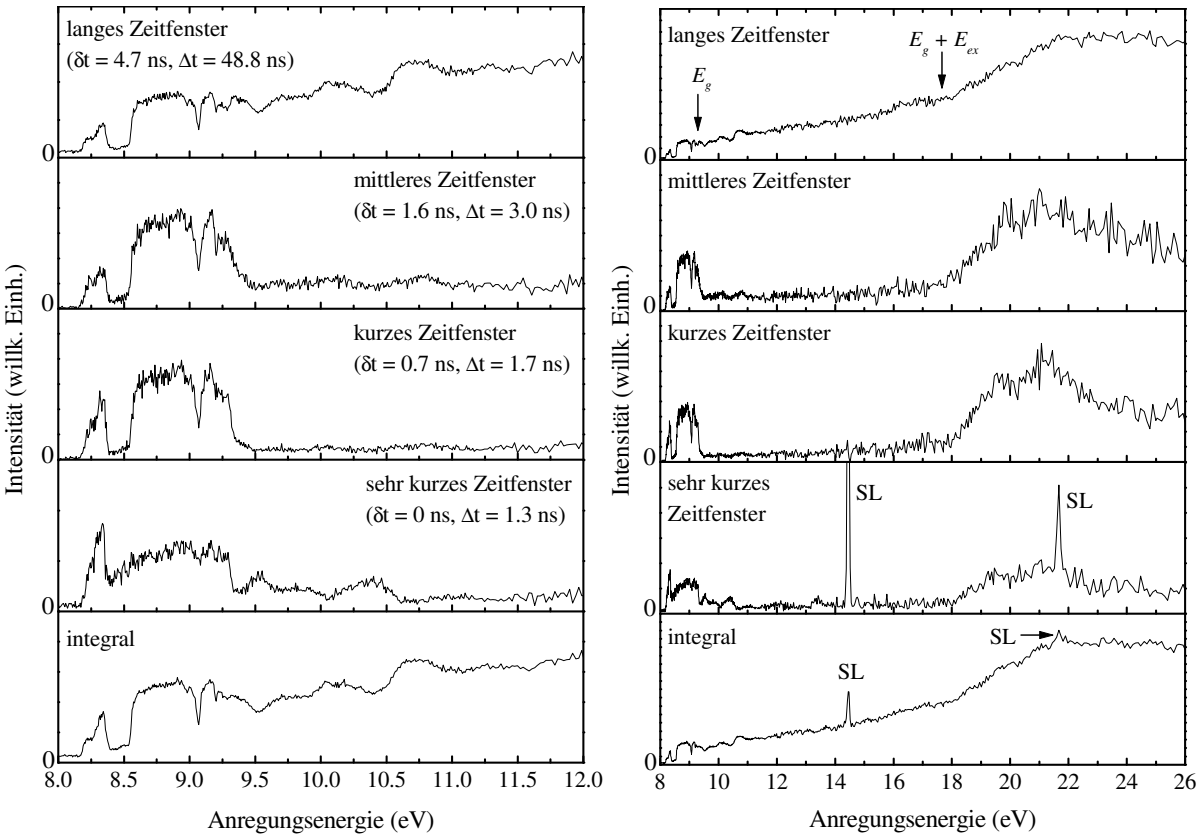


Abbildung 4.10.: *Zeitkorrelierte Anregungsspektren der m-STE Lumineszenz (M2, 7.21 eV) von Probe 13, gemessen in verschiedenen Zeitfenstern bei T = 9.6 K. Die linke Abbildung zeigt den Ausschnitt des exzitonischen Bereiches. Delay und Länge der Zeitfenster sind in der Abbildung angegeben.* SL*: Streulicht erster und höherer Ordnung.*

Die Messungen zeigen in allen Zeitfenstern ein zu den Anregungsspektren des freien Exzitons analoges Verhalten. Im linken Teil der Abbildung 4.10 ist auch hier die Resonanz des freien Exzitons bei 8.36 eV deutlich zu sehen. Im sehr kurzen, kurzen und mittleren Zeitfenster fällt die Intensität an der Bandkante ebenfalls ab, ist aber im Bereich von E_g bis $E_g + E_{ex}$ deutlich erhöht gegenüber der in den entsprechenden Anregungsspektren des FE. Das liegt einerseits am $^3\Sigma_u^+$-Untergrund, der bei Messungen im m-STE immer vorhanden ist. Andererseits unterscheiden sich die Abklingkurven vom FE und der $^1\Sigma_u^+$-Komponente des m-STE vor allen Dingen bei kurzen Zeiten, weil zusätzlich noch die Zeitkonstante des $^1\Sigma_u^+$-Zustandes beiträgt. Durch den langsameren Anstieg der Abklingkurve des Singulett-Zustandes ist das Signal:Untergrund Verhältnis in den kurzen Zeitfenstern deutlich schlechter als bei entsprechenden Messungen am freien Exziton. Oberhalb von $E_g + E_{ex}$ tritt auch hier die resonanzartige Doppelpeakstruktur mit den Maxima bei 19.5 eV und 21.0 eV und der Schwellenenergie bei $E_g + E_{ex}$ auf. Die Schwellenenergie und die Lage der Maxima sind unverändert. Im langen Zeitfenster findet weder ein Anstieg noch ein Abfall bei E_g statt. Oberhalb von E_g wird hier das Rekombinationsverhalten deutlich sichtbar. Das integrale Spektrum zeigt dasselbe Verhalten wie das im langen Zeitfenster.

In Abbildung 4.11 sind die zeitintegralen Anregungsspektren der FE und m-STE Lumineszenz (graue und schwarze Linie) zum Vergleich aufgetragen. Zusätzlich eingezeichnet ist das Verhältnis der zeitintegralen Intensitäten von FE und m-STE (gepunktete Linie). Der sehr gut übereinstimmende Verlauf der Anregungsspektren des freien sowie selbstlokalisierten Exzitons legt die Vermutung nahe, daß das m-STE im Xenon über das freie Exziton gebildet wird.

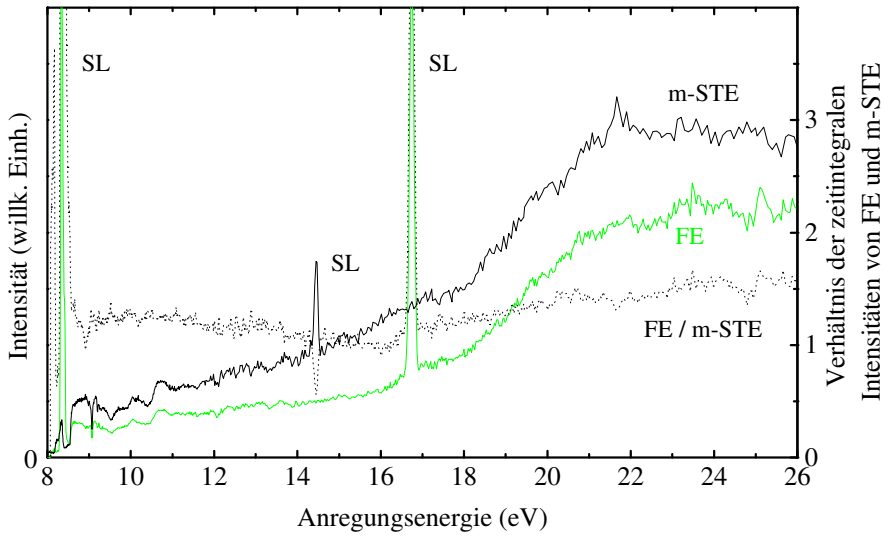


Abbildung 4.11.: *Zeitintegrale Anregungsspektren der FE Lumineszenz (8.36 eV, graue Linie) sowie der m-STE Lumineszenz (M2, 7.21 eV, schwarze Linie) von Probe 13. Gepunktet dargestellt ist das Verhältnis der beiden Kurven. Beide Spektren wurden mit gleicher Auflösung und Zählzeit gemessen.* SL*: Streulicht erster und höherer Ordnung.*

Dieses wird dadurch bestätigt, daß das Verhältnis der zeitintegralen Intensität des FE und m-STE über den gesamten Energiebereich nur gering variiert. Ein solches Verhalten wurde in allen untersuchten Proben beobachtet.

In der Abbildung 4.12 sind die Abklingkurven der M2 Bande des m-STE dargestellt. Sie wurden an Probe 24 gemessen, die in den Anregungsspektren und den Abklingkurven ein mit Probe 13 sehr gut übereinstimmendes Verhalten zeigte. Das FE:STE Verhältnis von Probe 24 betrug 5:1 bei einer Auflösung von 1.2 Å. Die gezeigten Abklingkurven wurden mit einer Sekundärmonochromator-Auflösung von 19 Å gemessen. Die Zeitauflösung, FWHM einer Streulichtmessung, betrug 300 ps.

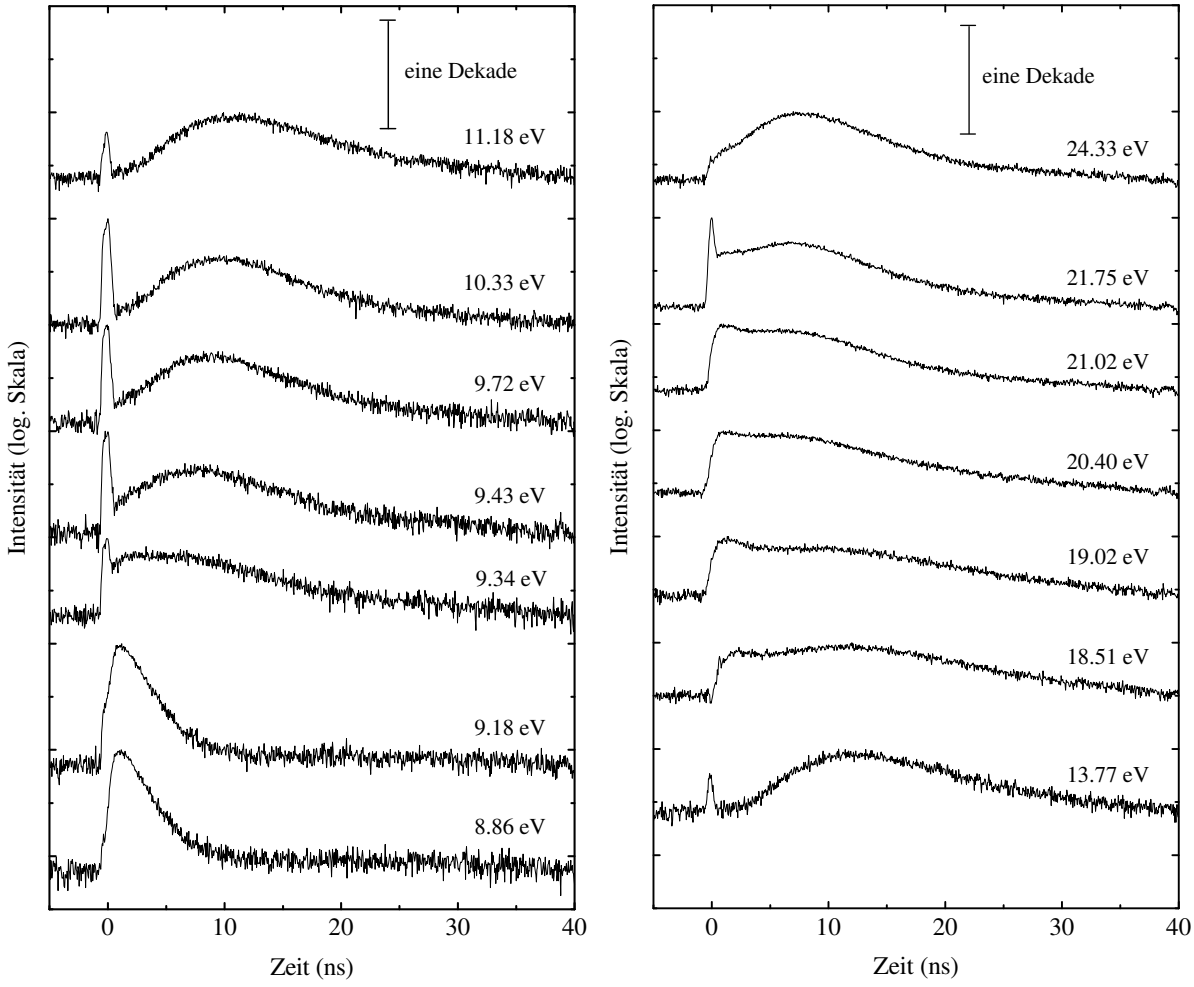


Abbildung 4.12.: *Zerfallskurven des Singulett-Zustandes des m-STE (M2, 7.28 eV) von Probe 24 für verschiedene, an jeder Kurve angegebene Anregungsenergien. T = 9 K, E_g = 9.3 eV und $E_g + E_{ex}$ = 17.66 eV.*

Bei Anregung im exzitonischen Bereich unterhalb von E_g ist der Zerfall der Singulett-Komponente, die dem Triplett-Untergrund überlagert ist, sehr gut zu erkennen. Oberhalb von E_g bildet sich auch hier das Rekombinationsverhalten aus. Über Rekombination gebildete freie Exzitonen bilden das m-STE. Deutlich ist auch hier der durch Streulicht verursachte Spike zu erkennen. Bei Anregung oberhalb von $E_g + E_{ex}$ erkennt man wieder den sofortigen Zerfall der Singulett-Komponente, der die durch Rekombination gebildete Zerfallskomponente überlagert ist. Der durch Streulicht der dritten Ordnung hervorgerufene Spike ist nur noch bei einer Anregungsenergie von 21.75 eV zu sehen. Das zu den Abklingkurven des FE analoge Verhalten bestätigt, daß das m-STE über Lokalisierung des freien Exzitons gebildet wird, da ansonsten das Rekombinationsverhalten nicht beobachtet werden könnte. Im Kapitel 4.3.3 werden die Ergebnisse der Fits dieser Abklingkurven im Rahmen des Elektron-Loch Rekombinationsmodells vorgestellt.

In Abbildung 4.13 sind die für verschiedene Kristalltemperaturen gemessenen Anregungsspektren der FE Lumineszenz im Bereich der Doppelpeakstruktur gezeigt. Sie wurden im mittleren Zeitfenster an der Probe 23 bei einer Auflösung von 12 Å aufgenommen. Damit die Lage der Schwellenenergien und der Maxima besser verglichen werden kann, sind die Kurven im Streubereich normiert dargestellt. Diese Messungen zeigen deutlich, daß sich eine Änderung der Kristalltemperatur nicht auf die Lage der Maxima, die Schwellenenergie und die Form der Doppelresonanz auswirkt.

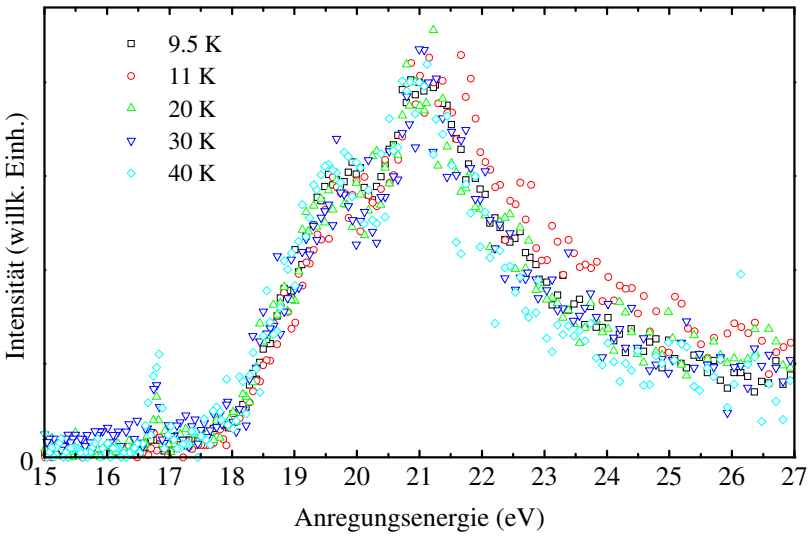


Abbildung 4.13.: *Temperaturabhängigkeit von FE Anregungsspektren im Streubereich (Probe 23). Die Kurven wurden im Streubereich normiert, um die Lage der Maxima und der Schwellenenergien besser vergleichen zu können. Die Auflösung betrug 12 Å. Die Temperaturen sind in der Abbildung angegeben.*

4.2.4. Mikrokristalline Probe

Die zeitkorrelierten Anregungsspektren der M1 Bande der m-STE Lumineszenz einer bei tiefer Temperatur präparierten mikrokristallinen Probe sind im rechten Teil der Abbildung 4.14 zusammengestellt. Eine solche Probe besteht aus sehr kleinen Kristalliten und zeigt keine

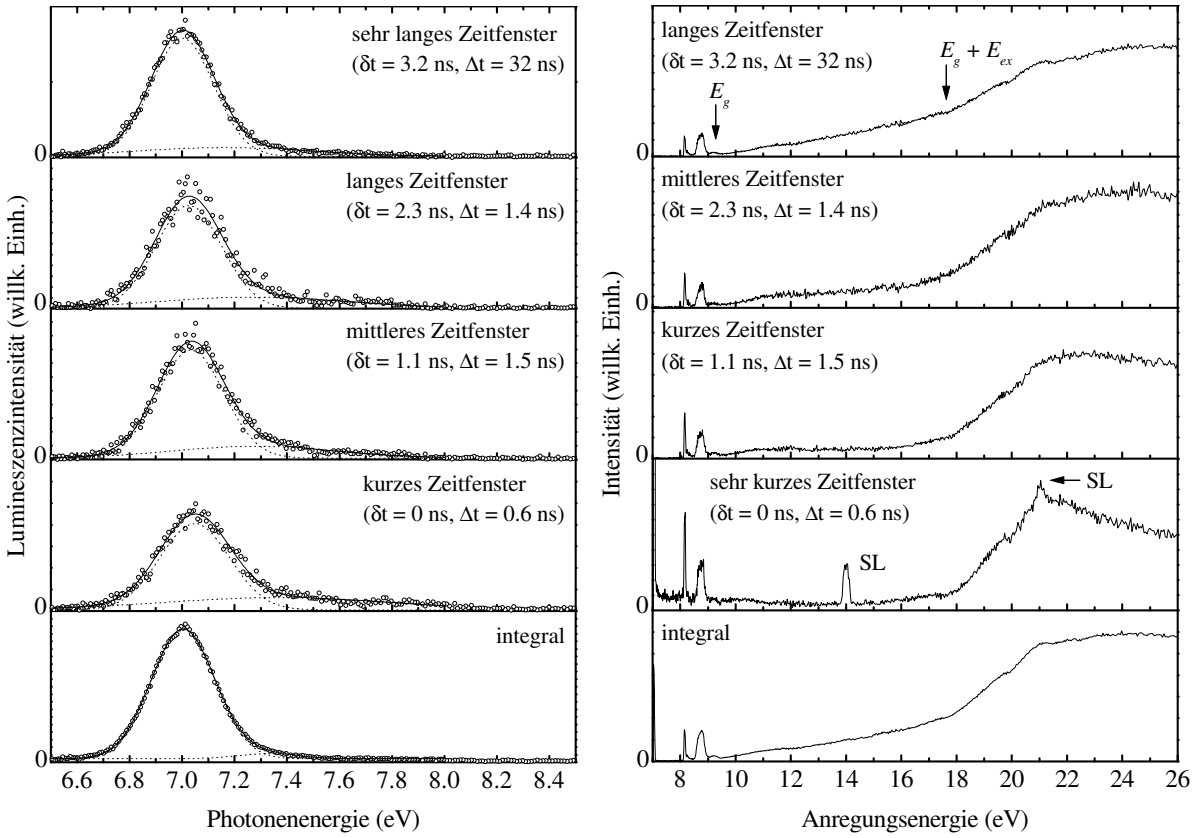


Abbildung 4.14.: links: *Emissionsspektren der mikrokristallinen Probe 27, gemessen in verschiedenen Zeitfenstern bei T = 8.1 K. Die Anregung erfolgte mit 8.85 eV.* rechts: *Zeitkorrelierte Anregungsspektren der m-STE Lumineszenz (M1, 7.0 eV) für die mikrokristalline Probe 27, gemessen in verschiedenen Zeitfenstern bei T = 8.1 K. In beiden Fällen betrug die Auflösung des Sekundärmonochromators 25 Å. Delay und Länge der Zeitfenster sind in den Abbildungen angegeben.* SL*: Streulicht erster und höherer Ordnung.*

Lumineszenz freier Exzitonen. Im linken Teil der Abbildung 4.14 sind die in verschiedenen Zeitfenstern gemessenen Emissionsspektren gezeigt. Sowohl die Emissions- als auch die Anregungsspektren wurden bei einer sekundärseitigen Auflösung von 25 Å und mit einem primären Auflösungsintervall von 2.5 Å gemessen. Die Reflektivität einer solchen Probe ist bedingt durch die rauhe Oberfläche sehr diffus, so daß aus diesem Grund kaum Strukturen im exzitonischen Bereich zu erkennen sind. Deutlich zu sehen ist der Peak bei 8.2 eV. Hierbei könnte es sich um die primäre Anregung von Oberflächenexzitonen handeln, da bei den mikrokristallinen Proben das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr groß ist. In Reflexionsspektren werden Oberflächenexzitonen bei 8.22 eV beobachtet (siehe Kapitel 4.5). Der Peak bei 8.2 eV wurde ebenfalls in einigen Emissionsspektren von frischen Proben und bei gutem Probenkammerdruck ($\leq 3 \cdot 10^{-10}$ mbar) beobachtet.

Die im kurzen und mittleren Zeitfenster gemessenen Emissionsspektren zeigen auf der höherenergetischen Seite der m-STE Bande einen Ausläufer zwischen 7.4 eV und 8.2 eV, der ein Hinweis auf „hot luminescence“ sein könnte (vergl. Abschnitt 3.3.2 auf Seite 43). Hier beobachtet man die Emission von relaxiertenden Zentren (Xe_2^*), die sich noch nicht im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter befinden.

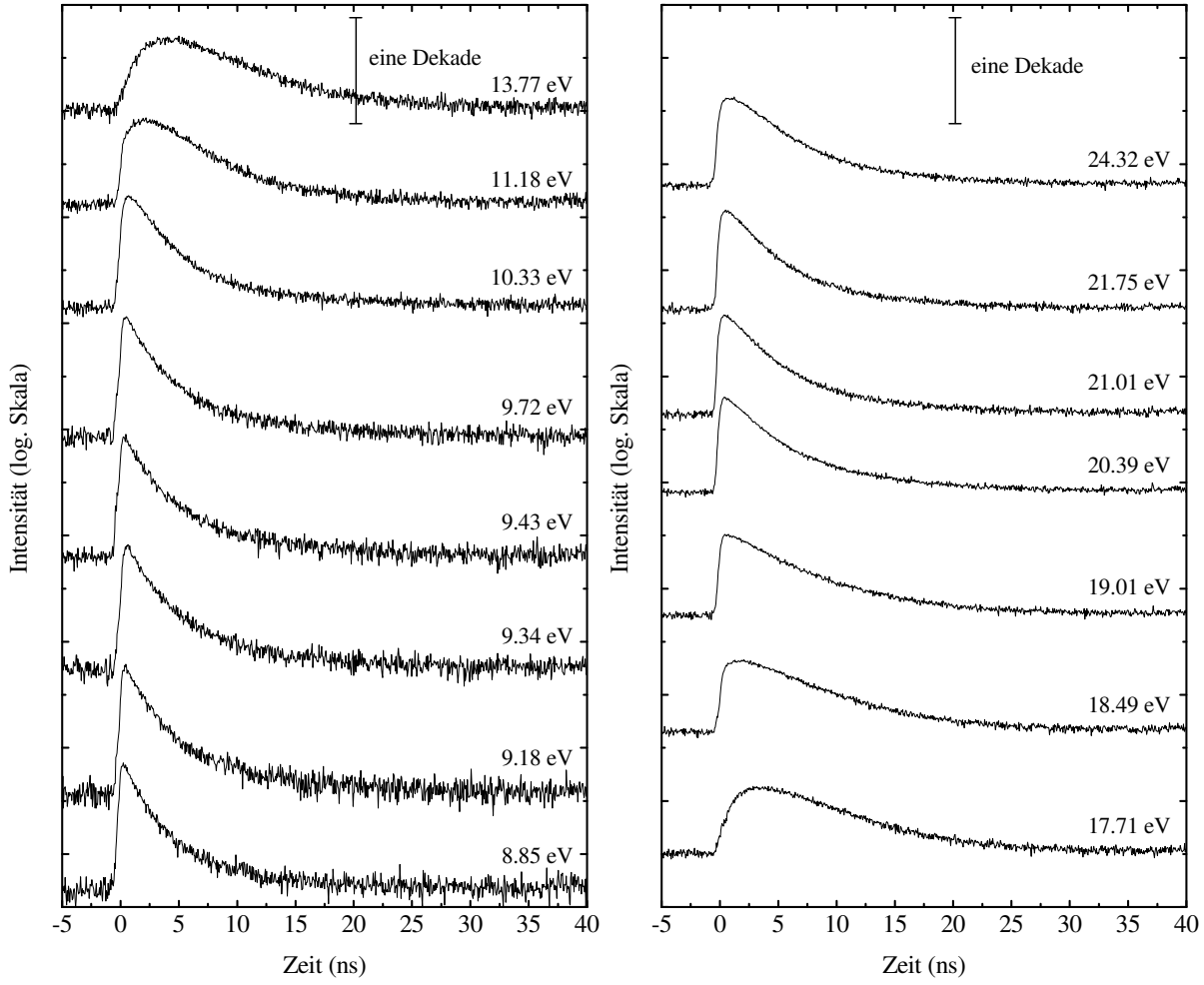


Abbildung 4.15.: *Zerfallskurven des selbstlokalisierten Exzitons (M1 Bande, 7.07 eV) der mikrokristallinen Probe 27 für verschiedene, an jeder Kurve angegebene Anregungsenergien. T = 8.1 K, E_g = 9.3 eV und $E_g + E_{ex}$ = 17.66 eV.*

Bei den zeitkorrelierten Anregungsspektren (Abb. 4.14 rechts) wurde das Streulicht mit einem Delay von $\delta t = 1.1$ ns unterdrückt. Das Verhalten im sehr kurzen Zeitfenster entspricht im wesentlichen dem der FE Anregungsspektren, wobei die Doppelpeakstruktur allerdings nur schwach ausgeprägt ist. Die Intensität im Bereich oberhalb von $E_g + E_{ex}$ ist wesentlich

höher als im exzitonischen Bereich. Im kurzen und mittleren Zeitfenster ist die Intensität im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ deutlich erhöht und ab dem Schwellenwert beobachtet man einen kontinuierlichen Anstieg. Die Doppelpeakstruktur ist ganz verschwunden. Insgesamt ist das Verhalten dem des mittleren Zeitfensters von Probe 13 sehr ähnlich. Im langen Zeitfenster ist ab E_g ein kontinuierlicher Anstieg der Intensität zu beobachten, was ebenfalls dem Verhalten von Probe 13 entspricht.

In Abbildung 4.15 sind die Zerfallskurven des Singulett-Zustandes der M1 Bande des m-STE für verschiedene Anregungsenergien dargestellt. Die aus der FWHM einer Streulichtmessung bestimmte Zeitauflösung betrug bei diesen Messungen 350 ps. Für Anregungsenergien unterhalb von E_g erkennt man den Zerfall der Singulett-Komponente, die der langlebigen Triplett-Komponente überlagert ist. Diese ist auf der hier dargestellten Zeitskala nur als konstanter Untergrund erkennbar. Für Anregungsenergien im Bereich zwischen $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ erkennt man bei diesen Abklingkurven sehr deutlich das sich ausbildende Rekombinationsverhalten. Die Abklingkurven zeigen einen deutlich verzögerten Anstieg sowie einen erheblich langsameren Zerfall als unterhalb von E_g. Bei Anregungsenergien oberhalb von 18 eV, bei denen man auch den Anstieg in den Anregungsspektren beobachtet, ist der Anstieg der Abklingkurven wieder so schnell wie unterhalb von E_g. Der Zerfall ist jedoch etwas langsamer, da hier wieder eine Überlagerung der Bildung der Exzitonen durch schnelle Prozesse sowie der Bildung über Elektron-Loch Rekombination stattfindet. Oberhalb von 24 eV, d. h. oberhalb der Resonanzstruktur, bildet sich wieder das Rekombinationsverhalten aus. Die Abklingkurven des m-STE zeigen hier noch einmal sehr deutlich das schon für Probe 13 beobachtete Verhalten.

4.2.5. Zusammenfassung

In den Anregungsspektren wird die prompte Erzeugung sekundärer Exzitonen an Hand einer in den kurzen Zeitfenstern auftretenden Doppelresonanz sichtbar, die mit nur zeitintegralen Messungen nicht zu untersuchen ist. Wie meine Messungen gezeigt haben, ist diese Doppelpeakstruktur in den Anregungsspektren oberhalb von 17 eV weitestgehend unabhängig von der Probenqualität und damit von der Präparationsmethode sowie von der Kristalltemperatur. Sie wurde sowohl für die FE Linie als auch für die m-STE Bande gemessen. Bei allen untersuchten Proben stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit die Schwellenenergien und die Lagen der Maxima überein. Mit Hilfe der zeitkorrelierten Anregungsspektren des FE konnte hier die Bildung freier Exzitonen nach der Anregung von Elektron-Loch Paaren beobachtet werden. Die Anregungsspektren des m-STE und des FE zeigen ein analoges Verhalten. Da weiterhin das Verhältnis der zeitintegralen Anregungsspektren von FE und m-STE über den gesamten meßbaren Energiebereich nahezu konstant ist, konnte gezeigt werden, daß das m-STE über das FE gebildet wird. In den nächsten Abschnitten erfolgt eine Diskussion der Doppelresonanz im Rahmen verschiedener theoretischer Modelle.

4.3. Vergleich der Meßergebnisse mit verschiedenen theoretischen Modellen

4.3.1. MPBB-Modell

Im folgenden Abschnitt soll beispielhaft für Probe 13, die ein für die untersuchten Proben typisches Verhalten zeigt, der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen des MPBB-Modells erfolgen.

Im Rahmen des MPBB-Modells wurden von Vasil'ev *et al.* die Schwellenenergien für die Erzeugung von sekundären Exzitonen und Elektron-Loch Paaren durch inelastische Elektron-Elektron Streuung berechnet [VFM99a]. Aufgrund der in festem Xenon auftretenden starken Spin-Bahn Aufspaltung der Exzitonenserie muß in die folgenden Betrachtungen auch das $n' = 1$ Exziton mit einbezogen werden. Die Anregung der $n' = 1$ Exzitonen ($j = 1/2$) bei $E_{ex'} = 9.52\,\mathrm{eV}$ ist im sehr kurzen Zeitfenster des Anregungsspektrums (vergl. Abbildung 4.3 links) deutlich sichtbar und findet in etwa mit der gleichen Intensität statt, wie die Anregung des freien Exzitons mit $n = 1$ ($j = 3/2$). Die Reflektivitäten für 8.36 eV und 9.52 eV sind annähernd gleich groß (Abb. 4.24), so daß die Intensitäten beider Exzitonen in den Anregungsspektren direkt vergleichbar sind. Im Fall der Erzeugung von sekundären Exzitonen ergeben sich aus den im MPBB-Modell berechneten Schwellenwerten für die kinetische Energie der Elektronen die folgenden Schwellenwerte für die Photonenenergien:

$$h\nu_{th}^{ex} = 17.73\,\mathrm{eV} \qquad \text{bei Erzeugung sekundärer } n = 1 \text{ Exzitonen bzw.} \tag{4.1}$$

$$h\nu_{th}^{ex'} = 18.85\,\mathrm{eV} \qquad \text{bei Erzeugung sekundärer } n' = 1 \text{ Exzitonen} \tag{4.2}$$

Die experimentelle Schwellenenergie, die sich aus den Anregungsspektren (vergl. Abbildung 4.3 rechts, sehr kurzes bis mittleres Zeitfenster) ergibt, liegt bei 17.75 eV. Für deren Bestimmung werden der Untergrund und der Anstieg der Doppelpeakstruktur linear angefittet. Die Schwellenenergie ergibt sich aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden. Die über alle Proben gemittelte Schwellenenergie liegt bei $17.78\,\mathrm{eV} \pm 0.14\,\mathrm{eV}$. Die Schwellenenergie für das zweite Maximum der Doppelresonanz kann nur abgeschätzt werden, da es dem ersten Maximum überlagert ist. Dieser Schwellenwert liegt bei etwa 18.8 eV. Beide Schwellenwerte stimmen sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen überein.

In den Abbildungen 4.16 ist das Anregungsspektrum im kurzen Zeitfenster in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von der Anregungsenergie der Photonen aufgetragen (graue Symbole). Zum Vergleich ist in die obere Abbildung die im MPBB-Modell berechnete gesamte Produktionsrate zur Erzeugung sekundärer Exzitonen ($n = 1$, durchgezogene Linie) eingezeichnet. Die gesamte Produktionsrate für die Erzeugung sekundärer $n' = 1$ Exzitonen ist in der unteren Abbildung 4.16 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Beide Produktionsraten wurde mit den Gleichungen 3.48 bis 3.50 berechnet [VFM99a]. Man beachte, daß im Kapitel

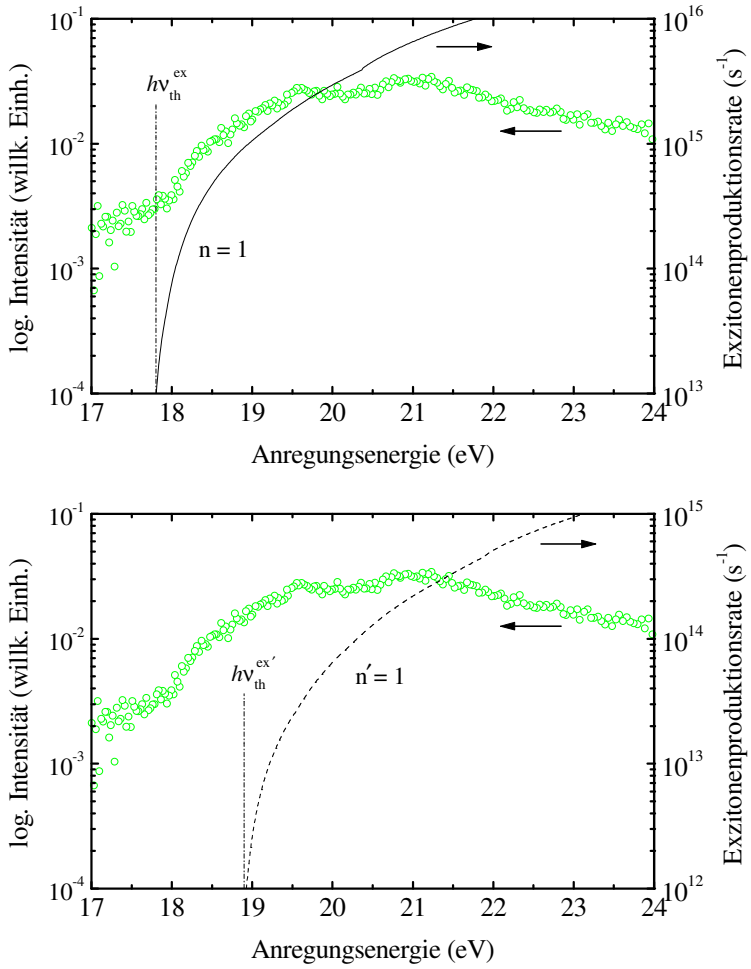


Abbildung 4.16.: *Vergleich des Anregungsspektrums von Probe 13 im kurzen Zeitfenster im Bereich der Doppelpeakstruktur (graue Punkte) mit der in der oberen Abbildung dargestellten gesamten Produktionsrate für die Erzeugung sekundärer Exzitonen ($n = 1$, durchgezogene Linie). In der unteren Abbildung ist zum Vergleich die gesamte Produktionsrate für die Erzeugung Spin-Bahn aufgespaltener sekundärer Exzitonen ($n' = 1$, gestrichelte Linie) dargestellt. Beide Produktionsraten wurden im MPBB-Modell berechnet. Zur Veranschaulichung sind die Schwellenenergien nach Gleichung 4.1 und 4.2 eingezeichnet. Man beachte die logarithmische Darstellung der Intensität.*

3.4.3 die kinetische Energie der Elektronen im Leitungsband anstelle der Anregungsenergie der Photonen betrachtet wurde. Zur Veranschaulichung sind die Schwellenenergien für die Erzeugung sekundärer $n = 1$ und $n' = 1$ Exzitonen mit aufgetragen (Gl. 4.1, 4.2).

Aus Abbildung 4.16 erkennt man deutlich die sehr gute Übereinstimmung der berechneten, theoretischen Schwellenenergie des ersten Peaks mit der experimentell bestimmten. Weiterhin stimmen die Charakteristika der Kurvenverläufe gut überein. Die abgeschätzte Schwellen-

energie des zweiten Peaks wird gut durch die Schwellenenergie für die Erzeugung Spin-Bahn aufgespaltener sekundärer Exzitonen ($n' = 1$) beschrieben.

Der Abfall der Intensität des im sehr kurzen bis mittleren Zeitfenster gemessenen Anregungsspektrums (vergl. Abbildung 4.17 und Abbildung 4.3 rechts) oberhalb von 21 eV läßt sich mit einer Abnahme der Wahrscheinlichkeit für die Produktion von Exzitonen erklären. In diesem Energiebereich spielt die langsamere Elektron-Loch Rekombination eine weitaus größere Rolle, was wiederum am Anstieg der Intensität im langen Zeitfenster sichtbar wird. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.17 die relative Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Exzitonen gezeigt, sie gibt die Ausbeute an Exzitonen im Streuprozeß an. Hierbei wird die Streuung der gebildeten sekundären Anregungen mit Phononen berücksichtigt. Es sind

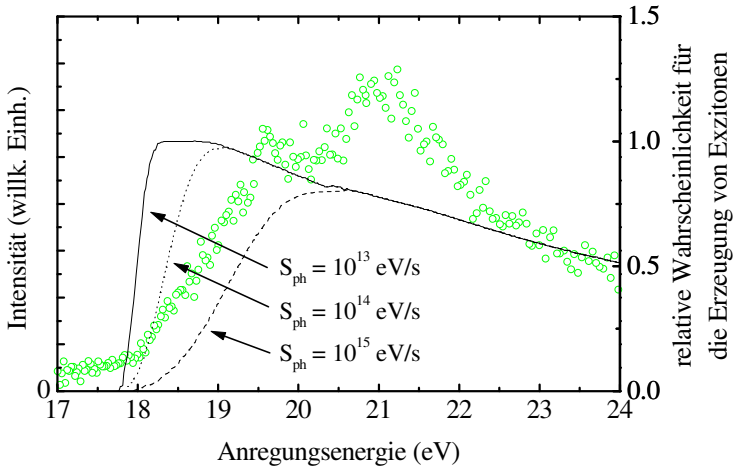


Abbildung 4.17.: *Vergleich des Anregungsspektrums von Probe 13 im kurzen Zeitfenster im Bereich der Doppelpeakstruktur (graue Punkte) mit der relativen Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung sekundärer Exzitonen, berechnet mit drei, in der Abbildung angegebenen Relaxationsraten für Phononen S_{ph} und einer Exzitonenbindungsenergie von 0.94 eV. Aus [VFM99a].*

drei verschiedene Geschwindigkeiten für den Energieverlust von primär erzeugten Elektronen durch Phononenemission (S_{ph}) angegeben[1]. Bei den Berechnungen wurde für die Exzitonen eine Bindungsenergie von 0.94 eV angenommen. Durch Einbeziehen der Phononenstreuung bildet sich die resonanzartige Struktur aus und die Schwellenenergie für die Erzeugung sekundärer Anregungen verschiebt sich leicht zu höheren Energien und zeigt einen flacheren Verlauf. Die Relaxation über Phononenemission spielt eine wichtige Rolle und kann die Ausbeute an sekundären Anregungen in der Schwellenregion deutlich reduzieren, da sie einen konkurrierenden Relaxationskanal darstellt.

Im Rahmen des MPBB-Modells wird das erste Maximum der Doppelpeakstruktur der Erzeugung sekundärer $n = 1$ Exzitonen und das zweite Maximum der Erzeugung von se-

[1] grobe Abschätzung für S_{ph}, private Mitteilung von A. Vasil'ev

kundären $n' = 1$ Exzitonen durch inelastische Elektron-Elektron Streuung zugeordnet. Trotz der Vernachlässigung der Wechselwirkung von sekundärer Anregungen mit Phononen bei der Berechnung der Schwellenenergien ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Schwellenenergien.

Im Rahmen des MPBB-Modells wird mit der freien Elektronenmasse ($m_e = m_0$) gerechnet und bei der Berechnung der Photonenenergien aus der kinetischen Energie der Elektronen die der beteiligten Löcher vernachlässigt. Zur Zeit wird an der Berechnung der kinetischen Energie der am Streuprozeß beteiligten Löcher und deren Einbeziehung in die Berechnung der Photonenenergien gearbeitet. Wird die kinetische Energie der Löcher mit berücksichtigt, so werden sich die Schwellenenergien für Photonen erhöhen, allerdings nicht so stark wie im Fall des SPBB-Modells[2] (vergl. Gleichung 3.42 und 3.43). Auch in diesem Fall ist noch eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erwarten.

In [PPJG86] wird für festes Xenon die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband in Abhängigkeit von deren kinetischer Energie berechnet. In diesen Berechnungen liegt die effektive Masse der Elektronen bei einer kinetischen Energie von mehr als 8 eV über dem Minimum des Leitungsbandes bei der freien Elektronenmasse und bestätigt somit die im MPBB-Modell gemachte Annahme $m_e = m_0$. Für niedrige kinetische Energien dagegen wäre mit der veränderlichen effektiven Masse m_e zu rechnen.

4.3.2. Elektronischer Polaronenkomplex

Im folgenden Abschnitt sollen die experimentellen Ergebnisse mit dem Modell des elektronischen Polaronenkomplexes verglichen werden. Nach Hermanson [Her69] beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Absorption eines Photons zwei transversale Exzitonen erzeugt werden, 10.23 % und daß zwei longitudinale Exzitonen erzeugt werden 9.7 %. Die Bildung eines Polaronenkomplexes sollte sich also in den Anregungsspektren nachweisen lassen. Wie schon in den vorherigen Abschnitten werden zum Vergleich die Messungen an Probe 13 herangezogen. Zusätzlich werden die über alle gemessenen Proben gemittelten Werte angegeben. Nach der im Abschnitt 3.5 auf Seite 66 vorgestellten Theorie wird für die Erzeugung eines freien elektronischen Polaronenkomplexes, im Fall des $n = 1$ Exzitons, eine Schwellenenergie bei

$$h\nu_{th}^{free} = E_g + E_{ex} = 9.3\,\text{eV} + 8.36\,\text{eV} = 17.66\,\text{eV} \tag{4.3}$$

erwartet. Die experimentelle Schwellenenergie läßt sich mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verfahren aus den Anregungsspektren des freien Exzitons ablesen. Sie liegt bei 17.75 eV. Die über alle Proben gemittelte Schwellenenergie liegt bei $17.78\,\text{eV} \pm 0.14\,\text{eV}$ und stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert überein. Nach der Theorie von Devreese *et al.* wird das Maximum der Resonanz nach den Gleichungen 3.53 und 3.54 für $n = 1$ Exzitonen

[2] private Mitteilung von A. Vasil'ev

bei

$$h\nu_{max}^{free} = E_g + 1.20 \cdot E_{ex} = 19.33\,\text{eV} \qquad \text{in der Absorption,} \tag{4.4}$$

$$\text{bzw.} \quad h\nu_{max}^{free} = E_g + 1.25 \cdot E_{ex} = 19.75\,\text{eV} \qquad \text{in Energieverlustspektren} \tag{4.5}$$

erwartet. Der experimentelle Wert, der sich für das erste Maximum der Doppelpeakstruktur ergibt, liegt bei 19.60 eV. Er liegt damit genau zwischen den beiden oben angegebenen theoretischen Werten bei $E_g + 1.23 \cdot E_{ex}$. Aus den Messungen an anderen Proben ergibt sich als Mittelwert für das Maximum $19.73\,\text{eV} \pm 0.13\,\text{eV}$. Dieser liegt bei $E_g + 1.25 \cdot E_{ex}$ und stimmt gut mit der von der Theorie vorhergesagten Lage des Maximums in Energieverlustspektren, Gleichung 4.5, überein.

Wie schon im Abschnitt 4.3.1 erläutert, muß aufgrund der in festem Xenon auftretenden starken Spin-Bahn Aufspaltung der Exzitonenserie die Erzeugung des freien elektronischen Polaronenkomplexes für die $n' = 1$ Exzitonen ($E_{ex'} = 9.52\,\text{eV}$) in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Die entsprechende Schwellenenergie ergibt sich nach Gleichung 4.3 zu 18.80 eV. Aus den Anregungsspektren kann die Schwellenenergie wegen der Überlagerung mit dem ersten Maximum nur abgeschätzt werden. Sie liegt bei etwa 18.8 eV und stimmt gut mit der theoretischen Voraussage überein. Das Maximum der Resonanz wird nach den Gleichungen 4.4 und 4.5 bei 20.72 eV in der Absorption und bei 21.20 eV in Energieverlustmessungen erwartet. In Abbildung 4.3 auf Seite 73 ist in den Anregungsspektren ein Maximum bei 21.0 eV zu erkennen. Dieser experimentelle Wert für Probe 13 liegt bei $E_g + 1.23 \cdot E_{ex'}$ und damit zwischen den erwarteten theoretischen Werten. Gemittelt über die untersuchten Proben liegt das zweite Maximum der Doppelpeakstruktur bei $21.02\,\text{eV} \pm 0.05\,\text{eV}$. Auch hier liegt das Maximum mit $E_g + 1.23 \cdot E_{ex'}$ zwischen den theoretischen Werten.

Sowohl die Schwellenenergie als auch die Lage der beiden Maxima stimmen im Rahmen der Fehler sehr gut mit den theoretisch erwarteten Ergebnissen für die $n = 1$ und $n' = 1$ Exzitonen überein.

Die Theorie von Devreese *et al.* sagt ebenfalls die Erzeugung eines gebundenen Polaronenkomplexes voraus. Berücksichtigt man bei der simultanen Entstehung von zwei Exzitonen, die ein Molekül bilden, deren Bindungsenergie nach Gleichung 3.56, so ergibt sich für $n = 1$ Exzitonen eine Schwellenenergie von 16.32 eV. Im Anregungsspektrum des freien Exzitons läßt sich im kurzen Zeitfenster deutlich ein Anstieg der Intensität bei 16.3 eV beobachten (vergl. Abbildung 4.3 rechts). Als Mittelwert über die verschiedenen gemessenen Proben ergibt sich eine Schwellenenergie von $16.1\,\text{eV} \pm 0.2\,\text{eV}$. Diese Schwellenenergien stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit und der Fehler sehr gut mit dem theoretisch vorhergesagten Wert überein. Die bei dieser Energie einsetzende simultane Erzeugung von zwei Exzitonen könnte auch den leichten Anstieg in dem Verhältnis der integralen FE:STE Intensitäten erklären (vergl. gepunktet Linie in Abbildung 4.11 auf Seite 84).

Für die $n' = 1$ Exzitonen wird ebenfalls die Bildung eines Moleküls aus zwei Exzitonen erwartet. In den Anregungsspektren ist diese Schwellenenergie allerdings durch die Überla-

gerung der Resonanzstruktur des freien Polaronenkomplexes der $n = 1$ Exzitonen nicht zu sehen.

In den Berechnungen der Schwellenenergie und der Lage der Maxima im Rahmen des Modells des elektronischen Polaronenkomplexes müßte eigentlich die longitudinal-transversal-Aufspaltung des $n = 1$ Exzitons berücksichtigt werden. Korrekterweise wäre dann mit der Energie des longitudinalen Exzitons zu rechnen. Die Fehler, die durch die Vernachlässigung der longitudinal-transversal-Aufspaltung bei der Berechnung der Schwellenenergie und der Lage der Maxima gemacht werden, sind kleiner als 0.17 eV (siehe Kapitel 4.5) und liegen damit im Rahmen der Fehler und der Meßgenauigkeit.

4.3.3. Rekombinationsmodell

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Zerfallskurven des freien Exzitons, die ein stark von der Probenqualität und der Anregungsdichte abhängiges Abklingverhalten aufweisen, mit Hilfe eines Elektron-Loch Rekombinationsmodells gefittet. Auch hier sollen die Ergebnisse an Hand von Probe 13 diskutiert werden, da diese Probe ein für die untersuchten Proben typisches Verhalten zeigt. Im Anschluß daran werden die erstmals mit diesem Modell gefitteten Abklingkurven der Singulett-Komponente des m-STE von Probe 24 vorgestellt.

In Abbildung 4.18 sind die Zerfallskurven des freien Exzitons für Probe 13 bei verschiedenen, oberhalb der Bandlücke liegender Überschußenergien $E_{excess} = h\nu - E_g$ zusammengestellt. Die experimentellen Kurven sind als graue Kreise dargestellt, die nach dem in Kapitel 3.4.1 auf Seite 47 behandelten Elektron-Loch Rekombinationsmodell berechneten Fitergebnisse sind als durchgezogene Linie angegeben. Für die Berechnungen wurde der Rekombinationswirkungsquerschnitt $\sigma_1(T_e)$ nach Gleichung 3.38 verwendet.

Während der Auswertung der Abklingkurven für Probe 13 hat sich gezeigt, daß es sinnvoll ist, die in Tabelle 4.1 zusammengestellten Eingabedaten zu verwenden. Das Deformationspotential E_d, die Schallgeschwindigkeit s sowie die Kristalltemperatur T_L sind aus der

		Probe 13	Probe 24
Anregungsdichte N_0	(cm^{-3})	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$
Deformationspotential E_d †	(eV)	0.79	0.79
Schallgeschwindigkeit s ‡	(m/s)	830	830
Kristalltemperatur T_L	(K)	9.5	9.0

Tabelle 4.1.: *Fest vorgegebene Eingabedaten für den Fit der Abklingkurven des freien Exzitons (Probe 13) sowie der Singulett-Komponente des m-STE (Probe 24) im Rekombinationsmodell.* †*[Rat96],* ‡*mittlerer Wert [Fug78].*

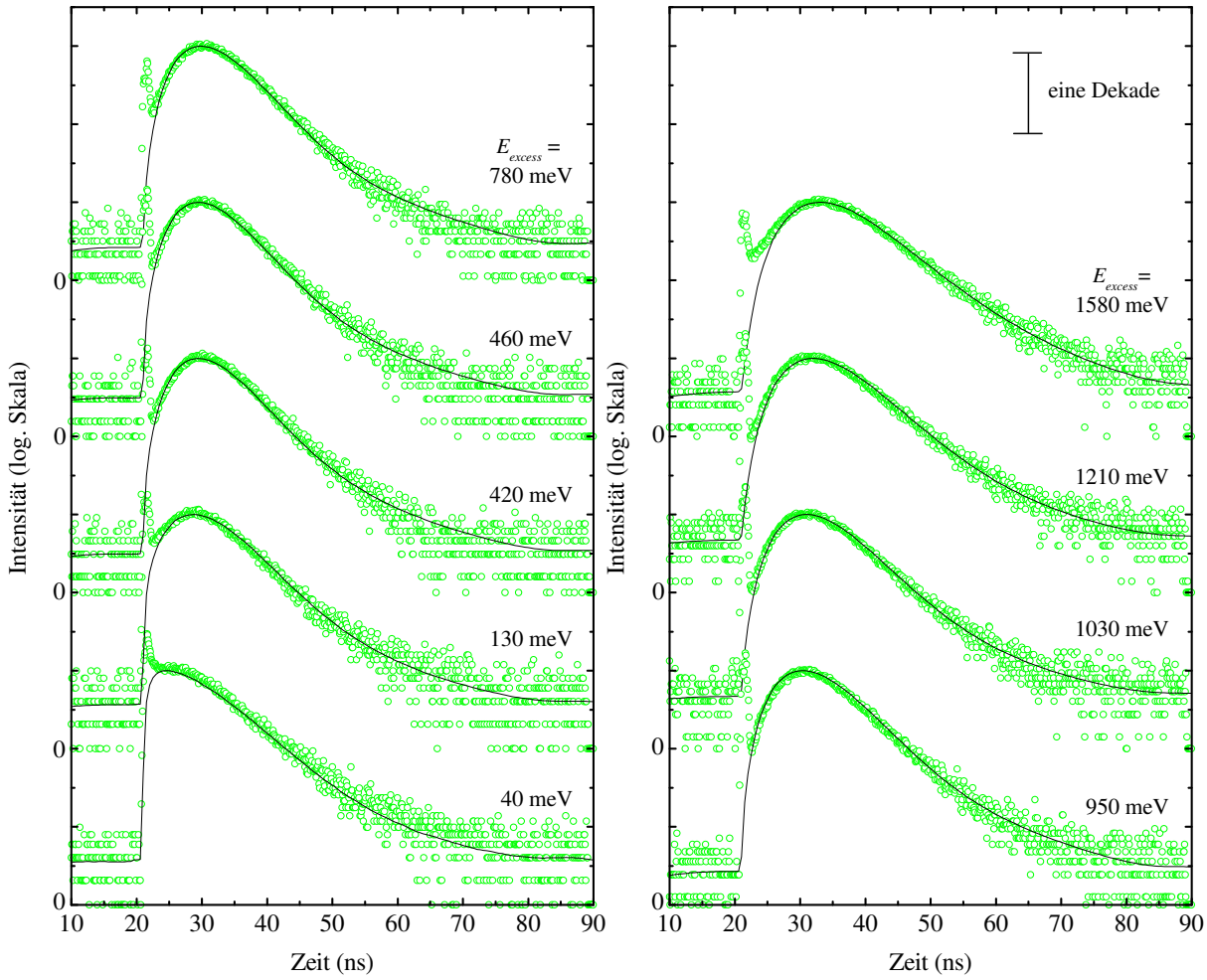


Abbildung 4.18.: *Zerfallskurven des freien Exzitons (8.36 eV) von Probe 13 für verschiedene, an jeder Kurve angegebene Überschußenergien* $E_{excess} = h\nu - E_g$. *Die gemessenen Kurven sind gepunktet dargestellt. Die durchgezogenen Linien geben die Ergebnisse der Fits nach dem Elektron-Loch Rekombinationsmodell an. Alle Kurven sind auf 1000 normiert. T = 9.5 K.*

Literatur, bzw. dem Experiment sehr genau bekannt und werden daher fest vorgegeben und nicht variiert. Aus den Betrachtungen des Einflusses der verschiedenen Parameter auf den Kurvenverlauf hat sich im Kapitel 3.4.1 auf Seite 47 der starke Einfluß der Anregungsdichte N_0 auf das Verhalten der Abklingkurve gezeigt. Daher wird zunächst die Größenordnung von N_0 bestimmt, mit der sich der in Abbildung 4.18 gezeigte Kurvensatz beschreiben läßt. Hierfür wird N_0 als Variationsparameter verwendet, und für die anderen Parameter werden die Literaturwerte $m_e = 0.35\,m_0$, $E_d = 0.79\,\text{eV}$, $s = 830$ m/s, bzw. die experimentellen Werte $T_L = 9.5$ K und $\tau_{nr} = 10$ ns fest vorgegeben. Nun wird die Größenordnung von N_0 im Bereich

zwischen $1 \cdot 10^9$ cm^{-3} und $1 \cdot 10^{13}$ cm^{-3} schrittweise variiert. Für den Wert von N_0, mit dem sich der Kurvensatz schon relativ gut beschreiben läßt, wird N_0 im Bereich einer Größenordnung nochmals mit kleinen Schrittweiten variiert. Auf diese Weise wurde der Parameter N_0 für den jeweiligen Kurvensatz der Proben 13 und 24 festgelegt. Für alle dargestellten Kurven gilt dieselbe anfängliche Anregungsdichte N_0, da sie im Verlauf der folgenden Berechnung mit von der Anregungsenergie abhängigen Faktoren modifiziert wird: Zum einen korrigieren die Absorptionskoeffizienten das sich mit der Anregungsenergie ändernde Absorptionsverhalten. Zum anderen wird eine normierte Anregungsintensität verwendet, die Einflüsse der Gittercharakteristik und des Strahlstroms in Abhängigkeit von der Anregungsenergie berücksichtigt. Sowohl für Probe 13 als auch für Probe 24 lassen sich die Abklingkurven der verschiedenen Energien mit $N_0 = 2 \cdot 10^9$ cm^{-3} beschreiben. Dieser Parameter wird daher in den Fits nicht variiert. Als Fitparameter werden die effektive Elektronenmasse m_e und die charakteristische Zeitkonstante τ_{nr} des nichtstrahlenden Rekombinationskanals der Elektronen verwendet. Diese wird im folgenden kurz als nichtstrahlende Zeitkonstante bezeichnet. Die Ergebnisse der Fits für die Zerfallskurven des freien Exzitons von Probe 13 sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

E_{excess} (meV)	effektive Elektronenmasse m_e (m_0)	nichtstrahlende Zeitkonstante τ_{nr} (ns)
40	0.3710±0.0084	7.56±0.01
130	0.4868±0.0042	8.19±0.20
420	0.4911±0.0034	8.24±0.28
460	0.4898±0.0035	8.06±0.27
780	0.4907±0.0035	7.37±0.17
950	0.4496±0.0037	7.69±0.18
1030	0.4524±0.0033	8.76±0.28
1210	0.4549±0.0030	9.70±0.28
1580	0.4536±0.0026	11.0±0.3

Tabelle 4.2.: *Ergebnisse der Fits der Abklingkurven des freien Exzitons von Probe 13 im Rekombinationsmodell. Angegeben sind die sich aus den Fits ergebenden Fehler.*

Die Zerfallskurven des Singulett-Zustandes der M2 Bande des m-STE von Probe 24 wurden für die gleichen Überschußenergien gefittet. Für die Berechnungen wurde ebenfalls der Rekombinationswirkungsquerschnitt $\sigma_1(T_e)$ verwendet. Der Zerfall der gebildeten selbstlokalisierten Exzitonen (Term $R(t)$ in Gl. 3.35) wird durch eine experimentelle Zerfallskurve, die bei einer Anregungsenergie von 9.29 eV gemessen wurde, beschrieben. Die Fits wurden nach Abzug der Triplett-Komponente durchgeführt. Auch dieser Kurvensatz läßt sich mit einer Anregungsdichte von $N_0 = 2 \cdot 10^9$cm^{-3} beschreiben, die nach dem oben angegebenen Verfahren bestimmt wurde. Die anderen festen Eingabeparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die gemessenen Kurven (graue Punkte) nach Abzug des Triplett-Untergrundes

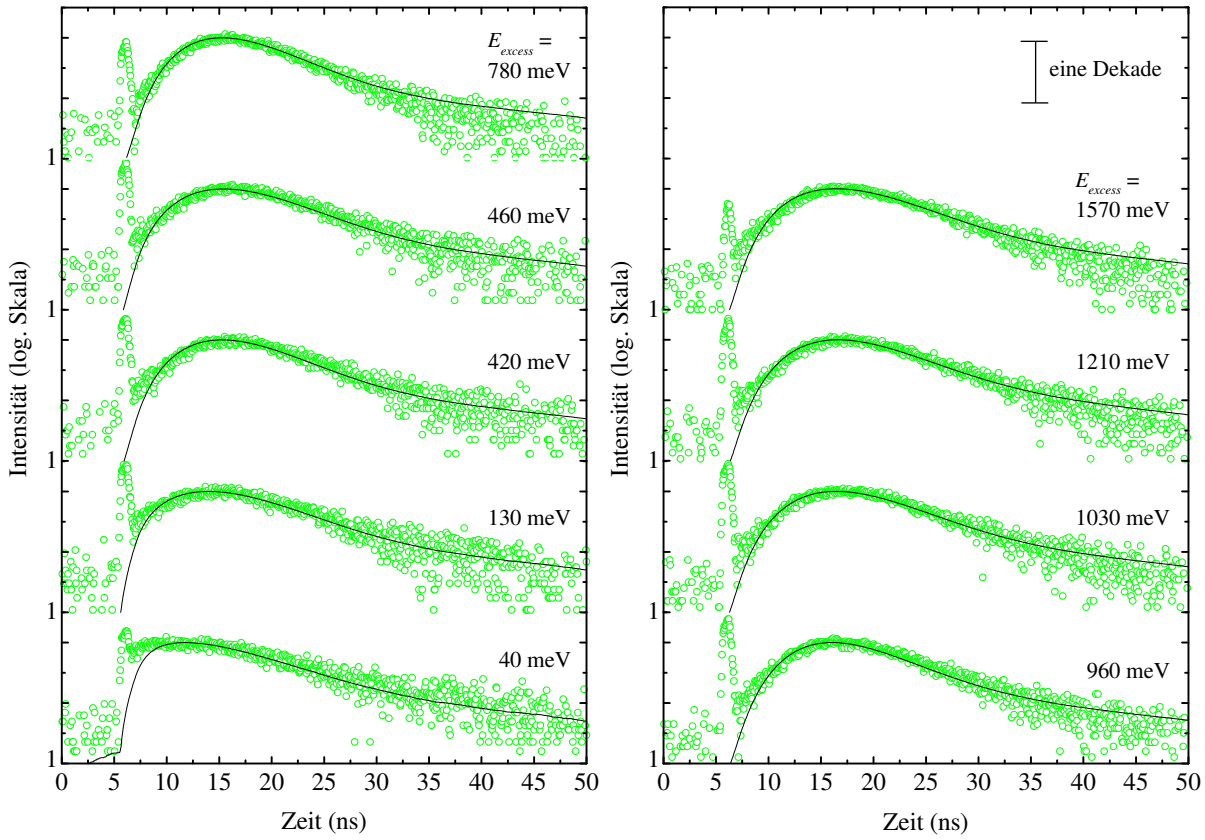


Abbildung 4.19.: *Zerfallskurven des Singulett-Zustandes des m-STE (M2, 7.28 eV) von Probe 24 für verschiedene, an jeder Kurve angegebene Überschußenergien* $E_{excess} = h\nu - E_g$ *nach Abzug der Triplett-Komponente. Die gemessenen Kurven sind gepunktet dargestellt. Die durchgezogenen Linien geben die Ergebnisse der Fits nach dem Elektron-Loch Rekombinationsmodell an. Alle Kurven sind auf 1000 normiert. T = 9 K.*

sind zusammen mit den Fitergebnissen (durchgezogene Linien) in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Ergebnisse der gefitteten Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Die in den Tabellen 4.2 und 4.3 angegebenen Fitergebnisse sind in der Abbildung 4.20 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse für das freie Exziton (Probe 13) sind mit offenen Kreisen gekennzeichnet, die Ergebnisse für die Singulett-Komponente des m-STE (Probe 24) mit gefüllten Kreisen. Wie man aus den Ergebnissen sieht (Abb. 4.20 rechts), ist die charakteristische Zeitkonstante τ_{nr} des nichtstrahlenden Rekombinationskanals der Elektronen für Anregungsenergien, die innerhalb des Gültigkeitsbereich bis $E_{excess} \sim 1000$ meV des Modells liegen, in etwa konstant. Die nichtstrahlende Zeitkonstante τ_{nr}, die sich aus dem Fit der FE Abklingkurven ergibt, liegt zwischen 7.5 ns und 8.5 ns. Im Fall der Abklingkurven der Singulett-Komponente liegt die nichtstrahlende Zeitkonstante im Mittel etwa 1 ns niedriger. Erst

E_{excess} (meV)	effektive Elektronenmasse m_e (m_0)	nichtstrahlende Zeitkonstante τ_{nr} (ns)
40	0.3970±0.0130	7.05±0.09
130	0.4490±0.0100	6.32±0.10
420	0.4932±0.0042	6.93±0.20
460	0.4589±0.0056	6.41±0.13
780	0.5140±0.0060	6.40±0.10
960	0.4915±0.0025	8.68±0.35
1030	0.4612±0.0025	7.55±0.16
1210	0.4580±0.0026	7.90±0.15
1580	0.4502±0.0046	6.30±0.09

Tabelle 4.3.: *Ergebnisse der Fits der Abklingkurven des Singulett-Zustandes der M2 Komponente von Probe 24 im Rekombinationsmodell. Angegeben sind die sich aus den Fits ergebenden Fehler.*

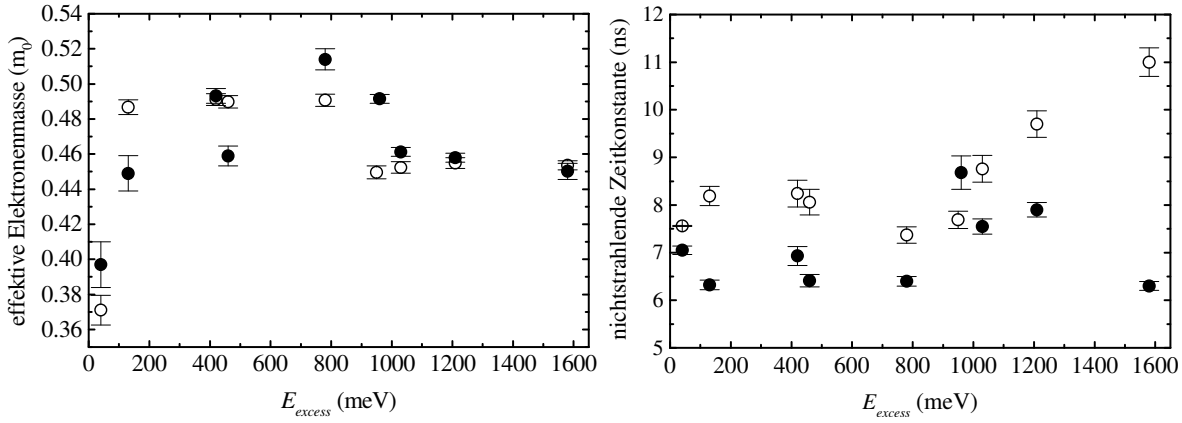


Abbildung 4.20.: *Fitergebnisse für die effektive Elektronenmasse und die nichtstrahlende Zeitkonstante. Die Ergebnisse für das freie Exziton von Probe 13 werden durch offene Kreise dargestellt. Die Ergebnisse der Singulett-Komponente von Probe 24 sind als gefüllte Kreise angegeben.*

für hohe Überschußenergien von $E_{excess} = 1210$ bzw. 1580 meV, die am Rande bzw. außerhalb des Gültigkeitsbereiches des Rekombinationsmodells liegen, steigt die nichtstrahlende Zeitkonstante im Fall von Probe 13 an. Für Probe 24 verzeichnet man einen leichten Abfall der nichtstrahlenden Zeitkonstante. Sowohl für die FE als auch für die m-STE Abklingkurven liegt die aus den Fits bestimmte effektive Elektronenmasse zwischen $0.44\,m_0$ und $0.51\,m_0$, mit Ausnahme der niedrigsten Überschußenergie. Die effektive Elektronenmasse ist für die verschiedenen Überschußenergien E_{excess} nahezu konstant und liegt zwischen den beiden in der

Literatur angegebenen Werten. Die aus Bandstrukturrechnungen berechnete effektive Elektronenmasse gibt Reilly mit $0.51\,m_0$ und Rössler mit $0.35\,m_0$ an, beide in [Rös76]. Aus dem linken Teil der Abbildung 4.20 ist gut zu erkennen, daß für beide Proben die Fitergebnisse der effektiven Elektronenmasse deutlich näher bei $0.51\,m_0$ liegen als bei $0.35\,m_0$.

Während der Auswertung hat sich gezeigt, daß die für die beiden Proben bestimmte Anregungsdichte N_0 im Bereich zwischen $8 \cdot 10^8\,\mathrm{cm}^{-3} \lesssim N_0 \lesssim 6 \cdot 10^9\ \mathrm{cm}^{-3}$ variiert werden kann, ohne daß sich die Ergebnisse der Fits wesentlich verschlechtern. Wird N_0 in dem oben angegebenen Bereich variiert, so ändert sich die im Fit bestimmte effektive Elektronenmasse m_e um maximal 0.06 m_0 und die nichtstrahlenden Zeitkonstante τ_{nr} um maximal 1 ns.

Wie schon im Abschnitt 4.2.1 erwähnt wurde, war die Anregungsdichte bei den Messungen von Probe 9 niedriger als bei denen von Probe 13 und 24. Die beiden gemessenen Zerfallskurven von Probe 9, die im Gültigkeitsbereich des Rekombinationsmodells liegen, lassen sich mit einer Anregungsdichte von etwa $9 \cdot 10^8\,\mathrm{cm}^{-3}$, einer nichtstrahlenden Zeitkonstante von rund 1 ns und einer effektiven Elektronenmasse von rund 0.5 m_0 anpassen. Eine genauere Aussage kann aufgrund der geringen Anzahl von Abklingkurven im entsprechenden Energiebereich nicht getroffen werden.

Ein Vergleich mit dem Ergebnis für die Anregungsdichte ($N_0 = 6 \cdot 10^{10}\ \mathrm{cm}^{-3}$) aus der Modellrechnung in Reimand *et al.* [RGK+99] zeigt, daß die Anregungsdichte für die hier vorgestellten Abklingkurven um etwa eine Größenordnung niedriger liegt. Die Modellrechnung in Reimand *et al.* wurde für eine Probe ausgesprochen guter Qualität sowie unter Vernachlässigung von nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen durchgeführt. Beides beeinflußt die Form der Abklingkurven und damit die Größe von N_0 in den Rechnungen.

Im Abschnitt 3.4.1 wurde unter der Annahme, daß alle von der Probe absorbierten Photonen ein hochangeregtes Elektron im Leitungsband erzeugen, eine anfängliche Ladungsträgerdichte für eine Anregung mit 9.5 eV abgeschätzt. Dieser abgeschätzte Wert liegt um etwa einen Faktor 500 über der Anregungsdichte N_0, die für die hier vorgestellten Fits bestimmt wurde. Die Anregungsdichte N_0 gibt allerdings die Ladungsträgerdichte an, die sich nach Umverteilung durch Wechselwirkung zwischen den hochangeregten Ladungsträgern und Relaxation ergibt (siehe Abschnitt 3.4.1). Es können verschiedene Prozesse stattfinden, die die Ladungsträgerdichte reduzieren. Sie werden im folgenden angegeben, wobei die Reihenfolge jedoch nicht die Stärke des Einflusses kennzeichnet. In der Zeitspanne der Umverteilung der hochangeregten Ladungsträger treten folgende Vorgänge auf:

- Durch die Bewegung der hochangeregten Ladungsträger kommt es zu einer Vergrößerung des angeregten Volumens und einer Abnahme der Ladungsträgerdichte (siehe Abschätzung in [RGK+99]).
- Nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse, wie z. B. der Einfang von Ladungsträgern in Fehlstellen, können ihrerseits die ursprüngliche Konzentration der Ladungsträger deutlich verringern. In den Fits wurden nichtstrahlende Prozesse berücksichtigt.

Zusätzlich zu berücksichtigen ist:

- In den Fits wird die energieabhängige absolute Reflektivität der Probenoberfläche nicht explizit berücksichtigt, da sie an unserem Experiment nicht meßbar ist.
- Nach den Erläuterungen am Anfang dieses Abschnitts wäre das N_0 bei jeder Überschußenergie mit den energieabhängigen spezifischen Werten der normierten Anregungsintensität und des Absorptionskoeffizienten zu korrigieren, bevor ein Vergleich mit der im Abschnitt 3.4.1 abgeschätzten anfänglichen Ladungsträgerdichte erfolgen kann.

Es konnte gezeigt werden, daß sich sowohl die Abklingkurven des freien Exzitons, als auch die Abklingkurven der Singulett-Komponente des m-STE im Rahmen des in Kapitel 3.4.1 behandelten Elektron-Loch Rekombinationsmodells fitten lassen. Hierbei war es möglich, im Gültigkeitsbereich des Modells, der sich von der Energie der Bandlücke bis maximal 1.5 eV darüber erstreckt (siehe Anschnitt 3.4.1 auf Seite 47), die Abklingkurven mit einer konstanten Anregungsdichte und unter Variation der effektiven Elektronenmasse sowie der nichtstrahlenden Zeitkonstante zu fitten. Da sich die FE und m-STE Zerfallskurven mit demselben Modell fitten lassen, zeigen die hier vorgestellten Ergebnisse, daß das lokalisierte Exziton in festem Xenon über das freie Exziton gebildet wird und bestätigen so die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Ergebnisse.

4.3.4. Zusammenfassung

Aus den theoretischen Betrachtungen der vorangegangenen Kapitel folgt, daß sich die in den Anregungsspektren der freien und selbstlokalisierten Exzitonen beobachtete Doppelresonanz oberhalb der Anregungsenergie $E_g + E_{ex}$, bei der die Erzeugung „prompter“ sekundärer Exzitonen beobachtet wird, durch zwei verschiedene theoretische Modelle beschreiben läßt.

Die im Rahmen des Modells des elektronischen Polaronenkomplexes berechneten Schwellenenergien und energetischen Lagen der Maxima stimmen sehr gut mit den Meßergebnissen überein. Der erste Peak wird in diesem Modell der Erzeugung eines freien elektronischen Polaronenkomplexes mit $n = 1$ Exzitonen zugeordnet. Das zweite Maximum beschreibt die Entstehung des freien elektronischen Polaronenkomplexes für $n' = 1$ Exzitonen. Der in den Anregungsspektren unterhalb von $E_g + E_{ex}$ beobachtete Anstieg läßt sich als Erzeugung eines gebundenen elektronischen Polaronenkomplexes für $n = 1$ Exzitonen deuten.

Im Rahmen der durch das MPBB-Modell beschriebenen inelastischen Elektron-Elektron Streuung wird das erste Maximum der Doppelpeakstruktur der Erzeugung sekundärer Exzitonen mit $n = 1$ zugeordnet. Der theoretisch berechnete Schwellenwert stimmt sehr gut mit den Meßergebnissen überein. Das zweite Maximum läßt sich durch die Erzeugung sekundärer $n' = 1$ Exzitonen beschreiben.

In den Messungen wird man immer eine Überlagerung der beiden oben beschriebenen Prozesse beobachten. Auf Grund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen kann leider noch keine Entscheidung zu Gunsten des einen oder anderen Prozesses getroffen werden. Weitergehende Messungen und Berechnungen der Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Prozesse wären dazu nötig.

Mit Hilfe des Elektron-Loch Rekombinationsmodells war es im Rahmen dieser Arbeit erstmals möglich, für Anregungsenergien zwischen E_g und maximal 1.5 eV über E_g die Abklingkurven des freien und selbstlokalisierten Exzitons zu fitten. Hierbei wurde für alle Kurven die gleiche Anregungsdichte verwendet und die effektive Elektronenmasse sowie die nichtstrahlende Zeitkonstante als Fitparameter bestimmt. Die Fitergebnisse bestätigen die aus den Messungen gewonnene Erkenntnis, daß das m-STE über das FE gebildet wird.

4.4. Vergleich mit anderen Messungen

In den folgenden Abschnitten soll die in den Anregungsspektren des FE und m-STE auftretende Doppelresonanz, deren Entstehung mit Hilfe der inelastischen Elektron-Elektron Streuung und mit dem Modell des elektronischen Polaronenkomplexes (Abschnitte 4.3.1 und 4.3.2) beschrieben werden kann, mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur vergleichen werden.

4.4.1. Clustermessungen

Für den Versuch, zwischen dem Modell der inelastischen Elektron-Elektron Streuung und dem Modell des elektronischen Polaronenkomplexes bei der Bildung sekundärer Exzitonen zu unterscheiden, wird in Abbildung 4.21 ein Anregungsspektrum von festem Xenon (graue Punkte) mit denen von Xenon-Clustern verschiedener Größe im Energiebereich der Bildung sekundärer Exzitonen verglichen. Die in der Abbildung als durchgezogene Linie eingezeichneten Anregungsspektren der Xenon-Cluster Lumineszenz wurden zeit- und wellenlängenintegral im VUV-Bereich von T. Laarmann und H. Wabnitz gemessen (Experiment CLULU, Strahl I).

Die Lumineszenzausbeute von Xenon-Clustern ist im exzitonischen Bereich hoch und fällt für Anregungsenergien, die über der Ionisierungsgrenze liegen, schnell ab, da hier die Photoemission der Elektronen sehr viel schneller als der strahlende Zerfall ist [Kar93]. Wie im Xenon-Festkörper steigt aber die Intensität oberhalb einer Schwellenenergie wieder stark an. Sie entspricht in etwa der Summe aus der Ionisierungsenergie und der Energie, die zur Erzeugung eines Exzitons im Cluster nötig ist. Diese Schwellenenergie verschiebt sich mit zunehmender Clustergröße zu niedrigeren Energien (vergl. Abbildung 4.21), da auch die Ionisierungsenergie mit zunehmender Clustergröße abnimmt [Kar93]. Auch das Maximum in der

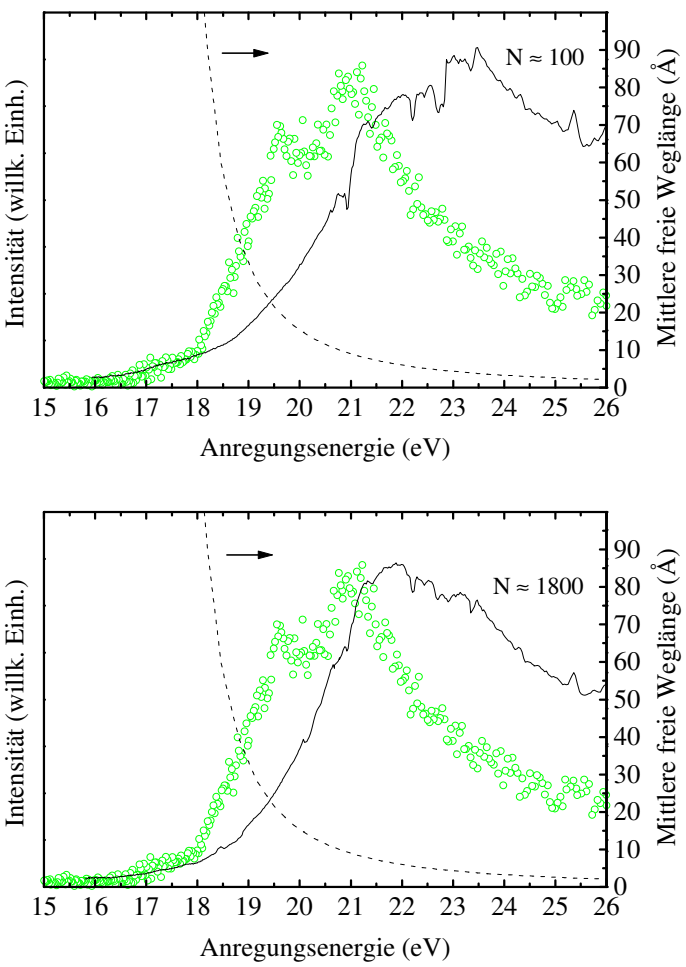


Abbildung 4.21.: *Die grauen Punkte stellen das Anregungsspektrum des Festkörpers (Probe 13, mittleres Zeitfenster, T = 9.5 K) dar. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die zeit- und wellenlängenintegralen Anregungsspektren von Xenon-Clustern verschiedener Größe nach Untergrundabzug. Die Größe der Cluster läßt sich aus der Anzahl N der Atome im Cluster berechnen. Die gestrichelten Linien geben die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Leitungsband des Xenon-Festkörpers nach [Sch76] an.*

Lumineszenzausbeute verschiebt sich mit zunehmender Clustergröße zu niedrigeren Energien und fällt für sehr große Cluster mit dem der Festkörpermessung zusammen. Dieses Verhalten der Anregungsspektren von Clustern deutet darauf hin, daß oberhalb der Schwellenenergie die sekundären Exzitonen durch den zweistufigen Prozeß der inelastischen Elektron-Elektron Streuung entstehen. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß steigt mit abnehmender mittlerer freien Weglänge der Photoelektronen oder mit zunehmendem Clusterdurchmesser. Dieses Verhalten wird durch die Clustermessungen in Abbildung 4.21 bestätigt: Man erkennt, daß die inelastische Elektron-Elektron Streuung erst dann möglich wird, sobald der Clusterdurchmesser in etwa der mittleren freien Weglänge der Elektronen entspricht. Der Clusterradius berechnet sich nach $R_N = r_0 \cdot N^{1/3}$ mit $r_0 = 0.62 \cdot a$ [Hae99]. Hierbei gibt a die Gitterkonstante und N die Zahl der Teilchen im Cluster an. Für $N = 100$ ergibt sich ein Durchmesser von etwa 35 Å. Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen erreicht diesen Wert bei einer Anregungsenergie von etwa 19 eV, so daß für höhere Energien die inelastische Elektron-Elektron Streuung im Cluster möglich wird. Für $N = 1800$ ergibt sich ein Durchmesser von

etwa 93 Å und eine Schwellenenergie von etwa 18 eV. Für sehr große Cluster würde sich die Schwellenenergie des Festkörpers von 17.8 eV ergeben. Ab diesen Schwellenenergien steigt die Lumineszenzausbeute der Clustermessungen deutlich an.

Durch den Vergleich des Clusterdurchmessers mit der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen erkennt man, daß die Clustermessungen empfindlich auf die inelastische Elektron-Elektron Streuung sind. Die oben beschriebenen Abhängigkeiten deuten auf eine dominierende Rolle der inelastischen Elektron-Elektron Streuung hin, da die Lage des Maximums der Resonanz im Modell des elektronischen Polaronenkomplexes unabhängig von der Clustergröße sein sollte. Hier würden ein Exziton und ein Elektron-Loch Paar simultan, d. h. aber auch „am selben Ort“ angeregt werden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß beide Prozesse, die zweistufige inelastische Elektron-Elektron Streuung und die Bildung des elektronischen Polaronenkomplexes, zur Bildung sekundärer Exzitonen oberhalb der Schwellenenergie beitragen.

4.4.2. Elektron-Energieverlustspektren

Die von uns beobachtete Doppelresonanz in den Anregungsspektren ist auch in Elektron-Energieverlustspektren sichtbar [FS72, NGDM75]. Hierbei wird der Energieverlust von Elektronen verschiedener Primärenergie beim Durchgang durch die Proben gemessen. Die von Nuttall *et al.* gemessenen Spektren sind für primäre Elektronenstrahlenergien von 100 eV und 400 eV (gestrichelte und durchgezogene Linie) zusammen mit einem im mittleren Zeitfenster gemessenen Anregungsspektrum des freien Exzitons (graue Punkte) in Abbildung 4.22 dargestellt.

Die Maxima der resonanzartigen Doppelpeakstruktur in beiden Energieverlustkurven stimmen sehr gut mit den aus optischen Messungen erhaltenen Werten überein. Nuttall *et al.* geben für die Lage der Maxima, gemittelt über Messungen mit verschiedenen Primärenergien, 19.8 eV und 20.9 eV an. Die von mir gemessenen Maxima liegen im Mittel bei $19.73\,\text{eV} \pm 0.13\,\text{eV}$ und $21.02\,\text{eV} \pm 0.05\,\text{eV}$.

Da sich mit Hilfe der Energieverlustspektroskopie nur der primäre Energieverlust der Elektronen messen läßt, ist es in diesen Messungen nicht möglich, die inelastische Elektron-Elektron Streuung zu sehen. Der registrierte Energieverlust wird zur Erzeugung einer Elementaranregung verwendet. Nuttall *et al.* waren nicht in der Lage, die gemessenen Lagen der Maxima einer Einteilchenanregung zuzuordnen. Die gute Übereinstimmung der Maxima in den Energieverlustspektren mit den nach dem Modell des elektronischen Polaronenkomplexes berechneten Lagen (vergl. Abschnitt 4.3.2) deutet darauf hin, daß man in den Elektron-Energieverlustspektren die direkte Erzeugung sekundärer Exzitonen nach dem Modell des elektronischen Polaronenkomplexes (siehe Seite 93) beobachtet.

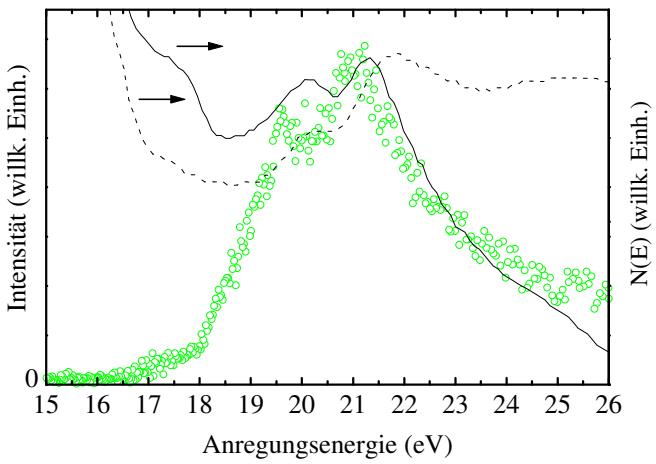


Abbildung 4.22.: *Vergleich des im mittleren Zeitfenster bei 9.5 K gemessenen Anregungsspektrums des FE von Probe 13 (graue Punkte) mit Elektron-Energieverlustspektren von festem Xenon bei 10 K, gemessen für eine primäre Elektronenstrahlenergie von 400 eV (durchgezogene Linie) und 100 eV (gestrichelte Linie). Aus [NGDM75].*

4.4.3. Kathodolumineszenz-Anregungsspektren

Im folgenden sollen die unter Photonenanregung erhaltenen Anregungsspektren mit denen unter Anregung mit langsamen Elektronen [CD83] verglichen werden. In der Messung von Coletti *et al.* wurde die Lumineszenzintensität der m-STE Bande (7.1 eV) einer dünnen Probe (etwa 50 Å) als Funktion der kinetischen Energie der auf die Probe treffenden langsamen Elektronen gemessen. Werden zur Anregung Elektronen verwendet, so können diese erst dann in die Xenonprobe eindringen, wenn ihre kinetische Energie größer als die des Vakuumniveaus $E_g + E_a$ ist (vergl. Tabelle 3.1 auf Seite 31 und Abbildung 3.1). Als Energienullpunkt wird in [CD83] das Minimum des Leitungsbandes gewählt, wobei auch die Elektronenaffinität berücksichtigt wurde. Für einen Vergleich mit unserer Energieskala ist daher, im Fall flacher Valenzbänder, E_a abzuziehen und E_g zu addieren. Berücksichtigt man die Dispersion der Valenzbänder, so würde das von Coletti *et al.* gemessene Anregungsspektrum zusätzlich zu etwas höheren Energien verschoben werden.

In Abbildung 4.23 ist die Messung von Coletti *et al.* (schwarze Punkte) im Vergleich zu einem mit Photonenanregung erhaltenen Anregungsspektrum der m-STE Bande im Energiebereich der Erzeugung sekundärer Exzitonen dargestellt. Die Lage der Schwellenenergie sowie der Verlauf der Kurvenform der Messungen von Coletti *et al.* hängen von der Probendicke ab. Als Schwellenenergie geben sie eine kinetische Energie von $E_1 = 11$ eV an. Dieses entspricht einer Photonenenergie von etwa 19.8 eV, also deutlich höher als die von mir aus Lumineszenzanregungsspektren bestimmte Schwellenenergie von 17.78 eV für das erste und von 18.8 eV für das zweite Maximum. Ist die Energie E des einfallenden Elektrons kleiner als die

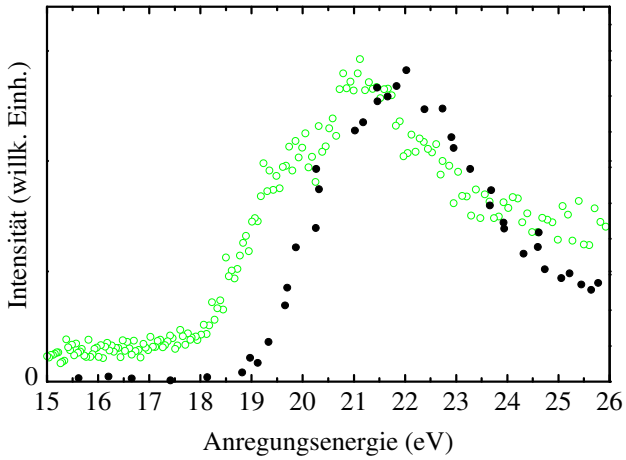


Abbildung 4.23.: *Vergleich des im mittleren Zeitfenster gemessenen m-STE Anregungsspektrums von Probe 23 (graue Punkte, 7.2 eV, 9.4 K) mit dem des m-STE einer dünnen Xenonprobe (schwarze Punkte, 7.1 eV) bei 8 K, unter Anregung mit langsamen Elektronen. Als Lumineszenzausbeute wird hier die Zahl der pro Elektron erzeugten Photonen in willkürlichen Einheiten angegeben. Aus [CD83].*

Schwellenenergie ($E < E_1$), so ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen so groß, daß die Elektronen den Kristall durchqueren können. Für $E \approx E_1$ setzt die Elektron-Elektron Streuung mit Erzeugung eines Exzitons ein, und die Quantenausbeute erhöht sich.

Die von Coletti *et al.* angegebene Schwellenenergie erhält man im SPBB-Modell für die Erzeugung sekundärer $n = 1$ Exzitonen (Gleichung 3.43 ohne Beteiligung von Phononen) und im MPBB-Modell an den mit 1 und 5 gekennzeichneten Übergängen (vergl. Tabelle 3.4 auf Seite 63).

Die von Coletti *et al.* gemessene Schwellenenergie und die Lage des Maximums stimmen gut mit denen des zweiten Maximums der von uns beobachteten Doppelpeakstruktur überein. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die inelastische Elektron-Elektron Streuung zum zweiten Peak beiträgt.

4.4.4. Zusammenfassung

Aus dem Vergleich der Anregungsspektren mit den Elektron-Energieverlustspektren folgt, daß die beiden Maxima der Doppelpeakstruktur die Erzeugung sekundärer Exzitonen nach dem Modell des elektronischen Polaronenkomplexes wiedergeben. Ein Vergleich der an Xenon-Festkörpern und Clustern gemessenen Anregungsspektren sowie ein Vergleich mit Kathodolumineszenz-Anregungsspektren deutet darauf hin, daß das zweite Maximum der in den Anregungsspektren beobachteten Doppelresonanz durch sekundäre Exzitonen hervorgerufen wird,

die über den Prozeß der inelastischen Elektron-Elektron Streuung entstanden sind.

Auch eine Gegenüberstellung mit Messungen aus der Literatur ermöglicht es leider nicht, eindeutig zwischen dem Modell der inelastischen Elektron-Elektron Streuung (MPBB-Modell) und dem Modell des elektronischen Polaronenkomplexes bei der Erzeugung sekundärer Exzitonen, die in den Anregungsspektren als Doppelpeakstruktur sichtbar werden, zu unterscheiden.

4.5. Reflexionsmessungen

Eine detaillierte Untersuchung des Reflexionsverhaltens war nicht Gegenstand der Aufgabenstellung. Da ich die Reflexionsspektren jedoch immer simultan zu den Anregungsspektren mitgemessen habe, möchte ich meine Ergebnisse von den Proben, die ein ausgesprochen gutes Reflexionsverhalten aufwiesen, dokumentieren, weil sie es ermöglichen, eine Fehlinterpretation in der Literatur richtig zu stellen.

Wie schon in Kapitel 3.3 beschrieben wurde, lassen sich die Energien der Exzitonen mit einer Hauptquantenzahl $n \geq 2$ durch das Wannier-Mott Modell beschreiben. Die Bindungsenergie B^* der Exzitonen ist hierbei durch Gleichung 3.3 gegeben. Frühere Messungen am $n = 1$ Exziton wurden dahingehend interpretiert, daß das Wannier-Mott Modell nicht zur Erklärung dieser Exzitonen geeignet ist. Dies wurde auf die Tatsache zurückgeführt, daß, bedingt durch den kleinen Radius des $n = 1$ Exzitons, die Näherung effektiver Massen nicht mehr für die Beschreibung geeignet ist. Diese Exzitonen lassen sich als intermediäre Exzitonen beschreiben (siehe Seite 35).

Die meisten früheren Reflexionsmessungen wurden nur an dünnen Aufdampfschichten durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen an dicken, klaren und im thermodynamischen Gleichgewicht präparierten Proben durchgeführt. In geschlossenen Zellen mit LiF-Fenster wurde das Reflexionsvermögen von Steinberger und Asaf [SA73], Kink und Selg [KS79] sowie von Laporte und Subtil [LS81] untersucht. In Abbildung 4.24 ist ein typisches, im Rahmen dieser Arbeit direkt an der Grenzfläche Kristall/Vakuum gemessenes Reflexionsspektrum gezeigt. Es wurde an Probe 24 bei einer primären spektralen Auflösung von 2 Å mit dem Al- sowie Pt-Gitter gemessen. Im Reflexionsspektrum erkennt man bis zu einer Anregungsenergie von etwa 15 eV deutliche Strukturen. Im exzitonischen Bereich sind sie besonders stark ausgeprägt. Danach fällt die Reflektivität leicht ab und bleibt in etwa konstant. In die Abbildung 4.24 eingezeichnet sind die Energie der Bandlücke E_g sowie einige Exzitonenenergien. Mit „1,2,3“ sind die $\Gamma(\frac{3}{2})$- und mit „$1'$“ das $\Gamma(\frac{1}{2})$-Exziton bezeichnet. Mit „o“ werden die Oberflächenexzitonen und mit „*l*“ das longitudinale Exziton gekennzeichnet. Zusätzlich sind noch die $n = 1$ Exzitonen angegeben, die unter Anregung am L-Punkt der Brillouinzone entstehen. In [Bal62] und [Kei68] werden deren transversale Energien mit 10.3 eV und 11.2 eV bzw. 10.55 eV und 11.3 eV angegeben. In diesen Messungen werden sie bei 10.41 eV ($\Gamma(\frac{3}{2})$) und 11.58 eV ($\Gamma(\frac{1}{2})$) beobachtet. Im exzitonischen Energiebereich weist das

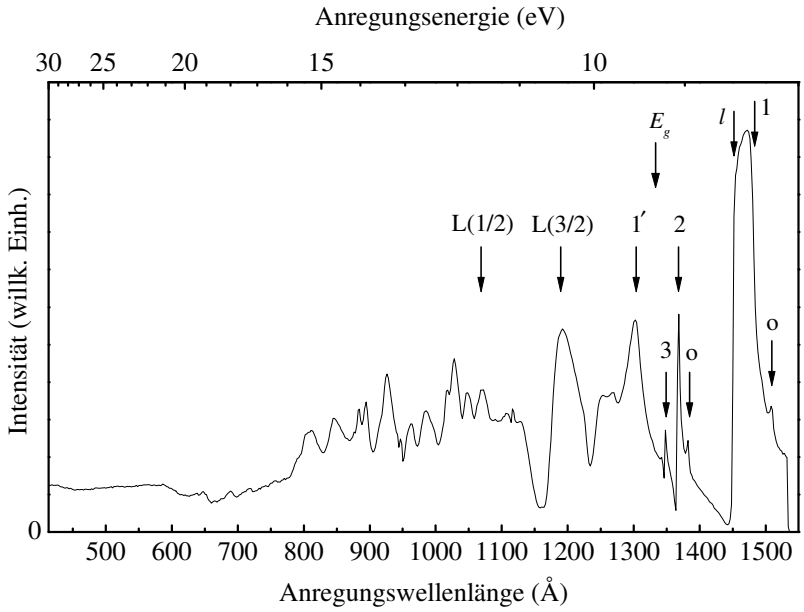


Abbildung 4.24.: *Reflexionsspektrum der Probe 24, gemessen bei 9 K. Die primäre spektrale Auflösung betrug 2 Å.* 1,2,3*:* $\Gamma(\frac{3}{2})$*-Exzitonen,* 1′*:* $\Gamma(\frac{1}{2})$*-Exziton,* o*: Oberflächenexzitonen, l: longitudinales Exziton,* E_g*: Bandabstand,* $\mathrm{L}(\frac{3}{2})$ *und* $\mathrm{L}(\frac{1}{2})$*:* $n = 1$ *Exzitonen am* L*-Punkt.*

Reflexionsspektrum ein zum Anregungsspektrum des FE und STE antikorreliertes Verhalten auf. Die im Reflexionsspektrum als Peak sichtbaren Exzitonen sind in den Anregungsspektren als Minima sichtbar. Das Verhalten der Anregungsspektren im exzitonischen Bereich wird also hauptsächlich durch die Reflexion beeinflußt. Für Anregungsenergien oberhalb der Bandkante, von etwa 11 eV bis hin zu etwa 16 eV entspricht die Struktur im Reflexionsspektrum im wesentlichen dem Verlauf der von Bacalis *et al.* berechneten Zustandsdichte im Leitungsband [BPP88].

Die Ergebnisse hochaufgelöster Reflexionsmessungen, die an der Grenzfläche Kristall/Vakuum von Xenonkristallen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind in Abbildung 4.25 gezeigt. Bei diesen Messungen betrug die spektrale Auflösung 1 Å. Die Exzitonen der $\Gamma(\frac{3}{2})$-Serie sind bis zu $n = 5$ sichtbar. Die Linienform des $n = 1$ Exzitons ist typisch für eine Anregung, bei der die Bildung von Exziton-Polaritonen eine große Rolle spielt. Im Rahmen des Exziton-Polariton Modells (vergl. Abschnitt 3.3.1 auf Seite 36) folgt aus einer von Kink und Selg [KS79] durchgeführten Analyse, daß das energetische Minimum des Exzitonenbandes mit dem steilen Anstieg der reflektierten Intensität auf der niederenergetischen Seite des $n = 1$ Maximums (vergleiche „1“ in Abb. 4.25) verknüpft ist. Die Breite dieses Reflexionspeaks kennzeichnet den Frequenzbereich, in dem es bei Vernachlässigung der Dämpfung im Rahmen des Exziton-Polariton Modells keine wellenartige Lösung im Kristall gibt. Ohne

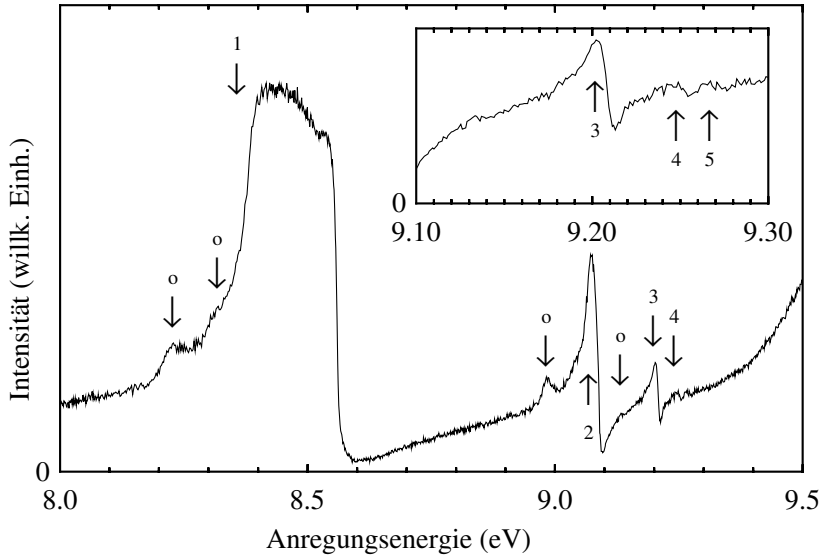


Abbildung 4.25.: *Reflexionsspektrum der Probe 11 gemessen mit einer spektralen Auflösung von 1 Å bei T = 9.2 K. Die Zahlen geben die energetische Lage der Exzitonen der* $j = 3/2$ *Serie am* Γ*-Punkt an. Mit* o *sind die Oberflächenexzitonen gekennzeichnet.*

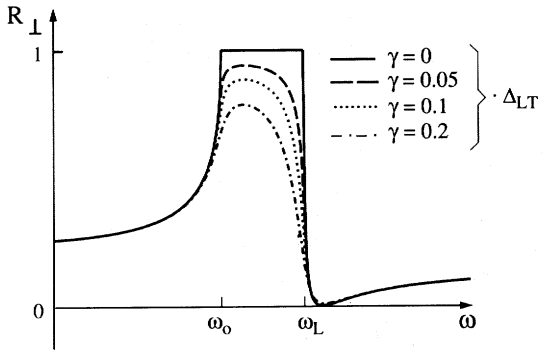


Abbildung 4.26.: *Reflexionsspektrum für eine Resonanzfrequenz, berechnet aus dem im Exziton-Polariton Modell bestimmten Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten, für verschiedene Dämpfungen und senkrechten Einfall.* ω_0 *entspricht der Energie des transversalen* $n = 1$ *Exzitons und* ω_L *der Energie des longitudinalen Exzitons. Aus [Kli95].*

Dämpfung wäre die Reflektivität in diesem Bereich 1. Wird die Dämpfung bei den Berechnungen berücksichtigt, so sinkt die Reflektivität und das Maximum nimmt eine asymmetrische Form an. Die Dämpfung wird hier durch Streuung an Phononen hervorgerufen und beträgt für

Xenon weniger als 0.01 eV (siehe Kapitel 3.3.1 auf Seite 36). Der Einfluß der Dämpfung auf das Reflexionsverhalten ist in Abbildung 4.26 veranschaulicht. Unter Berücksichtigung der Dämpfung ($\Gamma_K = 0.006\,\mathrm{eV}$) wurde mit dem Exziton-Polariton Modell eine maximale Reflektivität von etwa 0.8 berechnet [FGRS80]. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die gute Übereinstimmung der gemessenen Kurvenform und dem, mit dem relativ einfachen Exziton-Polariton Modell berechneten Reflexionsverhalten hingewiesen (vergl. Abbildung 4.25 und 4.26).

Eine sehr genaue Bestimmung der Energie des $n = 1$ Exzitons ist mit hochaufgelösten Lumineszenzmessungen möglich [Var94]. Die Energie des $n = 1$ Exzitons entspricht der energetischen Position der FE-Linie, wie sie in den Abbildungen 4.1 und 4.2 gezeigt wurde.

In den hochaufgelösten Reflexionsmessungen, die bei sehr gutem Probenkammerdruck (besser als $2 \cdot 10^{-10}$ mbar) durchgeführt wurden, sind auch die Oberflächenexzitonen deutlich zu sehen. In der Abbildung 4.25 sind sie mit „o“ markiert. Bei dem $n = 1$ Oberflächenexziton ist deutlich die Kristallfeldaufspaltung zu sehen (Zeile 1a und 1b in Tabelle 4.4). Beim $n = 2$

FE:STE Verhältnis		Probe 11 8:1 (1.3 Å)	Probe 14 2:1 (1.3 Å)	Probe 16 7:1 (1.2 Å)
Kristalltemperatur	(K)	9.2	8.7	8.0
Exzitonenserie				
Volumen	$n = 1$	8.359*	8.359*	8.359*
	2	9.075	9.069	9.069
	3	9.204	9.200	9.200
	4	9.243	9.242	9.242
	5	9.265	9.265	9.256
	6	–	–	9.263
	$n' = 1$	9.520	9.518	9.518
longitudinal	$n = 1$	8.538	8.532	8.526
Oberfläche	1a	8.229	8.231	8.226
	1b	8.315	–	8.320
	2a	8.983	8.989	8.984
	3a	9.133	–	9.126
	4a	–	–	9.223
Spin-Bahn Aufspaltung	Δ (eV)	1.161	1.159	1.159
long.-transv. Aufspaltung	Δ_{LT} (eV)	0.179	0.173	0.167

Tabelle 4.4.: *Energetische Lagen der verschiedenen Exzitonen in festem Xenon, bestimmt aus hochaufgelösten Reflexionsmessungen bei einer spektralen Auflösung von 1 Å. Das FE:STE Verhältnis ist zusammen mit der bei der Messung verwendeten Auflösung ebenfalls angegeben.* * *Lumineszenzmessung des freien Exzitons [Var94]. Alle Angaben in eV.*

Oberflächenexziton ist sie andeutungsweise zu erkennen. Aus den hochaufgelösten Reflexionsspektren lassen sich die energetischen Lagen der Exzitonen sehr genau bestimmen. Sie sind für die drei hochaufgelösten Messungen in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Mit angegeben sind die aus den experimentellen Daten bestimmte Spin-Bahn sowie longitudinal-transversal Aufspaltung. Für die longitudinal-transversal Aufspaltung wird von Kink und Selg 0.17 eV [KS79] angegeben, was sehr gut mit meinen experimentellen Werten übereinstimmt.

Trägt man die aus Lumineszenzmessungen bestimmte Energie des $n = 1$ Exzitons zusammen mit den aus hochaufgelösten Reflexionsmessungen bestimmten Energien ($n = 2, 3, \ldots 6$) als Funktion von $1/n^2$ auf (siehe Abbildung 4.27), so zeigt sich, daß sich alle Exzitonen dieser Serie mit Hilfe der Wannier-Mott Formel (Gl. 3.3) beschreiben lassen. Die in früheren Experimenten beobachtet Abweichung der Energie des $n = 1$ Exzitons vom Wannier-Mott Modell ist in Wirklichkeit auf eine falsche Interpretation der Reflexionsspektren zurückzuführen, weil nämlich als Energielage die Mitte des Reflexionspeaks genommen wurde. Inzwischen wurde die Energielage des $n = 1$ Exzitons mit Hilfe von Lumineszenzmessungen sehr genau bestimmt [Var94], sie liegt auf der niederenergetischen Seite des Reflexionspeaks. Als Mittel-

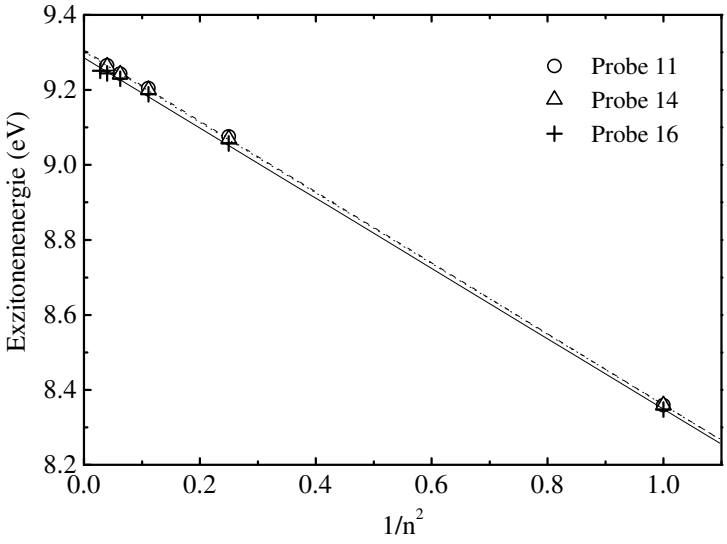


Abbildung 4.27.: *Aufgetragen ist die aus den Reflexionsspektren bestimmte Exzitonenenergie in Abhängigkeit von der inversen quadratischen Hauptquantenzahl der Exzitonenserie. Aus den linearen Fits läßt sich die Bindungsenergie der Exzitonen sowie die Energie der Bandlücke bestimmen.*

wert aus den Fitergebnissen der drei Proben ergibt sich die in Tabelle 4.5 angegebene Energie der Bandlücke sowie die Bindungsenergie der Exzitonen.

Die in Tabelle 4.5 zusammengestellten Ergebnisse stimmen sehr gut mit den von Steinberger und Asaf [SA73] bestimmten Werten überein. Bei einer Kristalldichte vom 3.8 g/cm^3

	Fit über n=1, …, n=6	Fit über n=2, …, n=6
E_g (eV)	9.302 ± 0.005	9.298 ± 0.005
B^* (eV)	0.942 ± 0.010	0.903 ± 0.036

Tabelle 4.5.: *Energien der Bandlücke sowie die Bindungsenergien der Exzitonen, die sich als Mittelwert der linearen Fits für die Proben 11, 14 und 16 ergeben. In den Fits wurden zum einen die Exzitonen mit* $n = 1, \ldots, n = 6$ *und zum anderen die mit* $n = 2, \ldots, n = 6$ *berücksichtigt.*

liegen die von ihnen bestimmte Energie der Bandlücke und Exzitonenbindungsenergie bei $E_g = 9.295\,\text{eV}$ und $B^* = 0.95\,\text{eV}$. Der neue, hier ermittelte Wert für die Energie der Bandlücke liegt deutlich unterhalb des aus früheren Messungen bestimmten, z. B. 9.32 eV im Wannier-Mott Modell und 9.33 eV im „quantum defect modell“ [Zim87]. Mein hier bestimmter Wert der Bandlücke stimmt sehr gut mit dem Wert, der mit der Zwei-Photon Photoemissionsmethode bestimmt wurde ($9.29\,\text{eV} \pm 0.02\,\text{eV}$), überein [BS86]. Die sich aus den Anregungsspektren verschiedener Proben ergebende Energie der Bandlücke liegt ebenfalls bei 9.30 eV und bestätigt die hier bestimmte Energie sehr gut.

Berücksichtigt man nur die Exzitonen mit $n \geq 2$ bei der Bestimmung von E_g und B^*, so erhält man als Mittelwert über die drei gemessenen Proben die ebenfalls in Tabelle 4.5 angegebenen Werte. Mit diesen läßt sich die Wannierenergie des $n = 1$ Exzitons berechnen. Sie ist mit 8.396 eV nur leicht gegenüber dem experimentellen Wert erhöht. Bei Zimmerer [Zim87] wurde noch eine Wannierenergie angegeben, die deutlich niedriger als der experimentelle Wert liegt. Die, wenn auch minimale, „central-cell-correction“ hat daher das entgegengesetzte Vorzeichen zu den früher für Xenon beschriebenen Werten.

Die nun mögliche Beschreibung des $n = 1$ Exzitons im Rahmen der Wannier-Mott Modells macht jedoch die Modelle zur Beschreibung des $n = 1$ Exzitons nicht überflüssig. Sein Wannierradius ist so klein, daß die effektive Massennäherung mit Vorsicht anzuwenden ist. Denn auch in den schweren Edelgasen weicht die Wellenfunktion von einem an ein Loch gebundenem Elektron beträchtlich von der eines freien Elektrons am Boden des Leitungsbandes ab [Rat96].

Trägt man für die in den hochaufgelösten Reflexionsmessungen sichtbaren Oberflächenexzitonen die Energie gegenüber $1/n^2$ auf, so ergibt sich aus den Fits eine niedrigere Energie der Bandlücke ($E_g = 9.25\,\text{eV} \pm 0.02\,\text{eV}$) und eine höhere Bindungsenergie ($B^* = 1.03\,\text{eV} \pm 0.04\,\text{eV}$). Diese Fits zeigen aber, daß sich auch die Oberflächenexzitonen mit Hilfe des Wannier-Mott Modells beschreiben lassen.

Temperaturabhängigkeit

Zusätzlich zu den hochaufgelösten Reflexionsmessungen wurden die Reflexionsspektren im exzitonischen Bereich für unterschiedliche Kristalltemperaturen untersucht. Diese Messungen

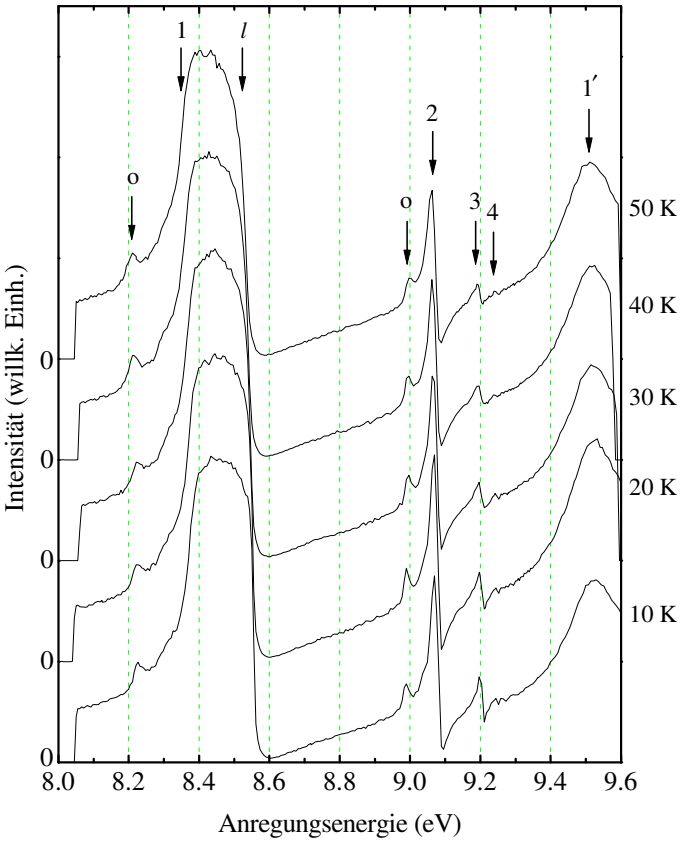


Abbildung 4.28.: *Reflexionsspektren für verschiedene Kristalltemperaturen, gemessen mit einer spektralen Auflösung von 2 Å an Probe 14.* 1,2,3,4*:* $\Gamma(\frac{3}{2})$*-Exzitonen,* $1'$*:* $\Gamma(\frac{1}{2})$*-Exziton,* o*: Oberflächenexzitonen, l: longitudinales Exziton.*

wurden bei einer spektralen Auflösung von 2 Å an Probe 14 durchgeführt. In Abbildung 4.28 sind diese Messungen zusammengestellt. Für die verschiedenen Kristalltemperaturen sind die Exzitonenenergien in Tabelle 4.6 angegeben.

Aus den Spektren in Abbildung 4.28 erkennt man für das $n = 1$ Volumenexziton mit ansteigender Temperatur eine signifikante Verschiebung zu niedrigeren Energien. Dieselbe Verschiebung der Lage tritt auch für das longitudinale Exziton („*l*“) auf. Mit steigender Temperatur bleibt die Halbwertsbreite dieser Reflexionsbande konstant ($\sim 0.21\,\mathrm{eV}$), jedoch ändert sich die Form stark. Die Steigung des Anstiegs der Bande auf der niederenergetischen Seite bleibt mit steigender Temperatur unverändert, wohingegen die Bande im Bereich des Maximums auf der höherenergetischen Seite stärker abgerundet wird. Bei 10 K entspricht die Form der gemessenen Kurve in etwa der gestrichelten aus Abbildung 4.26. Sie beschreibt den Fall niedriger Dämpfung. Der Kurvenverlauf bei 50 K dagegen ist der strichpunktierten Kurve aus

Exzitonenserie		10 K	20 K	30 K	40 K	50 K
Volumen	$n=1$	8.359*	8.355*	8.348*	8.341*	8.333*
	$n=2$	9.069	9.069	9.062	9.062	9.062
	3	9.197	9.197	9.197	9.190	9.190
	4	9.244	9.245	9.242	9.238	9.238
	5	9.258	–	–	–	–
	$n'=1$	9.529	9.525	9.514	9.517	9.511
longitudinal	$n=1$	8.538	–	–	–	–
Oberfläche	1a	8.226	8.221	8.221	8.215	8.210
	1b	8.326	–	–	–	–
	2a	8.989	8.989	8.997	8.997	8.997

Tabelle 4.6.: *Energetische Lagen der Exzitonen in festem Xenon für verschiedene Kristalltemperaturen.* * *Lumineszenzmessung des freien Exzitons [Var94]. Alle Angaben in eV.*

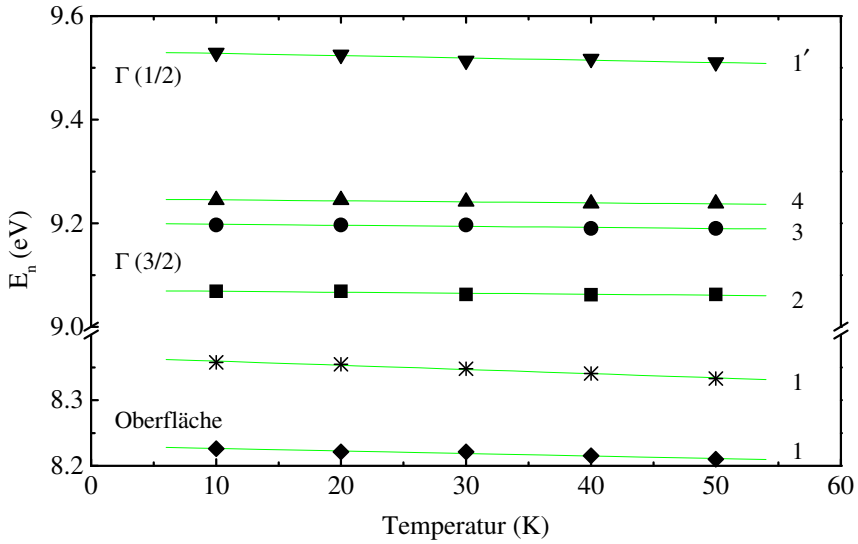


Abbildung 4.29.: *Abhängigkeit der energetischen Lage der Exzitonen von der Probentemperatur.* $*$ *Lumineszenzmessung des freien Exzitons [Var94].*

Abbildung 4.26 bei stärkerer Dämpfung sehr ähnlich. Hier zeigt sich in den Messungen sehr deutlich die mit zunehmender Temperatur immer stärker werdende Dämpfung, $\Gamma_K(T) \propto T$, die durch Phononenstreuung verursacht wird (vergl. Kapitel 3.3.2). In [Fug88] wird für einen Temperaturbereich von 5 - 80 K und Wellenvektoren im Bereich $5 \cdot 10^5 - 10^7 \mathrm{cm}^{-1}$ eine Dämpfung $\Gamma_K(T)$ im Bereich von $10^{-4} - 10^{-2}$ eV angegeben.

Die energetische Position des $n=1$ Oberflächenexzitons („o“) verschiebt sich im gleichen Maße bei steigender Temperatur zu niedrigeren Energien, wie sich die Energie des $n=1$ Exzi-

tons verschiebt (vergl. hochaufgelöste Lumineszenzmessungen von D. Varding [Var94]). Die gleiche Energieverschiebung beobachtet man auch für das $n' = 1$ Exziton. Die Abhängigkeit der Exzitonenenergie von der Temperatur wird in Abbildung 4.29 veranschaulicht. Zum Vergleich ist hier auch die aus Lumineszenzmessungen bestimmte Energie des $n = 1$ Exzitons mit eingezeichnet. Die Exzitonen der $\Gamma(\frac{3}{2})$-Serie weisen bis auf das $n = 1$ Exziton die gleiche Steigung der Geraden auf, sie laufen nahezu parallel. Das $\Gamma(\frac{1}{2})$ Exziton, das $n = 1$ Oberflächenexziton sowie das $n = 1$ Exziton der $\Gamma(\frac{3}{2})$-Serie weisen eine deutlich größere Steigung auf. Hier ändert sich die Exzitonenenergie mit der Temperatur sehr viel stärker. Dagegen ist beim $n = 2$ Oberflächenexziton mit zunehmender Temperatur eine leichte Verschiebung zu höheren Energien zu beobachten und die Intensität wird leicht reduziert. Die Intensität des $n = 1$ Oberflächenexzitons ändert sich nicht, wohingegen die der $n = 1$ Bande mit steigender Temperatur leicht abnimmt. Die energetische Position der anderen Exzitonen ($n = 2, 3, 4$) verschiebt sich ebenfalls zu niedrigeren Energien, wobei die Intensitäten relativ zur $n = 1$ Bande deutlich abnehmen. Besonders gut wird dieses beim $n = 3$ Exziton sichtbar. Die Halbwertsbreite von ca. 0.02 eV der Peaks der $n = 2$ Exzitonen verändert sich mit steigender Temperatur nicht. Die Energie der Bandlücke sowie die Bindungsenergie sind ebenso temperaturunabhängig. Die hier für die Temperaturabhängigkeit der Reflexionsspektren vorgestellten Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Steinberger und Asaf [SA73], die bei Messungen an festem Xenon in einer geschlossenen Zelle mit LiF-Fenster erhalten wurden.

5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der zeitaufgelösten Lumineszenz- und Lumineszenzanregungsspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit die Erzeugung und Relaxation sekundärer Exzitonen in festem Xenon untersucht, wobei es die spektrale Zerlegung der Lumineszenz erlaubte, zwischen freien und selbstlokalisierten Exzitonen zu unterscheiden.

In festem Xenon weisen die Abklingkurven des freien Exzitons bei primärer Anregung oberhalb der Bandlücke zwei Anteile mit unterschiedlichen Zerfallszeiten auf. Der schnell abfallende Anteil, der bei Anregung im exzitonischen Bereich die prompte Erzeugung primärer Exzitonen kennzeichnet, konnte für Anregungsenergien oberhalb von $E_g + E_{ex}$ der prompten Erzeugung freier sekundärer Exzitonen zugeordnet werden. Der langsame Anteil ist je nach Probenqualität unterschiedlich stark ausgeprägt und weist hiervon abhängig unterschiedliche Zerfallszeiten auf. Er ist charakteristisch für Exzitonen, die durch die Rekombination von Elektron-Loch Paaren entstehen. Das Auftreten dieses verzögerten Anteils für Anregungsenergien oberhalb der Bandlücke konnte für alle Proben im Rahmen eines Elektron-Loch Rekombinationsmodells, welches die Bildung sekundärer Exzitonen durch Rekombination freier Elektron-Loch Paare erklärt, beschrieben werden. Erfolgt die Anregung oberhalb von $E_g + E_{ex}$, beobachtet man eine Überlagerung der prompten Erzeugung sekundärer Exzitonen mit der verzögerten Bildung über die Rekombination.

Im Rahmen dieser Arbeit war es zum ersten Mal möglich, den verzögerten Anteil der Zerfallskurven des freien und selbstlokalisierten Exzitons bis zu Überschußenergien von 1.5 eV über E_g mit dem Elektron-Loch Rekombinationsmodell zu fitten. Die Fits wurden für eine konstante Anregungsdichte und unter Variation der effektiven Elektronenmasse sowie der nichtstrahlenden Verlustrate durchgeführt. Aus den Fits ergeben sich für zunehmende Überschußenergien eine nahezu konstant bleibende nichtstrahlende Verlustrate sowie effektive Elektronenmasse. Die Schwankungen der gefitteten Werte der effektiven Elektronenmasse entsprechen der Bandbreite der in der Literatur angegebenen, aus Bandstrukturrechnungen bestimmten Werte.

Die unterschiedlich schnellen Anteile in den Abklingkurven deuten auch auf ein unterschiedliches Verhalten der Anregungspektren freier und selbstlokalisierter Exzitonen hin, das allein mit zeitintegralen Messungen nicht zu untersuchen ist. Die Anregungsspektren wurden daher zeitintegral und simultan dazu in bis zu vier Zeitfenstern der Länge Δt gemessen, die relativ zum Anregungspuls um δt verzögert waren. In den sehr kurzen (sub-ps) und kurzen (wenige ns) Zeitfenstern wird die zum Anregungspuls prompte Erzeugung freier primärer Ex-

zitonen für Anregungsenergien unterhalb von E_g und freier sekundärer Exzitonen im Bereich oberhalb von $E_g + E_{ex}$ beobachtet. Hier wird eine deutlich ausgeprägte Doppelresonanz mit einer dem exzitonischen Bereich entsprechenden Intensität beobachtet. Im mittleren Zeitfenster erkennt man den immer stärker werdenden Einfluß der Bildung sekundärer Exzitonen über die Elektron-Loch Rekombination, die schließlich in langen Zeitfenstern dominiert. Die oberhalb von $E_g + E_{ex}$ ausgeprägte Doppelresonanz ist weitestgehend unabhängig von der Probenqualität und der Kristalltemperatur. Sie konnte sowohl in Lumineszenzanregungsspektren freier (FE) als auch selbstlokalisierter (m-STE) Exzitonen nachgewiesen werden. Die Schwellenenergie und die Lage der Maxima stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle untersuchten Proben überein.

Die Doppelresonanz läßt sich im Rahmen zweier theoretischer Modelle beschreiben. Das Modell des elektronischen Polaronenkomplexes beschreibt die prompte simultane Anregung eines freien Exzitons und eines freien bzw. gebundenen Elektron-Loch Paares. Die Schwellenenergie und die Lage des ersten Maximums der Doppelresonanz lassen sich der Erzeugung eines freien elektronischen Polaronenkomplexes für $n = 1$ Exzitonen zuordnen. Das zweite Maximum beschreibt die Entstehung eines freien elektronischen Polaronenkomplexes für $n' = 1$ Exzitonen. Die in diesem Modell berechnete Schwellenenergie sowie die Lage der Maxima stimmen sehr gut mit den Meßergebnissen überein. Der in den Anregungsspektren beobachtete Anstieg unterhalb von $E_g + E_{ex}$ läßt sich als Erzeugung eines gebundenen Polaronenkomplexes für $n = 1$ Exzitonen deuten.

Das Multiple-Parabolic-Branch-Band Modell beschreibt die auf der experimentellen Zeitskala prompte Bildung freier sekundärer Exzitonen durch die inelastische Elektron-Elektron Streuung. Die in diesem Modell berechnete Schwellenenergie sowie die Produktionsrate stimmen sehr gut mit den Meßergebnissen überein. Auf Grund der starken Spin-Bahn Aufspaltung in Xenon ist es möglich, daß sich das zweite Maximum der Doppelresonanz durch die Bildung von $n' = 1$ Exzitonen bei der inelastischen Elektron-Elektron Streuung beschreiben läßt.

In den Messungen beobachtet man ein Überlagerung der verschiedenen Prozesse, die zur Bildung sekundärer Exzitonen beitragen. Berechnungen der Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Prozesse sowie weiterführende Messungen wären notwendig, um zwischen den verschiedenen Prozessen unterscheiden zu können.

Die Anregungsspektren der freien und selbstlokalisierten Exzitonen weisen ein ähnliches Verhalten auf. Da außerdem das Verhältnis der zeitintegralen Anregungsspektren von FE und m-STE über den gesamten untersuchten Energiebereich in etwa konstant ist, konnte für Xenon gezeigt werden, daß die selbstlokalisierten Exzitonen über freie Exzitonen gebildet werden.

In hochaufgelösten Reflexionsmessungen wurden die energetischen Lagen der Exzitonen bis hin zu $n = 6$ sehr genau bestimmt. Durch Fits im Wannier-Mott Modell wurde aus diesen Messungen die Energie der Bandlücke sowie die Bindungsenergie der Exzitonen sehr genau ermittelt. Temperaturabhängige Reflexionsmessungen bestätigten die erwartete energetische Verschiebung der Exzitonenlagen.

Lorentz Modell

A

Mit dem Lorentz Modell läßt sich klassisch die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Materie beschreiben [DK65]. Das Medium wird durch Oszillatoren der Masse m_0 mit der negativen Ladung $-e$ beschrieben. Die Oszillatoren schwingen mit der Eigenfrequenz ω_0 um die Gleichgewichtslage, an der sich die positiven Ladungen befinden. Unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes werden die Oszillatoren um eine Strecke $\vec{u}(t)$ aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt. Auf sie wirkt die Kraft

$$\vec{F}(t) = e\left(\vec{\mathcal{E}}(t) + \frac{\vec{v}(t)}{c} \times \vec{\mathcal{B}}(t)\right). \tag{A.1}$$

Der Einfluß des magnetischen Feldes $\vec{\mathcal{B}}(t)$ kann vernachlässigt werden, da die Geschwindigkeit des Elektrons sehr viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ist. Jeder Oszillator unterliegt einer Rückstellkraft $-m_0\,\omega_0^2\,\vec{u}(t)$. Die Bewegungsgleichung eines Oszillators unter Einwirkung eines elektromagnetischen Feldes lautet dann:

$$m_0\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\vec{u}(t) + \gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vec{u}(t) + \omega_0^2\,\vec{u}(t)\right) = \vec{F}(t) = e\vec{\mathcal{E}}(t) \tag{A.2}$$

Hierbei wurde eine phänomenologische Dämpfungskonstante γ eingeführt. Besitzt das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle eine harmonische Zeitabhängigkeit

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r},t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp\left(i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)\right) \tag{A.3}$$

und ist sowohl der Radius der Oszillatoren als auch der Abstand nächster Nachbarn sehr viel kleiner als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, so findet praktisch keine Phasenverschiebung der elektromagnetischen Welle über einem Atom und den nächsten Nachbarn statt. Der Faktor $\exp(i(\vec{k}\cdot\vec{r}))$ läßt sich daher in eine Reihe entwickeln und nach dem konstanten Term abbrechen, d. h. $\exp(i(\vec{k}\cdot\vec{r})) \approx 1$. Für das elektrische Feld gilt dann:

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp\left(-i\omega t\right) \tag{A.4}$$

Setzt man dieses in die Bewegungsgleichung A.2 ein, so erhält man als partikuläre Lösung den folgenden Ausdruck für die Auslenkung der Oszillatoren:

$$\vec{u}(t) = \frac{e\,\vec{\mathcal{E}}_0}{m_0}\left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}\right) \tag{A.5}$$

Das elektrische Dipolmoment eines Oszillators, das sich mit derselben Frequenz des äußeren Feldes ändert, beträgt:

$$\vec{p}(t) = \vec{p}_0 \exp(-i\omega t) = e\,\vec{u}(t) \exp(-i\omega t) \tag{A.6}$$

Besteht der Kristall aus N Oszillatoren pro Volumen, die alle mit derselben Eigenfrequenz ω_0 schwingen, dann ergibt sich seine gesamte Polarisation $\vec{\mathcal{P}}(t)$ aus:

$$\vec{\mathcal{P}}(t) = N\,\vec{p}(t) \tag{A.7}$$

Aus den Gleichungen A.7, A.6 und A.5 erhält man einen Ausdruck für die Polarisation eines Mediums in Abhängigkeit von der Frequenz der einstrahlenden elektromagnetischen Welle:

$$\vec{\mathcal{P}}(t) = N e \frac{e\,\vec{\mathcal{E}}_0(t)}{m_0} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) \exp(-i\omega t) \tag{A.8}$$

Aus folgendem Zusammenhang der klassischen Elektrodynamik

$$\vec{\mathcal{D}}(t) = \varepsilon_0\,\vec{\mathcal{E}}(t) + \vec{\mathcal{P}}(t) = \varepsilon_0\,\varepsilon(\omega)\,\vec{\mathcal{E}}(t) \tag{A.9}$$

läßt sich die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ bestimmen, in dem man die Gleichungen A.8 und A.4 einsetzt:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + \frac{\vec{\mathcal{P}}(t)}{\varepsilon_0\,\vec{\mathcal{E}}(t)} = 1 + \frac{N e^2/\varepsilon_0 m_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \\ &= 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \qquad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{N e^2}{\varepsilon_0 m_0} \end{aligned} \tag{A.10}$$

Mit $\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$ wird die elektrische Feldkonstante bezeichnet.

Der Faktor $Ne^2 m_0^{-1}$ beschreibt die Kopplungsstärke des elektromagnetischen Feldes zu den Oszillatoren des mechanischen Modells. In der Quantenmechanik ist diese Kopplung durch das Quadrat des Übergangsmatrixelementes gegeben. Für Dipol-erlaubte Übergänge heißt das $|H_{ij}^D|^2 = |\,< j|H^D|i >\,|^2$, wobei i und j den Anfangs- und Endzustand bezeichnen, während H^D den Dipoloperator darstellt. Als Oszillatorstärke f' wird das Produkt $f' \propto |H_{ij}^D|^2 N e^2 m_0^{-1}$ bezeichnet [Kli95]. Die Gleichung A.10 schreibt sich dann wie folgt:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{f'}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \tag{A.11}$$

Schwingen nicht alle Oszillatoren mit der gleichen Eigenfrequenz, sondern schwingen von den N Oszillatoren pro Volumen ν mit der Eigenfrequenz ω_ν, so ergibt sich für die dielektrische Funktion der Ausdruck:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_\nu \frac{f'_\nu}{\omega_{0\nu}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_\nu} \tag{A.12}$$

Für $\omega \ll \omega_{0\nu}$ liefert jede Eigenfrequenz einen konstanten Beitrag zu $\varepsilon(\omega)$, der für $\omega \gg \omega_{0\nu}$ zu Null wird. In der Nähe einer Resonanz können alle Beiträge von niedrigeren Frequenzen vernachlässigt werden und die konstanten Beiträge der höheren Frequenzen können zu einer Untergrund-Dielektrizitätskonstante ε_b summiert werden. Für die höchste Resonanz in der Summe von Gleichung A.12 ist ε_b eins und man erhält [Kli95]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b \left(1 + \frac{F}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}\right) \qquad \text{mit der Oszillatorstärke} \qquad F = f'_\nu/\varepsilon_b \tag{A.13}$$

Für nichtmagnetische Isolatoren ist die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ durch die Beziehung

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) \tag{A.14}$$

mit den optischen Konstanten des Festkörpers verknüpft. Hierbei ist $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ der komplexe Brechungsindex, $n(\omega)$ der reelle Brechungsindex und $\kappa(\omega)$ der Absorptionskoeffizient. Aus Gleichung A.14 ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \\ \varepsilon''(\omega) &= 2n(\omega)\kappa(\omega) \end{aligned} \tag{A.15}$$

Für eine sich in x-Richtung ausbreitende ($\vec{k} \parallel x$) ebene elektromagnetische Welle (A.3) erhält man somit

$$\vec{\mathcal{E}}(x,t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \exp\left(-i\omega\left(\frac{nx}{c} - t\right)\right) \cdot \exp\left(-\frac{\omega\kappa x}{c}\right). \tag{A.16}$$

Die Intensität I ist proportional zu $|\vec{\mathcal{E}}|^2$ und fällt mit $\exp(-K(\omega)x)$ ab, wobei hier $K(\omega)$ die Absorptionskonstante angibt:

$$K(\omega) = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c} = \frac{\omega\varepsilon''(\omega)}{n(\omega)c} \tag{A.17}$$

Setzt man den Imaginärteil von $\varepsilon(\omega)$ (Gleichung A.10) in A.17 ein, so erhält man eine einfache Abschätzung der Absorptionslinienform (Lorentzform):

$$n(\omega)K(\omega) = \frac{\gamma}{c}\frac{\omega_p^2\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \tag{A.18}$$

Die in diesem Abschnitt berechneten Größen werden im Rahmen des Exziton-Polariton Modells in Kapitel 3.3.1 auf Seite 36 benötigt.

Rekombinationsmodell B

Routinen zur Berechnung der Rekombinationswirkungsquerschnitte (evol(), d_temp(), sigma_1()) und Anpassung der Fitergebnisse an die Meßdaten (convolution(), design()) im Rahmen des Elektron-Loch Rekombinationsmodells.

```
int evol(int exc_index)
{
  // Routine zur Berechnung der Rekombinationswirkungsquerschnitte
  double in_temp;   // Anfangstemperatur der Elektronen
  double el_temp;   // Elektronentemperatur
  double el_conc;   // e- Konz. bei best. Anregungsenergie
  double exc;       // kin. Energie der e- am Anfang
  double dt, ddt;
  // kin. Energie und Temp. der Elektronen
  exc=e_excit*ho_mass/(ho_mass+el_mass.x)*ECHARGE/1000.;  /*J*/
  in_temp=2./3.*exc/KBOLTZ;

  if(in_temp<lat_temp.x)
  {
    in_temp=lat_temp.x;
  }
  // anf"angliche Elektronenkonz. und -temp.
  el_conc=in_conc.x*(exc_int[exc_index]/exc_int130)*
    (absorpt[exc_index]/absorpt130);
  el_temp=in_temp;

  //------------ Begin time loop -----------------------
  for(int t=0; t<P_NUM; t++)
    {
      // Zahl der aus e und h gebildeten Exzitonen
      exc_kin[t]=sigma_1(el_conc, el_temp);

      // urspr. Elektronenkonz. - Zahl gebildeter Exzitonen
      el_conc-=exc_kin[t];

      // Temp.abnahme pro Intervall, dt ist negativ
      dt=d_temp(el_temp,max_time/P_NUM*1.e-9);

      // Temp.zunahme nicht erlaubt
```

```
      if(dt>0) dt=0;

      // falls Temp.abnahme zu gross, wird Intervall
      // unterteilt und dort Temp.abnahme berechnet
      if(dt<=-0.01*el_temp)
      {
        double num;
        num=ceil(-dt/el_temp*100);
        for(int i=0; i<num; i++)
        {
          ddt=d_temp(el_temp,max_time/P_NUM*1.e-9/num);
          el_temp+=ddt;
        }
      }
      else
      {
        // Elektronentemp erniedrigt
        el_temp+=dt;
      }

      // nichtstrahlende Verlust ber"ucksichtigt
      if(el_loss.x>0)
      {
        el_conc*=(1.-max_time/P_NUM/el_loss.x);
      }

      if(el_temp<lat_temp.x)
      {
        el_temp=lat_temp.x;
      }
    }
  //------------ End time loop ----------------------------
 return 0;
}
//-------------------------------------------------------------

double d_temp(double el_temp, double interval)
{
// mittlerer Energieverlust dE/dt pro Elektron in Maxwell-
// Verteilung der Temperatur Te
  double d_ener;
  d_ener=-8*sqrt(2)*el_defpot.x*el_defpot.x*ECHARGE*ECHARGE*
   el_mass.x*el_mass.x*sqrt(el_mass.x)*EMASS*EMASS*sqrt(EMASS)/
   PII/sqrt(PII)/HPL_KR/HPL_KR/HPL_KR/HPL_KR/density*KBOLTZ*
   sqrt(KBOLTZ)*el_temp*sqrt(el_temp)*(el_temp-lat_temp.x)/
  el_temp;                                    // J/s
  return 2./3.*d_ener/KBOLTZ*interval;        // K/interval
}
//-------------------------------------------------------------
```

```
long double sigma_1(double el_conc, double el_temp)
{
// sigma nach Abakumov 80, Gl.28, Gl.9 mit me<<mh brechnet
// unter Modifizierung der Temp. in Gl.11, e und h beweglich
  long double sigma;
  long double v;
  long double gamma;
  double yield;
  double ECHARGE_6=ECHARGE*ECHARGE*ECHARGE*
  ECHARGE*ECHARGE*ECHARGE;
  double ME=el_mass.x*EMASS;
  double MH=ho_mass*EMASS;
  double epsr_3=epsr*epsr*epsr;
  double VACDIEL_3=VACDIEL*VACDIEL*VACDIEL;
  double HPL_KR_4=HPL_KR*HPL_KR*HPL_KR*HPL_KR;
  double DEFPOT=el_defpot.x*ECHARGE;

  sigma=16*sqrt(2)*ECHARGE_6*DEFPOT*DEFPOT*ME*ME*ME/3/
   sqrt(3)/sqrt(PII)/HPL_KR_4/density/v_sound.x/epsr_3/
   VACDIEL_3/sqrt(MH)/sqrt(KBOLTZ)/
   KBOLTZ/KBOLTZ/sqrt(lat_temp.x)/el_temp/el_temp;   // m2
  v=sqrt((8*KBOLTZ*el_temp)/(PII*(ME*MH/(ME+MH))));
  gamma=sigma*v;
  yield=1.0 - exp(-gamma*(el_conc*1000000.)*
   (max_time*1e-9/P_NUM));
  return el_conc*yield;
}
//---------------------------------------------------------------

void convolution(double *c,double *x1,double *x2)
{
// anpassen der berechneten Kinetik an experim. Ergebnisse
  for(int i=0; i<P_NUM; i++)
  {
    c[i]=x1[i]*x2[0];
     for(int k=1; k<i; k++)
     {
       c[i]+=x1[i-k]*x2[k];
     }
    c[i]+=x1[0]*x2[i];
  }
}
//---------------------------------------------------------------

int design()
{
  ifstream fe("fe13.dat", ios::in);
  double dark;
```

```
  double ymax=0;

  // f"ur exp. FE-Zerfall bei ~9.29 eV --- fe13.dat ben"otigt
  for(int i=0; i<P_NUM; i++)
  {
    fe>>x[i]>>y[i];
  }
  convolution(&final[0],&y[0],&exc_kin[0]);

  dark=noise;
  for(int i=0; i<P_NUM; i++)
  {
    if(ymax<final[i])
    {
      ymax=final[i];
    }
  }
  if(ymax>0)
  {
    for(int i=0; i<P_NUM; i++)
    {
      final[i]/=(ymax/(1000.-dark));  // auf 1000 normieren
     }
  }
  for(int i=0; i<P_NUM-50; i++)
  {
    final[i]+=dark;   // Dupu addiert, f"ur 0-950
  }
  for(int i=P_NUM-50; i<P_NUM; i++)
  {
    final[i]=0;       // auf 0 setzen, f"ur 950-1000
  }
  for(int i=0; i<P_NUM; i++)
  {
    if(final[i]>=1)
      exc_kin[i]=log10(final[i]);   // Ergebnis logarithmiert
    else
      exc_kin[i]=0;
  }
 return 0;
}
```

Abbildungsverzeichnis

2.1. Das Experiment SUPERLUMI 6
2.2. Schematischer Strahlengang an der SUPERLUMI 7
2.3. Gittercharakteristiken 8
2.4. Einfluß von Anregungslicht höherer Ordnung 9
2.5. Strahlengang von der Probe in den 1m-Monochromator 12
2.6. Meßelektronik für Messung mit dem OAD 18
2.7. Meßelektronik für Messungen mit dem MSP und Photomultiplier 20
2.8. Schematischer Aufbau des Gaseinlaßsystems 23
2.9. Phasendiagramm für Xenon 24
2.10. Fotos verschiedener Proben 27

3.1. Schematische Bandstruktur von festem Xenon 32
3.2. Absorptionsspektrum von festem Xenon 33
3.3. Erzeugung primärer Exzitonen 34
3.4. Dispersionsrelation für transversale und longitudinale Wellen im Xenonkristall 39
3.5. Schematisches Modell zum Exzitonentransport an die Kristalloberfläche . . . 45
3.6. Erzeugung sekundärer Exzitonen durch Rekombination 47
3.7. Zeitabhängigkeit der Rekombinationswirkungsquerschnitte und der Elektronentemperatur 51
3.8. Abklingkurven des freien Exzitons für verschiedene Rekombinationswirkungsquerschnitte 52
3.9. Einfluß der Fitparameter auf die Abklingkurven des freien Exzitons 55
3.10. Inelastischen Elektron-Elektron Streuung im SPBB-Modell 57
3.11. Dispersionsrelation für freie Elektronen und Löcher im MPBB-Modell 60

3.12. Untere Schwellenenergien für die Erzeugung sekundärer Exzitonen und Elektron-Loch Paare im MPBB-Modell 62
3.13. Produktionsraten für die Erzeugung sekundärer Exzitonen und Elektron-Loch Paare im MPBB-Modell 65
3.14. Erzeugung eines elektronischen Polaronenkomplexes 67
3.15. Bindungsenergie eines exzitonischen Moleküls 68

4.1. Lumineszenzspektrum von Probe 9 71
4.2. Lumineszenzspektrum von Probe 13 72
4.3. Zeitkorrelierte Anregungsspektren des freien Exzitons von Probe 13 73
4.4. Zerfallskurven des freien Exzitons (Probe 13) 76
4.5. Zerfallskurven des freien Exzitons (Probe 13) in linearer Skala 77
4.6. Zeitkorrelierte Anregungsspektren von Probe 9 79
4.7. Zerfallskurven des freien Exzitons (Probe 9) 80
4.8. Lumineszenzspektrum im Streubereich 81
4.9. Zeitkorrelierte Anregungsspektren des FE (Probe von A. Ogurtsov) 82
4.10. Zeitkorrelierte Anregungsspektren des m-STE von Probe 13 83
4.11. Zeitintegrale Spektren von FE und m-STE der Probe 13 84
4.12. Zerfallskurven der Singulett-Komponente des m-STE (Probe 24) 85
4.13. Temperaturabhängigkeit von FE Anregungsspektren 86
4.14. Zeitkorrelierte Anregungs- und Emissionsspektren des m-STE einer mikrokristallinen Probe 87
4.15. Zerfallskurven des m-STE einer mikrokristallinen Probe 88
4.16. Vergleich eines Anregungsspektrums mit der Produktionsraten sekundärer Exzitonen nach dem MPBB-Modell 91
4.17. Vergleich eines Anregungsspektrums mit der Ausbeute sekundärer Exzitonen 92
4.18. Experimentelle und gefittete Zerfallskurven des freien Exzitons (Probe 13) . . 96
4.19. Experimentelle und gefittete Zerfallskurven der Singulett-Komponente des m-STE (Probe 24) 98
4.20. Fitergebnisse 99
4.21. Vergleich der Anregungsspektren von Festkörper und Cluster 103
4.22. Elektron-Energie-Verlustspektren 105

4.23. Kathodolumineszenz-Anregungsspektren 106
4.24. Reflexionsspektrum der Probe 24 108
4.25. Hochaufgelöstes Reflexionsspektrum 109
4.26. Reflexionsspektren mit verschiedenen Dämpfungen 109
4.27. Bestimmung der Bindungsenergie der Exzitonen und der Energie der Bandlücke 111
4.28. Temperaturabhängige Reflexionsspektren 113
4.29. Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage der Exzitonen 114

Tabellenverzeichnis

2.1. Daten verschiedener Gitter des Primärmonochromators 9
2.2. Charakteristika der verwendeten Photomultiplier 13
2.3. Charakteristika des Microsphere-Plates 14
2.4. Charakteristika des ortsauflösenden Detektors 15
2.5. Reinheiten der verwendeten Xenongase 25
2.6. Typische Präparationsparameter für Xenonproben 26

3.1. Wichtige Eigenschaften von festem und gasförmigem Xenon 31
3.2. Energetische Lagen der Exzitonen in festem Xenon 36
3.3. Eingabedaten für das Rekombinationsmodell 54
3.4. Parameter und untere Schwellenenergien für die Erzeugung sekundärer Exzitonen und Elektron-Loch Paare im MPBB-Modell 63
3.5. Parameter zur Berechnung der Produktionsraten im MPBB-Modell 64

4.1. Feste Eingabedaten zur Berechnung der Abklingkurven 95
4.2. Fitergebnisse für Probe 13 im Rekombinationsmodell 97
4.3. Fitergebnisse für Probe 24 im Rekombinationsmodell 99
4.4. Energetische Lagen der Exzitonen in festem Xenon 110
4.5. Exzitonenbindungsenergie und Energie der Bandlücke 112
4.6. Temperaturabhängigkeit der Exzitonenenergien 114

Literaturverzeichnis

[AH72] O. Akimoto and E. Hanamura. Excitonic Molecule. I. Calculation of the Binding Energy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 33(6):1537, 1972.

[APY80] V.N. Avakumov, V.I. Perel', and I.N. Yassievich. Binding of electrons and holes into excitons. *Soviet Physics - JETP*, 51(3):626, 1980.

[AY76] V.N. Abakumov and I.N. Yassievich. Cross section for recombination of an electron with a positively charged center in a semiconductor. *Soviet Physics - JETP*, 44(2):345, 1976.

[Bal62] G. Baldini. Ultraviolet Absorption of Solid Argon, Krypton, and Xenon. *Physical Review*, 128(4):1562, 1962.

[Bea88] A.R. Beattie. Impact ionisation rate and soft energy thresholds for anisotropic parabolic band structures. *Semicond. Sci. Technol.*, 3:48, 1988.

[Bec92] J. Becker. *Anschluß und Charakterisierung eines ortsauflösenden Photonendetektors am SUPERLUMI–Meßplatz des Hasylabs für Lumineszenzuntersuchungen an BaF_2 im nahen UV*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1992.

[Bec98] J. Becker. *Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der intrinsischen Emission von BaF_2 und der Energietransfer-Prozesse in $BaF_2 : Dy$*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1998. (DESY-THESIS-1998-037).

[BKM+96] S. Bar-Ad, P. Kner, M.V. Marquezini, D.S. Chemla, and K. El Sayed. Carrier Dynamics in the Quantum Kinetic Regime. *Physical Review Letters*, 77(15):3177, 1996.

[BPCS82] G. Bader, G. Perluzzo, L.G. Caron, and L. Sanche. Elastic and inelastic mean-free-path determination in solid xenon from electron transmission experiments. *Physical Review B*, 26(11):6019, 1982.

[BPP88] N.C. Bacalis, D.A. Papaconstantopoulos, and W.E. Picket. Systematic calculations of the band structures of the rare–gas crystals neon, argon, krypton, and xenon. *Physical Review B*, 38(9):6218, 1988.

[BS86] S. Bernstorff and V. Saile. Experimental determination of band gaps in rare gas solids. *Optics Communications*, 58(3):181, 1986.

[CD83] F. Coletti and J.M. Debever. Cathodoluminescence excitation spectra of solid rare gases. *Solid State Communications*, 47(1):47, 1983.

[Con67] E.M. Conwell. *High Field Transport in Semiconductors*, volume 9 of *Solid State Physics*. Academic Press, New York and London, 1967.

[Cra77] R.K. Crawford. Melting, Vaporization and Sublimation. In M.L. Klein and J.A. Venables, editors, *Rare Gas Solids*, chapter 11. Academic Press, London, 1977.

[DK65] D.L. Dexter and R.S. Knox. *Excitons*. John Wiley & Sons, New York, 1965.

[DKC72] J.T. Devreese, A.B. Kunz, and T.C. Collins. A Resonance of the Electronic Polaron Appearing in the Optical Absorption of Alkali Halides. *Solid State Communications*, 11:673, 1972.

[FGRS80] I.Ya. Fugol', O.N. Grigorashchenko, A.M. Ratner, and E.V. Savchenko. Effects of Exciton–Photon Interaction and Spatial Dispersion in Xenon Crystals. *Solid State Communications*, 38:1031, 1980.

[FGS82] I.Ya. Fugol', O.N. Grigorashchenko, and E.V. Savchenko. Polariton and Spatial Dispersion Effects in Exciton Spectra of Xenon Cryocrystals. *physica status solidi (b)*, 111(1):397–406, 1982.

[Fre31] J.A. Frenkel. On the Transformation of Light into Heat in Solids. II. *Physical Review*, 37:1276, 1931.

[FRT92] I.Ya. Fugol', A.M. Ratner, and E.I. Tarasowa. Redistribution of Resonance Bonds and Dynamics of Two–Center Self–Trapping in Rare Gas Crystals. *physica status solidi (b)*, 170:135, 1992.

[FS72] H.H. Farrell and M. Strongin. Scattering of Low-Energy Electrons from Rare-Gas Crystals Grown on the (100) Face of Nb. II.Inelastic Scattering and Energy-Loss Spectra. *Physical Review B*, 6(12):4711, 1972.

[Fug78] I.Y. Fugol'. Excitons in rare–gas crystals. *Advances in Physics*, 27:1, 1978.

[Fug88] I.Y. Fugol'. Free and self–trapped excitons in cryocrystals: kinetics and relaxation processes. *Advances in Physics*, 37(1):1, 1988.

[GRZP83] P. Gürtler, E. Roick, G. Zimmerer, and M. Pouey. Superlumi: A High Flux VUV Spectroscopic Device for Luminescence Measurement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 208:835, 1983.

[Hae99] K. von Haeften. *Struktur und Energierelaxation elektronisch angeregter ^{3}He- und ^{4}He-Cluster*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1999. (Interner Bericht, HASYLAB 99-028).

[Hag89] H. Hagedorn. *Inbetriebnahme und Test eines orts- und zeitauflösenden Photonendetektors für hochaufgelöste Lumineszenzspektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1989. (Interner Bericht, DESY F41-89/10).

[Ham93] Hamamatsu. *Hamamatsu Produktinformation: Photomultiplier Tubes*, Februar 1993.

[Her69] J.C. Hermanson. Two-Quantum Excitations in Alkali Halides. *Physical Review*, 177(3):1234, 1969.

[HH79] K.P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, chapter IV. Constants of Diatomic Molecules, page 188. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.

[Huf94] M. Hufnagel. *Charakterisierung der* 7.65 *eV–Emission in festem Xenon mit lumineszenzspektroskopischen Methoden*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1994.

[IL90] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik, Einführung und Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 3. Auflage, 1990.

[IR92] A.S. Ioselevich and E.I. Rashba. Theory of Nonradiative Trapping in Crystals. In Yu. Kagan and A.J. Leggett, editors, *Quantum Tunnelling in Condensed Media*, page 347. Elsevier Science Publishers B.V., 1992.

[Kam89a] S. Kampf. Bedienungsanleitung für den schnellen mechanischen Chopper. Technical Report F41-89/07, HASYLAB, 1989.

[Kam89b] S. Kampf. *Bildung und Zerfall der heteronuklearen Edelgasexzimere KrAr, KrNe, XeKr und XeAr*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1989. (Interner Bericht, DESY F41-89/07).

[Kar93] R. Karnbach. *Strahlender Zerfall und Relaxation von Edelgasclustern untersucht mit Methoden der Lumineszenzspektroskopie*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1993. (Interner Bericht, HASYLAB 93/11).

[KDC72] A.B. Kunz, J.T. Devreese, and T.C. Collins. The role of the electronic polaron in the soft x-ray absorption of the lithium halides. *Journal of Physics C*, 5:3259, 1972.

[Kei68] P. Keil. Elektronen-Energieverlustmessungen und Berechnung optischer Konstanten. *Zeitschrift für Physik*, 214:251, 1968.

[Kel60] L.V. Keldysh. Kinetic theory of impact ionization in semiconductors. *Soviet Physics - JETP*, 37(3):509, 1960.

[KHS+99] R. Kink, V. Hizhnyakov, M. Selg, M. Kink, J. Maksimov, and I. Martinson. Hot Luminescence of Self-Trapped Excitons in Xe Crystal under X-Ray and Two-Photon Laser Excitation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 101-103:623, 1999.

[Kin87] R. Kink. Habilitation, University of Tartu, Tartu, 1987.

[Kir95] M. Kirm. *Investigation of Wide Gap Crystals and Highly Charged Ions in the Vacuum Ultraviolet Using Synchrotron Radiation and Accelerated Ions*. Dissertation, University of Lund, Lund, 1995.

[Kit96] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*, volume 11. R.Oldenburg Verlag, München, 1996.

[KL77] R. Korpiun and E. Lüscher. Thermal and Elastic Properties at Low Pressure. In M.L. Klein and J.A. Venables, editors, *Rare Gas Solids*, chapter 12. Academic Press, London, 1977.

[Kli95] C.F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.

[Klo89] Th. Kloiber. *Erosion fester Edelgase durch Photonenstimulierte Desorption neutraler Edelgasatome und -moleküle*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1989. (Interner Bericht, DESY F41-89/09).

[Kmi89] H.J. Kmiecik. *Autolokalisierung von Exzitonen in Edelgasen und Alkalihalogeniden*. Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 1989.

[Kno63] R.S. Knox. *Theory of Excitons*, volume 5 of *Solide State Physics*. Academic Press, New York and London, 1963.

[Kör97] S. Körding. *Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der Erzeugung und Relaxation elektronischer Ein- und Mehrfachanregungen in festem Xenon*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997.

[KS79] R. Kink and M. Selg. Polariton Effects in Crystalline Xenon. *physica status solidi (b)*, 96:101, 1979.

[KS87] H.J. Kmiecik and M. Schreiber. Tunneling through the self–trapping barrier in rare gas solids. *Journal of Luminescence*, 37:191, 1987.

[Laa92] W. Laasch. *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Elektron–Phonon–Wechselwirkung in Ar-, Kr- und Xe- dotierten Edelgasmatrizen*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1992. (Interner Bericht, DESY F41-92/00).

[LFK+96] A. Lushchik, E. Feldbach, R. Kink, Ch. Lushchik, M. Kirm, and I. Martinson. Secondary excitons in alkali halide crystals. *Physical Review B*, 53(9):5379, 1996.

[LS81] Ch.B. Lushchik and T.I. Savikhina. Photoluminescence of Crystals having a Quantum Yield Greater than Unity. *The Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Series*, 45:34, 1981.

[Möl86] T. Möller. *Reaktive Stöße in elektronisch angeregten Edelgas– Wasserstoff–Gemischen: Bildung und Zerfall der Edelgashydride*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1986. (Interner Bericht, DESY F41-86/07).

[Mot38] N.F. Mott. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 167:384, 1938.

[NGDM75] J.D. Nuttall, T.E. Gallon, M.G. Devey, and J.A.D. Matthew. The electron energy loss spectra of the solid rare gases for low primary beam energies. *Journal of Physics C*, 8:445, 1975.

[NTA80] S. Nakajima, Y. Toyozawa, and R. Abe. *The Physics of Elementary Excitations*, volume 12. Springer Series in Solid-State Sciences, 1980.

[OP84] D.V. O'Conner and D. Phillips. *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press, London, 1984.

[Pet93] B. Peters. *Photonenstimulierte Desorption und Oberflächenzustände von Xenon in Xenon–dotiertem festem Argon*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1993.

[Phi97] Philips Photonics, France. *Photomultiplier Tubes*, 1997.

[PHK96] H. Pournasr, J.P. Holder, and J.W. Keto. Even–parity excitons in condensed xenon. *Physical Review B*, 54(2):864, 1996.

[PHS+76] D. Pudewill, F.-J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, E.E. Koch, and J. Jortner. Exciton dynamics in solid Neon. *Journal of Chemical Physics*, 65(12):5226, 1976.

[PPJG86] B. Plenkiewicz, P. Plenkiewicz, and J.-P. Jay-Gerin. Energy dependence of the mean free path of excess hot electrons in solid xenon in the elastic scattering region. *Physical Review B*, 33(8):5744, 1986.

[Ras82] E.I. Rashba. Self–trapping of excitons. In E.I. Rashba and M.D. Sturge, editors, *Excitons*, page 547. North Holland Publish. Comp., Amsterdam, 1982.

[Rat96] A.M. Ratner. Free Atoms and the Simplest Atomic Crystals. *Physics Reports*, 269:197, 1996.

[Rei67] M.H. Reilly. Band structure, deformation potentials, and exciton states in solid xenon. *Journal of Physical Chemistry Solids*, 28:2067, 1967.

[RGK+99] I. Reimand, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, B. Steeg, D. Varding, and G. Zimmerer. An Analysis of Electron-Hole Recombination in Solid Xenon with Time-Resolved Luminescence Spectroscopy. *physica status solidi (b)*, 214:81, 1999.

[Roi84] E. Roick. *Relaxationsprozesse in festen Edelgasen untersucht mit energie- und zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie*. Dissertation, Universität Hamburg, 1984. (Interner Bericht, DESY F41-84/07).

[Rös76] U. Rössler. Band Structure and Excitons. In M.L. Klein and J.A. Venables, editors, *Rare Gas Solids*, chapter 8. Academic Press, London, 1976.

[Run97] M. Runne. *Dynamik angeregter Edelgasatome auf der Oberfläche Edelgas-dotierter Edelgasfestkörper*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1997. (Interner Bericht, HASYLAB 97-04).

[SA73] I.T. Steinberger and U. Asaf. Band–Structure Parameters of Solid and Liquid Xenon. *Physical Review B*, 8(2):914, 1973.

[Sai76] V. Saile. *Optische Anregungen der Valenzelektronen von Argon und Krypton in festem und gasförmigen Zustand zwischen 6 eV und 20 eV*. Dissertation, Universität München, München, 1976.

[Sam67] J.A.R. Samson. *Techniques of Vacuum–Ultraviolet Spectroscopy*. Wiley, London, New York, Sydney, 1967.

[Sch76] N. Schwentner. Mean–free path of electrons in rare–gas solids derived from vacuum-uv photoemission data. *Physical Review B*, 14(12):5490, 1976.

[Sch87] M. Schreiber. *Elektronische Zustände in Festkörpern: Lokalisierung und Delokalisierung*. Habilitation, Universität Dortmund, Dortmund, 1987.

[SGK+99] B. Steeg, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, S. Vielhauer, and G. Zimmerer. Creation of electronic polaron complexes in solid xenon observed in free-exciton luminescence under selective photon excitation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 101-103:879, 1999.

[SGRM96] P.E. Selbmann, M. Gulia, F. Rossi, and E. Molinari. Coupled free-carrier and exciton relaxation in optically excited semiconductors. *Physical Review B*, 54(7):4660, 1996.

[SKJ85] N. Schwentner, E.E. Koch, and J. Jortner. *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases*, volume 107. Springer–Verlag, Berlin, 1985.

[SKK+98] B. Steeg, M. Kirm, V. Kisand, S. Körding, S. Vielhauer, and G. Zimmerer. Creation of Electronic Polaron Complexes in Solid Xenon Observed in Free-Exciton Luminescence under Selective Photon Excitation. *Journal of Low Temperature Physics*, 111:739, 1998.

[Son77] B. Sonntag. Dielectric and optical properties. In M.L. Klein and J.A. Venables, editors, *Rare Gas Solids*, chapter 17. Academic Press, London, 1977.

[SRLB92] D.W. Snoke, W.W. Rühle, Y.-C. Lu, and E. Bauser. Evolution of a nonthermal electron energy distribution in GaAs. *Physical Review B*, 45(19):10979, 1992.

[SW96] K.S. Song and R.T. Williams. *Self-Trapped Excitons*, volume 105 of *Solid State Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1996.

[SWdH82] U. Sowada, J.M. Warman, and M.P. de Haas. Hot–electron thermalization in solid and liquid argon, krypton, and xenon. *Physical Review B*, 25(5):3434, 1982.

[SY92] N. Sano and A. Yoshii. Impact-ionization theory consistent with a realistic band structure of silicon. *Physical Review B*, 45(8):4171, 1992.

[Toy83] Y. Toyozawa. Localisation and delocalisation of an exciton in the phonon field. In P. Reinecker, H. Haken, and H.C. Wolf, editors, *Electronic excitation and interatomic processes in organic molecular aggregates*, page 1. Springer–Verlag, Berlin, 1983.

[Ulb73] R. Ulbrich. Energy Relaxation of Photoexcited Hot Electrons in GaAs. *Physical Review B*, 8(12):5719, 1973.

[Ume86] M. Umehara. Theory for self–trapped holes in rare–gas solids. II. Systematic changes in the series of Ne to Xe and its physical origin. *Physical Review B*, 33(6):4245, 1986.

[Var94] D. Varding. *Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen dynamischer Eigenschaften freier Exzitonen in den festen Edelgasen Krypton und Xenon*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 1994. (Interner Bericht, HASYLAB 94–05).

[Vas96] A.N. Vasil'ev. Polarization approximation for electron cascade in insulators after high–energy excitation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B107:165, 1996.

[VBF+93] D. Varding, J. Becker, L. Frankenstein, B. Peters, M. Runne, A. Schröder, and G. Zimmerer. Free-exciton luminescence of solid xenon and solid krypton. *Low Temp. Phys.*, 19(5):427, 1993.

[VFM98] A.N. Vasil'ev, Y. Fang, and V.V. Mikhailin. Impact Production of Excitons in Wide-Band-Gap Insulators: Near-Free Electron Approximation. In R.T. Williams and W.M. Yen, editors, *Proceedings of the Third International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, EXCON 98*, pages 403 – 408, The Electrochemical Society, INC., 1998. Proceedings Volume 98-25.

[VFM99a] A.N. Vasil'ev, Y. Fang, and V.V. Mikhailin. Impact production of secondary electronic excitations in insulators: Multiple-parabolic-branch band model. *Physical Review B*, 60(8):5340, 1999.

[VFM99b] A.N. Vasil'ev, Y. Fang, and V.V. Mikhailin. Impact production of secondary electronic excitations in insulators: Multiple-parabolic-branch band model. NPI MSU Preprint 99-12/570, 1999. M.V. Lomonosov Moscow State University.

[Vie98] S. Vielhauer. *Einfluß elektrischer Felder auf die intrinsische Lumineszenz von Kaliumiodid*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1998.

[VRZ94] D. Varding, I. Reimand, and G. Zimmerer. Time–Resolved Luminescence of Exciton–Polaritons in Solid Xenon. *physica status solidi (b)*, 185:301, 1994.

[Wan37] G.H. Wannier. *Physical Review*, 52:191, 1937.

[WBHS83] H. Wilcke, W. Böhmer, R. Haensel, and N. Schwentner. High Flux and High Resolution VUV Beamline for Luminescence Spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 208:59, 1983.

[Wil83] H. Wilcke. *Absorptions- und Emissionspektren von N_2–Molekülen in Edelgasmatrizen*. Dissertation, Universität Hamburg, 1983. (Interner Bericht, DESY F41-83/12).

[WK88] M. Wagner and A. Koengeter. Nonadiabatic divergence in barrier models of excitonic self–trapping. *Journal of Chemical Physics*, 88(12):7550, 1988.

[Zim87] G. Zimmerer. Creation, motion and decay of excitons in rare gas solids. In U. M. Grassano and N. Terzi, editors, *Excited state spectroscopy in solids*, chapter 1, page 37. North Holland Publish. Comp., Amsterdam, 1987.

Danksagung

Meinem Betreuer Prof. Dr. G. Zimmerer danke ich sehr für die Überlassung der interessanten Aufgabenstellung und die stete Betreuung und Hilfe im Verlauf meiner Arbeit.

Meinen Dank aussprechen möchte ich Dr. Marco Kirm, der mir viel von seinen experimentellen Erfahrungen und seinem Fachwissen vermittelte. Er fand immer Zeit, wenn ich seine Hilfe brauchte.

Besonderer Dank gilt meiner Arbeitsgruppe SUPERLUMI, deren anregende und hilfsbereite Atmosphäre sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Ich danke Marion Runne, Swantje Körding und Jan Becker für die Einweihung in die besonderen Tücken des Experimentes während meiner Einarbeitungszeit. Bei Elke Gminder, Sebastian Vielhauer und Vambola Kisand möchte ich mich herzlichst für die große Unterstützung bei den Meßzeiten bedanken. Durch sie und alle später zur Gruppe gestoßenen Diplomanden und Doktoranden, Axel Bühler, Christian Mrotzek, Tobias Soyka und Evgueni Negodine lebt das offene und humorvolle Verhältnis in der Arbeitsgruppe weiter.

Ein lebhafter Austausch, nicht nur von Experimenteteilen, mit den Arbeitsgruppen CLULU und SMAC führte zu einem besonders angenehmen Arbeitsklima.

Bei Thomas Niemöller möchte ich mich für seine zur Verfügung gestellten Fitroutinen bedanken.

In diesem Zusammenhang sei auch allen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt des II. Instituts sowie des HASYLAB gedankt, die hervorragende Arbeit leisteten und so das Experimentieren oft erst ermöglichten.

Ich danke meinen Korrekturlesern, insbesondere Sebastian für ihre förderliche Kritik und ihre Ausdauer.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Steffen für seinen Ansporn und die Aufmunterungen bedanken, die mir in der Zeit des Zusammenschreibens eine große Hilfe waren.

Meiner Familie möchte ich für ihre stete und geduldige Unterstützung danken, ohne die diese Arbeit nur schwer durchführbar gewesen wäre. Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die ihren beiden Töchtern das Studium ermöglichten.