Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der Erzeugung sekundärer Exzitonen in den festen Edelgasen Argon und Neon

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Fachbereich Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Elke Gminder

Hamburg 2000

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. G. Zimmerer Prof. Dr. G. Huber
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. G. Zimmerer Prof. Dr. D. Heitmann
Datum der Disputuation:	1.12.2000
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F. W. Büßer

Kurzfassung

Exzitonen sind gebundene Elektron-Loch Paare. Als sekundäre Exzitonen werden alle Exzitonen bezeichnet, die bei Anregungsenergien oberhalb der Bandlücke E_g gebildet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Erzeugung und Relaxation sekundärer Exzitonen in den festen Edelgasen Argon und Neon mit Hilfe von zeit- und energieaufgelöster Lumineszenzspektroskopie untersucht.

Der Erzeugungsmechanismus sekundärer Exzitonen hängt von der Anregungsenergie ab. Man kann verschiedene Energiebereiche unterscheiden: (i) Im Anregungsbereich $E_g < h\nu < E_{th}$ werden die Exzitonen zeitverzögert (einige ns) über die Elektron-Loch Rekombination gebildet. Die Abklingkurven zeigen hier ein kaskadenartiges Verhalten. (ii) Bei $h\nu > E_{th}$ werden die Exzitonen in einem 'prompten' Prozeß gebildet. Die Anstiegszeit der Abklingkurven entspricht der experimentellen Zeitauflösung ($\approx$ 300 ps). Für die Bildung dieser 'prompten' Exzitonen werden in der Literatur zwei verschiedene Modelle diskutiert: das Modell des Elektronischen Polaronen-Komplexes und das Modell der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung.

In festem Argon wird zur Untersuchung sekundärer Exzitonen die Singlett-Komponente an der hochenergetischen Seite der M-STE (molekular lokalisierte Exzitonen) Emissionsbande verwendet. Mit Hilfe der Zeitfenstertechnik wird die Singlett-Komponente (Lebensdauer $\tau_{singlet}$ = 1-2 ns) von der Triplett-Komponente ($\tau_{triplet}$ = 1-2 μs) getrennt, so daß im kurzen Zeitfenster überwiegend der Singlett-Anteil gemessen wird. Abklingkurven und zeitaufgelöste Anregungsspektren werden systematisch untersucht. Oberhalb der Schwellenenergie zur Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen E_{th} wird in den kurzen Zeitfenstern der Anregungsspektren eine Resonanz beobachtet. Diese Resonanz wird auch bei festem Neon in den Anregungsspektren von a-STE (atomar lokalisierte Exzitonen) und W-Bande (desorbierende Exzimere) gemessen. Es wird gezeigt, daß die theoretischen Schwellenenergien E_{th} aus den Modellen des Elektronischen Polaronen-Komplexes und der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sind.

Im Anregungsbereich der Elektron-Loch Rekombination wird eine Veränderung der Zeitstruktur der Singlett-Komponente mit zunehmender Bestrahlungsdauer beobachtet. Diese Veränderung läßt sich auf die strahlungsinduzierte Defektbildung zurückführen. Da die Bestrahlungsdauer einen maßgeblichen Einfluß auf die Form der untersuchten Anregungsspektren hat, werden die Auswirkungen quantitativ untersucht und in einem zusätzlichen Abschnitt beschrieben.

In dieser Arbeit werden erste Anregungsspektren und Abklingkurven von Argon-2p und Neon-1s Innerschalenanregungen gezeigt. Die Anregungsspektren verlaufen aufgrund des Oberflächenquenchings normalerweise antikorreliert zu den Absorptionsspektren. Bei bestimmten Zeitfenstern wird jedoch eine Korrelation der Argon-2p Anregungsspektren zum Absorptionsspektrum beobachtet. Dieses ungewöhnliche Verhalten läßt sich mit einem starken Einfluß von Oberflächenanregungen erklären.

Creation of Secondary Excitons in solid Argon and Neon investigated with Luminescence Spectroscopy

Excitons are bound electron-hole pairs. All excitons which are created at excitation energies above the band gap energy E_g are called secondary excitons. The creation and relaxation of secondary excitons in solid argon and neon has been investigated with time- and energy-resolved luminescence spectroscopy.

The mechanism of secondary exciton creation depends on the excitation energy. Different regions of secondary exciton production can be distinguished: (i) For excitation energies $E_g < h\nu < E_{th}$ excitons are created in a comparatively 'slow' (several ns) process via electron-hole recombination. In this region the decay curves show a cascade-type behaviour. (ii) For $h\nu > E_{th}$ excitons are created directly in a 'fast' process. The corresponding decay curves are characterized by a rise time indistinguishable from experimental time-resolution ($\approx$ 300 ps). For this 'fast' process of secondary exciton creation, two different models are discussed in literature: The model of the Electronic Polaron-Complex and the model of Inelastic Electron-Electron Scattering.

In solid argon the singlet component at the high energy side of the M-STE (Molecular Self-Trapped Exciton) emission band is used as a probe for secondary exciton creation. The singlet component (decay time $\tau_{singlet}$ = 1-2 ns) is separated from the triplet component ($\tau_{triplet}$ = 1-2 μs) using time window technique. Time resolved excitation spectra and decay curves are investigated systematically. Above the threshold energy of prompt secondary exciton creation E_{th}, a resonance in the short time window of excitation spectrum is observed. This resonance is also measured in solid neon in the excitation spectra of a-STE (atomar Self-Trapped Exciton) und W-band (desorbing excimers) emission. It is shown that the theoretical threshold energies E_{th} of the Electronic Polaron-Complex model and the model of Inelastic Electron-Electron Scattering are in good agreement with experimentally obtained values.

In the energy region of electron-hole recombination the time structure of the singlet component changes with increasing irradiation time. This change is due to radiation-induced defect creation. Because of its strong influence on the shape of the spectra, the defect creation has been investigated and described in an extra section.

First excitation spectra and decay curves of argon-2p and neon-1s inner shell excitations are presented. Usually the excitation spectra are anticorrelated to the absorption spectra because of surface quenching. For a distinct time window, a correlation between the argon-2p excitation spectrum and the absorption spectrum is observed. This exceptional behaviour can be explained by a strong influence of surface excitations.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Experimenteller Aufbau **3**

2.1 Einleitung 3

2.2 Optischer Aufbau des SUPERLUMI Experiments 4

2.2.1 Beamline 5

2.2.2 Monochromatoren 5

2.2.3 Detektoren 8

2.3 Optischer Aufbau des BW3 Experiments 10

2.3.1 Beamline 10

2.3.2 Sekundärmonochromator und Detektor 11

2.4 Meßverfahren 13

2.4.1 Meßelektronik 13

2.4.2 Datenauswertung 18

2.5 Gaseinlaßsystem und Probenpräparation 20

3 Theoretische Grundlagen **25**

3.1 Atomare Edelgase 26

3.2 Edelgaskristalle 26

3.2.1 Aufbau und Eigenschaften 26

3.2.2 Kurzer Überblick über freie Exzitonen 29

3.2.3 Wechselwirkung von freien Exzitonen mit akustischen Phononen 32

3.2.4 Lokalisierte Exzitonen 33

3.3 Modelle zur Bildung sekundärer Exzitonen 39

3.3.1 Modell der Elektron-Loch Rekombination 40

3.3.2 Modell der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung 44

3.3.3 Elektronischer Polaronen-Komplex 51

3.4 Defektbildung in Edelgasfestkörpern 53

4 Messungen an Argon **55**

4.1 Emissionsspektren 55

4.1.1 Genauere Analyse der M-STE Emission 57

4.1.2 Zeitaufgelöste Emissionsspektren des M-STEs 60

4.2 Reflexionsspektrum 63

4.3 Anregungsspektren und Abklingkurven 65

4.3.1 M-STE Anregungsspektren 65

4.3.2 Genauere Analyse der M-STE Abklingkurven 70

4.4 Pro und contra Inelastische Elektron-Elektron Streuung / Elektronischer Polaronen-Komplex 80

4.4.1 Vergleich der Meßergebnisse mit den beiden theoretischen Modellen . . . 81

4.4.2 Vergleich mit Kathodolumineszenz-Anregungsspektren 83

4.4.3 Vergleich mit Elektron-Energieverlustspektren 84

4.4.4 Vergleich mit Cluster-Messungen 85

4.4.5 Zusammenfassung 88

4.5 Entstehung und Auswirkungen von Defekten 89

4.5.1 Strahlungsinduzierte Defektbildung 89

4.5.2 Schneeproben 94

4.6 Innerschalenanregungen 95

5 Messungen an Neon **101**

5.1 Messungen bei Anregungsenergien unterhalb von 30 eV (SUPERLUMI-Messungen) 101

5.1.1 Emissionsspektren 101

5.1.2 Reflexionsspektrum 105

5.1.3 Anregungsspektren und Abklingkurven 106

5.2 Messungen bei Anregungsenergien oberhalb von 30 eV (BW3-Messungen) . . . 110

5.2.1 Emissionsspektrum 111

5.2.2 Anregungsspektren und Abklingkurven 111

5.3 Einfluß der Bestrahlungsdauer auf die Abklingkurven 115

5.4 Innerschalenanregungen 117

6 Zusammenfassung **119**

Literaturverzeichnis **121**

1 Einleitung

Motivation

Isolatoren werden aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften bei vielen technischen Anwendungen eingesetzt, wie z.B. als Szintillatoren in Detektoren für ionisierende Strahlung, als Bildschirmleuchtstoffe, als Materialien für UV- und VUV-Festkörperlaser, in der Medizintechnik oder neuerdings auch als Leuchtstoffe in Hg-freien Energiesparlampen. Es werden zunehmend sehr spezifische Anforderungen an die verwendeten Isolatoren gestellt. Dies betrifft insbesondere den Light Yield (Lichtausbeutefunktion) und seine Linearität für eine gute Energieauflösung, die spektrale Lage der Lumineszenz, deren Zeitverhalten, sowie die Resistenz des Materials gegen Defektbildung (Langzeitstabilität). Eine entscheidende Rolle für das Verständnis der Eigenschaften von Szintillatoren und damit für den technischen Einsatz spielen die mikroskopischen Prozesse der Energiedissipation im Kristall nach einer hochenergetischen Anregung.

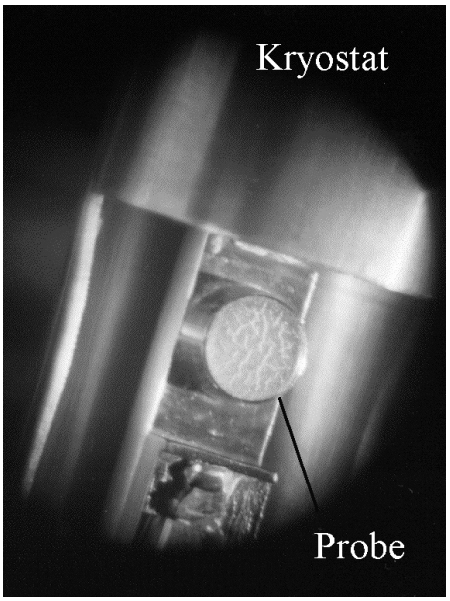


Abbildung 1: Foto vom Probenhalter mit einer klaren Edelgas Probe.

Für die experimentelle Untersuchung der Energiedissipation in Isolatoren sind Edelgasfestkörper hervorragend geeignet. Sie besitzen einen besonderen Modellcharakter, da sie aufgrund der abgeschlossenen Elektronenschalen ausschließlich durch schwache ungerichtete van-der-Waals Kräfte gebunden sind. Wegen der hohen Bindungsenergie der Valenzelektronen sind Edelgasfestkörper Isolatoren mit extrem großer Bandlücke. Die Thermalisierungszeit (= Phononenrelaxationszeit) hochangeregter Photoelektronen ist gegenüber anderen Isolatoren sehr stark verlangsamt, da die optischen Phononen fehlen und die akustischen Phononen nur sehr kleine Energien besitzen. Die Phononenrelaxationszeiten in festem Argon und Neon liegen im ns-Zeitbereich und sind daher experimentell leicht zugänglich.

In Edelgasfestkörpern stellen gebundene Elektron-Loch Paare, auch Exzitonen genannt, die dominierenden Anregungen dar. Man unterscheidet dabei zwischen primären Exzitonen, die bei Photonenenergien unterhalb der Bandlücke angeregt werden, und sekundären Exzitonen, die bei Energien oberhalb der Bandlücke angeregt werden. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Erzeugung sekundärer Exzitonen in den festen Edelgasen Argon und Neon. Sekundäre Exzitonen können über verschiedene Prozesse erzeugt werden. Ein relativ langsamer Prozeß ist die Bildung über die Rekombination von Elektron-Loch Paaren. Eine schnellere Bil-

dung wird bei Anregungsenergien oberhalb einer Schwellenenergie, die ungefähr der Summe von Bandlückenenergie und n=1-Exzitonenenergie entspricht, beobachtet. Hier werden die Exzitonen entweder über die inelastische Streuung eines hochangeregten Photoelektrons an einem Valenzelektron (Inelastic Electron-Electron Scattering) oder durch den sogenannten Elektronischen Polaronen-Komplex (Electronic Polaron-Complex) erzeugt. Bei dem zweiten Prozeß handelt es sich um eine komplexe Elementaranregung, bei der simultan zwei 'normale' elektronische Anregungen erfolgen. Der Elektronische Polaronen-Komplex wurde bereits 1972 theoretisch vorhergesagt und kann mit den in dieser Arbeit gezeigten Messungen experimentell nachgewiesen werden.

Die Messungen wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY an zwei verschiedenen Strahlrohren durchgeführt: am Strahlrohr I im VUV-Anregungsbereich und am Strahlrohr BW3 im Innerschalen-Anregungsbereich. Die Erzeugung sekundärer Exzitonen wurde mit Hilfe der zeit- und energieaufgelösten Lumineszenzspektroskopie nach energieselektiver Anregung mit Synchrotronstrahlung untersucht. Durch die Messung von zeitaufgelösten Anregungsspektren und Abklingkurven von spektral selektierten Banden lassen sich die zeitverzögerten und prompten Prozesse der Bildung sekundärer Exzitonen voneinander unterscheiden. Als Emissionsbande wird in festem Argon die Bande molekular lokalisierter Exzitonen verwendet. Sie besteht aus den Emissionsanteilen von Singlett- und Triplett-Komponente. Die kurzlebige (1-2 ns) Singlett-Komponente ist für die Untersuchung von Rekombinationsprozessen im ns-Zeitbereich hervorragend geeignet. In festem Neon wird die Emissionsbande atomar lokalisierter Exzitonen verwendet. Diese Bande hat die größte Lumineszenzintensität und liefert bei den Messungen die beste Statistik.

Gliederung

Die Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit einer Beschreibung der experimentellen Aufbauten, der Probenpräparation und der Meßtechnik. In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen für die Erzeugung und den Zerfall von Exzitonen dargestellt. Dabei liegt ein Schwerpunkt auf den verschiedenen Modellen der Erzeugung sekundärer Exzitonen.

In den Kapiteln 4 und 5 folgen die Meßergebnisse von festem Argon und Neon. Emissionsspektren, Anregungsspektren und Zerfallskurven werden ausführlich untersucht. Die experimentell ermittelten Schwellenenergien für die Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen werden mit theoretisch berechneten Werten verglichen. Weiterhin wird der Einfluß der strahlungsinduzierten Defektbildung analysiert, da mit zunehmender Bestrahlungsdauer eine Formveränderung der Spektren beobachtet wurde. Am Ende der jeweiligen Kapitel werden erste Messungen von Innerschalenanregungen an festem Argon und Neon vorgestellt. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung.

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Einleitung

Die Meßdaten für diese Arbeit wurden in den Jahren 1998 bis 2000 an zwei verschiedenen Experimenten am Hamburger Synchrotronstrahlunglabor HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY aufgenommen.

Die Messungen bei niedrigen Anregungsenergien bis ca. 40 eV wurden an der Apparatur SUPERLUMI durchgeführt. Dieser Meßplatz existiert seit 1981 am HASYLAB. Er ist an eine Beamline des DORIS III Speicherrings angeschlossen und wird über einen Ablenkmagneten mit Synchrotronstrahlung versorgt. Das Experiment ist für die Messung von zeit- und energieaufgelösten Lumineszenzspektren im Vakuum-Ultraviolett (VUV) Spektralbereich ausgelegt. Da alle festen Materialien im VUV-Bereich absorbieren, ist das Experiment direkt, d.h. ohne Fenster, an den Speicherring angekoppelt und wird ebenfalls auf Ultrahochvakuum (UHV) abgepumpt. Der experimentelle Aufbau ist bereits in vielen Arbeiten ausführlich beschrieben worden. Einen Überblick über den aktuellen optischen und mechanischen Aufbau liefert die Dissertation von Varding [Var94]. Informationen über die Experimentesteuerung und das Meßprogramm sind in der Dissertation von Becker [Bec98a] zu finden. In den folgenden Abschnitten werde ich mich bei der Beschreibung der SUPERLUMI auf die für diese Arbeit wichtigen Komponenten beschränken.

Für die Messungen im höherenergetischen Anregungsbereich ($h\nu > 30$ eV) wurde eine 1998 neu konstruierte Kammer verwendet [Vie01]. Diese Kammer konnte an die Undulator-Beamline BW3 des DORIS III Speicherrings angeschlossen werden. Wie beim SUPERLUMI Experiment wurden mit dem neuen Aufbau ebenfalls zeit- und energieaufgelöste Lumineszenzspektren aufgenommen. Bei hohen Anregungsenergien konnten Innerschalenanregungen in festen Edelgasen beobachtet werden.

Der DORIS III Speicherring liefert zur Zeit standardmäßig einen maximalen Strom von ca. 140 mA im fünf-Bunch Betrieb. Die Bunche laufen in Intervallen von 192 ns und haben eine Pulsbreite von 130 ps. Die Dauer eines gesamten 'runs' liegt bei ungefähr 10 Stunden.

2.2 Optischer Aufbau des SUPERLUMI Experiments

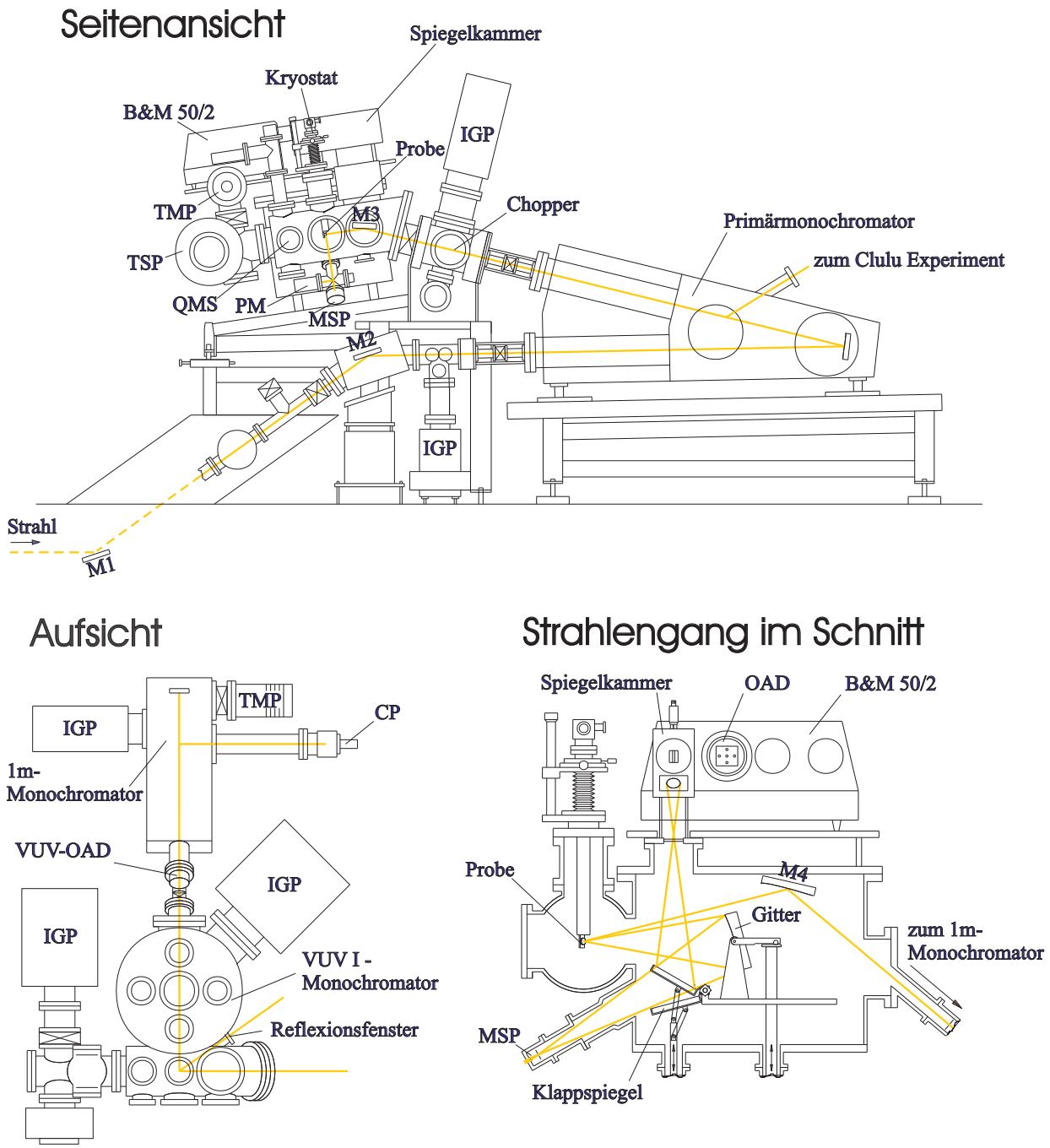


Abbildung 2: Das Experiment SUPERLUMI. M1...M4: Spiegel, OAD: ortsauflösender Detektor, CP: Channel-Plate, MSP: Micro-Sphere-Plate, PM: Photomultiplier, IGT: Ionengetterpumpe, TMP: Turbomolekularpumpe, TSP: Titansublimationspumpe, QMS: Quadrupol-Massenspektrometer. Die grauen Linien zeigen den Lichtweg an. Zeichnung aus [Vie98].

2.2.1 Beamline

Der SUPERLUMI-Meßplatz liegt an der Beamline I oberhalb des DORIS-Speicherrings. Die Besonderheiten dieser Beamline sind, daß sie eine sehr große horizontale Akzeptanz besitzt und sich vollständig im Ultrahochvakuum befindet. Die Synchrotronstrahlung wird an einem Ablenkmagneten des Speicherrings erzeugt und über einen horizontal fokussierenden Spiegel M1 zum Experiment gelenkt. Mit Hilfe eines weiteren vertikal fokussierenden Spiegels M2 (siehe Abbildung 2) wird die Strahlung auf den Eintrittsspalt des Primärmonochromators fokussiert, der für einen Wellenlängenbereich von 300 bis 3000 Å ausgelegt ist. Der monochromatisierte Strahl wird nun durch den rotationselliptischen Spiegel M3 auf den Probenhalter fokussiert. Aus der $6 \cdot 2$ mm^2 großen, effektiven Quelle am Ablenkmagneten wird am Probenort ein Leuchtfleck von $4 \cdot 0{,}2$ mm^2 Größe.

Durch die großen Ablenkwinkel von M1 und M2 wird die hochenergetische Synchrotronstrahlung im Röntgenbereich kaum reflektiert, so daß eine Strahlungsabschirmung hinter dem M2-Spiegel nicht mehr notwendig ist.

2.2.2 Monochromatoren

Primärmonochromator

Zur spektralen Zerlegung der Synchrotronstrahlung wird ein 2m - 'normal incidence' Primärmonochromator in 15°-McPherson-Montierung verwendet. Er besitzt zwei sphärische holographische Gitter, die für unterschiedliche Wellenlängenbereiche optimiert sind. Die Gitter befinden sich auf einem drehbaren Gitterhalter und können gewechselt werden, ohne den Monochromator zu belüften. Die genauen technischen Daten des Primärmonochromators und der beiden Gitter findet man in Tabelle 1. In dieser Arbeit wurde ausschließlich ein mit Platin bedampftes Gitter verwendet (im folgenden als 'Pt-Gitter' bezeichnet), da die interessanten Anregungsbereiche von Argon und Neon bei Wellenlängen $\lambda < 1000$ Å liegen.

Die Gittercharakteristik des Pt-Gitters ist in Abbildung 9 im Abschnitt 2.4.2 dargestellt. Es wurde das Anregungsspektrum einer Natriumsalicylat-Probe aufgenommen, da Natriumsalicylat in einem Anregungsbereich von 500-2500 Å (VUV- und UV-Licht) eine breite Lumineszenzbande im blauen Spektralbereich zwischen 4000 und 5000 Å emittiert [Sam67], deren Intensität proportional zur einfallenden Intensität ist. Es hat damit die Eigenschaft eines Wellenlängenschiebers. Die Gittercharakteristik ändert sich im Laufe der Zeit, da sich auf den bestrahlten Partien der Gitteroberfläche eine bräunliche Kohlenstoffschicht bildet, die die Reflektivität des Gitters verringert. Außerdem wurde mehrfach beobachtet, daß sich die Ausrichtung der Dispersionsebene dejustieren kann, was ebenfalls zu einer Änderung des direkten Spektrums führt. Aus diesen Gründen ist es notwendig, bei jeder Meßzeit aktuelle Gitterspektren für die Korrektur der Meßdaten aufzunehmen. Ein neues Pt-Gitter wurde im März 1998 eingebaut.

Als Eintrittsspalte stehen für den Primärmonochromator drei verschiedene Festspalte mit den Breiten 30, 100 und 500 μm zur Verfügung. Der Austrittsspalt läßt sich kontinuierlich zwischen 10 μm und 2 mm verstellen. Die besten Auflösungen (FWHM) zu den entsprechenden Eintrittsspalten sind 0,2 , 0,5 und 2,3 Å (oder noch besser, wenn der Spalt nicht voll ausgeleuchtet ist). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich der größte Eintrittsspalt verwendet.

2m-Primärmonochromator

Montierung		Mc Pherson 2m	
Fokallänge	[m]	2	
Lineare Dispersion	[Å/mm]	4	
Minimale Auflösung für 30, 100, 500 μm Eintrittsspalte	[Å]	0,2 0,5 1,0	
Lichtstärke		1:20	
Beschichtung		**Al+MgF_2**	**Pt**
Liniendichte	[mm^{-1}]	1200	1200
Arbeitsbereich	[Å]	650 - 3300	300 - 1500
optimiert bei	[Å]	1200	600

Tabelle 1: Technische Daten des Primärmonochromators.

Hinter dem Austrittsspalt des Primärmonochromators befindet sich ein mechanischer Chopper. Er besteht im wesentlichen aus einer rotierenden Schlitzscheibe mit 32 Schlitzen und ermöglicht es, einen Teil der Synchrotronpulse auszublenden. Die Pulsabstände des anregenden Synchrotronlichts können so bis in den Millisekundenbereich verlängert werden, und Abklingkurven von Proben mit langer Zerfallskomponente können gemessen werden. Einen Überblick über den Aufbau und die Funktionsweise des Choppers findet man im technischen Bericht von Kampf [Kam89] und in der Dissertation von Runne [Run97].

Sekundärmonochromatoren

Am SUPERLUMI Experiment stehen zur Aufnahme der Lumineszenzspektren drei verschiedene Sekundärmonochromatoren zur Verfügung. Die technischen Daten der Sekundärmonochromatoren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Alle Monochromatoren, einschließlich des Primärmonochromators, lassen sich rechnergesteuert verfahren, die Wellenlängen werden über kalibrierte Haidenhain-Längenmeßsysteme bestimmt. Eine Darstellung der Lichtwege vom Probenort zu den Monochromatoren findet man in Abbildung 2. Darüber hinaus kann das von der Probe reflektierte Licht direkt unter einem Winkel von 35° wellenlängenintegral gemessen werden (siehe Kapitel Reflexionsspektren).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich die VUV-Monochromatoren verwendet. Im folgenden werden daher auch nur die Eigenschaften dieser beiden Monochromatoren beschrieben. Genauere Informationen über den **BM 50/2 - Monochromator** (für UV- und sichtbaren Spektralbereich) findet man in der Diplomarbeit und Dissertation von Becker [Bec92] [Bec98a].

Sekundärmonochromatoren

		VUV I	VUV II	BM 50/2
Montierung		Pouey	Mc Pherson 1m	Czerny - Turner
Fokallänge	[m]	0,5	1	0,5
Lineare Dispersion	[Å/mm]	10	8	16 / 64
Minimale Auflösung	[Å]	10	0,2	0,3 / 1
Lichtstärke	[Photonen/s]	1:2,8	1:10	1:4,7
Beschichtung		Al+MgF_2	Al+MgF_2	Al
Liniendichte	[mm^{-1}]	1650*	1200	1200 / 300
Arbeitsbereich	[Å]	500 - 3000	500 - 3000	1900 - 12000
optimiert bei	[Å]	2500	1200	4000

Tabelle 2: Technische Daten der Sekundärmonochromatoren. * gemittelte Liniendichte.

VUV I - Monochromator: Der VUV I befindet sich rechtwinklig zum einfallenden Strahl in einer eigenen Vakuumkammer. Er besitzt eine asymmetrische Pouey-Montierung, wobei der Eintrittsarm kürzer als der Austrittsarm ist, und ist besonders lichtstark (1:2,8). Der VUV I - Monochromator ist für einen Wellenlängenbereich von 500 bis 3000 Å ausgelegt. Er ist mit einem Al+MgF_2 beschichteteten Toroidgitter mit einer mittleren Liniendichte von 1650 Linien/mm ausgerüstet. Der VUV I - Monochromator hat 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 Position, Form und Schärfe des Leuchtflecks auf der Probe ab. An der Austrittsseite des Monochromators befindet sich ein verstellbarer symmetrischer Spalt zum Einstellen der Auflösung. Als bestmögliche Auflösung können 6 Å erreicht werden.

Hinter dem Austrittsspalt kann das Licht entweder direkt mit einem Microsphere-Plate (MSP) detektiert werden, oder seitlich mit Hilfe eines Al-Umlenkspiegels zu einem Solar-blind Photomultiplier gelenkt werden. Die Eigenschaften dieser Detektoren werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

VUV II - Monochromator (1m-Monochromator): Der VUV II ist ein hochauflösender 1m-Monochromator in 15° McPherson Bauweise und befindet sich von der Probenkammer aus gesehen hinter dem VUV I. Er wird mit Hilfe eines Toroidspiegels (M4), der im VUV I - Kammer angebracht ist, beleuchtet. Dieser Spiegel fokussiert das Licht auf einen zwischen 5 μm und 2,5 mm variabel einstellbaren Eintrittsspalt. Der 1m-Monochromator ist wie der VUV I für einen Wellenlängenbereich von 500 bis 3000 Å ausgelegt. Er besitzt ein holographisches, Al+MgF_2 bedampftes Gitter mit einer Liniendichte von 1200 Linien/mm. Die erzielte Auflösung ist etwa eine Größenordnung besser als die des VUV I - Monochromators. Dies liegt an der größeren Fokallänge, dem Eintrittsspalt sowie der Gitternachführung. Dafür muß man allerdings eine geringere Lichtstärke (1:10) in Kauf nehmen.

Der 1m-Monochromator besitzt einen Austrittsarm ohne Austrittsspalt, an dem ein ortsauflösender Detektor (OAD) montiert ist. In einem zweiten Austrittsarm des 1m-Monochromatoes befindet sich hinter einem Austrittsspalt ein schneller dreistufiger Channelplate-Detektor, der jedoch in dieser Arbeit nicht benutzt wurde.

2.2.3 Detektoren

In diesem Abschnitt sollen die bei der Versuchsdurchführung eingesetzen Detektoren kurz beschrieben werden. Eine gute Übersicht über alle am SUPERLUMI-Experiment zur Verfügung stehenden Detektoren findet man in [Var94] und [Koe97]. In Tabelle 3 sind nur die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Detektoren angeführt.

Detektoren

	Solar Blind	**XP2020Q**	**MSP**	**OAD** (am 1m)
Hersteller	Hamamatsu	Valvo	El Mul	SSL
Typ	Multiplier R1460	Multiplier XP2020Q	MSP E033DTA1F	5-fach CP 3391A
Fenstermaterial	MgF_2	Quarz	kein Fenster	kein Fenster
Kathodenmaterial	CsTe	SbKCs	CsJ	CsJ
Verstärkungsfaktor*	10^6	$3 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^6$	$1{,}3 \cdot 10^7$
Arbeitsbereich [Å]	1150 - 3200	1600 - 5700	$\leq$1800	500 - 1800
Zeitauflösung** [ns]	4	1,3	0,24	1,5
Dunkelpulse (bei 300 K) [cps]	2 - 4	200-300	5 - 10	1 - 3 integral
Quantenausbeute [%]	15	25		15
bei der Wellenlänge [Å]	2100	4000		1200
Betriebsspannung [kV]	-1,5	-2,2	-3,0	-3,25

Tabelle 3: Technische Daten der Detektoren. * Herstellerangabe, ** FWHM aus Streulichtmessung.

Photomultiplier

Bei den Messungen für diese Arbeit wurden zwei verschiedene Photomultiplier eingesetzt. Der XP2020Q wurde für die Reflexionsmessungen und zur Aufnahme der direkten Spektren der Primärgitter verwendet. Die hohe Dunkelpulsrate störte dabei nur wenig, da die Zählraten bei Reflexionsmessungen und direkten Spektren deutlich höher sind als bei den Lumineszenzmessungen. Der Solar Blind Detektor kam bei der Aufnahme von Spektren bei niedrigen Emissionsenergien $E_{emi} < 8$ eV, wie der H-Bande von festem Argon, zum Einsatz.

Alle eingesetzten Photomultiplier besitzen eine Head-On Bauweise mit linear angeordneten Dynoden. Diese Bauart verfügt über ein großes Eintrittsfenster und eine gute Zeitauflösung. Die Multiplier werden im Single-Photon Counting Modus betrieben, d.h. die von jedem einzelnen detektierten Photon ausgelösten Elektronenpulse werden zunächst verstärkt und dann von der nachgeschalteten Elektronik in ein normiertes Meßsignal umgewandelt.

Ortsauflösender Detektor (OAD) am 1m-Monochromator

Der OAD, der am Austrittsarm des 1m-Monochromators parallel zur Dispersionsebene montiert ist, wurde für die Messung von hochaufgelösten Emissionsspektren verwendet. Er besteht aus einem fünfstufigen Channelplate-Detektor und einer ortsauflösenden Anode [Hag89]. Die Channelplates (CP) arbeiten nach dem Prinzip der Elektronenvervielfachung: Sie sind aus Keramikplatten aufgebaut, die von Mikrokanälen durchsetzt sind. Trifft ein Photon auf ein CP, so wird zunächst

ein Primärelektron herausgelöst. Dieses wird durch die angelegte Spannung beschleunigt und löst beim Weg entlang der Kanäle weitere Elektronen aus. Die Elektronenlawine trifft schließlich auf die rückseitige Anode und diffundiert zu ihren vier Eckpunkten. Das Signal wird vorverstärkt und dann im sogenannten Positionscomputer ('PoCo') weiterverarbeitet. Der PoCo kann über die unterschiedlichen Laufzeiten zu den vier Eckpunkten der Anode auf die ursprüngliche Position des Photons zurückrechnen. Die Ortsinformation in Dispersionsrichtung des Monochromators liefert mit entsprechender Kalibrierung die Wellenlänge des Photons. Die Signale senkrecht zur Dispersionsrichtung werden aufintegriert. So kann mit einer einzelnen Messung bei fester Stellung des Monochromators ein 20 nm breites Spektrum aufgenommen werden.

Der Vorteil dieser Meßmethode ist eine Verringerung der Meßdauer, sowie eine gleichmäßige Auswirkung der zeitlichen Schwankung der Anregungsintensität auf das gesamte Spektrum. Zusammen mit der guten Auflösung des 1m-Monochromators konnten hochaufgelöste Emissionsspektren aufgenommen werden. Leider zeigte sich aus bisher ungeklärten Gründen ein Doppelpeak im Streulicht (siehe Abbildung 27), was die Auswertung der schmalen Emissionslinien von Neon erschwerte. Die Ursache für die Doppelstruktur könnte eine Reflexion im 1m-Monochromator sein oder eventuell ein Fehler in der Elektronik. Auch die Aufnahme von zeitaufgelösten Spektren war aufgrund von Elektronikproblemen nicht möglich.

Microspere-Plate (MSP)

Das am VUV I - Monochromator angebaute MSP [Koe97] wurde in dieser Arbeit für die Messung von Abklingkurven und zeitaufgelösten Anregungsspektren verwendet. Ein MSP besteht aus kleinen Glaskügelchen, die einen Durchmesser von 20 bis 100 μm haben und in Form einer dünnen porösen Platte (Dicke < 1 mm) gesintert sind. Die einzelnen Glasperlen sind mit einem schwach leitenden, elektronenemissionsfähigem Material bedeckt und die Platte ist auf beiden Seiten mit leitenden Elektroden beschichtet. Das Anlegen einer Hochspannung zwischen den beiden Elektroden bewirkt die Erzeugung einer Elektronenkaskade in den Zwischenräumen zwischen den Glaskügelchen (siehe Abbildung 3). An der Anode kann ein verstärktes Signal abgegriffen und elektronisch weiterverarbeitet werden.

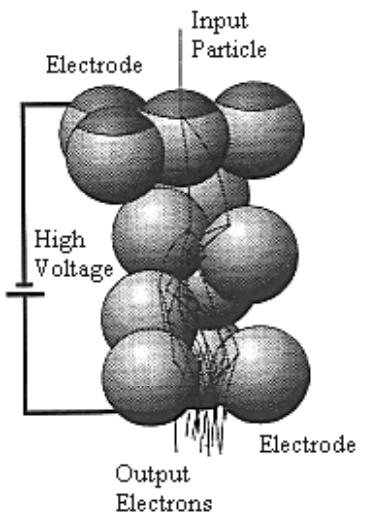


Abbildung 3: Schematische Darstellung der MSP Funktionsweise.

Die Funktionsweise eines MSPs ist also im wesentlichen die gleiche wie die eines Microchannel-Plates (MCP). Allerdings verhindert die unregelmäßige Struktur der Kugelzwischenräume eine starke Beschleunigung von ionisierten Restgasmolekülen und somit ein bei MCPs häufig auftretendes Ion-Feedback. MSPs, die direkt in das Vakuum der Apparatur integriert sind, können daher auch noch bei schlechteren Betriebsdrücken eingesetzt werden.

2.3 Optischer Aufbau des BW3 Experiments

Für die Messung der Innerschalenanregungen an festen Edelgasen wurde von S. Vielhauer [Vie01] 1998 eine neue Probenkammer konstruiert, die an der BW3-Beamline des HASYLAB betrieben wurde. Die BW3-Beamline ist eine Undulator-Beamline für den Photonenenergiebereich von 15 bis 1800 eV. Sie produziert einen sehr hohen Photonenfluß mit einer Auflösung, die besser oder vergleichbar mit den natürlichen Linienbreiten der Innerschalen von Edelgasatomen ist.

Diese Eigenschaften werden durch die spezielle Funktionsweise eines Undulators erreicht: Bei einem Undulator werden die Partikel des Speicherrings mit Hilfe einer Doppel-Magnetstruktur auf eine periodische Wellenbahn gezwungen. Der Abstand zwischen den Magnetstrukturen (Gap) wird so klein gewählt, daß sich die emittierte Strahlung kohärent überlagert. Dies führt dann zum sogenannten Undulator-Effekt: einer starken Intensitätserhöhung der Strahlung und einer Verkleinerung des Strahlungskegels in Vorwärtsrichtung. Die Strahlintensität ist proportional zum Quadrat der Anzahl der Magnetpole. Auf der Achse des Undulators ist die nutzbare Photonenintensität maximal. Zusätzlich zu dieser sogenannten ersten Harmonischen existieren noch weitere Maxima bei den Vielfachen der Energie der ersten Harmonischen. Die Intensität der höheren Harmonischen ist jedoch meist deutlich geringer als die der ersten Harmonischen.

2.3.1 Beamline

Die Quelle der BW3-Beamline am HASYLAB besteht aus zwei auswechselbaren Undulatoren, die sich auf rotierbar angeordneten Trommeln befinden. Der Undulator kann durch Drehen der Trommeln gewechselt werden. Die beiden Undulatoren überdecken einen Energiebereich von 15 bis 1800 eV (Undulator I: 15 - 600 eV, Undulator III: 300 - 1800 eV). Der typischer Fluß am Probenort liegt bei etwa $3 \cdot 10^{12}$ Photonen/s bei 0.1% Bandbreite bei 500 eV und 100 mA Ringstrom. Eine genaue Beschreibung der BW3-Beamline findet man in [HAS95].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für alle Messungen der Undulator I verwendet. Auch bei den Messungen der Innerschalenanregungen in festem Neon bei $h\nu \approx 870$ eV war die Lumineszenzintensität noch so groß, daß der Undulator nicht gewechselt werden mußte.

Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung des Strahlwegs vom Undulator bis zum Fokus. Die aus dem Undulator austretende Strahlung wird mit einem kommerziellen Plangittermonochromator SX-700 der Firma Zeiss auf eine Wellenlänge monochromatisiert und auf einen ovalen Fleck von weniger als 0,1 mm^2 Fläche auf der Probe fokussiert. Der Monochromator ist mit zwei verschiedenen Gittern ausgerüstet (Gitter 1: 1220 l/mm, Gold-Beschichtung; Gitter 2: 366 l/mm, Gold-Beschichtung), die zusammen einen Spektralbereich von 10 eV - 2000 eV überdecken. Sowohl das Undulator-Gap als auch der nachfolgende Monochromator sind computergesteuert, so daß das Gap während einer Messung stetig der Wellenlänge nachgeführt werden kann und immer die maximale Strahlintensität erreicht wird.

Die mit dem Aufbau der BW3-Beamline erreichbare Auflösung ist von der Energie und der Spaltbreite abhängig. Sie berechnet sich aus:

$$\Delta E\ [\mathrm{eV}] = 2,16 \cdot 10^{-4} \cdot E^{1,5} \cdot s \tag{2.1}$$

wobei E die Energie in eV und s die Spaltbreite in mm ist.

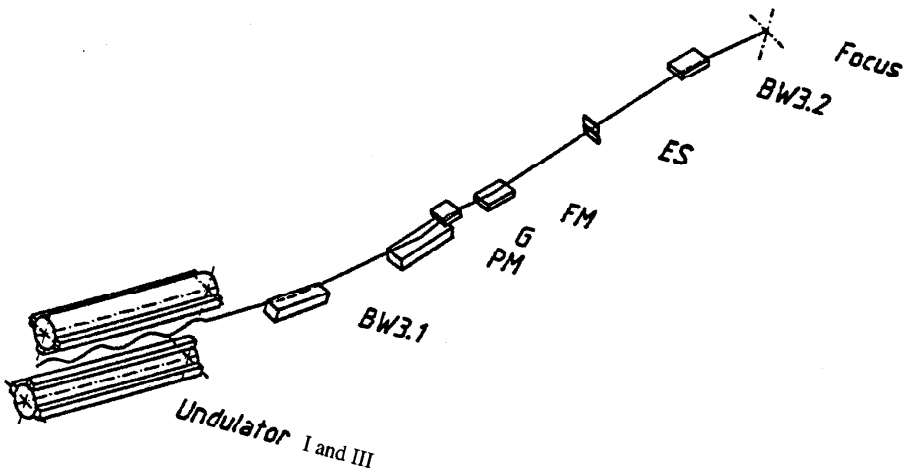


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der BW3-Beamline (Zeichnung aus [HAS95]). Das aus dem Undulator kommende Synchrotronlicht wird durch einen wassergekühlten Planspiegel (BW3.1), der die hochenergetische Röntgenstrahlung absorbiert, in den Monochromator geleitet. Der Monochromator ist ein kommerzieller Plangittermonochromator SX-700 der Firma Zeiss. Er besteht aus einem Planspiegel (PM), einem Plangitter (G) und einem sphärischen Fokussierspiegel (FM), der das Licht auf den Austrittsspalt (ES) lenkt. Der rotationselliptische Spiegel (BW3.2) fokussiert das Licht dann weiter auf die Probe.

2.3.2 Sekundärmonochromator und Detektor

Der Aufbau des BW3-Experiments ist in Abbildung 5 skizziert. Die Probenkammer wird direkt an die BW3-Beamline angeschlossen und ebenfalls auf UHV abgepumpt. Die BW3-Probenkammer ist ähnlich wie die der SUPERLUMI aufgebaut: Sie ist ebenfalls für die Präparation von Edelgasproben unter UHV-Bedingungen konstruiert (siehe Abbildung 12), wobei Gaseinlaßsystem und Probenhalter vom SUPERLUMI-Experiment verwendet werden. In der Kammer sind ein Massenspektrometer (MSP) zur Kontrolle des Vakuums und für Photodesorptionsmessungen und eine Diode zur Messung der Strahlintensität (siehe Abschnitt 2.4.2, Datenauswertung, Normierung auf Strahlintensität) angebracht. Diese Komponenten sind aus Übersichtlichkeitsgründen in Abbildung 5 nicht mit eingezeichnet.

Das von der Beamline kommende Licht wird auf den Probenhalter fokussiert. Vor der Probenkammer kann ein Al-Filter eingeschoben werden, der alle Wellenlängen ≤ 170 Å herausfiltert und zum Ausblenden höherer Ordnungen verwendet wird. Zur spektralen Analyse des Lumineszenzlichts ist unter einem Winkel von 90° zum einfallenden Strahl ein Seya-Namioka-Monochromator an der Probenkammer angebracht [Raa89]. Der Monochromator ist eine Leihgabe des HIGITI-Experiments und ist für einen Wellenlängenbereich von 300 bis 5000 Å ausgelegt. Er ist mit einem holographisch korrigierten Gitter der Firma Jobin-Yvon mit einer Liniendichte von 1200 Linien/mm ausgerüstet. Der Seya-Monochromator besitzt einen zwischen 0 und 15 mm variabel einstellbaren Austrittsspalt. Bei den Messungen am BW3 wurde damit eine minimale Auflösung von 10 Å erreicht. Da die Lumineszenz von festen Edelgasen sehr stark ist, konnte meist mit kleinem Spalt, also hoher Auflösung, gearbeitet werden.

Am Austrittsarm des Seya-Monochromators ist ein Channelplate-Detektor montiert. Seine Eigenschaften sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

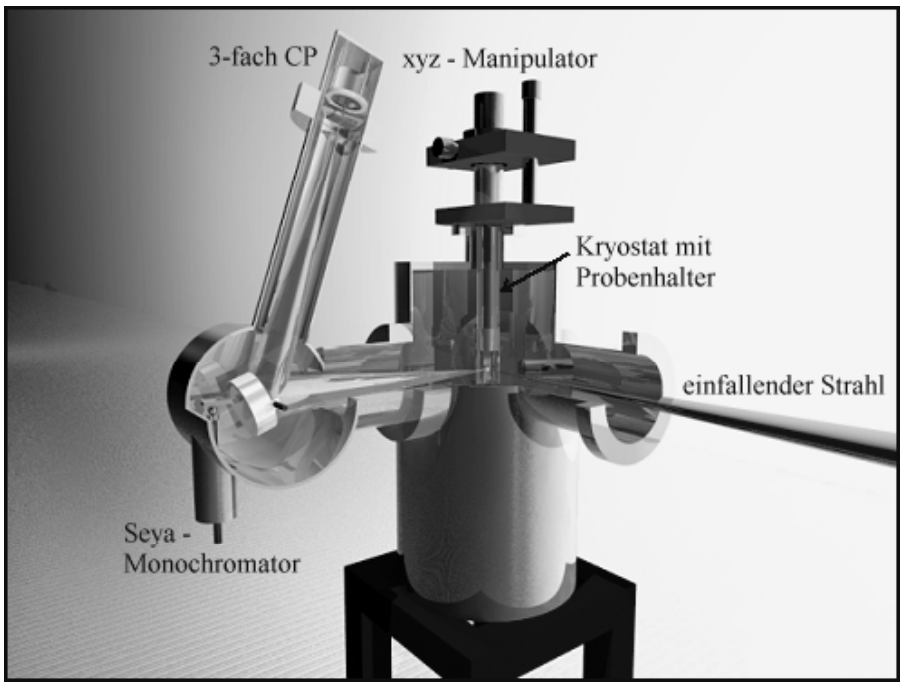


Abbildung 5: Aufbau des Experiments an der BW3-Beamline (Bild von S. Vielhauer).

Channelplatedetektor am BW3-Experiment

Hersteller		Eigenbau
Typ		3-fach CP PV1
Kathodenmaterial		CsJ bedampft
Verstärkungsfator		$7 \cdot 10^7$
Arbeitsbereich	[Å]	≤ 1800
Zeitauflösung*	[ns]	0,2
Dunkelpulse (bei 300 K)	[cps]	1
Quantenausbeute bei der Wellenlänge	[%] [Å]	15 1200
Betriebsspannung	[kV]	-2,4

Tabelle 4: Technische Daten des am BW3-Experiment verwendeten Channelplatedetektors (Werte aus [Var94]). * FWHM aus Streulichtmessung.

2.4 Meßverfahren

Zur Untersuchung der Edelgasproben wurden verschiedene spektroskopische Methoden angewandt:

- In **Emissionsspektren**, oder auch Lumineszenzspektren genannt, wird die von der Probe emittierte Lumineszenzintensität als Funktion der Photonen - Emissionsenergie gemessen. Die Anregungsenergie bleibt dabei konstant. Das ausgesandte Licht stammt von bereits relaxierten oder in Relaxation befindlichen angeregten Zentren. Man erhält mit dem Emissionsspektrum also ein Abbild der strahlenden Zerfallskanäle der Probe. Es konnten auch **zeitaufgelöste Emissionsspektren** aufgenommen werden.

- Bei **Anregungsspektren** wird die Intensität einer Emissionsbande in Abhängigkeit von der Photonenenergie des anregenden Lichts gemessen. Der Sekundärmonochromator wird hierbei auf die entsprechende Wellenlänge der Emission fest eingestellt. Die Anregungsspektren geben Aufschluß über die verschiedenen Bevölkerungskanäle der betrachteten Lumineszenzbande. Mit Hilfe von **zeitaufgelösten Anregungsspektren** lassen sich die Lumineszenzanteile von Zentren mit unterschiedlichen Lebensdauern trennen.

- Bei **Reflexionsspektren** wird , wie der Name schon sagt, das an der Probe reflektierte Licht in Abhängigkeit von der Photonenenergie des Lichts gemessen. Da das Reflexionsvermögen über den komplexen Brechungsindex und somit über die Dielektrizitätskonstante bestimmt ist, läßt sich aus dem Reflexionsvermögen die Eindringtiefe des anregenden Lichts ableiten. Dabei entspricht eine hohe Reflektivität einer kleinen Eindringtiefe.

- Mit **Abklingkurven** wird der zeitliche Verlauf eines strahlenden Zerfalls aufgezeichnet, d.h. die Lumineszenzintensität wird bei fester Anregungs- und Emissionsenergie als Funktion der Zeit nach dem Anregungspuls gemessen. Mit Hilfe von Abklingkurven lassen sich die Lebensdauern der Exzitonenzustände bestimmen.

2.4.1 Meßelektronik

Für die Messung von zeitkorrelierten Spektren oder Abklingkurven werden die Daten mit der Methode des Single-Photon-Countings aufgenommen [OCo84]. Beim Single-Photon-Counting Meßverfahren wird der Strompuls, den ein Detektor nach Auftreffen eines Photons liefert, über einen Lastwiderstand in einen Spannungspuls und dieser von einem Constant-Fraction Diskriminator (CFD) in einen logischen Normpuls vom Typ TTL oder NIM umgewandelt. Der CFD löst das Ausgangssignal bei einem bestimmten einstellbaren Bruchteil der Amplitude des Detektorsignals aus. Mit dieser Methode wird erreicht, daß der Triggerzeitpunkt unabhängig von der Amplitude des eintreffenden Signal ist. So werden Zeitschwankungen minimiert und die Zeitauflösung deutlich verbessert. Weiterhin lassen sich Störsignale durch Einstellen der Diskriminatorschwelle unterdrücken. Das Rauschen wird dann nur noch durch Dunkelpulse des Detektors bestimmt. Die vom CFD normierten Pulse können jetzt in den CAMAC-Scaler eingespeist werden oder zur Anzeige der Zählrate an ein Ratemeter weitergegeben werden.

Zur Messung von zeitkorrelierten Spektren und Abklingkurven werden Time-to-Amplitude Converter (TAC, CANBERRA Modell 2143 und 2145) benötigt. Der TAC verarbeitet die Signale des CFD und die Triggersignale der Bunchuhr zu einem analogen Ausgangssignal (0 - 10 V), dessen Amplitude proportional zur Zeitdifferenz zwischen den Eingangssignalen ist. Zur Aufnahme von Abklingkurven wird der TAC an einen Multi-Channel Analyser (MCA, Vielkanalanalysator der Firma CANBERRA, Series 35 Plus) angeschlossen. Dieser liefert über eine Pulshöhenanalyse, die die einzelnen Signale ihrer Amplitude nach in 1024 Kanäle sortiert, direkt die Abklingkurve. Der MCA ist mit einem Meßrechner verbunden und die Spektren können ausgelesen werden. Die Zeitspannen, die mit einem TAC erfaßt werden können, sind 20, 50, 200 und 500 ns. Die Obergrenze ist durch den zeitlichen Abstand zweier aufeinanderfolgender Bunche im Speicherring gegeben, also 196 ns im normalen Betrieb mit fünf Bunchen und 480 ns im Zwei-Bunch Betrieb. Zur Messung langsamerer Prozesse kann der mechanische Chopper eingesetzt werden. Er wurde jedoch in dieser Arbeit nicht verwendet.

Ein Zeitfenster, das für die Aufnahme von zeitaufgelösten Spektren benötigt wird, läßt sich über einen Single-Channel Analyser (SCA), der im TAC mit eingebaut ist, einstellen. Das Zeitfenster wird mit Hilfe einer unteren und oberen Spannungsschwelle gesetzt. Sollen mehrere Zeitfenster gleichzeitig gemessen werden, so können entweder mehrere TACs eingesetzt werden oder ein TAC kann mit einem vierfach Single-Channel Analyser (Quad-SCA) kombiniert werden. Mit dem Quad-SCA können, wie der Name schon sagt, vier Zeitfenster auf einmal eingestellt werden. Diese Methode wurde bei den zeitaufgelösten Messungen an der BW3-Beamline eingesetzt, da dort nicht so viele TACs zur Verfügung standen.

Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist zeitlich nicht konstant, sondern nimmt proportional zum Teilchenstrom im Speicherring ab. Um diesen Abfall in den Messungen auszugleichen, wird beim SUPERLUMI-Experiment die Meßdauer jedes Punktes auf die Intensität der Synchrotronstrahlung normiert. Hierfür wird das Spannungssignal der Strahlstromanzeige in einem Voltage-to-Frequency Converter (VFC) in Pulse mit einer zum Strahlstrom proportionalen Frequenz umgewandelt. Eine Dual-Preset Counter zählt während einer Messung dann bis zu einer festen Zahl von Pulsen (Preset) hoch. Die Messung wird nach Erreichen des Presets gestoppt. Bei Aufnahme von Spektren im Scan-Betrieb wird der Inhalt des Zählers nach dem Auslesen gelöscht und dann die Messung erneut gestartet. Am BW3-Experiment wird dieses Problem auf andere Weise gelöst: Bei allen Messungen wird gleichzeitig ein Mesh-Strom (siehe Abbildung 10) mit aufgenommen, der die Intensität der anregenden Primärstrahlung wiedergibt und zur Datennormierung verwendet werden kann (siehe Abschnitt Datenauswertung).

Emissionsspektren

Am SUPERLUMI Experiment wurden die hochaufgelösten Emissionsspektren mit dem OAD am 1m-Monochromator aufgenommen. Die schematische Meßanordnung ist in Abbildung 6 dargestellt. Der Monochromator wird bei diesen Messungen mit dem Streulichtpeak kalibriert. Der OAD nimmt ein Spektrum auf, das einen Bereich von $\pm$ 10 nm um die am 1m-Monochromator eingestellte Emissionswellenlänge abdeckt. Der Positionscomputer SSL2401A (PoCo) berechnet den Ort des auf den OAD auftreffenden Photons. Die Ortskomponente in Dispersionsrichtung des Monochromators, die die Wellenlänge des nachgewiesenen Photons repräsentiert, wird von einem Vielkanalanalysator (MCA) aus dem PoCo ausgelesen und auf 2048 Kanäle verteilt.

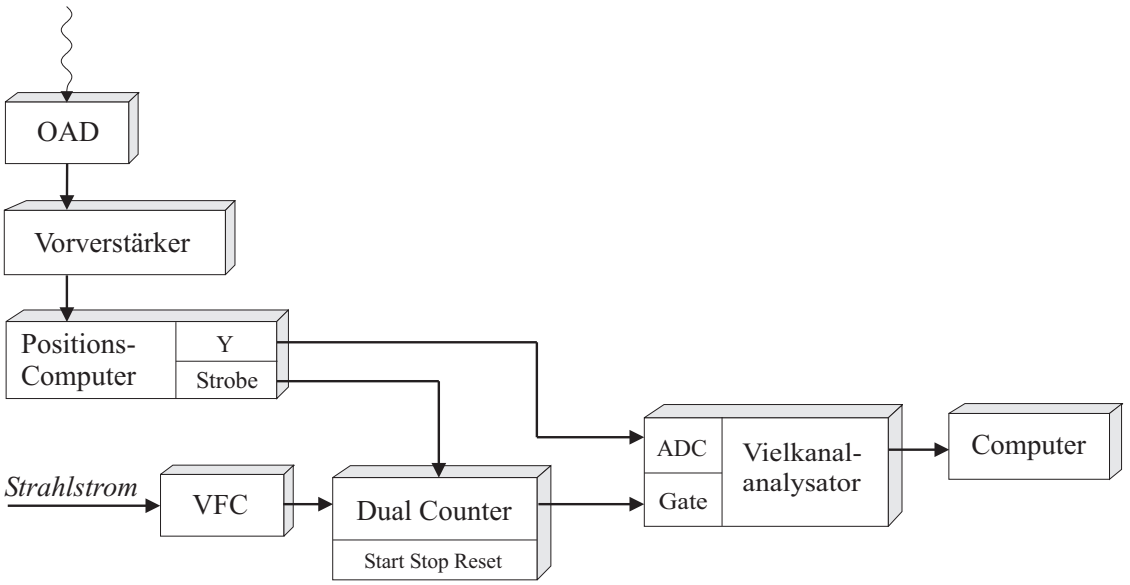


Abbildung 6: Schematischer Aufbau für die Aufnahme von Emissionsspektren mit dem ortsauflösenden Detektor (OAD) am 1m-Monochromator des SUPERLUMI-Experiments. VFC: Voltage-to-Frequency Converter, ADC: Analogeingang des Vielkanalanalysators.

Das Gate-Signal des Dual-Preset Counters, das die Zählzeit an den abfallenden Strahlstrom anpaßt, sorgt für eine Vergleichbarkeit der Spektren. Der MCA kann über einen PC ausgelesen werden.

Die Aufnahme von zeitaufgelösten Emissionsspektren war aufgrund eines Elektronikproblems mit dem OAD am 1m-Monochromator nicht möglich. Die zeitaufgelösten Messungen mußten daher mit dem MSP am VUV-Monochromator bei schlechterer spektraler Auflösung durchgeführt werden. Hierfür wurde der Primärmonochromator auf eine feste Anregungswellenlänge eingestellt und mit dem VUV-Monochromator der Wellenlängenbereich der Emission gescannt. Das Meßverfahren entspricht dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Verfahren zur Aufnahme von Anregungsspektren.

Am BW3-Experiment wurden die Emissionsspektren im Scan-Betrieb mit dem Seya-Monochromator aufgenommen.

Anregungsspektren

An der SUPERLUMI sind alle Anregungsspektren mit dem MSP am VUV I - Monochromator entstanden. Die Messungen am BW3 erfolgten nach der gleichen Methode mit dem Seya-Monochromator. Die Meßelektronik ist in Abbildung 7 dargestellt. Bei der Aufname von Anregungsspektren wird der Sekundärmonochromator auf die Wellenlänge der zu untersuchenden Emission eingestellt und der Primärmonochromator mit Hilfe des Meßrechners schrittweise verfahren. Für jeden Schritt liest der Meßrechner nach einer am Dual-Preset-Counter festgelegten Referenzzählzeit die Anzahl der CFD-Signale und die dazugehörige Wellenlänge des Primärmonochromators aus. Simultan werden auch für jedes gesetzte Zeitfenster die Anzahl der Signale am SCA-Ausgang jedes TACs gezählt. Die Meßelektronik wird von dem Meßrechner (Digital DEC 3000/300) über eine CAMAC-Schnittstelle ausgelesen.

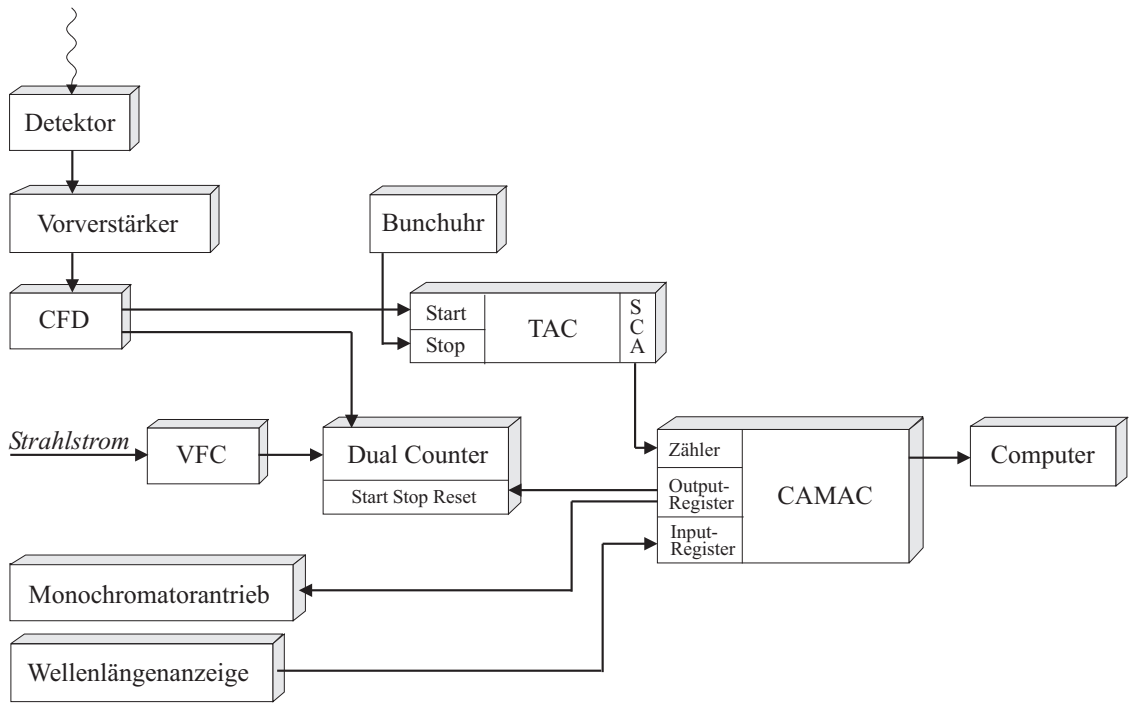


Abbildung 7: Schematischer Aufbau für die Aufnahme von Anregungsspektren. Bei der SUPERLUMI wurde mit einem MSP oder Solar Blind-Detektor am VUV I - Monochromator gemessen, beim BW3-Experiment wurde ein MCP-Detektor an einem SEYA-Monochromator verwendet. TAC: Time-to-Amplitude Converter, SCA: Single-Channel Analyser, CFD: Constant-Fraction Discriminator.

Hierfür wird das Programm SPECTRA von T. Kracht mit einer lokalen Anpassung von Becker [Bec98a] verwendet, das den aktuellen Stand der Messung graphisch darstellt und es ermöglicht, bis zu sechs Spektren gleichzeitig aufzunehmen.

Reflexionsspektren

Die Aufnahme von Reflexionsspektren ist nur am SUPERLUMI-Experiment möglich. Sie erfolgt dort simultan zur Messung der Anregungsspektren. Die Probe muß so justiert sein, daß das von ihrer Oberfläche spekular reflektierte Licht auf ein mit Natriumsalicylat beschichtetes Fenster fällt. Das 'NaSal' dient hier, wie bei der Messung der Gitterspektren, als Wellenlängenschieber. Das Lumineszenzlicht des Natriumsalicylats wird unter einem Winkel von 35° zum einfallenden Strahl (siehe Abbildung 2) zeit- und wellenlängenintegral mit dem Photomultiplier XP2020Q aufgenommen.

Abklingkurven

Die Messung von Abklingkurven erfolgt an der SUPERLUMI und am BW3-Experiment nach dem gleichen Prinzip (siehe Abbildung 8): Die Detektorpulse (MSP bei der SUPERLUMI, MCP-Detektor am BW3) werden verstärkt, diskriminiert und auf den Start-Eingang eines TACs gegeben. Das Signal der Bunchuhr, das den Zeitpunkt der Anregung angibt, liefert das Stop-Signal. Die Pulsfolge kann mit Hilfe des Bunchmarkers in 2 ns Schritten verzögert werden, um die gemessene Zeitdifferenz an den Meßbereich des TACs anzupassen. Die Abklingkurve wird auf dem Vielkanalanalysator angezeigt und kann mit einem Meßrechner ausgelesen werden.

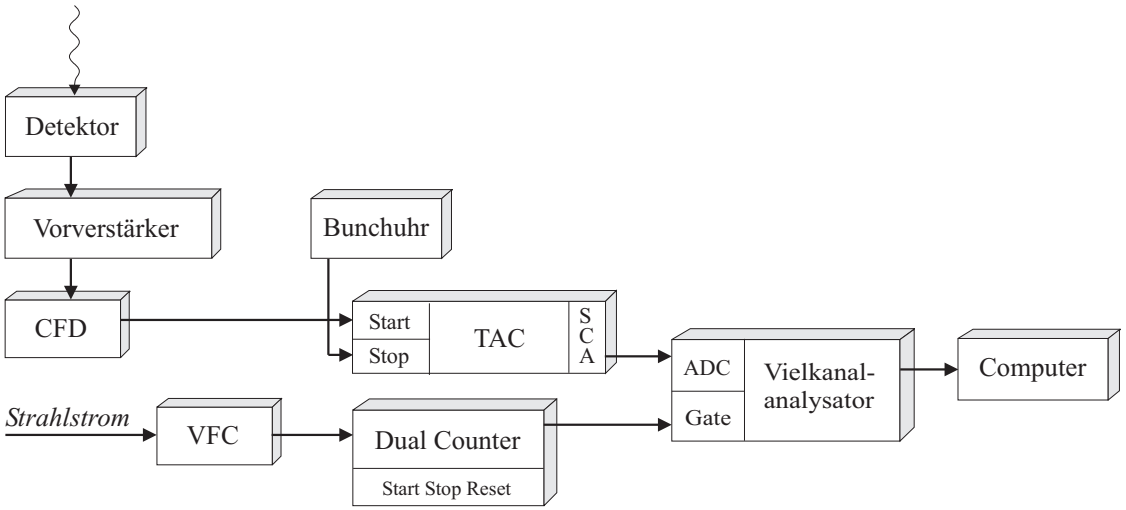


Abbildung 8: Schematischer Aufbau für die Aufnahme von Abklingkurven. Abkürzungen: siehe vorige Abbildungen.

2.4.2 Datenauswertung

Die an den Experimenten aufgenommenen Rohdaten sind von apparativen Eigenschaften beeinflußt, die bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden müssen. Es folgt eine Aufzählung der Haupteinflußquellen und wenn möglich, eine entsprechende Korrekturmethode der Spektren:

- Spektraler Intensitätsverlauf der anregenden Primärstrahlung $\rightarrow$ die an der SUPERLUMI aufgenommenen Anregungs- und Reflexionsspektren müssen durch ein aktuelles Gitterspektrum (siehe Abbildung 9) geteilt werden; die BW3-Anregungsspektren werden mit einer Mesh- oder Diodenmessung normiert (siehe Abbildung 10)

- Zeitliche Intensitätsschwankungen der anregenden Primärstrahlung

- Spektraler Empfindlichkeitsverlauf des Nachweissystems

- Dunkelpulse der Detektoren $\rightarrow$ Messung der Dunkelpulsrate am Anfang und Ende jedes Scans; von den Spektren kann dann eine mittlere Dunkelpulsrate abgezogen werden

Weiterhin müssen bei Messungen mit dem Vielkanalanalysator die Kanäle in Wellenlängen bzw. Zeiten umgerechnet werden. Die Umrechnung von Wellenlänge in Energie erfolgt über die Formel $E = hc/\lambda$. Bei Emissionsspektren, die mit dem OAD aufgenommen wurden, lassen sich die Kanäle anhand der linearen Dispersion des Monochromators und der Kalibrierungswerte in Wellenlängen umwandeln [Hag89]. Aus den konstanten Wellenlängenintervallen des OADs können nun konstante Energieintervalle berechnet werden, wobei berücksichtigt werden muß, daß bei hoher Energie die Intensität zu jedem Meßpunkt über einem größeren Energieintervall aufgenommen wurde als bei einem Meßpunkt niedrigerer Energie. Die Intensitäten müssen daher im jeweiligen Energieintervall nach der Formel $I(E) = I(\lambda)/E^2$ korrigiert werden.

Bei der BW3-Beamline ist die wirkliche Anregungsenergie kleiner als die vom Computer ausgelesene Energie. Die Anregungsenergie muß daher mit Hilfe von bekannten Referenzenergien von Absorptionsstrukturen auf den richtigen Wert korrigiert werden. Als Referenzenergien werden Absorptionsstrukturen der festen Edelgase Ar, Kr und Xe (65 - 255 eV), sowie die 2.Ordnung der Al-Absorptionskante (36,35 eV) und die BaF_2-Kanten (785,8 eV, 800,9 eV) verwendet. Für Anregungsspektren, die nur in einem kleinen Energiebereich gemessen wurden, in dem eine Referenzenergie bekannt ist, ist die Korrektur der Energieskala um einen konstanten Wert ausreichend. Bei Messungen über einen größeren Energiebereich wird zur Kalibrierung der Anregungsenergie eine quadratisches Polynom, das an mehrere bekannte Referenzenergien angefittet wurde, verwendet.

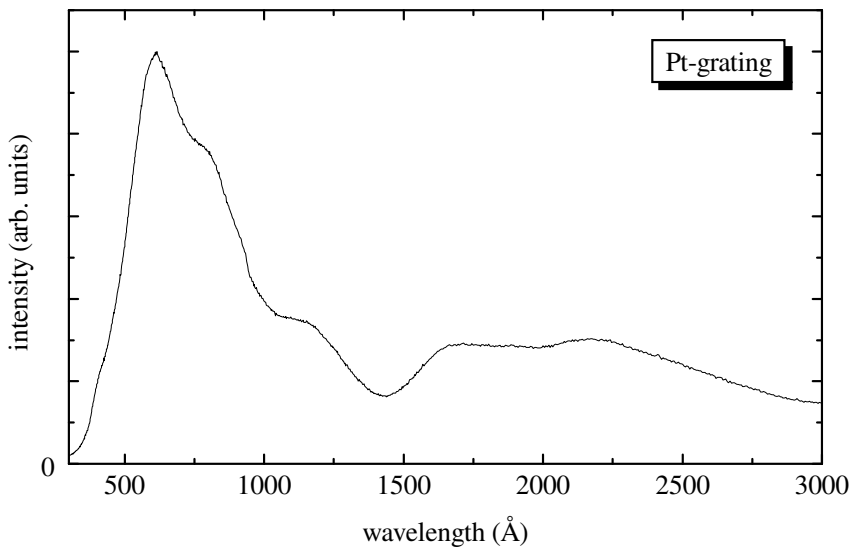


Abbildung 9: Gittercharakteristik des Platin-Gitters am SUPERLUMI-Meßplatz. Zur Messung der Gitterspektren wird feinkristallines Natriumsalicylat, das auf einer Platte am Probenhalter angebracht ist, verwendet. Natriumsalicylat hat die besondere Eigenschaft, VUV- und UV-Licht mit nahezu wellenlängenunabhängiger Quantenausbeute in den blauen Spektralbereich zu transformieren. Das hier gezeigte Spektrum wurde im März 1999 aufgenommen.

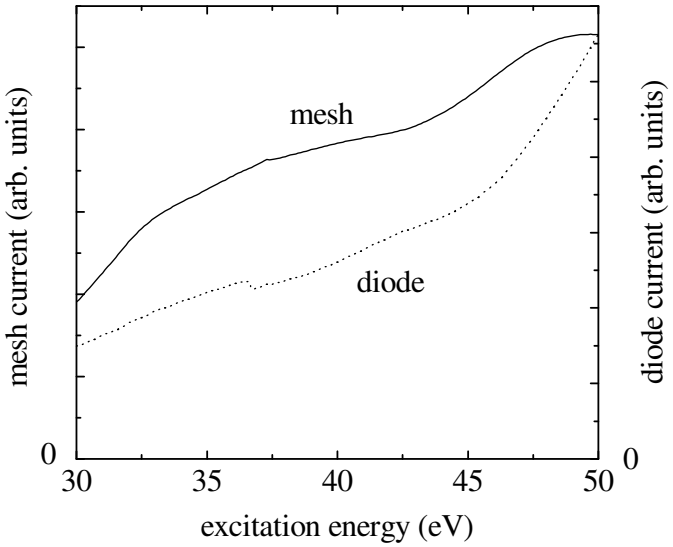


Abbildung 10: Spektren zur Normierung der BW3-Messungen auf die Strahlintensität. Das Mesh-Spektrum kann gleichzeitig mit den Lumineszenzspektren aufgenommen werden. Es wird zur Normierung der Anregungsspektren bei Energien oberhalb von 70 eV verwendet (hier nur exemplarisch im Bereich 30 - 50 eV gezeigt). Für Anregungsenergien unterhalb von 70 eV muß zur Unterdrückung höherer Ordnungen der anregenden Synchrotronstrahlung ein Al-Filter eingeschoben werden Für diese Messungen ist das Mesh zur Normierung nicht geeignet, da es sich vor dem Al-Filter befindet und der Filter das Intensitätsspektrum verändert. Zur Normierung wird stattdessen eine in der Probenkammer montierte Diode verwendet. Der Intensitätsabfall der Synchrotronstrahlung wird bei dieser Korrekturmethode nicht mit berücksichtigt, da der Diodenstrom nicht gleichzeitig mit den Emissions- bzw. Anregungsspektren aufgenommen werden kann.

2.5 Gaseinlaßsystem und Probenpräparation

Gaseinlaßsystem

Für die Probenpräparation steht ein Gaseinlaßsystem in UHV-Ausführung zur Verfügung (siehe Abbildung 11). Die Gasflaschen befinden sich in einem Gase-Sicherheitsschrank und zur Mengendosierung ist vor jeder Flasche ein Rohrstück mit einer Druckanzeige angebracht. Im Winter 1997 wurden vor den Gasflaschen noch zusätzliche UHV-Ventile eingebaut, um das Vakuum im Gaseinlaßsystem zu verbessern. Nach dem Ausheizen erreicht man jetzt einen Basisdruck im 10^{-9} mbar Bereich. Die Gase können zur Probenpräparation in den Mischtopf (dieser dient bei anderen Experimenten zum Mischen von verschiedenen Gasen) eingelassen werden und dann über eine Transferleitung mit einem Nadelventil in das Aufdampfröhrchen strömen.

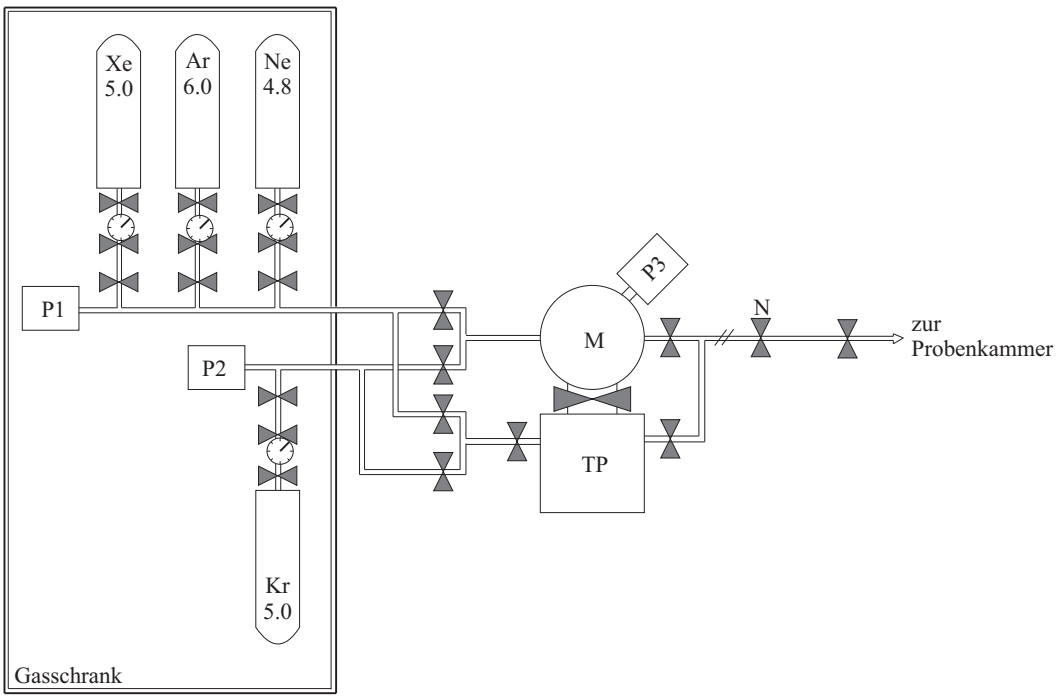


Abbildung 11: Schematische Darstellung des neuen Gaseinlaßsystems. M: Mischtopf, TP: Turbomolekularpumpe, P1,P2,P3: Druckmeßköpfe, N: Nadelventil.

Die Probenkammer mit dem Aufdampfsystem ist in Abbbildung 12 schematisch dargestellt. Da Edelgase nur bei sehr tiefen Temperaturen kondensieren, wird für die Präparation eines Edelgaskristalls im Vakuum ein kühlbarer Probenhalter benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu ein Helium-Verdampferkryostat der Firma Leybold verwendet, in den eine elektrische Heizung integriert ist, so daß mit Hilfe eines Temperature Controllers (Lake Shore 330 Autotuning) Temperaturen zwischen 4 und 400 K eingestellt werden können. Der Probenhalter aus sauerstoffreiem Kupfer ist über eine Indiumfolie thermisch an den Kryostaten angekoppelt.

Der Kryostat mit dem Probenhalter ist in einem xyz-Manipulator angebracht. Das Aufdampfröhrchen kann mit Hilfe einer Lineardurchführung bewegt werden. Vor der Probenpräparation kann so das Röhrchen auf den konisch geformten Probenhalter aufgesetzt werden.

Eine Zusatzhalterung verhindert dabei das Zurückschieben des Kryostaten und verbessert die Abdichtung zwischen Konus und Aufdampfröhrchen.

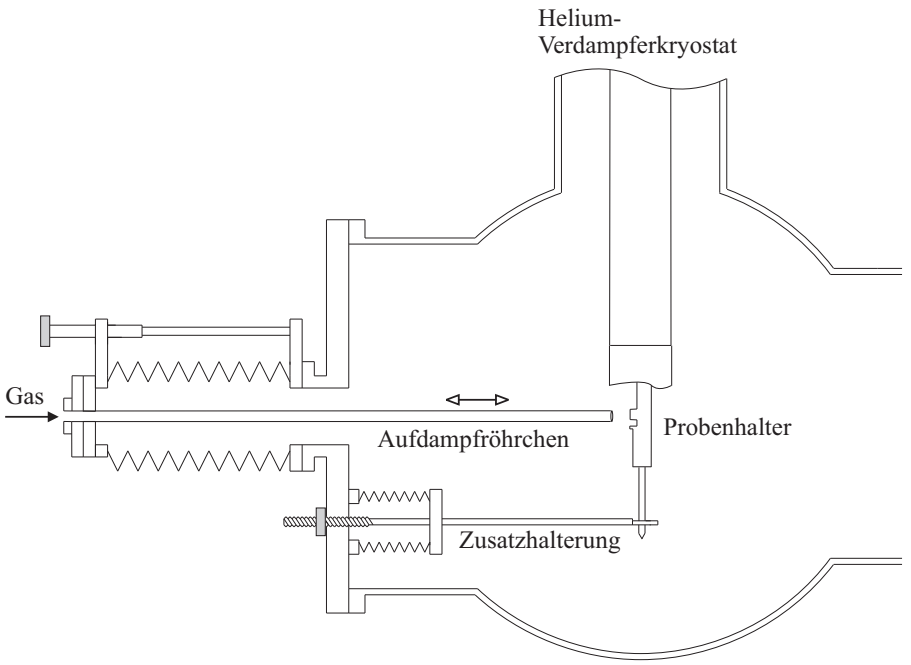


Abbildung 12: Schnittzeichnung der Probenkammer mit Aufdampfsystem (aus der Strahlrichtung gesehen).

Probenpräparation

Das Ziel der Probenpräparation war, möglichst defektarme Kristalle mit glatter Oberfläche herzustellen. Die Qualität der Edelgaskristalle hängt jedoch von vielen Parametern ab, die nicht mit beliebiger Genauigkeit reproduziert werden können. Folgende Einflüsse sind dabei besonders zu beachten:

- Reinheit der verwendeten Edelgase
- Verunreinigungen im Gaseinlaßsystem und in der Probenkammer
- Temperatur und Aufdampfdruck bei der Probenpräparation
- Geschwindigkeit des Probenwachstums und des Abkühlvorgangs

Der Probenhalter wurde vor jeder Meßzeit möglichst glatt poliert, um die Bildung von Strukturdefekten bei der Probenpräparation zu vermeiden. Um Proben mit reproduzierbarer Qualität herzustellen, wurden nur Edelgase mit sehr hohem Reinheitsgrad verwendet (Argon mit dem Reinheitsgrad von 99,9995%, Neon 99,998%) und beim Gaseinlaßsystem wurden zur Verbesserung des Vakuums im Winter 1997 neue Ventile eingebaut. Proben mit guter Kristallqualität wurden bei Temperaturen und Aufdampfdrücken nahe des thermodynamischen Gleichgewichts präpariert (Hochtemperaturkondensate): Argonkristallen wurden bei $T \approx 55$ K und $p \approx 2$ mbar

gezogen, Neon bei $T \approx 16$ K und $p \approx 2$ mbar. Die Geschwindigkeit des Probenwachstums und des Abkühlvorgangs muß für die Herstellung von Proben mit hoher Qualität möglichst langsam gewählt werden.

Es wurden versuchsweise auch einige Proben mit sehr niedriger Präparationstemperatur und schneller Wachstums- und Abkühlgeschwindigkeiten hergestellt. Von Steinmetz et al. [Stei89] wurde gezeigt, daß bei dieser Präparationsmethode nanokristalline Strukturen entstehen. Da die Proben stark streuen und wie Schnee aussehen, werden sie im folgenden Text mit 'Schneeproben' bezeichnet.

Technik: Zunächst wird der Probenhalter zur besseren Stabilität in die Stifthalterung 'eingefädelt' (siehe Abbildung 12). Der Kryostat wird auf tiefe Temperaturen abgekühlt und das Aufdampfröhrchen wird auf den Probenhalter geschoben. Die Präparationstemperatur der Zuchtkapsel kann mit Hilfe der Heizspannung des Cryocontrollers geregelt werden.

Das gesamte Gaseinlaßsystem wird mit dem jeweiligen Präparationsgas gespült und wieder abgepumpt. Dann wird das Gas in den Mischtopf eingelassen, wobei der Druck mit dem 10 mbar-Meßkopf kontrolliert wird. Der Druck im Mischtopf betrug üblicherweise rund 200 mbar. Über das feindosierbare Nadelventil kann das Gas nun auf den Probenhalter geleitet werden. Es wird so weit geöffnet, daß sich je nach gewünschter Aufdampfgeschwindigkeit ein Dampfdruck von 1 - 2 mbar einstellt. Das Aufdampfröhrchen sollte dabei so fest auf dem Probenhalter sitzen, daß während des Aufdampfens der Druck in der Probenkammer nicht schlechter als 10^{-7} mbar wird. Das Aufdampfen ist beendet, wenn der Druck im Mischtopf um ca. 10 mbar abgenommen hat. Die Probe ist dann etwa 0,3 mm (Neon) bzw. 0,4 mm (Argon) dick.

Fremdgasanteile (ppm) der verwendeten Edelgase

		'altes' Ar 6.0 (DESY Gasanalyse)	'neues' Ar 5.5 (Herstellerangabe)	Ne 4.8 (siehe Tabellenunterschrift*)
Wasserstoff	H_2	1.01	0.5	
Sauerstoff	O_2		0.1	0.5
Wasser	H_2O		0.2	0.5
Kohlenstoffdioxid	CO_2	≈ 1	0.1	0.5
Kohlenwasserstoffe	THC		0.1	
Kohlenstoffmonoxid	CO	< 1	0.1	0.5
Stickstoff	N_2	1.28	2	1.0
Helium	He			8.0
Methan	CH_4			0.5

Tabelle 5: Fremgdasanteile der verwendeten Edelgase Argon und Neon. Die Bezeichnung '4.8' steht für 99.998%ige Reinheit. Da das 'alte' Argongas mit CO kontaminiert war, wurde bei der Firma SPECTRA Gases eine neue Argon-Gasflasche gekauft. Das CO schien jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der M-Bande von festem Argon zu haben. * Da der Lieferant des verwendeten Neon-Gases nicht bekannt ist, beziehen sich die in der Tabelle angegebenen Fremdgasanteile auf Herstellerangaben der Firma SPECTRA Gases für ein Neon-Gas mit vergleichbarer Reinheit.

3 Theoretische Grundlagen

Die Edelgase bilden die Gruppe VIIIa des Periodensystems. In der Reihenfolge aufsteigender Atommasse sind dies die Gase Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe) und Radon (Ra). Den Namen Edelgase (*Noble Gases*) erhielten sie wegen ihrer außergewöhnlich geringen chemischen Reaktivität.

Feste Edelgase sind aufgrund ihrer einfachen Struktur und ihrer einfachen inneratomaren Bindung ideale Modellsubstanzen zum Studium der elektronischen Anregungen, Gitterdynamik und Exziton-Phonon Wechselwirkung in Festkörpern. Da die Einheitszelle nur ein Atom enthält, besteht das Phononenspetrum der kondensierten Edelgase nur aus akustischen Zweigen, einem longitudinalen und zwei transversalen. Durch das Fehlen von optischen Phononen sind alle Relaxationsprozesse mit Phononenbeteiligung langsamer als in Systemen mit optischen Phononen. Man kann in festen Edelgasen die Relaxationsprozesse von freien und lokalisierten Exzitonen in einer Nanosekunden Zeitskala messen. So können wichtige Aspekte der Dynamik angeregter Zustände untersucht werden.

In diesem Kapitel wird der theoretische Hintergrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente dargestellt. Neben den grundlegenden Eigenschaften fester Edelgase wird insbesondere auf die Entstehung sekundärer Exzitonen eingegangen, da die Untersuchung der Bildung sekundärer Exzitonen ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit war. Weiterhin wird die strahlungsinduzierte Defektbildung diskutiert, die bei festem Argon und Neon einen großen Einfluß auf die Messungen hat. Übersichtsartikel über die Eigenschaften von Exzitonen in Edelgasfestkörpern findet man bei Fugol [Fug78] [Fug88a] und Zimmerer [Zim87]. In den Büchern von Klein und Venables [KV76] [KV77] sind die physikalischen Eigenschaften von festen Edelgasen, wie sich aus Theorie und Experiment ergeben, dargestellt. Die Beschreibung elektronischer Anregungen ist im Buch von Schwentner, Koch und Jortner [SKJ85] zu finden. Ein neuerer Übersichtsartikel über Exzitonen in Edelgaskristallen wurde von Ratner [Rat96] geschrieben.

Geschichte

Obwohl Helium nach Wasserstoff das häufigste Element im Universum ist (es bildet 25 % der Gesamtmasse), wurden die Edelgase erst Ende des 19. Jahrhunderts entdeckt. Der Grund hierfür liegt in der chemischen Inaktivität der Edelgase und ihrer geringen Konzentration in der Erdatmosphäre (daher auch der Name *Rare Gases*).

Bereits 1785 entdeckte Henry Cavendish, ein englischer Physiker und Chemiker, in der Luft einen geringen Anteil (< 1 %) einer Substanz , die chemisch weniger aktiv als Stickstoff ist. Ein Jahrhundert später isolierte der englische Physiker Lord Rayleigh Stickstoff aus der Luft und fand dabei heraus, daß er eine größere Dichte hatte als chemisch aus Ammoniumnitrat gewonnener

Stickstoff. In Zusammenarbeit mit dem englischen Chemiker Sir William Ramsey gelang es 1894, den neuen Gasanteil zu isolieren, und sie entdeckten das neue Element Argon (von $\alpha\rho\gamma o\nu$: untätig, müßig).

Da Rayleigh der Ansicht war, daß die Quelle von Argon ein mineralisches Gestein sei, versuchte er 1895, Argon durch Erhitzen dieses Gesteins frei zu setzen. Dabei fand er jedoch kein Argon sondern Helium, das schon 1868 spektroskopisch in der Sonne entdeckt worden war, bislang aber noch nie auf der Erde. Nun war Rayleigh überzeugt, daß es eine ganze Familie dieser Gase geben müßte und begann systematisch nach ihnen zu suchen. 1898 fand er so nacheinander Krypton (das 'versteckte' Element), Neon (das 'Neue') und Xenon (das 'Fremde'). Radon wurde von Rutherford im Jahr 1900 gefunden und 1907 wurde es gemeinsam von Rutherford und Ramsay als Mitglied der Edelgase identifiziert.

3.1 Atomare Edelgase

Die physikalischen Eigenschaften von Edelgasen werden durch die abgeschlossene Schalenkonfiguration der Valenzelektronen bestimmt. Im Grundzustand gibt es daher keine kovalente Bindung zwischen den Atomen. Auch die schwachen, kurzreichweitigen van-der-Waals Kräfte, die durch gegenseitig induzierte Dipole hervorgerufen werden, reichen unter Normalbedingungen zur Bildung stabiler Moleküle nicht aus. In der Natur kommen Edelgase fast ausschließlich gasförmig und in atomarer Form vor. Ihre wichtigsten atomaren Eigenschaften sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

3.2 Edelgaskristalle

3.2.1 Aufbau und Eigenschaften

Eine Kristallisation von Edelgasen ist nur bei tiefen Temperaturen oder unter hohem Druck möglich. Da die van der Waals-Wechselwirkung ungerichtet ist, kondensieren Edelgaskristalle in der dichtesten Kugelpackung. Im allgemeinen bildet sich eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur mit einem Atom pro Elementarzelle aus. In der Nähe von Gitterfehlern kann bereichsweise auch eine Struktur mit hexagonal dichtester Kugelpackung (hcp) entstehen (siehe [Laa92] und dort zitierte Literatur).

Bei der dichtesten Kugelpackung ist jedes Atom von 12 nächsten Nachbarn mit dem Abstand R umgeben. Die Bindungsenergie pro Atom im Grundzustand läßt sich durch das Aufsummieren aller Paarpotentiale im Kristall berechen [Kit96]. Für feste Edelgase ist nach Fugol [Fug78] als Paarpotential das Lennard-Jones Potential gut geeignet. Für N Atome eines fcc-Kristallgitters erhält man:

$$U(R) = 2N\varepsilon \left[12,13 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \right] \tag{3.1}$$

Die Parameter ε (interatomare Wechselwirkungsenergie) und σ (Atomgröße) lassen sich aus experimentellen Daten bestimmen. Den Abstand nächster Nachbarn erhält man aus $R_{nn} = 1,09\sigma$.

Die ungerichtete van der Waals-Bindung ist im Vergleich zur kovalenten oder ionischen Bindung extrem schwach, so daß die Edelgasfestkörper einen sehr niedrigen Sublimationspunkt, einen vergleichsweise großen Abstand nächster Nachbarn, sowie relativ kleine Schallgeschwindigkeiten besitzen. Da die Elementarzelle eines Edelgaskristalls nur ein Atom enthält, gibt es nur akustische Phononen. Einige wichtige Werte für die Eigenschaften fester Edelgase sind in Tabelle 6 angegeben.

Eigenschaften atomarer und fester Edelgase

		Neon	Argon	Krypton	Xenon
häufigstes Isotop	[amu]	20	40	84	132
mittleres Atomgewicht	[amu]	20,18	39,95	83,8	131,3
Elektronenkonfiguration		$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$
Ionisierungsenergie (freies Atom)	[eV]	21,559	15,755	13,996	12,127
Tripelpunkttemperatur	[K]	24,553	83,806	115,763	161,391
Tripelpunktdruck	[mbar]	433,32	689,48	729,94	816,2
Sublimationstemperatur	[K]	$9 \pm 0{,}5$	$30 \pm 0{,}5$	$46 \pm 0{,}4$	60 ± 5
Massendichte ϱ (4 K, fcc)	[g/cm^3]	1,507	1,771	3,093	3,781
Gitterkonstante a (4 K, fcc)	[Å]	4,46	5,32	5,65	6,13
Abstand nächster Nachbarn R_{nn} (4 K, fcc)	[Å]	3,16	3,75	3,98	4,34
Bindungsenergie/Atom	[meV]	26,5	88,8	123,2	172,3
Wannierradius (n=1)	[Å]	1,1	1,8	2,5	3,2
Bandlücke am Γ-Punkt[1] E_g	[eV]	21,58	14,16	11,59±0,01	9,298±0,005
Breite des Valenzbands[2]	[eV]	1,3	1,7	2,3	3,0
Spin-Bahn Aufspaltung des VB Δ_{so}	[eV]	0,09	0,18	0,69	1,3
Elektronenaffinität E_a	[eV]	-1,3	-0,4	0,3	0,5
Dielektrizitätskonstante -statische ε_r		1,24	1,66	1,88	2,22
effektive Masse					
-der Elektronen im Leitungsband* m_e		0,83	0,48	0,42	0,35
-der Löcher im Valenzband* m_h			5,3	2,1	2,1
max. Phononenenergien	[meV]				
-transversal		4,6	5,9	4,3	3,8
-longitundinal		6,8	8,6	6,2	5,4
Schallgeschwindigkeit[3] s	[m/s]				
-transversal		633	944	765	747
-longitundinal		1130	1640	1370	1300

Tabelle 6: Einige Eigenschaften der Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon [Fug78], [1] [Kis00] [Ste99b], [2] [Son77], [3] s ist temperaturabhängig, genauere Werte für festes Argon findet man in [Kee70]. Angegeben sind experimentelle Werte, theoretisch berechnete sind durch * gekennzeichnet.

Bandstruktur

Charakteristisch für feste Edelgase ist eine breite direkte Bandlücke. Abbildung 13 zeigt die schematische Bandstruktur der festen Edelgase Argon und Neon. Die Valenzbänder sind p-symmetrisch und haben ein Maximum am Γ-Punkt der Brillouinzone [Zim87]. Durch die Spin-Bahn Wechselwirkung ist das Valenzband aufgespalten, wobei das obere Band Löchern mit dem Drehimpuls j = 3/2 und das untere Löchern mit dem Drehimpuls j = 1/2 entspricht. Das j = 3/2 Band ist zusätzlich durch das Kristallfeld aufgespalten. Die effektiven Lochmassen zeigen für die verschiedenen Richtungen im Kristall ein stark anisotropes Verhalten. Genaue Werte sind in [Rat96] angegeben. Die effektiven Lochmassen sind insgesamt sehr viel größer als die effektive Masse des Elektrons im untersten Leitungsband, da die Valenzbänder nur sehr schwach gekrümmt sind. Die untersten Leitungsbänder sind s-symmetrisch und ihr Minimum liegt wie das Valenzbandmaximum am Γ-Punkt im Zentrum der Brillouinzone. Optische Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband sind dipol-erlaubt [Zim87]. Bandstrukturrechnungen fester Edelgase findet man u.a. in [Roe70] und [Bac88].

Der Bandabstand E_g ist in festen Edelgasen ähnlich groß wie die Ionisationsenergie des freien Atoms. Innerhalb der Bandlücke sind die Exzitonenzustände eingetragen, die gegen den Leitungsbandboden konvergieren. Die Eigenschaften der Exzitonenzustände werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

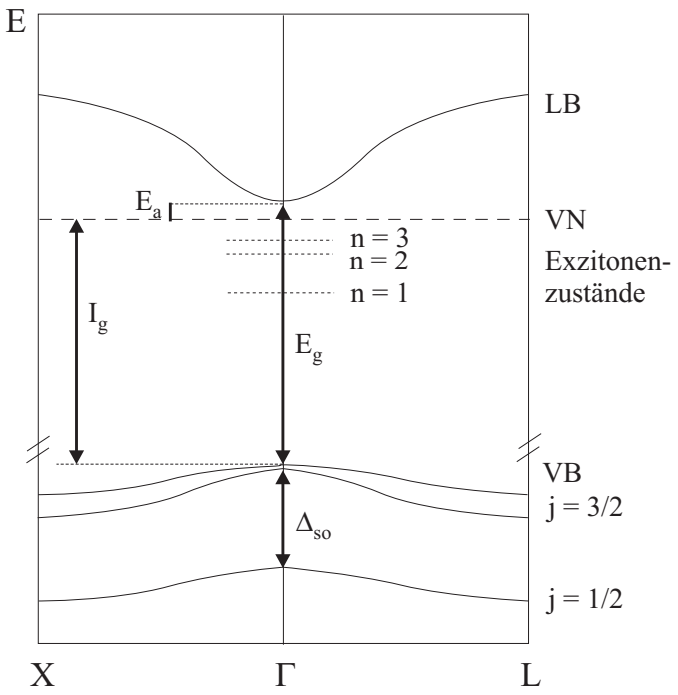


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines festen Edelgases mit negativer Elektronenaffinität. VB: Valenzband, LB: Leitungsband, VN: Vakuumniveau, I_g: Ionisationsenergie, E_g: Bandlückenenergie, E_a: Elektronenaffinität, Δ_{so}: Spin-Bahn Aufspaltung des Valenzbands.

Eine weitere charakteristische Größe in Edelgasfestkörpern ist die **Elektronenaffinität** E_a. Sie ist definiert als der Abstand zwischen der Unterkante des Leitungsbandes und dem Vakuumniveau und beschreibt das Verhältnis von der Anziehung durch langreichweitige Polarisationskräfte zur

Abstoßung durch den Überlapp von geschlossenen Elektronenhüllen der Gitteratome. Im Fall der leichteren Elemente Neon und Argon und ihrer damit verbundenen kleineren Polarisierbarkeit ist die Abstoßung dominant und die Elektronenaffinität negativ. Das Vakuumniveau liegt also unterhalb des Leitungsbandes und Überschußelektronen werden mit endlicher kinetischer Energie emittiert. Im Fall der schwereren Elemente Krypton und Xenon ist die Polarisationsanziehung so groß, daß die Elektronenaffinität ein positives Vorzeichen hat. Überschußelektronen werden im Kristall gebunden.

Wegen der hohen Ionisationsenergie der Valenzelektronen sind Edelgasfestkörper fast ideale Isolatoren. Die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband beträgt $E_g \approx$ 10 - 20 eV, woraus sich auch ihre hohe Transparenz bis in den VUV-Bereich hinein erklärt.

3.2.2 Kurzer Überblick über freie Exzitonen

Bei den Edelgasen beobachtet man optische Absorptionslinien schon bei Energien unterhalb der Bandlücke. Dies ist auf die Bildung von Exzitonen zurückzuführen. Exzitonen sind durch langreichweitige Coulombwechselwirkung gebundene Paare von Löchern im Valenzband und Elektronen im Leitungsband. Volumenexzitonen lassen sich wegen der Translationsinvarianz des Kristallgitters als delokalisierte Anregungen des gesamten Kristalls auffassen. Da man sie sich anschaulich als frei im Kristall bewegliche Quasiteilchen vorstellen kann, werden sie als Freie Exzitonen (FE) bezeichnet. Es gibt zwei Exzitonenserien zu den Bändern mit j = 3/2 und j = 1/2, die mit den Hauptquantenzahlen n bezeichnet werden (n = 1,2,3,...für j = 3/2 und n = 1', 2', 3',... für j = 1/2).

Die energetischen Lagen der Exzitonen lassen sich nicht durch ein einheitliches Modell beschreiben. Man unterscheidet je nach der "Ausdehnung" der Exzitonen im Vergleich zur Gitterkonstanten drei verschiedene Modelle:

Frenkel Modell: Im Frenkel Modell werden die Exzitonen als atomare Anregungen betrachtet, d.h. Elektron und Loch sind stark aneinander gebunden und am selben Atom lokalisiert. Ihr Abstand ist vergleichbar mit der Gitterkonstante, so daß die Wellenfunktionen nicht mit denen der Nachbaratome überlappen. Die Energieniveaus sind mit den Atomniveaus vergleichbar. Das Frenkel Exziton kann als eine atomare Anregung betrachtet werden, die durch Dipol-Dipol- und Austauschwechselwirkung von einem Atom zum nächsten weitergegeben wird.

Wannier-Mott Modell: Dieses Modell eignet sich zur Beschreibung von Exzitonen, bei denen Elektron und Loch um mehrere Gitterkonstanten voneinander entfernt sind. Der Einfluß des Kristalls wird in diesem Modell durch seine statische Dielektrizitätskonstante ε_r charakterisiert. Die Gesamtenergie des (transversalen) Exzitons setzt sich aus der Energie der Bandlücke und der kinetischen Energie der Schwerpunktsbewegung vermindert um die Bindungsenergie B des Elektron-Loch Paares zusammen:

$$E_n(k) = E_g - \frac{B}{n^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)}}_{Schwerpunktsenergie} \quad mit \quad \underbrace{B = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 h^2}}_{Bindungsenergie} \tag{3.2}$$

Dabei sind $\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$ die elektrische Feldkonstante, k der Betrag des Wellenvektors des Exzitons, $m_{e,h}$ die effektiven Massen von Elektron und Loch und $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ die reduzierte Exzito-

nenmasse. Aus Gleichung 3.2 erhält man parabolische Energiekurven. Energielücken und Exzitonenbänder ergeben sich durch den Einfluß des periodischen Kristallgitters. Der Gültigkeitsbereich der Wannier-Formel läßt sich durch den Vergleich des Wannierradius

$$r_n = \frac{h^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\pi \mu e^2} n^2 \tag{3.3}$$

mit der Gitterkonstanten bestimmen. In den festen Edelgasen Argon und Neon lassen sich die höheren Exzitonenzustände ($n \geq 2$) gut durch das Wannier-Mott Modell beschreiben. Neuere Messungen von [Ste99b] und [Kis00] ergaben, daß man bei festem Xenon und Krypton alle transversalen Exzitonen inclusive dem n=1 Exziton mit dem Wannier-Mott Modell fitten kann.

Intermediäre Exzitonen: Die n=1 Exzitonenenergien lassen sich bei den leichteren Edelgasen Argon und Neon nicht zufriedenstellend mit der Serienformel 3.2 des Wannier-Modells beschreiben (siehe Tabelle 7). Hierfür gibt es zwei physikalische Gründe: i) Beim n=1 Exziton ist der Wannierradius ungefähr so groß wie die Gitterkonstante, so daß die Dielektrische Funktion nicht mehr als konstant angenommen werden kann, sondern durch $\varepsilon = \varepsilon(r)$ ersetzt werden muß. ii) Die Effektive-Masse Näherung ist nicht gültig, da für die Beschreibung von örtlich lokalisierten Elektronen und Löchern Leitungs- und Valenzbandzustände mit großem $|\vec{k}|$ benötigt werden. Für die quantitative Beschreibung der intermediären Exzitonen ist also eine Modifikation der Modelle notwendig. Saile [Sai80] gibt einen guten Überblick über die verschiedenen theoretischen Ansätze zur Berechnung der n=1 Exzitonenenergien. Für festes Neon wurde zum Beispiel von Pudewill et al. [Pud76b] die Methode der 'central-cell-correction' zur Korrektur des Wannier-Modells verwendet.

Neben der Spin-Bahn Aufspaltung gibt es noch eine weitere Aufspaltung der Energiebänder in transversale ($\vec{\mu} \perp \vec{k}$) und longitudinale ($\vec{\mu} || \vec{k}$) Exzitonen, da deren Energie von der Orientierung zwischen dem elektrischen Dipolmoment ($\vec{\mu}$) und der Ausbreitungsrichtung (Wellenvektor $\vec{k}$) abhängt. Bei optischen Untersuchungen können normalerweise nur transversale Exzitonen angeregt werden, da das $\vec{E}$-Feld der Strahlung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Photonen steht. Nur unter schrägem Lichteinfall oder bei rauher Probenoberfläche kann das transversale elektromagnetische Feld auch an longitudinale Exzitonen koppeln. Der energetische Abstand von longitudinalem zu transversalem Exziton läßt sich mit Hilfe des Exziton-Polariton Modells berechnen. Grundlagen dieses Modells sind in den Büchern von Dexter und Knox [Dex65] [Kno63] dargestellt. Berechnungen der longitudinal-transversal Aufspaltung und Oszillatorstärken von festem Argon und Neon unter Berücksichtigung der Bandstruktur findet man in den Publikationen von Andreoni et al. [And75](Argon) [And76](Neon).

Bei der Beschreibung der Exzitonen wurde bisher von Anregungen in einem ungestörten, praktisch unendlich ausgedehnten periodischen Kristall ausgegangen. Man spricht hier von **Volumenexzitonen**. Zusätzlich zu diesen tauchen in den Absorptionsspektren Strukturen an den niederenergetischen Flanken der Volumenexzitonen auf [Sai76] [Sai79](Neon), die durch Bedeckungsexperimente eindeutig Oberflächenzuständen zugeordnet werden konnten. Diese sogenannten **Oberflächenexzitonen** sind gegenüber den zugehörigen Volumenexzitonen rotverschoben, was sich im Wannier-Mott Modell einfach erklären läßt:

$$\varepsilon_{surf} = \frac{\varepsilon_{vol} + \varepsilon_{vac}}{2} \quad mit \quad \varepsilon_{vac} = 1 \quad \Longrightarrow \quad \varepsilon_{surf} < \varepsilon_{vol} \tag{3.4}$$

Die Dielektrizitätskonstante an der Oberfläche ist also kleiner als die im Volumen. Damit wird die Bindungsenergie der Oberflächenexzitonen größer als die der Volumenexzitonen und nach Gleichung 3.2 sinkt die Anregungsenergie für den Übergang in den Exzitonenzustand. Die Energielagen der Exzitonen in festen Edelgasen sind in Tabelle 7 angegeben.

Energielagen der Exzitonen in festen Edelgasen

		Neon		Argon		Krypton[1]		Xenon[2]	
Exzitonenserie	n	$j=\frac{3}{2}$	$j=\frac{1}{2}$	$j=\frac{3}{2}$	$j=\frac{1}{2}$	$j=\frac{3}{2}$	$j=\frac{1}{2}$	$j=\frac{3}{2}$	$j=\frac{1}{2}$
Volumen	1	17,36	17,50	12,06	12,24	10,17	10,86*	8,359	9,51*
	2	20,25	20,36	13,57	13,75	11,23	11,91	9,075	
	3	20,94	21,02	13,87	14,07	11,43	12,16	9,204	
	4	21,19	21,29	13,97		11,50		9,243	
	5	21,32				11,54		9,265	
longitudinal	1		17,75		12,50	10,29	10,94	8,43	
Oberfläche	1a		17,15	11,71	11,93	9,94	10,66	8,229	
	1b			11,81				8,315	
	2a			12,99	12,99			8,983	
	2b			13,07	13,07			9,133	
ΔE_{Wan}	1	0,86	0,82	0,27	0,22				

Tabelle 7: Experimentell bestimmte Energielagen der Exzitonen in festen Edelgasen [Sai80], [1] [Kis00], [2] [Ste99b]. ΔE_{Wan} gibt die Blauverschiebung der n=1 Exzitonenenergien (der transversalen Exzitonen) im Verhältnis zu den vom Wanniermodell vorhergesagten Werten an. Alle Angaben in eV. * Lage der Maxima in den Reflexionsspektren, eine Analyse nach dem Exziton-Polariton Modell wurde bislang noch nicht durchgeführt.

3.2.3 Wechselwirkung von freien Exzitonen mit akustischen Phononen

Bei der optischen Anregung, wie zum Beispiel durch Synchrotronstrahlung, wird zunächst ein delokalisiertes Elektronen-Loch Paar, ein freies Exziton (FE), erzeugt. Die Bewegung dieses freien Exzitons im Edelgaskristall wird im wesentlichen durch die Streuung an akustischen Phononen beeinflußt, da es in Edelgaskristallen aufgrund der einfachen Kristallstruktur (monoatomares fcc-Gitter) keine optischen Phononen gibt. Das Exziton kann entweder an die Oberfläche des Kristalls transportiert werden und dort strahlend zerfallen oder in einen lokalisierten Zustand übergehen, der unter Phononenemission in einen niederenergetischen Zustand relaxieren und anschließend strahlend zerfallen kann.

Zunächst soll nun die Streuung an akustischen Phononen ohne Lokalisierung beschrieben werden. Für thermalisierte Exzitonen, die durch elastische Stöße eine diffusionsartige Bewegung durch den Kristall ausführen, berechnet sich der Energieverlust des Exzitons $\Gamma_K(T)$ durch Streuung an einem Phonon (Annahme: isotrope Streuung) nach [Fug88a] zu:

$$\Gamma_K(T) = \frac{\hbar}{\tau_{ph}(T)} = \frac{3}{4}\lambda T\frac{\nu_K}{s} \quad mit \quad \lambda = \frac{4m^2E_d^2}{3\pi\varrho s\hbar^3} \tag{3.5}$$

wobei $\tau_{ph}(T)$ die Zeit zwischen zwei Stößen, ν_K die Gruppengeschwindigkeit des Exzitons, ϱ die Kristalldichte, m die effektive Masse des Exzitons, E_d das Deformationspotential und s die Schallgeschwindigkeit ist. Die Temperatur T muß bei Einsetzen in die Formel eine Energieeinheit haben, d.h. sie muß mit $3k_B/2$ multipliziert werden. Der Parameter λ beschreibt die Stärke der Exziton-Phonon-Wechselwirkung. Für die mittlere freie Weglänge (Streulänge) der freien Exzitonen ergibt sich dann:

$$l_{sc} = \nu_K\tau_{ph}(T) = \frac{4\hbar s}{3\lambda T} \tag{3.6}$$

Die in [Fug88a] berechneten Werte für feste Edelgase sind in der folgenden Tabelle 8 aufgeführt. Der Trend, daß die mittlere freie Weglänge der freien Exzitonen von den leichteren zu den schwereren Edelgasen hin zunimmt, wird gut beschrieben. Man sollte die Werte jedoch quantitativ nicht ernst nehmen.

	Neon	Argon	Krypton	Xenon
mittlere freie Weglänge l_{sc} [Å]	36	126	258	464

Tabelle 8: Berechnete mittlere freie Weglänge für freie Exzitonen in festen Edelgasen bei $T = 10$ K [Fug88a].

3.2.4 Lokalisierte Exzitonen

Durch eine starke Exziton-Phonon Wechselwirkung kann es zur Bildung von lokalisierten Exzitonen kommen. Die Lokalisierung kann sowohl im regulären Gitter (autolokalisierte Exzitonen = 'Self-Trapped Excitons' STE) als auch an Gitterfehlern erfolgen. Im folgenden soll nun der Lokalisierungsprozeß mit einer einfachen Kontinuums-Theorie beschrieben werden.

Nach der Theorie von Toyozawa et al. [Toy74] und Fugol [Fug78] wird der Edelgaskristall durch die Wechselwirkung mit dem freien Exziton nach und nach so verzerrt, daß eine lokale Absenkung der Exzitonenenergie erfolgt. Die Wellenfunktion des Exzitons wird immer enger eingeschränkt, bis das Exziton vollständig lokalisiert ist. Die dabei frei werdende Bindungsenergie wird in Form von Phononen abgeführt. Existiert bei einem gewissen Grad der Deformation ein Energieminimum, so kann ein stabiler lokalisierter Zustand gebildet werden. Die Zustände des freien und des lokalisierten Exzitons sind durch eine Potentialschwelle (die Höhe der Potentialschwelle steigt von Ne nach Xe) voneinander getrennt (siehe Abbildung 14). Die Höhe der Potentialschwelle kann nach der Kontinuumstheorie von Fugol [Fug78] mit der Formel

$$H_{max} = \frac{4}{27}\frac{B^3}{E_{LR}^2} \tag{3.7}$$

berechnet werden. Hierbei ist E_{LR} die Gitter-Relaxationsenergie und $2B$ die Breite des Exzitonenbands. Genauere Berechnungen der Barrierenhöhen findet man in [Kmi87]. In der folgenden Tabelle 9 sind die Werte aus beiden Modellen zusammengefaßt.

			Neon	Argon	Krypton	Xenon
[Fug78]	B	[eV]	0,2	0,35	0,45	0,45
	$E_{LR,M}$	[eV]	2,0	1,86	1,38	0,85
	$E_{LR,a}$	[eV]	1,05	0,77	0,30	0,05
	$H_{max,M}$	[meV]	0,3	2	10	20
	$H_{max,a}$	[meV]	1	10	-	-
[Kmi87]	$H_{max,M}$	[meV]	6,82	16,03	29,62	44,20
	$H_{max,a}$	[meV]	15,30	46,38	-	-
	Γ_M	[s^{-1}]	$2{,}0{\cdot}10^{14}$	$7{,}5{\cdot}10^{13}$	$9{,}2{\cdot}10^{10}$	$4{,}2{\cdot}10^{5}$
	Γ_a	[s^{-1}]	$6{,}6{\cdot}10^{13}$	$2{,}9{\cdot}10^{10}$	-	-

Tabelle 9: Experimentelle Daten für die Bandbreite $2B$ des Exzitonenbands, die Gitter-Relaxationsenergie E_{LR}, die berechneten Barrierenhöhen H_{max} zwischen freien und lokalisierten Exzitonen in festen Edelgasen und die Autolokalisierungsraten Γ. Hierbei muß erwähnt werden, daß sich für Γ lassen keine absoluten Werte, sondern nur Trends berechnen lassen. Die Buchstaben M und a stehen für M-STE und a-STE.

Freie Exzitonen können die Potentialbarriere durch quantenmechanisches Tunneln, thermisches Überwinden oder durch thermisch unterstütztes Tunneln passieren. Vor allem in den schweren Edelgasen Xenon und Krypton ist die Schwelle zwischen freiem und lokalisiertem Exziton so

groß, daß eine Koexistenz der beiden Emissionen beobachtbar ist. In Neon und Argon dagegen werden praktisch alle freien Exzitonen lokalisiert bevor sie strahlend zerfallen.

Die Exzitonen können in unterschiedlichen geometrischen Konfigurationen lokalisiert werden. Je nach Art unterscheidet man dabei atomare (a-STE) und molekulare (M-STE) angeregte Zentren.

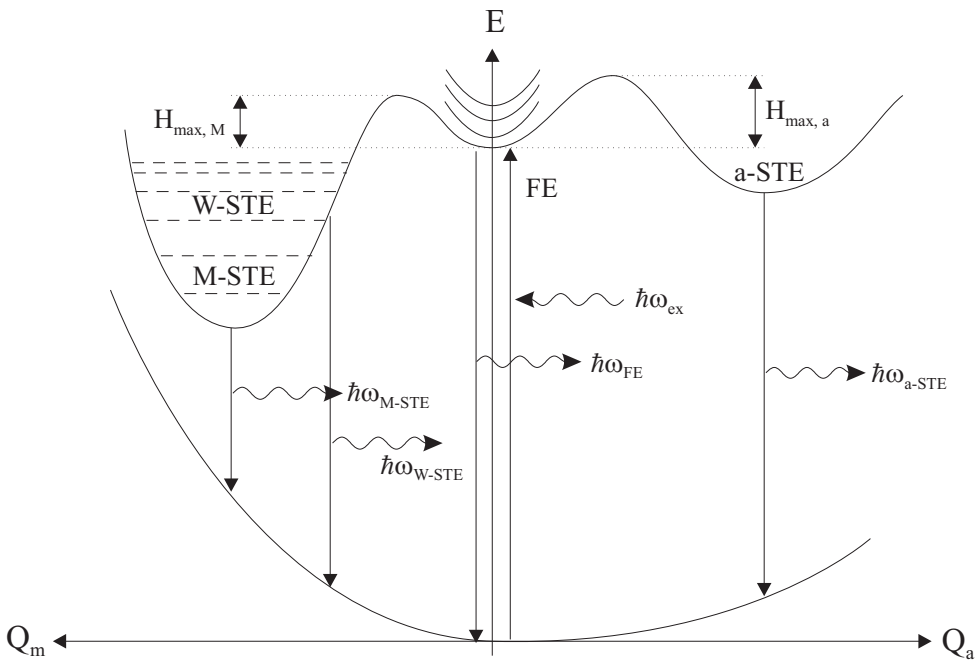


Abbildung 14: Vereinfachte Darstellung von adiabatischen Potentialkurven der atomaren und molekularen Zentren von festen Edelgasen im Konfigurationskoordinatenmodell.

M-STE:

Das M-STE kann man sich, wie in Abbildung 15 dargestellt, als ein angeregtes zweiatomiges Molekül R_2^* ('Exzimer') in der Gittermatrix vorstellen. Die + Symbole deuten die ursprüngliche Position der Atome an. Die Konfigurationskoordinate Q_m entspricht dem Abstand zwischen den beiden beteiligten Atome. Die zur Verzerrung des Kristallgitters aufgewendete Energie ist insgesamt geringer als die durch Annäherung der beiden Atome gewonnene Bindungsenergie, so daß die Gesamtenergie des M-STEs gegenüber dem freien Exzitonenzustand abgesenkt ist. Die bindenden elektronischen Zustände beim M-STE sind (in der Notation des freien Moleküls) die $^1\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^+$ Zustände, wobei der $^3\Sigma_u^+$ Zustand im Kristallfeld in drei Unterniveaus aufspaltet [Zim87]. Durch Abgabe eines Photons geht das M-STE in den nichtbindenden Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ über. Das kann bei verschiedenen Kernabständen passieren, so daß die Energien der abgestrahlten Photonen über einen weiten Bereich verteilt sind. Aus diesem Grund sind die M-STE Emissionsbanden sehr breit.

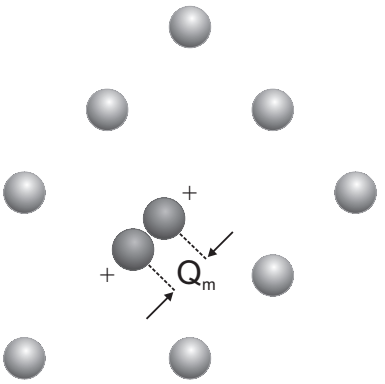


Abbildung 15: Schematische Darstellung des M-STEs (Verzerrung des umgebenden Gitters nicht mit eingezeichnet).

Das Exzimer kann verschiedene Schwingungszustände annehmen, was in Abbildung 14 durch waagerechte Linien in der Potentialmulde angedeutet ist. Nach seiner Bildung befindet es sich zunächst in höheren Schwingungsniveaus und geht dann unter Emission von Phononen in tiefere über. Ob dabei der tiefste Zustand erreicht wird, hängt davon ab, wie schnell die Schwingungsrelaxation im Vergleich zur Lebensdauer des Exzimerzustands erfolgt. Die Relaxationszeiten reichen vom ps-Bereich (Xe) bis zum μs-Bereich (Ne) [Zim87]. In der Lumineszenz werden zwei verschiedene Banden identifiziert:

1. Die **M-Bande** entsteht durch den strahlenden Zerfall des molekularen Zentrums nach der Schwingungsrelaxation und entspricht damit dem zweiten Kontinuum im freien Molekül. Sie wird in festem Argon, Krypton und Xenon beobachtet. Die M-Bande enthält die Lumineszenzanteile von Singlett- und Triplett-Komponente. Außerdem besteht sie noch aus zwei verschiedenen Subbändern: der M_2-Bande, die durch die Lokalisierung des Moleküls im ungestörten Gitter gebildet wird, und der M_1-Bande durch die Lokalisierung an Gitterfehlstellen entsteht (siehe auch Abschnitt 4.1.1).

2. Die **W-Bande** entspricht dem Übergang aus hochschwingungsangeregten Zuständen in den Grundzustand (hot luminescence). Sie entspricht damit dem ersten Kontinuum im freien Molekül. Die W-Bande ist asymmetrisch und wird in festem Argon und Neon beobachtet. In Krypton und Xenon ist sie so schwach, daß sie mit dem SUPERLUMI-Meßaufbau nur schwer zu detektieren ist.

Eine wichtige Frage ist, warum die Lumineszenz der W-Bande in Neon so stark ist, aber keine Lumineszenz von relaxierten Zentren (M-Bande) gemessen wird. Die Antwort ergibt sich, wenn man die Vibrationsrelaxation des M-STEs genauer betrachtet.

Vibrationsrelaxation des M-STEs:

Bei allen Edelgaskristallen ist das Vibrationsquant des lokalen Oszillators größer als die Phononenenergien. Daraus folgt, daß alle stufenweisen Relaxationsprozesse Multiphononen-Prozesse sind. Die Anzahl der bei solch einem Prozeß beteiligten Phononen N kann aus dem Verhältnis von molekularer Vibrationsfrequenz zu Debye-Frequenz abgeschätzt werden. Man erhält $N \approx 3$ für Xenon und $N \approx 11$ für Neon. Eine Näherung der Vibrations-Relaxationsraten liefert das "energy gap law" (bei $T = 0$ K):

$$\Gamma_{relax} \simeq \omega_0 e^{-\alpha N} \tag{3.8}$$

mit $\omega_0 \simeq 10^{12}$ s^{-1} und $\alpha \simeq 1$ [Zim87]. Aus der oberen Gleichung folgt, daß sich die Relaxationsrate von Xenon zu Neon um einige Größenordnungen ändert. Bei Xenon ist die Übergangswahrscheinlichkeit ($\Gamma_{relax} \simeq 4{\cdot}10^{10}$ s^{-1}) sehr groß, so daß die meisten Exzitonen relaxieren können bevor sie strahlend zerfallen.

Spezialfall Neon: In Neon ist die Übergangswahrscheinlichkeit sehr viel kleiner als in Xenon. Bei der genaueren Berechnung der Vibrations-Relaxationsraten muß man folgendes beachten: Die Relaxation erfolgt stufenweise von Vibrationsniveau zu Vibrationsniveau. Aufgrund der Anharmonizität der M-STE Potentialkurven (siehe Abbildung 16) ist der Abstand der Vibrationsniveaus nahe der Dissoziationsgrenze sehr gering. Die Relaxationsprozesse starten also sehr schnell und werden langsamer, wenn niedrigere Vibrationsniveaus erreicht werden, die größere Energieabstände untereinander haben. Von Selg [Sel85] wurden in einem quantenmechanischen Modell die Stufen-Relaxationsraten als Funktion der Vibrations-Quantenzahl n für festes Neon berechnet: die Werte liegen zwischen $\Gamma_{n \to n-1} = 2{,}06{\cdot}10^7$ s^{-1} ($n = 6$) und $6{,}60{\cdot}10^4$ s^{-1} ($n = 1$).

In den Publikationen von Selg [Sel85] und Gaethke [Gae84] wurde die W-Bande von festem Neon mit Hilfe der berechneten Stufen-Relaxationsraten und den Wahrscheinlichkeiten für den für den strahlenden Zerfall [Sel85] angefittet. In [Gae84] konnte gezeigt werden, daß die Relaxationsrate der Zentren an der Oberfläche aufgrund der schwächeren Elektron-Phonon Kopplung bedeutend kleiner ist als im Inneren des Neon-Festkörpers. In Kombination mit einer Messung der Lebensdauern (1 ns für den $^1\Sigma_u^+$ und 5 μs für den $^3\Sigma_u^+$-Zustand) wurden die absoluten Relaxationsraten bestimmt.

Bei Neonkristallen mißt man die W-Banden von Zentren an der Oberfläche W_s und von Zentren im Kristallinneren W_b als deutlich getrennte Banden bei $E_{emi} \approx 16{,}1$ eV (W_b) und $E_{emi} \approx 16{,}5$ eV (W_s) (siehe auch Abschnitt 5.1.1). Coletti et al. [Col85] stellten durch Vergleich der Relaxationsraten mit der strahlenden Zerfallsrate $W_{rad} = 2{\cdot}10^5$ s^{-1} des Zustands $^3\Sigma_u^+$ fest, daß die zwei Emissionsbanden hauptsächlich durch Übergänge aus den Vibrationsniveaus $n =$ 6-7 (Kristalloberfläche) und $n =$ 3-4 (im Kristall) entstehen. Die Vibrationsniveaus sind in Abbildung 16 als waagerechte Linien eingezeichnet.

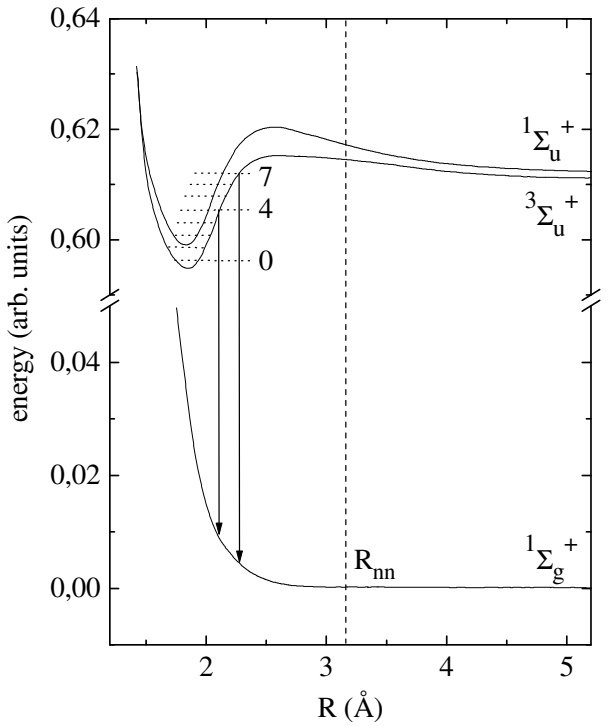


Abbildung 16: Potentialkurven vom Ne_2 Molekül berechnet nach [Coh74]. Die Potentialkurven der angeregten Zustände $^1\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^+$ haben eine Barriere bei ungefähr $R = 2{,}49$ Å und ein Minimum bei $R = 1{,}85$ Å. Die senkrechte Linie entspricht dem Abstand nächster Nachbarn R_{nn} im undeformierten Neon-Gitter. Die senkrechten Pfeile zeigen die Übergänge in den äußeren Umkehrpunkten an. Von Coletti et al. [Col85] werden zwei Besetzungsmaxima bei den Vibrationsniveaus $n = 6$-7 (Kristalloberfläche) und $n = 3$-4 (im Kristall) erwartet.

Spezialfall Argon: In Desorptionsmessungen von Kloiber [Klo89] und Reimann et al. [Rei92] konnte gezeigt werden, daß die W-Bande in festem Argon von desorbierenden Ar_2^* Molekülen emittiert wird. Die Emission erfolgt aus einem weiten Bereich von Vibrationsniveaus ($n = 0..32$). Die Abklingkurven bestehen aus einer Linearkombination der Lumineszenzen aus den einzelnen Vibrationsniveaus mit verschiedenen strahlenden Lebensdauern. Sie zeigen daher ein nichtexponentielles Verhalten und werden in dieser Arbeit nicht gezeigt. Die Lebensdauer der Triplett-Komponente der W-Bande liegt nach den Messungen dieser Arbeit im Bereich von 1-2 μs.

a-STE:

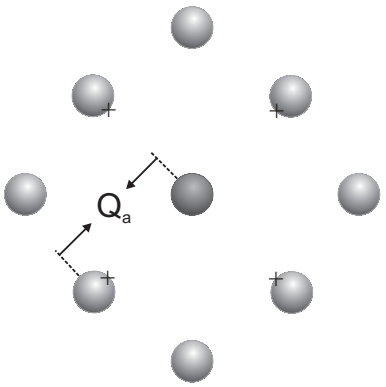


Abbildung 17: Schematische Darstellung des a-STEs.

Beim a-STE bildet sich ein angeregtes Atom R^*, von dem die Nachbaratome zurückweichen und einen Hohlraum bilden. Eine zweidimensionale schematische Darstellung liefert Abbildung 17. Das a-STE existiert nur in festem Neon und Argon, was mit dem negativen Vorzeichen der Elektronenaffinität zusammenhängt. Die Wellenfunktion des angeregten atomaren Zentrums ist deutlich ausgedehnter als die des Zentrums im Grundzustand. Dominiert die Abstoßung der Gitteratome durch den Überlapp der Elektronenhüllen über die Polarisationsanziehung (dies ist der Fall bei negativer Elektronenaffinität), so wird das Gitter um das angeregte Zentrum herum nach außen gedrückt. Es entsteht ein Hohlraum um das a-STE. In Abbildung 17 deuten die + Symbole die ursprüngliche Position der Atome an. Die Konfigurationskoordinate Q_a entspricht in etwa dem Abstand nächster Nachbarn.

Die Emissionsbanden aus den elektronischen Zuständen $^3P_1$ und $^1P_1$ sind relativ schmal und weisen gegenüber den Absorptionsenergien freier Exzitonen eine starke Stokesverschiebung auf. Von Kunsch et al. [Kun79], Suemoto und Kanzaki [Sue80] und Leung et al. [Leu83] wurde für festes Neon die Größe des Hohlraums um das a-STE und die Stokesverschiebung theoretisch berechnet. Der Hohlraum hat nach diesen Rechnungen einen Radius von etwa 4 Å (zum Vergleich: der Abstand nächster Nachbarn im Gitter beträgt 3,16 Å in festem Neon).

3.3 Modelle zur Bildung sekundärer Exzitonen

Primäre Exzitonen sind Exzitonen, die direkt durch Photonen mit einer Energie $h\nu < E_g$ angeregt werden. Exzitonen, die bei Photonenenergien $h\nu > E_g$ gebildet werden, bezeichnet man als sekundäre Exzitonen. Die verschiedenen Prozesse sind in Abbildung 18 vereinfacht dargestellt. Man unterscheidet bei sekundären Exzitonen drei Bildungsmechanismen. Dies sind: (1) die Elektron-Loch Rekombination für Anregungsenergien $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$, (2) die Inelastische Elektron-Elektron Streuung bei Anregungsenergien $h\nu > E_g + E_{ex}$ und (3) der Elektronische Polaronen-Komplex ebenfalls bei $h\nu > E_g + E_{ex}$. Im Rahmen der experimentellen Zeitskala sind die Prozesse (2) und (3) prompte Prozesse und (1) ist ein verzögerter Prozess. Die beiden prompten Prozesse sind mit zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie nicht zu unterscheiden.

Im folgenden sollen nun die Prozesse zur Bildung sekundärer Exzitonen mit den dazugehörigen theoretischen Modellen vorgestellt werden.

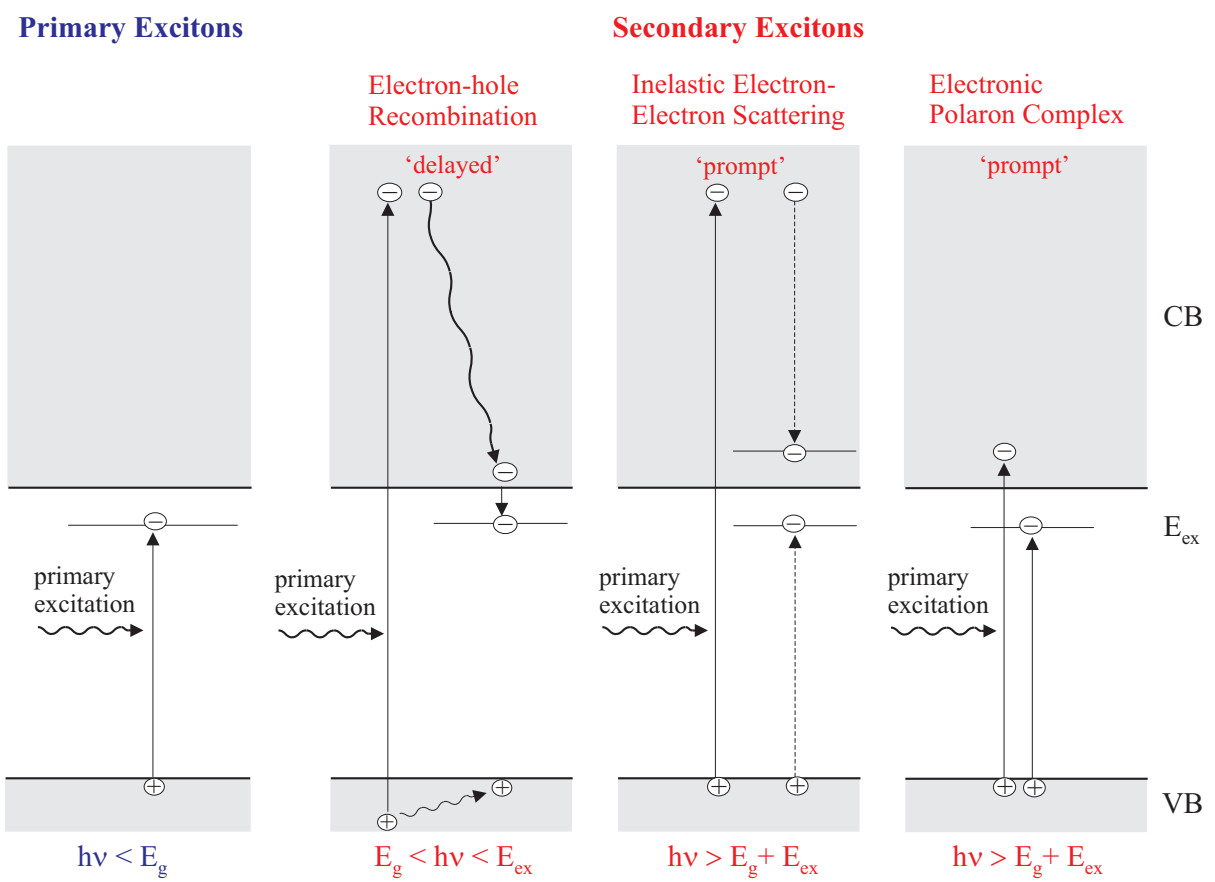


Abbildung 18: Prozesse zur Erzeugung primärer und sekundärer Exzitonen.

3.3.1 Modell der Elektron-Loch Rekombination

Bei Anregungsenergien $h\nu \geq E_g$ werden keine primären Exzitonen, sondern freie Elektron-Loch Paare erzeugt. Die (sekundären) Exzitonen entstehen dann durch Elektron-Loch Rekombination nach der Thermalisierung der Elektronen. Im Vergleich zu anderen Isolatoren und Halbleitern dauert die Thermalisierung in Edelgaskristallen extrem lange und die Abklingkurven der lokalisierten Exzitonen zeigen im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ ein kaskadenartiges Verhalten.

In diesem Abschnitt soll ein von Reimand et al. [Rei99] entwickeltes Rekombinationsmodell vorgestellt werden. Bei dem Modell wird angenommen, daß die Thermalisierung der Elektronen durch Streuung an akustischen Phononen erfolgt und daß der Rekombinations-Wirkungsquerschnitt von der momentanen Ladungsträgertemperatur abhängig ist.

Die Proben werden mit einer Photonenenergie $h\nu \geq E_g$ angeregt. Nach Energie- und Impulserhaltungssatz ergibt sich in parabolischer Näherung für die anfängliche Energie von Elektronen und Löchern:

$$E_e = \frac{m_h}{m_e + m_h} E_{excess} \ , \ E_h = \frac{m_e}{m_e + m_h} E_{excess} \tag{3.9}$$

wobei mit $E_{excess} = h\nu - E_g$ die Überschußenergie bezeichnet wird. Gleichung 3.9 ist wegen der parabolischen Näherung nur für kleine Überschußenergien geeignet. Bei festem Argon kann man anhand der Bandstruktur [Roe70] grob abschätzen, daß das Modell allenfalls für Überschußenergien bis 1,5 eV (Argon bei $E_{excess} = 1{,}5$ eV : $E_e = 1{,}375$ eV, $E_h = 0{,}125$ eV) anwendbar ist.

Wie bei Elektron-Relaxationsexperimenten in Halbleitern gezeigt wurde [Sno92], werden die zunächst hochangeregten Ladungsträger über Coulomb-Wechselwirkungen aneinander gestreut. Diese Streuprozesse finden auf einer Zeitskala statt, die wir nicht messen können, da sie weit unterhalb der Zeitauflösung unserer Experimente liegt. Für die kinetische Energie der Ladungsträger bildet sich eine Maxwell-Boltzmann Verteilung $N(E) \propto e^{-E/k_B T}$ aus. Eine Elektronen- und Lochtemperatur T_e, T_h kann so bestimmt werden.

Nachdem die hochangeregten Ladungsträger diese Quasigleichgewichtsverteilung erreicht haben, erfolgt eine Thermalisierung von Elektronen und Löchern über Streuungen an akustischen Phononen. Der mittlere Energieverlust pro Elektron (Loch) ist in der Maxwell-Verteilung der Temperatur T_e (T_h) gegeben durch [Con67] [Ulb73]:

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}E_{e,h}}{\mathrm{d}t} \right\rangle = -\frac{8\sqrt{2} E_d^2 m_{e,h}^{5/2}}{\pi^{3/2} \hbar^4 \varrho} (k_B T_{e,h})^{3/2} \left(\frac{T_{e,h} - T_L}{T_{e,h}} \right) \tag{3.10}$$

$$mit \ \ T_e(t) = \frac{2}{3k_B} E_e(t) \tag{3.11}$$

Hierbei ist ϱ die Kristalldichte, k_B die Boltzmannkonstante, E_d das Deformationspotential (Argon: $E_d = 1{,}64$ eV nach [Rat96]) und T_L die Probentemperatur ($T_L = 8$ K). Für die Lochtemperatur wird $T_h = T_L$ angenommen, da die Löcher aufgrund des großen Massenverhältnisses

$m_h/m_e \approx 10$ sehr viel schneller thermalisieren als die Elektronen ($m^{5/2}$-Abhängigkeit in Gleichung 3.10).

Die Bildung freier Exzitonen durch Elektron-Loch Rekombination wird von Reimand et al. [Rei99] mit folgendem Satz von Ratengleichungen beschrieben:

$$\frac{\mathrm{d}n_e(t)}{\mathrm{d}t} = G(t) - \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)\nu_{rel}(T_e) - \frac{n_e(t)}{\tau_{nr}} \tag{3.12}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_h(t)}{\mathrm{d}t} = G(t) - \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)\nu_{rel}(T_e) \tag{3.13}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{ex}(t)}{\mathrm{d}t} = \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)\nu_{rel}(T_e) - R(t) \tag{3.14}$$

$$mit\ \nu_{rel} = \sqrt{\frac{8k_BT_e}{\pi\mu}} \tag{3.15}$$

Hierbei ist μ die reduzierte Masse und $n_e(t)$, $n_h(t)$, $n_{ex}(t)$ sind Elektron-, Loch- und Exzitonendichten. $G(t)$ beschreibt die instantane Erzeugungsrate von Elektronen und Löchern der anfänglichen Dichte N_0, wobei von einem δ-förmigen Anregungspuls ausgegangen wird. Temperatureffekte werden durch die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts $\sigma(T_e)$ für die Bildung von Exzitonen sowie der mittleren relativen Geschwindigkeit $\nu_{rel}(T_e)$ berücksichtigt. (Anmerkung: Eine Berechnung des Wirkungsquerschnitts für die Rekombination beweglicher Elektronen und Löcher findet man in [Rei99], einen Wirkungsquerschnitt für die Rekombination von Elektronen mit lokalisierten Löchern in [Aba76].)

Der Term $-\sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)\nu_{rel}(T_e)$ in Gleichung 3.12 und 3.13 beschreibt die Abnahme der Elektronen- und Löcherkonzentration durch die Bildung von Exzitonen. $-\frac{n_e(t)}{\tau_{nr}}$ in Gleichung 3.12 ist die Abnahme der Elektronenkonzentration durch nichtstrahlende Prozesse, wie den Einfang von Elektronen an Elektronentraps. Ein analoger Term für die Löcher wird nicht angesetzt, da auch lokalisierte Löcher an der Elektron-Loch Rekombination beteiligt sind. Oberflächenverluste werden ebenfalls nicht berücksichtigt. In Gleichung 3.14 beschreibt $\sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)\nu_{rel}(T_e)$ die Zunahme der Exzitonendichte durch die Rekombination von Elektronen und Löchern und $R(t)$ die Abnahme der Exzitonendichte durch den Zerfall freier Exzitonen. Die mittlere relative Geschwindigkeit von Elektron und Loch wird nach Avakumov et al. [Ava80] in Gleichung 3.15 berechnet.

In festem Xenon und Krypton kann die Lumineszenz freier Exzitonen gemessen werden, d.h. die Exzitonendichte $n_{ex}(t)$ wird direkt beobachtet und der Zerfall freier Exzitonen $R(t)$ ist eine Meßgröße. Die Ratengleichungen wurden für festes Xenon und Krypton numerisch gelöst und die Abklingkurven des freien Exzitons wurden für verschiedene Rekombinations-Wirkungsquerschnitte berechnet [Ste99b] [Kis00].

Bei Argon und Neon ist der Zerfall freier Exzitonen so schnell, daß $R(t)$ nicht meßbar ist. Das Rekombinationsmodell ist damit nicht direkt anwendbar. Außerdem werden die in Argon und Neon auftretenden weiteren Relaxationsschritte, wie die Bildung von STEs (Singlett- und Triplett-Komponente) über die Vibrationsrelaxation, in den Ratengleichungen nicht berücksichtigt. Das

Modell ist für diese Arbeit trotzdem interessant, weil anhand der zeitlichen Entwicklung der Elektronentemperatur eine Größenordnung für die Thermalisierungszeit der Elektronen abgeschätzt werden kann.

Für die Berechnung der Elektronentemperatur werden die Werte von Deformationspotential E_d und effektiver Elektronenmasse m_e benötigt. Diese Werte sind für feste Edelgase nur recht ungenau bekannt. Eine Möglichkeit, E_d und m_e durch besser bekannte Meßwerte zu ersetzen [Kis00], wird von Druger [Dru71] mit folgender Formel gegeben:

$$E_d^2 m_e^{5/2} = \frac{2}{3} \frac{e \varrho \hbar^4 s^2 \sqrt{2\pi}}{\mu (k_B T)^{3/2}} \tag{3.16}$$

Hierbei ist μ die Beweglichkeit der Elektronen (low field electron mobility) in festem Argon. Die Beweglichkeit in festem Argon wurde bisher lediglich in einem Temperaturbereich nahe des Tripelpunkts gemessen. Miller et al. [Mil68] geben den Wert (a) μ(T=83,8K) = 1000 cm^2/Vs an. Neuere Messungen der Hall-Beweglichkeit von Ascarelli [Asc89] liefern einen sehr viel größeren Wert von (b) μ(T=83,8K) = 2820 cm^2/Vs. Als Grund für die Differenz dieser Meßwerte wird eine unterschiedliche Probenqualität angegeben.

Für Streuung an akustischen Phononen ist die Beweglichkeit der Elektronen proportional zu $T^{-3/2}$ [Con67]. Diese Näherung liefert für $T = 8$ K Beweglichkeiten von μ(T=8K) $\approx$ 33900 cm^2/Vs für (a) bzw. μ(T=8K) $\approx$ 95600 cm^2/Vs für (b). Vergleicht man nun die Zahlen, die man beim Einsetzen in die linke und rechte Seite von Gleichung 3.16 erhält, so ergeben sich große Unterschiede:

$$E_d^2 m_e^{5/2} = \quad 8{,}72882 \cdot 10^{-114}\ \mathrm{J^2 kg^{5/2}} \quad \text{für } E_d = 1{,}64 \text{ eV und } m_e = 0{,}48\ m_0$$

$$\frac{2}{3} \frac{e \varrho \hbar^4 s^2 \sqrt{2\pi}}{\mu (k_B T)^{3/2}} = \quad 3{,}88653 \cdot 10^{-113}\ \mathrm{J^2 kg^{5/2}} \quad \text{für (a) [Mil68]} \implies \text{Faktor 4,45}$$

$$\frac{2}{3} \frac{e \varrho \hbar^4 s^2 \sqrt{2\pi}}{\mu (k_B T)^{3/2}} = \quad 1{,}37817 \cdot 10^{-113}\ \mathrm{J^2 kg^{5/2}} \quad \text{für (b) [Asc89]} \implies \text{Faktor 1,58}$$

Die von Ascarelli [Asc89] gemessene Beweglichkeit der Elektronen liefert bei Einsetzen in die rechte Seite von Gleichung 3.16 einen Wert, der sich um den Faktor 1,58 von dem Wert der linken Seite unterscheidet. Setzt man den von Miller et al. [Mil68] angegebenen Wert für die Beweglichkeit ein, so ist der Unterschied noch größer. Abbildung 19 zeigt die zeitliche Abhängigkeit des Energieverlusts der Elektronen und der Elektronentemperatur, die man erhält wenn man in Gleichung 3.10 den Faktor $E_d^2 m_e^{5/2}$ durch die rechte Seite von Gleichung 3.16 ersetzt. Zum Vergleich sind die Spektren mit eingezeichnet, die direkt mit $E_d = 1{,}64$ eV und $m_e = 0{,}48\ m_0$ berechnet wurden.

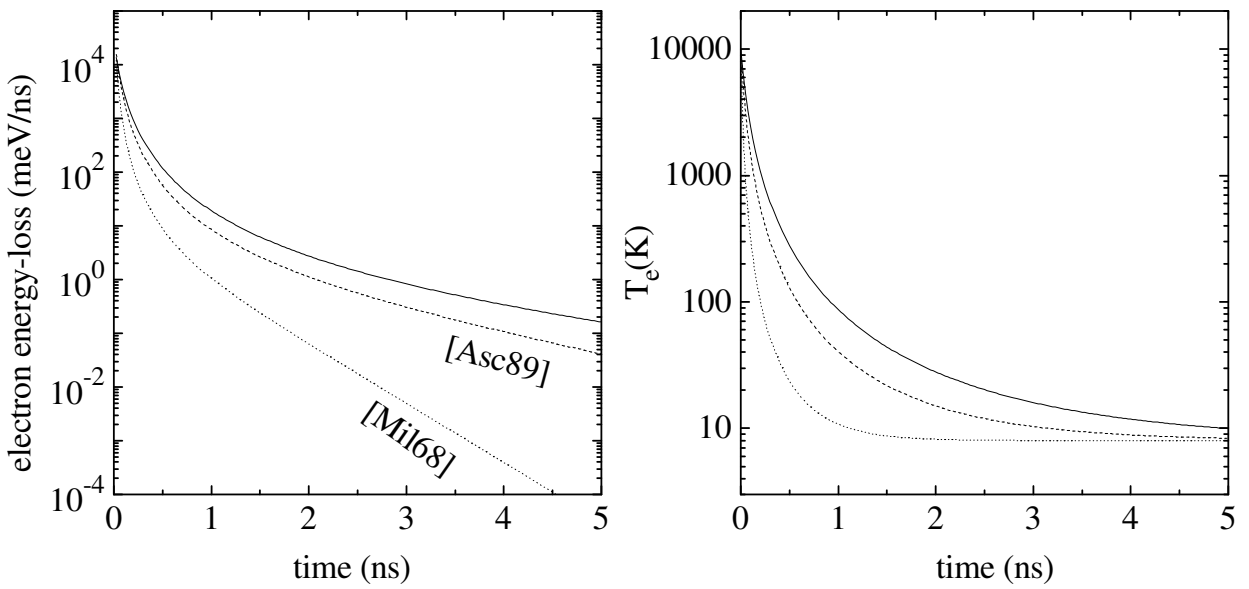


Abbildung 19: Linke Seite: Mittlerer Energieverlust pro Elektron nach Gleichung 3.10. Rechte Seite: Zeitliche Entwicklung der Elektronentemperatur nach Gleichung 3.11. Bei der Rechnung wurde eine anfängliche Elektronenenergie $E_e(t\ =0\text{ns})$ = 1,3 eV und eine ausreichend kleine Zeitschrittweite von 0,001 ns gewählt. Durchgezogene Linien: in Gleichung 3.10 werden E_d = 1,64 eV und m_e = 0,48 m_0 eingesetzt. Gestrichelte und gepunktete Linien: der Faktor $E_d^2 m_e^{5/2}$ aus Gleichung 3.10 wird mit Hilfe von Gleichung 3.16 ersetzt; für die Beweglichkeit der Elektronen werden die Werte aus [Mil68] (gepunktete Linien) und aus [Asc89] (gestrichelte Linien) eingesetzt.

Fazit: Auch wenn es mit Hilfe des Elektron-Loch Rekombinationsmodells nicht möglich ist, genaue Thermalisierungszeiten zu berechnen, so bestätigt sich doch der Trend, daß die Thermalisierungszeit in dem leichteren Edelgas Argon kürzer ist als in den schwereren Edelgasen Krypton und Xenon (vergl. [Kis00] [Ste99b]). Bei den Messungen an festem Argon (Vergl. Kapitel 4) wurden Rekombinationszeiten im Bereich einiger Nanosekunden beobachtet, was von der Größenordnung her gut mit den im Rekombinationsmodell berechneten Zeiten übereinstimmt.

Die Thermalisierungszeit von festem Neon wurde an dieser Stelle nicht berechnet. Sie ist nach dem Trend noch kleiner als die von festem Argon. Das Rekombinationsmodell zeigt, daß im Gegensatz zu den schweren Edelgasen Xenon und Krypton in den leichten Edelgasen Argon und Neon die Relaxationszeit kürzer sein kann als die Lebensdauer des Zustands.

3.3.2 Modell der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung

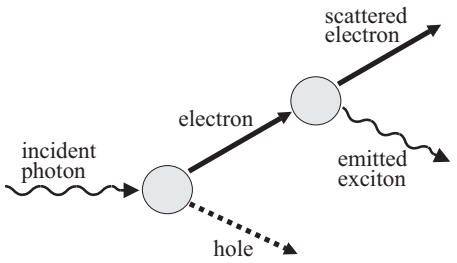


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Inelastischen Streuung von Photoelektronen.

Bereits 1976 wurden von Möller et al. [Moel76] mit zunehmender Photonenenergie stufenartige Anstiege der Quantenausbeute im Anregungsspektrum der M-Bande gemessen. Die Schwellenenergien für diese Stufen lagen nahe bei der Summe aus Bandlückenenergie und Vielfachen der Energie des n = 1 Exzitons. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist die Inelastische Elektron-Elektron Streuung: Bei einer Anregung mit der Energie $E \approx 2 \cdot E_g$ entsteht ein freies Elektron-Loch Paar. Das Photoelektron mit der Energie $\Delta E \approx E_g$ bewegt sich frei im Kristall und kann inelastisch an Valenzelektronen gestreut werden und dabei ein zusätzliches Elektron-Loch Paar oder Exziton erzeugen. Das Photoelektron selbst wird dabei in einen niedrigeren Zustand im Leitungsband gestreut. So erhält man am Ende zwei Anregungen pro absorbiertem Photon (siehe Abbildung 20).

Im Lumineszenzspektrum mißt man eine deutliche Erhöhung der Quantenausbeute, wenn die Photonenenergie den Schwellwert für die Inelastische Streuung überschreitet. Eine theoretische Berechnung der Schwellenenergie für Kristalle mit komplizierter Bandstruktur ist sehr schwierig und bisher gibt es nur zwei vereinfachte Modelle, die in den nächsten Absätzen kurz dargestellt werden.

Single-Parabolic-Branch-Band (SPBB) Modell

Bei dieser Theorie betrachtet man vereinfacht einen Kristall mit parabolischem Valenz- und Leitungsband, wobei sich die Extrema am Γ-Punkt der Brillouinzone bei $\vec{k}$ = 0 befinden [Lus96]. Eine Photoabsorption führt bei diesem Modell zu einem direkten Interbandübergang, bei dem im Leitungsband ein Elektron mit der effektiven Masse m_e und im Valenzband ein Loch mit der effektiven Masse m_h erzeugt wird. Die vom Kristall absorbierte Energie $h\nu - E_g$ wird zwischen dem Photoelektron und dem Loch im Verhältnis m_h/m_e aufgeteilt (siehe Formel 3.18). Vernachlässigt man bei der nachfolgenden inelastischen Streuung eine Wechselwirkung mit Phononen und ist $m_e < m_h$, so erhält das Photoelektron den größeren Anteil der Energie. Nach den Gesetzen der Energieerhaltung und der Erhaltung des Quasiimpulses (Wellenvektor $\vec{k}$) kann dieses primäre Elektron genau dann ein sekundäres Elektron-Loch Paar oder Exziton erzeugen, wenn seine kinetische Energie im Leitungsband größer ist als der Bandabstand E_g (bzw. die Energie des n=1 Exzitons E_{ex}). Im folgenden werden nur die Rechnungen zur Erzeugung sekundärer Exzitonen vorgestellt, da die Formeln für sekundäre Elektron-Loch Paare beinah identisch mit diesen sind (man muß nur jedes E_{ex} durch ein E_g ersetzen). Für die kinetische Schwellenenergie des Photoelektrons zur Erzeugung sekundärer Exzitonen ergibt sich:

$$E_{th}^{ex} = E_{th}^{pe} = E_g + E_{ex} \cdot \left(\frac{2m_e + m_h}{m_e + m_h} \right) \tag{3.17}$$

wobei E_g der Bandabstand und E_{ex} die Energie des n=1 Exzitons ist. Die zur Erzeugung des Photoelektrons benötigte Photonenenergie berechnet sich nach [Vas96] durch die allgemeine Formel:

$$h\nu_{th} = E_{th}^{pe} + E_{th}^{h} \quad wobei \quad E_{th}^{h} = \frac{m_e}{m_h} \cdot (E_{th}^{pe} - E_g) \tag{3.18}$$

die kinetische Energie des Lochs darstellt, welches zu dem Photoelektron mit der Energie E_{th}^{pe} gehört. Damit erhält man für die Photonenenergie zur Erzeugung sekundärer Exzitonen:

$$h\nu_{th}^{ex} = E_g + E_{ex} \cdot \left(1 + 2\frac{m_e}{m_h}\right) \tag{3.19}$$

Die Produktionsrate in der Nähe des Schwellwerts ist:

$$W_{ex}(E) \propto \sqrt{E - E_{th}^{ex}} \tag{3.20}$$

Wenn man die Wechselwirkung der Photoelektronen mit den Phononen berücksichtigt, so ist die Erhaltung des Quasiimpulses schon bei $E_i = E_g$ gegeben und man erhält für die Schwellenenergie zur Bildung eines sekundären Exzitons die Gleichung:

$$h\nu_{th}^{ex} = E_g + E_{ex} \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right) \tag{3.21}$$

Für Halbleiter mit kleiner Bandlücke liefert das SPBB-Modell sehr gute Ergebnisse. Bei festem Argon zeigen die Messungen jedoch einen Schwellwert, der ca. 1 eV unterhalb des durch Gleichung 3.21 vorhergesagten Wertes liegt. Der Grund hierfür ist, daß bei Isolatoren mit großer Bandlücke die bei einer Anregung übertragenen Impulse $\vec{k}$ größer sind als die Dimension der ersten Brillouinzone. Im folgenden Abschnitt soll daher ein weiterführendes Modell vorgestellt werden, das eine genauere Berechnung der Schwellenenergien und Produktionsraten für sekundäre elektronische Anregungen in Isolatoren ermöglicht.

Multiple-Parabolic-Branch-Band (MPBB) Modell

Das MPBB-Modell [Vas98] [Vas99] liefert analytische Ausdrücke für Schwellenenergien und Produktionsraten von sekundären Elekron-Loch Paaren bzw. Exzitonen in Isolatoren mit großer Bandlücke. In diesem Modell wird das Leitungsband näherungsweise durch einen Satz parabolischer Bänder beschrieben. Weiterhin nimmt man an, daß die Elektronen so hoch ins Leitungsband angeregt werden, daß die Näherung freier Elektronen mit der Masse $m_e = m_0$ benutzt werden kann. Die Leitungsbänder sind (in der Darstellung des erweiterten Brillouinzonen Schemas Ω_{inf}) gegenüber der ersten Brillouinzone um den reziproken Gittervektor $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ verschoben. Betrachtet man nur die erste Brillouinzone Ω_B, so gibt $\vec{G}$ den Zweig der Dispersionsrelation an. Die allgemeine Form der Dispersionsrelation für Elektronen im Leitungsband lautet:

$$E_e(\vec{k}) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_e}, \;\; \vec{k} \in \Omega_{\text{inf}} \quad oder \quad E_e^G(\vec{k}) = \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{G})^2}{2m_e}, \;\; \vec{k} \in \Omega_B \tag{3.22}$$

wobei der Energienullpunkt am Boden des Leitungsbandes liegt. Jeder Zustand im Leitungsband wird so eindeutig durch $\vec{k}$ und $\vec{G}$ beschrieben. Für die Löcher im Valenzband gilt analog zu Gleichung 3.22:

$$E_h(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} + E_g, \quad \vec{k} \in \Omega_{\text{inf}} \tag{3.23}$$

m_h ist die isotrope effektive Lochmasse. Die Breite des Valenzbands ist gegeben durch $\hbar^2(k_{B,max})^2/2m_h$, wobei $k_{B,max}$ der größte Abstand zwischen Γ-Punkt und der Brillouin-Zonengrenze ist. Im MPBB-Modell kann das Photoelektron nicht nur im gleichen Zweig wie im SPBB-Modell gestreut werden, sondern es kann auch von einem Zweig $\vec{G}$ in einen anderen mit $\vec{G}_1 \neq \vec{G}$ gestreut werden, was einem sogenannten Umklapp-Prozeß entspricht.

Für Elektronen mit einer Energie kleiner als $\hbar^2(k_{B,min})^2/2m_e$, wobei $k_{B,min}$ der kleinste Abstand zwischen Γ-Punkt und der Brillouin-Zonengrenze ist, gibt es nur den Zweig mit $\vec{G} = 0$. Es sind daher in der Streuregion bei der Bildung sekundärer Anregungen nur Übergänge vom Valenzband in den Zweig des Leitungsbandes mit $\vec{G} = 0$ möglich.

Schwellenenergien

Die Schwellenenergien kann man berechnen, indem man sich überlegt, bei welchen Energien des Photoelektrons die Erzeugungsrate $W_G(E)$ von sekundären Anregungen den Wert Null hat. Da bei dem MPBB-Modell auch Übergänge in andere Zweige des Leitungsbandes möglich sind, erhält man für die kinetische Energie der Photoelektronen zur Erzeugung von sekundären Exzitonen durch Stöße eine obere und eine untere Schwelle:

$$E^{\pm}_{th,G} = E_{th,G=0} \pm 2\mu\sqrt{E_G(1+\mu)(E_{ex}+\mu E_G)} + \mu(1+2\mu)E_G \tag{3.24}$$

mit $E_{th,G=0} = (1+\mu)E_{ex}$ und $\mu = m_e/(m_e+m_h)$. Man beachte, daß μ an dieser Stelle nicht die reduzierte Masse darstellt.

Analog kann man die Schwellenenergie für die Erzeugung sekundärer Elektron-Loch Paare berechnen, wenn man in der oberen Formel E_{ex} durch E_g, die Absorptionsschwelle zur Bildung von Elektron-Loch Paaren, ersetzt. Aus physikalischen Gründen ist es sinnvoll, nur die untere Schwelle E^-_{th} zu berücksichtigen. Der Schwellwert für die Photoanregung sekundärer Exzitonen bzw. Elekron-Loch Paare ergibt sich damit zu $E_{th} = E_g + E^-_{th,G}$. In Abbildung 21 ist die Schwellenenergie E_{th} zur Erzeugung von Exzitonen in Argon in Abhängigkeit vom reziproken Gittervektor G dargestellt. Zum Vergleich wurde einmal $m_e = m_0$ und einmal $m_e = 0{,}48\ m_0$ gesetzt. Die zugehörige Tabelle 10 zeigt für fünf verschiedene Übergänge die berechneten unteren Schwellwerte zur Erzeugung sekundärer Exzitonen [Vas98]. Die Übergänge sind mit den Ziffern 1 bis 5 durchnummeriert.

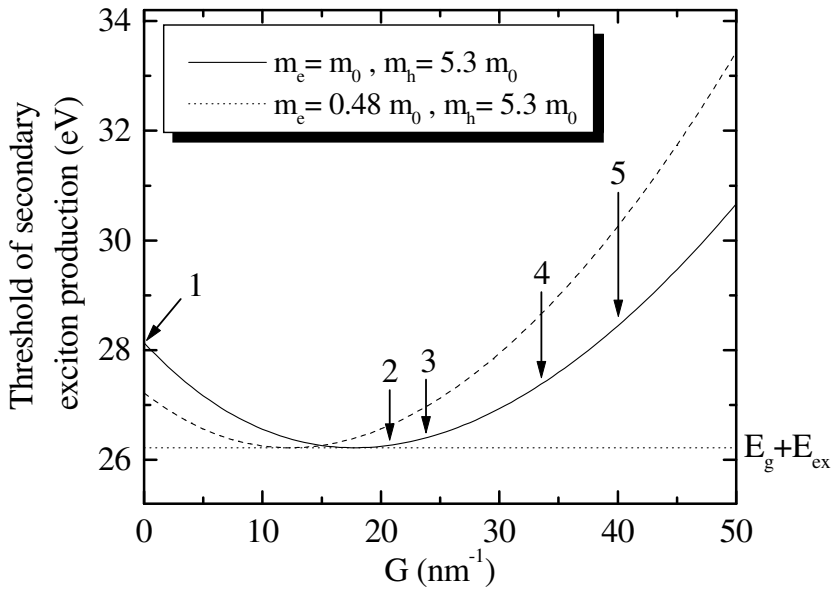


Abbildung 21: Untere Schwelle für die Stoßproduktion von n = 1 Exzitonen und Elektron-Loch Paaren in festem Argon nach Gleichung 3.24 in Abhängigkeit vom reziproken Gittervektor G. Es wurden folgende Parameter verwendet: E_g = 14,16 eV, E_{ex} = 12,06 eV, m_h = 5,3 m_0 und $m_e = m_0$ bzw. m_e = 0,48 m_0. Die Ziffern 1 bis 5 markieren die in Tabelle 10 angegebenen Gittervektoren, die zu Übergängen von verschiedenen Zweigen in den Zweig mit $G = 0$ gehören.

	1	2	3	4	5
Richtung	jede	Γ - L	Γ - X	Γ - K	Γ - [3,1,1]
G	0	$2\pi\sqrt{3}/a$	$4\pi/a$	$4\pi\sqrt{2}/a$	$2\pi\sqrt{11}/a$
n_G	1	8	6	12	24
$\Longrightarrow G[nm^{-1}]$	0	20,52	23,70	33,51	39,30
$E^-_{th,ex}$ für $m_e = m_0$	28,13	26,26	26,39	27,37	28,31
$E^-_{th,ex}$ für m_e = 0,48 m_0	27,22	26,61	26,96	28,65	30,06

Tabelle 10: Nach dem MPBB-Modell berechnete untere Schwellwerte zur Erzeugung sekundärer Exzitonen in festem Argon für fünf verschiedene Zweige G im reziproken Gitter [Vas98].

Verglichen mit dem SPBB-Modell (hier der Spezialfall $G = 0$) , liegt die untere Schwellenenergie $E^-_{th}(G)$ deutlich niedriger als $E_{th}(G = 0)$. Der Übergang des Photoelektrons vom nächstgelegenen Zweig mit $G = 2\pi\sqrt{3}/a$ hat die niedrigste Schwellenenergie E^{ex}_{th} = 26,26 eV (Vergleich mit experimentellen Werten, siehe Abschnitt 4.4.1). Die Kurve für m_e = 0,48 m_0 liefert noch höhere Schwellwerte, die nicht so gut zu den experimentellen Werten passen. Man kann daraus schließen, daß die Elektronen tatsächlich (wie im MPBB-Modell angenommen) sehr hoch in Leitungsband angeregt werden, wo die Näherung freier Elektronen mit der Masse $m_e = m_0$ gilt.

Berechnung der Produktionsraten in der Nähe der Schwellenenergie

Im MPBB-Modell lassen sich die Produktionsraten für verschiedene Zweige sekundärer Anregungen mit Hilfe des Imaginärteils der dielekrischen Funktion berechnen (ausführliche Herleitung in [Vas99]). Bei dieser Rechnung wird der Streuprozeß als Emission virtueller longitudinaler Photonen gefolgt von ihrer Absorption im Kristall betrachtet. Man erhält einen allgemeinen Ausdruck für die Erzeugungsraten $W_G(E)$ von sekundären Exzitonen und Elektron-Loch Paaren durch Stöße eines Photoelektrons mit der kinetischen Energie E [Vas99]:

Für $G \neq 0$:

$$W_G(E) = \frac{\beta}{\tau_0} \frac{(E_g - E_{ex})^{3-\alpha}}{|\varepsilon|^2 E_g E^-_{th,G} \sqrt{E_G E^-_{th,G}}} \left[1 + \mu \sqrt{\frac{E_G}{E^-_{th,G}}}\right] (E - E^-_{th,G})^{\alpha} \tag{3.25}$$

Für $G = 0$:

$$W_0(E) = \frac{\beta_0}{\tau_0} \frac{(E_g - E_{ex})^{2-\alpha_0}}{|\varepsilon|^2 E_g E} (E - E_{th,G=0})^{\alpha_0} \tag{3.26}$$

mit $|\varepsilon|^2 = 10$, $E_G = \hbar^2 G^2 / 2m_e$, $\mu = m_e/(m_e + m_h)$, dem Schwellwert $E_{th,G=0} = (1+\mu)E_{ex}$ und

$$\frac{1}{\tau_0} = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{m_e}{\hbar^3} = 4,14 \cdot 10^{16} s^{-1} \tag{3.27}$$

Die Werte für die Parameter $\alpha, \beta, \alpha_0, \beta_0$ sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

	α	β	α_0	β_0
n=1 Exziton	1,5	$\frac{16(1-\mu)^{3/2}}{3\mu}$	0,5	$32(1-\mu)^{3/2}$
Elektron-Loch Paar mit Wechselwirkung	2,5	$\frac{16(1-\mu)^{3/2}}{15\mu(1+\mu)}$	1,5	$\frac{32(1-\mu)^{3/2}}{3(1+\mu)}$
Elektron-Loch Paar ohne Wechselwirkung	3	$\frac{1}{2\mu}\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^{3/2}$	2	$\left(\frac{1-\mu}{1+\mu}\right)^{3/2}$

Tabelle 11: MPBB-Parameter für die Gleichungen 3.25 und 3.26 für verschiedene Typen sekundärer Anregungen [Vas99].

Die gesamte Produktionsrate berechnet sich nun aus der Summe der Produktionsraten für die Übergänge von verschiedenen Zweigen $\vec{G}$:

$$W(E) = \sum_{\vec{G}} W_{\vec{G}}(E) = \sum_{|G|} n_G W_{|G|}(E) \tag{3.28}$$

wobei n_G die Anzahl aller möglicher Vektoren $\vec{G}$ mit dem gleichen $|\vec{G}| = G$ im reziproken Raum angibt (siehe Tabelle 10). Die nach den Gleichungen 3.25 und 3.26 berechneten partiellen Raten und die Gesamtrate (Gleichung 3.28) für die Stoßproduktion sekundärer Exzitonen in festem Argon sind in Abbildung 22 dargestellt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 11 sowie im Text angegeben ($|\varepsilon|^2 = 10$).

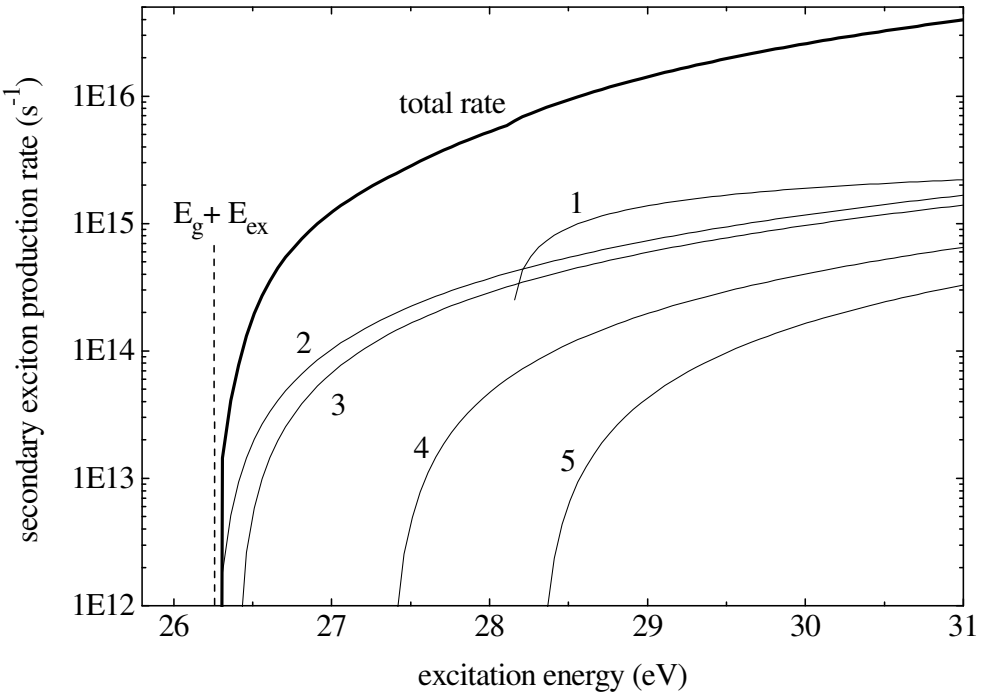


Abbildung 22: Produktionsraten sekundärer Exzitonen in festem Argon nach dem MPBB-Modell. Die dünnen Linien zeigen die partiellen Produktionsraten der einzelnen Zweige (Gleichung 3.25 und 3.26), wobei die Nummern 1 bis 5 die für die jeweiligen Übergänge aus Tabelle 10 stehen. Die dicke Linie zeigt die gesamte Produktionsrate berechnet nach Gleichung 3.28.

Relative Wahrscheinlichkeit für die Produktion von Exzitonen

Die inelastische Streuung von Elektronen kann zu zwei unterschiedlichen Anregungen führen: (i) Exzitonen im gebundenen Zustand (n = 1, ...) und (ii) freie Elektron-Loch Paare. Die relative Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung sekundärer Exzitonen in diesem Streuprozeß ist

$$R(E) = \frac{W^{ex}(E)}{W^{ex}(E) + W^{e-h}(E)}. \tag{3.29}$$

In der bisherigen Betrachtung wurde die Streuung an Phononen vernachlässigt. Im Schwellbereich der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung können die Raten für die Erzeugung sekundärer Exzitonen und für die Streuung an Phononen aber durchaus vergleichbar sein, d.h. gemäß Gleichung 3.10 werden Photoelektronen aus dem Bereich der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung herausgestreut. Dies kann zu einer Umverteilung der Bildungsanteile von sekundären Exzitonen und Elektron-Loch Paaren führen.

Man sollte daher die Phononen-Streuprozesse bei der Rechnung mit berücksichtigen. In der Nähe des Schwellwerts $E^{-}_{th,G}$ kann man die Näherung $W(E) \approx C(E - E_{th})^{\alpha}$ benutzen und erhält dann für die Wahrscheinlichkeit der sekundären Exzitonenproduktion die Gleichung

$$R^{ph}(E) = R(E)\left[1 - exp\left(-\frac{C(E - E_{th})^{\alpha+1}}{S_{ph}(E_{th})}\right)\right]. \tag{3.30}$$

Hierbei ist $S_{ph}(E)$ die Geschwindigkeit der Energieverluste primärer Elektronen mit der Energie E durch Phononen-Streuprozesse. Der Faktor $[1 - exp...]$ bewirkt eine Verschiebung des Schwellwerts ('Glättung der Schwelle') für die Produktion von sekundären Exzitonen zu höheren Energien. Dieser Effekt ist in Abbildung 23 für verschiedene Werte von S_{ph} dargestellt.

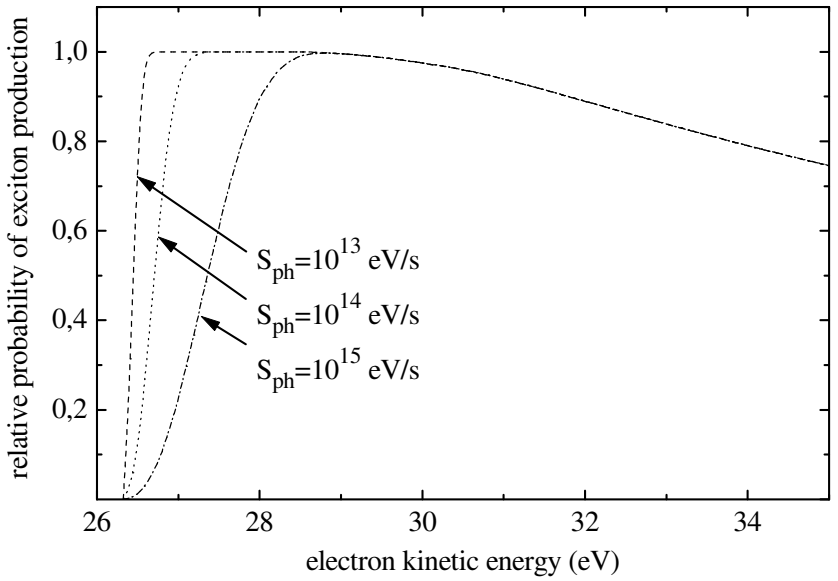


Abbildung 23: Relative Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung sekundärer Exzitonen in einem Streuprozeß berechnet nach Gleichung 3.30. Für die Phononen Relaxationsrate S_{ph} wurden drei verschiedene Werte eingesetzt ($S_{ph} = 10^{13}$ eV/s, 10^{14} eV/s, 10^{15} eV/s).

Die Werte, die hier für $S_{ph}(E)$ eingesetzt wurden, scheinen allerdings recht unrealistisch zu sein. Nach dem Modell der Elektron-Loch Rekombination (vergl. Abschnitt 3.3.1) läßt sich der mittlere Energieverlust pro Elektron berechnen. Nach Gleichung 3.10 erhält man damit für Elektronen mit einer anfänglichen kinetischen Energie von 12 eV eine Energieverlustrate von $7 \cdot 10^{11}$ eV/s, was weit unterhalb den hier verwendeten Werten liegt.

3.3.3 Elektronischer Polaronen-Komplex

Von Devreese et al. [Dev72] [Kun72] wird zur Erklärung des Anstiegs in den Anregungsspektren eine andere Erzeugungsmöglichkeit sekundärer Exzitonen vorausgesagt: Die simultane Anregung eines freien Exzitons (gebundenes Elektron-Loch Paar) und eines freien Elektron-Loch Paares durch ein einzelnes Photon. Eine solche simultane Anregung wird als Elektronischer Polaronen-Komplex bezeichnet. Das freie Elektron bzw. Loch, das von einer virtuellen Exzitonenwolke umgeben ist, wird elektronisches Polaron genannt. Die virtuellen Exzitonen beschreiben hierbei die elektronische Polarisation, die durch das Elektron oder Loch induziert wird. Es können zwei verschiedene Typen des Elektronischen Polaronen-Komplexes auftreten: beim **gebundenen Komplex** ist das 'dressed' Elektron (ein Elektron mit Polarisationswolke) über die Coulomb Wechselwirkung an das 'dressed' Loch gebunden. Aus der virtuellen Exzitonenwolke kann ein reelles Exziton emittiert werden. Insgesamt werden also zwei Exzitonen erzeugt. Bei dem **freien Komplex** vernachlässigt man die Coulomb Wechselwirkung. Es entsteht ein freies Elektron-Loch Paar und ein Exziton.

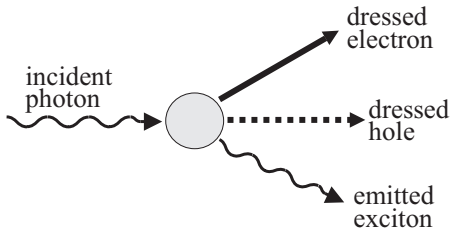


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Elektronischen Polaronen-Komplexes nach [Dev72].

Die Kopplungskonstante α, die die Stärke der Kopplung zwischen dem Elektron mit Polarisationswolke und dem Kristallgitter beschreibt, wird folgendermaßen berechnet [Her69] [Dev72]:

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right)\frac{e^2}{R_{pol}} \cdot \frac{1}{E_{ex}} \qquad mit \qquad R_{pol} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e E_{ex}}} \tag{3.31}$$

Hierbei bezeichnet m_e die effektive Masse des Elektrons im Leitungsband, E_{ex} die Exzitonenenergie und ε_∞ die hochfrequente Dielektrizitätskonstante. R_{pol} gibt den halbklassischen 'Radius' des Elektronischen Polarons an. Setzt man in die obere Gleichung die Werte für Argon und Neon ein, so erhält man für das n=1 Exziton (mit $\varepsilon_{\infty,Ar} = 1{,}66$ und $\varepsilon_{\infty,Ne} = 1{,}24$ [Bac88], m_e aus Tabelle 6, E_{ex} aus Tabelle 7):

Argon: $R_{pol} = 0{,}81$ Å, $\alpha = 0{,}29$

Neon: $R_{pol} = 0{,}51$ Å, $\alpha = 0{,}16$

Die Kopplungskonstanten liegen also in der gleichen Größenordnung wie die der Halogenide, die in [Her69] [Dev72] berechnet wurden. Aus der Kopplungskonstante kann nun nach einer komplizierten Gleichung (siehe [Dev72]) die optische Absorption, die durch die Wechselwirkung zwischen dem 'dressed' Elektron und seinem elektrischen Polarisationsfeld entsteht, sowie die Energieverlustfunktion berechnet werden. Die Erzeugung des Elektronischen Polaronen-Komplexes sollte als Resonanz in den Spektren erkennbar sein. Beim **freien Polaronen-Komplex** erhält man eine Schwellenenergie und ein Maximum in der optischen Absorption bei den Anregungsenergien:

$$h\nu_{th} = E_g + E_{ex} \qquad und \qquad h\nu_{max,Absorption} = E_g + 1,2 \cdot E_{ex} \tag{3.32}$$

Das Maximum der Energieverlustfunktion liegt bei der Anregungsenergie [Kun72]:

$$E_{max,Energieverlustmessungen} = E_g + 1,25 \cdot E_{ex} \tag{3.33}$$

Für festes Argon ergeben sich nach Gleichung 3.32 die Werte $E_{th} = 26{,}22$ eV, $E_{max} = 28{,}63$ eV in Absorptionsspektren bzw. $E_{max} = 29{,}235$ eV in Energieverlustspektren und für festes Neon $E_{th} = 38{,}94$ eV, $E_{max} = 42{,}41$ eV in Absorptionsspektren bzw. $E_{max} = 43{,}28$ eV in Energieverlustspektren .

Für den **gebundenen Polaronen-Komplex** wird in [Kun72] eine Schwelle bei der Anregungsenergie $h\nu_{th} = 2E_{ex}$ angegeben. Diese Schwelle ist in den Anregungsspektren von Argon und Neon nicht zu sehen. Daher soll an dieser Stelle auf den gebundenen Polaronen-Komplex nicht weiter eingegangen werden.

An sich erwartet man für eine solche Mehrteilchenanregung einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt. Einen interessanten Hinweis darauf, daß dieser doch nicht so klein ist, liefert eine Arbeit von Hermanson [Her69]. Hermanson berechnete die Wahrscheinlichkeit für eine Zweiexzitonenanregungen im Verhältnis zur Einexzitonenanregung. Für festes Argon erhält man eine Wahrscheinlichkeit von immerhin 3,2 %. Für festes Neon wurde die Wahrscheinlichkeit nicht berechnen, da in die Formel die effektive Lochmasse mit eingeht, die für festes Neon nur sehr ungenau bekannt ist. Aus den Ergebnissen von festem Xenon und Krypton ergibt sich jedoch der Trend, daß die Wahrscheinlichkeit für eine Zweiexzitonenanregung von den schweren Edelgasen zu den leichteren hin abnimmt. Die Wahrscheinlichkeit für Neon ist also kleiner als die von Argon.

3.4 Defektbildung in Edelgasfestkörpern

Bei den Messungen an festem Argon und Neon wurde ein starker Einfluß der Bestrahlungsdauer, d.h. der strahlungsinduzierten Defektbildung, auf die Spektren beobachtet. Die Bildungsmechanismen von strahlungsinduzierten Defekten wurden zwar im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, aber zum besseren Verständnis soll an dieser Stelle das DFIET-Modell (Defect Formation Induced by Electronic Transitions) für feste Edelgase am Beispiel von Argon kurz erklärt werden. Das Modell wurde von Savchenko et al. [Sav94] entwickelt.

Das grundlegende Prinzip der elektronisch induzierten Defektbildung ist die Umwandlung von elektronisch potentieller Energie in kinetische Energie der Gitteratome. Die notwendigen Voraussetzungen für diese Umwandlung sind:

1. Es muß lokalisierte elektronische Anregungen geben.
2. Die bei der Lokalisierung frei werdende Energie muß größer sein als die Schwellenenergie für die Defektbildung.
3. Die Lokalisierungszeit der Exzitonen muß größer sein als die für die Defektbildung benötigte Zeit.

Zunächst betrachten wir die möglichen Kanäle der Energierelaxation elektronischer Anregungen, die zu einer Defektbildung führen könnten [Sav96a]: Ein Kristall wird oberhalb von E_g in die Region der Interbandübergänge angeregt. Freie Elektronen (e^-) und Löcher (Ar_h^+) werden gebildet. Die Löcher können im regulären Gitter lokalisiert werden (self-trapped hole STH), wobei die Energie $\Delta E^+(STH)$ frei wird:

$$Ar + Ar_h^+ \longrightarrow Ar_2^+ + \Delta E^+(STH) \tag{3.34}$$

Die so entstandenen lokalisierten Löcher (Ar_2^+) können nun mit den Elektronen dissoziativ rekombinieren, wobei die Energie $\Delta E(DR)$ frei wird:

$$Ar_2^+ + e^- \longrightarrow Ar + Ar_{ex}^* + \Delta E(DR) \tag{3.35}$$

Es entstehen freie Exzitonen (Ar_{ex}^*), die im nächsten Schritt lokalisiert werden und dann molekular lokalisierte Exzitonen M-STE (Ar_2^*) oder atomar lokalisierte Exzitonen a-STE (Ar^*) bilden (vergl. Abbildung 14). Die Lokalisierung ist begleitet von einem Energieverlust $\Delta E^*(M-STE)$ während der Bildung eines molekularen Zentrums, bzw. $\Delta E^*(A-STE)$ während der Bildung eines atomaren Zentrums. Die zugehörigen Reaktionsgleichungen haben die Form:

$$M-STE : Ar + Ar_{ex}^* \longrightarrow Ar_2^* + \Delta E^*(M-STE) \tag{3.36}$$

$$A-STE : Ar_{ex}^* \longrightarrow Ar^* + \Delta E^*(A-STE) \tag{3.37}$$

Diese Zentren zerfallen dann wieder strahlend in ihren Grundzustand. Bei dem Zerfall eines molekularen Zentrums wird die Energie $\Delta E(D)$ an das Gitter abgegeben:

$$M - STE : Ar_2^* \longrightarrow Ar + Ar + \Delta E(D) \tag{3.38}$$

$$A - STE : Ar^* \longrightarrow Ar + \Delta E \tag{3.39}$$

Abschätzungen für den Betrag der frei werdenden Energie bei den Relaxationskanälen eines molekularen Zentrums (M-STE) zeigen, daß die Energien $\Delta E^+(STH) =$ 1,38 eV, $\Delta E(DR) =$ 1,38 eV, $\Delta E^*(M - STE) =$ 0,9 eV, $\Delta E(D) =$ 0,56 eV weitaus größer sind als die Bindungsenergie $E_B =$ 88,8 meV. Demnach müßte die Defektbildung bei allen Prozessen möglich sein. Bei genauerer Betrachtung stellt man jedoch fest, daß bei der Bildung eines M-STEs (Reaktionsgleichung 3.36) keine irreversible Gitterfehlstelle entsteht. Der Grund hierfür ist, daß die Schwingungsrelaxation von Schwingungsniveau zu Schwingungsniveau verläuft. Die bei einem einzelnen Relaxationsschritte frei werdende Energie ist für eine Defektbildung nicht ausreichend.

Die Bildung von Defekten in Argon findet also nur während der Lebenszeit der angeregten Exzitonenzustände und nach dem strahlenden Zerfall der Ar_2^*-Zentren während des Übergangs in den Grundzustand (Reaktionsgleichung 3.38) statt:

- ”excited state mechanism”:

  Der wahrscheinlichste Weg der Defektbildung ist die Verschiebung eines molekularen Zentrums Ar_2^* in die <110> Richtung gefolgt von einer Reorientierung entlang der <100> Richtung, um den Defekt zu stabilisieren. Die neu gebildeten Defekte sind Frenkel-Paare, d.h. ein Atom auf einem Zwischengitterplatz mit einer Hantel-Konfiguration <100> und einer Leerstelle (Bild siehe [Sav94]).

- ”ground state mechanism”:

  Nach dem strahlenden Zerfall der Ar_2^*-Zentren beim Übergang auf den repulsiven Teil des Grundzustands-Energielevels, wir die Energie $\Delta E(D)$ an das Gitter abgegeben, was zu einer Defektbildung führen kann.

Die Defektbildungsrate ist temperaturabhängig. Bei Xe zum Beispiel sinkt bei Temperaturen $T > 30$ K die Defektbildungsrate aufgrund des drastischen Abfalls der Anregungs-Lebensdauer [Zim87]. Messungen an Neon und Xenon und Krypton wurden von Fugol et al. [Fug92a, Fug92b, Fug93] durchgeführt. In festem Ne und Ar findet man lokale Deformationen um die angeregten Zentren im regulären Gitter, was während der Lokalisierung von Exzitonen zu Strukturdefekten führt [Zim87]. Eine Betrachtung der Relaxationskinetik zeigt, daß die Defektbildungswahrscheinlichkeit proportional zur Besetzungszeit der Zustände ist.

4 Messungen an Argon

4.1 Emissionsspektren

Abbildung 25 und Abbildung 26 zeigen typische Emissionsspektren von festem Argon. Sie bestehen aus mehreren spektralen Banden, die (i) im Inneren der Probe (M-Bande: 9,72 eV, a-Bande: 11,54 eV) und (ii) an der Probenoberfläche (W-Bande: 11,38 eV, $^3P_1$-Linie: 11,62 eV, $^1P_1$-Linie: 11,83 eV) entstehen. Die Herkunft der Emissionen wird im folgenden Text erklärt.

H-Bande: Die breite Emission der H-Bande zwischen 5,4 eV und 7,3 eV entsteht in einem Zweistufenprozeß [Ogu98]: (i) Lokalisierung (self-trapping) von Löchern gefolgt von (ii) ihrer Anregung:

(i) $Ar^+ + Ar \longrightarrow Ar_2^+$

(ii) $Ar_2^+ + free\ exciton \longrightarrow (Ar_2^+)^* \longrightarrow Ar^+ + Ar + h\nu$

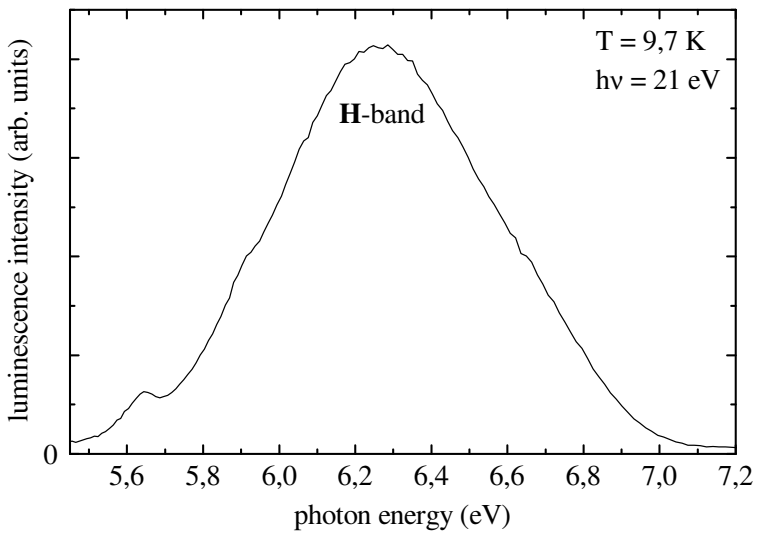


Abbildung 25: Zeitintegrales Lumineszenzspektrum im Bereich der H-Bande bei der Anregungsenergie $h\nu = 21$ eV und $T = 9{,}7$ K. Das Spektrum wurde mit dem Solar Blind Detektor und einem spektralen Auflösungsintervall von $\Delta\lambda = 18{,}7$ Å aufgenommen.

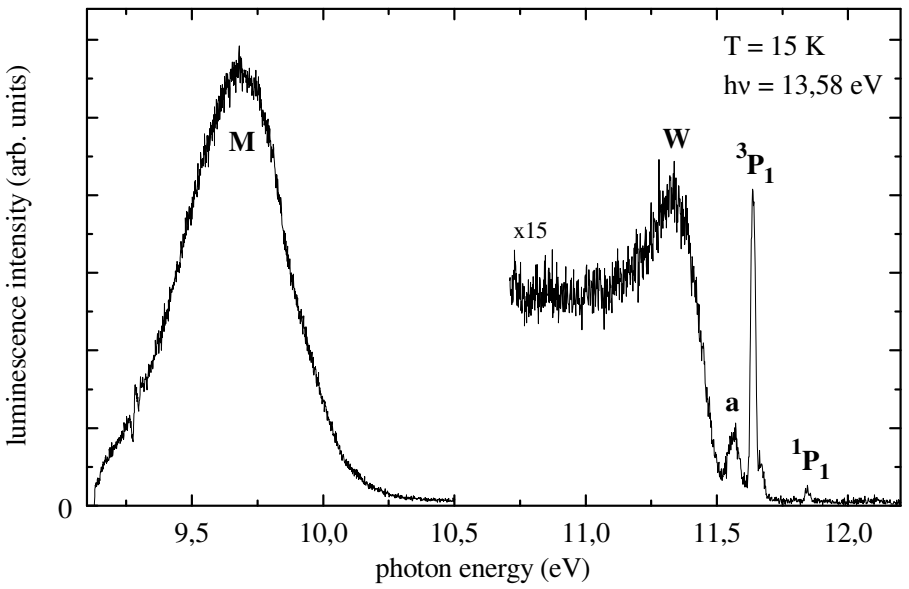


Abbildung 26: Zeitintegrales Lumineszenzspektrum von festem Argon bei der Anregungsenergie $h\nu = 13{,}58$ eV und $T = 15$ K. Es besteht aus der M-Bande des molekularen STEs (M-STE), der W-Bande desorbierender Exzimere, sowie einer relativ scharfen Linie des atomaren STEs (a-STE). Zusätzlich beobachtet man bei 11,64 eV und 11,85 eV die Resonanzfluoreszenzen desorbierender Atome in den angeregten Zuständen $^3P_1$ und $^1P_1$. Die Spektren wurden mit einem hochauflösenden 1m-Monochromator ($\Delta\lambda = 2{,}4$ Å) mit ortsauflösendem Detektor aufgenommen. Der 'Spike' bei ca. 9,3 eV entsteht durch einen Detektorfehler und ist in allen folgenden Emissionsspektren zu sehen.

M-Bande: Die M-Bande bei 9,72 eV entsteht durch den strahlenden Zerfall von molekular lokalisierten Exzitonen (molecular-self-trapped excitons M-STE) und besteht aus den Singlett- und Triplettübergängen $^{1,3}\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^1\Sigma_g^+$. Man findet in der M-Bande zwei Subbänder: die M_1 und M_2 Bande. Ihre Entstehung wird im nächsten Abschnitt ausführlich erläutert.

W-Bande: Die W-Bande nahe 11,38 eV stammt ebenfalls von $^{1,3}\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^1\Sigma_g^+$ Übergängen, aber im Gegensatz zu der M-Bande von Übergängen aus höheren Schwingungsniveaus (hot luminescence) [Fug75]. Durch Experimente an Ar-Proben, die mit einer dünnen Neon-Schicht bedeckt wurden [Roi84], sowie der Analyse der Schichtdickenabhängigkeit der W-Banden Lumineszenz [Hou88], wurde zunächst vermutet, daß die Emission hauptsächlich von an der Probenoberfläche lokalisierten Zentren produziert wird. An der Oberfläche laufen die Vibrations-Relaxationen aufgrund der schwächeren Elektron-Phonon Kopplung langsamer ab und daher können hier auch Emissionen aus höheren Vibrationsniveaus des Exzimers beobachtet werden.

Von Reimann et al. [Rei88, Rei92] konnte anhand von Desorptionsmessungen an festen Argon-Schichten gezeigt werden, daß die W-Bande nicht von an der Probenoberfläche lokalisierten sondern hauptsächlich von desorbierenden Ar_2^* Molekülen emittiert wird. Durch Emissionsbeiträge aus verschiedenen Vibrationsniveaus erhält die W-Bande eine asymmetrische Form [Fug88a].

a-STE und Desorptionslinien: Weiterhin erkennt man im Emissionsspektrum bei 11,54 eV die a-STE Linie von atomar lokalisierten Exzitonen (atomic-self-trapped excitons a-STE) [Fug75]. Die Linien bei 11,62 eV und 11,83 eV sind die Resonanzfluoreszenzen desorbierender angeregter Argon Atome Ar^* in den angeregten Zuständen $^3P_1$ und $^1P_1$ [Klo89]. Bei ganz wenigen Proben war auch eine Emission des freien Exzitons bei 12,06 eV zu sehen. Sie war jedoch so schwach, daß man nicht daran messen konnte.

Die Struktur an der höherenergetischen Seite der $^3P_1$ Emissionslinie wird durch einen Artefakt des ortsauflösenden Detektors verursacht und ist auch in Streulichtmessungen zu beobachten (siehe Abbildung 27).

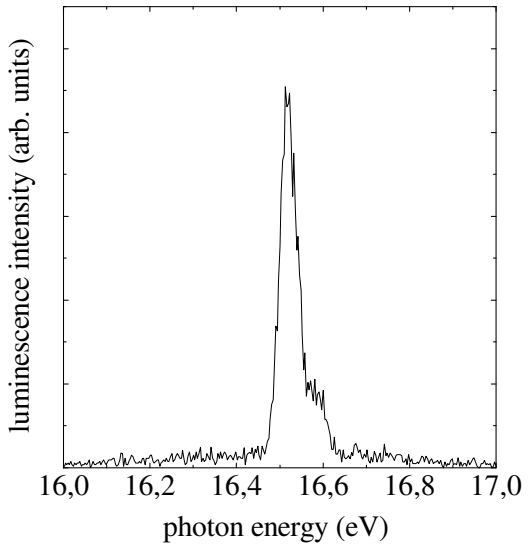


Abbildung 27: Streulicht gemessen mit dem 1m-Monochromator ($\Delta\lambda = 2{,}4$ Å).

4.1.1 Genauere Analyse der M-STE Emission

In festem Argon emittieren die M-STEs die Bande mit der höchsten Quantenausbeute. Da die Entstehung dieser Bande sehr genau bekannt ist, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Untersuchungen der Bildung sekundärer Exzitonen hauptsächlich bei M-STE Emissionsenergien vorgenommen. Die M-Bande ist keine rein gaußförmige Emissionsbande, sondern besteht aus verschiedenen Subbändern. Im folgenden Abschnitt soll die Entstehung dieser Subbänder anhand von gemessenen Emissionsspektren erklärt werden.

Singlett- und Triplettkomponente: Die M-Bande besteht aus der Emission der elektronischen Zustände $^3\Sigma_u^+$ (Triplett-Komponente) und $^1\Sigma_u^+$ (Singlett-Komponente). Diese Zustände kann man anhand ihrer charakteristischen Lebensdauern unterscheiden: in Argon hat die Triplett-Komponente eine typische Lebensdauer von etwa 1-2 μs, die Singlett-Komponente eine Lebensdauer von 1-2 ns. Abbildung 28 zeigt das Emissionsspektrum der M-Bande und dazugehörige

Abklingkurven, die bei den mit Pfeilen angezeigten Emissionsenergien gemessen wurden. In den Abklingkurven sieht man deutlich die kurze Singlett-Komponente. Die Triplett-Komponente erscheint in diesem Zeitausschnitt nur als Untergrund. Ihre Intensität nimmt zur hochenergetischen Seite der M-Bande hin ab. Die genaue Verteilung der Intensitäten von Singlett- und Triplett-Komponente über die M-Bande zeigen die roten und blauen Punkte auf der linken Seite von Abbildung 28. Die Werte wurden aus Fits mehrerer Abklingkurven bei verschiedenen Emissionsenergien ermittelt: Als Maß für die Triplett-Intensität wurde der Mittelwert des Triplett-Untergrunds im Bereich von -12 bis 0 ns gewählt. Als Maß für die Singlett-Intensität dient das Integral der Abklingkurve im Bereich von 0 bis 31 ns nach Abzug des Triplett-Untergrunds. Die so erhaltenen Werte wurden für beide Komponenten mit einer Gaußverteilung angefittet. Die Maxima der Kurven liegen bei 9,72 $\pm$ 0,01 eV (Triplett-Komponente) und 9,83 $\pm$ 0,01 eV (Singlett-Komponente), die Halbwertsbreiten sind 0,46 $\pm$ 0,01 eV (Triplett-Komponente) und 0,52 $\pm$ 0,02 eV (Singlett-Komponente).

Bei den folgenden Anregungsspektren der M-Bande wurde die Emissionsenergie so gewählt, daß die Intensität der Singlett-Komponente möglichst groß im Verhältnis zur Intensität der Triplett-Komponente war. Eine Emissionsenergie von 10,21 eV erwies sich als geeigneter Wert. Bei höheren Emissionsenergien war das Verhältnis zwar noch besser, aber dafür die Gesamtintensität zum Messen zu gering. Die Idee ist, durch das Setzen von geeigneten Zeitfenstern die Lumineszenzanteile von Singlett- und Triplett-Komponente zu trennen. Daß diese Methode bei festem Argon nur bedingt anwendbar ist, wird in den Abschnitten 4.1.2 und 4.5.1 genauer erläutert.

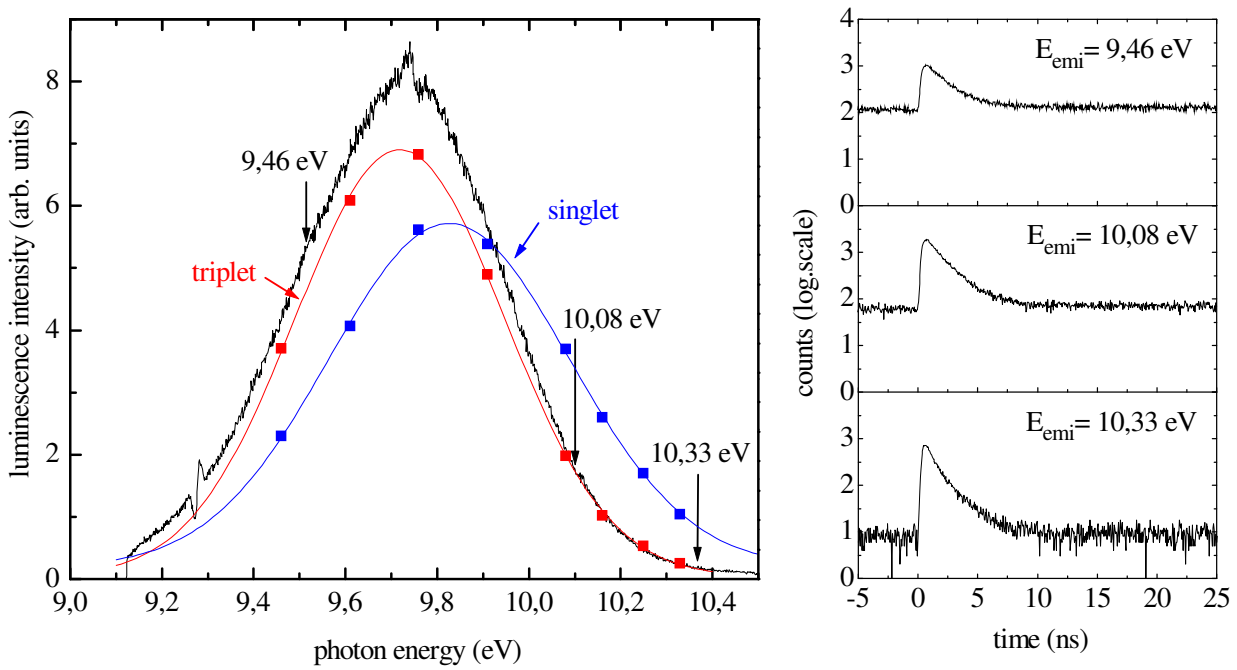


Abbildung 28: Zeitintegrale M-STE Emissionskurve (Anregung mit $h\nu$ = 13,58 eV) mit einigen dazugehörigen Abklingkurven (Anregung mit $h\nu$ = 11,92 eV). Die schwarzen Pfeile zeigen die Emissionsenergien an, bei denen die Abklingkurven gemessen wurden. Die blauen und die roten Punkte sind aus den Abklingkurven gefittete Intensitäten von Singlett- und Triplett-Komponente (Fitmethode wird im Text beschrieben). Diese Punkte wurden mit Gaußkurven verbunden. Die absoluten Intensitäten dieser Kurven sind willkürlich gewählt, also nicht miteinander vergleichbar.

M_1 und M_2 Subbänder: Die M-Bande bei 9,72 eV entsteht durch den strahlenden Zerfall M-STEs, die im regulären Gitter lokalisiert sind (Subband M_2), und Exzitonen, die an Kristallfehlern (wie z.B. Leerstellen) oder strahlungsinduzierten Strukturdefekten lokalisiert werden (Subband M_1). Die Qualität der Proben kann somit aus dem Amplitudenverhältnis der Subbänder $M_2/\ M_1$ bestimmt werden. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer werden immer mehr Defekte gebildet und das Verhältnis $M_2/\ M_1$ ändert sich: die Intensität des Subbands M_2 wird kleiner, während die Intensität von M_1 ansteigt [Bec96b]. Diesen Effekt nennt man DFIET - Defect Formation Induced by Electronic Transitions. Die verschiedenen Defektbildungsmechanismen werden in Abschnitt 3.4 beschrieben.

Abbildung 29 zeigt M-STE Emissionskurven, die an einer unbestrahlten Probe und einer ca. 16 Stunden lang bestrahlten Probe gemessen wurden. Die beiden Subbänder (grüne Kurven) erhält man aus einem Fit mit zwei Gaußkurven. Man erkennt deutlich die Veränderung der Anteile von M_1- und M_2-Bande. Das Gesamtmaximum der M-Bande verschiebt sich von 9,73 eV bei der unbestrahlten Probe zu 9,68 eV bei der 'alten' Probe. Das Verhalten der M_1-'Defektbande' in festem Argon wurde bereits ausführlich in verschiedenen Publikationen [Ogu95b, Ogu95c, Sav96a, Bec96b] beschrieben. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Anregungsspektren hat die M_1-Bande keinen großen Einfluß, da alle Messungen bei einer Emissionsenergie $E_{emi} = 10{,}21$ eV weit oberhalb dieser Bande durchgeführt wurden.

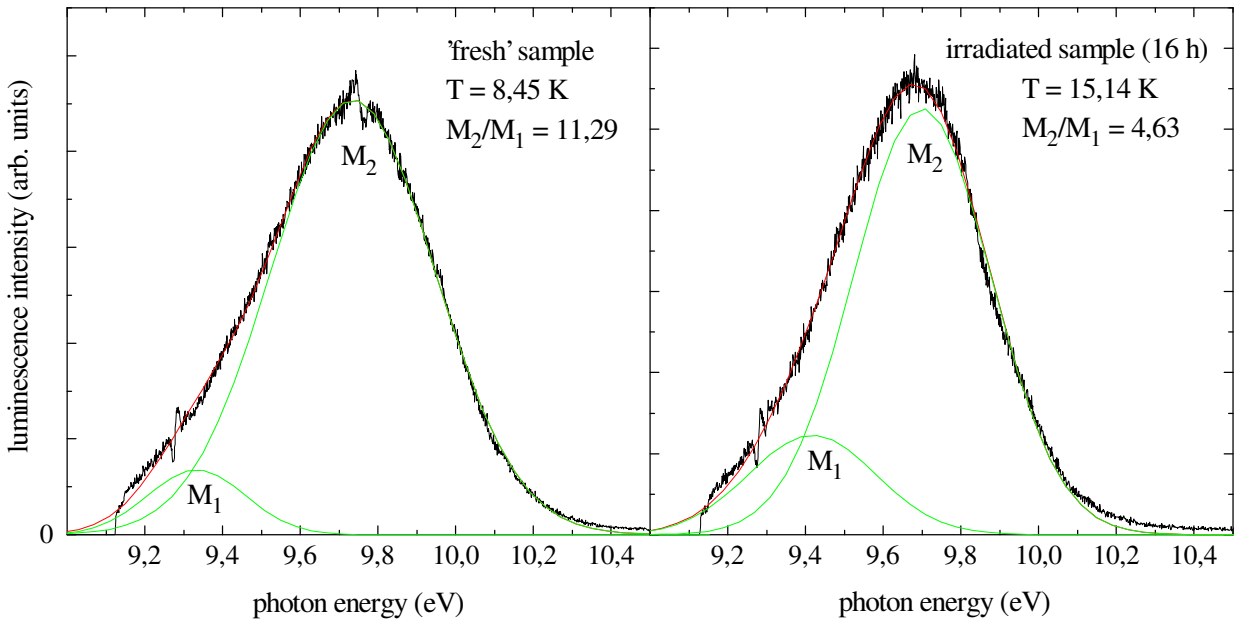


Abbildung 29: Zeitintegrale M-STE Emissionsspektren: a) gemessen an einer 'frischen' Probe b) gemessen an einer ca. 16 Stunden lang bestrahlten Probe. Die Auflösung des 1m-Sekundärmonochromators betrug 2,4 Å. Aus einem Fit mit zwei Gaußkurven erhält man die beiden Banden M_1 und M_2 (grüne Kurven). M_2/M_1 gibt das Verhältnis der Flächen unter den Kurven an.

4.1.2 Zeitaufgelöste Emissionsspektren des M-STEs

Interessante Ergebnisse liefern die Messungen von zeitaufgelösten M-STE Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Abbildung 30 zeigt Emissiosspektren mit kurzem (0 - 0,85 ns, graue Linien) und langem (7,65 - 42,71 ns, schwarze Linien) Zeitfenster, die bei den Anregungsenergien $h\nu < E_g$, $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ und $h\nu > E_g + E_{ex}$ gemessen wurden. Zum besseren Vergleich sind alle Kurvenmaxima auf den gleichen Wert normiert.

Man erkennt, daß die Lage des Maximums und die Halbwertsbreite der M-Bande sich sehr deutlich mit der Anregungsenergie und dem gesetzten Zeitfenster verändern. Bei $h\nu < E_g$ und $h\nu > E_g + E_{ex}$ sind im kurzen Zeitfenster die Maxima zu höheren Energien verschoben und haben eine größere Halbwertsbreite als die Kurven im langen Zeitfenster. Bei einer Anregungsenergie im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ dagegen sind die Lage des Maximums und die Halbwertsbreite von kurzem und langem Zeitfenster nahezu identisch. Zur Auswertung wurden alle gemessenen Spektren mit einer Gaußkurve gefittet. Der Fit der M-Bande mit einer einzigen Gaußkurve ist zwar, wie man im vorigen Abschnitt gesehen hat, nicht ganz richtig, er ist aber ausreichend, um die Lagen der Maxima und Halbwertsbreiten der Kurven zu ermitteln. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 12 angegeben.

Maximum	integral	kurz	mittel	lang	sehr lang
$h\nu =$		0 - 0,85 ns	0,85 - 2,29 ns	2,16 - 4,65 ns	7,65 - 42,71 ns
11,92 eV	9,73	9,87	9,81	9,81	9,73
19,06 eV	9,76	−*	9,78	9,77	9,78
23,13 eV	9,76	9,78	9,78	9,77	9,78
28,61 eV	9,76	9,86	9,84	9,82	9,77

Halbwertsbreite	integral	kurz	mittel	lang	sehr lang
$h\nu =$		0 - 0,85 ns	0,85 - 2,29 ns	2,16 - 4,65 ns	7,65 - 42,71 ns
11,92 eV	0,48	0,65	0,52	0,51	0,47
19,06 eV	0,46	−*	0,46	0,47	0,48
23,13 eV	0,45	0,47	0,47	0,48	0,48
28,61 eV	0,47	0,61	0,51	0,50	0,48

Tabelle 12: M-STE Emissionsspektren wurden (im zwei-Bunch Betrieb) bei verschiedenen Anregungsenergien mit Zeitfenstern gemessen. Einige ausgewählte Kurven sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Spektren wurden mit Gaußkurven gefittet. Zur besseren Übersicht sind hier die Lagen der Maxima und die Halbwertsbreiten der Fitkurven in Tabellenform dargestellt. * In diesem Spektrum war ein starker Streulichtpeak in der 2. Ordnung der Anregungsenergie bei $h\nu = 9{,}53$ eV zu sehen. Es konnte daher nicht gefittet werden.

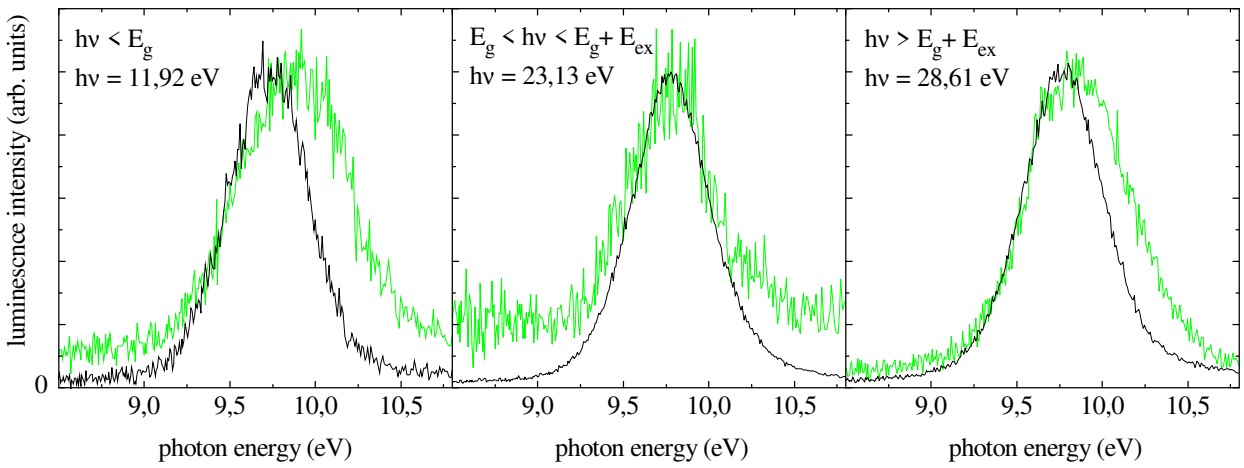


Abbildung 30: M-STE Emissionsspektren mit kurzem (0 - 0,85 ns, graue Linien) und sehr langem (7,65 - 42,71 ns, schwarze Linien) Zeitfenster bei drei verschiedenen Anregungsenergien. Die Spektren wurden mit dem MSP-Detektor am VUV I - Monochromator bei einer Auflösung von 14 Å aufgenommen (zwei-Bunch Betrieb des DORIS-Speicherrings). Zum besseren Vergleich sind die Maxima der Kurven alle auf denselben Wert normiert. Die Energielagen der Maxima und die Halbwertsbreiten der Kurven sind in Tabelle 12 angegeben.

Für die Verschiebung der Maxima bei $h\nu < E_g$ und $h\nu > E_g + E_{ex}$ findet man eine einfache Erklärung, wenn man die Abklingkurven der M-Bande bei diesen Anregungsenergien betrachtet. Die charakteristische Lebensdauer der Singlett-Komponente ist hier so kurz (siehe Abbildung 31, linke Seite), daß man durch das Setzen eines kurzen Zeitfensters überwiegend den Singlett-Anteil mißt. Ebenso ist es durch Setzen eines langen Zeitfensters möglich, nur die Triplett-Komponente zu messen. Mit Hilfe dieser Zeitfenstertechnik können also in den Energiebereichen $h\nu < E_g$ und $h\nu > E_g + E_{ex}$ die Emissionen von Singlett- und Triplett-Komponente weitgehend getrennt werden. Wie man in Abbildung 28 sieht, liegt die gaußförmige Emission der Singlett-Komponente der M-Bande bei höheren Energien ($E_{max,singlett}$ = 9,82 eV) als die der Triplett-Komponente ($E_{max,triplett}$ = 9,72 eV). Dies erklärt die Verschiebung der Maxima in den unterschiedlichen Zeitfenstern.

Bei Anregungsenergien im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ funktioniert die Trennung von Singlett- und Triplett-Komponente mit Hilfe der Zeitfenstertechnik nicht! Wie man in den Abklingkurven in Abbildung 31 (rechte Seite) sieht, hat die Singlett-Komponente in diesem Anregungsbereich eine etwas andere, kaskadenartige Form mit einem zeitlich verzögerten Maximum. (Die Kaskade ist besonders ausgeprägt bei Messungen an bestrahlten, defektreichen Probenpositionen, siehe Abbildung 52. Die in Abbildung 30 gezeigten Messungen wurden an einer ca. 6 Stunden 'alten' Probe durchgeführt, die Kaskade war also deutlich ausgeprägt.) Bei den kaskadenförmigen Abklingkurven ist im kurzen Zeitfenster durch den langsameren Anstieg der Singlett Intensität der Anteil der Singlett-Komponente im Verhältnis zur Triplett-Komponente sehr viel schwächer als bei den Abklingkurven mit promptem Anstieg der Singlett-Komponente. Abbildung 31 zeigt zur Veranschaulichung zwei Abklingkurven bei verschiedenen Anregungsenergien mit grau eingezeichneten kurzen Zeitfenstern (0-0,85 ns). Ein Vergleich dieser Kurven ergibt, daß in dem kurzen Zeitfenster bei $h\nu = 11{,}92$ eV ca. 37% der Gesamtlumineszenz der Singlett-Komponente gemessen werden, während bei $h\nu = 23{,}62$ eV nur etwa 3% gemessen werden. Diese Werte sind stark

vom Probenalter abhängig. Mit Hilfe der Zeitfenstertechnik ist es also bei Anregungsenergien im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ nicht möglich, die Singlett- von der Triplett-Komponente zu trennen. Im kurzen Zeitfenster mißt man nur einen geringen Singlett-Anteil und somit nur eine schwache Verschiebung der Bande zu höheren Energien. Im dem hier gewählten sehr langen Zeitfenster (7,65 - 42,71 ns) ist ebenfalls ein Singlett-Anteil enthalten, was dazu führt, daß die Bande auch in diesem Zeitfenster leicht zu höheren Energien verschoben ist.

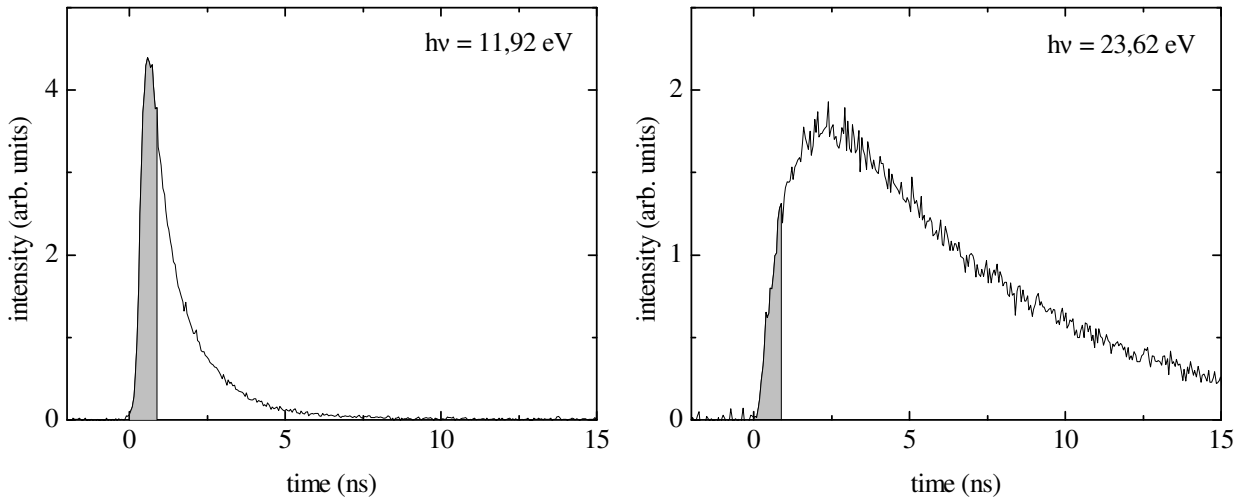


Abbildung 31: Zwei ausgewählte Abklingkurven der M-Bande aus Abbildung 38. Der Triplett-Untergrund wurde abgezogen. Das kurze Zeitfenster (0-0,85 ns) ist grau eingezeichnet.

Eine Verbreiterung der M-STE Emission kann durch Lumineszenzanteile aus höheren Schwingungsniveaus entstehen. Im sehr langen Zeitfenster sind alle Exzitonen bereits relaxiert und man erhält somit schmale M-STE Kurven. Ihre Halbwertsbreite ist nahezu unabhängig von der Anregungsenergie. Im kurzen Zeitfenster dagegen mißt man zusätzlich noch den Beitrag von Exzitonen aus höheren Schwingungsniveaus. Damit verbreitert sich die M-STE Kurve. Diese sogenannte 'hot luminescence' wurde in festen Edelgasen von Kink et al. untersucht [Kin81].

Bei Anregungsenergien im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ mißt man im kurzen Zeitfenster keine Verbreiterung der M-Bande. In diesem Anregungsbereich werden die Exzitonen über Elektron-Loch Rekombination gebildet. Zeitkontrollierend ist hier die langsame Bildung der Zentren mit der Folge, daß auch die an sich schnelle Singlett-Komponente über einen großen Zeitbereich verteilt wird. In einem kurzen Zeitfenster (0 - 0,85 ns) mißt man daher, wie im auch im langen Zeitfenster, überwiegend die Triplett-Emission, die aufgrund ihrer langen Lebensdauer keine 'hot luminescence' aufweist.

Mit dem neuen Versuchsaufbau wurden an der BW3-Beamline zeitaufgelöste Emissionsspektren bei sehr hohen Anregungsenergien aufgenommen. Abbildung 32 zeigt Emissionsspektren der M-Bande bei $E_{emi} \approx 10{,}3$ eV mit kurzem und mit langem Zeitfenster, die bei der Anregungsenergie $h\nu = 268$ eV gemessen wurden. Die Maxima der Kurven liegen bei 9,77 eV (langes Zeitfenster) und 9,86 eV (kurzes Zeitfenster). Diese Werte entsprechen genau den Ergebnissen aus der Emissionsmessung am SUPERLUMI-Experiment bei $h\nu = 28{,}61$ eV (vergl. Tabelle 12). Die Halbwertsbreiten betragen 0,48 eV (langes Zeitfenster) und 0,55 eV (kurzes Zeitfenster) und stimmen damit auch sehr gut mit der 28,61 eV Messung überein.

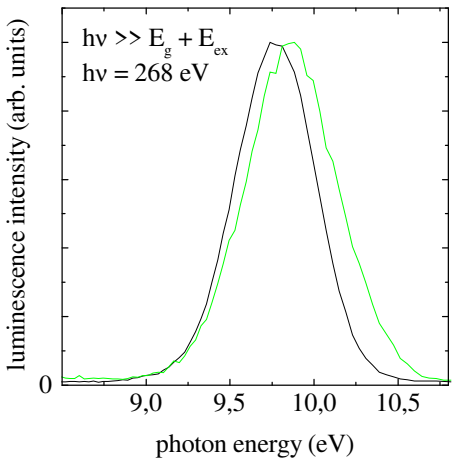


Abbildung 32: M-STE Emissionsspektrum bei $E_{emi} \approx 10{,}3$ eV mit kurzem (0 - 2,83 ns, graue Linie) und sehr langem (14,7 - 39,5 ns, schwarze Linie) Zeitfenster bei sehr hoher Anregungsenergie $h\nu = 268$ eV. Die Messungen wurden an der BW3-Beamline durchgeführt. Die Auflösung des Seya-Sekundärmonochromators betrug bei dieser Messung ca. 50 Å. Die Maxima der Kurven sind zum besseren Vergleich auf denselben Wert normiert.

4.2 Reflexionsspektrum

Erste hochaufgelöste Reflexionsspektren an festem Argon im VUV-Bereich wurden von Haensel et al. [Hae69] aufgenommen. In neueren Messungen von Saile [Sai80] wurden die Exzitonenenergien sehr genau bestimmt. Bei dem in dieser Arbeit genutzten SUPERLUMI Experiment konnten die Reflexionsspektren simultan zu den Anregungsspektren gemessen werden. Ihre Messung ist für die Interpretation der Anregungsspektren sehr wichtig, weil das Verhalten der Anregungsspektren im exzitonischen Bereich hauptsächlich durch die Reflexion beeinflußt wird: In Bereichen hoher Reflektivität ist das Absorptionsvermögen des Kristalls besonders hoch, d.h. die Eindringtiefe der Photonen ist nur gering und folglich können Exzitonen nur nahe der Oberfläche angeregt werden. (Neben den Oberflächenexzitonen erhält man jedoch immer auch Volumenexzitonen, da die Lichtwelle exponentiell im Kristall abfällt.) Ein Vergleich von Reflexions- und Anregungsspektren ermöglicht es also, u.a. Oberflächeneffekte zu erkennen.

Abbildung 33 zeigt ein typisches Reflexionsspektrum einer festen Argonprobe bei $T = 8$ K, das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde. Die primäre spektrale Auflösung betrug 3,1 Å. Dies ist zwar keine besonders hohe Auflösung, aber zum Vergleich der Spektren war es notwendig, die Reflexionsspektren unter den gleichen Bedingungen wie die Anregungsspektren aufzunehmen. Das Reflexionsspektrum zeigt deutlich Strukturen im exzitonischen Bereich, die Exzitonen n=1,1',2,2',3 sind als Maxima erkennbar. Die Oberflächenexzitonen sind nur schwach zu sehen und daher in der Abbildung nicht markiert.

Die breite Linienform des n=1' Exzitons zeigt, daß für diese Anregung die Bildung von Exziton-Polaritonen eine große Rolle spielt (siehe Abschnitt 3.2.2). Im Rahmen des Exziton-Polariton Modells entspricht der steile Anstieg der reflektierten Intensität auf der niederenergetischen Seite des n=1 Maximums dem energetischen Minimum des Exzitonenbandes [Kin79]. Die Breite dieses Reflexionspeaks kennzeichnet den Frequenzbereich, in dem es bei Vernachlässigung der Dämpfung keine wellenartige Lösung gibt. Eine genaue Bestimmung der Exzitonenenergien sowie der Aufspaltung zwischen transversalem und longitudinalem Exziton wurde bei den in dieser Arbeit gemessenen Spektren nicht vorgenommen. Eine numerische Berechnung der LT-Aufspaltung in festem Argon findet man in [And75] und eine Berechnung der Linienform in [And78].

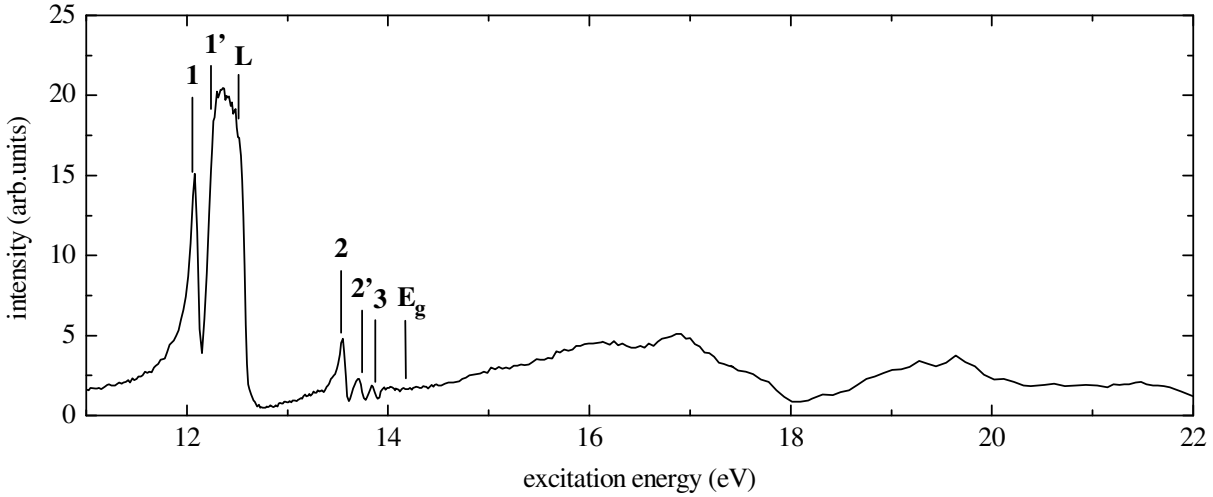


Abbildung 33: Reflexionsspektrum einer festen Argonprobe bei $T = 8$ K, wobei n, n' die Quantenzahlen der freien Exzitonen, L die Energie des longitudinalen Exzitons und E_g die Energie der Bandlücke ist. Die primäre spektrale Auflösung betrug 3,1 Å.

4.3 Anregungsspektren und Abklingkurven

4.3.1 M-STE Anregungsspektren

Abbildung 35 zeigt Anregungsspektren der M-Bande bei $E_{emi} = 10{,}21$ eV, die zeitintegral und mit kurzem, mittlerem und langem Zeitfenster gemessen wurden. Die Anregungsspektren wurden simultan aufgenommen, wobei die einzelnen Zeitfenster mit Hilfe von Single-Channel Analysern eingestellt wurden. δt gibt die Zeitverzögerung zum Maximum des Anregungspulses und Δt die Dauer der Messung an. Die M-STE Lumineszenz besteht aus einer Überlagerung von zwei verschiedenen Zuständen des STEs: Der Singlett- ($\tau \approx 1..2$ ns) und der Triplett-Komponente ($\tau \approx 1..2$ μs). Im kurzen Zeitfenster mißt man überwiegend die Singlett-Emission und im langen Zeitfenster die Triplett-Emission.

Im unteren Bereich von Abbildung 35 sind vier zugehörige Abklingkurven bei verschiedenen Anregungsenergien dargestellt. Sie zeigen die Singlett-Komponente. Die Triplett-Komponente mit ihrer langen Zerfallszeit ist in dieser Darstellung nur als 'Untergrund' erkennbar. Als Emissionsenergie wurde die hochenergetische Seite der M-Bande bei $E_{emi} = 10{,}21$ eV gewählt, weil hier die Singlett-Komponente im Verhältnis zur Triplett-Komponente besonders stark ist (vergl. Abbildung 28).

Alle Messungen wurden mit dem MSP-Detektor am VUV-Sekundärmonochromator bei einer spektralen Auflösung von $\Delta\lambda_{prim} = 1{,}75$ Å, $\Delta\lambda_{sek} = 11$ Å durchgeführt. Die Zeitauflösung betrug 340 ps. Sie wurde aus der Halbwertsbreite einer Streulichtmessung bestimmt, ist also eine Faltung des zeitlichen Verhaltens der Anregungspulse mit dem zeitlichen Verhalten des Detektors und der verwendeten Elektronik. Abhängig von der Anregungsenergie $h\nu$, der Verzögerungszeit δt und der Länge der Zeitfenster Δt, dominieren in den Anregungsspektren unterschiedliche Prozesse. Man kann die Spektren in drei verschiedene Anregungsbereiche unterteilen, die nun im einzelnen besprochen werden sollen:

Exzitonischer Bereich, $h\nu < E_g$: Der exzitonische Bereich ist in Abbildung 36 noch einmal vergrößert dargestellt, so daß die Unterschiede zwischen kurzem und langem Zeitfenster deutlich sichtbar werden. Das Reflexionsspektrum ist als schwarze Linie mit eingezeichnet. Die linke Seite der Abbildung zeigt Abklingkurven, in die die jeweiligen gesetzten Zeitfenster mit eingezeichnet sind.

Die Strukturen im exzitonischen Bereich werden zum Teil durch Reflexionsverluste verursacht. Man sieht deutlich die Exzitonenserie von Argon bis n = 3. Die zugehörigen Exzitonen-Energien findet man in Tabelle 7. Nur das Minimum bei $h\nu \approx 13{,}28$ eV im langen Zeitfenster läßt sich nicht mit Hilfe des Reflexionsspektrums zuordnen. Es entsteht vermutlich durch ein Gap zwischen dem n=1' und n=2 Exzitonenband, in welchem keine Photonen absorbiert werden können. Wenn diese Vermutung richtig ist, würde man damit zum ersten Mal eine direkte Messung der Exzitonenbandbreite haben. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 34 die Bandstruktur von festem Argon schematisch dargestellt. Die Exzitonenbandbreite könnte man aus der Differenzenergie vom gemessenen Minimum im Anregungsspektrum bei 13,28 eV bis zum Boden des n=1' Leitungsbands bei 12,24 eV berechnen. Man erhält so für die Exzitonenbandbreite 1,04 eV, was ein realistischer Wert ist.

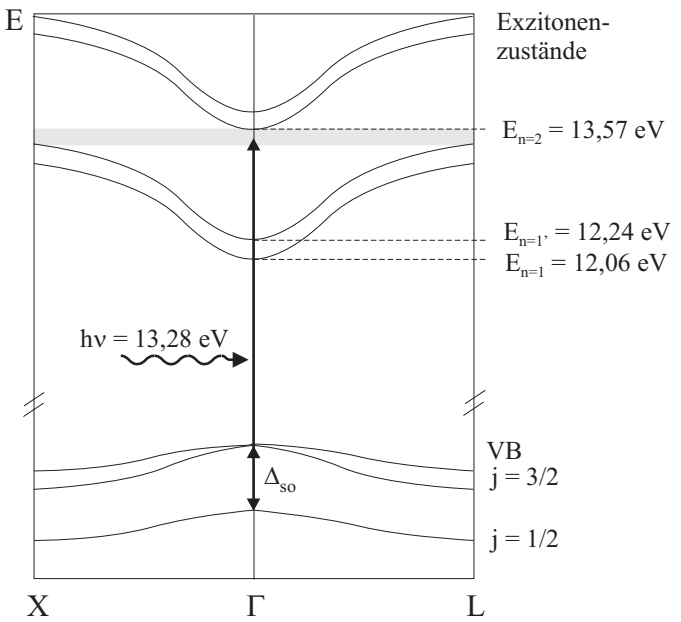


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Bandstruktur von festem Argon. Zwischen dem n=1' und n=2 Exzitonenband ist ein Gap (grauer Bereich), in welchem keine Photonen absorbiert werden können.

Zwischen den Anregungsspektren in kurzem und langem Zeitfenster fallen drei Unterschiede auf: 1. Im Transparenzbereich der Argon-Probe zwischen 12,6 und 13,3 eV ist die Intensität im kurzen Zeitfenster nur sehr gering, im langen Zeitfenster dagegen deutlich höher. Im Transparenzbereich mit großer Photonen-Eindringtiefe werden also hauptsächlich M-STEs im Triplett-Zustand erzeugt. Der Grund hierfür sind unterschiedliche Verzweigungsverhältnisse von Singlett- zu Triplettbildung an der Probenoberfläche und im Volumen: An der Probenoberfläche beobachtet man eine verstärkte Singlett-Anregung und im Volumen eine verstärkte Triplett-Anregung. Dieses Verhalten sieht man auch sehr gut in den Abklingkurven (Abbildung 39) 2. Die Oberflächenexzitonen S_1, $S_{1'}$ haben im kurzen Zeitfenster eine sehr hohe Intensität, da (wie eben beschrieben) hier verstärkt die Singlett-Komponente mit kurzer Lebensdauer angeregt wird (vergl. Abbildung 39). 3. Die Anregungsspektren von kurzem und langem Zeitfenster verhalten sich im Anregungsbereich der n = 2,2',3 Exzitonen von 13,3 bis 14,1 eV gegenläufig. Das Anregungsspektrum im langen Zeitfenster verläuft antikorreliert zum Reflexionsspektrum. Der Grund für dieses Verhalten ist der starke Einfluß der W-Bande bei der Emissionsenergie $E_{emi} = 10{,}21$ eV an der hochenergetischen Flanke der M-Bande. Bei oberflächennaher Anregung, also bei den Maxima im Reflexionsspektrum, mißt man in den Abklingkurven einen verstärkten Beitrag von Oberflächenexzitonen, die andere Zerfallszeiten als die Volumenexzitonen aufweisen. Dies führt im kurzen Zeitfenster zu einer Inversion des Anregungsspektrums. Besonders deutlich wurde dieses Verhalten bei Innerschalenanregungen an der Argon 2p-Kante beobachtet (vergl. Abschnitt 4.6).

Im exzitonischen Bereich können die Exzitonen direkt in das n = 1 Exziton-Band ($h\nu = 12{,}06$ eV) oder in die Bandkante ($h\nu = 14{,}16$ eV) angeregt werden. Man beobachtet daher einen prompten Anstieg der Abklingkurven innerhalb der experimentellen Zeitauflösung.

Rekombinationsbereich, $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$: Bei Anregungsenergien oberhalb von E_g fällt die Intensität der Anregungsspektren zunächst ab. Der Grund für diesen Intensitätsabfall ist der Bildungsmechanismus der Exzitonen über die Elektron-Loch Rekombination: Nach der Photonenanregung entstehen zunächst freie Elektron-Loch Paare. Die Löcher werden sofort intrinsisch getrappt, die Elektronen dagegen können noch weit durch den Kristall diffundieren und dann entweder mit den Löchern rekombinieren oder an Verunreinigungen, Leer- und Fehlstellen getrappt werden. Sie stehen dann nicht mehr für die Exzitonenbildung zur Verfügung und die Lumineszenzintensität im Anregungsspektrum nimmt ab. Dieser Effekt ist bei Proben mit guter Kristallqualität besonders ausgeprägt, da in diesen Proben die Diffusionslänge der freien Elektronen besonders groß ist (vergl. Abschnitt 4.5.2).

Die Lumineszenzintensität nimmt oberhalb von E_g mit steigender Photonenenergie langsam wieder zu, was wahrscheinlich durch die mit der Photonenenergie zunehmenden Eindringtiefe [Moel76] verursacht wird.

Die Abklingkurven zeigen im Rekombinationsbereich ein kaskadenartiges Verhalten mit zeitverzögertem Maximum. Im kurzen Zeitfenster (0,69 - 1,76 ns) mißt man daher einen deutlichen schwächeren Anteil der Singlett-Komponente als bei den prompten Abklingkurven im exzitonischen- und Streubereich (vergl. Abbildung 31). Im langen Zeitfenster (8,74 - 37,62 ns) wird bei den kaskadenförmigen Abklingkurven die Triplett-Komponente nicht ganz vollständig von der Singlett-Komponente getrennt. Auf die zeitliche Form der Abklingkurven im Rekombinationsbereich soll in Abschnitt 4.3.2 noch genauer eingegangen werden.

Streubereich, $h\nu > E_g + E_{ex}$: Im Streubereich mißt man eine resonanzartige Überhöhung der Erzeugung sekundärer Exzitonen in den Anregungsspektren. Die Schwelle für den Einsatz dieser Resonanz ist besonders deutlich im kurzen Zeitfenster zu sehen. Sie wurde in zeitintegralen Anregungsspektren bereits 1976 von Möller et al. [Moel76] beobachtet. Erklärungen für den Intensitätsanstieg sind die Inelastische Elektron-Elektron Streuung und der freie Elektronische Polaronen-Komplex (Diskussion folgt in Abschnitt 4.4).

Zur genaueren Betrachtung ist in Abbildung 37 der Schwellwertbereich mit dazugehörigen Abklingkurven noch einmal vergrößert dargestellt. Die über alle Proben gemittelte Schwellenenergie für den Anstieg liegt bei $E_{th} = 25{,}79 \pm 0{,}08$ eV. Die Beschreibung der Schwellwertbestimmung sowie ein Vergleich von experimentellen und theoretisch berechneten Schwellenenergien folgt in Abschnitt 4.4.

Die Abklingkurven, die an den mit Pfeilen markierten Energiepositionen gemessen wurden, zeigen eine deutliche Veränderung über den Bereich der Schwelle: aus den kaskadenartigen Abklingkurven mit verzögertem Maximum bei Anregungsenergien unterhalb von $E_g + E_{ex}$ werden oberhalb der Schwelle wieder Abklingkurven mit promptem Anstieg, wie sie auch im exzitonischen Bereich gemessen werden.

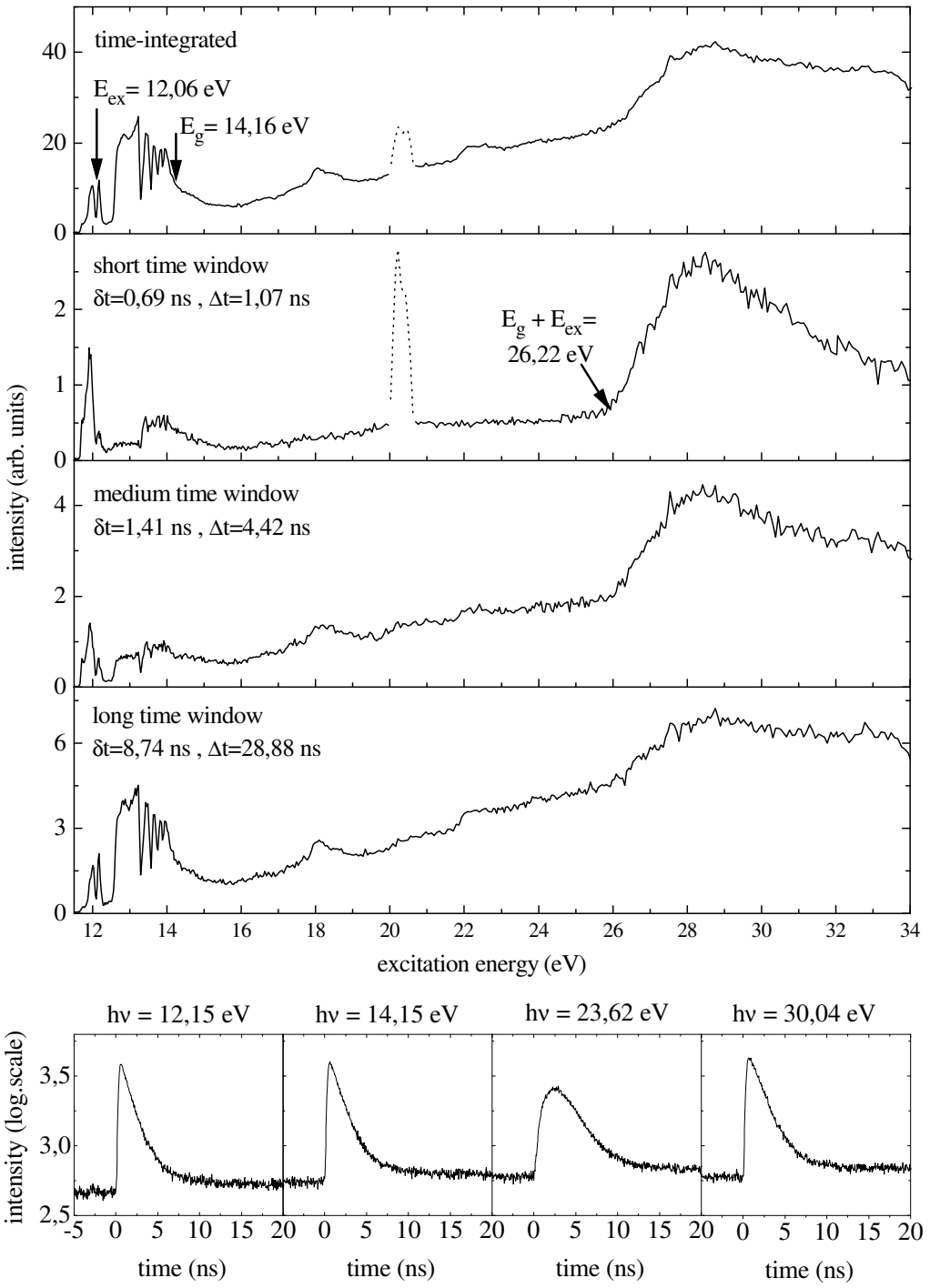


Abbildung 35: Zeitaufgelöste Anregungsspektren der $^{1,3}\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^1\Sigma_g^+$ Lumineszenz (M-Bande) von festem Argon bei $E_{emi} = 10{,}21$ eV, $T = 8$ K, $\Delta\lambda_{prim} = 1{,}75$ Å. Die scharfen Peaks (gepunktete Linien) stammen vom Streulicht. Die Abklingkurven wurden im exzitonischen Bereich ($h\nu = 12{,}15$ eV), nahe der Bandlücke ($h\nu = 14{,}15$ eV), in dem Bereich der Band-zu-Band Übergänge ($h\nu = 23{,}62$ eV) und oberhalb des Schwellwerts für den Elektronischen Polaronen-Komplex ($h\nu = 30{,}04$ eV) gemessen. Sie zeigen den schnellen Zerfall der Singlett-Komponente.

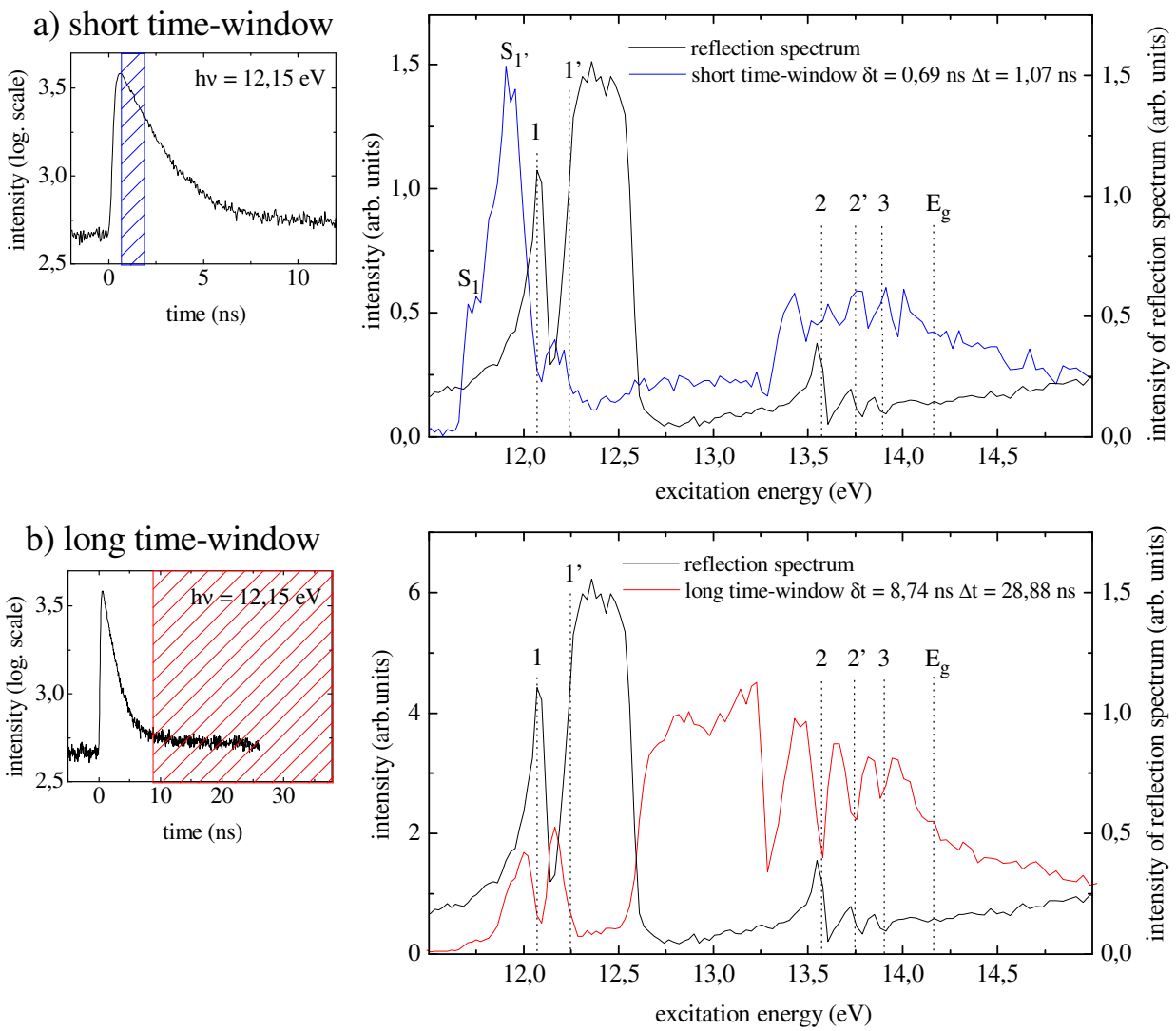


Abbildung 36: Ausschnitt $h\nu$ = 11,5 - 15 eV aus den Anregungsspektren von Abbildung 35: a) kurzes Zeitfenster (blaue Kurve), b) langes Zeitfenster (rote Kurve). n, n' sind die Quantenzahlen der freien Exzitonen, S die Oberflächenexzitonen und E_g die Energie der Bandlücke. Auf der linken Seite der Abbildung sind Abklingkurven dargestellt, in die die gesetzten Zeitfenster eingezeichnet sind. Bei den beiden zeitaufgelösten Anregungsspektren sind zum Vergleich die Reflexionsspektren als schwarze Kurven mit eingezeichnet.

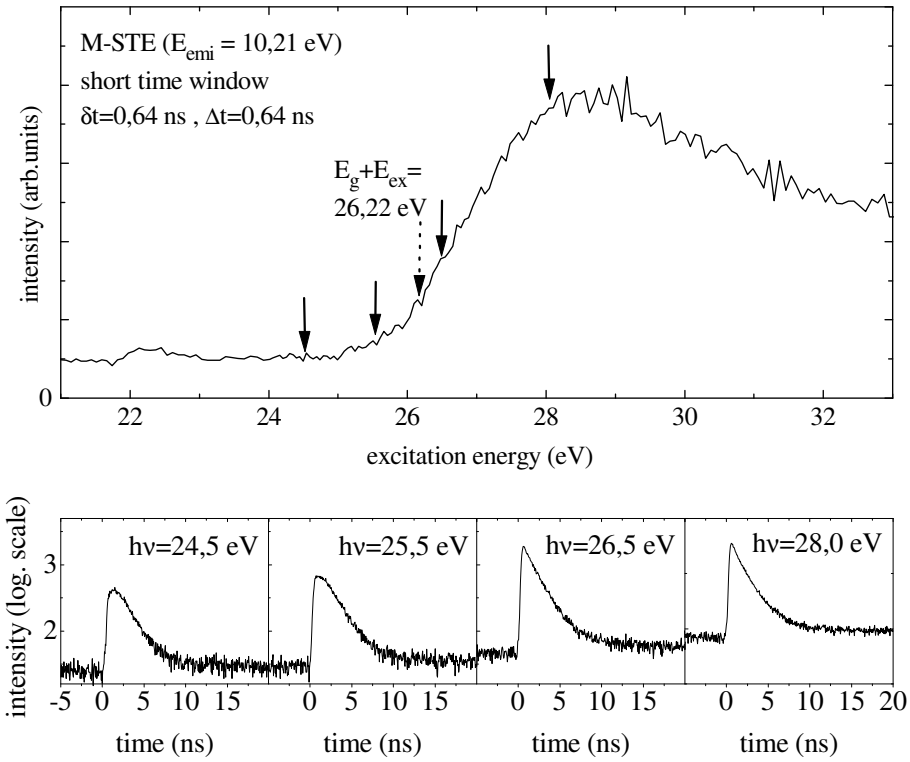


Abbildung 37: Argon-Anregungsspektrum der M-Bande ($E_{emi} = 10{,}21$ eV, kurzes Zeitfenster) im Bereich des Schwellwerts für die Bildung prompter sekundärer Exzitonen mit dazugehörigen Abklingkurven ($T = 8$ K). Die Pfeile zeigen die Anregungsenergien der 4 Abklingkurven an.

4.3.2 Genauere Analyse der M-STE Abklingkurven

Singlett-Komponente

In Abbildung 38 sind M-STE Abklingkurven der Singlett-Komponente dargestellt, die zu den Anregungsspektren von Abbildung 35 aufgenommen wurden. Die Emissionsenergie betrug $E_{emi} = 10{,}21$ eV, die Anregungsenergien liegen im Bereich von 11 bis 31 eV. Die Abklingkurven sind auf der linken Seite in linearer und auf der rechten Seite in logarithmischer Skala aufgetragen. Man erkennt, daß die Kurven im exzitonischen Bereich und im Streubereich einen prompten Anstieg aufweisen. Die Anstiegszeit wird durch die experimentelle Zeitauflösung vorgegeben.

Im Rekombinationsbereich zeigen die Abklingkurven eine kaskadenartige Form. Der Grund hierfür ist, daß bei Anregungsenergien im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ zunächst freie Elektronen und Löcher entstehen. Die hochangeregten Elektronen müssen relaxieren und können erst dann mit den Löchern rekombinieren.

Der prompte 'Spike' zwischen 19 und 21 eV wird vom Streulicht der 2. Ordnung verursacht. Eine Veränderung der zeitlichen Form der Abklingkurven durch die strahlungsinduzierte Defektbildung wird in Abschnitt 4.5.1 näher untersucht.

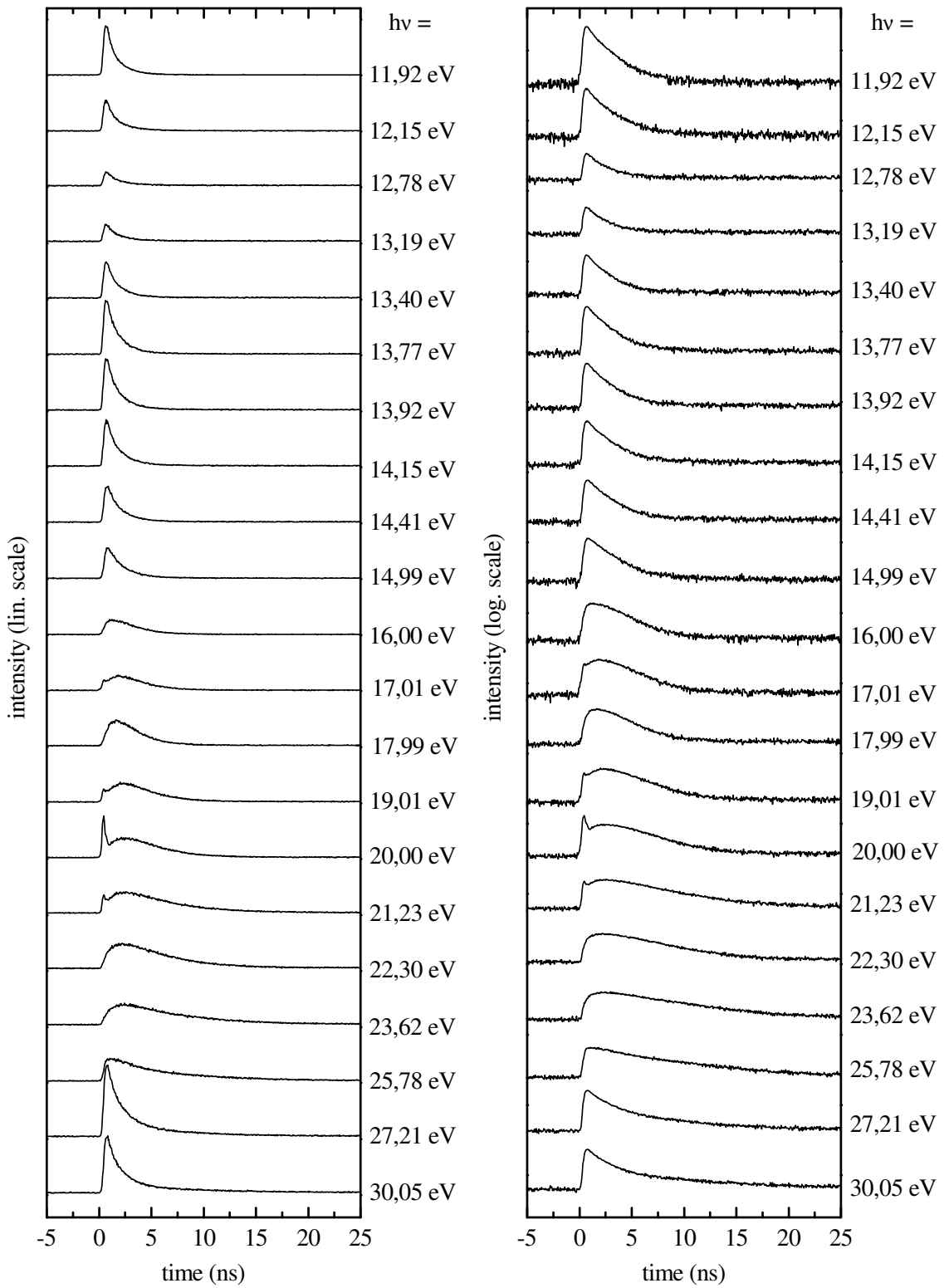


Abbildung 38: M-STE Abklingkurven zu den Anregungsspektren aus Abbildung 35 ($E_{emi} = 10{,}21$ eV). Auf der linken Seite sind die Kurven in linearer Intensitätsskala aufgetragen, auf der rechten Seiten in logarithmischer Skala. Besonders in der logarithmischen Darstellung sieht man deutlich das kaskadenartige Verhalten der Abklingkurven im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$.

Schon bei den in Abschnitt 4.3.1 gezeigten zeitaufgelösten Anregungsspektren beobachtet man unterschiedliche Verzweigungsverhältnisse von Singlett- zu Triplettbildung an der Probenoberfläche und im Volumen. In den Abklingkurven ist dieser Effekt noch viel deutlicher zu sehen. Abbildung 39 zeigt drei Abklingkurven, die bei verschiedenen Anregungsenergien im exzitonischen Bereich aufgenommen wurden. Bei der linearen Intensitätsskala (linke Seite der Abbildung) sieht man besonders deutlich die unterschiedlichen Intensitäten der Singlett-Komponente, bei der logarithmischen Intensitätsskala (rechte Seite der Abbildung) die unterschiedlichen Intensitäten der Triplett-Komponente. Die Anregungsenergien wurden so gewählt, daß bei der einen Abklingkurve überwiegend Exzitonen an der Probenoberfläche angeregt werden ($h\nu = 11{,}92$ eV) und bei einer anderen Abklingkurve überwiegend Exzitonen im Volumen ($h\nu = 12{,}78$ eV). Die Anregungsenergie der dritten Abklingkurve liegt zum Vergleich zwischen diesen beiden Energien. Man beobachtet, daß an der Probenoberfläche verstärkt die Singlett-Komponente angeregt wird und im Volumen verstärkt die Triplett-Komponente.

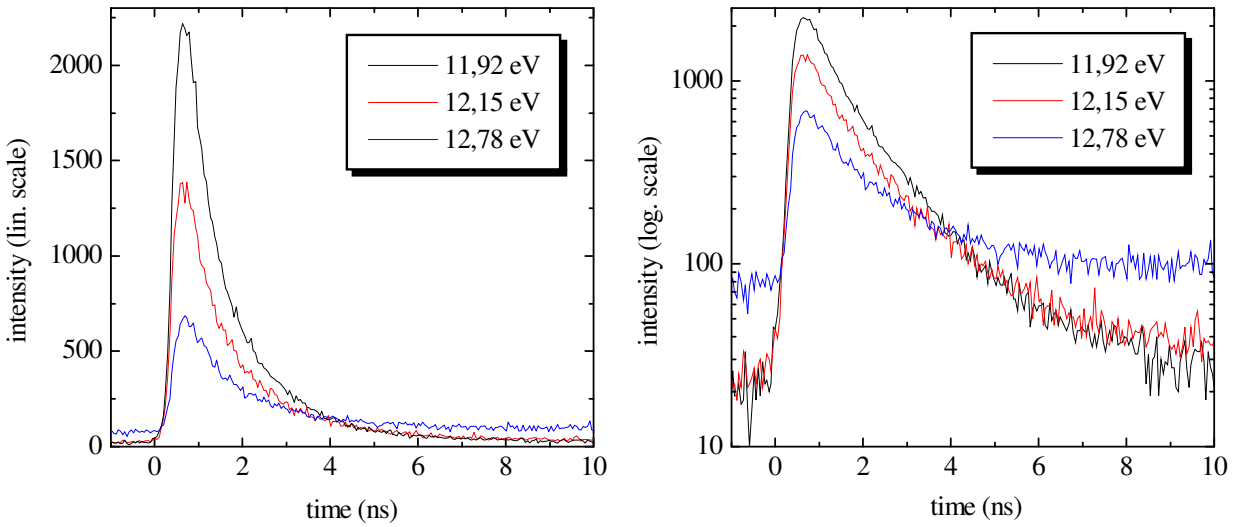


Abbildung 39: Ausgewählte M-STE Abklingkurven ($E_{emi} = 10{,}21$ eV) aus Abbildung 38 bei drei verschiedenen Anregungsenergien. Bei einer Oberflächenanregung ($h\nu = 11{,}92$ eV) sieht man eine verstärkte Singlett-Komponente, bei einer Volumenanregung ($h\nu = 12{,}78$ eV) eine verstärkte Triplett-Komponente.

Zur Analyse der Abklingkurven wurde das Intensitätsverhältnis von Triplett- zu Singlett-Komponente für alle in Abbildung 38 gezeigten Abklingkurven berechnet. Als Maß für die Triplett-Intensität wurde der Mittelwert des Triplett-Untergrunds im Bereich von -12 bis 0 ns gewählt, als Maß für die Singlett-Intensität das Integral der Abklingkurven im Bereich von 0 bis 36 ns nach Abzug des Triplett-Untergrunds. Diese Werte sind in Abbildung 40 (unten) zusammen mit dem integralen Anregungsspektrum der M-Bande dargestellt. Das Intensitätsverhältnis von Triplett- zu Singlett-Komponente ist im gesamten Anregungsbereich erstaunlich konstant, nur bei Oberflächenanregungen ($h\nu = 11{,}92$ eV) ist es etwas kleiner und bei Anregungsenergien im Transparenzbereich der Argonprobe ($h\nu \approx 12{,}5$ eV) ist es sehr viel größer. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den zeitaufgelösten Anregungsspektren aus Abbildung 36. Wie schon im vorigen Abschnitt beschrieben, ist der Grund für die schwache Singlett-Emission im Transparenzbereich eine große Photonen-Eindringtiefe. Die Exzitonen werden im Kristallinneren, weit

von der Probenoberfläche entfernt, gebildet. Hier scheinen überwiegend Exzitonen im angeregten Zustand $^3\Sigma_u^+$ erzeugt zu werden, man sieht also eine schwache Singlett- und eine starke Triplett-Emission.

Der obere Teil von Abbildung 40 zeigt die zeitliche Lage des Maximums der Abklingkurven. Im exzitonischen und im Streubereich mißt man Abklingkurven mit promptem Anstieg, d.h. ihr Anstieg folgt dem Streulichtpeak und die Maxima sind nur um etwa 0,5 ns zum Anregungspuls verschoben. Im Rekombinationsbereich dagegen erkennt man eine deutliche Verschiebung der Maxima zum Anregungspuls um bis zu 2,5 ns.

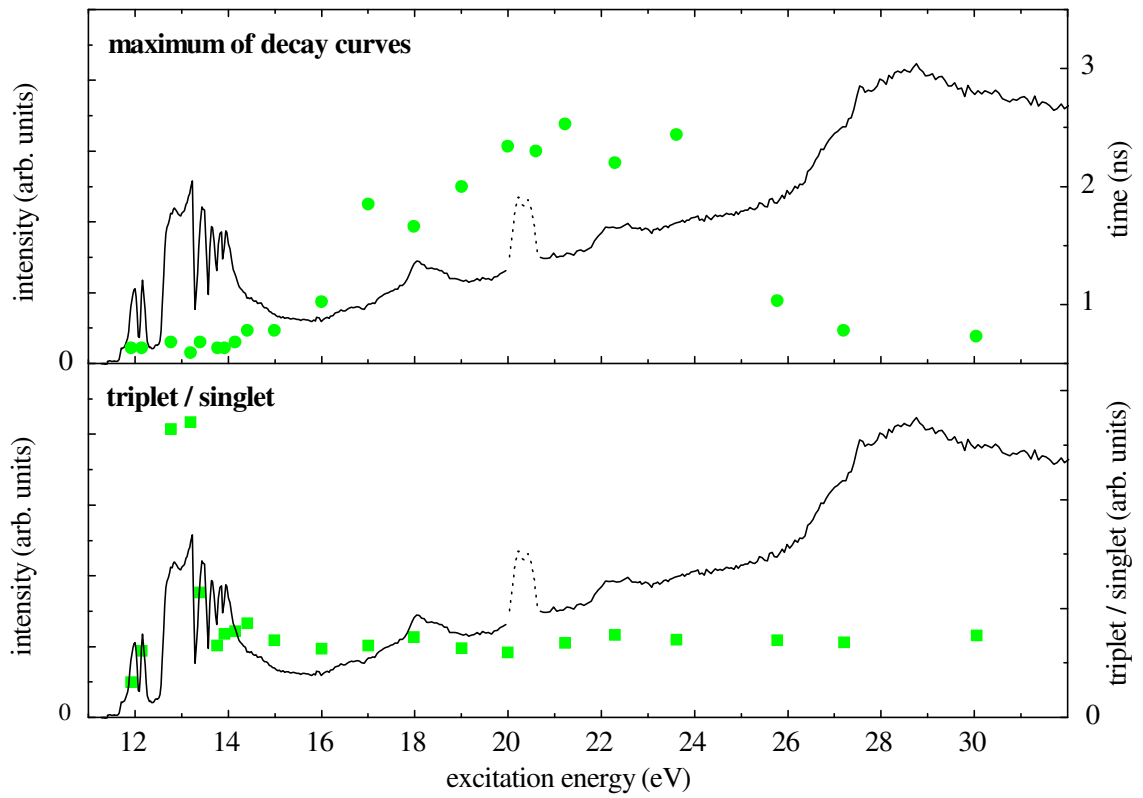


Abbildung 40: Integrales Anregungsspektrum der M-Bande (Abbildung 35) mit den Maxima-Positionen der Abklingkurven (oben) und dem Intensitätsverhältnis von Triplett- zu Singlett-Komponente (unten) der zugehörigen Abklingkurven aus Abbildung 38. Oben: Der Zeitnullpunkt bei den Abklingkurven wurde auf den Anregungspuls gesetzt. Man erkennt eine starke Verschiebung der Maxima bei Anregungsenergien im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$. Unten: Integrales Anregungsspektrum der M-Bande mit aus den Abklingkurven gefitteten Intensitätsverhältnissen von Triplett- zu Singlett-Komponente. Das Intensitätsverhältnis ist relativ konstant, nur bei Anregungsenergien $h\nu \approx 12{,}5$ eV, also im Transparenzbereich der Argonprobe, ist das Verhältnis von Triplett- zu Singlett-Intensität sehr viel größer.

Mathematische Analyse der Abklingkurven:

Die Lebensdauer der Singlett-Komponente liegt bei Betrachtung der prompten Abklingkurven in etwa zwischen 1 und 2 ns. Um genauere Anstiegs- und Zerfallszeiten zu bestimmen, ist es notwendig, die Abklingkurven anzufitten. Zur mathematischen Analyse der M-STE Singlett-Komponente von festem Argon wurden folgende Modelle benutzt:

- Summe von Exponentialfunktionen [Roi84]: Die Abklingkurven werden durch eine Summe von Exponentialfunktionen angenähert, wobei das Anklingen durch negative und das Abklingen durch positive Amplituden beschrieben wird. Bei diesen Funktionen beschreibt die kürzere Zeit immer den Anstieg und die längere Zeit immer den Abfall der Kurve, unabhängig von der physikalischen Bedeutung. Nach der mathematischen Bestimmung der Zeiten muß ihre Zuordnung zu den einzelnen Prozessen nach physikalischen Gesichtspunkten erfolgen.

- 1-Trap Modell [Woj98]: Dieses Modell beschreibt den zeitlichen Verlauf der Rekombination von Elektron-Loch Paaren, welcher Trap-kontrolliert ist (eine Trapsorte). Unter der Annahme, daß die Leitungsbandelektronen sofort an Traps lokalisiert werden, wird ein System von Differentialgleichungen aufgestellt. Die Lösung dieser Differentialgleichungen liefert die Fitfunktion für die Abklingkurven. Fitparameter sind die strahlende Lebensdauer der STEs, die Trap Lebensdauer und zwei Parameter, die die anfängliche Verteilung der Elektronen in STEs und Traps beschreiben.

Die mathematische Analyse der Abklingkurven wurde mit dem Programm Origin durchgeführt. Die Singlett-Komponente der Abklingkurven wurde bei verschiedenen Anregungsenergien mit Hilfe der Fitfunktionen aus den oben beschriebenen Modellen angenähert. Das 1-Trap Modell lieferte für die Abklingkurven im Rekombinationsbereich so unbefriedigende Fitkurven, daß die Ergebnisse hier nicht weiter gezeigt werden sollen. Mit einer Summe von Exponentialfunktionen ließen sich die Abklingkurven meist besser annähern.

Die in dieser Arbeit gezeigten Anregungsspektren wurden bei Emissionsenergien an der hochenergetischen Seite der M-Bande ($E_{emi} = 10{,}21$ eV) aufgenommen, da hier das Intensitätsverhältnis von Singlett- zu Triplett-Komponente besonders groß ist und somit die Schwellenenergie zur Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen in den Anregungsspektren gut zu sehen ist. Es stellte sich bei den Messungen jedoch heraus, daß die bei $E_{emi} = 10{,}21$ eV aufgenommenen Abklingkurven für die mathematische Analyse nicht gut geeignet sind, da man bei dieser Emissionsenergie bereits einen starken Einfluß der W-Bande, d.h. Beiträge aus höheren Schwingungsniveaus, mißt. Im Folgenden werden daher nicht nur Abklingkurven gefittet, die bei Emissionsenergien an der hochenergetischen Seite der M-Bande, sondern auch in der Mitte der M-Bande ($E_{emi} = 9{,}76$ eV) aufgenommen wurden.

Abbildung 41 zeigt den Fit von Abklingkurven im exzitonischen Bereich bei der Anregungsenergie $h\nu = 11{,}92$ eV. Der Anstieg der Meßkurven folgt dem Streulichtpeak. Es wurde daher nur der abfallende Teil der Kurven analysiert. Die Abklingkurve bei der Emissionsenergie $E_{emi} = 9{,}76$ eV läßt sich mit einer einzelnen Exponentialfunktion anfitten, wobei $t_1 = 1{,}76$ ns die Lebensdauer der Singlett-Komponente beschreibt. Wie man in Abbildung 43 sieht, ist die Lebensdauer im gesamten exzitonischen Bereich nahezu konstant.

Die Abklingkurven bei $E_{emi} = 10{,}21$ eV zeigen einen starken Einfluß der W-Bande. Insbesondere bei oberflächennaher Anregung mit der Anregungsenergie $h\nu = 11{,}92$ eV lassen sich die Abklingkurven nicht mehr mit einer einzelnen Exponentialfunktion anfitten, sondern nur noch mit einer Summe aus mindestens zwei Exponentialfunktionen, da man hier neben den Volumenexzitonen und auch einen verstärkten Beitrag der Oberflächenexzitonen mit anderen Zerfallszeiten mißt.

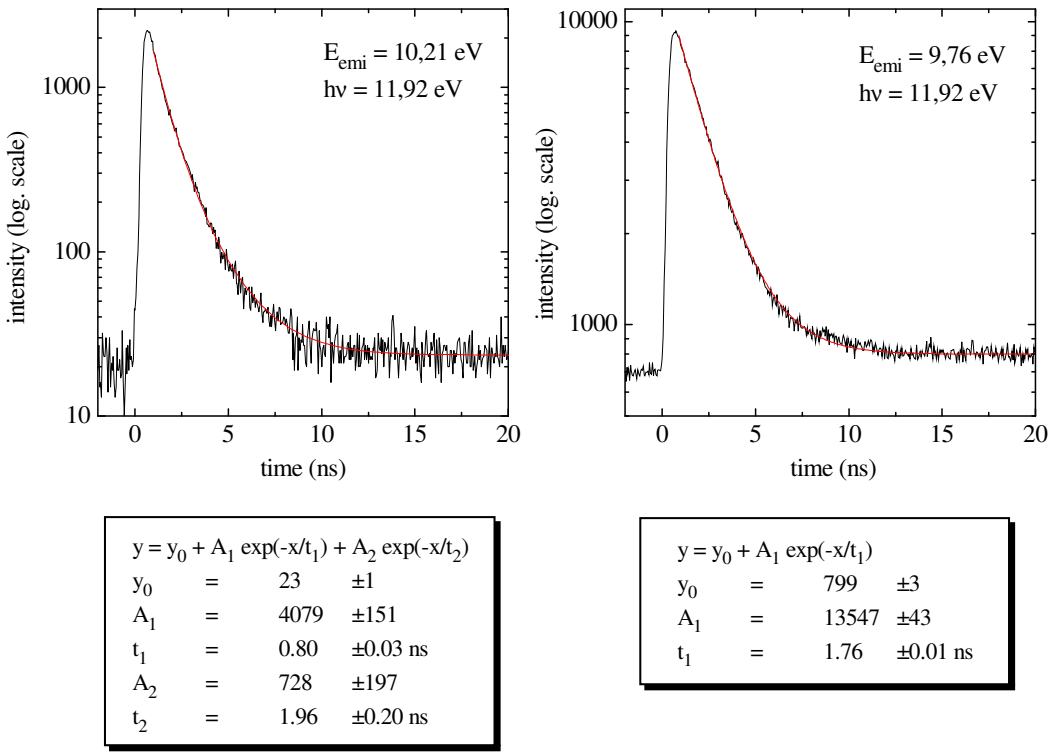
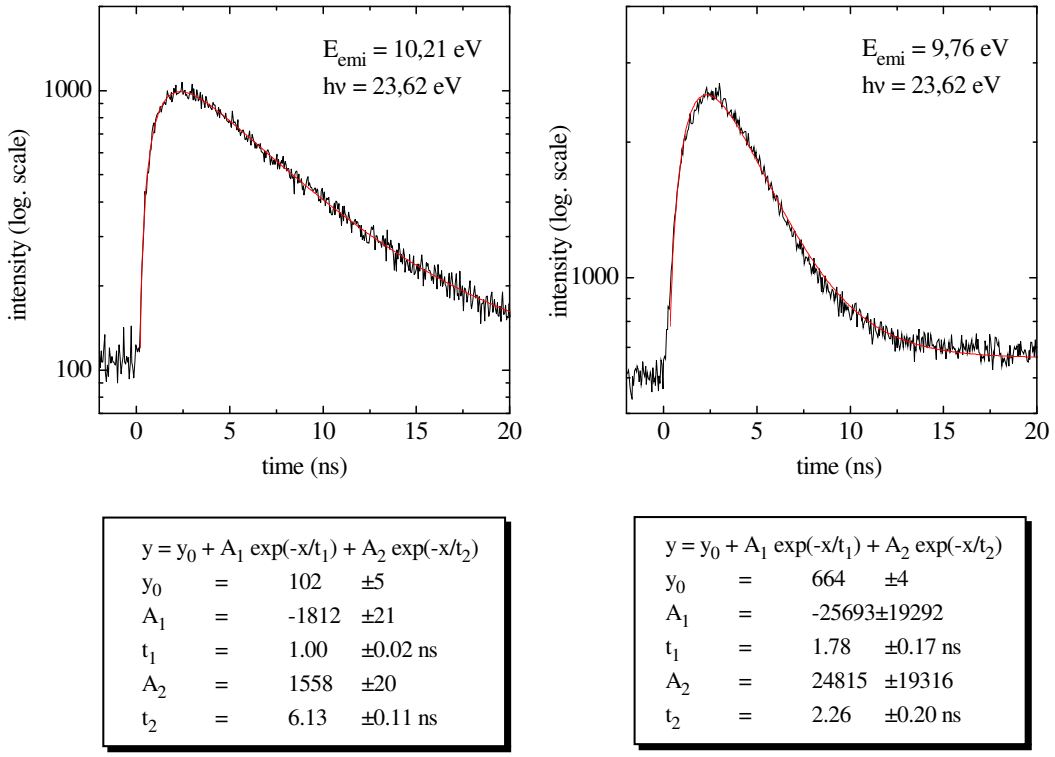


Abbildung 41: M-STE Abklingkurven bei der Anregungsenergie $h\nu = 11{,}92$ eV. Der Zerfall der Abklingkurven wurde im Bereich von 1 - 20 ns angefittet: bei $E_{emi} = 9{,}76$ eV (Mitte der M-Bande) ist es möglich mit einer einzelnen Exponentialfunktion zu fitten (die Zerfallszeit t_1[ns] beschreibt die Lebensdauer der Singlett-Komponente), bei $E_{emi} = 10{,}21$ eV (hochenergetische Seite der M-Bande) muß mit einer Summe aus mindestens zwei Exponentialfunktionen gefittet werden.

Für die kaskadenförmigen Abklingkurven im Rekombinationsbereich ist die Kinetik sehr viel komplizierter. Im Reimand-Modell wird die Elektron-Loch Rekombination mit einem System von Ratengleichungen beschrieben (siehe Abschnitt 3.3.1). Ein Fit der Abklingkurven von festem Argon ist mit diesem Modell nicht möglich, da das Modell nur für die Abklingkurven freier Exzitonen geeignet ist. Die Lokalisierung von Exzitonen wird in den Ratengleichungen nicht mit berücksichtigt.

Bei den kaskadenförmigen Abklingkurven von festem Argon lieferte erstaunlicherweise schon eine simple Fitfunktion aus zwei Exponentialkurven, von denen die eine den Anstieg und die andere den Zerfall beschreibt, ein gutes Ergebnis (siehe Abbildung 42). Physikalisch gesehen beschreibt der eine Zeitparameter die Lebensdauer der Singlett-Komponente und der andere ist ein Maß für die Rekombinationszeit von Elektronen und Löchern.

Für die Abklingkurve bei E_{emi} = 9,76 eV erhält man t_1 = 1,78 ns . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Singlett-Lebensdauer, die im exzitonischen Anregungsbereich aus der Zerfallsdauer der Abklingkurven bestimmt wurde (t_1 = 1,76 ns). Der Zeitparamter t_2 = 2,26 ns ist dann ein Maß für die Rekombinationszeit von Elektronen und Löchern. Die Rekombinationszeit ist an der hochenergetischen Seite der M-Bande stark vom 'Probenalter', d.h. von der Anzahl der strahlungsinduzierten Defekte, abhängig (vergl. Abschnitt 4.5.1).



$y = y_0 + A_1 \exp(-x/t_1) + A_2 \exp(-x/t_2)$			
y_0	=	102	±5
A_1	=	-1812	±21
t_1	=	1.00	±0.02 ns
A_2	=	1558	±20
t_2	=	6.13	±0.11 ns

$y = y_0 + A_1 \exp(-x/t_1) + A_2 \exp(-x/t_2)$			
y_0	=	664	±4
A_1	=	-25693	±19292
t_1	=	1.78	±0.17 ns
A_2	=	24815	±19316
t_2	=	2.26	±0.20 ns

Abbildung 42: M-STE Abklingkurven bei der Anregungsenergie $h\nu$ = 23,62 eV. Die Kurven wurde im Bereich von 0 - 20 ns mit einer Summe von zwei Exponentialfunktionen angefittet. Bei diesem Modell beschreibt die eine Zeit die Lebensdauer der Singlett-Komponente und die andere Zeit ist ein Maß für Rekombinationszeit von Elektronen und Löchern.

In Abbildung 43 sind die Fitergebnisse aller Abklingkurven dargestellt, die bei der Emissionsenergie E_{emi} = 9,76 eV aufgenommen wurden. Abklingkurven mit einem starken Streulichtpeak (bei Anregungsenergien im Bereich $h\nu$ = 19..20 eV) wurden nicht analysiert. Als Fitfunktion wurde eine Summe von zwei Exponentialfunktionen verwendet, von denen die eine den Anstieg und die andere den Abfall der Kurve beschreibt. Bei Abklingkurven, bei denen Anstiegs- und Zerfallszeit sehr ähnlich sind ($h\nu$ = 20..24 eV), liefert der Fit keine eindeutigen Ergebnisse.

Im exzitonischen Bereich wird die Anstiegszeit durch das Streulicht bestimmt. Die Zerfallszeit ist die Lebensdauer der Singlett-Komponente. Im Rekombinationsbereich, in dem man kaskadenförmige Abklingkurven beobachtet, beschreibt der eine Zeitparameter die Singlett-Lebensdauer und der andere Zeitparameter ist ein Maß für die Rekombinationsdauer von Elektronen und Löchern. Aus mathematischen Gründen findet man die kürzere Zeit immer im Anstieg der

Abklingkurve wieder. Im Streubereich ist die die Anstiegszeit wieder so kurz wie im exzitonischen Bereich. Die Zerfallszeit ist etwas länger, was wahrscheinlich durch einen Rekombinationsanteil verursacht wird.

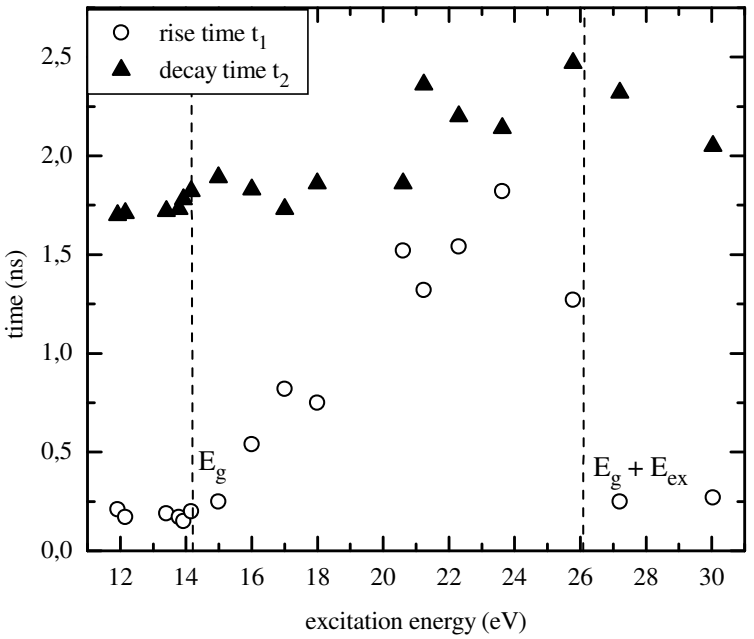


Abbildung 43: Fitergebnisse der M-STE Abklingkurven ($E_{emi} = 9{,}76$ eV) von festem Ar. Die physikalische Bedeutung von t_1 und t_2 wird im Text erläutert.

Triplett-Komponente

Zur Bestimmung der langen Lebensdauer der Triplett-Komponente müssen die Abklingkurven in einem längeren Zeitbereich gemessen werden. Abbildung 44 zeigt Abklingkurven der M-Bande im 500 ns TAC-Bereich, die im Zwei-Bunch Betrieb des DORIS-Speicherrings aufgenommen wurden. Als Emissionsenergie wurde $E_{emi} = 9{,}76$ eV gewählt, da hier die Intensität der Triplett-Komponente besonders hoch ist (siehe Abbildung 28). Die Abklingzeiten sind stark von der Anregungsenergie abhängig und liegen zwischen 1 und 2 μs. Die Triplett-Lebensdauer der M-Bande in festem Argon wurde bereits 1984 von E. Roick untersucht und mit 1,2 μs (bei $h\nu = 12{,}15$ eV, Genauigkeit 10%) angegeben [Roi84]. Da die genaue Lebensdauer der Triplett-Komponente für diese Arbeit nicht von Interesse war, wurde keine weitere mathematische Analyse der hier gezeigten Abklingkurven vorgenommen.

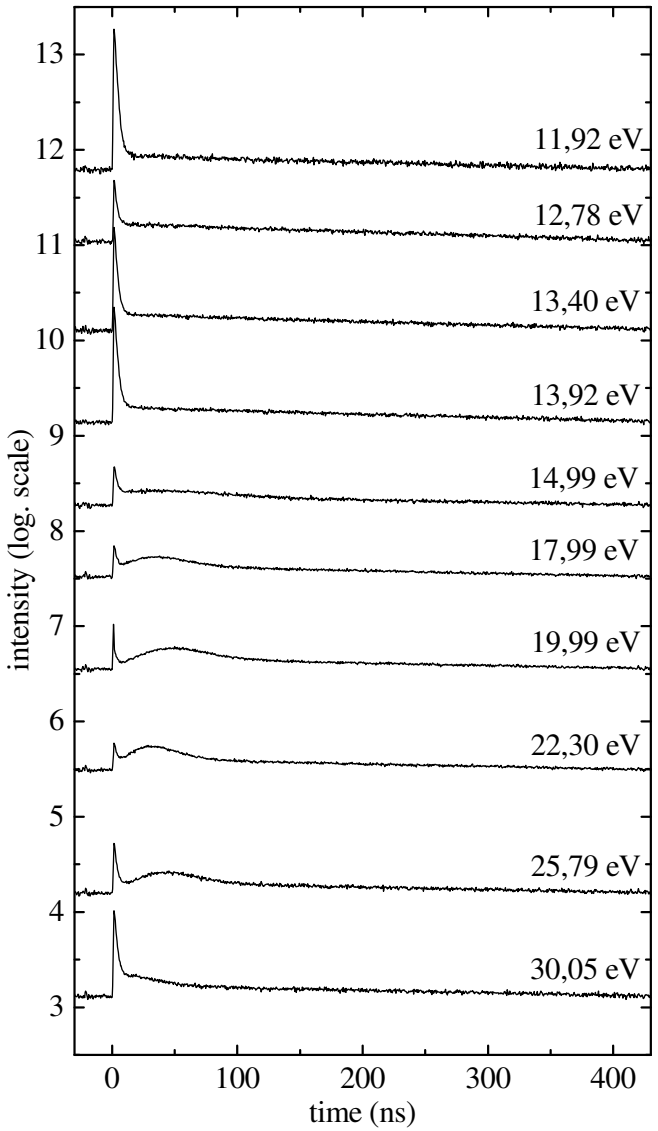


Abbildung 44: Abklingkurven der M-Bande bei $E_{emi} = 9{,}76$ eV in festem Argon bei T = 7,8 K. Die Kurven wurden im 500 ns Bereich des TACs gemessen (Zwei-Bunch Betrieb). Man sieht deutlich die lange Triplett-Komponente. Die Lebensdauer der Triplett-Komponente liegt bei $\tau = 1..2$ μs.

4.4 Pro und contra Inelastische Elektron-Elektron Streuung / Elektronischer Polaronen-Komplex

Um in der folgenden Diskussion Begriffsverwirrungen zu vermeiden, wird in Abbildung 45 noch einmal das Bild aus Abschnitt 3.3 gezeigt, das anschaulich die verschiedenen Prozesse zur Bildung primärer und sekundärer Exzitonen darstellt. Unter primären Exzitonen versteht man alle Exzitonen, die direkt durch Photonenanregung mit Energien unterhalb der Bandkante ($h\nu < E_g$) gebildet werden. Sekundäre Exzitonen sind alle Exzitonen die bei Photonenenergien $h\nu > E_g$ gebildet werden. Bei den sekundären Exzitonen unterscheidet man drei verschiedene Bildungsmechanismen. Dies sind: (1) die Elektron-Loch Rekombination für Anregungsenergien $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$, (2) die Inelastische Elektron-Elektron Streuung bei Anregungsenergien $h\nu > E_g + E_{ex}$ und (3) der Elektronische Polaronen-Komplex ebenfalls bei $h\nu > E_g + E_{ex}$.

In den Messungen beobachtet man bei Anregungsenergien $h\nu > E_g + E_{ex}$ immer eine Überlagerung von Inelastischer Elektron-Elektron Streuung und Elektronischem Polaronen-Komplex und bislang konnte noch nicht geklärt werden in welchem Maß diese beiden Prozesse an der Entstehung der Resonanz beteiligt sind. Im Folgenden soll nun zunächst durch Vergleich der theoretisch berechneten Schwellwerte mit den Meßdaten und dann durch Vergleiche mit Messungen aus anderen Arbeiten versucht werden, diese Frage zu klären.

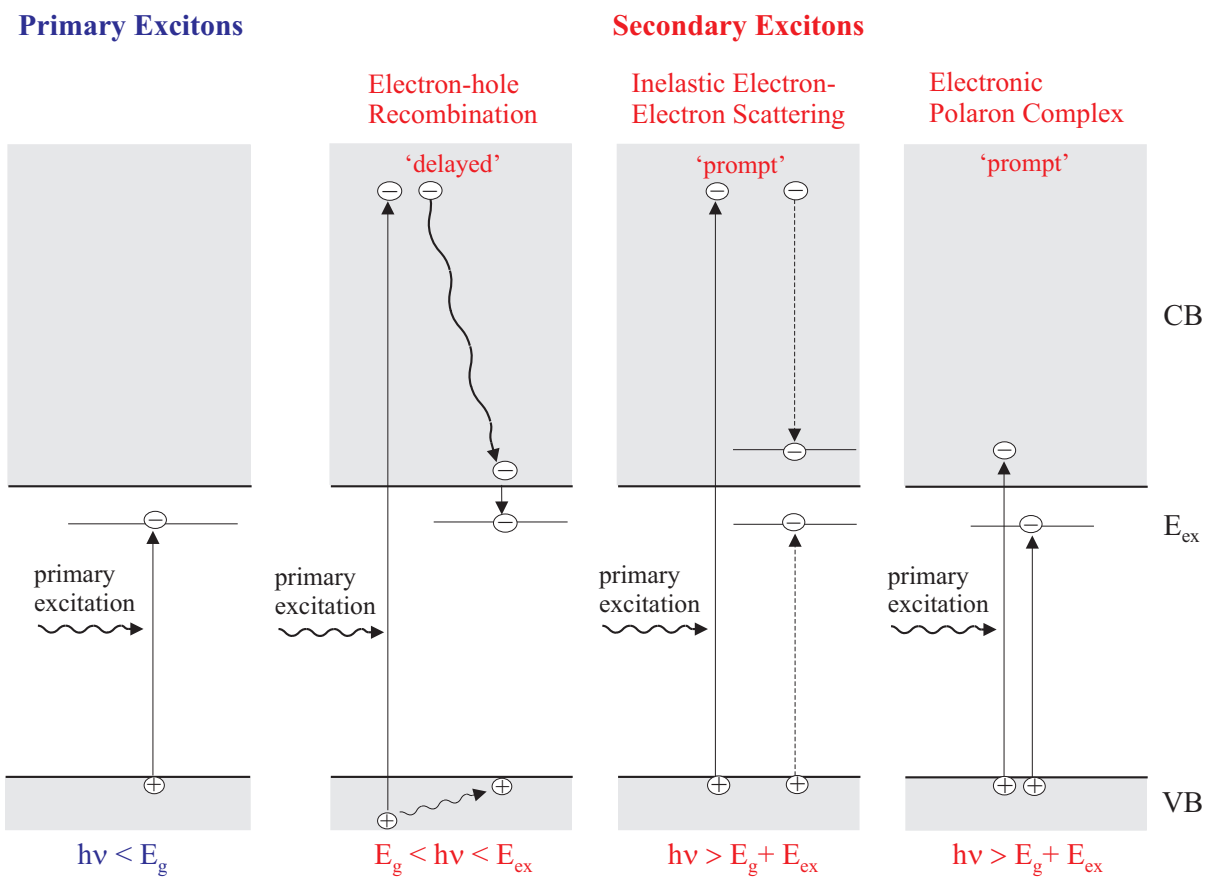


Abbildung 45: Prozesse zur Erzeugung primärer und sekundärer Exzitonen.

4.4.1 Vergleich der Meßergebnisse mit den beiden theoretischen Modellen

Vergleich mit dem Elektronischen Polaronen-Komplex

In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Werte für die Schwellenenergie und das Maximum der Resonanz mit den theoretischen Werten aus dem Modell des Elektronischen Polaronen-Komplexes [Dev72] verglichen werden. Das Modell des freien Polaronen-Komplexes sagt die simultane Anregung eines freien Exzitons und eines freien Elektron-Loch Paares durch ein einzelnes Photon voraus. Für festes Argon liefert das Modell nach Gleichung 3.32 und 3.33 die Werte $E_{th} = 26{,}22$ eV und $E_{max} = 28{,}63$ eV in der Absorption, bzw. $E_{max} = 29{,}24$ eV in Energieverlustspektren.

Die experimentellen Schwellwerte lassen sich aus den Spektren nur ungenau ermitteln. Für ihre Bestimmung wurde bei einem Anregungsspektrum im kurzen Zeitfenster, wo der Anstieg besonders deutlich zu erkennen ist, der Untergrund und der Anstieg der Resonanz linear angefittet. Als Schwellenenergie wurde der Schnittpunkt der beiden Geraden abgelesen. Die über alle Proben gemittelte Schwellenenergie liegt bei 25,79 eV $\pm$ 0,08 eV, das Maximum der Resonanz bei 28,44 eV $\pm$ 0,10 eV. (Hierbei muß erwähnt werden, daß die Messungen überwiegend an bestrahlten Probenpositionen durchgeführt wurden. Der nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelte Schwellwert verschiebt sich jedoch mit zunehmender Bestrahlungsdauer zu niedrigeren Energien (siehe Abbildung 50). Bei einer frischen Proben mit wenig strahlungsinduzierten Defekten liegt die Schwellenenergie bei etwa 26 eV.)

Die theoretischen Werte liegen also etwas oberhalb der experimentellen Werte. Würde man zusätzlich noch die longitudinal-transversal Aufspaltung in den Rechnungen mit berücksichtigen (siehe Energie des longitudinalen n=1' Exzitons in Tabelle 7), so würden sich die theoretischen Werte für die Schwellenenergie und die Energie des Maximums zu noch höheren Werten hin verschieben.

Die Theorie von Devreese et al. sagt neben der Erzeugung des freien Elektronischen Polaronen-Komplexes auch die Erzeugung eines gebundenen Komplexes, also eine simultane Anregung zweier Exzitonen, die ein Molekül bilden, voraus. Die theoretische Schwellenenergie für diesen Prozeß liegt bei $2{\cdot}E_{ex} = 24{,}12$ eV und ist in den gemessenen Spektren nicht zu erkennen.

An dieser Stelle muß noch erwähnt werden, daß nach den Rechnungen von Hermanson [Her69] die Wahrscheinlichkeit für eine Zweiexzitonenanregung bei der Absorption eines Photons immerhin 3,2 % beträgt. Die Messung von sekundären Exzitonen, die über den Elektronischen Polaronen-Komplexes gebildet werden, müßte in den Anregungsspektren mit Hilfe der Zeitfenstertechnik also möglich sein.

Vergleich mit Schwellenenergien und Produktionsraten im MPBB-Modell (Inelastische Elektron-Elektron Streuung)

Im Rahmen des MPBB-Modells wurden von Vasil'ev et al. [Vas99] die Schwellenenergien und Produktionsraten für die Erzeugung sekundärer Exzitonen und Elektron-Loch Paare durch Inelastische Elektron-Elektron Streuung berechnet. Für die Erzeugung sekundärer n=1 Exzitonen in festem Argon liefert das Modell den Schwellwert $h\nu_{th}^{ex} = 26{,}26$ eV (vergl. Abbildung 22). Dieser

Wert liegt höher als die experimentelle Schwellenenergie 25,79 eV $\pm$ 0,08 eV, die sich nach dem oben beschriebenen Fitverfahren aus den Anregungsspektren ergibt.

Der Abfall der Intensität in den gemessenen Anregungsspektren oberhalb von 29 eV, läßt sich mit einer Abnahme der Wahrscheinlichkeit für die Produktion von Exzitonen erklären. In den experimentellen Kurven ist der Intensitätsabfall besonders deutlich im kurzen Zeitfenster zu sehen (vergl. Abbildung 35). Im langen Zeitfenster ist der Abfall nicht so stark, da in diesem Energiebereich die langsamere Elektron-Loch Rekombination noch einen Einfluß hat.

In Abbildung 46 ist ein Anregungsspektrum im kurzen Zeitfenster zusammen mit der theoretisch berechneten relativen Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Exzitonen in einem Streuprozeß dargestellt. Bei den theoretischen Rechnungen wird der Energieverlust primärer Elektronen durch Streuprozesse an Phononen mit berücksichtigt. Die Relaxation über Phononenemission kann die Ausbeute an sekundären Anregungen in der Schwellenregion deutlich reduzieren, da sie einen konkurrierenden Relaxationskanal darstellt. Für die Energieverlustrate S_{ph} werden drei verschiedene Werte eingesetzt. Je höher die Energieverlustrate ist, desto flacher wird der Kurvenanstieg und desto weiter verschiebt sich der Schwellenenergie zu höheren Werten. Wie schon in Abschnitt 3.3.2 erwähnt, sind die hier eingesetzten Energieverlustraten nicht realistisch. Nach dem Modell der Elektron-Loch Rekombination müßten sie deutlich niedriger in der Größenordnung 10^{11} - 10^{12} eV/s liegen.

Die Produktionsraten für die Erzeugung sekundärer Exzitonen in festem Argon sind in Abbildung 22 dargestellt. Diese Kurven weisen kein Maximum auf, d.h. die resonanzartige Form der Anregungsspektren im Streubereich kann im MPBB-Modell nicht erklärt werden.

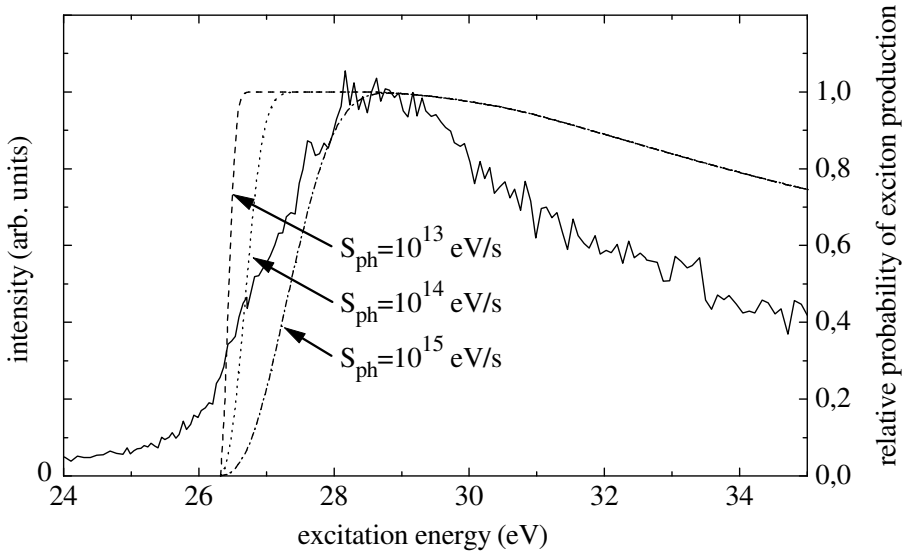


Abbildung 46: Vergleich des M-STE Anregungsspektrums im Streubereich (gemessen im kurzen Zeitfenster mit δt = 0,64 ns und Δt = 0,64 ns, E_{emi} = 10,21 eV) mit der nach dem MPBB-Modell berechneten relativen Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung sekundärer Exzitonen in einem Streuprozeß (Gleichung 3.30). Es wurden drei verschiedene Werte für die Phononen Relaxationsrate (= Energieverlustrate) S_{ph} eingesetzt: $S_{ph} = 10^{13}$ eV/s, 10^{14} eV/s, 10^{15} eV/s.

4.4.2 Vergleich mit Kathodolumineszenz-Anregungsspektren

Von Coletti et al. [Col83] wurde die Lumineszenzintensität der W-Bande (11,3 eV) einer dünnen Argon-Kristallprobe als Funktion der kinetischen Energie der auf die Probe treffenden langsamen Elektronen gemessen. Bei diesen sogenannten Kathodolumineszenz-Anregungsspektren (Cathodoluminescence Excitation Spectra: CES) werden die Exzitonen ausschließlich über die Inelastische Elektron-Elektron Streuung erzeugt.

Die CES sollen im folgenden mit den in dieser Arbeit unter Photonenanregung aufgenommenen Spektren verglichen werden. Dazu muß die kinetische Energieskala (kinetische Energie der Elektronen im Leitungsband) der CES in eine Photonen Energieskala umgerechnet werden: Die zur Anregung verwendeten Elektronen können erst dann in den Argon-Kristall eindringen, wenn ihre kinetische Energie größer als die des Vakuumniveaus ist (vergl. Abbildung 13). In [Col83] wurde als Energienullpunkt der Boden des Leitungsbands gewählt. Für den Skalenvergleich muß also die Bandlückenenergie E_g zu der kinetischen Energie hinzuaddiert werden. Würde man noch die Dispersion der Valenzbänder berücksichtigen, so würde das von Coletti et al. gemessene Anregungsspektrum noch weiter zu höheren Energien verschoben werden.

In den CES hängen die Lage der Schwellenenergie und die Kurvenform von der Probendicke ab. Ist die Energie des einfallenden Elektrons kleiner als die Schwellenenergie, so ist der Energieverlust durch akustische Phononen klein, d.h. die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist so groß, daß die Elektronen den Kristall durchqueren und das Goldsubstrat unterhalb der Probe erreichen können. An der Schwellenenergie setzt die Elektron-Elektron Streuung mit der Erzeugung eines Exzitons ein und die Quantenausbeute erhöht sich. Oberhalb der Schwellenenergie wird die mittlere freie Weglänge der einfallenden Elektronen immer kleiner, so daß die Quantenausbeute wieder abnimmt.

Abbildung 47 zeigt ein Argon Lumineszenz Anregungsspektrum ($E_{emi} = 10{,}21$ eV, kurzes Zeitfenster) im Vergleich mit dem von Coletti et al. gemessenen Kathotolumineszenz Anregungsspektrum ($E_{emi} = 11{,}3$ eV) im Energiebereich der Erzeugung sekundärer Exzitonen. Die Spektren haben eine sehr ähnliche Form, der Schwellwert des CES ist jedoch um ca. 2 eV zu höheren Energien verschoben ($E_{th,CES} = 28{,}16$ eV nach Angabe in [Col83]). Diese Schwellenenergie entspricht ungefähr der Photonenenergie zur Erzeugung sekundärer Exzitonen im SPBB-Modell nach Gleichung 3.19 ohne Beteiligung von Phononen ($E_{th,SPBB} = 28{,}3$ eV), bzw. im MPBB-Modell den in Abbildung 21 mit 1 und 5 gekennzeichneten Übergängen ($E_{th,MPBB1} = 28{,}13$ eV und $E_{th,MPBB5} = 28{,}31$ eV, siehe auch Tabelle 10). Eine entsprechende Übereinstimmung der Schwellenenergien findet man auch in Messungen an festem Xenon [Ste99b]. Man kann daraus schließen, die Inelastische Elektron-Elektron Streuung bei Anregungsenergien $h\nu > 28$ eV einen Beitrag zur Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen liefert.

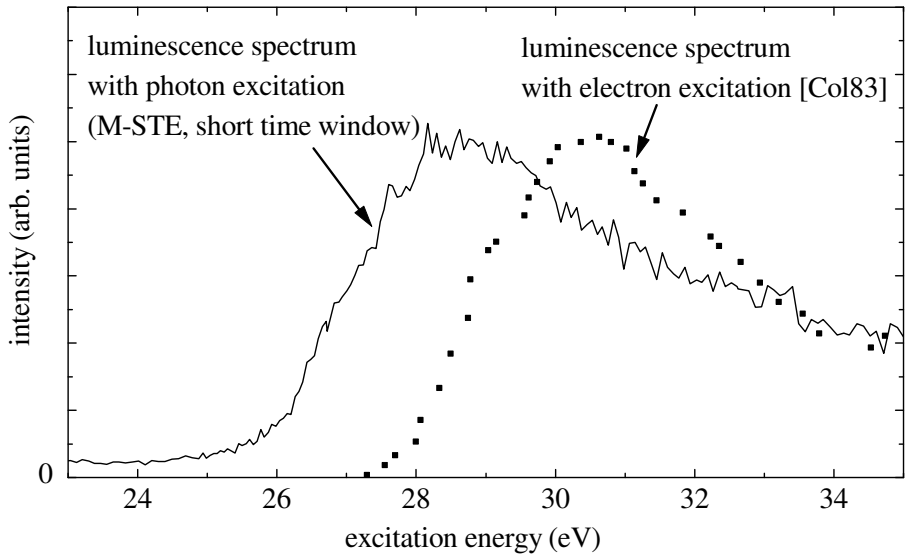


Abbildung 47: Vergleich eines Argon M-STE Anregungsspektrums (kurzes Zeitfenster aus Abbildung 35) mit einem Kathodolumineszenz-Anregungsspektrum [Col83]. Als Maß für die Lumineszenzausbeute wird die Zahl der pro Elektron erzeugten Photonen in willkürlichen Einheiten angegeben.

4.4.3 Vergleich mit Elektron-Energieverlustspektren

In Elektron-Energieverlustspektren (Electron Energy Loss: EEL) wird der Energieverlust von Elektronen verschiedener Primärenergie beim Durchgang durch eine Probe gemessen. Abbildung 48 zeigt ein Argon Lumineszenz Anregungsspektrum (E_{emi} = 10,21 eV, kurzes Zeitfenster) im Vergleich zu zwei von Nuttall et al. [Nut75] gemessenen EEL Spektren bei den primären Elektronenstrahlenergien 100 eV und 400 eV. In den EEL Spektren ist im Energiebereich der Erzeugung sekundärer Exzitonen eine Doppelpeakstruktur zu sehen. Die Maxima liegen nach Nuttall et al. bei 26,4 eV und 28,2 eV (Mittelwert aus Messungen bei verschiedenen Elektronenstrahlenergien) und werden den 3p→? oder 3s→4s und 3s→4p Exziton-Übergängen zugeordnet. Das zweite Maximum der EEL-Spektren stimmt gut mit dem von mir gemessenen Maximum bei 28,44 ± 0,10 eV überein.

Da bei den Energieverlustspektren nur der primäre Energieverlust der Elektronen gemessen wird, ist es mit dieser Meßmethode nicht möglich, die Inelastische Elektron-Elektron Streuung zu erfassen. Nur die simultane Entstehung zweier Exzitonen nach dem Modell des Elektronischen Polaronen-Komplexes kann zu den in den EEL-Spektren gemessen Maxima führen. Nach Gleichung 3.32 und 3.33 erhält man für den freien Polaronen-Komplex die Maxima bei den Anregungsenergien E_{max} = 28,63 eV in der optischen Absorption und bei $E_{max,EEL}$ = 29,24 eV in Elektron-Energieverlustspektren. Die erste Resonanz der EEL-Spektren läßt sich wahrscheinlich auf den gebundenen Polaronen-Komplex zurückführen, da der Abstand der Maxima ($\approx$ 1,9 eV) ungefähr $E_g - E_{ex}$ entspricht.

Im Gegensatz zu festem Xenon, wo die zwei Maxima der EEL-Spektren eindeutig einer Doppelstruktur in den Lumineszenz Anregungsspektren zugeordnet werden können [Ste99a], findet man

in den Lumineszenzspektren von festem Argon keine zwei Resonanzpeaks. Das höherenergetische Maximum der EEL Spektren ist in Übereinstimmung mit dem Maximum des Anregungsspektrums. Das niederenergetische Maximum könnte als 'Buckel' im Anstieg des Anregungsspektrums enthalten sein.

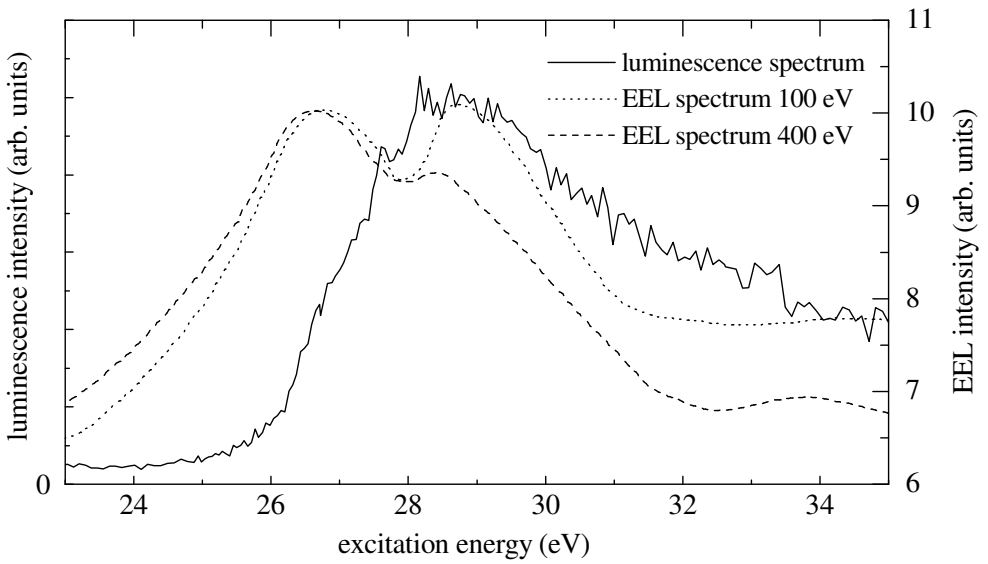


Abbildung 48: Vergleich von eines Argon Anregungsspektrums (M-STE, kurzes Zeitfenster aus Abbildung 35) mit EEL (Electron Energy Loss) Spektren aus [Nut75]. Die EEL Spektren wurden bei den primären Elektronenstrahlenergien 100 eV und 400 eV aufgenommen.

4.4.4 Vergleich mit Cluster-Messungen

In der Dissertation von Karnbach [Kar93] (siehe auch [Muel93]) wurden zeit- und wellenlängenintegrale Anregungsspektren an Ar-Clustern im Energiebereich von 11 - 37 eV gemessen. Auch in diesen Spektren wurde ein Intensitätsanstieg im Streubereich beobachtet. Um die Ar-Kristall Messung mit den Ar-Cluster Messungen vergleichen zu können, wurden Clusterspektren von Clustern verschiedener Größe digitalisiert und in Abbildung 49 zusammen mit einem Kristallspektrum (kurzes Zeitfenster aus Abbildung 35) geplottet (bereits veröffentlicht in [Gmi00]). Man erkennt folgende Unterschiede in den Spektren: 1. Der Schwellwert für den Intensitätsanstieg liegt bei den Ar-Cluster Spektren niedriger als bei dem Ar-Kristall Spektrum. 2. Das Maximum des $Ar_{N=30}$-Cluster Spektrums ist zu höheren Energien verschoben ($\approx$ 31 eV), während die Maxima von $Ar_{N=9000}$-Cluster und Ar-Kristall Spektrum bei etwa derselben Energie ($\approx$ 29 eV) liegen. Je größer das Cluster ist, desto mehr verschiebt sich das Anregungsspektrum im Bereich der Schwellenenergie zu dem Kristall-Anregungsspektrum hin. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch bei Kr_N- und Xe_N-Clustern beobachtet [Kis99] [Ste99b].

In Clustern ist die Schwellenenergie für die Bildung sekundärer Anregungen von der Clustergröße abhängig. In einem kleinen Cluster gibt es im Gegensatz zu Edelgaskristallen nur Oberflächenexzitonen. Nach Wörmer [Woer90] entspricht die Schwellenenergie etwa der Summe aus Ionisierungsenergie E_{ion} und der Energie E_{ex}, die für die Erzeugung eines n = 1 Oberflächenexzitons benötigt wird. Für die hier gezeigten Clusterspektren kann man Schwellenenergien von $E_{th,N=30} = E_{ion} + E_{ex}$ = 14,4 eV + 11,71 eV = 26,11 eV und $E_{th,N=9000}$ = 14,2 eV + 11,71 eV = 25,91 eV abschätzen [Woer90]. Die Lage der Schwelle verschiebt sich also mit zunehmender Clustergröße zu kleineren Energien, da die Ionisationsenergie mit zunehmender Clustergröße abnimmt. Die Exzitonenenergie im Cluster ist auch von der Clustergröße abhängig, variiert aber nur um weniger als 0,1 eV [Woer96]. Bei dem großen Cluster stimmt die Schwellenenergie beinahe mit der des Kristalls ($E_{th,Kristall}$ = 26,22 eV) überein.

Die Lage des Maximums ist ebenfalls von der Clustergröße abhängig. Der Clusterradius R_N läßt sich aus der Anzahl der Teilchen N im Cluster berechnen [Hae99]:

$$R_N = r_0 N^{1/3} \quad mit \quad r_0 = 0,62 a_0 \tag{4.1}$$

Mit der Argon-Gitterkonstanten a_0 = 5,32 Å erhält man so Clusterdurchmesser von $D_{N=30}$ = 20,5 Å und $D_{N=9000}$ = 137,2 Å. Die Verschiebung des Maximums als Funktion des Clusterdurchmessers scheint mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen korreliert zu sein. Die mittlere freie Weglänge wurde einer Publikation von Schwendtner [Sch76] entnommen, der sie aus Messungen der Energieverteilung von Photoelektronen bei verschiedenen Anregungsenergien im Bereich von 10 - 30 eV bestimmte. Seine Daten fittete er mit der Formel:

$$L(E) = C(E - E_g)^{1/2}(E - E_{sc})^{-2} \tag{4.2}$$

Die Werte für die Energie des Streueinsatzes E_{sc} und für die Konstante C wurden aus experimentellen Daten ermittelt. Für festes Argon sind dies E_{sc} = 24,5 eV und C = 100 Å eV$^{3/2}$. Die nach Formel 4.2 berechnete mittlere freie Weglänge der Elektronen ist in Abbildung 49 in Abhängigkeit von der Anregungsenergie mit eingezeichnet. Bei dem $Ar_{N=30}$-Clusters ist für Anregungsenergien unterhalb von 29 eV die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer als der Clusterdurchmesser. Die Verschiebung des Maximums könnte also durch eine geringe Wahrscheinlichkeit für die Inelastische Elektron-Elektron Streuung bei Anregungsenergien unterhalb von 29 eV verursacht werden. Bei großen Ar-Clustern (Durchmessern $D > 120$ Å, entspricht $N > 6000$) bzw. Kristallen hat die mittlere freie Weglänge keinen Einfluß.

Das Verhalten der Cluster-Anregungsspektren spricht für eine Beteiligung der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung an der Erzeugung sekundärer Exzitonen oberhalb der Schwellenenergie, da die Resonanz des Elektronischen Polaronen-Komplexes unabhängig von der Clustergröße sein sollte. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß auch der Polaronen-Komplex an der Erzeugung beteiligt ist.

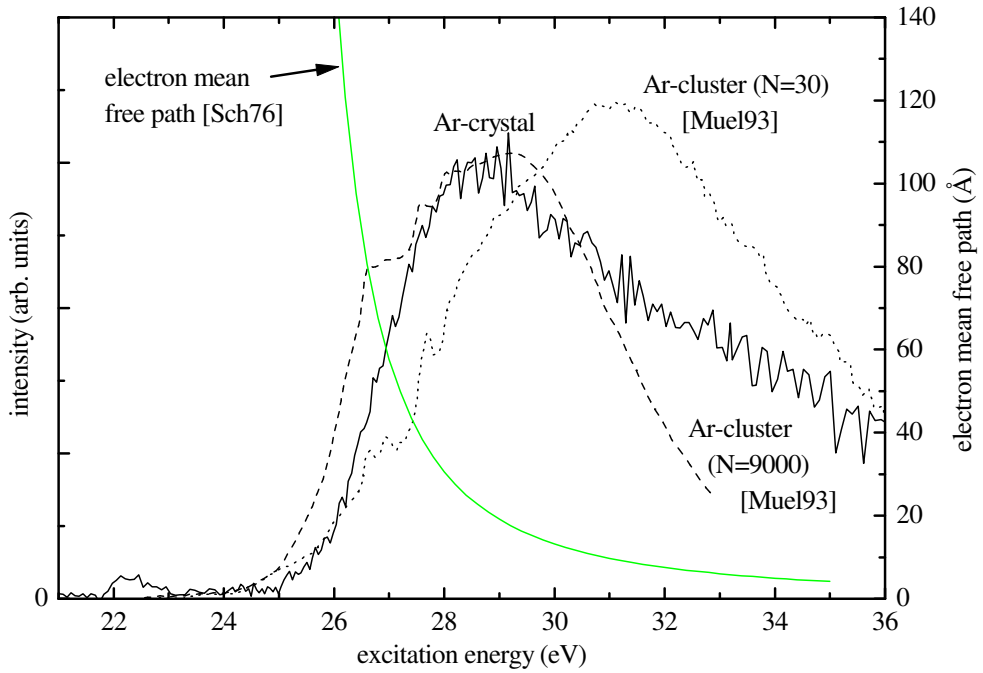


Abbildung 49: Vergleich der Anregungsspektren von Argon-Kristall (durchgezogene Linie) und Argon-Clustern verschiedener Größe (gepunktete Linien) im Bereich von $E_g + E_{ex}$. Die zeit- und wellenlängenintegral gemessenen Clusterspektren wurden der Dissertation von Karnbach [Kar93] entnommen. Das Kristall-Anregungsspektrum ist das kurze Zeitfenster aus Abbildung 35 nach Untergrundabzug. Zur Interpretation der Spektren ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie (gemessen von Schwentner [Sch76]) als graue Linie mit eingezeichnet.

4.4.5 Zusammenfassung

Die theoretisch berechneten Schwellenenergien für die Erzeugung prompter sekundärer Anregungen nach dem Modell des Elektronischen Polaronen-Komplexes und der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung sind in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Schwellenenergien. Besonders bei den Messungen an unbestrahlten Proben, die noch keine strahlunginduzierten Defekte aufweisen, liegen die theoretischen und experimentellen Schwellenenergien sehr dicht beeinander.

Der Vergleich der Lumineszenz Anregungsspektren mit verschiedenen anderen Messungen an festem Argon liefert keinen eindeutigen Schluß über die Entstehungsweise prompter sekundärer Exzitonen oberhalb der Anregungsenergie $h\nu > E_g + E_{ex}$. Aus der Betrachtung von Kathodolumineszenz-Anregungsspektren, Elektron-Energieverlustspektren und Cluster-Anregungsspektren könnte man schließen, daß die Resonanz durch den Elektronischen Polaronen-Komplex verursacht wird und bei Anregungsenergien oberhalb des Maximums die Inelastische Elektron-Elektron Streuung einen stärkeren Einfluß hat. Dies ist aber nur eine Spekulation.

4.5 Entstehung und Auswirkungen von Defekten

Die Entstehung von strahlungsinduzierten Defekten wurde in festem Argon, Krypton und Xenon bereits anhand einer Formveränderung der M-STE Emission beobachtet [Ogu96b]. Da im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurde, daß die Bestrahlungsdauer bei den Argon-Proben auch einen großen Einfluß auf die Form der Anregungsspektren - insbesondere im Bereich der Schwellenenergie bei ca. 26 eV - hat, wurde die strahlungsinduzierte Defektbildung systematisch untersucht.

Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten dargestellt. Da die Untersuchung der Defektbildung nicht zur eigentlichen Aufgabenstellung dieser Arbeit gehörte, werden die Messungen nur qualitativ ausgewertet.

4.5.1 Strahlungsinduzierte Defektbildung

Abbildung 50 zeigt den Einfluß der Bestrahlungsdauer auf die M-STE Anregungsspektren. Die Anregungsspektren wurden mit kurzem Zeitfenster an einer unbestrahlten (schwarze Kurve) und an einer etwa 2 Stunden lang bestrahlten (graue Kurve) Probenposition aufgenommen. Im Streubereich ($h\nu > 26$ eV) haben beide Kurven die gleiche Form und Intensität. Im Elektron-Loch Rekombinationsbereich ($h\nu < 26$ eV) dagegen ist die Intensität der schwarzen Kurve (unbestrahlte Probenposition) sehr viel größer als die Intensität der grauen Kurve (bestrahlte Probenposition). Außerdem scheint die Schwellenenergie beim Spektrum der unbestrahlten Probenposition zu höheren Energien verschoben zu sein. Sie stimmt bei der unbestrahlten Probe sehr gut mit der Energie $E_g + E_{ex} = 26{,}22$ eV überein.

Der Grund für die Verschiebung der Schwelle zu kleineren Energien mit zunehmender Bestrahlungsdauer ist die strahlungsinduzierte Defektbildung: Im Bereich von Defektstellen ist die benötigte Anregungsenergie niedriger. In den Anregungsspektren wird daher schon unterhalb der eigentlichen Schwellenenergie eine Intensität gemessen. Ein ähnlicher Effekt wurde auch von Varding [Var94] in festem Xenon beobachtet: In den Anregungsspektren der M-Bande von festem Xenon wurde bereits 0,2 eV unterhalb des n=1 Exzitons eine Intensität gemessen, die besonders deutlich bei Emissionsenergien im Bereich der M_1-Defektbande zu sehen war.

Die in der oberen Abbildung beobachtete Veränderung im kurzen Zeitfenster der M-STE Anregungsspektren mit zunehmender Bestrahlungsdauer muß sich auch in einer Formveränderung der Singlett-Komponente der Abklingkurven wiederspiegeln. Zur Untersuchung der Strahlungsschäden wurden M-STE Abklingkurven ($E_{emi} = 10{,}21$ eV) bei unterschiedlichen Anregungsenergien zunächst an einer unbestrahlten Probe gemessen. Dann wurde die Probe ca. 20 min lang mit der 0. Ordnung bestrahlt und die Abklingkurven wurden nochmals gemessen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 51. Die schwarzen Kurven zeigen die Messungen an der unbestrahlten Probe, die grauen Kurven die Messungen an der bestrahlten Probe. Bei Anregungsenergien unterhalb der Bandkante ($h\nu < E_g$) und oberhalb des Schwellwerts für den Elektronischen Polaronen-Komplex ($h\nu > E_g + E_{ex}$) beobachtet man nur eine geringe Formveränderung. Bei dazwischenliegenden Anregungsenergien ($E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$) bildet sich bei den Abklingkurven eine verzögerte Singlett-Komponente aus.

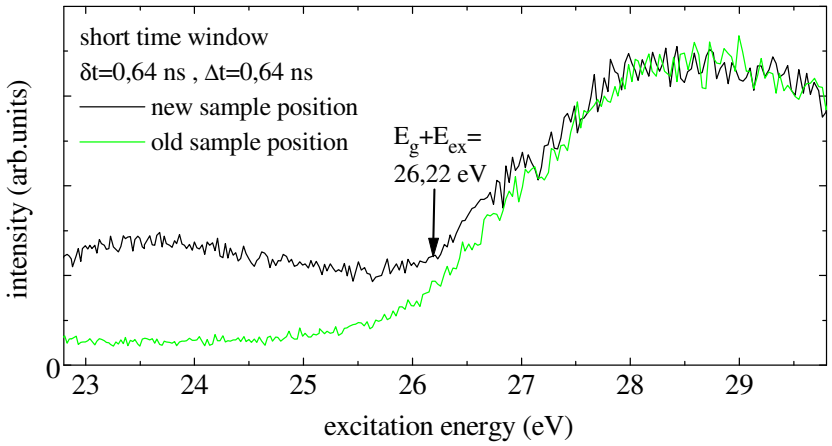


Abbildung 50: Argon-Anregungsspektren der schnellen Komponente des M-STEs (E_{emi} = 10,21 eV) im Bereich des Schwellwerts für die Bildung von sekundären Exzitonen gemessen an einer unbestrahlten und einer ca. 2 Stunden lang bestrahlten Probenposition bei $T = 8$ K.

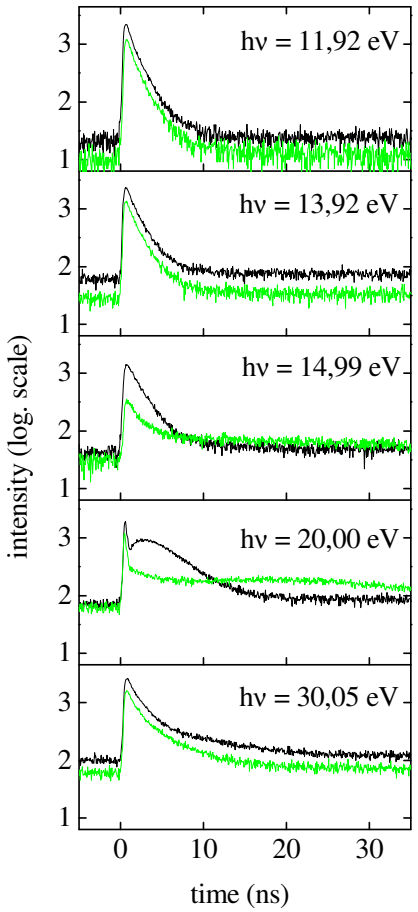


Abbildung 51: M-STE Abklingkurven (E_{emi} = 10,21 eV) von festem Ar bei $T = 8$ K. Die Kurven wurden bei verschiedenen Anregungsenergien vor (schwarz) und nach (grau) 20 minütiger Bestrahlung mit der 0. Ordnung gemessen.

Die Entwicklung der verzögerten Singlett-Komponente in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ist in Abbildung 52 dargestellt. Bei diesen Messungen wurde zunächst die Probe so bewegt, daß das Synchrotronlicht auf einen frischen Probenfleck fiel. Dann wurden in 5 Minuten Abständen Abklingkurven gemessen. Die Abklingkurven haben erst eine kaskadenartige Form, die durch eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen beschrieben werden kann (vergl. Abbildung 42). Nach etwa 25 min verändert sich die Form der Abklingkurven. Der Anstieg wird steiler und es bildet sich ein zweites verzögertes Maximum aus. Nach ca. 70 min verändert sich die Form der Abklingkurven nicht mehr weiter. Die Schnelligkeit, mit der dieser Sättigungseffekt eintritt, hängt vom Strahlstrom ab. Bei Anregungsenergien, bei denen das Gitter des Primärmonochromators eine höhere Strahlintensität liefert, trat der Sättigungseffekt sehr viel schneller ein.

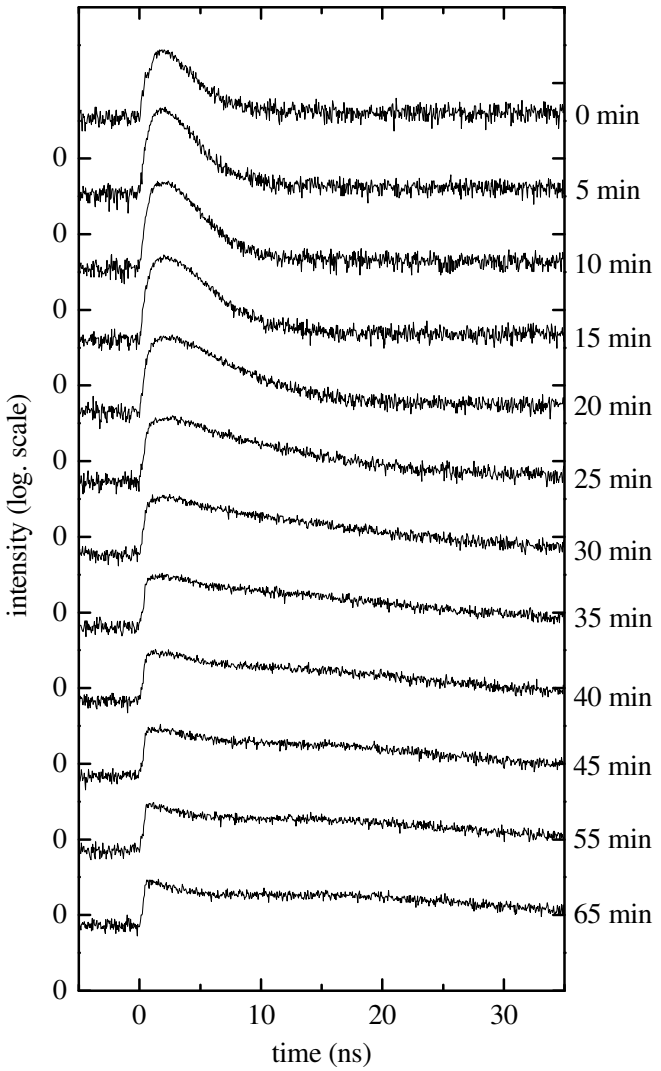


Abbildung 52: M-STE Abklingkurven (E_{emi} = 10,21 eV) von festem Ar in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei T = 8 K. Die Probe wurde oberhalb der Bandkante angeregt ($h\nu$ = 18 eV). Man beobachtet eine Formveränderung der Abklingkurven mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Dieser Effekt ist bei Anregungsenergien im Bereich $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ besonders ausgeprägt.

Das in Abbildung 51 und 52 beobachtete Verhalten der Abklingkurven läßt sich folgendermaßen erklären: Im Rekombinationsbereich entstehen zunächst freie Elektronen und Löcher und die Bildung von Exzitonen erfolgt über den Umweg der Elektron-Loch Rekombination. Bei der Bestrahlung des Kristalls mit der 0. Ordnung werden Defekte gebildet. Die Elektron-Loch Rekombination wird durch die Lokalisierung von Elektronen an Defektstellen stark verlangsamt. Die Zerfallsdauer der Abklingkurven wird mit zunehmender Bestrahlungsdauer, also zunehmender Anzahl von Defekten, somit länger.

Zur Auswertung der Spektren wurde die Intensitätsveränderung von Singlett- und Triplett-Komponente untersucht (siehe Abbildung 53). Als Maß für die Intensität der Triplett-Komponente wurde der Mittelwert der counts zwischen -8 und 0 ns genommen. Als Maß für die Intensität der Singlett-Komponente dient das Integral unter den Abklingkurven im Bereich von 0 bis 38 ns nach Abzug des Triplett-'Untergrunds'. Dieses Verfahren ist für die Singlett-Komponente leider nicht besonders genau, da nach ca. 30 min Bestrahlungsdauer ein Teil der Singlett-Komponente außerhalb des Zeitbereichs liegt. Wie man in Abbildung 53 sieht, steigt die Intensität beider Komponenten mit zunehmender Bestrahlungsdauer an. Nach ca. 70 min tritt eine Sättigung ein. Die schwache Anfangsintensität läßt sich damit begründen, daß bei der 'frischen' Probe die freien Elektronen durch das Auffüllen der vorhandenen Traps für die Bildung von Exzitonen verloren gehen. Erst nach einer gewissen Bestrahlungsdauer sind alle Traps gefüllt und es bildet sich ein stationärer Zustand.

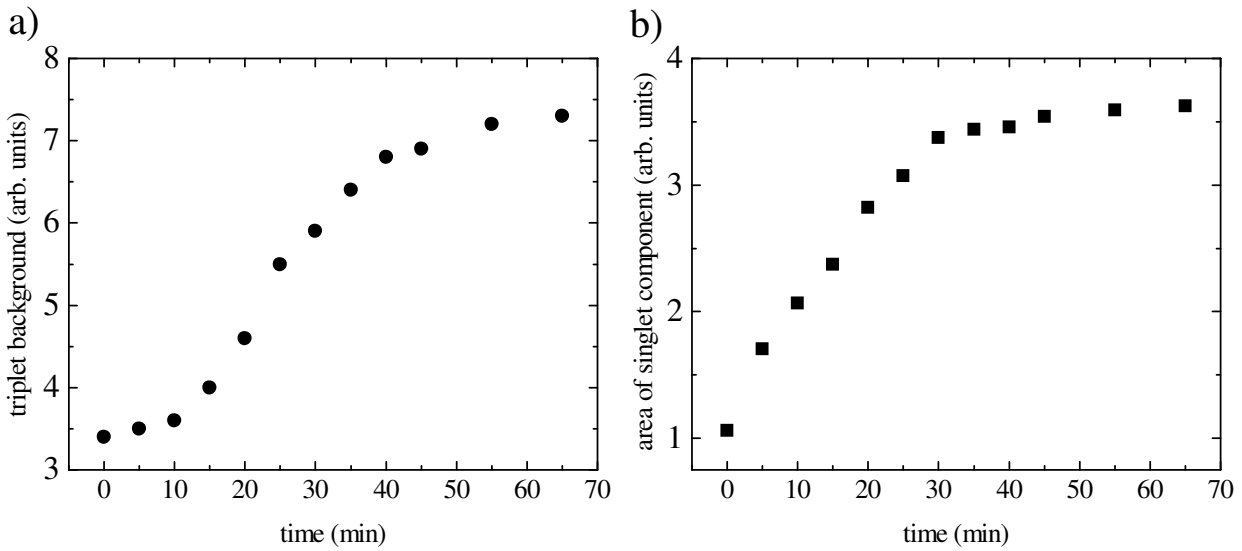


Abbildung 53: Auswirkungen der Bestrahlungsdauer auf Singlett- und Triplett-Komponente der M-STE Emission von Argon. Auswertung der Messungen aus Abbildung 52: a) Intensität des Triplett-'Untergrunds' (Mittelwert der counts zwischen -8 und 0 ns), b) Intensität der Singlett-Komponente (Integral der Abklingkurven von 0 bis 38 ns nach Abzug des Triplett-Untergrunds).

Eine weitere wichtige Schlußfolgerung, die man aus den eben gezeigten Messungen erhält, ist, daß es bei bestrahlten Proben im Elektron-Loch Rekombinationsbereich nicht möglich ist, mit Hilfe der Zeitfenstertechnik zwischen der Singlett- und Triplett-Komponente vollständig zu differenzieren. Bei der typischen Messung an einer lange (länger als eine Stunde) bestrahlten Probenposition und einem TAC-Zeitbereich von 50 ns ist 1. im kurzen Zeitfenster der Singlett-Anteil relativ schwach und 2. im langen Zeitfenster neben dem Triplett- noch immer ein erheblicher Singlett-Anteil enthalten.

An dieser Stelle soll noch eine andere Betrachtungsmöglichkeit von Abklingkurven vorgestellt werden: ein farbiger Konturplot. Abbildung 54 zeigt die Abklingkurven aus Abbildung 52 in solch einer Darstellung. Wie man auf der Intensitätsskala sieht, sind die Intensitäten farblich von rot (hohe Intensität) nach blau (geringe Intensität) abgesetzt. Die bei Beginn der Bestrahlung sehr stark ausgeprägte Singlett-Komponente ist als roter Farbfleck sichtbar. Der Triplett-'Untergrund' hat eine dunkelblaue Farbe. Ein solcher Konturplot ermöglicht eine schnelle Übersicht über die zeitliche Veränderung der Abklingkurven.

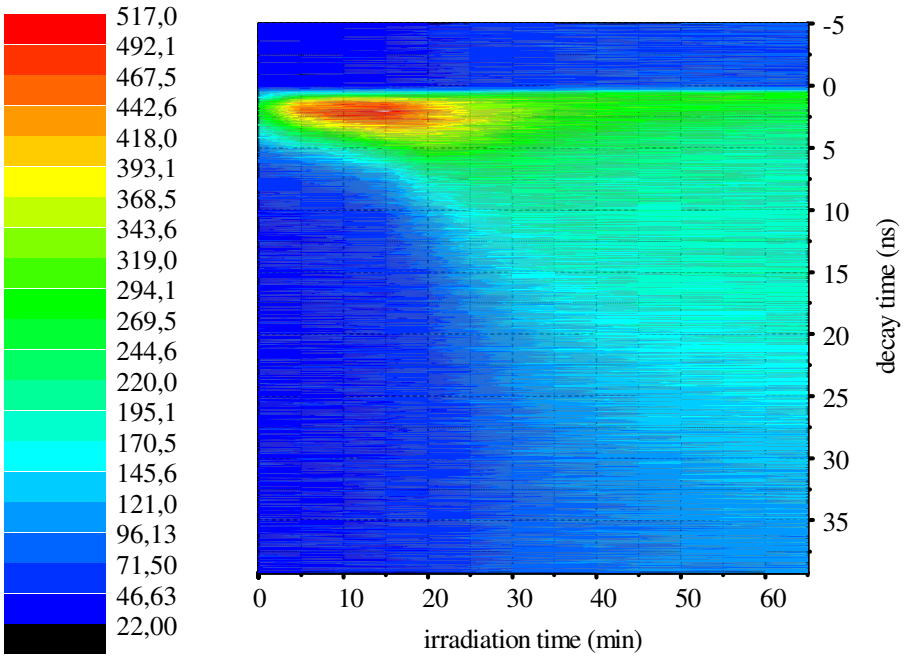


Abbildung 54: Farbliche Darstellung der Entwicklung der Singlett-Komponente mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Aus den Abklingkurven von Abbildung 52 wurde hierfür ein Konturplot gemacht. Die Intensitätsskala ist auf der linken Bildseite.

4.5.2 Schneeproben

Die Probenqualität hängt sehr stark von der Wachstumsgeschwindigkeit und von der Geschwindigkeit des Abkühlvorgangs ab. In dieser Arbeit wurden zur Untersuchung von Exzitonen hauptsächlich Proben mit sehr guter Kristallstruktur, d.h. sehr langsamer Wachstumsgeschwindigkeit bei Temperaturen und Aufdampfdrücken nahe des thermodynamischen Gleichgewichts, hergestellt. Um den Einfluß der Probenqualität auf die Anregungsspektren qualitativ zu testen, wurden auch sogenannte 'Schneeproben' (siehe Abschnitt 2.5) präpariert. Hierfür wurde das Aufdampfröhrchen dicht vor den Probenhalter geschoben und dann das Argongas bei sehr niedriger Temperatur ($T = 8$ K) auf den Probenhalter aufgesprüht. Die Präparationsdauer betrug etwa 25 min.

In Abbildung 55 zeigt das zeitintegrale Anregungsspektrum einer Schneeprobe im Vergleich zu dem einer Kristallprobe. Die Messungen wurden bei $E_{emi} = 9{,}76$ eV im Bereich der M-Bande durchgeführt.

Im exzitonischen Bereich zeigen die Spektren in etwa dieselben Strukturen. Das n=1 Oberflächenexziton bei 11,71 eV ist bei der Scheeprobe jedoch deutlich stärker ausgeprägt. Dies ist auch zu erwarten, da bei einer Schneeprobe mit inhomogener Kristallstruktur die Diffusionslänge der Anregungen sehr gering ist und man daher überwiegend Oberflächenemissionen mißt. Ein weiterer Unterschied der Spektren ist das bei der Schneeprobe fehlende Minimum bei 13,3 eV. Dieses Minimum wird bei den Kristallproben durch das Gap zwischen dem n=1' und dem n=2 Exzitonenband verursacht. Da sich die Bandstruktur der Schneeproben von der Bandstruktur der Kristallproben unterscheidet, kann im Anregungsspektrum kein Minimum beobachtet werden.

Oberhalb der Bandlückenenergie bei 14,16 eV fällt die Intensität des Kristallspektrums steil ab. Der Grund hierfür ist, daß bei Anregungsenergien oberhalb der Bandkante zunächst freie Elektron-Loch Paare entstehen. Die Löcher werden sofort intrinsisch getrappt, die Elektronen dagegen können noch weit durch den Kristall diffundieren und an Verunreinigungen, Leer- und Fehlstellen lokalisiert werden. Sie stehen dann nicht mehr für die Bildung von Exzitonen zur Verfügung und die Lumineszenzintensität nimmt ab. Die Stärke dieses Intensitätsabfalls wird von verschiedenen Faktoren beeinflußt. Neben der Anregungsdichte spielt auch die Diffusionslänge der Ladungsträger und damit die Probenqualität eine große Rolle. Bei den Schneeproben ist die Diffusionslänge der Ladungsträger durch die Korngrenzen stark eingeschränkt. Die Elektronen werden vorwiegend an den Oberflächen der Nanokristalle getrappt, können sich nicht sehr weit von den Löchern entfernen und haben damit eine höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit. Die Schneeprobe zeigt daher bei $h\nu = E_g$ einen schwächeren Intensitätsabfall als die Kristallprobe.

Im Rekombinationsbereich unterscheiden sich die Anregungsspektren von Kristall- und Schneeprobe deutlich. Der Streulichtpeak ist in der Schneeprobe durch die rauhe Probenoberfläche nur sehr schwach zu sehen. Man erkennt ihn nur noch im ganz kurzen Zeitfenster (hier nicht gezeigt). Außerdem sind im Rekombinationsbereich des Anregungsspektrums der Schneeprobe keine Strukturen zu sehen. Bei der Kristallprobe werden diese Strukturen durch Bandstruktureffekte verursacht.

Im Streubereich zeigen Kristall- und Schneeprobe ein ähnliches Verhalten. Die Schwellenenergie des Anstiegs und das Maximum liegen ungefähr bei denselben Energiewerten.

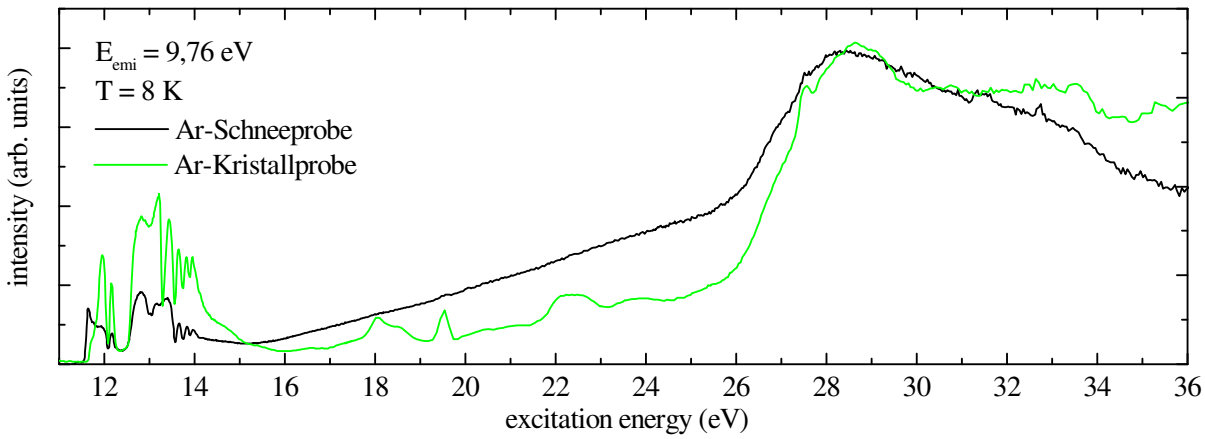


Abbildung 55: Vergleich des zeitintegralen M-STE Anregungsspektrums (E_{emi} = 9,76 eV) einer Ar-Kristallprobe (graue Kurve) mit dem einer Ar-Schneeprobe (schwarze Kurve) bei T = 8 K.

4.6 Innerschalenanregungen

Der neue Versuchsaufbau für die BW3-Beamline wurde speziell für die Messung von Innerschalenanregungen von festen Edelgasen konstruiert. Abbildung 56 zeigt erste Messungen von Anregungsspektren einer Argon Probe im Bereich des 2p Übergangs. Die Emissionsenergie liegt bei ca. 10,3 eV an der hochenergetischen Seite der M-Bande. Die Spektren wurden mit einem kurzem (δt = 0 ns Δt = 2,44 ns, blaue Kurve), einem mittleren (δt = 4,0 ns Δt = 4,7 ns, grüne Kurve) und einem langen (δt = 50 ns Δt = 90 ns, rote Kurve) Zeitfenster gemessen und mit dem Mesh-Strom normiert. Zur Veranschaulichung sind auf der linken Seite Abklingkurven mit eingezeichneten Zeitfenstern dargestellt.

Zusätzlich zu den Anregungsspektren ist das Absorptionsspektrum aus [Hae71] in den Plot mit eingezeichnet, wobei das Absorptionsspektrum von festem Argon mit Ausnahme der exzitonischen Peaks im Bereich 243 eV $< h\nu <$ 255 eV die Zustandsdichte des Leitungsbands wiedergibt [Roe71] [Hae73]. Der Peak bei $h\nu \approx$ 245 eV im Absorptionsspektrum wurde zur Korrektur der Anregungsenergien der gemessenen Spektren verwendet. In diesem Energiebereich ist solch ein einfaches Korrekturverfahren ausreichend (eine genaue Beschreibung der Korrektur der Anregungsenergie bei Messungen an der BW3-Beamline findet man in Abschnitt 2.4.2).

Man erkennt, daß die Strukturen im Anregungsspektrum im wesentlichen das Absorptionsverhalten der Probe wiederspiegeln. Die Spektren von kurzem und langem Zeitfenster verhalten sich wie erwartet antikorreliert zum Absorptionsspektrum. Das mittlere Zeitfenster dagegen korreliert mit dem Absorptionsspektrum. Ein ähnliches Verhalten wurde bei festem Argon bereits im exzitonischen Anregungsbereich (vergl. Abbildung 36) beobachtet. Der Grund für diese Antikorrelation ist der starke Einfluß der W-Bande bei Emissionsenergien an der hochenergetischen Seite der M-Bande. Bei oberflächennaher Anregung, also in den Maxima des Absorptionsspektrums mißt man in den Abklingkurven einen verstärkten Beitrag von Oberflächenexzitonen, die andere Zerfallszeiten als die Volumenexzitonen aufweisen (siehe Abbildung 57). Ein ähnliches Phänomen wurde von Kamenskikh et al. [Kame00] in den Anregungsspektren von CsBr beobachtet.

Die Strukturen in den 2p-Anregungsspektren von festem Argon entsprechen in etwa denen von gasförmigem Argon [Nak68]. Die Rydberg Strukturen der atomaren Übergänge sind bei festem Argon als exzitonische Linien zu sehen, wobei das n=1 Exziton gegenüber der Gaslinie um etwa 0,9 eV zu höheren Energien verschoben ist [Hae73]. Diese Energieverschiebung im Kristall entsteht aufgrund der Einengung der Wellenfunktion durch die Nachbaratome. Die Ionisationsschwellwerte sind in den festen Edelgasen durch die Polarisierung der das Ion umgebenden Gitteratome zu niedrigeren Energien verschoben [Men90]. Die Ionisations- und Exzitonenergien von Argon sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Die Oberflächenanregungen liegen ca. 0,5 eV unterhalb der 'bulk' Anregungen [Wur93]. Sie sind in den Spektren nur sehr schlecht zu sehen und daher nicht mit eingezeichnet.

Ionisations- und Anregungsenergien an der Argon 2p-Kante

		gasförmiges Argon	festes Argon
Ionisationsenergie	$2p_{3/2}$	248,52 $\pm$ 0,05 [1]	247,6 [2]
Ionisationsenergie	$2p_{1/2}$	250,55 $\pm$ 0,05 [1]	249,7 [2]
$2p_{3/2} \longrightarrow 4s$	A	244,39 [4]	245,2 $\pm$ 0,1 [3]
$2p_{1/2} \longrightarrow 4s$	A'	246,51 [4]	247,35 $\pm$ 0,1 [3]
$2p_{3/2} \longrightarrow 3d$	B	246,93 [4]	247,85 $\pm$ 0,1 [5]
$2p_{1/2} \longrightarrow 3d$	B'	249,07 [4]	250,25 $\pm$ 0,1 [5]

Tabelle 13: Experimentell bestimmte Ionisations- und Anregungsenergien in festem und gasförmigem Argon, [1] [Nak68], [2] [Wur93], [3] [Hae73], [4] [Kin77], [5] [Hae71]. A, A', B, B' sind die Beschriftungen aus Abbildung 56. Alle Angaben in eV.

Bei ca. 260 eV beobachtet man im kurzen Zeitfenster des Anregungsspektrums einen deutlichen Intensitätsanstieg. Der Schwellwert für den Anstieg liegt ungefähr eine n=1-Exzitonenenergie oberhalb des Argon $2p_{\frac{3}{2}}$ Übergangs, also bei $E_{th} \approx E_{2p,3/2} + E_{ex,n=1}$ = 247,6 eV + 12,06 eV = 259,66 eV. Daraus kann man schließen, daß es sich hier - wie auch im exzitonischen Bereich bei $E_{th} = E_g + E_{ex,n=1}$ = 26,22 eV (siehe Abbildung 35) - um die Schwellenenergie für die prompte Erzeugung sekundärer Exzitonen über die Inelastische Elektron-Elektron Streuung oder den freien Elektronischen Polaronen-Komplex handelt. Auch von Rühl et al. [Rue93] wurde vermutet, daß es sich bei dem Peak bei 268 eV um eine Doppelanregungsstruktur handelt.

Eine prompte Erzeugung sekundärer Exzitonen im Bereich der Innerschalenanregungen wurde bereits bei festem Krypton und Xenon von Vielhauer [Vie00] beobachtet. Eine genauere Untersuchung der Resonanz an der 2p-Kante von festem Argon war aufgrund der knappen Meßzeit an der BW3-Beamline im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es sollen demnächst aber noch weitere Messungen durchgeführt werden.

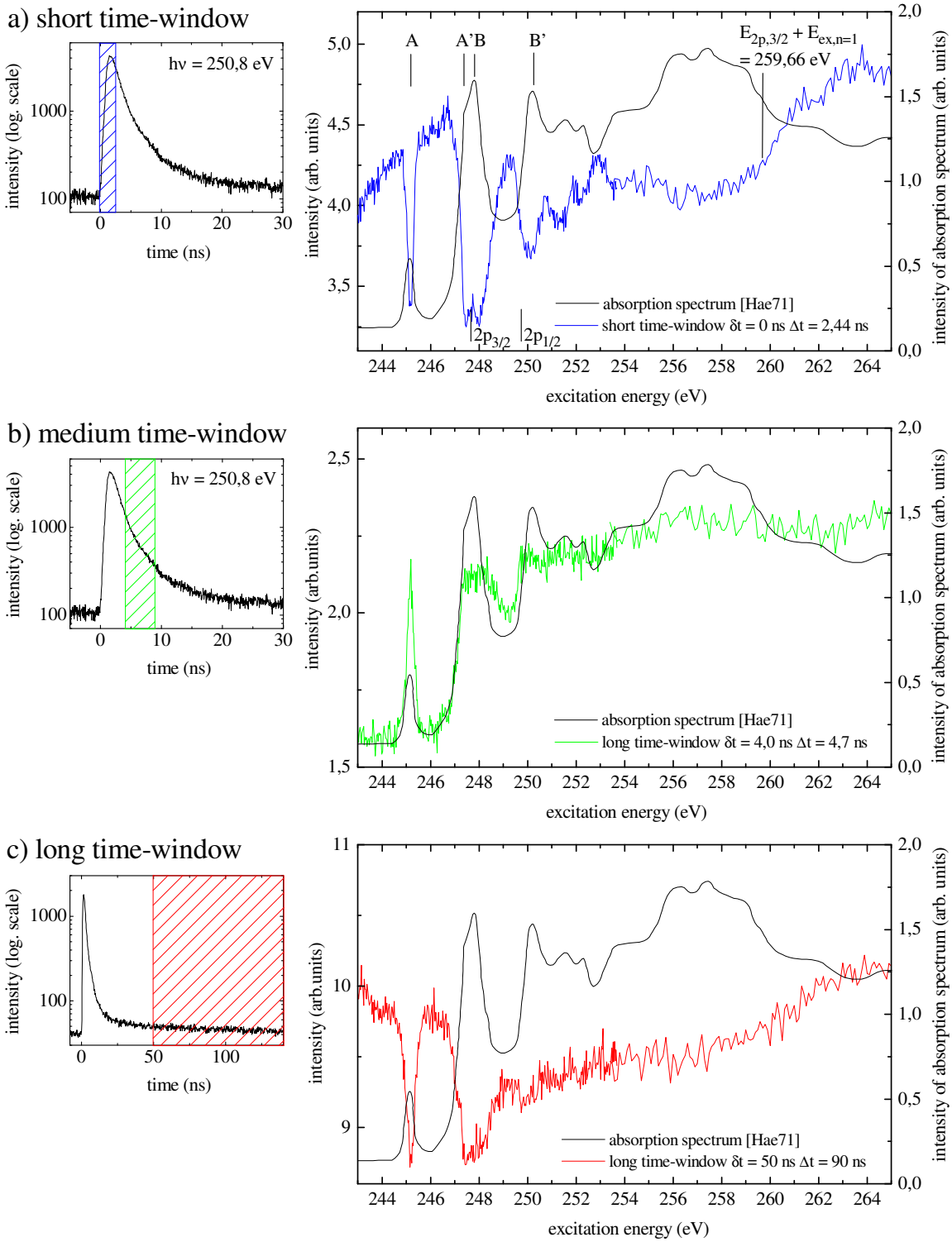


Abbildung 56: Anregungsspektrum der M-Bande ($E_{emi} \approx 10{,}3$ eV) von festem Argon bei hohen Energien $h\nu = 243$ - 270 eV im Bereich des 2p Übergangs mit a) kurzem (blaue Kurve) und mit b) mittlerem (grüne Kurve) b) langem (rote Kurve) Zeitfenster. Die Auflösung des SX-700 Primärmonochromators betrug $\Delta E \approx 0{,}15$ eV, die Probentemperatur lag bei $T = 9{,}3$ K. Die schwarzen Kurven zeigen das Absorptionsspektrum aus [Hae71]. A, A', B, B' sind die Übergänge aus Tabelle 13 und $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ die Ionisationsenergien von festem Argon.

Abbildung 57 zeigt die zu den Anregungsspektren aus Abbildung 56 gehörenden Abklingkurven im Bereich des 2p Übergangs. Da sich die Kurven auf den ersten Blick nur wenig voneinander unterscheiden, wurden hier zwei Kurven direkt übereinandergelegt. Die Anstiegszeit der Kurven folgt im gesamten Anregungsbereich dem Streulichtpeak, nur die Zerfallszeiten der Aklingkurven ändern sich mit der Intensität des Absorptionsspektrums. In Abbildung 57 sind auf der linken Seite zwei Abklingkurven dargestellt, die einem Minimum bzw. Maximum des Absorptionsspektrums aufgenommen wurden. Der Unterschied im Abklingverhalten kommt besonders gut herauskommt, wenn man den Quotienten aus diesen beiden Abklingkurven bildet (siehe rechte Seite von Abbildung 57). Der Quotient hat ein Maximum bei ca. 7,5 ns, d.h. das Abklingverhalten unterscheidet sich am stärksten im Zeitbereich um 7,5 ns, in dem auch das mittlere Zeitfenster der Anregungsspektren von Abbildung 57 aufgenommen wurde.

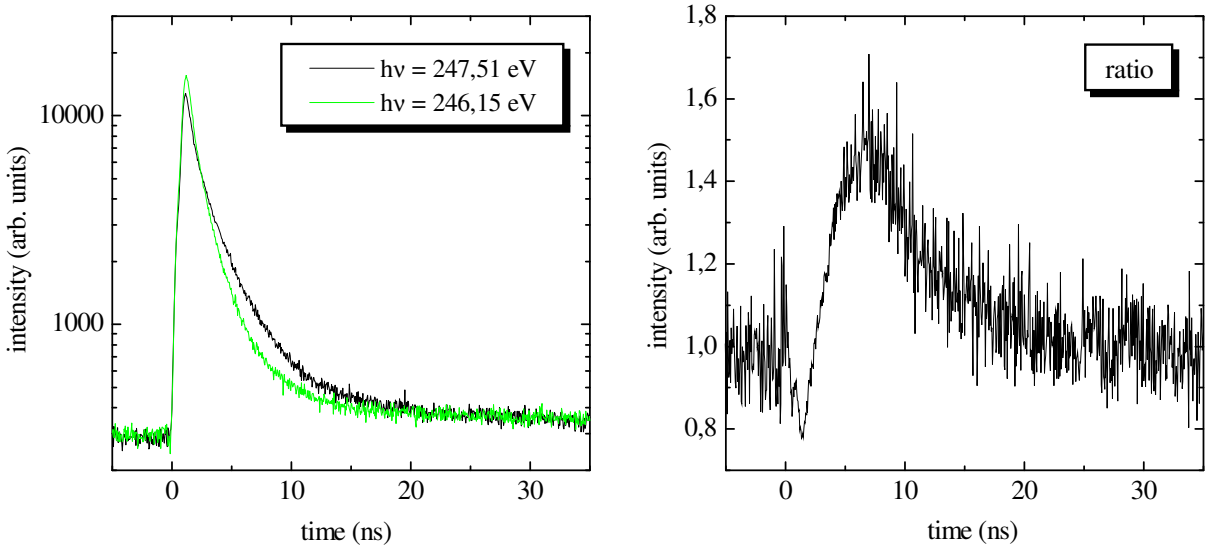


Abbildung 57: Linke Seite: Zwei Abklingkurven im Bereich des 2p Übergangs bei $h\nu = 247{,}51$ eV (Maximum in der Absorption) und $h\nu = 246{,}15$ eV (Minimum in der Absorption). Rechte Seite: Quotient der Abklingkurven. Man erkennt, daß sich die Abklingkurven bei ca. 7,5 ns am stärksten unterscheiden.

Bei den Abklingkurven in Abbildung 57 sind die Maxima im Vergleich zu den an der SUPERLUMI aufgenommenen Kurven um etwa 0,5 ns nach hinten verschoben. Es stellte sich heraus, daß der Grund für diese Verschiebung, das Stopp-Signal der DORIS Bunchuhr an der BW3-Beamline war. Bei der nächsten Meßzeit wurden daher noch einmal neue Argon Abklingkurven mit variierter Stellung des Bunchmarkers aufgenommen. Den Vergleich einer Abklingkurve, die am SUPERLUMI Experiment im exzitonischen Anregungsbereich aufgenommen wurden, mit einer neuen, an der BW3-Beamline gemessenen Abklingkurve (unterhalb der Argon 2p-Kante) zeigt Abbildung 58. Die beiden Kurven haben wie erwartet ein nahezu gleiches Abklingverhalten.

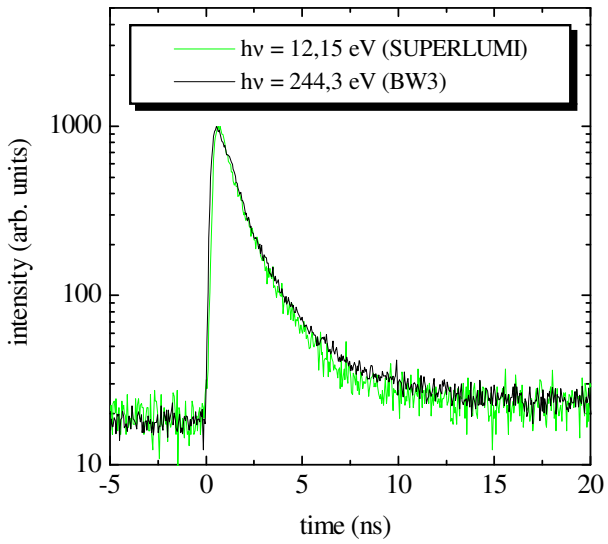


Abbildung 58: Zwei Abklingkurven, die (graue Kurve) am SUPERLUMI Experiment im exzitonischen Anregungsbereich und (schwarze Kurve) an der BW3-Beamline bei einer Anregungsenergie unterhalb der 2p-Kante aufgenommen wurden. Zum besseren Vergleich sind beide Kurven im Maximum auf 1000 counts normiert.

5 Messungen an Neon

Das Ziel der Messungen an festem Neon war - wie bei Argon - die Untersuchung der Entstehung sekundärer Exzitonen. Die Schwellenenergie für die Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen wird in festem Neon bei $E_{th} \approx E_g + E_{ex} = 38{,}94$ eV erwartet. Diese Energie liegt im Randbereichs des SUPERLUMI-Primärmonochromators, der nur für Anregungsenergien bis etwa 40 eV ausgelegt ist. Die neuen Messungen an festem Neon wurden daher an der BW3-Beamline durchgeführt, die für höhere Anregungsenergien von 15 - 1800 eV geeignet ist.

In diesem Kapitel werden zunächst Emissionsspektren und Anregungsspektren von festem Neon bei Anregungsenergien bis 30 eV gezeigt, die am SUPERLUMI-Experiment aufgenommen wurden und im wesentlichen die Messungen aus den Arbeiten von Gaethke [Gae85], Kloiber [Klo89] und Laasch et al. [Laa90] reproduzieren. Die Darstellung dieser Spektren ist für das Verständnis der neuen BW3-Messungen unbedingt erforderlich. Danach folgen die Anregungsspektren im Bereich der Schwellenenergie, die an der BW3-Beamline aufgenommen wurden. Zum Vergleich werden auch SUPERLUMI-Spektren in diesem Anregungsbereich gezeigt. Bereits in diesen Anregungsspektren sieht man den Einsatz der Erzeugung sekundärer Exzitonen, die Statistik ist bei den hohen Anregungsenergien jedoch extrem schlecht.

5.1 Messungen bei Anregungsenergien unterhalb von 30 eV (SUPERLUMI-Messungen)

5.1.1 Emissionsspektren

Die optische Anregung mit Synchrotronstrahlung ermöglicht es, (i) zwischen Exzitonen im Kristallinneren und an der Kristalloberfläche und (ii) zwischen exzitonischen Anregungen ($h\nu < E_g$) und Band-zu-Band Anregungen ($h\nu > E_g$) zu unterscheiden. Außerdem kann nach pulsförmiger Anregung durch das Setzen von Zeitfenstern das Rekombinationsverhalten der unterschiedlichen Anregungen untersucht werden.

Die eben aufgezählten Eigenschaften der Synchrotronstrahlung konnten am SUPERLUMI-Experiment bei den Messungen von Emissionsspektren an festem Neon leider nicht vollständig ausgenutzt werden, da folgendes experimentelles Problem auftrat: In festem Neon beobachtet man sehr scharfe Emissionslinien, die nur mit dem 1m-Monochromator bei sehr guter Auflösung gemessen werden können. Das Setzen von Zeitfenstern ist mit dem ortsauflösenden Detektor am 1m-Monochromator jedoch nicht möglich, es konnten nur zeitintegrale Messungen durchgeführt werden. Die a-STE Lumineszenzen der $^1P_1$- und $^3P_1$-Zustände mit Lebensdauern im ns-Bereich ließen sich daher nicht von den $^3P_2$-Zentren mit Lebensdauern im μs-Bereich trennen.

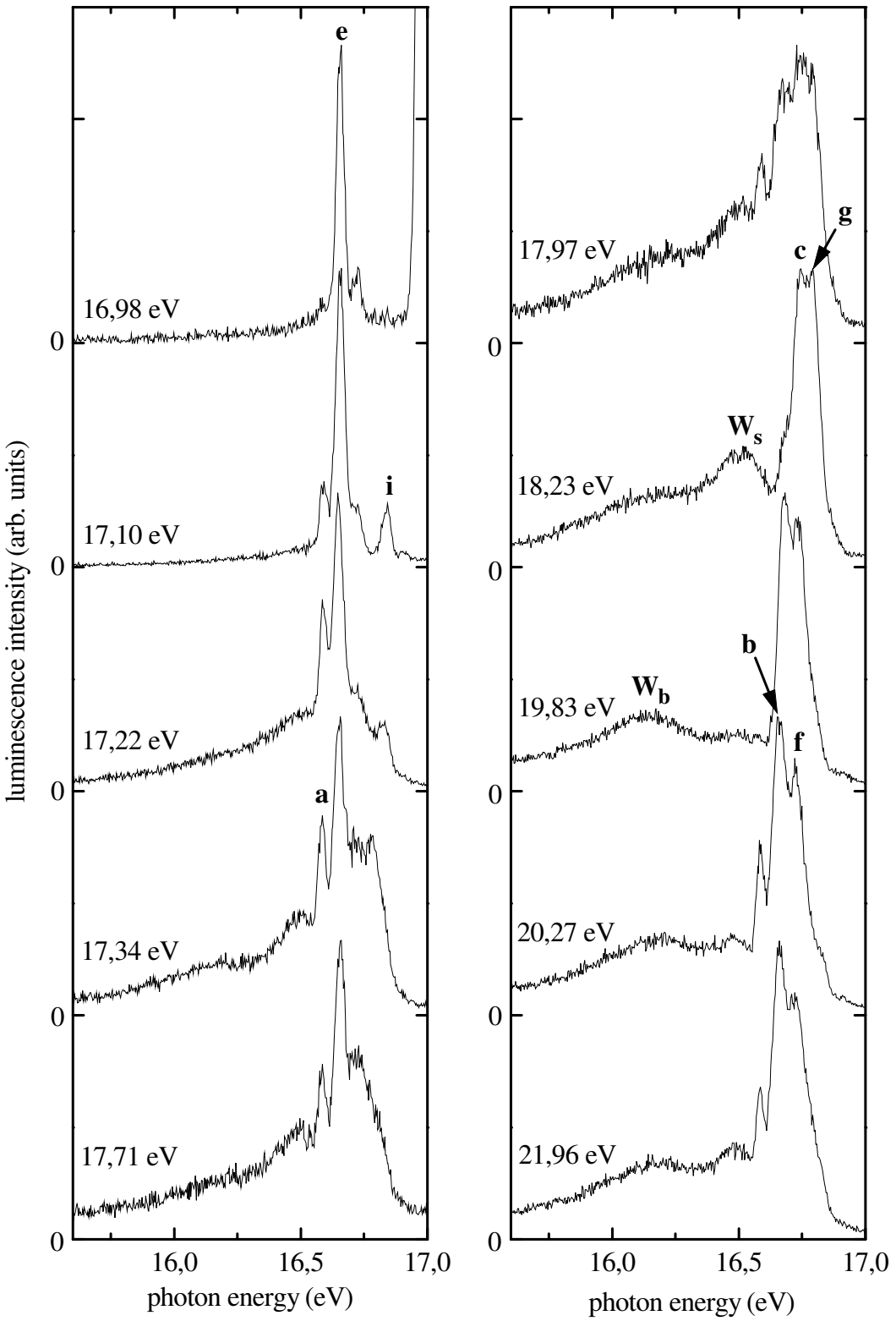


Abbildung 59: Zeitintegrale Emissionsspektren von festem Neon bei $T = 5{,}2$ K und verschiedenen Anregungsenergien. Die Spektren wurden am SUPERLUMI-Experiment aufgenommen (Auflösung Primärmonochromator: 1,75 Å, 1m-Sekundärmonochromator: 2,4 Å).

		Lage des Maximums (eV)	Halbwertsbreite (meV)	Lebensdauer τ (ns)
a	$^3P_2$ (s)	16,565	17 ± 2	$>10^4$
b	$^3P_2$ (v)	16,690	40 ± 5	$>10^4$
c	$^3P_2$ (b)	16,753	50 ± 8	$>10^4$
d	$^3P_1$ (s)	16,648	17 ± 2	≈ 10
e	$^3P_1$ (d)	16,671	-	$20{,}3 \pm 0{,}6$
f	$^3P_1$ (v)	16,746	48 ± 5	$9{,}4 \pm 0{,}2$
g	$^3P_1$ (b)	16,807	48 ± 6	$9{,}0 \pm 0{,}3$
h	$^1P_1$ (s)	16,815	16 ± 4	-
i	$^1P_1$ (d)	16,848	-	$1{,}6 \pm 0{,}1$
k	$^1P_1$ (v)	16,931	≈ 60	≈ 1

Tabelle 14: Bestimmung der Emissionspeaks von festem Neon aus [Laa90]. Die Peaks werden a-STE Zentren im Kristall (b), a-STE Zentren an Leerstellen (v), angeregten Oberflächenatomen (s) und desorbierenden angeregten Atomen (d) zugeordnet.

Im Gegensatz zu Argon sind in festem Neon die emittierenden Zentren sehr stark abhängig von der Anregungsenergie. In Abbildung 59 sind zeitintegrale Neon-Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsenergien (siehe Beschriftung) dargestellt. Die einzelnen Emissionspeaks sind mit den Buchstaben a,b,...k gekennzeichnet. Sie wurden von Laasch et al. [Laa90] mit Hilfe zeitaufgelöster Emissionsmessungen eindeutig identifiziert und verschiedenen a-STE Zentren zugeordnet (siehe Tabelle 14). Die breiten Emissionsbanden im niederenergetischen Bereich sind W-Banden. Die Entstehung der verschiedenen Banden wird im folgenden Text kurz erläutert.

Oberflächenzentren: Bei Anregungsenergien oberhalb von $h\nu = 17{,}10$ eV sieht man in den meisten Emissionsspektren eine Linie bei $E_{emi} \approx 16{,}56$ eV. Diese Linie a entsteht nach [Col85] durch die Emission eines $^3P_2$ Oberflächenzentrums.

Lumineszenz desorbierender Atome: Bei Anregungsenergien im Bereich von $h\nu = 16{,}98$ eV bis 17,71 eV sieht man eine weitere scharfe Emissionslinie bei $E_{emi} = 16{,}67$ eV (Linie e). Diese Linie wird der Resonanzfluoreszenz von Neon Atomen, die in den $^3P_1$ Zustand desorbieren, zugeordnet.

In festem Neon werden bei $h\nu = 17{,}10$ eV Oberflächenexzitonen angeregt. Man sieht in Abbildung 59 in den Spektren eine scharfe Linie (Linie i), die von Coletti et al. [Col85] der Resonanzfluoreszenz von Neon Atomen, die in den $^1P_1$ Zustand desorbieren, zugeordnet wurde. Die Linienbreite wird durch die Auflösung des 1m-Sekundärmonochromators begrenzt.

a-STE Zentren im Kristall: Bei der Anregungsenergie $h\nu = 18{,}23$ eV sind im Emissionsspektrum von festem Neon neben den W-Banden nur die Linien c und g zu erkennen, die von STEs aus dem Kristallinneren emittiert werden. Der Grund dafür ist, daß bei $h\nu = 18{,}23$ eV der Absorptionskoeffizient sehr klein ist verglichen mit dem Absorptionsmaximum bei 17,36 eV [Pud76a]. Damit ist die Eindringtiefe der Photonen so groß, daß sie überwiegend tief im Kristall absorbiert werden.

a-STE Zentren an Leerstellen: Auch bei $h\nu = 20{,}27$ eV ist der Absorptionskoeffizient so klein, daß die meisten Emissionszentren im Inneren des Edelgaskristalls gebildet werden. Die stärksten Emissionen sind hier die Linien b und f. Sie stammen höchstwahrscheinlich von Exzitonen, die an Leerstellen lokalisiert sind.

W-Bande: Bei den Emissionsenergien E_{emi} =16,5 eV (W_s) und E_{emi} =16,1 eV (W_b) sieht man die breiten W-Banden. Sie werden von hochschwingungsangeregten molekularen Zentren von der Probenoberfläche (W_s) und aus dem Probeninneren (W_b) emittiert. Die W_s-Bande stammt wahrscheinlich von desorbierenden Molekülen, bei denen eine Vibrationsrelaxation über Gitterphononen nicht möglich ist. Die Bande liegt daher bei höheren Energien als die W_b-Bande. Eine ausführliche Beschreibung der Entstehung der W-Banden in festem Neon findet man in Abschnitt 3.2.4.

5.1.2 Reflexionsspektrum

Erste hochaufgelöste Reflexionsspektren an Neon-Kristallen wurden von Saile und Koch [Sai79] gemessen. Da das Reflexionsverhalten einen sehr starken Einfluß auf die Anregungsspektren im exzitonischen Bereich hat, ist es wichtig, das Reflexionsspektrum genauer zu betrachten.

Abbildung 60 zeigt ein typisches Reflexionsspektrum einer im Rahmen dieser Arbeit präparierten Neon-Probe. Es wurde bei einer primären spektralen Auflösung von 2,2 Å aufgenommen. Man sieht deutlich die Maxima der n=1,1',2,2' Exzitonen. Die Energielagen der n=3,3' Exzitonen (aus Tabelle 7) sind in Abbildung 60 mit eingezeichnet, aber im Spektrum nur schlecht zu erkennen. Zusätzlich zu den beiden Exzitonenserien werden noch weitere Zustände beobachtet. Dies ist zum einen das Oberflächenexziton S an der niederenergetischen Seite des n=1 Exzitons. Zum anderen tritt an der hochenergetischen Seite des n=1 Exzitons der hier mit L bezeichnete Exzitonenzustand auf. Er wird dem longitudinalen Exziton mit $j = 1/2$ zugeordnet. Aufgrund der starken Exziton-Phonon Kopplung in festem Neon ist die Linienform des n=1 Exzitons gaußförmig [Sai80].

Die breite Struktur zwischen 18,3 und 19,5 eV hat nichts mit der Reflexion von Neon zu tun. Wie auch die Anregungsspektren zeigen, sind die Neon-Proben in diesem Bereich weitgehend transparent. Die Struktur wird wahrscheinlich durch die Reflexion des Kupfer-Probenhalters verursacht. Die Reflektivität von Kupfer im Energiebereich 18,3 - 19,5 eV beträgt nach Messungen von Weaver et al. [Wea81] 10 %. Aus dem Reflexionsspektrum kann man dann folgern, daß die Reflektivität der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten festen Neon-Proben im Maximum bei 17,77 eV etwa 40 % beträgt. Von Pudewill et al. [Pud76b] wurde die absolute Reflektivität von Neonkristallen gemessen. Es wird eine Reflektivität von 60 % im Maximum angegeben.

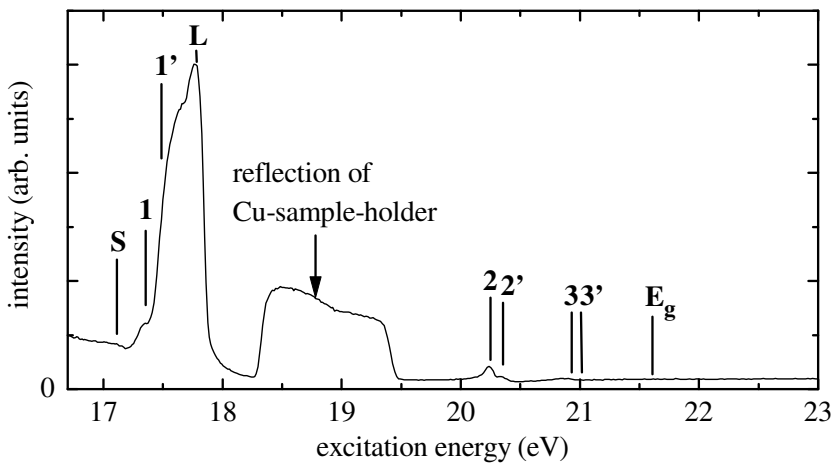


Abbildung 60: Reflexionsspektrum von festem Neon bei $T = 4{,}9$ K, $\Delta\lambda_{prim} = 2{,}2$ Å, wobei n, n' die Quantenzahlen der freien Exzitonen, S das Oberflächenexziton, L das longitudinale n=1' Exziton und E_g die Energie der Bandlücke kennzeichnen. Die Energielagen der n=3,3' Exzitonen aus Tabelle 7 sind nur schwach zu erkennen. Im Transparenzbereich des Neon-Kristalls wird zwischen 18,3 eV und 19,5 eV die Reflexion des Kupfer-Probenhalters gemessen.

5.1.3 Anregungsspektren und Abklingkurven

Anregungsspektren

Abbildung 61 zeigt zeitaufgelöste SUPERLUMI-Anregungsspektren von festem Neon. Es wurden zunächst Messungen im exzitonische Anregungsbereich und im Rekombinationsbereich bei Anregungsenergien bis 30 eV durchgeführt. Am SUPERLUMI-Experiment mußten die Anregungsspektren mit dem VUV-MSP aufgenommen werden, da bei dem 1m-Monochromator die Zählrate für die Messung von Anregungsspektren zu gering war.

Die Auflösung des VUV-Monochromators ($\Delta\lambda_{min} = 10$ Å) ist sehr viel schlechter als die des 1m-Monochromators ($\Delta\lambda_{min} = 1$ Å) und so war es nicht möglich, Anregungsspektren und Abklingkurven von einzelnen schmalen Neon a-STE Emissionslinien aufzunehmen. Es werden daher an dieser Stelle nur Anregungsspektren bei drei verschiedenen Emissionsenergien gezeigt: 1. bei $E_{emi} = 16{,}09$ eV im Bereich der W_b-Bande 2. bei $E_{emi} = 16{,}40$ eV im Bereich der W_s-Bande und 3. bei $E_{emi} = 16{,}75$ eV im Bereich der a-STE Emissionslinien. Da in Abbildung 61 die Spektren nur in sehr kleinem Maßstab dargestellt sind, wird das zeitintegrale Anregungsspektrum der W_b-Bande in Abbildung 62 noch einmal vergrößert gezeigt.

Unterhalb von 16,8 eV ist festes Neon transparent. Ein typisches Anregungsspektrum bei Anregungsenergien $h\nu > 16{,}8$ eV läßt sich grob in vier Bereiche unterteilen:

17,0 - 18,3 eV: Bereich der niederenergetischen Exzitonen (S, n=1,1'): Die Exzitonen sind in den Spektren als Extrema erkennbar. Das n=1 Exziton liegt bei 17,36 eV, das n=1' Exzitonen bei 17,5 eV. Das ausgeprägte Minimum im Bereich von 17,75 eV läßt sich auf Reflexionsverluste zurückführen. Bei den Anregungsspektren der W-Banden fällt auf, daß im kurzen Zeitfenster bei 17,75 eV nicht ein Minimum wie bei den a-STE Spektren, sondern ein Maximum zu sehen ist.

Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Laasch et al. [Laa90] im Anregungsspektrum desorbierender Atome im angeregten Zustand $^3P_1$ beobachtet und kann mit einem Oberflächeneffekt erklärt werden: Bei 17,75 eV ist die Eindringtiefe der Photonen nur gering, d.h. die Exzitonen werden überwiegend nahe der Probenoberfläche angeregt. Emissionen von oberflächennahen und desorbierenden Zentren sind als Maxima in den Anregungsspektren zu sehen.

18,3 - 19,5 eV: Transparenzbereich: In diesem Anregungsbereich ist der Neonkristall durchsichtig, d.h. der größte Teil der eingestrahlten Photonen wird transmittiert. Der Peak bei 19 eV, den man besonders in den W_s und a-STE Anregungsspektren sieht, wird von Inoue et al. [Ino84] der Lumineszenz von Neon $2p^5 3p$ Anregungen zugeordnet, die im Kristallinneren verboten, an der Kristalloberfläche durch die Symmetrieerniedrigung aber zum Teil erlaubt sind. Die Linienintensität ist daher bei der W_s Emissionsenergie stärker als bei der W_b Emission.

19,5 - 21,5 eV: Bereich der höherenergetischen Exzitonen (n$\geq$2,2') : Hier erhält man in allen Zeitfenstern eine sehr hohe Lumineszenzausbeute. Die n=2,2' Exzitonen bei 20,25 eV und 20,36 eV, sowie die n=3,3' Exzitonen bei 20,94 eV und 21,02 eV, sieht man als schwache Minima in den integralen und langen Zeitfenstern der Anregungsspektren von a-STE und W_b-Bande. Die n$>$1 Exzitonen sind im Reflexionsspektrum von festem Neon in Abbildung 60) nur als schwache Modulation zu erkennen und daher im Anregungsspektrum ebenfalls nur schlecht zu sehen. Bei den Anregungsspektren der W_s-Bande sind die höheren Exzitonen nicht als Minima, sondern als Maxima zu sehen. Diesen Oberflächeneffekt sieht man auch beim n=1 Exziton, wenn man eine Reflexionskorrektur der Anregungsspektren durchführt. Eine kurze Erklärung der Reflexionskorrektur folgt im übernächsten Absatz.

oberhalb von 21,5 eV: Bereich der Interbandübergänge: Bei allen Anregungsspektren erkennt man, daß im kurzen Zeitfenster die Lumineszenzintensität bei $h\nu \geq E_g$ zunächst abfällt. Der Grund dafür ist der gleiche wie bei festem Argon: Oberhalb der Bandkante werden freie Elektronen und Löcher erzeugt, deren Rekombination zu einer Verzögerung der Lumineszenz führt. Wegen dieser Verzögerung ist der Intensitätsabfall bei E_g besonders im kurzen Zeitfenster der Anregungsspektren gut zu sehen. Nach der Anregung von freien Elektron-Loch Paaren im Kristall kann ein Energietransport zur Oberfläche stattfinden und zu einer verstärkten Lumineszenz der Oberflächenbanden führen. Aus diesem Grund ist im langen Zeitfenster des Anregungsspektrums der W_s-Bande der Intensitätsabfall bei E_g nahezu gar nicht vorhanden.

Reflexionskorrektur: Die Struktur der Neon Anregungsspektren wird stark von der Reflektivität der Proben bestimmt. Wie schon von Gaethke [Gae85] beschrieben, ist es möglich, eine Reflexionskorrektur der Spektren vorzunehmen. Zur Reflexionskorrektur wird zuerst das Reflexionsspektrum $R(E)$ auf die absolute Reflektivität im Intensitätsmaximum normiert und dann das Anregungsspektrum durch $(1 - R(E))$ geteilt. Da die in Abbildung 61 gezeigten Anregungsspektren nicht weiter ausgewertet werden sollten, wurde bei diesen Spektren keine Reflexionskorrektur vorgenommen.

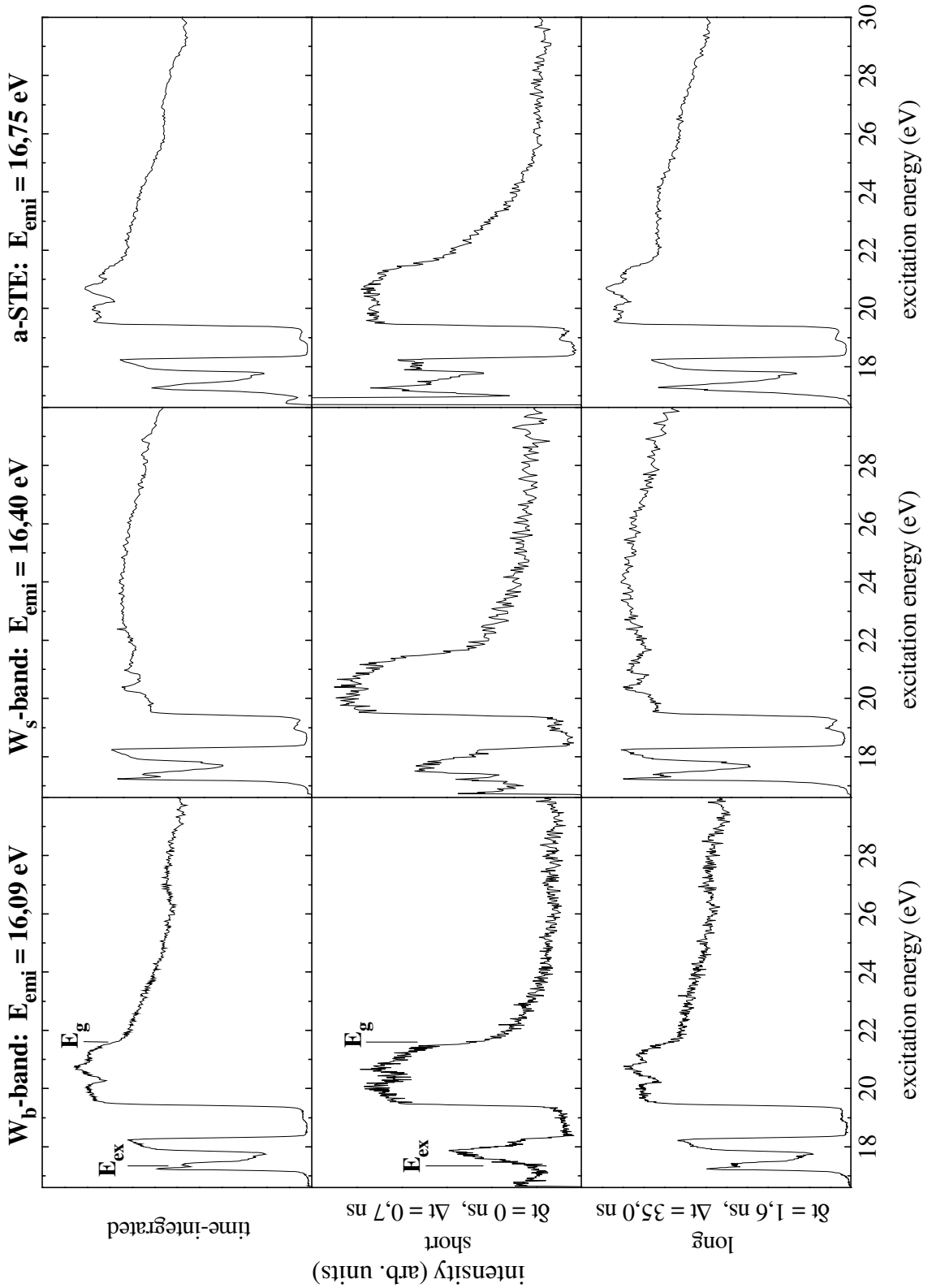


Abbildung 61: Anregungsspektren von festem Neon bei $T = 4{,}9$ K. Die Spektren wurden bei verschiedenen Anregungsenergien und Zeitfenstern aufgenommen (Auflösung Primärmonochromator: 2,2 Å, Auflösung VUV-Sekundärmonochromator: 10 Å). Eingezeichnet sind die n=1 Exziton Energie $E_{ex} = 17{,}36$ eV und die Energie der Bandlücke $E_g = 21{,}58$ eV.

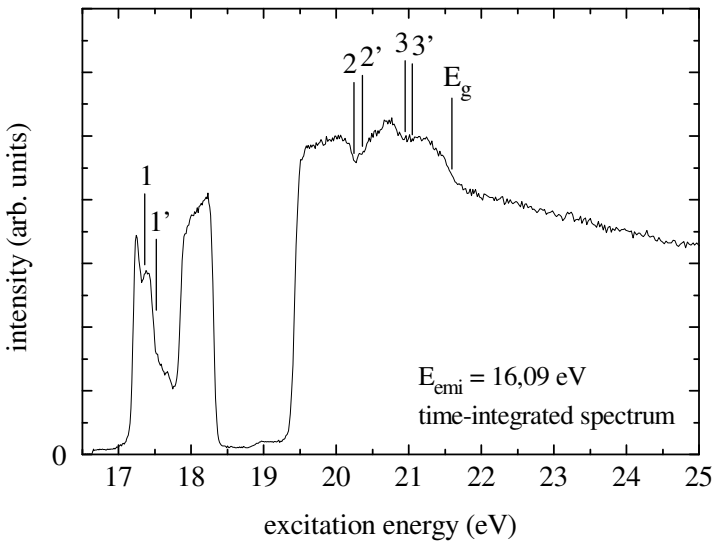


Abbildung 62: Vergrößerte Darstellung des zeitintegralen Anregungsspektrums von festem Neon im Bereich der W_b-Bande bei $E_{emi} = 16{,}09$ eV, $T = 4{,}9$ K. Die Energien der n=1,1',2,2',3,3' Exzitonen sowie die Energie der Bandlücke sind in die Abbildung mit eingezeichnet.

Abklingkurven

Abbildung 63 zeigt am SUPERLUMI-Experiment aufgenommene Abklingkurven im Bereich der a-STE Emission bei $E_{emi} = 16{,}75$ eV. Die Kurven wurden bei drei verschiedenen Anregungsenergien gemessen: 1. bei 20,32 eV im exzitonischen Bereich, 2. bei 30,23 eV im Elektron-Loch Rekombinationsbereich und 3. bei 40,31 eV im Streubereich. Die Abklingkurven zeigen wie erwartet einen nichtexponentiellen Zerfall, da in der a-STE Emission bei einer sekundärseitigen Auflösung von 10 Å sehr unterschiedliche Prozesse mit unterschiedlichen Lebensdauern (siehe Tabelle 14) gemessen werden. Es wäre sehr interessant gewesen, Abklingkurven von den einzelnen a-STE Emissionslinien aufzunehmen. Dies war jedoch am SUPERLUMI-Meßplatz bei einer minimalen sekundären spektralen Auflösung von 10 Å nicht möglich.

Analog zu den Abklingkurven in festem Argon (vergl. Abbildung 38) beobachtet man bei den Neon-Abklingkurven im exzitonischen Bereich einen prompten Anstieg und im Rekombinationsbereich einen verzögerten Anstieg aufgrund der langsameren Bildung der Exzitonen über die Elektron-Loch Rekombination.

Die Abklingkurven in Abbildung 63 wurden alle gleich lange gemessen, so daß man die Intensitäten der Abklingkurven direkt vergleichen kann. Die unterste Kurve zeigt eine Testmessung bei hoher Anregungsenergie $h\nu = 40{,}41$ eV (Streubereich). Die Zählrate ist sehr gering, da der Primärmonochromator bei dieser Anregungsenergie eine zu schwache Lichtintensität liefert. Messungen bei Anregungsenergien oberhalb von 40 eV sind an der SUPERLUMI-Apparatur also wie erwartet nur mit sehr schlechter Statistik durchführbar.

Abklingkurven der W-Bande wurden ebenfalls gemessen, werden aber an dieser Stelle nicht gezeigt, da sie eine schlechtere Statistik als die a-STE Abklingkurven aufweisen und für das Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten prompten Bildung sekundärer Exzitonen nicht zusätzlich erforderlich sind.

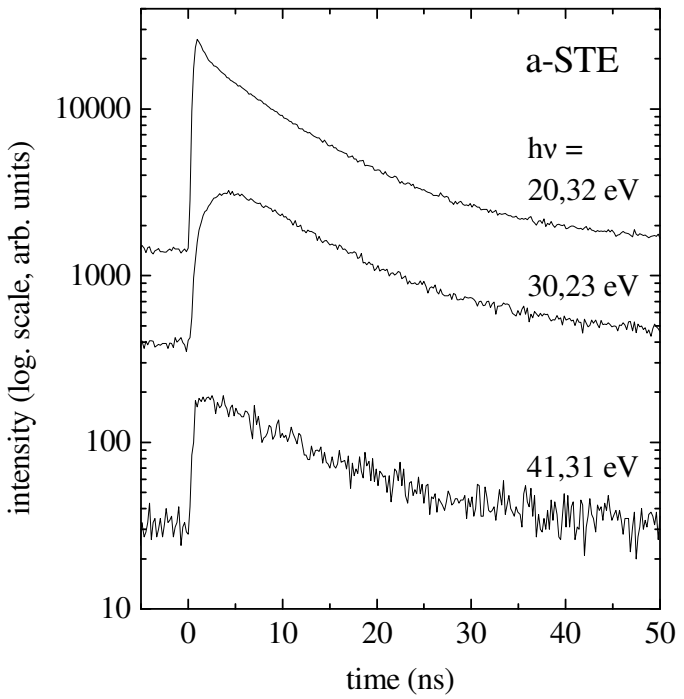


Abbildung 63: Abklingkurven von festem Neon im Bereich der a-STE Emissionslinien ($E_{emi} = 16{,}75$ eV) bei $T = 5$ K. Die Kurven wurden bei drei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommen (Auflösung Primärmonochromator: 2,2 Å, Auflösung VUV-Sekundärmonochromator: 10 Å).

5.2 Messungen bei Anregungsenergien oberhalb von 30 eV (BW3-Messungen)

Die in Abschnitt 5.1 vorgestellten SUPERLUMI-Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus früheren Arbeiten. Sie stellen zwar eine Reproduktion der bereits bekannten Daten dar, sind aber auch die Grundlage für das Verständnis der neuen Messungen zur Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen. Die Schwellenenergie für die Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen wird - wie bei den anderen festen Edelgasen Argon, Krypton und Xenon - bei der Anregungsenergie $E_{th} \approx E_g + E_{ex}$ erwartet. Diese Energie liegt in festem Neon bei 38,94 eV und damit im Randbereich des SUPERLUMI Primärmonochromators. Die Aufnahme eines Anregungsspektrums in diesem Anregungsbereich ist sehr schwierig, da die Lichtintensität bereits extrem schwach ist (vergl. Gittercharakteristik des Platin-Gitters in Abbildung 9 und Testmessung bei der Anregungsenergie 41,31 eV in Abbildung 63).

Die neuen Messungen im Bereich der Schwellenenergie zur Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen in festem Neon wurden am Versuchsaufbau an der BW3-Beamline durchgeführt. In diesem Abschnitt wird - analog zu Abschnitt 5.1 - zunächst ein Emissionsspektrum gezeigt. Danach folgen Anregungsspektren und Abklingkurven im Bereich der Schwellenenergie.

5.2.1 Emissionsspektrum

Abbildung 64 zeigt ein zeitintegrales Emissionsspektrum von festem Neon, das bei der Anregungsenergie $h\nu = 50$ eV gemessen wurde. Die Messungen dieser Arbeit wurden in der Testphase des BW3-Aufbaus durchgeführt, in der die sekundärseitige Auflösung noch auf ca. 60 Å in der 1. Ordnung beschränkt war. Für festes Neon bot es sich aus diesem Grund an, in der 2. Ordnung bei einer besseren spektralen Auflösung von $\Delta\lambda = 32$ Å zu messen. Wie man in Abbildung 64 sieht, konnten die Emissionsbanden von a-STE und W-STE mit dieser Auflösung getrennt werden.

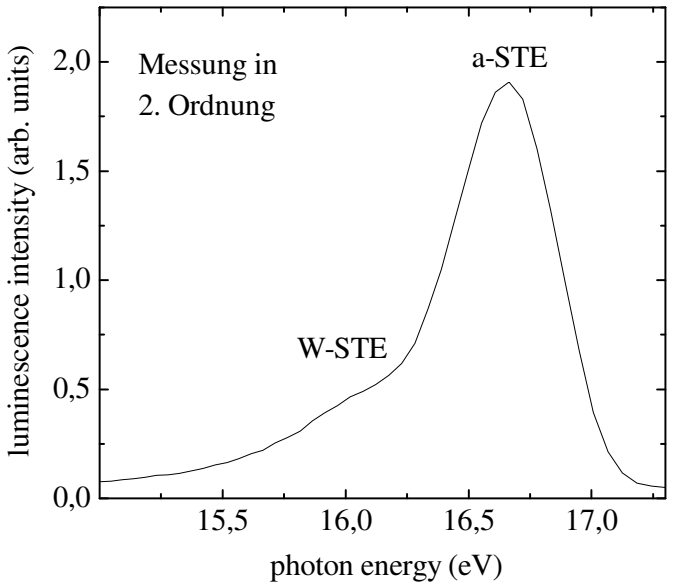


Abbildung 64: Zeitintegrales Emissionsspektrum von festem Neon an der BW3-Beamline gemessen. Die Anregungsenergie betrug $h\nu = 50$ eV, die Probentemperatur lag bei $T = 6$ K. Das Spektrum wurde in der 2. Ordnung des Sekundärmonochromators gemessen und zeigt die Emissionsbanden von W-STE und a-STE. Die Auflösung des Seya-Sekundärmonochromators betrug ca. 32 Å.

5.2.2 Anregungsspektren und Abklingkurven

Anregungsspektren

Zuerst wurden am SUPERLUMI-Experiment Testmessungen bei hohen Anregungsenergien im Bereich der a-STE Emission ($E_{emi} = 16{,}75$ eV) durchgeführt. Das Ergebnis zeigt die linke Seite von Abbildung 65. Trotz der bereits erläuterten experimentellen Schwierigkeiten, sieht man schon in diesem Spektrum den erwarteten Anstieg der Lumineszenzintensität an der Schwelle zur Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen. Die experimentelle Schwellenenergie beträgt etwa 38,86 eV. Die Zählrate ist bei E_{th} jedoch so gering, daß man den Anstieg nur im integralen Spektrum erkennen kann. Bei Emissionsenergien im Bereich der W-Bande war es gar nicht möglich, im Bereich des Schwellwerts zu messen, da die Zählrate zu gering war.

Auf der rechten Seite von Abbildung 65 sind Anregungsspektren im Bereich der Schwellenenergie dargestellt, die an der BW3-Beamline aufgenommen wurden. Bei dem Messungen wurde zur Unterdrückung höherer Ordnungen im anregenden Synchrotronlicht ein Al-Filter verwendet. Die

Spektren wurden daher nicht mit dem Mesh-Signal, sondern mit dem Diodenstrom normiert (siehe Abschnitt 2.4.2). Der kleine Peak bei 36,35 eV, der auch im Diodensignal in Abbildung 10 zu sehen ist, ist auf die 2. Ordnung der Aluminium Absorptionskante ($E_{Al} = 72{,}7$ eV) zurückzuführen. Mit Hilfe dieser Kante kann die Energieskala des Anregungsspektrums sehr genau kalibriert werden.

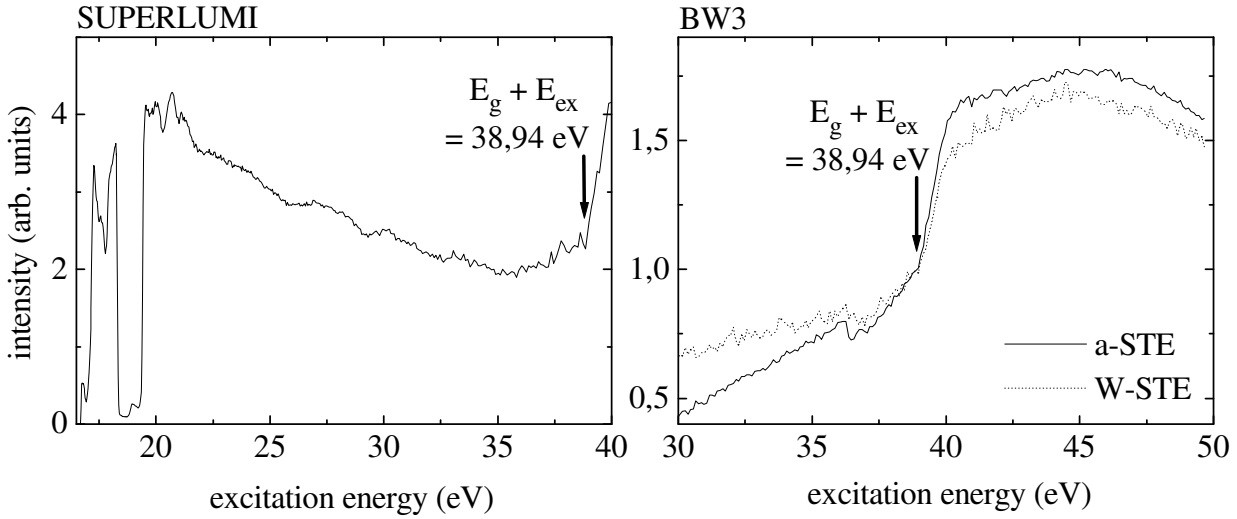


Abbildung 65: Integrale Anregungsspektren von festem Neon. Linke Seite: Gemessen an der SUPERLUMI bei $E_{emi} = 16{,}75$ eV (a-STE, 1. Ordnung) und Anregungsenergien bis 40 eV. Rechte Seite: Gemessen an der BW3-Beamline im Bereich $E_g + E_{ex}$ bei den Emissionsenergien $E_{emi} \approx 8{,}21$ eV (a-STE, 2. Ordnung) und $E_{emi} \approx 7,75$ eV (W-STE, 2. Ordnung). Die spektrale Auflösung des Primärmonochromators betrug 0,01 eV (a-STE) bzw. 0,02 eV (W-STE), die des Sekundärmonochromators $\Delta\lambda = 32$ Å. Die Probentemperatur lag bei $T = 6$ K.

Auch bei der BW3-Beamline liegen Anregungsenergien um 40 eV im Randbereich des Primärmonochromators, in dem die Strahlintensität nicht sehr hoch ist. Folgende Faktoren führten noch zu einer zusätzlichen Reduzierung der Strahlintensität: (i) Die Spektren wurden mit einem Al-Filter gemessen, um höhere Ordnungen der anregenden Synchrotronstrahlung zu unterdrücken. (ii) Zur Verbesserung der sekundären spektralen Auflösung ($\Delta\lambda = 32$ Å) wurde in der 2. Ordnung gemessen. Aufgrund dieser schwachen Strahlintensität mußte bei der Messung im Emissionsbereich der W-Bande eine schlechtere primäre spektrale Auflösung zugunsten einer höheren Anregungsintensität eingestellt werden.

Der Intensitätsanstieg im Anregungsspektrum bei der Schwellenenergie zur Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen war auch bei den BW3-Messungen nur im integralen Spektrum gut zu erkennen. Die experimentelle Schwellenenergie liegt bei 38,97 $\pm$ 0,3 eV und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert $E_{th} = 38{,}94$ eV aus dem Modell des Elektronischen Polaronen-Komplexes. Im Vergleich zu den Anregungsspektren von festem Argon (vergl. Abbildung 35, kurzes Zeitfenster) ist bei den hier gezeigten Anregungsspektren von festem Neon keine so deutliche Resonanz zu erkennen, da zeitintegral gemessen wurde.

Abklingkurven

Wie bei festem Argon (vergl. Abbildung 37) sieht man die prompte Entstehung sekundärer Exzitonen oberhalb der Schwellenenergie E_{th} auch in den Abklingkurven. Abbildung 66 zeigt Abklingkurven der a-STE Emission von festem Neon im Bereich der Schwellenenergie. Man erkennt eine Verkürzung der Abklingzeit oberhalb der Schwelle aufgrund der prompten Erzeugung sekundärer Exzitonen.

Anmerkung: Die hier gezeigten BW3-Abklingkurven lassen sich nur schlecht mit den an der SUPERLUMI gemessenen Abklingkurven von Abbildung 63 vergleichen, da die sekundäre Auflösung bei den Meßreihen sehr unterschiedlich eingestellt war und daher unterschiedliche a-STE Emissionslinien mit unterschiedlichen Abklingzeiten einen Einfluß auf die zeitliche Form der Abklingkurven hatten.

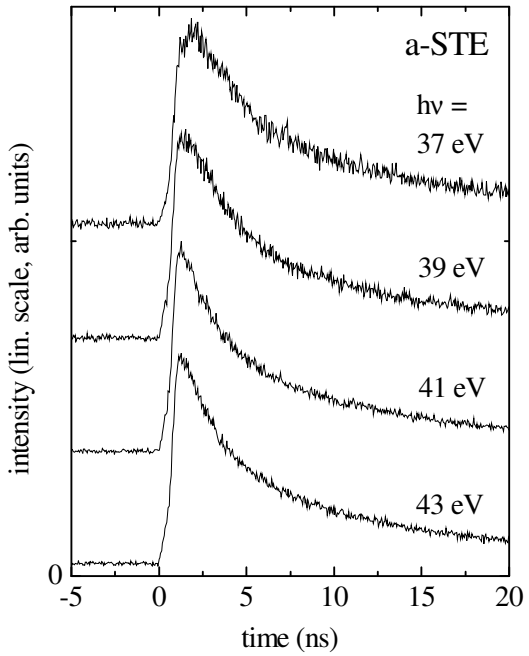


Abbildung 66: Abklingkurven im Bereich der a-STE Emission zu den BW3-Anregungsspektren aus Abbildung 65 (Auflösung Primärmonochromator: 0,01 eV, Auflösung Sekundärmonochromator: 32 Å). Man erkennt den Übergang von kaskadenförmigen zu prompten Abklingkurven bei der Schwellenenergie $E_{th} \approx E_g + E_{ex} = 38{,}94$ eV.

5.3 Einfluß der Bestrahlungsdauer auf die Abklingkurven

Bereits bei den Messungen an festem Argon wurde festgestellt, daß sich die zeitliche Form und Intensität der Abklingkurven, besonders im Anregungsbereich der Elektron-Loch Rekombination, aufgrund der strahlungsinduzierten Defektbildung sehr stark verändert (siehe Abklingkurven von festem Argon in Abbildung 52). Dies bewirkt in festem Argon auch eine Formveränderung der Anregungsspektren im Bereich der Schwellenenergie für die prompte Erzeugung sekundärer Exzitonen (vergl. Abschnitt 4.5.1). Die experimentelle Schwellenenergie verschiebt sich bei festem Argon mit zunehmender Bestrahlungsdauer zu kleineren Energien. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der strahlungsinduzierten Defektbildung wäre auch bei den Neon Proben wünschenswert gewesen, war jedoch aufgrund der knappen Meßzeit an der BW3-Beamline im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchführbar.

In Abbildung 67 wird eine erste Meßreihe von Neon-Abklingkurven gezeigt, bei der eine extreme Steigerung der Lumineszenzintensität mit zunehmender Bestrahlungsdauer beobachtet wurde. Die Abklingkurven wurden an der BW3-Beamline in der 2. Ordnung der a-STE Emission in 3 min Abständen aufgenommen. Die Anregungsenergie lag bei $h\nu = 100$ eV, also im Bereich der Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen. Man mißt eine starke Erhöhung der Quantenausbeute von Singlett- und Triplett-Komponente mit zunehmender Bestrahlungszeit.

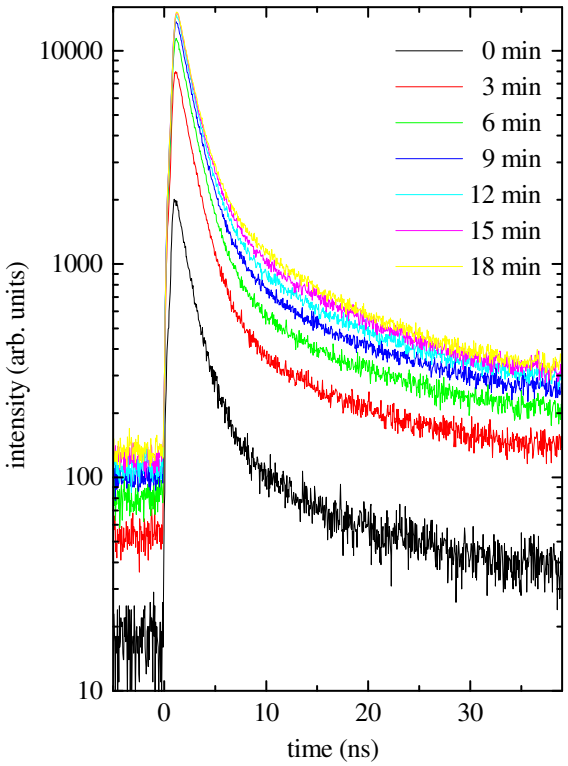


Abbildung 67: a-STE Abklingkurven (gemessen in der 2. Ordnung bei $E_{emi} \approx 8{,}21$ eV) von festem Neon in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei $T = 6$ K. Die Messungen wurden an der BW3-Beamline bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 100$ eV durchgeführt.

Die Schnelligkeit der strahlungsinduzierten Defektbildung ist stark von der Strahlintensität abhängig. Bei niedriger Strahlintensität an der Beamline I des SUPERLUMI-Experiments verändern sich die Abklingkurven nur sehr langsam. An der BW3-Beamline bei hohen Anregungsenergien und hoher Strahlintensität konnte die Defektbildung besonders gut beobachtet werden.

Die quantitative Auswertung der Intensitätsveränderung von Singlett- und Triplett-Komponente ist in Abbildung 68 dargestellt. Als Maß für die Intensität der Triplett-Komponente wurde der Mittelwert der counts zwischen -8 und 0 ns genommen. Als Maß für die Intensität der Singlett-Komponente dient das Integral unter den Abklingkurven im Bereich von 0 bis 39,5 ns nach Abzug des Triplett-'Untergrunds'. Innerhalb der Bestrahlungsdauer von 18 min erhält man ein Intensitätserhöhung der Triplett-Komponente um den Faktor 7,4 und eine Intensitätserhöhung der Singlett-Komponente um den Faktor 9. Diese starke Erhöhung der Quantenausbeute wurde bislang noch nicht systematisch untersucht und ist ein offenes Problem für zukünftige Messungen.

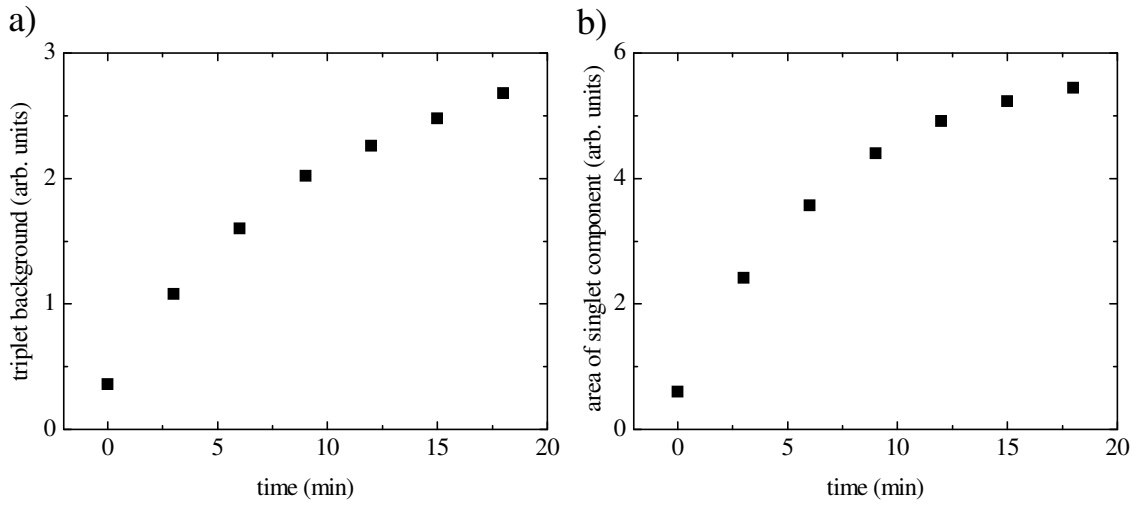


Abbildung 68: Auswirkungen der Bestrahlungsdauer auf Singlett- und Triplett-Komponente der a-STE Emission von festem Neon. Auswertung der Messungen aus Abbildung 67: a) Intensität des Triplett-'Untergrunds' (Mittelwert der counts zwischen -8 und 0 ns), b) Intensität der Singlett-Komponente (Integral der Abklingkurven von 0 bis 39,5 ns nach Abzug des Triplett-Untergrunds).

Zur Untersuchung der Formveränderung der Abklingkurven wurden zwei Abklingkurven, die nach unterschiedlich langer Bestrahlungsdauer aufgenommen wurden (nach 0 min und nach 18 min), auf das gleiche Maximum normiert. Das Ergebnis zeigt Abbildung 69. Man erkennt, daß sich die zeitliche Form der Kurven mit zunehmender Bestrahlungsdauer nur leicht verändert. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen an festem Argon (vergl. Abbildung 51), wo man bei Anregungsenergien oberhalb des Schwellwerts für die prompte Erzeugung sekundärer Exzitonen auch nur eine schwache Veränderung der zeitlichen Form beobachtet.

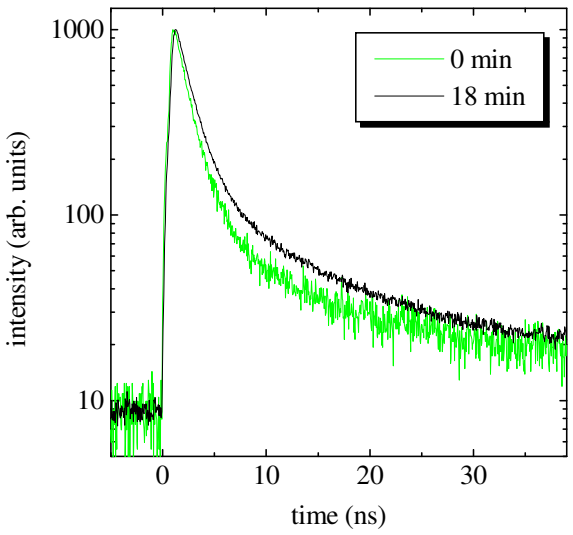


Abbildung 69: Zwei a-STE Abklingkurven aus Abbildung 67, die auf das gleiche Maximum normiert wurden. Die zeitliche Form der Kurven verändert sich geringfügig mit zunehmender Bestrahlungsdauer.

5.4 Innerschalenanregungen

Wegen der einfachen elektronischen Struktur von Neon, gibt es in festem Neon nur 2s und 1s Innerschalenanregungen. Die Neon 2s-Kante liegt bei 48,5 eV (Wert für gasförmiges Neon) und wird in den Messungen in Abbildung 65 mit erfaßt. Man erkennt in den Anregungsspektren von a-STE und W-STE keine Strukturen an der 2s-Kante.

Die Neon 1s-Kante liegt bei 870,2 eV (Wert für gasförmiges Neon). Die exzitonischen Übergänge an der 1s-Kante von festem Neon liegen bei 868,3 eV (1s $\longrightarrow$ 3p) und 869,6 eV (1s $\longrightarrow$ 4p) [Hir91]. In Abbildung 70 ist das Anregungsspektrum von festem Neon im Bereich dieser 1s-Kante (graue Linie) dargestellt. Die Messung wurde in der 2.Ordnung der a-STE Emission bei $E_{emi} \approx$ 8,21 eV durchgeführt. Das Absorptionsspektrum von festem Neon [Hir91] ist in die Abbildung als schwarze Linie mit eingezeichnet. Im Vergleich zu den Argon Innerschalen-Anregungsspektren (siehe Abbildung 56) kann man im Neon-Spektrum nicht die Feinstrukturen des Absorptionsspektrums erkennen.

Da in Abbildung 70 über einen sehr großen Energiebereich gemessen wurde, läßt sich hier die Anregungsenergie nicht durch eine konstante Energieverschiebung kalibrieren. Zur Kalibrierung der Anregungsenergie dient eine quadratisches Polynom, das an einzelne bekannte Referenzenergien von Absorptionsstrukturen angefittet wurde (vergl. Abschnitt 2.4.2). Der Kalibrierungsfehler des Anregungsspektrums von Abbildung 70 ist etwa $\pm$1 eV, da bei hohen Anregungsenergien nur wenige Übergänge für die Polynom-Berechnung vorhanden waren. Nach der Energiekorrektur erkennt man, daß der Anstieg des gemessenen Anregungsspektrums mit dem Anstieg des Absorptionsspektrums korreliert. Der Anstieg ist also mit Sicherheit nicht auf eine Doppelanregung zurückzuführen, da man solch eine Doppelanregung bei sehr viel höheren Energien $E_{1s} + E_{ex} =$ 885,7 eV bzw. 887,0 eV erwarten würde.

Das Anregungsspektrum in Abbildung 70 ist eine erste orientierende Messungen im Bereich der 1s-Kante von festem Neon. Direkt an der 1s-Kante des Anregungsspektrums würde man eigentlich einen Intensitätsabfall erwarten. Der Intensitätsanstieg deutet darauf hin, daß bei der hier gezeigten Messung Oberflächenanregungen eine wichtige Rolle spielen. Genauere Aussagen können jedoch erst gemacht werden, wenn Anregungsspektren mit Zeitfenstern und besserer spektraler Auflösung vorliegen. Dies ist eine Aufgabe für zukünftige Meßzeiten.

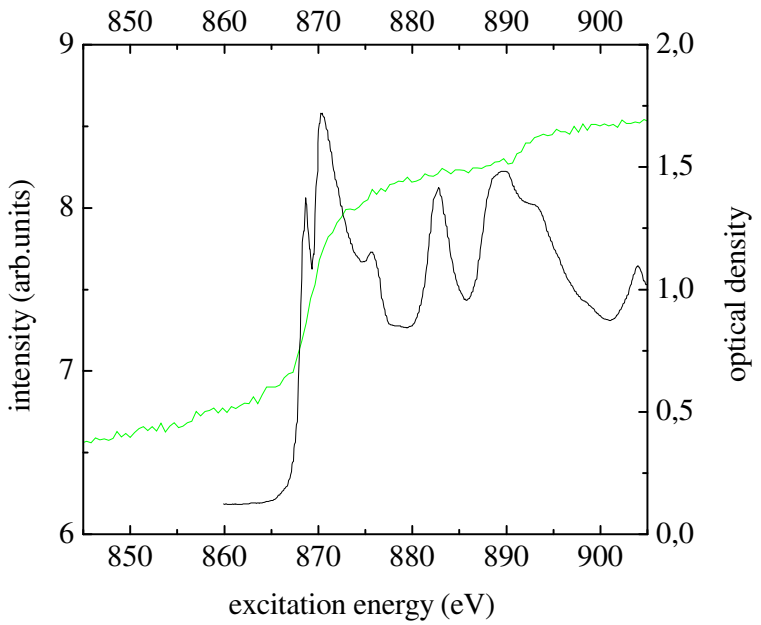


Abbildung 70: Zeitintegrales a-STE Anregungsspektrum von festem Neon (graue Linie) im Bereich der 1s-Kante (870,2 eV in gasförmigem Neon) bei $T = 6$ K. Die Messung wurde in der 2.Ordnung der a-STE Emission bei $E_{emi} \approx 8{,}21$ eV durchgeführt. Die spektrale Auflösung des SX-700 Primärmonochromators betrug 1,43 eV, die des Seya-Sekundärmonochromators ca. 32 Å. Die Anregungsenergie wurde mit Hilfe einer Kalibrierkurve korrigiert (siehe Text). Das Absorptionsspektrum von festem Neon [Hir91] ist in die Abbildung als schwarze Linie mit eingezeichnet.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Entstehung sekundärer Exzitonen in den festen Edelgasen Argon und Neon untersucht. Dabei wurde das Verfahren der zeit- und energieaufgelösten Lumineszenzspektroskopie nach selektiver Anregung durch Synchrotronstrahlung im VUV- und XUV-Bereich angewandt. Für die Messungen wurden als 'Sonde' für die Erzeugung sekundärer Exzitonen Emissionsbanden mit hoher Lumineszenzintensität und einer Abklingzeit im ns-Bereich gewählt. In festem Argon erwies sich die Singlett-Emission an der höherenergetischen Seite der M-Bande als geeignet. In festem Neon wurde im Bereich der a-STE Emissionslinien und an der W-Bande gemessen.

Die Abklingkurven wiesen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie unterschiedliche Zerfallszeiten auf. Unterhalb der Bandlücke E_g werden primäre Exzitonen in einem prompten Prozeß erzeugt. Oberhalb von E_g werden sekundäre Exzitonen erzeugt. Die Abklingkurven zeigen hier zunächst ein kaskadenartiges Verhalten, das auf eine verzögerte Entstehung der Exzitonen über die Elektron-Loch Rekombination hinweist. Oberhalb der Schwellenenergie $E_{th} \approx E_g + E_{ex}$ werden wieder prompte sekundäre Exzitonen erzeugt. Die Abklingkurven zeigen die gleiche zeitliche Form wie im exzitonischen Bereich.

Um die unterschiedlich schnellen Emissionsanteile voneinander zu trennen, wurden die Anregungsspektren zeitintegral und simultan dazu mit bis zu vier Zeitfenstern gemessen. Bei den Zeitfenstern konnte die Länge Δt und die relative zeitliche Verschiebung zum Anregungspuls δt eingestellt werden. Der Übergang von kaskadenförmigen zu prompten Abklingkurven an der Schwellenenergie E_{th} wird besonders deutlich im kurzen Zeitfenster der Anregungsspektren beobachtet. Man mißt eine resonanzartige Überhöhung der Erzeugung sekundärer Exzitonen oberhalb der Schwelle. Zur Erklärung werden in der Literatur zwei verschiedene Modelle diskutiert: das Modell der Inelastischen Elektron-Elektron Streuung und das Modell des Elektronischen Polaronen-Komplexes.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die experimentelle Schwellenenergie für die prompte Erzeugung sekundärer Exzitonen bestimmt und mit den theoretisch berechneten Schwellenenergien aus den oben genannten Modellen verglichen. Bei unbestrahlten Proben findet man eine gute Übereinstimmung der Werte. Bei bestrahlten Proben, die schon viele strahlungsinduzierte Defekte aufweisen, liegt die experimentelle Schwellenenergie etwa 0,4 eV unterhalb der theoretischen Werte. Der Einfluß der strahlungsinduzierten Defektbildung wurde daraufhin ausführlich untersucht. Es stellte sich heraus, daß sich das Abklingverhalten der Proben insbesondere im Elektron-Loch Rekombinationsbereich mit zunehmender Bestrahlungsdauer stark verändert: Die Lumineszenzintensität steigt an und die zeitliche Form der Abklingkurven verändert sich, da sich durch die zunehmende Anzahl von Defekten u.a. die Rekombinationsdauer von Elektronen und Löchern verlängert.

Es wurde weiterhin eine mathematische Analyse der Abklingkurven von festem Argon durchgeführt. Im exzitonischen Anregungsbereich und im Streubereich wird die Anstiegszeit der Abklingkurven durch das Streulicht bestimmt und die Zerfallszeit der Kurven ist die Lebensdauer der Singlett-Komponente. Bei Emissionsenergien an der hochenergetischen Seite der M-Bande beobachtet man einen starken Einfluß der W-Bande, d.h. man mißt auch Übergänge aus höheren Schwingungsniveaus und damit eine Überlagerung verschiedener Abklingzeiten. Im Rekombinationsbereich werden kaskadenartige Abklingkurven gemessen. Als Fitfunktion konnte eine Summe aus nur zwei Exponentialfunktionen benutzt werden, von denen die eine den Anstieg und die andere den Zerfall der Abklingkurve beschreibt. Physikalisch gesehen ist eine dieser Zeiten die Singlett-Lebensdauer und die andere ein Maß für die Rekombinationsdauer von Elektronen und Löchern. Aus mathematischen Gründen findet man die kürzere dieser Zeiten immer im Anstieg der Abklingkurve wieder.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Messungen von Innerschalenanregungen an festem Argon und Neon durchgeführt. Bei Argon wurde im Anregungsbereich der 2p-Kante gemessen, bei Neon an der 1s-Kante. Das Argon-Anregungsspektrum zeigt ähnliche Strukturen wie das dazugehörige Absorptionsspektrum. Wie im bei den Argon-Valenzbandanregungen beobachtet man auch bei den Argon-Innerschalenanregungen die 'Exzitonen-Seitenbande' an der Schwelle $E_{ion} + E_{ex}$. Bei Neon wird an der 1s-Kante nur ein Intensitätsanstieg im integralen Anregungsspektrum, aber sonst keine weiteren Strukturen gemessen.

Normalerweise verlaufen Anregungs- und Absorptionsspektren aufgrund des Oberflächenquenchings antikorreliert. Bei festem Argon wurde jedoch bei Anregungsspektren mit bestimmten Zeitfenstern eine Korrelation zum Absorptionsspektrum gemessen. Dieser Effekt tritt sowohl im Valenz-Anregungsbereich alsauch im Innerschalen-Anregungsbereich an der Argon-2p Kante auf und läßt sich mit einem starken Einfluß von Oberflächenanregungen erklären. Das Ergebnis zeigt, daß die Zeitfenstertechnik für die Messungen mit Synchrotronstrahlung besser geeignet ist, als die sonst üblichen zeitintegralen Messungen.

Literaturverzeichnis

[Aba76] V. N. Abakumov, I. N. Yassievich, *Cross section for recombination of an electron with a positively charged center in a semiconductor*, Soviet Physics - JETP **44** (1976) 345.

[And75] W. Andreoni, M. Altarelli, F. Bassani, *Excitons in large-gap insulators: Solid argon*, Phys. Rev. B **11** (1975) 2352.

[And76] W. Andreoni, F. Perrot, F. Bassani, *Excitons in large-gap insulators: Solid neon*, Phys. Rev. B **14** (1976) 3589.

[And78] W. Andreoni, M. De Crescenzi, E. Tosatti, *Dead layer effects in the ultraviolet reflectance of excitons in solid rare gases*, Solid State Commun. **26** (1978) 425.

[Asc89] G. Ascarelli, *Hall mobility of electrons in liquid and solid argon*, Phys. Rev. B **40** (1989) 1871.

[Ava80] V. N. Avakumov, V. I. Perel', I. N. Yassievich, *Binding of electrons and holes into excitons*, Soviet Physics - JETP **51** (1980) 626.

[Bac88] N. C. Bacalis, D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, *Systematic calculations of the band structures of the rare-gas crystals neon, argon, krypton, and xenon*, Phys. Rev. B **38** (1988) 6218.

[Bah87] J. Bahrdt, P. Gürtler, N. Schwentner, *Triplet states of CO trapped in rare gas crystals*, J. Chem. Phys. **86** (1987) 6108.

[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).

[Bec96b] J. Becker, A. N. Ogurtsov, M. Runne, E. V. Savchenko, G. Zimmerer, *Exciton induced defect formation in solid Ar*, HASYLAB annual report 1996 (Desy, Hamburg 1996) p.I-251.

[Bec98a] J. Becker, *Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der intrinsischen Emission von BaF_2 und der Energietransfer Prozesse in BaF_2 : Dy*, Dissertation, Universität Hamburg 1998 (Interner Bericht, DESY HASYLAB 98-037).

[Bec98b] J. Becker, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov, M. Runne, E. V. Savchenko, G. Zimmerer, *Thermoluminescence from CO-doped solid Ar*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1998) 749.

[Coh74] J. S. Cohen, B. Schneider, *Ground and excited states of Ne_2 and Ne_2^+. I. Potential curves with and without spin-orbit coupling*, J. Chem. Phys. **61** (1974) 3230.

[Col83] F. Coletti, J. M. Debever, *Cathodoluminescence excitation spectra of solid rare gases*, Solid State Commun. **47** (1983) 47.

[Col85] F. Coletti, J. M. Debever, G. Zimmerer, *Time and spectrally resolved luminescence and relaxation processes in solid neon*, J. Chem. Phys. **83** (1985) 49.

[Con67] E. M. Conwell, *High field transport in semiconductors*, Volume 9 of Solid State Physics, Academic Press, New York and London (1967).

[Dev72] J. T. Devreese, A. B. Kunz, T. C. Collins, *A resonance of the electronic polaron appearing in the optical absorption of alkali halides*, Solid State Commun. **11** (1972) 673.

[Dex65] D. L. Dexter, R. S. Knox, *Excitons*, John Wiley & Sons, New York (1965).

[Dru71] S. D. Druger, *Vacancy-limited electron transport in rare-gas solids*, J. Chem. Phys. **54** (1971) 2339.

[Fug75] I. Ya. Fugol', A. G. Belov, E. V. Savchenko, Yu. B. Poltoratskii, *Emission spectra of pure inert gas crystals*, Sov. J. Low. Temp. Phys. **1** (1975) 98.

[Fug78] I. Ya. Fugol', *Excitons in rare-gas crystals*, Advances in Physics **27** (1978) 1.

[Fug82] I. Ya. Fugol', O. N. Grigorashchenko, E. V. Savchenko, *Polariton and spatial dispersion effects in exciton spectra of xenon cryocrystals*, Phys. Stat. Sol. (b) **111** (1982) 397.

[Fug88a] I. Ya. Fugol', *Free and self-trapped excitons in cryocrystals: kinetics and relaxation processes*, Advances in Physics **37** (1988) 1.

[Fug92a] I. Ya. Fugol', O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, *Defect formation by excited-state mechanisms in rare gas solids*, J. Luminesc. **53** (1992) 517.

[Fug92b] I. Ya. Fugol', A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, E. V. Savchenko, *Defect formation stimulated by exciton self-trapping into quasimolecular states of xenon cryocrystals*, Sov. J. Low Temp. Phys. **18** (1992) 27.

[Fug93] I. Ya. Fugol', E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, *Electronically induced changes in structural properties of solid Kr*, Physica B **190** (1993) 347.

[Gae84] R. Gaethke, P. Gürtler, R. Kink, E. Roick, G. Zimmerer, *Vibrational relaxation and hot luminescence of Ne_2^* centers in solid neon*, Phys. Stat. Sol. B **124** (1984) 335.

[Gae85] R. Gaethke, *Lumineszenzuntersuchungen an Neon-Aufdampfschichten*, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1985 (Interner Bericht, DESY HASYLAB 85-16).

[Gmi00] E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, B. Steeg, S. Vielhauer, G. Zimmerer, *Creation of secondary excitons in solid Ar observed in the luminescence of molecular self-trapped excitons (M-STE)*, J. Luminesc. 87-89 (2000) 555.

[Hae69] R. Haensel, G. Keitel, E. E. Koch, M. Skibowski, P. Schreiber, *Reflection spectrum of solid argon in the ultraviolet*, Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 1160.

[Hae71] R. Haensel, G. Keitel, N. Kosuch, U. Neilsen, P.Schreiber, J. Phys. (France) **32** (1971) C4-236.

[Hae73] R. Haensel, N. Kosuch, U. Nielsen, U. Rössler, B. Sonntag, *Optical properties of dilute solid rare-gas mixtures in the extreme ultraviolet*, Phys. Rev. B **7** (1973) 1577.

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

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

[HAS95] HASYLAB, *Experimental Stations at HASYLAB*, Technischer Report, HASYLAB at DESY, Januar 1995.

[Her69] J. C. Hermanson, *Two-quantum excitations in alkali halides*, Phys. Rev. **177** (1969) 1234.

[Hir91] A. Hiraya, K. Fukui, P.-K. Tseng, T. Murata, *K-absorption spectrum of solid neon*, J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1824.

[Hou88] A. Hourmatallah, F. Coletti, J. M. Debever, *Surface-sensitive luminescence in rare gas solids*, J. Phys. C **21** (1988) 1307.

[Ino84] K. Inoue, H. Sakamoto, H. Kanzaki, *Relaxation processes of electronic excited states in solid neon, argon and krypton*, J. Phys. Soc. Japan **53** (1984) 819.

[Kam89] S. Kampf, *Bedienungsanleitung für den schnellen mechanischen Chopper*, Technical Report F41-89/07, HASYLAB (1989).

[Kame00] I. A. Kamenskikh, V. V. Mikhailin, I. N. Shpinkov, A. N. Vasil'ev, *Defect creation at the core edges of cesium and potassium bromides* (to be published).

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

[Kee70] G. J. Keeler, D. N. Batchelder, *Measurement of the elastic constants of argon from 3 to 77° K*, J. Phys. C: Solid State Phys. **3** (1970) 510.

[Kin77] G. C. King, M. Tronc, F. H. Read, R. C. Bradford, *An investigation of the structure near the $L_{2,3}$ edges of argon, the $M_{4,5}$ edges of krypton and the $N_{4,5}$ edges of xenon, using electron impact with high resolution* , J. Phys. B **10** (1977) 2479.

[Kin79] R. Kink, M. Selg, *Polariton effects in crystalline xenon*, Phys. Stat. Sol. (b) **96** (1979) 101.

[Kin81] R. Kink, A. Lohmus, M. Selg, *Self-trapping and hot luminescence of excitons in rare gas solids*, Phys. Stat. Sol. (b) **107** (1981) 479.

[Kir96] M. Kirm, E. Feldbach, R. Kink, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Maaroos, I. Martinson, *Mechanism of intrinsic and impurity luminescence excitation by synchrotron radiation in wide-gap oxides.*, J. Electron Spectr. Rel. Phen. **79** (1996) 91.

[Kis99] V. Kisand, E. Gminder, M. Kirm, B. Steeg, S. Vielhauer, G. Zimmerer, *Discrimination between different free exciton creation processes in solid krypton*, SCINT99, Moskau, Proceedings (in press).

[Kis00] V. Kisand, Dissertation, Universität Hamburg 2000 (in Vorbereitung).

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

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

[Kmi87] H. J. Kmiecik, M. Schreiber, *Tunneling through the self-trapping barrier in rare gas solids*, J. Luminesc. **37** (1987) 191.

[Kno63] R. S. Knox, *Theory of excitons*, Academic Press, New York 1963.

[Koe97] S. Körding, *Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der Erzeugung und Relaxation elekronischer Ein- und Mehrfachanregungen in festem Xenon*, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1997).

[Kun72] A. B. Kunz, J. T. Devreese, T. C. Collins, *The role of the electronic polaron in the soft x-ray absorption of the lithium halides*, Solid State Phys. **5** (1972) 3259.

[Kun79] P. L. Kunsch, F. Coletti, *Lattice relaxation model of the n=1 exciton emission of solid Ne*, J. Chem. Phys. **70** (1979) 726.

[KV76] M. L. Klein and J. A. Venables, *Rare Gas Solids*, volume I, Academic Press, London (1976).

[KV77] M. L. Klein and J. A. Venables, *Rare Gas Solids*, volume II, Academic Press, London (1977).

[Laa90] W. Laasch, H. Hagedorn, T. Kloiber, G. Zimmerer, *Fine structure of the luminescence of solid neon and its relation to exciton trapping and desorption induced by excitonic excitation*, Phys. Stat. Sol. (b) **158** (1990) 753.

[Laa92] W. Laasch, *Floureszenzspektroskopische Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Ar-, Kr- und Xe- dotierten Edelgasmatrizen*, Dissertation, Universität Hamburg 1992 (Interner Bericht, DESY HASYLAB 92-07).

[Leu83] C. H. Leung, L. Emery, K. S. Song, *Self-trapped exciton and rare-gas impurity centers in solid Ne*, Phys. Rev B **28** (1983) 3474.

[Lus96] A. Lushchik, E. Feldbach, R. Kink, Ch. Lushchik, M. Kirm, I.Martinson, *Secondary excitons in alkali halide crystals*, Phys. Rev. B **53** (1996) 5379.

[Men90] D. Menzel, *Valence and core excitations in rare gas mono- and multilayers: Production, decay, and desorption of neutrals in ions*, Appl. Phys. A **51** (1990) 163.

[Mil68] L. S. Miller, S. Howe, W. E. Spear, *Charge transport in solid and liquid Ar, Kr, and Xe*, Phys. Rev. **166** (1968) 871.

[Moel76] H. Möller, R. Brodmann, G. Zimmerer, U. Hahn, *Influence of electron-electron scattering on the luminescence quantum efficiency in solid argon*, Solid State Commun. **20** (1976) 401.

[Muel93] R. Müller, M. Joppien, T. Möller, *Excitation and radiative decay of neutral and ionic Ar_N clusters studied by fluorescence spectroscopy*, Z. Phys. D **26** (1993) 370.

[Nak68] M. Nakamura, M. Sasanuma, S. Sato, M. Watanabe, H. Yamashita, Y. Iguchi, A. Ejiri, S. Nakai, S. Yamaguchi, T. Sagawa, Y. Nakai, T. Oshio, *Absorption structure near the $L_{II,III}$ edge of argon gas*, Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1303.

[Nut75] J. D. Nuttall, T. E. Gallon, M. G. Devey, J. A. D. Matthew, *The electron energy loss spectra of the solid rare gases for low primary beam energies*, Solid State Phys. **8** (1975) 445.

[OCo84] D. V. O'Conner, D. Phillips, *Time-correlated single photon counting*, Academic Press, London (1984).

[Ogu95b] A. N. Ogurtsov, M. Runne, A. Karl, J. Becker, G. Zimmerer, *Two subbands in the molecular luminescence band of solid Ar*, HASYLAB annual report 1995 (Desy, Hamburg 1995) p.II-77.

[Ogu95c] A. N. Ogurtsov, M. Runne, A. Karl, J. Becker, G. Zimmerer, *Synchrotron-radiation induced defect formation in solid Ar*, HASYLAB annual report 1995 (Desy, Hamburg 1995) p.II-79.

[Ogu96b] A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. A. Gubin ,O. N. Grigorashchenko, *Intrinsic and extrinsic exciton trapping in solid Ar, Kr and Xe*, in "Excitonic Processes in Condensed Matter" ed. M. Schreiber, Dresden University Press (1996) 195.

[Ogu97b] A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, G. Zimmerer, *Photoelectron scattering in CO doped solid Ar*, Chem. Phys. Lett. **281** (1997) 281.

[Ogu98] A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, G. Zimmerer, *Radiative relaxation of optically generated intrinsic charged centers in solid Ar*, J. Luminesc. **76** & **49** (1998) 478.

[Pud76a] D. Pudewill, F.- J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, E. E. Koch, J. Jortner, *Exciton dynamics in solid Ne*, J. Chem. Phys. **65** (1976) 5226.

[Pud76b] D. Pudewill, F.- J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski, E. E. Koch, *Excitons in pure and doped solid neon*, Phys. Stat. Sol. b **74** (1976) 485.

[Raa89] D. Raasch, *Lumineszenz-Spektroskopie von Chlor-Atomen in Edelgas-Matrizen*, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1989).

[Rat96] A. M. Ratner, *Free atoms and the simplest atomic crystals*, Physics Reports **269** (1996) 197.

[Rei88] C. T. Reimann, W. L. Brown, R. E. Johnson, *Electronically stimulated sputtering and luminescence from solid argon*, Phys. Rev. B **37** (1992) 1455.

[Rei92] C. T. Reimann, W. L. Brown, D. E. Grosjean, M. J. Nowakowski, *Dimer desorption from solid argon films electronically excited by MeV He ions*, Phys. Rev. B **45** (1992) 43.

[Rei99] I. Reimand, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, B. Steeg, D. Varding, G. Zimmerer, *An analysis of electron-hole recombination in solid xenon with time-resolved luminescence spectroscopy*, Phys. Stat. Sol. B **214** (1999) 81.

[Roe70] U. Rössler, *Electron and exciton states in solid rare gases*, Phys. Stat. Sol. **42** (1970) 345.

[Roe71] U. Rössler, *Interpretation of far UV spectra in solid rare gases from calculated density of states*, Phys. Stat. Sol. (b) **45** (1971) 483.

[Roi84] E. Roick, R. Gaethke, P. Gürtler, T. O. Woodruff, G. Zimmerer, *Observation of surface-sensitive luminescence in solid argon; relation to self-trapping and relaxation of excitons*, J. Phys. C: Solid State Phys. **17** (1984) 945.

[Rue93] E. Rühl, C. Heinzel, A. P. Hitchcock, H. Baumgärtel, *Ar 2p spectroscopy of free argon clusters*, J. Chem. Phys. **98** (1993) 2653.

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

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

[Sai79] V. Saile, E. E. Koch, *Bulk and surface excitons in solid neon*, Phys. Rev. B **20** (1979) 784.

[Sai80] V. Saile, *One- and two-photon spectroscopy with rare gas solids*, Applied Optics **19** (1980) 4115.

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

[Sav94] E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin, *Electronically induced defect formation in Xe-doped solid Kr*, Chem. Phys. **189** (1994) 415.

[Sav96a] E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin, *Defect- formation induced by electron transitions in solid argon*, Low Temp. Phys. **22** (1996) 926.

[Sel85] M. Selg, *Theory of vibrational relaxation of R_2^* centres in rare-gas solids*, Phys. Stat. Sol. B **129** (1985) 775.

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

[Sno92] D. W. Snoke, W. W. Rühle, Y. -C. Lu, E. Bauser, *Evolution of a nonthermal electron energy distribution in GaAs*, Phys. Rev. B **45** (1992) 10979.

[SKJ85] N. Schwentner, E. E. Koch, J. Jortner, *Electronic excitation sin condensed rare gases*, volume 107, Springer-Verlag, Berlin (1985).

[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).

[Stei89] N. Steinmetz, H. Menges, J. Dutzi, H. v. Löhneysen, *Specific heat of disordered Xe films at low temperatures*, Phys. Rev. B **39** (1989) 2838.

[Ste99a] B. Steeg, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, S. Vielhauer, G. Zimmerer, *Creation of electronic polaron complexes in solid xenon observed in free-exciton luminescence under selective photon excitation.*, J. Electron Spectr. Rel. Phen. **101-103** (1999) 879.

[Ste99b] B. Steeg, *Erzeugung sekundärer Exzitonen in festem Xenon untersucht mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie*, Dissertation, Universität Hamburg 1999 (DESY-THESIS-2000-005, ISSN 1435-8085).

[Sue80] T. Suemoto, H. Kanzaki, *Formation process of self-trapped exciton bubbles in solid neon*, J. Phys. Soc. Japan **49** (1980) 1039.

[Toy74] Y. Toyozawa, *Exciton lattice interaction - fluctuation, relaxation and defects formation*, in Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, edited by E. E. Koch, R. Haensel, C. Kunz (Vieweg-Pergamon, Braunschweig 1974) 317.

[Ulb73] R. Ulbrich, *Energy relaxation of photoexcited hot electrons in GaAs*, Phys. Rev. B **8** (1973) 5719.

[Vas96] A. N. Vasil'ev, *Polarization approximation for electron cascade in insulators after high-energy excitation*, Nucl Instr. and Meth. in Phys. Res. B **107** (1996) 165.

[Vas98] A. N. Vasil'ev, Y. Fang, V. V. Mikhailin, *Impact production of excitons in wide-band-gap insulators: Near-free electron approximation*, "Excitonic Processes in Condensed Matter", R. T. Williams and W. M. Yen, Editors, PV 98-25, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NY, (1998) 403.

[Vas99] A. N. Vasil'ev, Y. Fang, V. V. Mikhailin, *Impact production of secondary electronic excitations in insulators: Multiple-parabolic-branch band model*, Phys. Rev. B **60** (1999) 5340.

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

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

[Vie00] S. Vielhauer, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, E. Negodine, B. Steeg, G. Zimmerer, *Time-resolved photoluminescence studies of inner shell excitations in rare gas solids*, EXCON 2000, Osaka, Proceedings (in press).

[Vie01] S. Vielhauer, Dissertation, Universität Hamburg (in Vorbereitung).

[Wea81] J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, E. E. Koch, *Physics Data, Optical properties of metals*, Fachinformationszentrum Karlsruhe ISSN 0344-8401 (1981).

[Woj98] A. J. Wojtowicz, J. Glodo, W. Drozdowski, K. R. Przegietka, *Elektron traps and scintillation mechanism in $YAlO_3$:Ce and $LuAlO_3$:Ce scintillators*, J. Luminesc. 79 (1998) 275.

[Woer90] J. Wörmer, *Untersuchung der elektronischen Anregungen von Krypton- und Argon-Clustern mit fluoreszenzspektroskopischen Methoden*, Dissertation, Universität Hamburg 1990 (Interner Bericht, DESY HASYLAB 90-05).

[Woer96] J. Wörmer, R. Karnbach, M. Joppien, T. Möller, *Evolution of excitonic energy levels in Ar_N clusters: Confinement of bulk, surface and deep valence shell excitons*, J. Chem. Phys. **104** (1996) 8269.

[Wur93] W. Wurth, G. Rocker, P. Feulner, R. Scheuerer, L. Zhu, D. Menzel, *Core excitation and deexcitation in argon multilayers: Surface- and bulk-specific transitions and autoionization versus Auger decay*, Phys. Rev. B **47** (1993) 6697.

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

Danksagung

Experimente mit Synchrotronstrahlung können unmöglich von einer Person alleine durchgeführt werden. Daher möchte ich an dieser Stelle all jenen danken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Zimmerer für die interessante Aufgabenstellung bedanken. Er hatte immer ein offenes Ohr für meine Probleme und die vielen spontanen Diskussionen haben mir sehr geholfen. Desweiteren hat auch Dr. Marco Kirm einen nicht unwesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet. Er hat mir viel von seiner experimentellen Erfahrung und seinem Fachwissen vermittelt und fand immer Zeit, wenn ich seine Hilfe brauchte.

Besonderer Dank gilt meiner Arbeitsgruppe SUPERLUMI. Die nette hilfsbereite Arbeitsatmosphäre mit Evgueni Negodine, Axel Bühler, Christian Mrotzek und Tobias Soyka hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Barbara Steeg, mit der ich lange Zeit das Büro geteilt habe, hat mich oft bei den Meßzeiten unterstützt und mir viel von ihrem Wissen über die speziellen Tücken des Experiments weitergegeben. Mit Vambola Kisand habe ich viele Unklarheiten zur Theorie diskutieren können. Auch hatte er immer das passende Paper parat. Ganz besonders aber möchte ich mich bei Sebastian Vielhauer bedanken. Er hatte immer ein offenes Ohr für meine vielen Fragen, eine große Ausdauer beim Korrekturlesen und eine Lösung für jedes Computerproblem. Die gemeinsamen Meßzeiten an der BW3-Beamline haben mir sehr viel Spaß gebracht.

Am Zustandekommen dieser Arbeit waren auch viele nichtwissenschaftliche Mitarbeiter HASYLABs und des II. Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg beteiligt. Besonders die mechanische und elektronische Werkstatt haben durch ihre schnelle Arbeit immer einen reibungslosen Meßbetrieb ermöglicht.

Und nicht zuletzt möchte ich Wolfgang, meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während dieser Arbeit danken.