

Innerschalenanregungen und sekundäre Exzitonen in Edelgasfestkörpern

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Sebastian Vielhauer
aus Regensburg

Hamburg
2003

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. G. Zimmerer Prof. Dr. G. Huber
Gutachter der Disputation	Prof. Dr. G. Zimmerer Prof. Dr. D. Heitmann
Datum der Disputation:	27. Februar 2003
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. D. Grundler
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. G. Huber
Dekan des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

Abstract

Luminescence of the rare gas solids Xenon, Krypton, and Argon was investigated following excitation of the inner-shell levels using time-resolved photoluminescence techniques. As a probe for luminescence, emission from the free and self-trapped exciton states was used. The measurements were performed in the energy range of 35 – 750 eV, covering excitations from the $4d$, $4p$, and $3d$ shells of Xe, the $3d$ shells in Kr, and the $2p$ shells in Ar. For fast emissions, the time structure on the nanosecond scale shows two distinct regions, the region of *prompt* luminescence from excitons created simultaneously with the excitation, and the *delayed* luminescence, which stems from slow recombinational excitons.

For the prompt luminescence, a resonance is observed for photon energies above a threshold which equals the ionization energy of the respective core state plus the energy of the valence exciton. This threshold is explained in two independent models, the *multiple parabolic branch band* model, and the *electronic polaron complex* model. A comparison with related measurements from the literature demonstrates that the occurrence of the resonance in prompt exciton creation is a fundamental property of the rare gas solids.

The structure of the delayed luminescence shows a marked dependency on the excitation density. The shift of the decay structure to shorter times with increasing density is explained in a recombinational model for electrons and holes. Numerical simulations within the frame of this model are presented, which reproduce the measured data within good accuracy.

Kurzfassung

Die Lumineszenz von Edelgasfestkörpern aus Xenon, Krypton und Argon wurde mit Hilfe der zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie für Anregungen im Innerschalenbereich untersucht. Dabei wurde die Emission des freien beziehungsweise lokalisierten Exzitons verwendet. Die Messungen wurden für Anregungsenergien im Bereich von 35 – 750 eV durchgeführt, wodurch Anregungen der $4d$ -, $4p$ - und $3d$ -Schalen in Xe, der $3d$ -Schalen in Kr und der $2p$ -Niveaus in Ar abgedeckt wurden. Bei schnellen Emissionen weisen die Abklingkurven auf der Nanosekunderskala zwei unterschiedliche Bereiche auf. Der Bereich der *prompten* Lumineszenz wird von Exzitonen gebildet, die simultan mit der Anregung gebildet werden, und der Bereich der *verzögerten* Lumineszenz stammt von langsamen Exzitonen aus Rekombinationsprozessen.

In der prompten Lumineszenz wird eine Resonanz für Photonenenergien oberhalb einer Schwelle beobachtet, die der Ionisationsenergie des entsprechenden Rumpfzustands plus der Energie des Valenzexzitons entspricht. Diese Schwelle wird in zwei unabhängigen Modellen beschrieben, dem *Multiple Parabolic Branch Band Model* und dem Modell des *Electronic Polaron Complex*. Eine Gegenüberstellung mit vergleichbaren Messungen aus der Literatur zeigt, dass es sich beim Auftreten der Resonanz für die prompte Exzitonerzeugung um eine grundlegende Eigenschaft der Edelgasfestkörper handelt.

Die Struktur der verzögerten Lumineszenz zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungsdichte. Die Verschiebung dieser Struktur hin zu kürzeren Zeiten mit steigender Anregungsdichte wird durch ein Rekombinationsmodell für Elektronen und Löcher beschrieben. Es werden numerische Simulationen im Rahmen dieses Modells vorgestellt, die die Messkurven gut reproduzieren können.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Lumineszenz in Edelgasfestkörpern: theoretische Aspekte	5
2.1	Elektronische Struktur der Edelgasfestkörper	5
2.2	Anregungsprozesse aus Innerschalenzuständen	7
2.3	Lumineszenz und Exzitonen	9
2.3.1	Freie Exzitonen im Wannier- und Frenkel-Modell	10
2.3.2	Ergänzungen zu den Exzitonmodellen	12
2.3.3	Exziton-Phonon-Streuung und Dynamik freier Exzitonen	14
2.3.4	Lokalisation von Exzitonen: <i>Self-Trapped Excitons</i>	16
2.4	Prompte Erzeugung sekundärer Ladungsträgerpaare und Exzitonen	20
2.4.1	Das <i>Multiple Parabolic Branch Band</i> -Modell	20
2.4.2	Sekundäre Exzitonenerzeugung durch den <i>Electronic Polaron Complex</i>	27
2.5	Verzögerte Erzeugung sekundärer Exzitonen: das Modell nach Reimand <i>et al.</i>	29
2.5.1	Wirkungsquerschnitte für die <i>e-h</i> -Rekombination	29
2.5.2	Energieverlust durch Phononenstreuung	30
2.5.3	Produktionsraten für Elektronen, Löcher und Exzitonen	31
2.5.4	Das Reimandmodell im Überblick	32
3	Experimenteller Aufbau	35
3.1	Die Undulator-Beamline BW3	35
3.1.1	Undulator	35
3.1.2	Der SX-700 Monochromator und die Beamline-Optik	36
3.2	Konstruktion der Probenkammer	39
3.3	Sekundärmonochromator und Detektor	40

3.4	Aufbau und Justage des Experiments	42
3.5	Probenpräparation und Gaseinlasssystem	44
3.5.1	Gaseinlasssystem	45
3.5.2	Probenpräparation	45
3.6	Messelektronik und Datennahme	47
3.6.1	Aufbau der Messelektronik	47
3.6.2	Die verschiedenen Messmodi	49
4	Experimentelle Ergebnisse: Seitenbanden der prompten Exzitonolumineszenz	53
4.1	Lumineszenzspektroskopie im Bereich der Xenon-Innerschalenanregungen	53
4.1.1	Xenon-Emissionsspektren	53
4.1.2	Zeitstruktur der Xenon-Emissionen	56
4.1.3	Anregungsspektren des Xenon-FE im Energiebereich der $4d$ -Übergänge	60
4.1.4	Anregungsspektren des Xenon-STE im Bereich der $4d$ -Übergänge	65
4.1.5	Anregungsspektren bei höheren Energien	67
4.1.6	Änderung des Lumineszenzverhaltens während der Messungen .	70
4.2	Zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie der $3d$ -Übergänge in Krypton .	74
4.2.1	Emissionsspektren von reinen und dotierten Kryptonproben . . .	74
4.2.2	Abklingkurven in Krypton	77
4.2.3	Lumineszenz in Kr nach Anregung im Bereich der $3d$ -Übergänge	80
4.3	Lumineszenzspektroskopie an der $2p$ -Kante in Argon	88
4.3.1	Emissionsspektren und Abklingkurven von festem Argon	88
4.3.2	Anregungsspektren in festem Argon im Bereich der $2p$ -Übergänge	91
4.4	Diskussion der Exzitonseitenbanden in Innerschalen- und Valenzanregung	95
4.4.1	Gegenüberstellung von Innerschalen- und Valenzbandmessungen	95
4.4.2	Sekundäre Exzitononen und inelastische Elektronstreuung in anderen Messungen	98
4.5	Zusammenfassung – Einordnung der MPBB- und EPC-Modelle	103
5	Anregungsdichte und Dynamik der Exzitonproduktion in Xenon und Krypton	107
5.1	Simulationsrechnungen zur Undulatorabstrahlung	107

5.2	Abklingkurven für verschiedene Anregungsdichten	110
5.3	Methodik der Simulationsrechnungen im Reimandmodell	111
5.3.1	Vorbetrachtung über die verwendeten Parameter	111
5.3.2	Aufbau des Simulationsprogramms	112
5.4	Ergebnisse der Modellrechnungen	114
5.4.1	Vergleich der Modellkurven mit den gemessenen Daten	114
5.4.2	Einordnung der gefundenen Modellparameter	116
6	Zusammenfassung	121
	Literaturverzeichnis	123
	Abbildungsverzeichnis	133
	Tabellenverzeichnis	136
	Danksagung	137

1 Einleitung

Auch wenn sich Edelgasfestkörper aufgrund ihrer niedrigen Schmelzpunkte und der dadurch erforderlichen aufwendigen Kühlung kaum für allgemeine technische Anwendungen eignen, stellen sie jedoch aus Sicht der Physik hochinteressante Systeme dar, an denen sich vor allem elementare Anregungen und verschiedene grundlegende Prozesse der Energiedissipation und -relaxation gut untersuchen lassen. Durch den besonders einfachen Aufbau der Kristalle lassen sich theoretische Modelle oft leichter für die Edelgasfestkörper aufstellen und überprüfen als für andere Systeme, sie sind daher so etwas wie „Versuchskaninchen“ in der Festkörperphysik.

Aufgrund der abgeschlossenen Valenzschalen der einzelnen Atome bilden die Edelgase atomare Festkörper aus, die durch schwache van-der-Vaals-Kräfte gebunden sind. Die starke Bindung der Valenzelektronen im Atom und die schwache Wechselwirkung zwischen den Atomen im Kristall führt zu großen Bandlücken (die Energien reichen von 9.3 eV in Xenon bis 21.6 eV in Neon) und einer Leitungsbandstruktur, die der freier Elektronen nahe kommt. Da die Edelgasfestkörper in der einfachen *fcc*-Struktur vorliegen, können im Kristall nur akustische Phononen mit vergleichsweise kleinen Energien gebildet werden, was im Vergleich zu anderen Systemen (beispielsweise ionische Kristalle) zu sehr langsamen Relaxationsprozessen führt.

Durch den Einsatz der Photolumineszenzspektroskopie wurde in den letzten Jahren bereits die Dynamik und Relaxation elektronischer Anregungen in diesen Systemen gezielt untersucht. Besonders die Methode der zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie ermöglicht es, verschiedene Prozesse, die zu strahlender Rekombination führen, zu identifizieren und zwischen ihnen zu diskriminieren. Bei der Untersuchung intrinsischer strahlender Prozesse in den Edelgasfestkörpern liegt das Augenmerk vor allem auf der Lumineszenz von Exzitonen, also von gebundenen Elektron-Loch-Paaren im Kristall. Exzitonen können entweder direkt angeregt werden (*primäre Exzitonen*), oder durch Rekombination von primär erzeugten Elektron-Loch-Paaren (*sekundäre Exzitonen*) bei Photonenenergien oberhalb der Bandlücke gebildet werden.

Nachdem am Experiment SUPERLUMI in den letzten Jahren die experimentellen Techniken zur reproduzierbaren Präparation hochwertiger Edelgaskristalle verfeinert wurden, konnten sekundäre Exzitonen in Xenon, Krypton, Argon und Neon nach Anregung von Elektronen aus den Valenzbändern mittels Synchrotronstrahlung durch zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie systematisch untersucht werden. Der nächste Schritt war es, die Experimente bei deutlich höheren Anregungsenergien fortzuführen.

Zu diesem Zweck wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neuer experimenteller

Aufbau entwickelt, der an der Undulatorbeamline BW3 im HASYLAB eingesetzt wird, so dass für die Anregung ein Energiebereich von 35 bis ca. 2000 eV zur Verfügung steht. Die Präparation der Proben erfolgt unter nahezu gleichen Bedingungen wie am Experiment SUPERLUMI.

Die Anregungen mit Photonenenergien im Bereich der Innerschalenübergänge unterscheiden sich in zwei Merkmalen deutlich vom Fall der Valenzanregungen: (i) neben dem primär angeregten Innerschalenelektron treten auch sekundäre Anregungen aufgrund von Augerprozessen auf, die Energie der angeregten Elektronen ist also nicht mehr nur mit der Energie der eingestrahlten Photonen gekoppelt; (ii) während die Valenzbänder der Edelgasfestkörper Breiten im Bereich 1.3 eV (Neon) bis 3.0 eV (Xenon) aufweisen, weisen die Rumpfstände praktisch keine Dispersion auf.

Bei den Messungen der exzitronischen Lumineszenz der Edelgasfestkörper nach Anregung der Innerschalenelektronen stand die Untersuchung der prompten und verzögerten sekundären Exzitonerzeugung im Vordergrund. Die prompte Exzitonerzeugung wird üblicherweise durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung eines hochangeregten Leitungsbandelektrons erklärt, wobei das zweite Elektron direkt ein Exziton bildet. Der Prozess der prompten Exzitonerzeugung zeigt eine auffällige Resonanz, sobald die effektive Energie der Elektronen im Leitungsband die Energie des Exzitons überschreitet. Diese Resonanz deutet darauf hin, dass neben dem beschriebenen Streuprozess ein anderer Mechanismus der prompten Exzitonerzeugung eine Rolle spielt, nämlich die simultane Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars und eines Valenzexzitons im gemeinsamen Anregungsschritt.

Bei der verzögerten Bildung der Exzitonen spielt die langsame Energierelaxation von Leitungselektronen und Valenzlöchern durch Phononenstreuung eine wesentliche Rolle. Diese Relaxation findet auf einer Zeitskala von Nanosekunden statt und kann daher direkt mit konventionellen Techniken beobachtet werden. Die Exzitonbildung wird durch die Coulombanziehung des relaxierten Elektrons und Lochs vermittelt. Die Prozesse der Energierelaxation und der Rekombination zum Exziton können in einem numerischen Modell beschrieben werden. Dabei weist das Modell eine Zeitabhängigkeit auf, die mit der Ausgangsdichte der Ladungsträger und somit der Anregungsdichte der Photonen gekoppelt ist. In dieser Arbeit konnte dieser Effekt im Experiment zum ersten mal direkt nachgewiesen und im Rahmen des skizzierten Modells beschrieben werden.

Der Aufbau dieser Arbeit folgt in etwa dem Rahmen, der in dieser Einleitung abgesteckt wurde: zuerst werden die theoretischen Aspekte der exzitronischen Lumineszenz und der Exzitonerzeugung in den Edelgasfestkörpern abgehandelt, danach wird das Experiment und die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Im Kapitel 4 wird die Lumineszenz der Exzitonen bei Anregungen im Innerschalenbereich charakterisiert. Speziell auf die prompte Exzitonerzeugung bei Anregung aus den Rumpfständen wird eingegangen und es werden verschiedene Messungen aus der Literatur zur Einordnung der Resultate herangezogen. Beim anschließenden Kapitel stehen die Messungen zur Abhängigkeit der Zeitstruktur der Exzitonlumineszenz von der Anregungsdichte im Mittelpunkt.

Dazu wurden numerische Simulationen durchgeführt, mittels derer Modellkurven an die gemessenen Abklingkurven angepasst wurden. Natürlich erfolgt am Ende der Arbeit eine abschließende Zusammenfassung.

2 Lumineszenz in Edelgasfestkörpern: theoretische Aspekte

Im Bereich der Festkörperphysik nehmen die Edelgasfestkörper¹ eine Sonderrolle ein, welche durch die geschlossene Elektronenkonfiguration der Atome bedingt ist. Die hohe Bindungsenergie der Elektronen im Atom führt zu Isolatoren mit extrem großer Bandlücke. Eine weitere Folge der abgeschlossenen Valenzschalen der Atome ist, dass zwischen den Atomen lediglich schwache van-der-Vaals-Kräfte wirken, was letztendlich auch die niedrigen Schmelzpunkte der Festkörper erklärt. Van-der-Vaals-Bindungen sind eine typische Eigenschaft von molekularen Festkörpern, daher werden auch die Edelgasfestkörper den Molekülkristallen zugerechnet.

Bei der Erzeugung angeregter elektronischer Zustände in den Edelgasfestkörpern, beispielsweise durch Synchrotronstrahlung, spielen die Exzitonzustände, die als gebundene Elektron-Loch-Anregungen mit Energien unterhalb der Bandlückenenergie verstanden werden, eine elementare Rolle. Exzitonen in Edelgasfestkörpern werden schon seit den sechziger Jahren untersucht. Deren Eigenschaften wurden in einer Reihe von Übersichtsartikeln, beispielsweise von Fugol [Fug78, Fug88], Sonntag [Son77], Zimmerer [Zim87] und Ratner [Rat96] beschrieben. Auch das Buch von Schwentner *et al.* [SKJ85] sei hier genannt. In den Büchern von Klein und Venables finden sich Artikel zu verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Edelgasfestkörper [KV76, KV77].

2.1 Elektronische Struktur der Edelgasfestkörper

Die besonders starke Bindung der Elektronen in den abgeschlossenen Schalen der Edelgase führt dazu, dass die Atome in den Edelgasfestkörper nur durch relativ schwache van-der-Vaals-Kräfte gebunden werden, und außerdem führen sie zu hohen Ionisierungsenergien im Kristall und entsprechend großen Werten für die Bandlückenenergien der Edelgasfestkörper (siehe Tabelle 2.1). Da die van-der-Vaals-Bindungen ungerichtet sind, ordnen sich die Atome im Kristall in dichtester Kugelpackung an. Alle Edelgasfestkörper außer Helium kristallisieren im kubisch-flächenzentrierten *fcc*-Gitter aus, lediglich in der Nähe von Fehlstellen ist auch eine hexagonale Anordnung (*hcp*) zu beobachten [Laa92]. Die Elementarzelle des *fcc*-Gitters enthält genau ein Atom.

¹Mit Edelgasfestkörpern sind im folgenden Festkörper aus Neon, Argon, Krypton und Xenon gemeint. Radon besitzt kein stabiles Isotop, und Helium weist eine feste Phase nur bei kleinen Temperaturen und hohem Druck auf (bei 1K: oberhalb etwa 20 bar bei ⁴He beziehungsweise 50 bar bei ³He).

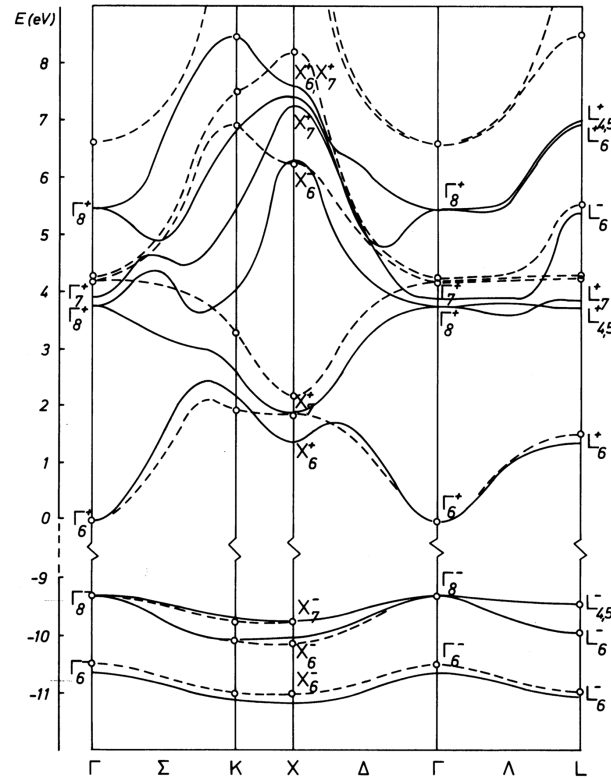


Abbildung 2.1: Bandstruktur in Xenon, berechnet mit der KKR-Methode (durchgezogene Linien), und der OPW-Methode (gestrichelte Linien). Aus: [Röss76].

Die Bindungsenergien der einzelnen Atome im Kristall können durch Aufsummierung der Wechselwirkungspotentiale zu allen seinen Nachbarn gewonnen werden. Im Fall der Edelgasatome wird in der Regel das Lennard-Jones-[12-6]-Potential zur Beschreibung der Wechselwirkung verwendet [AM76]. Fugol gibt als Potential für Edelgase im *fcc*-Gitter

$$U(r) = 2\varepsilon \left[12.13 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 14.45 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

an [Fug78]. Die Parameter ε und σ werden durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt (Tabelle 2.1). Der Gleichgewichtsabstand nächster Nachbarn im Kristall r_{eq} ergibt sich für das Minimum von $U(r)$. Man erhält $r_{eq} = 1.09\sigma$ und die Bindungsenergie im Gleichgewicht berechnet sich zu $U_{eq}(r_{eq}) = -8.61\varepsilon$. Quantenmechanische Korrekturen der Nullpunktsenergien verringern diesen Wert, und zwar um 4 % in Xenon bis hin zu 28 % in Neon. [Kit86]. Im Fall von Xenon kann die Mehrteilchenwechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden, sie führt zu einer Erhöhung der Bindungsenergie um 6 % [Fug78].

Neben der großen Bandlückenenergie ist ein typisches Merkmal der Edelgasfestkörper die Abwesenheit von optischen Phononen. Dies begründet sich aus der einfachen, monoatomaren Kristallstruktur mit lediglich einem Atom pro Elementarzelle, was nur akustische

Phononen zulässt. Es bilden sich zwei transversale und ein longitudinaler Phononenzweig aus [AM76].

Als Beispiel für die elektronische Bandstruktur der Edelgasfestkörper sind Modellrechnungen von Rössler [Röss76] für festes Xenon in Abbildung 2.1 dargestellt. Charakteristisch für die Edelgasfestkörper ist die direkte Bandlücke sowie die annähernd parabolische Form der Valenzbänder und des tiefsten Leitungsbands in der Nähe des Γ -Punkts. Diese Bänder lassen sich in einem weiten Bereich der Brillouinzone durch freie Elektronen und Löcher mit effektiven Massen m_e und m_h annähern.

Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der $5p$ -Zustände des Valenzbandes ist dieses aufgespalten, die Energiedifferenz am Γ -Punkt beträgt in Xe 1.1 eV. Auch die anderen Edelgasfestkörper zeigen diese Aufspaltung, Werte für die Energien finden sich in Tabelle 2.1. Das obere Valenzband zeigt zusätzlich noch eine Aufspaltung im Kristallfeld für \mathbf{k} -Werte größer als Null. Auch diese Aufspaltung tritt in den anderen Edelgasen auf.

2.2 Anregungsprozesse aus Innerschalenzuständen

Im Unterschied zu den in früheren Arbeiten untersuchten Anregungen aus Valenzzuständen wurden im Rahmen dieser Arbeit Anregungen von Elektronen aus den stärker gebundenen Innerschalenzuständen untersucht, wobei vor allem die $4d$ -Schale in Xenon, die $3d$ -Schale in Krypton und die $2p$ -Schale in Argon untersucht wurden. Für die verschiedenen Niveaus der freien Edelgasatome sind die Bindungsenergien in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die entsprechenden Energien im Festkörper sind gegenüber den atomaren Werten um etwa 1 bis 3 eV abgesenkt.

Im Kontext der Photolumineszenzspektroskopie weisen die Innerschalenanregungen zwei wesentliche Unterschiede zu den Valenzanregungen auf. Zum Einen erfolgt die Anregung aus einem lokalisierten Zustand heraus, da die stark gebundenen Rumpfstände benachbarter Atome praktisch keinen Überlapp mehr aufweisen. Die lokale Natur der Anregung aus den inneren Schalen wird in verschiedenen experimentellen Methoden, wie der *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, EXAFS, zur Analyse der geometrischen Struktur von Festkörpern ausgenutzt. Im Gegensatz dazu werden die Valenzzustände als delokalisierte Zustände durch Blochwellen im Bandmodell beschrieben.

Der zweite Unterschied folgt aus dem im Rumpfstand erzeugten Loch der primären Anregung. Bei der Relaxation dieses Zustands, beispielsweise durch Auger-Prozesse, werden sekundäre Anregungen, in der Regel sekundäre Elektron-Loch-Paare, erzeugt. Im Leitungsband befinden sich nach der Anregung also nicht nur die Elektronen aus dem primären Anregungsprozess, deren Energie mit der Energie der anregenden Photonen ansteigt, sondern ausserdem die sekundären Elektronen, die durch die Augerprozesse des angeregten Atoms mit anregungsunabhängiger Energie freigesetzt werden.

Die Lebensdauer der Rumpflöcher kann aus der Linienbreite der entsprechenden Absorptionslinie bestimmt werden und liegt typischerweise im Bereich von Femtosekunden

		Neon	Argon	Krypton	Xenon
Ordnungszahl		10	18	36	54
mittleres Atomgewicht	(amu)	20.18	39.95	83.80	131.30
Elektronenkonfiguration		$1s^2 2s^2 2p^6$	(Ne) $3s^2 3p^6$	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^6$	(Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^6$
Ionisationsenergie (freies Atom) ^a	(eV)	21.559	15.755	13.996	12.127
Tripelpunkttemperatur ^b	(K)	24.553	83.806	115.763	161.391
Tripelpunktdruck ^b	(mbar)	433.32	689.48	729.94	816.2
Sublimationstemperatur ^c	(K)	9 ± 0.5	30 ± 0.5	46 ± 0.4	60 ± 5
Dichte ρ (4 K) ^d	(g/cm ³)	1.507	1.772	3.093	3.781
Gitterkonstante a (fcc, 4K)	Å	4.46	5.32	5.65	6.13
Abstand nächste Nachbarn (fcc, 4K) ^c	Å	3.16	3.75	3.98	4.34
Bindungsenergie pro Atom ^c	meV	26.5	88.8	123.2	172.3
Lennard-Jones-Radius σ ^c	Å	2.7	3.4	3.6	3.9
Lennard-Jones-Potentialtiefe ε ^c	meV	3.19	10.34	14.22	19.39
Bandlückenenergie E_g	eV	21.58 ^c	14.16 ^c	11.59 ^e	9.298 ^f
Elektronenaffinität E_a ^c	eV	-1.3	-0.4	0.3	0.5
Breite des Valenzbands ΔE_{VB} ^a	eV	1.3	1.7	2.3	3.0
Spin-Bahn-Aufspaltung Valenzband ^c	eV	0.1	0.2	0.6	1.1
effektive Massen am Γ -Punkt ^c	m_0				
- Leitungsbandelektronen m_e * ^g		0.83	0.48	0.42	0.35
- Valenzlöcher m_h * ^g			5.3	2.1	2.1
Schallgeschwindigkeit c_L ^c	m/s				
- transversal		633	944	765	747
- longitudinal		1130	1640	1370	1300
maximale Phononenenergien ^c	meV				
- transversal		4.6	5.9	4.3	3.8
- longitudinal		6.8	8.6	6.2	5.4
Deformationspotential E_d ^h	eV	2.30*	1.64	1.01	0.79
Exzitonenergie (transversal) E_{ex} ($n=1$)	eV	17.36 ⁱ	12.06 ⁱ	10.14 ^e	8.359 ^f
Aufspaltung longit.-transv. Exziton	eV	0.27	0.26	0.10	0.06
Wannerradius ($n = 1$) ^c	Å	1.1	1.8	2.5	3.2
Exzitonbindungsenergie $E_g - E_{ex}$	eV	4.22	2.10	1.42	0.939
Breite des Exzitonbands $2B$ ^c	eV	0.4	0.7	0.9	0.9
Effektive Exzitonmasse m_{ex} ^c	m_0	9.5	3.9	2.6	2.2
Reduzierte Masse μ ^c	m_0	0.65	0.47	0.41	0.36
stat. Dielektrizitätskonstante ε_r ^c		1.24	1.66	1.88	2.22

Tabelle 2.1: Einige Eigenschaften der Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon. Mit * sind theoretisch bestimmte Größen gekennzeichnet. Referenzen: ^{a)} [Son77], ^{b)} [Cra77], ^{c)} [Fug78], ^{d)} [KL77], ^{e)} [Kis01], ^{f)} [Ste99], ^{g)} [Röss70, Röss76], ^{h)} [Rat96], ⁱ⁾ [Sai80], ^{k)} [SKJ85].

		Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
K	$1s$	24.60	870.2	3206.0	14329	34566
L_I	$2s$		48.50	326.3	1925.3	5453.2
L_{II}	$2p_{1/2}$		21.56	250.6	1731.5	5107.2
L_{III}	$2p_{3/2}$		21.56	248.4	1679.0	4787.2
M_I	$3s$			29.24	292.6	1148.7
M_{II}	$3p_{1/2}$			15.76	222.2	1002.1
M_{III}	$3p_{3/2}$			15.76	214.5	940.6
M_{IV}	$3d_{3/2}$				95.04	689.5
M_V	$3d_{5/2}$				93.82	676.7
N_I	$4s$				27.52	213.1
N_{II}	$4p_{1/2}$				14.67	155.0
N_{III}	$4p_{3/2}$				14.00	145.5
N_{IV}	$4d_{3/2}$					69.52
N_V	$4d_{5/2}$					67.55
O_I	$5s$					23.49
O_{II}	$5p_{1/2}$					12.13
O_{III}	$5p_{3/2}$					12.13

Tabelle 2.2: Bindungsenergien der besetzten Zustände in den Edelgasatomen in eV. Aus: [Son77].

[Men90]. Bei Anregungsenergien nahe an der Ionisationsschwelle des entsprechenden Übergangs kann es zudem noch zu einem Energieaustausch zwischen dem primären Photoelektron und dem sekundären Augerelektron kommen, der so genannten *Post Collision Interaction* [HLF+87]. Es hat sich gezeigt, dass bei dieser Art der Wechselwirkung eine Beschreibung des Prozesses in einzelnen Schritten, nämlich der Absorption des Photons und Emission des Innerschalenelektrons mit anschließendem Augerprozess nicht mehr ausreicht. Vielmehr werden die Elektronen in einem resonanten Prozess (*Resonant Inelastic X-ray Scattering*, RIXS) in die Endzustände angeregt [MWS+92]. Diese Resonanzefekte bei der Innerschalenanregung von dünnen Edelgasschichten wurden von Kassühlke mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie beobachtet [Kass99].

2.3 Lumineszenz und Exzitonen

Bei der Untersuchung angeregter Zustände in den Edelgasfestkörpern spielen die Exzitonen eine elementare Rolle. Zum einen führen exzitonische Zustände im Anregungsprozess zu Übergängen, die bei Energien deutlich unterhalb der Bandlückenenergie auftreten, zum anderen wird die Lumineszenz in VUV-Bereich durch Emission aus Exzitonenzuständen dominiert. Exzitonen treten nicht nur in Edelgasfestkörpern auf, sondern auch in anderen Isolatoren sowie Halbleitern. Exzitonen wurden bereits in den frühen Jahren der Festkörperphysik theoretisch behandelt, das Modell des Frenkel-Exzitons wurde bereits 1931 aufgestellt [Fre31a, Fre31b] und das des Wannier-Mott-Exzitons im Jahr 1937

[Wann37]. In beiden Modellen betrachtet man ein angeregtes Elektron, welches aufgrund der Coulombkräfte an einen Lochzustand gebunden ist.

Die Modelle von Frenkel und Wannier beschreiben so genannte *freie* Exzitonen (abgekürzt FE), die sich dadurch auszeichnen, dass sich der gebundene Anregungszustand im Kristallgitter frei bewegen kann. Im Gegensatz dazu treten auch *lokalisierte* Exzitonen auf (hier hat sich der englische Begriff „self-trapped exciton“, Abkürzung STE, eingebürgert). Bei der Lokalisierung der Exzitonen findet eine elastische Verformung des Gitters um das Exziton herum statt, wodurch das Exziton gewissermaßen eingesperrt wird, es kann dabei jedoch seine Gesamtenergie verringern. In manchen Systemen, darunter fallen auch die Edelgase Xenon und Krypton, liegt eine Energiebarriere zwischen FE- und STE-Zustand, was dazu führt, dass beide Formen von Exzitonen koexistieren.

2.3.1 Freie Exzitonen im Wannier- und Frenkel-Modell

Eine wichtige Größe zur Beschreibung der Exzitonen ist der Exzitonradius, also der mittlere Abstand zwischen Elektron und Loch. Liegt dieser unterhalb des Gitterabstands, kann das Exziton am besten als ein angeregtes Atom im Festkörper beschrieben werden. Ist dagegen der Exzitonradius deutlich größer als der Gitterabstand, kann das Exziton analog zum Wasserstoffatom mit dem Loch als positivem „Kern“ beschrieben werden. Für Exzitonradien, die zwischen diesen Extremen liegen, gibt es verschiedene Theorien für *intermediäre* Exzitonen, beispielsweise durch Einführung eines Quantendefekts im Wannier-Mott-Modell.

Das Frenkel-Exziton

Im Frenkel-Modell [Fre31a, Fre31b, Zim87] wird das Exziton durch Anregung eines Atoms in einen gebundenen Zustand beschrieben, so dass sich Loch und Elektron am gleichen Gitterplatz aufhalten. Der Transport der Energie des Exzitons durch den Kristall erfolgt durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den Nachbaratomen, wodurch die Anregung von Atom zu Atom durch den Kristall „hüpfen“ kann. In der Frenkel-Theorie kann die Energie E^f der Exzitonen, die einem bestimmten (nicht-degenerierten) Zustand f des Atoms mit der atomaren Energie E_0^f zugeordnet ist, wie folgt ausgedrückt werden [Fug78]:

$$E^f(\mathbf{K}) = E_0^f + E_D^f + E_B^f(\mathbf{K}) . \quad (2.2)$$

Die Energie E_D^f beschreibt die Energieverschiebung des atomaren Zustands f im Gitter gegenüber dem freien Atom, sie entspricht also dem Matrix-Shift. Der letzte Term $E_B^f(\mathbf{K})$ beschreibt die Energie, die für den Anregungstransport mit dem Gitterimpuls \mathbf{K} aufgebracht werden muss [DK65]. Diese Abhängigkeit vom Gitterimpuls führt dazu, dass die Exzitonen im Frenkel-Modell eine Bandstruktur in der Brillouinzone ausbilden.

Das Wannier-Mott-Exziton

Im Modell von Wannier und Mott wird der Fall betrachtet, dass der mittlere Radius des Exzitons deutlich größer ist als für den Fall atomarer Anregungen [Wann37]. In diesem Fall wirken auf Elektron und Loch nur die Coulomb-Kräfte. Das durch die Ladungsträger erzeugte Potential wird durch die Atome beziehungsweise Ionen im Kristallgitter abgeschwächt. Diese Modulation kann aufgrund des großen Exzitonradius makroskopisch betrachtet werden, und wird durch die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Mediums beschrieben. Die Energie des Wannier-Mott-Exzitons kann somit ganz analog zum Wasserstoffatom berechnet werden. Man erhält somit in der Darstellung des SI-Systems [Zim87]

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g - B \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2(m_e + m_h)} \quad \text{mit} \quad B = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \quad (2.3)$$

wobei E_g die Bandlückenenergie bezeichnet, n ist der Hauptquantenzahl des Exzitons, m_e und m_h sind die effektiven Massen von Loch und Elektron, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ ist die reduzierte Masse des Exzitons, e die Elementarladung, ϵ_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante, und $\hbar = 2\pi\hbar$ das Plancksche Wirkungsquant. B wird auch als Bindungsenergie des Exzitons bezeichnet. Der letzte Summand in Gleichung 2.3 beschreibt die kinetische Energie des Exzitons mit Impuls $\hbar\mathbf{K}$ im Kristall. Im \mathbf{k} -Raum bildet das Exziton also ein parabolisches Energieband aus. In Analogie zum Wasserstoffatom wird der bereits früher erwähnte Exzitonradius definiert als

$$r_n = \frac{\hbar^2 \epsilon_r \epsilon_0}{\pi \mu e^2} n^2. \quad (2.4)$$

Bei direkter (*primärer*) Anregung der Exzitonen folgt aus der Impulserhaltung, dass das Exziton den sehr kleinen Photonenimpuls des anregenden Lichts erhält, es kann für diesen Fall also $|\mathbf{K}| \simeq 0$ angenommen werden. Bei sekundärer Exzitonenerzeugung dagegen, die später in diesem Kapitel betrachtet wird, kann der Exzitonimpuls nicht mehr vernachlässigt werden.

Intermediäre Exzitonen

Die Voraussetzung des Wannier-Modells, dass der Exzitonradius deutlich größer als der Abstand nächster Nachbarn im Kristall ist, ist für die Exzitonen in den Edelgasfestkörpern erst ab $n \geq 2$ erfüllt. Frühere experimentelle Ergebnisse zur Lage der $n = 1$ -Exzitonen in den Edelgasen wiesen darauf hin, dass die $1/n^2$ -Abhängigkeit der Exzitonenergie für $n = 1$ nicht mehr gültig ist. Allerdings ist die Bestimmung der Energielage des $n = 1$ -Exzitons aus Absorptions- oder Reflexionsmessungen dadurch erschwert, dass die Wechselwirkung des Exzitons mit den Phononen des Gitters im Modell des Exziton-Polaritons zu einer Verbreiterung der Absorption des $n = 1$ -Exzitons führt (siehe auch den nächsten Abschnitt) [DK65].

Neuere Messungen von Steeg und Kisand, die die Energie des freien $n = 1$ -Exzitons in Xenon und Krypton in Lumineszenz mit großer Genauigkeit gemessen haben, zeigen allerdings, dass auch das $n = 1$ -Exziton in diesen Systemen der Wannier-Mott Formel 2.3 sehr gut folgt [KKS+02, KKVZ02]. Anders sieht es im Fall von Argon und Neon aus. Hier ist die Genauigkeit der Energielage der $n = 1$ -Exzitonen weniger gut bekannt als bei Xenon und Krypton, da in Argon und Neon keine Lumineszenz des freien Exzitons beobachtet wird. Dennoch lässt sich die Abweichung der Energie des $n = 1$ -Exzitons von der Wannier-Mott-Formel auch unter Berücksichtigung der schlechteren Messgenauigkeit in den leichten Edelgasen nicht mehr vernachlässigen.

Verschiedene theoretische Modelle, um durch Korrekturen der Frenkel- oder Wannier-Mott-Theorie die Energien von intermediären Exzitonen zu beschreiben, sind in [SKJ85] zusammengefasst. Von besonderem Interesse auch im Hinblick auf die Anregung von Rumpfexzitonen ist die „nicht-strukturelle“ Theorie (*nonstructural theory*) von Resca *et al.* [RRR78a, RRR78b]. Die Autoren beschreiben das Exziton im Wannier-Mott-Bild mit der Erweiterung, dass das Coulomb-Potential für Abstände r kleiner als die Hälfte des Abstands zum nächsten Nachbarn im Kristall in das des freien Atoms übergeht, während es für größere r dem Potential der Wannier-Mott-Formel 2.3 entspricht. Die Energien E_n^{ns} der verschiedenen Exzitonenzustände n ergeben sich dann zu

$$E_n^{ns} = E_g + B^* / (n + \delta_n)^2, \quad (2.5)$$

wobei δ_n den Quantendefekt zum Zustand n beschreibt. Aus der gemessenen Energielage der Exzitonen ermitteln Resca *et al.* die δ_n und die effektive Bindungsenergie B^* durch eine Fitprozedur.

2.3.2 Ergänzungen zu den Exzitonmodellen

Die bisher vorgestellten Modelle beschreiben die Exzitonen in einer sehr allgemeinen Form. In verschiedenen Experimenten wurde eine Reihe von exzitonischen Phänomenen nachgewiesen, für deren Erklärung diese einfachen Modelle erweitert werden müssen.

Longitudinale und transversale Exzitonen im Exziton-Polariton-Modell

Für das elektrische Dipolmoment μ_{ex} des Exzitons gibt es bezüglich des Impulsvektors \mathbf{K} zwei stabile Ausrichtungen, $\mu_{ex} \parallel \mathbf{K}$ für das *longitudinale* Exziton, und $\mu_{ex} \perp \mathbf{K}$ für das transversale Exziton. Die weitreichende Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den Kristallatomen führt zu einer Energieaufspaltung der Exzitonenzustände. Die Energie des longitudinalen Exzitons liegt um 0.27 eV in Ne, 0.26 eV in Ar, 0.10 eV in Kr und 0.06 eV in Xe höher als die des transversalen Exzitons [SKJ85].

Einen klassischen Ansatz zur Beschreibung der Aufspaltung in transversale und longitudinale Exzitonen liefert das Exziton-Polariton-Modell, welches in einer Reihe von Arbeiten ausführlich behandelt wird [DK65, KS79]. Für eine vollständige Herleitung des

Formalismus sei auf die Literatur verwiesen. Das Exziton-Polariton-Modell beschreibt die Exzitonen als polarisierbare Oszillatoren, die über die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega, \mathbf{K})$ an die Maxwell-Gleichungen einer ebenen elektromagnetischen Welle im Kristall gekoppelt sind. Die Maxwell-Gleichungen lassen sich für *longitudinale* Wellen der Frequenz

$$\omega_L = \sqrt{\omega_p^2 + \omega_0^2} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{n_0 e^2}{\varepsilon_0 m_0} \quad (2.6)$$

lösen, wobei die Resonanzfrequenz $\omega_0 = E_{ex}/\hbar$ und die Dichte n_0 der Oszillatoren verwendet wird. *Transversale* Lösungen der Maxwellgleichungen ergeben sich im einfachsten Fall nur außerhalb des Bereichs $\omega_0 < \omega < \omega_L$. Erst wenn die Dispersion des Exzitons im \mathbf{k} -Raum berücksichtigt wird, ergeben sich auch transversale Lösungen für diesen Energiebereich. In diesem Bereich tritt also eine starke Kopplung zwischen elektromagnetischer Welle und Exziton auf, die auch durch ein Quasiteilchen beschrieben werden kann - das Exziton-Polariton.

Im regulären Gitter können durch Photonen nur transversale Exzitonen angeregt werden, da das Exziton den Photonimpuls übernimmt, und der elektrische Feldvektor \mathbf{E} der elektromagnetischen Welle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung steht. Eine Ausnahme ergibt sich bei oberflächennahen Anregungen, die beispielsweise an rauen Oberflächen und bei streifendem Einfall vermehrt auftreten können. Die Anisotropie im Bereich der Oberfläche führt dazu, dass die dielektrische Funktion des Festkörpers hier als Tensor betrachtet werden muss, der die Ausbreitung longitudinaler elektromagnetischer Wellen zulässt, so dass auch die Anregung longitudinaler Exzitonen möglich ist.

Anregung von Exzitonen aus stärker gebundenen Zuständen

Bei den im letzten Abschnitt eingeführten Exzitonmodellen wurde die Struktur der Valenzbänder beziehungsweise der inneren Schalen außer acht gelassen. Exzitonen können auch aus diesen Zuständen heraus angeregt werden, und sind für entsprechende exzitonische Serien in den Absorptionsspektren unterhalb der entsprechenden Ionisations-schwellen verantwortlich. Im Fall der Valenzelektronen, die für alle Edelgasfestkörper eine p -artige Symmetrie aufweisen, sorgt die Spin-Bahn-Aufspaltung dieser Zustände dafür, dass die schwächer gebundenen $p_{3/2}$ -Zustände, die Exzitonserien $n = 1, 2, \dots$ ausbilden, während die Serien zu den stärker gebundenen $p_{1/2}$ -Bändern mit $n' = 1, 2, \dots$ bezeichnet werden. In ähnlicher Weise treten auch bei der Anregung von Rumpfexzitonen zu den Spin-Bahn-Partnern der Innerschalenzustände jeweils eigene Exzitonserien auf.

In den Veröffentlichungen von Haensel *et al.* zu den Absorptionmessungen der Edelgasfestkörper [HKS69, HKK+71] werden die Absorptionslinien der Rumpfexzitonen mit dem Wanniermodell behandelt, während Resca *et al.* auf Grundlage der gleichen Messungen die nichtstrukturelle Theorie zur Beschreibung der Exzitonlagen verwenden [RRR78b]. Diese unterschiedlichen Ansätze führen zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen für die Ionisationsenergie der Innerschalenanregungen. Abgesehen von den Messungen von Haensel *et al.* liegen noch die Photoelektronenspektren dünner Schichten von

Kassühlke vor [Kass99], bei denen zwar die Ionisationsschwellen aus der Photoemission direkt bestimmt werden können, es aber aufgrund der kleinen Schichtdicke zu Verschiebungen in der Energielage der Schwellen kommen kann. Für den Fall der Anregungen aus den $4p$ -Schalen in Xe konnte auf eine Arbeit von Steinberger *et al.* zurückgegriffen werden, die im Abschnitt 4.1.5 diskutiert wird [STG+99]. Auf die verschiedenen Literaturwerte für die Ionisationsschwellenenergien wird im Zusammenhang mit den Photolumineszenzspektren im Kapitel 4 weiter eingegangen.

Aus der Arbeit von Elliott [Ell57] ist bekannt, dass es Auswahlregeln für die Dipolanregung von Exzitonen gibt, je nach Symmetrie der Exziton-Wellenfunktion und des Ausgangszustands. Für den Fall, dass der Festkörper eine direkte Bandlücke aufweist (wie bei den Edelgasfestkörpern), findet die Anregung des $n = 1$ -Exzitons mit s -artiger Symmetrie zwar für Anregungen aus Zuständen mit p -Symmetrie, aber nicht aus solchen mit d -Symmetrie statt. Erst wenn zusätzlich ein Phonon ausgetauscht wird, der Endzustand also mit $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$ erreicht wird, ist eine Anregung $d \rightarrow s$ möglich. In den Absorptions- und Photolumineszenz-Anregungsspektren an den Xe- $4d$ - und Kr- $3d$ -Schalen sind daher nur schwache Strukturen der $n=1$ -Rumpfexzitonen auszumachen, dagegen treten sie klar bei den Messungen an den Xe- $4p$ - und Ar- $2p$ -Kanten auf. Dipolanregungen aus bestetzten Schalen mit s -artiger Symmetrie werden weder für Exzitonen, noch für Elektronen im s -artigen Leitungsband beobachtet.

Oberflächenexzitonen

Die Anisotropie des Kristalls in Oberflächennähe führt zur Bildung von Exzitonen mit veränderter Bindungsenergie. Im Falle von Valenzanregungen machen sich Oberflächenexzitonen als Serie von schwachen, gegenüber den Volumenexzitonen rotverschobenen Peaks in Absorption beziehungsweise Reflexion bemerkbar. Bei Bedeckung der Probe mit einer dünnen Schicht eines anderen Gases werden diese Strukturen unterdrückt. Die gestörte Kristallumgebung an der Oberfläche führt außerdem dazu, dass die Ankopplung von Phononen an die Oberflächenexzitonen schwächer ist als im Fall von Volumenexzitonen, was zu einem veränderten Zeitverhalten dieser unterschiedlichen Exzitonen führt.

2.3.3 Exziton-Phonon-Streuung und Dynamik freier Exzitonen

Die Dynamik der freien Exzitonen ist von besonderer Bedeutung bei der Untersuchung des Abklingverhaltens bei primärer Exzitonanregung, wie sie beispielsweise von Varding extensiv untersucht wurde [Var94]. Hier ist insbesondere die Streuung des Exzitons an Phononen von Interesse, da diese Streuung einerseits zu einer effektiven Diffusion der Exzitonen führt, und auch der Lokalisierungsprozess, der zu den STE führt, mit der Exziton-Phonon-Streuung verbunden ist.

		Neon	Argon	Krypton	Xenon
mittlere freie Weglänge l_{sc}	(nm)	3.6	12.6	25.8	46.4
Diffusionskoeffizient D	($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	0.086	0.47	1.17	2.3

Tabelle 2.3: Mittlere freie Weglängen und Diffusionskoeffizienten für die Exziton-Phonon-Streuung in festen Edelgasen, berechnet von Fugol für eine Temperatur von 10 K [Fug88].

Exziton-Phonon-Streuung

Damit eine Beschreibung der Exzitonbewegung im Diffusionsmodell möglich ist, darf pro Stoß nur ein kleiner Teil der kinetischen Energie E_K des Exzitons als Energieübertrag $\Gamma_K(T)$ an das Phonon (Gittertemperatur T) weitergegeben werden, es muss also $E_K \gg \Gamma_K(T)$ gelten [Fug88]. Für $T = 0$ ergibt sich nach Rashba [Ras82]

$$\Gamma_K(0) = \lambda E_K \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{4m_{ex}^2 E_d^2}{3\pi\rho c_L \hbar^3} \quad (2.7)$$

mit der effektiven Exzitonmasse m_{ex} , dem Deformationspotential E_d , der Massendichte ρ und der Schallgeschwindigkeit c_L . Unter der Voraussetzung, dass die Exzitonen thermalisiert sind (was nach Varding im Fall von Xe innerhalb von 100 ps vor sich geht [Var94]), erhält man eine einfache Form für den Energieübertrag

$$\Gamma_K(T) = \frac{\hbar}{\tau_{ph}(T)} = \frac{3}{4} k_B T \frac{v_{ex}}{c_L}, \quad (2.8)$$

wobei wir die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen $\tau_{ph}(T)$ eingeführt haben, und die Exzitongeschwindigkeit $v_{ex} = \sqrt{2E_K/m_{ex}}$ verwenden (k_B ist die Boltzmannkonstante). Mit der mittleren freien Weglänge $l_{sc}(T) = v_{ex}\tau_{ph}(T)$ erhält man den Diffusionskoeffizienten $D(T)$ zu

$$D(T) = \frac{1}{3} \langle v_{ex} l_{sc}(T) \rangle = \frac{1}{3} \langle \tau_{ph}(T) v_{ex}^2 \rangle. \quad (2.9)$$

Werte für l_{sc} und D aus der Arbeit von Fugol [Fug88] sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Diffusionsmodell zum strahlenden Zerfall des freien Exzitons

Es wird nun ein Modell von Varding [Var94] vorgestellt, welches mit gutem Erfolg den nichtexponentiellen Verlauf der Abklingkurven des freien Exzitons sowie dessen Temperaturabhängigkeit beschreibt. In dem Modell wird die starke Kopplung des Exzitons an die elektromagnetischen Wellen, wie sie im Exziton-Polariton-Modell ausgedrückt wird, angenommen. Nach diesem Modell entspricht die Rekombination des Exzitons der

Emission eines entsprechenden Photons, *nachdem das Exziton die Oberfläche des Kristalls erreicht hat* (im Kristallvolumen führt die starke Kopplung zu einer resonanten Re-Absorption des Photons). Der Gesamtprozess von der Erzeugung bis zum Zerfall des freien Exzitons stellt sich also wie folgt dar:

1. Im Volumen des Kristalls wird ein Exziton mit der Energie E_K^0 erzeugt.
2. Innerhalb von 100 ps thermalisiert das Exziton, es gilt $E_K = 3/2k_B T$.
3. Durch einen Diffusionsprozess, der mit der Exziton-Phonon-Streuung beschrieben wird, wandert das Exziton an die Oberfläche.
4. An der Oberfläche erfolgt die Emission des Photons ins Vakuum.

Während der Zeit, die das freie Exziton durch den Kristall diffundiert, kann sein ohnehin kurzes Leben aber auch vorzeitig beendet werden. Es besteht zum einen die Möglichkeit der Autolokalisation in einen STE-Zustand, was durch die weiter unter behandelte Autolokalisierungsrate Γ_{STE} berücksichtigt werden kann. Zum anderen kann ein Exziton im Kristall an Fremdatomen oder Gitterfehlern getrappt werden, die als nichtstrahlende Prozesse mit der Trappingrate Γ_{nr} zusammengefasst werden. Aber auch, wenn das Exziton an der Oberfläche angekommen ist, droht Gefahr. Ein Teil der Exzitonen gibt hier seine Energie an die Fremdatome ab, die an der Oberfläche des kalten Kristalls fest gefroren sind. Auf die Form der Abklingkurven hat dieser Prozess allerdings keine Auswirkungen - es wird lediglich die Photonenausbeute verringert.

Als Folge dieses Diffusionsprozesses wird die Abklingkurve des FE von der Probenreinheit und -qualität (über Γ_{nr}) sowie von der Eindringtiefe des anregenden Lichts beeinflusst.

2.3.4 Lokalisation von Exzitonen: *Self-Trapped Excitons*

Durch eine lokale Verzerrung des Kristallgitters können die freien Exzitonen in den energetisch günstigeren Zustand des lokalisierten, *self-trapped*-Exzitons übergehen. Für den Fall, dass zum Anstoß des Lokalisierungsprozesses erst eine Energiebarriere überwunden (beziehungsweise durchtunnelt) werden muss, stellt das freie Exziton einen metastabilen Zustand dar, der sowohl durch Self-Trapping als auch durch strahlende Rekombination entvölkert wird. In diesem Fall tritt eine Koexistenz der Lumineszenz von FE und STE auf. Bei den Edelgasen ist dies für Xenon und Krypton der Fall.

Das STE im Konfigurationskoordinatenmodell

Die Bindungsenergien der STE können in Abhängigkeit von der *Konfigurationskoordinate* Q dargestellt werden [SW93, Zim87]. Dabei müssen zwei verschiedene Anordnungen für das STE unterschieden werden, die schematisch in Abbildung 2.2 skizziert sind.

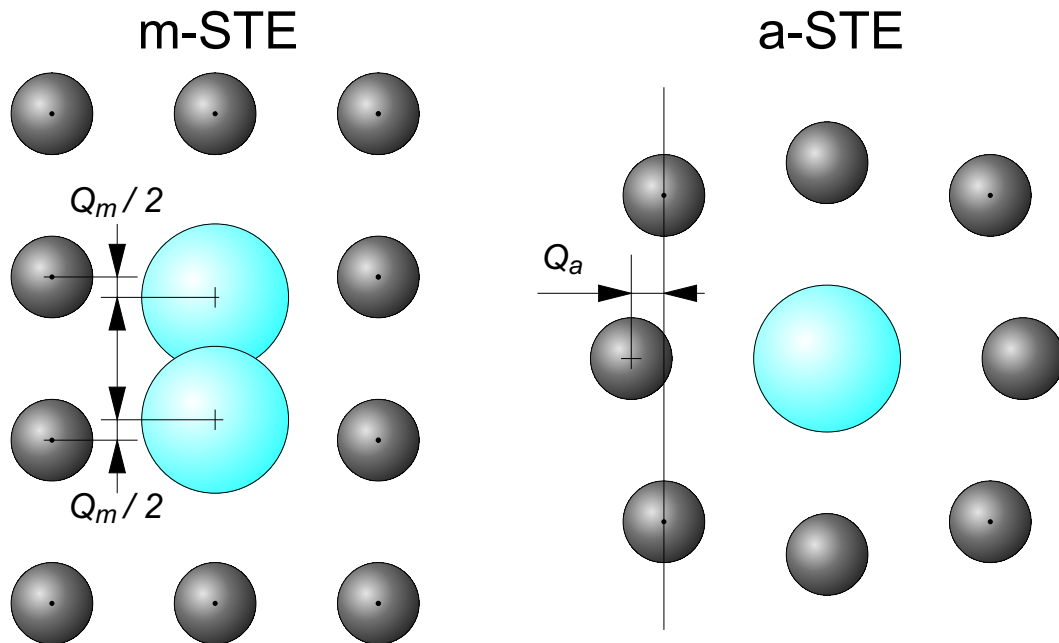


Abbildung 2.2: Schematische Kristallkonfiguration und Konfigurationskoordinate Q für das m-STE (linke Seite) und das a-STE (rechts). Die großen, hellen Kugeln symbolisieren das Dimer R_2^* im Fall des m-STE beziehungsweise das angeregte Atom R^* für das a-STE. Atome an regulären Gitterpositionen sind mit einem Punkt gekennzeichnet.

Im *molekularen* STE (m-STE) ist die exzitonische Anregung auf zwei benachbarte Atome verteilt, die dadurch als ein angeregtes Dimer (Exzimer) R_2^* im Kristall angesehen werden können. Beim m-STE beschreibt die Konfigurationskoordinate Q_m die Differenz zwischen dem Abstand benachbarter Atome im ungestörten Kristall und dem mittleren Atomabstand des Exzimers. Beim *atomaren* STE (a-STE) dagegen lokalisiert das Exziton an einem einzelnen, angeregten Atom R^* , und die atomare Konfigurationskoordinate Q_a beschreibt die Abweichung des mittleren Abstands zwischen angeregtem Atom und seinen Nachbarn vom Abstand im ungestörten Kristall.

Eine schematische Darstellung der Potentialkurven des m-STE und a-STE ist in Abbildung 2.3 gegeben. Mit $Q = 0$, also im Fall des unverzerrten Gitters, wird das freie Exziton beschrieben, welches in einem Energieband der Breite $2B$ auftritt. Bei der strahlenden Rekombination des FE wird ein Photon der Energie $h\nu_{FE}$ abgestrahlt. Im STE-Zustand wird die Energie des angeregten Zustands deutlich abgesenkt. Fugol [Fug78] beschreibt die Potentialkurven in einem einfachen, adiabatischen Modell, in dem die Wechselwirkung zwischen dem Exziton und den Gitterphononen, sowie die elastische Energieänderung des Gitters durch die Verzerrung berücksichtigt werden. Durch die Lokalisierung wird die Energie des Exzitons um die Gitterrelaxationsenergie E_{LR} abgesenkt (bezogen auf die mittlere Energie des freien Exzitonbands, welches die Breite $2B$ aufweist). Die Höhe der Energiebarriere H_{max} zwischen dem freien Exziton bei $Q = 0$ und dem lokalisierten

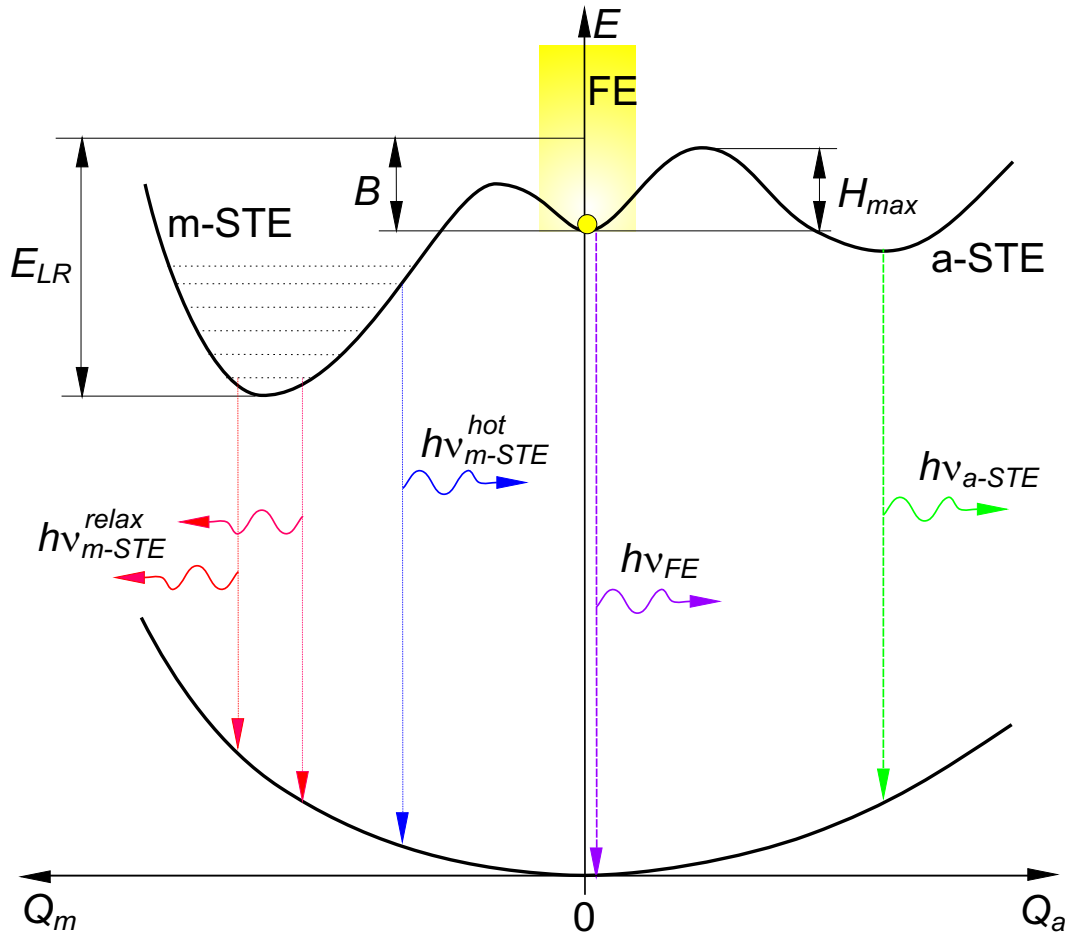


Abbildung 2.3: Potentiale für m-STE (linke Seite) und a-STE (rechts) im Konfigurationskoordinatenmodell. Die verschiedenen eingezeichneten Übergänge werden im Text diskutiert.

Exziton bestimmt sich, falls $E_{LF} \geq B$ gilt, nach Fugol zu

$$H_{max} = \frac{4}{27} \frac{B^2}{E_{LR}^2} . \quad (2.10)$$

Eine detailliertere Analyse des Lokalisierungsprozesses wurde von Kmiecik und Schreiber [KM87] durchgeführt. Sie ermitteln deutlich höhere Energiebarrieren als Fugol. Die verschiedenen Energien sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Die Energiebarriere kann entweder durch thermische Energie überwunden werden, durch quantenmechanisches Tunneln oder durch thermisch unterstütztes Tunneln. Im Fall der schweren Edelgase Xe und Kr findet praktisch keine Lokalisierung in atomare STE statt, da die Barriere zum FE zu hoch ist. Die Lokalisierung in m-STE ist dagegen möglich, allerdings erlaubt die maximale Autolokalisierungsrate Γ_m in diesen Systemen die strahlende Rekombination des FE als Konkurrenzprozess zum Self-Trapping (siehe Tabelle 2.4). Die leichten Edelgase Ar und Ne haben deutlich größere Autolokalisierungsraten Γ_m , wodurch die strahlende

			Neon	Argon	Krypton	Xenon
B	(eV)	[Fug78]	0.2	0.35	0.45	0.45
$E_{\text{LF},m}$	(eV)	[Fug78]	2.0	1.86	1.38	0.85
$H_{\text{max},m}$	(meV)	[Fug78]	0.3	2	10	20
$H_{\text{max},m}$	(meV)	[KM87]	6.82	16.03	29.62	44.20
Γ_m	(s ⁻¹)	[KM87]	2·10 ¹⁴	8·10 ¹³	9·10 ¹⁰	4·10 ⁵
$E_{\text{LF},a}$	(eV)	[Fug78]	1.05	0.77	0.30	0.05
$H_{\text{max},a}$	(meV)	[Fug78]	1	10		5600
$H_{\text{max},a}$	(meV)	[KM87]	15.30	46.38		
Γ_a	(s ⁻¹)	[KM87]	7·10 ¹³	3·10 ¹⁰		

Tabelle 2.4: Experimentelle Werte für die halbe Exzitonbandbreite B , für die Gitterrelaxationsenergie E_{LF} und berechnete Werte für die maximalen Energien der Barrieren zwischen FE und molekularem (Index m) beziehungsweise atomaren STE (Index a) nach Fugol [Fug78] und Kmiecik und Schreiber [KM87]. Ausserdem sind die Autolokalisationsraten Γ für a-STE und m-STE angegeben [KM87].

Rekombination des FE praktisch vollkommen unterdrückt wird. Ein weiterer Unterschied zu den schwereren Elementen liegt in der Höhe der Energiebarrieren zum a-STE, die, unter Benutzung der Ergebnisse von Kmiecik und Schreiber, zwei- bis dreimal höher sind als die Barrieren zum m-STE. Entsprechend sind die Autolokalisierungsraten für das a-STE kleiner als für das m-STE. Speziell im Fall von Ar ist der Anteil des a-STE an der Lumineszenz im Vergleich zum m-STE sehr gering, was mit der deutlich langsameren Autolokalisation in Einklang steht.

Eigenschaften des molekularen m -STE

Das m-STE entspricht einem angeregten Dimer (Exzimer) R_2^* in der Kristall-Matrix, somit können seine Zustände im entsprechenden Molekülmodell beschrieben werden. Das angeregte Molekül kann in zwei bindenden Zuständen vorliegen, als Singulett $^1\Sigma_u^+$ und als Triplett $^3\Sigma_u^+$, wobei das Triplett im Kristallfeld aufgespalten wird [Fug88, Zim87]. Durch Emission eines Photons kann das Exziton in den nichtbindenden Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ relaxieren. Die molekulare Struktur des m-STE macht sich durch das Auftreten von Vibrationsniveaus der angeregten Zustände bemerkbar (gestrichelte Linien in Bild 2.3).

Durch den Trappingprozess wird das m-STE in einem hochangeregten Schwingungszustand gebildet, und kann dann durch Phononenrelaxation in niedrige Schwingungszustände relaxieren. Parallel zu dieser Relaxation findet aber auch die strahlende Rekombination des STE statt. In der Photolumineszenz bildet die Emission aus den hochangeregten Schwingungszuständen die so genannte W -Bande (in Bild 2.3 als Übergang der Energie $h\nu_{\text{m-STE}}^{\text{hot}}$ eingezeichnet), die auch als *hot luminescence* bezeichnet wird

[KLS81, HSK+99]. Die unteren Schwingungszustände bilden dagegen das *M-Band*. Die zwei in Abbildung 2.3 eingezeichneten Übergänge zu $h\nu_{m\text{-STE}}^{\text{relax}}$ stellen Übergänge aus dem untersten Schwingungsniveau bei verschiedenen Q_m dar. Die Energie des strahlenden Übergangs in den Grundzustand ändert sich je nach Wert für Q_m , weswegen das m-STE auch für die schwingungsrelaxierten Übergänge immer als Lumineszenzbande in den Spektren nachgewiesen wird. Die Übergänge aus dem Triplett- und Singulettzustand überlappen sich bei den Edelgasfestkörpern spektral. Sie können allerdings aufgrund ihrer strahlenden Lebensdauern (beim Singulett im Nanosekundenbereich, für das Triplett im Mikrosekundenbereich) unterschieden werden.

Das atomare *a-STE*

Ähnlich wie das m-STE mit einem einfachen Molekülmodell beschrieben wird, kann man das a-STE als angeregtes Edelgasatom R^* in der Matrix beschreiben. Das a-STE nimmt die elektronischen Konfigurationen 3P_1 und 1P_1 an, und tritt als schmalbandige Emission in den Lumineszenzspektren auf. Der große Radius der angeregten Atome in Neon und Argon führt dazu, dass die Nachbaratome nach außen hin verdrängt werden und somit einen Hohlraum (*cavity*) um das a-STE bilden. Bei a-STE, die an der Oberfläche liegen, kann das dazu führen, dass das angeregte Atom „ausgespuckt“ wird und dann als desorbiertes angeregtes Atom mit den Übergangsenergien des freien Atoms in der Lumineszenz gemessen wird [Klo89].

2.4 Prompte Erzeugung sekundärer Ladungsträgerpaare und Exzitonen

Ein wichtiger Aspekt bei der Interpretation der zeitaufgelösten Photolumineszenz in den Edelgasfestkörpern ist die Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen. Für diesen Prozess wurden zwei verschiedene theoretische Modelle entwickelt, die im Folgenden vorgestellt werden.

2.4.1 Das *Multiple Parabolic Branch Band-Modell*

Im „Multiple Parabolic Branch Band“-Modell (MPBB-Modell) wird die Erzeugung sekundärer Exzitonen in einem Elektron-Elektron-Streuprozess eines Leitungselektrons ausreichender Energie beschrieben [VFM99]. In diesem Modell werden die Prozesse der primären Anregung und der folgenden Exzitonenerzeugung als unabhängig betrachtet (linke Hälfte in Bild 2.4).

Durch die Annahme einer parabolischen Bandstruktur für alle beteiligten Zustände (Leitungselektron, Valenzloch, Exziton) können effektive Produktionsraten für die sekundären

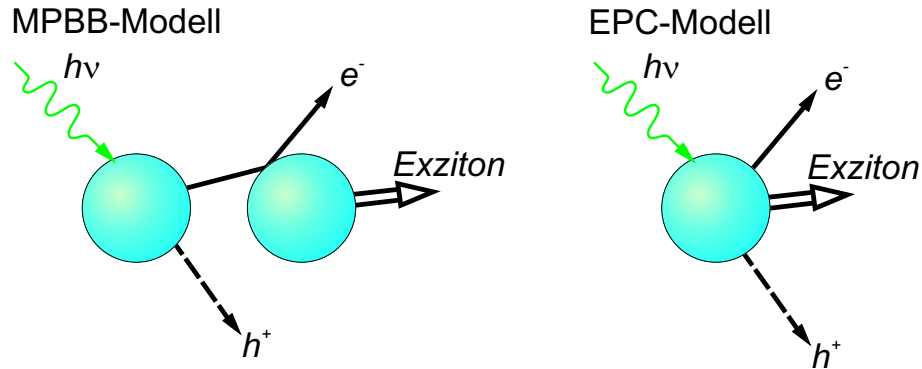


Abbildung 2.4: Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares (e^- , h^+) und eines Exzitons in einem Zweistufenprozess nach dem MPBB-Modell (links) und in einem Einstufenprozess nach dem EPC-Modell (rechts).

Exzitonen beziehungsweise sekundäre Elektron-Loch-Paare berechnet werden. Eine Besonderheit des MPBB-Modells ist die Berücksichtigung der Zustände in höheren Brillouin-zonen und den dadurch bedingten Austausch von Gitterimpuls. Die Konsequenz dieses zusätzlichen Impulsaustauschs wird deutlich, wenn man sich zuerst das einfachere „Single Parabolic Branch Band“-Modell (SPBB) in der anschaut, wie es von Vasil’ev in [Vas96] beschrieben wurde.

Exzitonerzeugung im SPBB-Modell

Im SPBB-Modell, auf welches das MPBB-Modell aufbaut, wird die Erzeugung sekundärer Anregungen mit einem Polarisationsmodell [Vas96] beschrieben. In diesem Ansatz führt die Polarisation des Kristalls auf Grund des angeregten Elektrons im Leitungsband zu einem Austausch von longitudinalen Photonen mit dem Gitter, und die Absorption dieser Photonen erzeugt dann die sekundären Anregungen. Vasil’ev berechnet Einsatzschwellen für die Erzeugung von sekundären Exzitonen sowie von sekundären Elektron-Loch-Paaren und gibt Produktionsraten für diese Sekundärprozesse an.

Die Annahme parabolischer Bänder führt zu einer Energiedispersion $E_{e,h}(\mathbf{k})$ für Leitungsbandlektronen der (isotropen) effektiven Masse m_e , beziehungsweise für Lochzustände im Valenzband mit effektiver Lochmasse m_h , der Form

$$E_{e,h}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2 m_{e,h}}. \quad (2.11)$$

Unter Vernachlässigung des (kleinen) Photonenimpulses erzeugt die primäre Anregung ein Leitungselektron und ein Valenzloch mit gleichem Gitterimpuls \mathbf{k} . Die Energie des Leitungselektrons über dem Boden des Leitungsbands ist somit mit der Energie des anregenden Photons $h\nu_i$ über die Bandlückenenergie E_g und die dimensionslose reduzierte Masse $\mu' = m_e/(m_e + m_h)$

$$h\nu_i = E_g + (1 + \mu')E_e \quad (2.12)$$

verknüpft.

Der Streuprozess wird von Vasil'ev im Bandstrukturmodell für die drei Teilprozesse der (i) primären Elektronanregung, (ii) Streuung des Elektrons aufgrund des Polarisationsfeldes und (iii) Erzeugung des sekundären Exzitons beziehungsweise Elektron-Loch-Paars beschrieben. Für die Näherung parabolischer Bänder lässt sich die Energieabhängigkeit für die Produktionsraten analytisch bestimmen.

Bei den Photonenenergien für die Anregung sekundärer Exzitonen im SPBB-Ansatz gibt Vasil'ev in [Vas96] eine Schwellenenergie

$$h\nu_{th,SPBB}^{ex} = E_g + \left(1 + \frac{2m_e}{m_h}\right) E_{ex} \quad (2.13)$$

an. Die Schwelle für die Erzeugung eines sekundären Elektron-Loch-Paars ergibt sich entsprechend zu

$$h\nu_{th,SPBB}^{e-h} = 2 \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right) E_g . \quad (2.14)$$

Eine Umrechnung auf Energien der Leitungsbandelektronen mit Gleichung 2.12 ergibt entsprechend Schwellenenergien

$$E_{th,SPBB}^{ex} = (1 + \mu') E_{ex} \quad (2.15)$$

und

$$E_{th,SPBB}^{e-h} = (1 + \mu') E_g . \quad (2.16)$$

Die Produktionsrate $W_{ex}(E)$ für Exzitonen nahe an der Schwellenenergie folgt der Beziehung

$$W_{ex}(E) \propto \sqrt{E - E_{th,SPBB}^{ex}} . \quad (2.17)$$

Die Schwellenenergien 2.14 und 2.13 wurden auch in einem einfacheren Modell, welches lediglich Energie- und Impulserhaltung für den Streuprozess berücksichtigt, von Lushchik *et al.* [LFK+96] in parabolischer Näherung angegeben.

Der allgemeine Fall: das MPBB-Modell

Ausgangspunkt für das MPBB-Modell ist die Überlegung, dass bei den großen Exzitonenergien in Isolatoren mit großer Bandlücke, und hier speziell bei den Edelgasfestkörpern, das primäre Leitungsbandelektron einen \mathbf{k} -Vektor besitzt, der weit außerhalb der ersten Brillouinzone liegt. In diesem Fall kann ein zusätzlicher Gitterimpuls \mathbf{G} ausgetauscht werden, der als ganzzahliges Vielfaches der reziproken Gittervektoren der Elementarzelle, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ dargestellt werden kann:

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 , \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} . \quad (2.18)$$

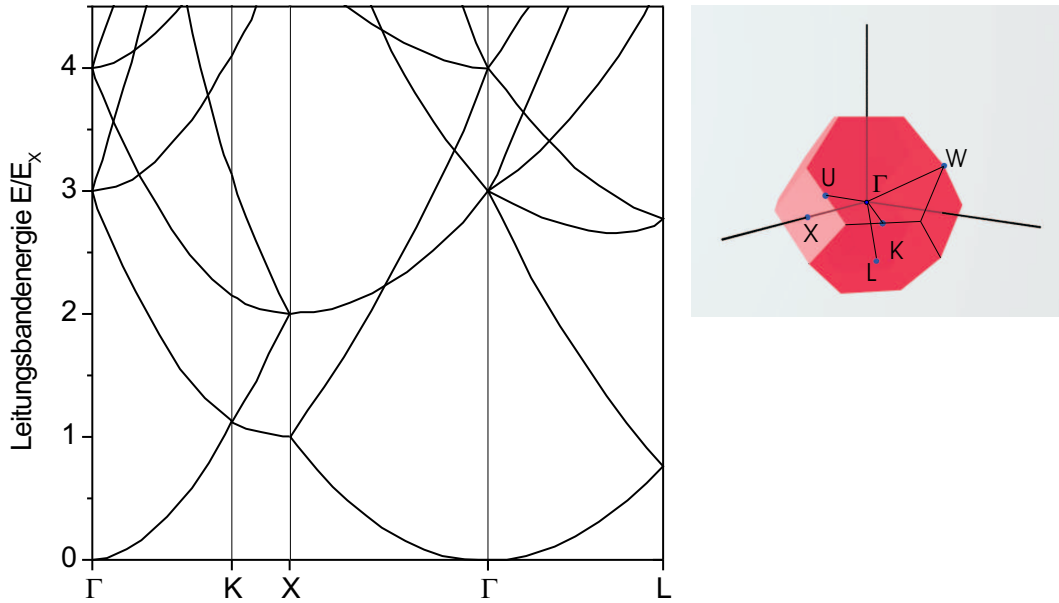


Abbildung 2.5: Links: Bandstruktur eines *fcc*-Kristalls im Freien-Elektron-Modell. E_X entspricht der Energie des niedrigsten Bands am X-Punkt. Rechts: Lage der Symmetriepunkte in der Brillouinzone des *fcc*-Gitters.

Unter Berücksichtigung von \mathbf{G} können also Zustände mit beliebigem \mathbf{k} in der erweiterten Brillouinzone Ω_∞ in die erste Brillouinzone Ω_B gefaltet werden, und die Energiedispersion der Elektronen nimmt die Form

$$E_e^{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m_e}, \quad \mathbf{k} \in \Omega_B \quad (2.19)$$

an. Für die effektive Elektronenmasse m_e wird die Masse des freien Elektrons m_0 angesetzt, was für Leitungsbandzustände deutlich oberhalb des Bandbodens gerechtfertigt ist. Die reduzierte Bandstruktur für ein freies Elektron im *fcc*-Gitter ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Schwellenenergien im MPBB-Modell

Bei der Herleitung der Schwellenenergien und Produktionsraten für die sekundäre Exzitonen beziehungsweise Elektron-Loch-Paare wird der bereits erwähnte Ansatz des Polarisationsmodells verwendet, mit der Erweiterung, dass das primäre Elektron nun nicht mehr nur innerhalb desselben Bands gestreut wird, sondern von einem Bandzustand im Ausgangsband, der durch \mathbf{k} , \mathbf{G} beschrieben wird, in das Band des Endzustands \mathbf{k}' , \mathbf{G}' . Mit der Impulsdifferenz $\mathbf{Q} = \mathbf{G}' - \mathbf{G}$ und der Energie $E_Q = \hbar^2 Q^2 / 2m_e$ ermittelt Vasil'ev im MPBB-Modell die Schwellenenergie $E_{th,Q}$ in Abhängigkeit von \mathbf{Q} für die Produktion sekundärer Exzitonen ($E_{SE} = E_{ex}$) beziehungsweise Elektron-Loch-Paaren ($E_{SE} = E_g$) zu

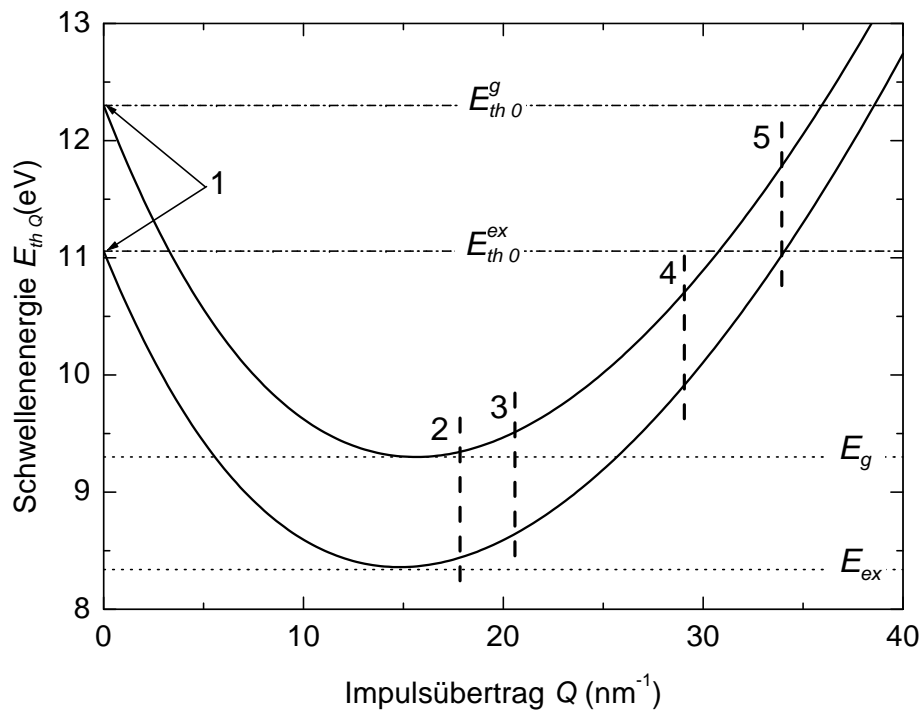


Abbildung 2.6: Schwellenenergien für sekundäre Exzitonen (untere Kurve) und Elektron-Loch-Paare (obere Kurve) in Abhängigkeit vom Austauschimpuls Q in festem Xenon. Weitere Erläuterungen im Text.

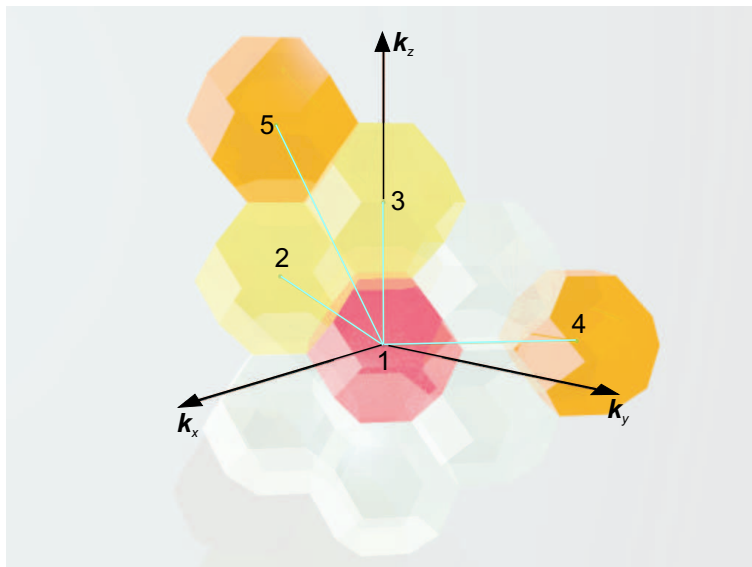


Abbildung 2.7: Gitterimpulse des reziproken Gitters im MPBB-Modell. Die Zahlen markieren Brillouinzone, die zu den in Tabelle 2.5 aufgelisteten Impulsüberträgen führen.

		1	2	3	4	5
Richtung		-	Γ - L	Γ - X	Γ - K	Γ - [3,1,1]
$ \mathbf{Q} $		0	$2\pi\sqrt{3}/a$	$4\pi/a$	$4\pi\sqrt{2}/a$	$2\pi\sqrt{11}/a$
n_G			8	6	12	24
$E_{th,Q}^-$ (Xenon)	(eV)	11.06	8.43	8.62	9.84	10.95
$E_{th,Q}^-$ (Krypton)	(eV)	12.24	10.19	10.35 eV	11.45	12.47
$E_{th,Q}^-$ (Argon)	(eV)	28.13	26.61	26.39	27.37	28.31

Tabelle 2.5: Impulsübertrag $|\mathbf{Q}|$ und Schwellenenergien $E_{th,Q}^-$ sekundärer Exzitonen für Impulsüberträge aus benachbarten Brillouinonen. n_G : Zahl äquivalenter Richtungen im Raum.

$$E_{th,Q}^{\pm} = E_{th}^0 \pm 2\mu' \sqrt{E_Q} \sqrt{(1 + \mu')(E_{SE} + \mu'E_Q)} + \mu'(1 + 2\mu')E_Q, \quad (2.20)$$

wobei

$$E_{th}^0 = (1 + \mu')E_{SE} \quad (2.21)$$

die bereits aus den Gleichungen 2.15 und 2.16 bekannte Schwelle für $Q = 0$ des SPBB-Modells ist. Das Minimum für die Schwellenenergie 2.20 wird erreicht, wenn $E_Q = E_{SE}$ beziehungsweise $\hbar Q = \sqrt{2m_e E_{SE}}$ gilt. Dabei entspricht \mathbf{Q} dem Gittervektor \mathbf{G} des Ausgangszustands, da der Endzustand in der ersten Brillouinzone Ω_B mit $\mathbf{G}' = \mathbf{0}$ liegt. Für das reziproke Gitter eines fcc-Kristalls mit der Gitterkonstante a können die Energien E_Q für die höheren Brillouinonen leicht berechnet werden. Der Verlauf der Schwellenenergie $E_{th,Q}^{\pm}$ für verschiedene Q ist für die Produktion von Exzitonen und Elektron-Loch-Paaren in Abbildung 2.6 für Xenon angegeben. In der Abbildung sind die Energien des Exzitons E_{ex} , der Bandlücke E_g sowie die Schwellen der sekundären Exzitonproduktion E_{th0}^{ex} und Elektron-Loch-Erzeugung E_{th0}^g im SPBB-Modell eingetragen. Dieser Fall entspricht dem Impulsübertrag $Q = 0$, der in Abbildung 2.6 mit der Ziffer 1 bezeichnet ist. Mit 2 bis 5 sind Impulsüberträge aus verschiedenen benachbarten Brillouinonen markiert. Diese Impulsüberträge können im reziproken Raum anschaulich dargestellt werden (siehe Abbildung 2.7). Für die Edelgasfestkörper Xenon, Krypton und Argon sind numerische Werte für die Schwellen nach 2.20 für die Übergänge 1 bis 5 in Tabelle 2.5 zusammengestellt. In allen Fällen liegt der kleinstmögliche Schwellenwert nur unwesentlich höher als die entsprechende Energie der Sekundärerzeugung E_{SE} .

Produktionsraten für Exzitonen und e - h -Paare in der Nähe der Schwellenenergien

Die Produktionsraten für Exzitonen beziehungsweise Elektron-Loch-Paare $W_Q(E)$ bei Energien in der Nähe der für uns interessanten kleineren Schwellenenergie $E_{th,Q}^-$ ergibt

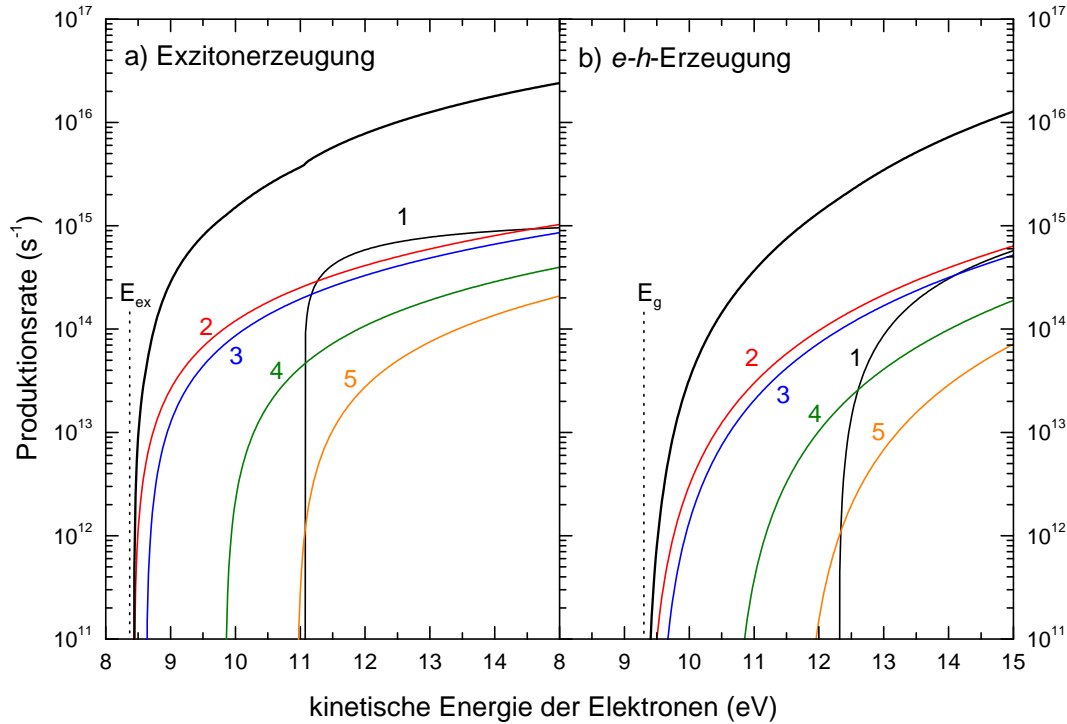


Abbildung 2.8: Produktionsraten für a) Exzitonerzeugung und b) e - h -Erzeugung für verschiedene Zweige des Impulsübertrags (dünne Linien) nach den Gleichungen 2.22 und 2.24 und die absolute Rate (dicke Linien) als Summe der Produktionsraten für alle Zweige. Die Bezeichnung der Zweige entspricht den Impulsüberträgen aus Tabelle 2.5.

sich für den Fall $Q \neq 0$ zu

$$W_Q(E) = \frac{\beta}{\tau_0} \frac{(E_g - E_{ex})^{3-\alpha}}{|\varepsilon|^2 E_g E_{th,Q}^- \sqrt{E_Q E_{th,Q}^-}} \left[1 + \mu' \sqrt{\frac{E_Q}{E_{th,Q}^-}} \right] (E - E_{th,Q}^-)^\alpha \theta(E - E_{th,Q}^-). \quad (2.22)$$

Die Koeffizienten α und β nehmen unterschiedliche Werte für die Produktion von Exzitonen und Elektron-Loch-Paaren an und sind in Tabelle 2.6 dargestellt. Bei $\theta(E - E_{th,Q}^-)$ handelt es sich um die Heavisidefunktion mit $\theta(x) = 0$ für $x < 0$ und $\theta(x) = 1$ für $x > 0$. Der Betrag der dielektrischen Funktion $|\varepsilon|$ wird für den Bereich der Schwellenenergie als

	α	β	α_0	β_0
$n = 1$ - Exziton	3/2	$\frac{16(1-\mu')^{3/2}}{3\mu'}$	1/2	$32(1-\mu')^{3/2}$
e - h -Paar	5/2	$\frac{16(1-\mu')^{3/2}}{15\mu'(1+\mu')}$	3/2	$\frac{32(1-\mu')^{3/2}}{3(1+\mu')}$

Tabelle 2.6: Koeffizienten α und β für die Exziton- und e - h -Produktion nach den Formeln 2.22 und 2.24.

konstant angenommen (für Xe: $|\varepsilon|^2 \approx 10$). In τ_0 sind einige Konstanten zusammengefasst:

$$\frac{1}{\tau_0} = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{\hbar^3} = 4.14 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}. \quad (2.23)$$

Für den Fall, dass im Streuprozess kein Gitterimpuls ausgetauscht wird ($Q = 0$), ergibt sich eine leicht veränderte Produktionsrate

$$W_0(E) = \frac{\beta_0}{\tau_0} \frac{(E_g - E_{ex})^{2-\alpha_0}}{|\varepsilon|^2 E_g E} (E - E_{th}^0)^{\alpha_0}, \quad (2.24)$$

α_0 und β_0 sind wiederum in Tabelle 2.6 gelistet.

Der Verlauf der Produktionsraten für verschiedene Werte von $E_{th,Q}^-$ ist aus Abbildung 2.8 ersichtlich. Es fällt auf, dass sich die absoluten Raten für die Exziton- und die Elektron-Loch-Produktionsraten bei höheren Energien angleichen. Tatsächlich ist die Produktionsrate für Exzitonen bei einer Energie von 15 eV nur noch etwa doppelt so hoch wie die für Elektron-Loch-Paare. Entsprechend werden bei dieser Energie nur etwa zwei Drittel aller Streuprozesse zur Erzeugung sekundärer Exzitonen führen, das letzte Drittel führt zur Erzeugung von sekundären Elektron-Loch-Paaren.

2.4.2 Sekundäre Exzitonenerzeugung durch den *Electronic Polaron Complex*

Das Modell von Devreese *et al.* des elektronischen Polaronenkomplexes baut auf dem Modell des *elektronischen Polarons* auf, welches von Toyozawa in den fünfziger Jahren entwickelt wurde [Toyo54]. Toyozawa beschreibt darin angeregte Zustände der Ladungsträger im Kristall, welche von einer „Wolke“ von virtuellen, longitudinalen Exzitonen umgeben sind. Innerhalb dieses Modells kann die Anregung in einem Ein-Teilchen-Ansatz beschrieben werden, in dem die Wechselwirkung mit dem Kristall durch das Bosonenfeld der Exzitonen ausgedrückt wird (siehe auch [Röss76]). Hermanson verwendete diese Theorie, um die Wahrscheinlichkeit der Zwei-Teilchen-Anregungen in Isolatoren, speziell die Erzeugung eines Paares von Exzitonen, zu untersuchen [Her69]. In Devreeses *et al.* Arbeit [DKC72] zum *elektronischen Polaronenkomplex* wird speziell die resonante Anregung eines Elektron-Loch-Paares und eines Exzitons im Bild des elektronischen Polarons betrachtet (rechte Seite in Bild 2.4). Kunz *et al.* betrachten auch die Anwendung des EPC-Modells auf Innerschalenanregungen in Lithiumhalogeniden [KDC72].

Der Formalismus des EPC-Modells

Der Hamiltonoperator für den Ausgangszustand im elektronischen Polaronmodell hat die Form

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + E_{ex} \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + e \frac{2\pi E_{ex}}{V} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \right) \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} \frac{i}{|\mathbf{q}|} (b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} - b_{\mathbf{q}}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}. \quad (2.25)$$

Der erste Term beschreibt die Anregung eines Elektrons mit Impuls \mathbf{k} und Energie $E_{\mathbf{k}}$ mit den Fermion-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $a_{\mathbf{k}}^+$ und $a_{\mathbf{k}}$, der zweite Term beschreibt entsprechend die Anregung eines Exzitons der Energie E_{ex} (die unabhängig vom Exzitonimpuls \mathbf{q} angenommen wird) in den Zustand mit Impuls \mathbf{q} durch die Bosonen-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $b_{\mathbf{q}}^+$ und $b_{\mathbf{q}}$. Der dritte Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Dabei ist e die Elementarladung, V das Kristallvolumen und ϵ_{∞} die optische Dielektrizitätskonstante. Mit Hilfe der Störungstheorie kann die Energie $E_{\mathbf{k}}^{\text{EP}}$ des Grundzustands des elektronischen Polarons bestimmt werden als

$$E_{\mathbf{k}}^{\text{EP}} = E_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|V_{\mathbf{q}}(0)|^2}{E(\mathbf{k}) - E_{ex} - E(\mathbf{k} - \mathbf{q})} \quad (2.26)$$

mit

$$V_{\mathbf{q}}(0) = e \sqrt{\frac{2\pi E_{ex}}{V} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\infty}}\right)} \frac{i}{|\mathbf{q}|} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r})^2 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.27)$$

Hier ist $\phi(\mathbf{r})$ die Wellenfunktion, die das Leitungselektron beschreibt. Da der Hamiltonoperator 2.25 die gleiche Struktur hat wie der Operator für Fröhlich-Polaronen (der die Kopplung optischer Phononen an die Leitungselektronen beschreibt) [SW93], kann das Potential $V_{\mathbf{k}}$ auch mit dem vom Fröhlich-Polon bekannten Ausdruck

$$V_{\mathbf{q}} = -i \frac{E_{ex}}{|\mathbf{q}|} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e E_{ex}}\right)^{1/4} \left(\frac{4\pi\alpha}{V}\right)^{1/2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r})^2 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.28)$$

beschrieben werden. Aus den Gleichungen 2.27 und 2.28 lässt sich die dimensionslose Kopplungskonstante α bestimmen:

$$\alpha = \frac{e^2}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m_e}{E_{ex}}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\infty}}\right) \quad (2.29)$$

Mit der Kopplungskonstante kann eine Beziehung für die optische Absorption Γ hergeleitet werden [DDG72]

$$\Gamma(\Omega) = \frac{1}{\epsilon_0 c n} \frac{\Omega \text{Im}[\chi(\Omega, \alpha)]}{\Omega^4 - 2\Omega^2 \text{Re}[\chi(\Omega, \alpha)] + |\chi(\Omega, \alpha)|^2}. \quad (2.30)$$

Ω ist die Frequenz des anregenden Lichtes, in Einheiten der Exzitonenfrequenz ω_{ex} , vom Boden des Leitungsbands aus gemessen. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante, n der Brechungsindex (für den interessierenden Frequenzbereich $n \approx 1$), und c die Lichtgeschwindigkeit. Des weiteren ist

$$\chi(\Omega) = \Omega^2 + i\Omega Z(\Omega, \alpha) \quad (2.31)$$

mit der Impedanz $Z(\Omega, \alpha)$. Leider lässt sich die Impedanz nicht in geschlossener Form darstellen, so dass die Gleichung 2.30 nur numerisch gelöst werden kann [DDG72]. Für den Fall der elektronischen Polaron-Komplexes geben Devreese *et al.* eine Schwellenenergie von $E_g + E_{ex}$ und eine Maximum der Absorption bei $E_g + 1.20 E_{ex}$ an.

2.5 Verzögerte Erzeugung sekundärer Exzitonen: das Modell nach Reimand *et al.*

Die bisher vorgestellten Mechanismen in den MPBB- und EPC-Modellen beschreiben die *prompte* Erzeugung sekundärer Exzitonen für Anregungen mit einer Photonenenergie, die deutlich über der Ionisationsschwelle des entsprechenden Ausgangszustands liegt. Im folgenden wird der Mechanismus der *verzögerten* Erzeugung sekundärer Exzitonen durch Rekombination von in der Anregung erzeugten Leitungsbandelektronen beziehungsweise Valenzlöchern² beschrieben. Die Beschreibung dieser verzögerten Rekombination beruht auf zwei wichtigen Teilaspekten. Zum einen nimmt der Wirkungsquerschnitt für den eigentlichen Rekombinationsprozess, der als „Einfang“ eines Leitungsbandelektrons durch ein lokalisiertes Loch aufgefasst wird, stark mit der Energie des Leitungsbandelektrons ab, und zum anderen wird die Rate des Energieverlusts für die Ladungsträger durch inelastische Elektron-Phonon-Streuung beschrieben. Da im Edelgasfestkörper lediglich akustische Phononen angeregt werden, ist der Energieübertrag pro Streueignis sehr viel kleiner als in anderen Systemen.

In einem kinetischen Ansatz für die Produktionsrate der Exzitonen wird selbige durch den Wirkungsquerschnitt, die Teilchengeschwindigkeit, sowie durch die Dichte der Ladungsträger bestimmt. Der Effekt der Ausgangsenergie für die Ladungsträger, der in die Ausdrücke für die Teilchenenergie und den Wirkungsquerschnitt eingeht, ist in den letzten Jahren mittels der zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie untersucht worden [RGK+99, Ste99, Kis01]. Die Untersuchungen an der Undulatorbeamline BW3 ermöglichen es, auch den Einfluss der Ausgangsdichte der Ladungsträger auf das Rekombinationsverhalten zu untersuchen (siehe Kapitel 5). Dafür wurde für eine feste Energie des Primärmonochromators der Abstand der Undulatorenmagnete variiert. Dadurch konnte die Dichte der anregenden Photonen um einen Faktor von etwa 50 verändert werden. Die so gemessenen Abklingkurven zeigen eine deutliche Änderung in der Struktur der verzögerten Lumineszenz.

2.5.1 Wirkungsquerschnitte für die *e-h*-Rekombination

Wirkungsquerschnitt der Rekombination nach Abakumov *et al.*

Der Prozess der Rekombination von Elektronen und Löchern zu Exzitonen wurde von Abakumov *et al.* [APY80, AY76] formuliert. Der Grundgedanke ist, dass die Ladungsträger aufgrund der Coulombkräfte in einen hochangeregten Exzitonenzustand gebunden werden und anschließend durch Phononenemission in gebundene Zustände mit negativer Bindungsenergie relaxieren. Es wird angenommen, dass der Energieverlust der Ladungsträger in einem klassischen Bild beschrieben werden kann. Das heißt, dass die Rate der

²Im Fall der Innerschalenanregungen betrachten wir Lochzustände, die bereits aus den stark gebundenen Rump fzuständen in einen Valenzzustand relaxiert sind.

Impuls- und Energieänderung eines Ladungsträgers durch die Phononenstreuung, die zu einer Veränderung der totalen Energie im Schwerpunktsystem führt, kleiner ist als die Geschwindigkeit, mit der sich die innere Energie des Elektron-Loch-Paars ändern kann [APY80]. Der andere Fall, wenn also die Phononenstreuung nur zu einer Energiereduzierung des Leitungselektrons führt, entspricht eher dem Einfang dieses Elektrons an einer lokalisierten positiven Ladung, und wurde von Abakumov *et al.* in [AY76] formuliert.

Im Wirkungsquerschnitt nach [APY80] wird die Energie der Ladungsträger $E_{e,h}$ in Einheiten der Temperatur $E_{e,h} = 3/2k_B T_{e,h}$ ausgedrückt. Die von Abakumov *et al.* ermittelte Formel geht weiter davon aus, dass Elektronen und Löcher im thermischen Gleichgewicht $T_e = T_h$ befinden. Somit ergibt sich der Wirkungsquerschnitt, für den Fall, dass $m_h \gg m_e$ gilt, zu

$$\sigma_{\text{APY80}} = \frac{1}{(4\pi)^3} \frac{16\sqrt{2}}{3\sqrt{3}\pi} \frac{e^6 (E_d^2 m_e^{5/2})}{\hbar^4 \rho_{CL} (\epsilon_0 \epsilon_r)^3} \sqrt{\frac{m_e}{m_h}} \frac{\sqrt{k_B T_e}}{(k_B T_e)^3}. \quad (2.32)$$

Die Gleichung 2.32 unterscheidet sich von der entsprechenden Gleichung (30) in Abakumovs *et al.* Arbeit [APY80] durch einen zusätzlichen Faktor, $1/(4\pi)^3 \simeq 1/1984$. Dieser zusätzliche Faktor ergibt sich durch die Transformation aus dem von Abakumov verwendeten Gauss'schen *cgs*-System in das hier verwendete SI-System, indem ϵ_{cgs} durch $4\pi(\epsilon_0 \epsilon_r)_{\text{SI}}$ ersetzt wurde.³ Die Notwendigkeit dieser Umrechnung wurde von A. N. Vasil'ev festgestellt [Vas02]. In den früheren Arbeiten zur verzögerten Rekombination von Reimand, Steeg und Kisand fehlt dieser zusätzliche Faktor, wodurch die dort verwendeten Wirkungsquerschnitte um den Faktor 1984 zu groß sind.

Der Wirkungsquerschnitt im Modell von Reimand

Wie im folgenden hergeleitet wird, ist das von Abakumov angenommene thermische Gleichgewicht der Elektronen und Löcher in den Edelgasen nicht erfüllt. Die Energielaxation erfolgt sehr viel schneller für die Löcher als für die Elektronen, so dass für die Rekombination $T_h = T_L$ (T_L : Gittertemperatur) angenommen wird. Eine Neuberechnung des Wirkungsquerschnitts für diesen Fall wurde von Reimand [RGK+99] basierend auf Abakumovs Theorie durchgeführt und hat (im SI-System) die Form

$$\sigma_{\text{RGK99}} = \frac{1}{(4\pi)^3} \frac{16\sqrt{2}}{3\sqrt{3}\pi} \frac{e^6 (E_d^2 m_e^{5/2})}{\hbar^4 \rho_{CL} (\epsilon_0 \epsilon_r)^3} \sqrt{\frac{m_e}{m_h}} \frac{1}{\sqrt{k_B T_L} (k_B T_e)^2}. \quad (2.33)$$

2.5.2 Energieverlust durch Phononenstreuung

Die Rate des Energieverlusts für die Ladungsträger wird durch die Streuung an longitudinal-akustischen Phononen bestimmt. Wir benutzen hier ein Modell von Shockley [Con67], in dem die Energieverlustrate für Elektronen (Index e) und Löcher (Index h)

³Der Faktor 4π lässt sich auf die unterschiedliche Darstellung des Coulomb-Potentials im *cgs*- und SI-System zurückführen.

die Form

$$\left\langle \frac{dE_{e,h}}{dt} \right\rangle_{ac} = - \frac{8\sqrt{2}(E_d^2 m_{e,h}^{5/2})}{\pi^{3/2} \hbar^4 \rho} (k_B T_{e,h})^{3/2} \left(\frac{T_{e,h} - T_L}{T_{e,h}} \right) \quad (2.34)$$

annimmt. Da für Elektronen und Löcher in der Nähe des Γ -Punkts in den Edelgasfestkörpern $m_e \ll m_h$ gilt (beispielsweise in Xe: $m_e = 0.3 m_0$ und $m_h = 2.1 m_0$), folgt aus dem Term $m_{e,h}^{5/2}$ in Gleichung 2.34, dass die Energierelaxation der Löcher um etwa zwei Größenordnungen schneller erfolgt als im Fall der Elektronen. Dies führt dazu, dass die Löcher auf einer Picosekundenzeitskala ins thermische Gleichgewicht mit dem Gitter gelangen, während die Relaxation der Elektronen auf der Zeitskala von Nanosekunden stattfindet. Zur Beschreibung der gemessenen Abklingkurven können wir also $T_h = T_L$ annehmen, und den Wirkungsquerschnitt der Rekombination von Reimand (Gleichung 2.33) verwenden. Für die Gleichung 2.34, die eine Differentialgleichung in $E_{e,h} = 3/2 k_B T_{e,h}$ darstellt, fand Kisand [Kis01] eine allgemeine Lösung der Form

$$T_{e,h}(t) = T_L \left[\frac{\sqrt{T_0} + \sqrt{T_L} + (\sqrt{T_0} - \sqrt{T_L}) e^{-At\sqrt{T_L}}}{\sqrt{T_0} + \sqrt{T_L} - (\sqrt{T_0} - \sqrt{T_L}) e^{-At\sqrt{T_L}}} \right]^2, \quad (2.35)$$

dabei entspricht $T_0 = T_{e,h}(t=0)$ der Temperatur beziehungsweise Energie der Ladungsträger direkt nach deren Erzeugung, und im Faktor A sind die numerischen Konstanten zusammengefasst:

$$A = \frac{16\sqrt{2}(E_d^2 m_{e,h}^{5/2}) \sqrt{k_B}}{3\pi^{3/2} \hbar^4 \rho}. \quad (2.36)$$

Die Gleichung 2.35 wurde gegenüber der Form, die Kisand in Gleichung (3.41) seiner Arbeit angibt, etwas vereinfacht, ausserdem wurde ein Term $1/\sqrt{T_0}$ entfernt, der sich bei Kisand im letzten Umrechnungsschritt fälschlicherweise eingeschlichen hat (Gleichungen (B.10) und (B.11) in [Kis01]).

2.5.3 Produktionsraten für Elektronen, Löcher und Exzitonen

Mit dem Wirkungsquerschnitt aus Gleichung 2.33, der von der Elektronentemperatur abhängig ist, können somit die Ratengleichungen für die Elektronen, Löcher und Exzitonen formuliert werden. Dazu wird ein einfaches kinetisches Modell verwendet, wonach die Exzitonenproduktion durch Rekombination aus der Dichte der Ladungsträger n_e und n_h , der Relativgeschwindigkeit der Elektronen $v_{rel}(T_e) = \sqrt{8k_B T_e / \pi \mu}$ (mit der bereits eingeführten reduzierten Masse $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$) [APY80] und dem Wirkungsquerschnitt σ bestimmt wird:

$$\frac{dn_{ex}(t)}{dt} = n_e(t) n_h(t) \sigma(T_e) v_{rel}(T_e) - R(t); \quad (2.37)$$

mit der Dichte der Exzitonen n_{ex} . Die Funktion $R(t)$ beschreibt den Exzitonerfall, der sowohl strahlende als auch nichtstrahlende Prozesse beinhaltet. Im Fall der Edelgasfestkörper weist $R(t)$ einen nichtexponentiellen Verlauf auf, so dass für den Ausdruck

experimentelle Daten verwendet werden müssen. Da im Experiment der strahlende Exzitonzerfall (als freies oder lokalisiertes Exziton) gemessen wird, kann zur Modellierung der Abklingkurve eine Zerfallskurve aus primärer Exzitonanregung verwendet werden.

Die Rekombination der Ladungsträger verringert natürlich deren Dichte, so dass auch die Ratengleichungen für die Elektronen und Löcher berücksichtigt werden müssen. Diese Gleichungen sehen wie folgt aus

$$\frac{dn_{e,h}(t)}{dt} = G(t) - n_e(t)n_h(t)\sigma(T_e)v_{rel}(T_e) - \frac{n_e(t)}{\tau_{nr}}. \quad (2.38)$$

In diesem Ausdruck beschreibt die Funktion $G(t)$ die Erzeugung der Ladungsträger. Im Fall der Anregung mit gepulstem Synchrotronlicht kann die Anregung als δ -artig mit einer Ausgangsdichte n_0 sowohl für Elektronen als auch für die Löcher angesetzt werden, also $G(0) = n_0$ für $t = 0$ und $G(t) = 0$ sonst. Dies setzt natürlich voraus, dass die Pulslänge des Synchrotronlichts deutlich kleiner ist als die Zeitskala des Rekombinationsprozesses.

Der letzte Term in Gleichung 2.38 beschreibt mit der Exzitonерzeugung konkurrierende nichtstrahlende Tilgungsprozesse, wie den Einfang von Elektronen an Fehlstellen und Oberflächenverlusten. Im Fall der Modellrechnungen zu Valenzbandanregungen konnte dieser Term vernachlässigt werden, da aufgrund der Probenqualität und der kleineren Anregungsenergie diese nichtstrahlenden Prozesse nur schwach ausgeprägt waren. Bei den Anregungen aus den inneren Schalen zeigte sich jedoch, dass die Lebensdauern der verzögerten Lumineszenz eine deutliche Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer aufweisen (siehe auch Abschnitt 4.1.6), und auch eine Probenabhängigkeit zu beobachten war, die durch Einführung geeigneter τ_{nr} beschrieben wird. Um im Modell eine ausgeglichene Ladungsbilanz zu erhalten, wurde diese nichtstrahlende Tilgung für Elektronen und Löcher in gleicher Weise durchgeführt.

2.5.4 Das Reimandmodell im Überblick

Der zeitliche Verlauf der exzitonischen Lumineszenz, die durch die Rekombination primärer Elektron-Loch-Paare gebildet wird, ergibt sich somit aus der Faltung der Exzitonendichte n_{ex} aus Gleichung 2.37 mit der Abklingkurve der „reinen“ Exzitonlumineszenz, wie sie nach der Anregung primärer Exzitonen gemessen wird. Die Differentialgleichungen 2.37 und 2.38 bilden ein gekoppeltes System, zu dessen Lösung die zeitabhängigen Beziehungen zur Ladungsträgertemperatur (Gleichung 2.35), zum Wirkungsquerschnitt σ (Gleichungen 2.33 oder 2.32) und zur Relativgeschwindigkeit $v_{rel}(T_e)$ eingesetzt werden.

Eingehendere Analysen der Einflüsse der verschiedenen Parameter des Modells, sowie der Auswirkungen verschiedener Ausdrücke für den Wirkungsquerschnitt finden sich in den Dissertationen von Kisand und Steeg [Kis01, Ste99]. Kisand fand auch einen wichtigen Zusammenhang mit der Beweglichkeit in schwachen Feldern (*low field mobility*) μ_0 . Kisand verwendet eine Formel aus [Con67], bei der die Driftgeschwindigkeit der Elek-

tronen im schwachen Feld durch Phononenstreuung bestimmt wird,

$$\mu_0 = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2\pi} e \hbar^4 \rho c_L^2}{(E_d^2 m_e^{5/2}) (k_B T_L) \sqrt{k_B T_e}}. \quad (2.39)$$

In dieser Beziehung taucht der Ausdruck $E_d^2 m_e^{5/2}$ auf, der sich auch in den Gleichungen 2.33 und 2.34 findet. Für die Beweglichkeit μ_0 liegen für die Edelgasfestkörper Messungen von Miller vor [MHS68, Asc89], so dass aus der Gleichung 2.39 der Faktor $C_{exp} = E_d^2 m_e^{5/2}$ aufgrund experimenteller Daten bestimmt werden kann. Mit dieser Methode lassen sich die experimentell nicht direkt beobachtbaren Größen des Deformationspotentials E_d und der effektiven Elektronenmasse m_e eliminieren.⁴ Leider ergeben sich für die experimentellen Werte der Beweglichkeit μ_0 große Unterschiede zwischen den zitierten Arbeiten. Miller *et al.* [MHS68] geben für Ar $\mu_0 = 1000 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ an, Ascarelli dagegen ermittelt $\mu_0 = 2820 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ [Asc89]. Eine Ursache für diese Diskrepanz scheint in der unterschiedlichen Probenqualität zu liegen.

Aufgrund dieser Unsicherheit in den experimentellen Werten wurde in den Modellrechnungen zur Abhängigkeit von der Anregungsdichte, die im Kapitel 5 vorgestellt werden, der Ausdruck $E_d^2 m_e^{5/2}$ als freier Fitparameter in die Rechnungen mit aufgenommen, da die Unsicherheit der experimentellen Daten in Bezug auf die Mobilität keine verlässliche Festlegung dieses Wertes zulässt.

⁴Dies stimmt nicht ganz, da in Gleichung 2.33 noch ein Faktor $\sqrt{m_e}$ überbleibt. Allerdings wirkt sich hier die Unsicherheit in m_e unter der Wurzel nur noch schwach auf den Wirkungsquerschnitt aus.

3 Experimenteller Aufbau

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden alle an der Undulator-Beamline BW3 des HASY-LABs am DESY durchgeführt. Dazu wurde eine neuer Experimentierplatz entwickelt, der in diesem Kapitel ausführlich beschrieben wird. Bei einem solchen Projekt gibt es natürlich besonders in der Anfangsphase einige Komplikationen, die entsprechende Nachbesserungen erforderlich machen. Ich werde in diesem Kapitel daher auch einige der Schwierigkeiten und Überraschungen während der Messzeiten darlegen, um ein Teil des Know-Hows zu archivieren.

3.1 Die Undulator-Beamline BW3

Seit der Erweiterung des Speicherrings DORIS im Jahr 1992 steht die Undulator-Beamline BW3 am HASYLAB zur Verfügung. Die Beamline ist ausgelegt für den Energiebereich von etwa 30 bis 2000 eV bei einem maximalen Auflösungsvermögen von 4000 - 9000 (im Bereich 400 - 1000 eV) [LBB+94]. Zur Wellenlängenselektion wird ein SX-700-Monochromator der Firma Zeiss verwendet. Eine Besonderheit der Beamline besteht darin, dass das Undulatorgap bei Scans der Anregungsenergie in Schritten von 0.05 mm verfahren werden kann. [Möl93]. Außerdem stehen zwei Undulatorstrukturen, die für verschiedene Energiebereiche optimiert sind, zur Verfügung. Im Weiteren werden die Elemente der Beamline detailliert beschrieben.

3.1.1 Undulator

Bei der Verwendung von Undulatoren zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung wird ein Teilchenpaket durch ein periodisches Magnetfeld abgelenkt. Durch die Wahl kleiner Periodenlängen erreicht man eine Überlagerung der undulierenden Teilchenbahn mit dem emittierten Synchrotronlicht. Das pro Periode abgestrahlte Synchrotronlicht überlagert sich, bei geeigneter Wahl von Teilchenenergie, Magnetfeld und Periodenlänge, für bestimmte Wellenlängen resonant.

An der Beamline BW3 kann im Messbetrieb der Abstand der Magnetpole (Gap) verändert werden, womit die Undulatorresonanz auf die gewünschte Wellenlänge eingestellt werden kann. Zusätzlich sind jeweils drei verschiedene Magnetstrukturen¹ mit unterschiedlichen

¹Eine der Strukturen führt allerdings zu Instabilitäten des Positron-Orbits im Speicherring, weswegen sie nicht für Messungen eingesetzt werden kann.

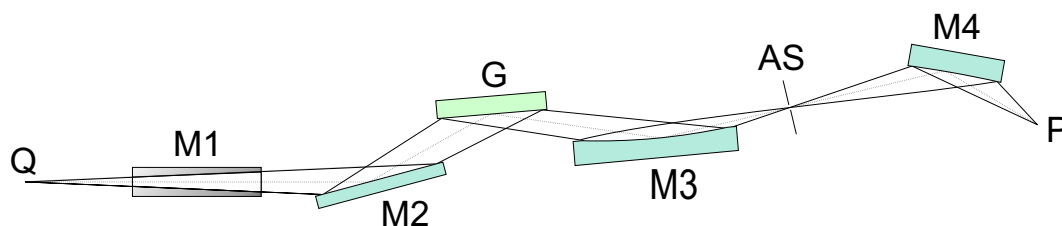


Abbildung 3.1: Optischer Aufbau der Beamline BW3 (nach [Möl93]). Q: Quellpunkt im Undulator, M1: Planspiegel, M2: Planspiegel, G: Plangitter, M3: sphärischer Spiegel, AS: Austrittsspalt, M4: Ellipsoidspiegel, P: Probenort.

		Undulator I	Undulator III
Bereich der ersten harmonischen Resonanz	(eV)	16 – 500	180 – 2000
Periodenlänge	(mm)	186	90
Zahl der Perioden		21	44
max. Magnetfeld	(T)	0.66	0.56
max. Strahlleistung	(kW)	2.2	1.6
Divergenz vertikal	(mrad)		0.089
Divergenz horizontal	(mrad)		0.3
Gesamtlänge	(m)		4
minimales Gap	(mm)		30
maximales Gap	(mm)		246

Tabelle 3.1: Technische Daten der Undulatorstrukturen der Beamline BW3. Alle Angaben nach [Has01].

Periodenlängen drehbar auf einer Trommel befestigt, so dass sie während des Strahlbetriebs des Speicherrings getauscht werden können. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden alle mit der Undulatorstruktur I, deren Resonanz von 16 - 500 eV durchgestimmt werden kann, durchgeführt. Weitere technische Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

3.1.2 Der SX-700 Monochromator und die Beamline-Optik

Der optische Aufbau der Beamline BW3 ist in 3.1 dargestellt. Die im Undulator erzeugte Synchrotronstrahlung wird am Planspiegel M1, welcher drei unterschiedlich beschichtete Spiegelflächen besitzt (SiC, SiO₂, Au), horizontal abgelenkt. Im Energiebereich < 500 eV besitzt SiC die besten Reflektionseigenschaften, mit Ausnahme des Bereiches um die 1s-Kante von Kohlenstoff (etwa 280 - 310 eV). Dieser starke Absorptionsspek wirkt sich störend auf Messungen bei Anregungen oberhalb der Argon-2p-Kante aus, daher wurden auch Messungen mit dem SiO₂-Spiegel vorgenommen. Allerdings besitzen auch die anderen Spiegel der Beamline SiC-Oberflächen, so dass sich der Einfluss der Kohlenstoffabsorption nur teilweise aus den Spektren eliminieren lässt.

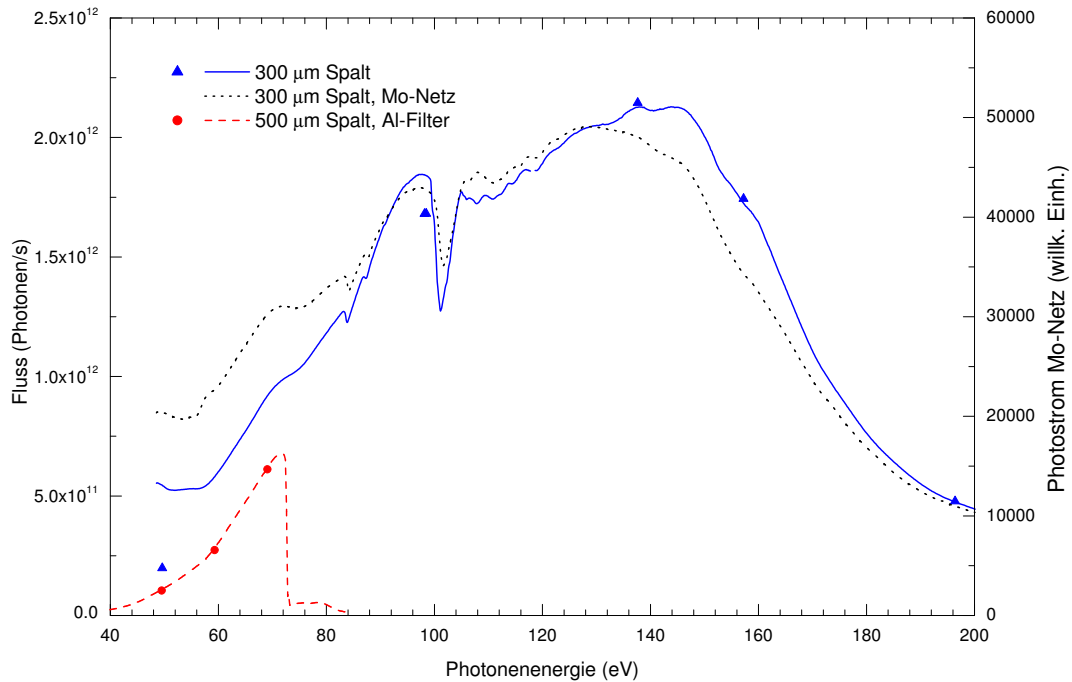


Abbildung 3.2: Messung des Photonenflusses in der Probenkammer mittels einer Photodiode (Typ AXUV 100 der Firma IRD). Zum Vergleich ist der gemessene Photostrom am Molybdän-Netz hinter dem Austrittsspalt des Monochromators angegeben.

Der SX-700-Monochromator der Firma Carl Zeiss besteht aus dem planen Ablenkspiegel M2, dem Gitter G, dem sphärischen Spiegel M3 sowie dem verschiebbaren Austrittsspalt AS (Abbildung 3.1). Für ein konstantes Verhältnis $c = \cos \beta / \cos \alpha$ (α : Einfallswinkel am Gitter, β : Beugungswinkel am Gitter) wird der Quellpunkt Q für alle Wellenlängen auf den Austrittsspalt abgebildet. Die höchste Gittereffizienz ergibt sich im Soft-X-Ray-Bereich bei $c = 2.25$ [RS90]. Um c konstant zu halten, müssen sowohl das Gitter als auch der Spiegel M2 gleichsinnig gedreht werden. Zusätzlich erfährt M2 eine Translationsbewegung. Diese gekoppelten Bewegungen werden über eine computergestützte Motorsteuerung realisiert. Im Monochromator stehen zwei Gitter zur Verfügung, es wurde jedoch ausschließlich das goldbeschichtete 1220 mm^{-1} Gitter benutzt. In Vereinfachung der ursprünglichen Ausführung des SX-700 wird zum Fokussieren der sphärische Spiegel M3 statt eines Ellipsoids verwendet. Nach dem Austrittsspalt fokussiert der Ellipsoidspiegel M4 das monochromatisierte Licht auf die Probe, wobei Raytracing-Rechnungen eine Spotgröße von $170 \mu\text{m}$ horizontal auf $0.06 \mu\text{m}$ vertikal ergeben [Möl95]. Die wichtigsten Kenngrößen des Monochromators sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Die zur Normierung der Ergebnisse notwendige Intensität des anregenden Synchrotronlichts wird über die Messung des Photostroms eines Metallnetzes aus Molybdän ermittelt. Das Netz ist hinter dem Austrittsspalt, jedoch vor dem letzten Spiegel M4, angebracht. Den Einfluss der Absorption dieses Spiegels auf die Intensität wird daher bei der Normierung nicht berücksichtigt. Vergleichsmessungen mit Photodioden am Probenort ergeben

Brennweite SX700	(m)	6
Liniendichte	(mm ⁻¹)	Gitter 1: 1220, Gitter 2: 366
Beschichtung Gitter 1 und 2		Gold
Blaze-Winkel	(°)	Gitter 1: 1.5, Gitter 2: 4
Höhe des Austrittsspalt	(μm)	70 – 800
Energieabhängiges Auflösungsvermögen (Gitter 1)	(eV)	$2.16 \cdot 10^{-4} E^{3/2} s$ (<i>E</i> : Energie in eV, <i>s</i> : Spalthöhe in mm)
max. Auflösungsvermögen bei 100 eV	(meV)	15.2
Photonenfluss bei 500 eV, 100 mA Strahlstrom, 0.5 eV Auflösung	(s ⁻¹)	$3 \cdot 10^{12}$
Abstand Probenort - Spiegelmitte M3	(m)	1
Breite Probenfleck	(μm)	200
Höhe Probenfleck	(μm)	100

Tabelle 3.2: Kenngrößen des Zeiss-SX700 Monochromators der Beamline BW3. Alle Angaben nach [Has00].

im Bereich bis etwa 500 eV eine recht gute Übereinstimmung mit den Photostrommessungen. Abbildung 3.2 zeigt Messungen zum Photonfluss für Anregungsenergien von 30 bis 200 eV, aufgenommen mit der in der Probenkammer montierten Photodiode.

Insbesondere bei kleinen Anregungsenergien kann Strahlung aus höheren Ordnungen des Gittermonochromators störend wirken. Diese wird teilweise durch die Ausnutzung der Undulatorresonanz unterdrückt, sowie durch den größeren Reflexionswinkel von Gitter G und Spiegel M2 bei kleinen Energien, was eine stärkere Absorption der höheren Ordnungen bewirkt. Im Bereich unterhalb von 72 eV kann der verbleibende Anteil höherenergetischer Strahlung fast vollständig durch die Verwendung einer dünnen Aluminiumfolie als Filter unterdrückt werden. Der Filter ist an einem Schieberventil zwischen Beamline und Probenkammer montiert (siehe auch Abbildung 3.4).

Eine weitere Schwierigkeit betrifft die Energiekalibrierung des primären Monochromators. Da kein Eintrittsspalt verwendet wird, ist die Energieskala abhängig von der Strahl-lage der Positronpakete im Speicherring und der Ausrichtung des Spiegels M1. Die dadurch vorhandenen Abweichungen ΔE hängen von der Anregungsenergie E ab. Typische Werte sind $\Delta E = 1.5$ eV für $E = 100$ eV. Die wahren Anregungsenergien wurden durch Vergleich mit Literaturwerten ermittelt.

3.2 Konstruktion der Probenkammer

Am Experimentierplatz SUPERLUMI an Strahl I im HASYLAB werden bereits seit Jahren Photolumineszenzmessungen an Edelgasfestkörpern im VUV durchgeführt. Der dort vorhandene Primärmonochromator in McPherson-Montierung ist nicht für Anregungsenergien oberhalb von 40 eV verwendbar, und der komplexe Aufbau der Probenkammer mit den 3 angeschlossenen Sekundärmonochromatoren macht einen zeitweisen Umzug an die BW3-Beamline praktisch unmöglich. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Experimentierkammer entwickelt, die für den mobilen Einsatz ausgelegt ist. Bei der Entwicklung der Probenkammer waren eine Reihe von Vorgaben zu beachten:

- Die Kammer soll sowohl an der Beamline BW3 für Innerschalenanregungen als auch in Erweiterung des SUPERLUMI-Experiments mittels einer Bereits vorhandenen Spiegeloptik für Desorptionsmessungen einsetzbar sein. Eine Verwendung an anderen Strahlungsquellen (zum Beispiel der VUV-Free Electron Laser am DESY) sollte ebenfalls möglich sein.
- Aufgrund der kurzen Messzeiten an der Beamline BW3 soll der Auf- und Abbau des Experiments möglichst einfach sein.
- Als Sekundärmonochromator wird der Seya-Namioka-Monochromator des Experiments HIGITI am HASYLAB eingesetzt. Der Monochromator soll unter 90° zum einfallenden Licht ausgerichtet sein.
- Die Kammer soll auch für die Messung von photodesorbierten Atomen mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) vorbereitet sein. Dazu muss das QMS möglichst nahe am Probenfleck betrieben werden, darf dabei aber nicht das Anregungslicht abschatten.
- Alle Komponenten müssen UHV-tauglich ausgelegt werden, da bei einem Enddruck im Bereich $> 10^{-9}$ mbar die Oberflächenschicht der Kryokristalle zu schnell durch adsorbiertes Restgas verunreinigt wird.
- Das komplette Gasmisch- und Aufdampfsystem sowie der Kryostat des Experiments SUPERLUMI soll verwendet werden. Dadurch werden die gleichen Bedingungen bei der Probenpräparation und somit vergleichbare Probenqualitäten gewährleistet. Außerdem können so unnötige Kosten und Entwicklungsarbeiten vermieden werden.

Die Probenkammer wurde als senkrecht stehender Zylinder mit zwei Flanschebenen ausgelegt. Bild 3.3 zeigt die Kammer und den Strahlengang während der Messungen an der Beamline BW3. In Abbildung 3.4 ist die Kammer im horizontalen Schnitt dargestellt, so dass die wesentlichen Komponenten erkennbar sind.

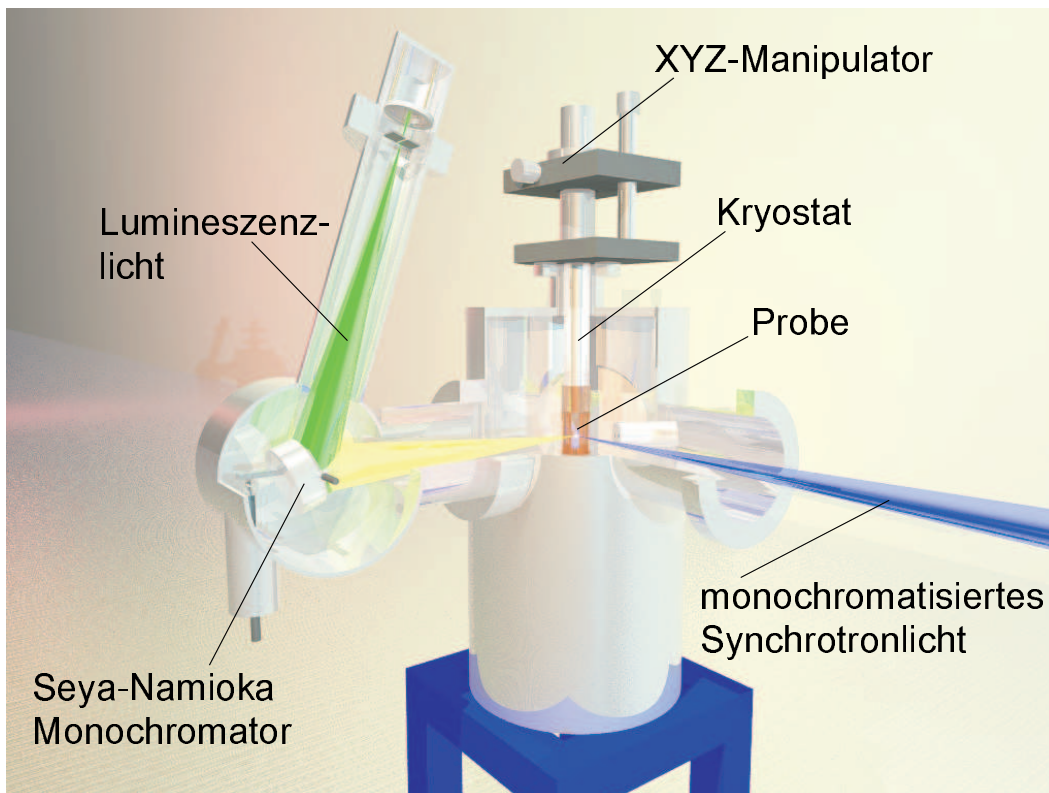


Abbildung 3.3: Strahlengang während der Messungen an BW3.

3.3 Sekundärmonochromator und Detektor

Der Seya-Namioka-Monochromator

Bei dem verwendeten Sekundärmonochromator handelt es sich um ein 0,4-m-Monochromator in Seya-Namioka-Montierung, der ohne Eintrittsspalt arbeitet. Der Monochromator hat bereits eine lange Karriere am HASYLAB hinter sich [Raa89] und wurde in den letzten Jahren am Experiment HIGITI eingesetzt. Der Monochromator ist mit einem aluminiumbeschichteten, holographischen Gitter mit 1200 Linien pro Millimeter ausgerüstet. Der Austrittsspalt ist variabel, zur Unterdrückung von Abbildungsfehlern des sphärischen Gitters können die Randstrahlen im Austrittsarm mittels einer beweglichen Blende abgeschattet werden. Die beste gemessene Auflösung lag bei 5 \AA (FWHM), typische Werte im Messbetrieb lagen bei 10 \AA . Zur Unterdrückung von möglicherweise vorhandenem Streulicht und monochromatisiertem Licht höherer Ordnungen besteht die Möglichkeit, einen Quarz- beziehungsweise einen LiF-Filter in den Strahlengang zu fahren. Die wichtigsten Parameter des Monochromators sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Bei der Konstruktion der Probenkammer wurde der Abstand des Montageflansches für den Seya-Namioka-Monochromator vom Zentrum der Kammer falsch bestimmt. Dies

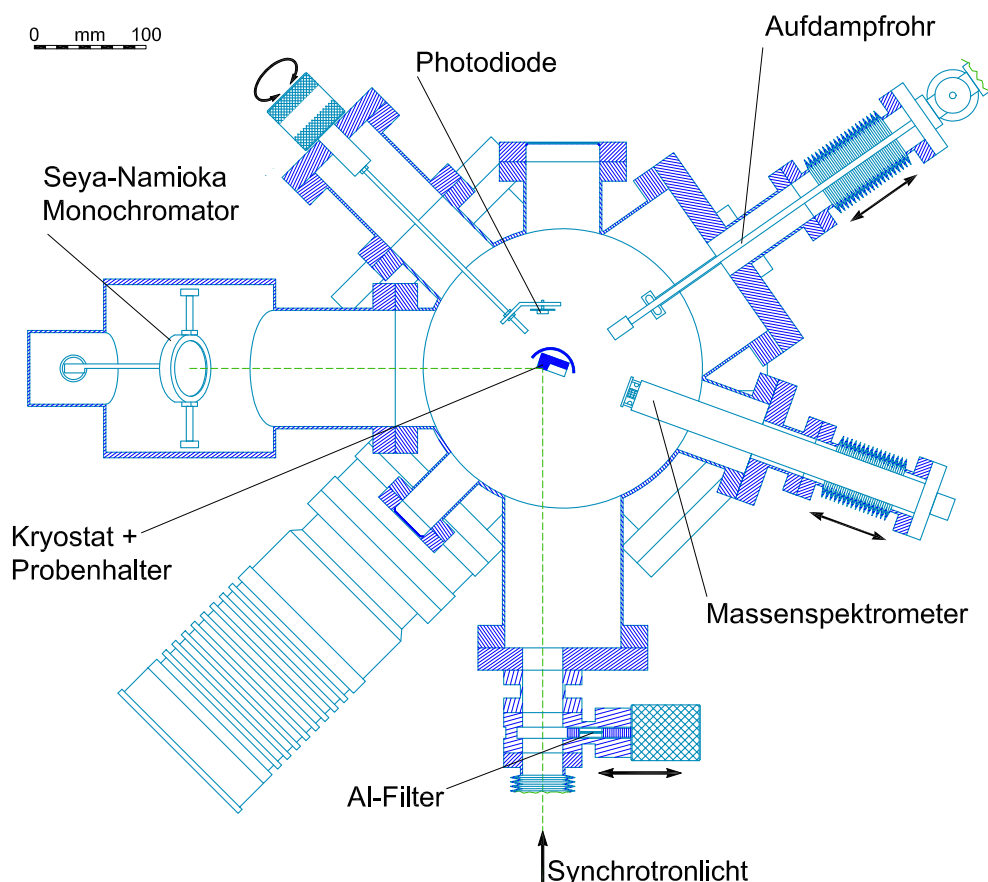


Abbildung 3.4: Horizontaler Schnitt durch die Experimentierkammer in der Strahlebene.

führte zu einem überlangen Eintrittsarm des Monochromators, und bei den ersten Messungen an der Beamline wurde entsprechend nur eine sehr schlechte Auflösung von 30 bis 40 Å ermittelt. Außerdem trat auf der kurzwelligen Seite des freien Exzitons eine Nebenlinie auf. Zur Korrektur dieses Problems wurde der fehlerhafte Flansch möglichst weit in Richtung des Kammerzentrums versetzt. Da der optimale Abstand zum Leuchtfleck auf der Probe so nicht realisiert werden konnte, wurden zusätzlich der Manipulator für den Kryostaten sowie der Eintrittsflansch für die Synchrotronstrahlung außermittig in Richtung des Monochromators angeordnet. Die nun exzentrisch zur Probenkammer stehende Kryostatachse erzwang außerdem eine Änderung der Probenhaltergeometrie, da das Aufdampfrohr für die Probenpräparation auf das Zentrum der Probenkammer gerichtet ist. Die konstruktiven Auswirkungen können auch der Abbildung 3.4 entnommen werden.

Das Microchannel-Plate

Die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Spektren und Abklingkurven wurden alle mit einem offenen Microchannel-Detektor aufgenommen. Dieser Detektor wurde bereits 1993 für das Experiment SUPERLUMI gebaut und in der Diplomarbeit von Bea-

Radius	(m)	0.4
Liniendichte Gitter	(mm ⁻¹)	1200
Beschichtung Gitter		Al + MgF ₂
Blaze-Wellenlänge	(Å)	1200
Höhe des Austrittspaltes	(μm)	0 – 800
maximale Auflösung (gemessen)	(Å)	5
theoretische Auflösung (Raytracing)	(Å)	2

Tabelle 3.3: Kenngrößen des Seya-Namioka-Monochromators. Theoretische Auflösung nach [Raa89].

te Peters [Pet93] charakterisiert. Der Detektor verwendet drei hintereinander geschaltete Microchannel-Plates der Firma Hamamatsu mit einem aktiven Durchmesser von 27 mm. Als Photokathode dient eine 500 - 1000 nm dicke CsI-Beschichtung der Vorderplatte. Der Detektor wird im Single-Photon-Counting-Modus betrieben. Bei der Betriebsspannung von -2.4 kV liegt die Dunkelpulsrate unter einem Puls pro Sekunde. Die Zeitauflösung des Detektors wurde am Experiment SUPERLUMI mit Streulicht der Synchrotronpulse ermittelt. Die erreichte Zeitauflösung (FWHM des Streulichtpulses) bei Verwendung eines kombinierten Vorverstärkers mit Constant-Fraction-Diskriminator lag bei 350 ps. Bei einer Länge von 140 ps der Synchrotronpulse entspricht dies einer Zeitauflösung von etwa 200 ps für den Detektor. Alle weiteren Betriebsparameter können Tabelle 3.4 entnommen werden.

3.4 Aufbau und Justage des Experiments

Bild 3.5 zeigt die Anordnung des UHV-Rezipienten und des Gaseinlasssystems während der Messungen an der Beamline. Beim Aufbau des Experiments an der Beamline wird zuerst der Gasschrank aufgestellt und der Gasmischtopf angeflanscht. Danach wird die Pro-

Aufbau		Dreifach-MCP
äußerer Durchmesser	(mm)	32.8
aktiver Durchmesser	(mm)	27
Beschichtung (Dicke)	(nm)	CsI (500 - 1000)
Betriebsspannung	(kV)	-2.4
Verstärkungsfaktor		$7 \cdot 10^7$
Dunkelpulsrate	(cps)	< 1
Zeitauflösung (nur Detektor)	(ps)	ca. 200
Zeitauflösung am Experiment	(ps)	350
Arbeitsbereich	(nm)	< 190

Tabelle 3.4: Kenngrößen des verwendeten Microchannel-Detektors.

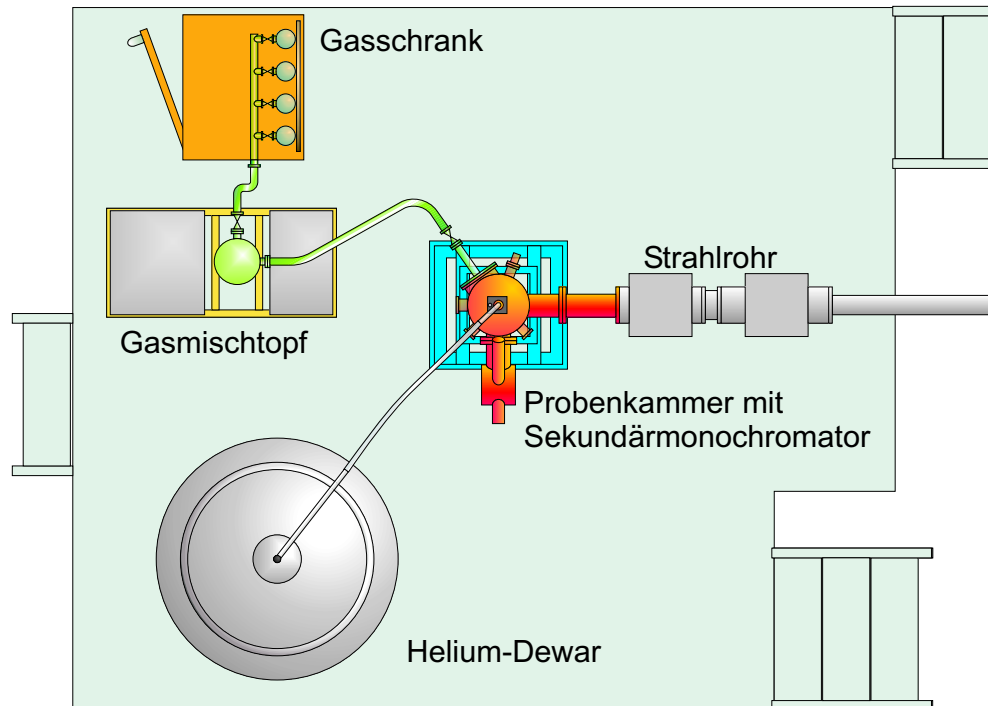


Abbildung 3.5: Aufbau des Experiments auf der Plattform der BW3-Beamline (Aufsicht).

benkammer samt Gestell grob ausgerichtet und mit der Beamline verbunden. Anschließend wird die Kammer so ausgerichtet, dass der Abstand zwischen Verbindungsflansch von differenzieller Druckstufe und dem letzten Schieberventil der Beamline bis zum Zentrum der Probenkammer 500 mm beträgt. Dies entspricht dem Fokus von 1 m zwischen Probenort und Mitte des Spiegels M4. Licht der nullten Ordnung im Primärmonochromator kann durch den Fensterflansch an der Rückseite der Probenkammer beobachtet werden. Anhand des Strahlverlaufs wird die Kammer mit den Justierschrauben so positioniert, dass der Strahl horizontal und vertikal ausgerichtet ist und den Probenhalter an der gewünschten Stelle trifft.

Die Optimierung der Sekundärauflösung wird am besten mit einer schmalbandigen Emissionslinie, zum Beispiel die des freien Exzitons in Xe, Kr oder MgO (bei 168 nm, Temperaturen < 20 K) ermittelt. Dazu wird bei kleinem Austrittsspalt ein Lumineszenzspektrum der entsprechenden Linie gemessen. Bei größeren Abweichungen des Leuchtfleckabstands vom Sekundärgitter (ab etwa 5 mm) ist eine deutliche Aufspaltung der Linie erkennbar. Durch die Justierschrauben am Kammergestell kann der Abstand zwischen Leuchtfleck und Sekundärgitter verändert werden, bis die zwei Linien im Emissionsspektrum verschmelzen und die resultierende Linie möglichst schmal und symmetrisch wird. Auch eine Änderung der Kammerhöhe und der Position in Strahlrichtung kann die Auflösung beeinflussen. Bei Vertikalbewegungen ist jedoch darauf zu achten, dass bei größeren Abweichungen vom „magischen Winkel“ der Seya-Namioka-Montierung von $\alpha = 70^\circ 32'$ sich die Monochromatorwellenlänge nicht mehr proportional zum Sinus des

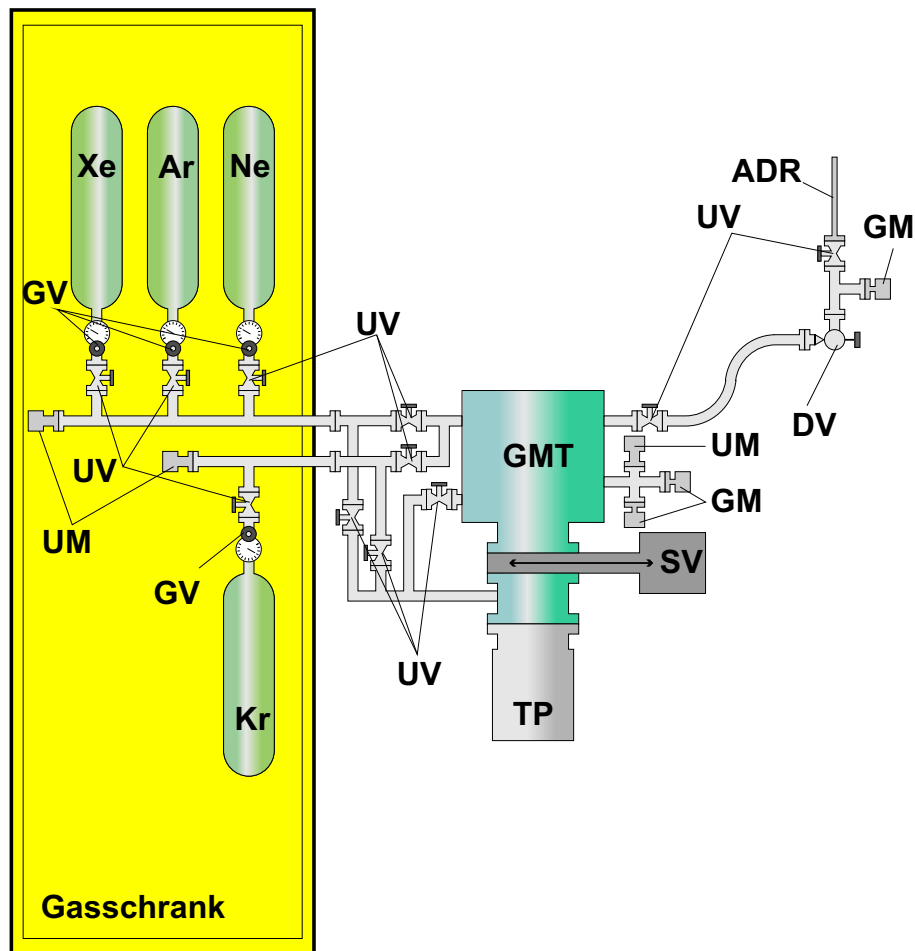


Abbildung 3.6: Das Gaseinlasssystem für die Probenpräparation. *Legende:* GV: Gasdruckventil mit Manometer, UM: UHV-Druckmesskopf, GM: Gasdruck-Messkopf (MKS-Baratron), TP: Turbomolekularpumpe, SV: UHV-Schieberventil, UV: UHV-Absperrventil, DV: Feindosierventil, GMT: Gasmischtopf, ADR: Aufdampfrohr.

Ablenkwinkels des Gitters ändert [Raa89].

3.5 Probenpräparation und Gaseinlasssystem

Die Kristallqualität und Reinheit der Edelgasfestkörper haben starke Auswirkungen auf das Lumineszenzverhalten dieser Systeme. Fehler in der Kristallstruktur können sowohl freie Ladungsträger binden, als auch zur Lokalisation (Fehlstellentrapping) freier Exzitonen führen. Die Trappingrate hängt direkt von der Fehlstellenkonzentration ab [KLS81]. Liegt die mittlere Zeit bis zur Lokalisation deutlich unter der Lebensdauer des strahlenden Zerfalls des freien Exzitons, wird dieser Lumineszenzkanal praktisch vollständig unterdrückt. Das Verhältnis der Lumineszenzintensitäten von freiem und lokalisiertem Exziton

kann daher auch als „Gütefaktor“ für die jeweilige Probe herangezogen werden.

Das Auftreten von Fremdatomen und -molekülen in der Festkörperstruktur führt dazu, dass ein Energieübertrag der angeregten Matrix auf die Verunreinigungen stattfindet. Dies kann einerseits Lumineszenz des Fremdsystems hervorrufen, aber auch strahlungslose Relaxation oder Ladungstrapping im Fremdsystem nach sich ziehen [BGO98]. Beispiele für dotierte Edelgassysteme sind N₂ in Xe- oder Kr-Matrix, Xe in Kr-Matrix oder CO in Ar-Matrix. N₂- und CO-Verunreinigungen treten leicht bei der Probenpräparation auf, wenn Restgase im Vakuumsystem vorhanden sind (durch Lecks oder unzureichendes Abpumpen). Der Fall der Xe-Verunreinigung in Krypton ist besonders heimtückisch, da bereits Konzentrationen im ppm-Bereich zu einer sichtbaren Änderung der Emissionsspektren führen, und kommerziell erhältliches Kr-Gas immer Spuren von Xe enthält.² Um reproduzierbar Edelgasfestkörper hoher Güte präparieren zu können, sind daher Gase von hoher Ausgangsreinheit, ein UHV-taugliches Gaseinlasssystem und eine stabile Regelung der Aufdampfparameter Voraussetzung.

3.5.1 Gaseinlasssystem

Das Gaseinlasssystem wurde bereits in früheren Arbeiten [Kis01, Gmi00] ausführlich beschrieben, und ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Alle Komponenten des Systems sind UHV-tauglich und ausheizbar, mit Ausnahme der Gasdruckventile, die direkt an den Gasflaschen montiert und heliumleckgeprüft sind. Der Basisdruck im abgepumpten Gasmischtopf liegt unter 10⁻⁹ mbar, an den beiden Druckmessköpfen im Gasschrank werden Drücke < 10⁻⁷ mbar erreicht. Für die Probenpräparation kann, bei geschlossenen Ventilen zur Turbomolekularpumpe, aus den Gasflaschen im Gasschrank eine dosierte Menge des gewünschten Edelgases in den Gasmischtopf abgelassen werden. Aus dem Mischtopf wird zur Probenpräparation über ein Feindosierventil der Firma Granville-Philips ein regelbarer Gasfluss in das Aufdampfrohr eingestellt.

Zur Überwachung des Aufdampfdrucks ist hinter dem Feindosierventil ein kapazitiver Druckmesskopf (MKS Baratron, Messbereich 0 - 10 Torr) angebracht. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Edelgasfestkörper wird über die Druckänderung im Probenmischtopf überwacht. Diese Änderung wird mit einem weiteren Druckmesskopf (MKS Baratron, Messbereich 0 - 1000 Torr) am Mischtopf erfasst. Ein zweiter Messkopf am Mischtopf mit höherer Empfindlichkeit (0 - 10 Torr) kann bei der Präparation von dotierten Proben zur Bestimmung der Dotierkonzentration verwendet werden.

3.5.2 Probenpräparation

Wie bereits erwähnt ist die Reinheit der Ausgangsgase ein wichtiges Kriterium für die Qualität der Proben. Für die Messungen wurden Ar-, Kr- und Xe-Gas der Firma SPEC-

²Dies liegt daran, dass beide Edelgase in der Natur als Gemisch vorliegen, und nur sehr schwer durch Destillation oder chemische Methoden (Edelgase!) getrennt werden können.

TRA GASES verwendet. Die Reinheit der Gase lag bei 99.999 % (Kr und Xe), beziehungsweise 99.9995 % (Ar). Bei frühen Messungen wiesen die Kr-Proben eine Emissionsbande auf, die Xe-Verunreinigungen zugeordnet werden kann. Vermutlich handelt es sich hier um Xe-Gas, welches durch unvorsichtiges Hantieren bei der Probenpräparation in die Kr-Flasche geraten ist. Daraufhin wurde neues Kr angeschafft, für das eine Gasanalyse durchgeführt wurde. Im neuen Gas lag die Xe-Konzentration unter 1 ppm, Ar und N₂ waren mit weniger als 2 ppm vertreten, und sonstige Spurengase (O₂, CO, CO₂, H₂) lagen jeweils unter 1 ppm. In Proben aus diesem Gas konnten keine Xe-Emissionen nachgewiesen werden.

Die Edelgaskristalle werden direkt auf dem Probenhalter aus der Gasphase heraus gezüchtet. Um möglichst defektarme Proben zu erhalten, werden Druck und Temperatur so gewählt, dass der entsprechende Punkt im p - T -Zustandsdiagramm möglichst nahe an der Phasengrenze fest – gasförmig liegt. Durch die Verwendung eines konisch angeschliffenen Aufdampfrohres und eines entsprechenden Kegelsitzes auf dem Probenhalter kann zur Präparation ein Druck von einigen Torr erreicht werden. Das ermöglicht vergleichsweise hohe Präparationstemperaturen (siehe Tabelle 3.5), so dass sich die Atome im Kristall noch bewegen können und somit Kristallfehler „ausheilen“ können. Neben Druck und Temperatur ist noch die Aufdampfgeschwindigkeit als Einflussgröße zu berücksichtigen. Eine überhöhte Aufdampfgeschwindigkeit führt zur Bildung kleinerer Kristallite, und somit zur vermehrten Bildung von zweidimensionalen Defekten. Letztendlich ist die Bestimmung der geeigneten Präparationsparameter ein zeitaufwendiges Verfahren von Versuch und Irrtum, und ich bin froh, auf die Arbeit meiner Vorgänger (besonders [Var94, Ste99, Gmi00, Kis01]) zurückgreifen zu können.³

Zur eigentlichen Probenpräparation wurde der Kryostat auf die erforderliche Präparationstemperatur $T_{\text{präp}}$ (Tabelle 3.5) eingeregelt. Zur Steuerung der Temperatur dient ein Kryo-Controller der Firma Lake Shore (Modell 330), der die Temperatur am Probenhalter mittels einer Siliziumdiode (Typ DT-470) misst, und über einen geregelten Stromkreis eine Widerstandsheizung im Kryostaten gegen den Heliumverdampfer anheizt. Bei Annäherung an die gewünschte Temperatur wird das Aufdampfrohr auf den Probenhalter aufgesetzt, und gewartet, bis sich die Temperatur stabilisiert.

Das Gaseinlasssystem wird mit dem entsprechenden Gas mehrfach gespült, um eventuell vorhandenes Restgas möglichst vollständig zu entfernen. Anschließend wird bei geschlossenem Dosierventil aus der Gasflasche soviel Gas in den Mischtopf geleitet, dass dort ein Druck von etwa 150 - 200 Torr erreicht wird. Danach wird das Dosierventil um etwa 10 Skalenteile geöffnet, und im weiteren Verlauf der Präparation so nachgeregelt, dass die gewünschte Aufdampfgeschwindigkeit $v_{\text{präp}}$ eingehalten wird. Während der Präparation sollte der Druck in der Probenkammer nicht über etwa 10^{-7} mbar ansteigen, da sonst nicht mehr gewährleistet ist, dass das Gas im Aufdampfrohr tatsächlich auf dem Kryostaten ausfriert. Bei gutem Formschluss zwischen Probenhalter und Aufdampfrohr

³Hierin liegt auch die Hauptmotivation, das bereits vorhandene Gaseinlasssystem für die neue Kammer direkt zu übernehmen – *never change a winning team*.

			Xenon	Krypton	Argon
Präparationstemperatur	$T_{\text{präp}}$	(K)	103.7	80.6	56
Aufdampfdruck	$p_{\text{präp}}$	(mbar)	1.1	3.4	1.6
Tripelpunkttemperatur	T_{trip}	(K)	161.4	115.8	83.8
Tripelpunkttdruck	p_{trip}	(mbar)	816.2	729.3	689.5
Probendicke	d	(mm)	0.6	0.5	0.4
Wachstumsgeschwindigkeit	$v_{\text{präp}}$	($\mu\text{m} / \text{min}$)	4.8	3.8	2.9
Kühlrate	$\Delta T / \Delta t$	(K / min)	0.7	0.6	0.6
Zwischentemperatur	T_{zw}	(K)	50	40	30

Tabelle 3.5: Typische Präparationsparameter für die Edelgas-Kristallzucht. Die Tripelpunktparameter stammen aus [Cra77].

beträgt der Kammerdruck etwa 10^{-8} mbar.

Nach dem Erreichen der gewünschten Probendicke d wird das Dosierventil wieder geschlossen und der Kryostat bei weiterhin aufgesetztem Aufdampfrohr mit einer festen Rate $\Delta T / \Delta t$ für die Temperaturänderung auf die Zwischentemperatur T_{zw} abgekühlt. Anschließend erfolgt die Kühlung auf die Arbeitstemperatur von etwa 10 K mit weiterhin konstanter Kühlrate. Beim Abkühlen auf Temperaturen unter etwa 25 K bilden sich auf der Probe einige Risse aus, die die Probe in unregelmäßig geformte Inseln unterteilen. Dieser Prozess, der auf die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Probe und Unterlage zurückgeht, lässt sich nicht ganz vermeiden, allerdings sind die Inseln deutlich größer als der Leuchtfleck des Anregungslichts.

3.6 Messelektronik und Datennahme

3.6.1 Aufbau der Messelektronik

Zur Steuerung der Monochromatoren und der Erfassung der Messdaten wird das an der Beamline vorhandene, computergestützte Messsystem verwendet. Der komplette Aufbau ist in Abbildung 3.7 skizziert. Der zentrale Computer ist ein Dual-Prozessor-PC mit Linux-Betriebssystem, auf dem die Datenerfassungssoftware SPECTRA läuft. Der SX-700-Primärmonochromator verfügt über einen eigenen Steuerungscomputer, welcher über eine serielle Schnittstelle mit dem Linux-Rechner kommuniziert. Ebenfalls über eine serielle Schnittstelle ist die Steuerung des Undulatorgaps an den Linux-Rechner angeschlossen. Ein CAMAC-Crate wird über den parallelen Ausgang des PCs angesprochen. Die verschiedenen zu messenden Signale (TTL-Pulse) werden in einem Sechsfach-Zähler des CAMAC-Crates registriert und können vom Messcomputer ausgelesen werden. Die Zähldauer wird per Steuerungssoftware über einen Timer im CAMAC-Crate festgelegt. Im Crate befindet sich auch eine Schrittmotor-Steuerungskarte, die acht verschiedene Mo-

toren zur Justage der Beamlinekomponenten ansteuern kann.

Die Signale des Multichannel-Plates, welches im Einzelpuls-Verfahren (*single photon counting*) betrieben wird, werden in einem schnellen Constant-Fraktion-Discriminator mit integriertem Vorverstärker in Normpulse nach TTL- und NIM-Standard konvertiert. Die TTL-Signale werden zur Messung des zeitintegralen Signals in den Sechsfach-Zähler im CAMAC-Crate geleitet.

Zur Messung von Abklingkurven und zeitaufgelösten Spektren werden die NIM-Leitungen des Diskriminators mit Time-To-Amplitude-Konvertern (TAC) verbunden. Als Zeitreferenz des Anregungspulses werden NIM-Pulse eines Bunchmarkers verwendet. Der Bunchmarker ist mit der Hochfrequenz des Speicherrings synchronisiert und erzeugt seine Ausgangspulse zeitkorreliert mit den Teilchenpaketen im Speicherring, wobei in Schritten von 2 ns ein zusätzlicher Offset eingestellt werden kann. Der TAC erzeugt Rechteckpulse, deren Höhe proportional zur Zeitdifferenz zwischen Detektor- und Bunchmarkerpuls ist. Die Zeitspanne für Messungen mit dem TAC lässt sich zwischen 20 und 10 000 ns einstellen. Die Ausgangspulse, können mit einem Vielkanalanalysator weiterverarbeitet werden. Ein integrierter Einkanalanalysator registriert die Pulse innerhalb eines frei wählbaren Zeitfensters nach der Anregung. Die Ausgangssignale des Einkanalanalysators werden im Sechsfach-Zähler registriert.

Zur Messung des Zeitverhaltens werden die Ausgangspulse des TACs mit einer PC-gestützten Vielkanalanalysatorkarte (Typ Oxford PCA3) mit 1024 Kanälen aufgenommen. Die Zeitachse der TAC-MCA-Kombination wird mittels Pulsen definierten Zeitabstands aus einem Time-Calibrator geeicht. Der zur Normierung der Spektren gemessene Photostrom am Molybdännetz wird mit einem Keithley Picoamperemeter gemessen und als Spannungssignal ausgelesen. Dieses Signal wird im Volt-to-Frequency-Converter (VFC) umgewandelt, und die Ausgangssignale, deren Rate proportional zum gemessenen Strom ist, werden im Sechsfach-Zähler aufsummiert. Auch die Messungen des Stroms der Photodiode werden mit einem Keithley-Picoamperemeter durchgeführt und auf die gleicher Weise weiterverarbeitet.

Die Ansteuerung des Seya-Namioka-Monochromators erfolgt über Schrittmotorsteuerung der Beamline. Dazu werden im Programm SPECTRA die Registerwerte eines Schrittmotors (Motor MOT15) gesichert und der Schrittmotor des Monochromators an die entsprechende Treiberendstufe angeschlossen. In SPECTRA lassen sich nun die Parameter des Schrittmotors so anpassen, dass die Software aus der Motorposition die aktuelle Wellenlänge berechnen kann. Zur Eichung wird die Längenmessvorrichtung des Monochromators sowie eine bekannte Emissionslinie benützt. Die so erreichbare Positioniergenauigkeit liegt bei etwa 0.2 Å im Bereich zwischen 120 und 200 nm.

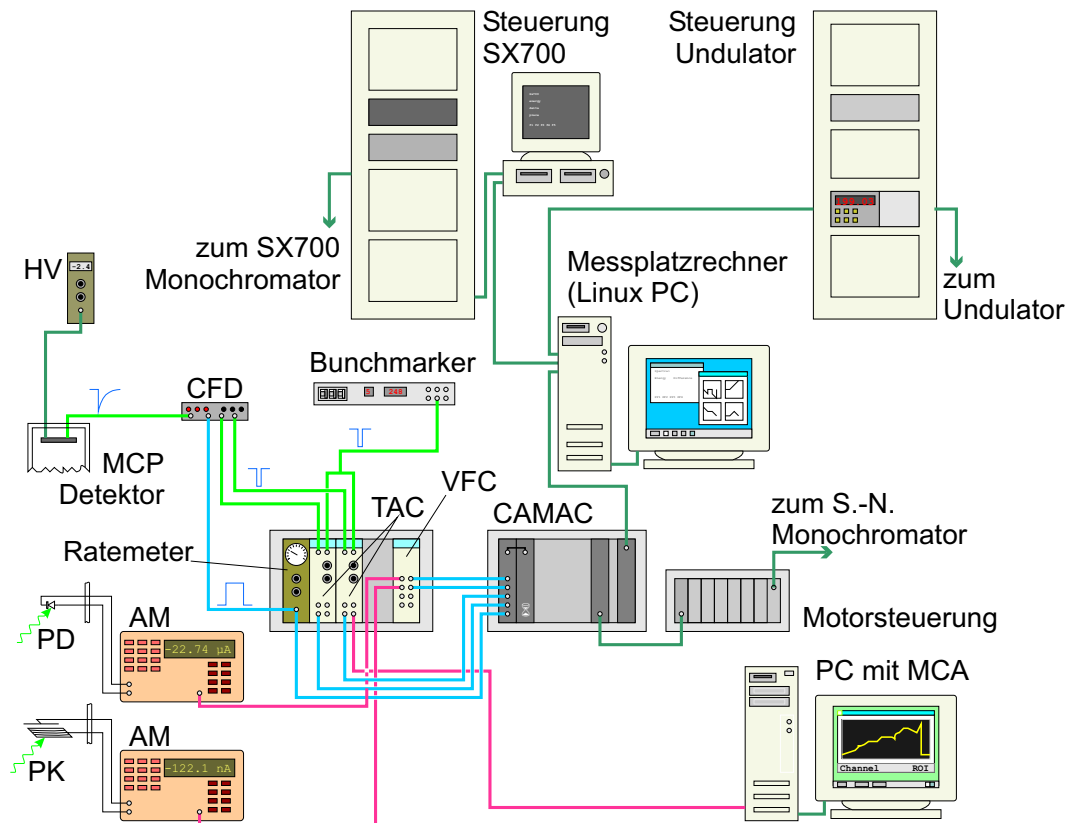


Abbildung 3.7: Aufbau der verwendeten Elektronik. *Legende:* HV: Hochspannungsversorgung, CFD: Constant Fraction Discriminator, PD: Photodiode, PK: Photokathode (Metallnetz), AM: Amperemeter, TAC: Time to Amplitude Converter, VFC: Volt to Frequency Converter, MCA: Multichannel-Analysator (Vielkanalanalysator).

3.6.2 Die verschiedenen Messmodi

Anregungsspektren

Bei fester Emissionswellenlänge wird der Primärmonochromator in festen Energieintervallen durchgescannt, und die Resonanz des Undulators durch Veränderung des Gaps entsprechend angepasst. Für jede Energie werden für einen voreingestellten Zeitraum (typischerweise 5 bis 20 s) die verschiedenen Pulse im Sechsfach-Zähler aufaddiert und anschließend ausgelesen. In der Regel werden das zeitintegrale Detektorsignal sowie die Detektorsignale innerhalb drei verschiedener Zeitfenster (parallel in drei TACs gemessen) aufgenommen. Die Normierung auf die Energieabhängigkeit der Anregungsintensität und den Strahlstrom im Speicherring wird durch Messung des Photostroms am Mo-Netz realisiert. Dazu werden in der Auswertung die verschiedenen Detektorsignale durch die Werte für den Photostrom dividiert.

Lumineszenzspektren

Lumineszenzspektren werden bei fester Anregungsenergie für verschiedene Emissionswellenlängen gemessen. Dazu wird die Wellenlänge des sekundären Monochromators in festen Wellenlängenintervallen durchgescannt, und für jede Wellenlänge werden für eine vorgewählte Zeitdauer die verschiedenen Detektorsignale im Sechsfach-Zähler aufaddiert. Durch die parallele Messung des Photostroms kann der Einfluss des Strahlstroms im Speicherring berücksichtigt werden. Während des Wellenlängenscans bleibt die gemessene Intensität pro Wellenlängenintervall $I(\lambda)/\Delta\lambda$ gleich. Um beim Wechsel auf die Energieskala die Intensität für konstante Energieintervalle $I(E)/\Delta E$ zu erhalten, ist eine Umrechnung nach $I(E) = I(\lambda) \cdot hc/E^2$ nötig. Der Einfluss der Transmission des Gitters sowie der spektralen Empfindlichkeit des verwendeten MCP-Detektors auf die Messungen wurde dabei nicht berücksichtigt. Eine zuverlässige Messung der Detektionsempfindlichkeit des Gesamtsystems in VUV-Energiebereich ist generell schwierig.⁴ Die gemessenen Lumineszenzspektren der Edelgasfestkörper waren allerdings durchweg vergleichbar mit den unkorrigierten Messungen an vergleichbaren Proben unter VUV-Anregung, die am Experiment SUPERLUMI mit dem dort installierten Pouey-Monochromator aufgenommen wurden, welcher ähnlich zum Seya-Namioka-Monochromator aufgebaut ist.

Abklingkurven

Die Abklingkurven geben das Zeitverhalten der Lumineszenz bei fester Emissions- und Anregungsenergie wieder. Für die Messungen wurden, wie weiter oben beschrieben, die Signale des TAC mit dem Vielkanalanalysator aufgenommen. Die Zeitkonstante des TAC lag üblicherweise bei 50 ns, die erforderliche Zählzeit lag, je nach Intensität und Zeitstruktur der Emission, zwischen 30 s und etwa 500 s. Durch Messung von Abklingkurven in konstanten Energieintervallen der Anregung können dreidimensionale Kurven erzeugt werden, bei denen ein Einfluss des Abklingverhaltens von der Anregungsenergie besonders deutlich erkennbar ist.

Messungen zur Anregungsdichte

Um die Messungen zur Abhängigkeit der exzitonischen Lumineszenz von der Anregungsdichte der Synchrotronstrahlung durchzuführen, werden eine Reihe von Abklingkurven bei gleicher Emissions- und Anregungsenergie aufgenommen, lediglich das Undulatorgap wird zwischen den Einzelmessungen verändert. Dadurch wird die Zahl der einfallenden Photonen verändert, ohne dass sich die Größe des Leuchtflecks (der durch die Optik der

⁴In manchen Fällen kann das Streulicht der Anregung als Referenz verwendet werden (beispielsweise am Experiment SUPERLUMI). Da das Streulicht jedoch, beispielsweise am Kupfer des Probenhalters, in den Monochromator reflektiert wird, wird die Streulichtintensität mit der Energieabhängigkeit der (diffusen) Reflektion moduliert, wodurch die Qualität dieser Messungen beeinträchtigt ist. Am SX700-Monochromator sind solche Messungen überhaupt nicht durchführbar.

Beamline definiert wird) ändert. Mit dieser Technik können Änderungen in der Dichte um einen Faktor ≈ 50 erreicht werden. Mit der Photodiode wurden anschließend Messungen mit den gleichen Werten für Anregungsenergie und Undulatorgap durchgeführt, um Vergleichswerte für den Photonenfluss zu erhalten.

4 Experimentelle Ergebnisse: Seitenbanden der prompten Exzitonolumineszenz

Mit Hilfe der zeit- und wellenlängenaufgelösten Messung der Photolumineszenz für Anregungen im Bereich der Innerschalenübergänge in Edelgasfestkörper konnten zum ersten mal Resonanzen in der prompten Lumineszenz des freien und des Self-Trapped-Exzitons nachgewiesen werden. Diese Messungen erweitern Ergebnisse, die in früheren Jahren an Edelgasfestkörpern unter Valenzbandanregungen ermittelt wurden [SGK+99, Gmi00, Kis01]. Im folgenden werden die Ergebnisse für die Innerschalenanregungen in den einzelnen Systemen, mit Schwerpunkt auf der Xenon-4*d*-Kante, der Krypton-3*d*-Kante sowie der Argon-2*p*-Kante, vorgestellt und anschließend vergleichend analysiert.

4.1 Lumineszenzspektroskopie im Bereich der Xenon-Innerschalenanregungen

Die Xenon-Messungen bilden einen Schwerpunkt dieser Arbeit, da in diesen Proben (wie auch bei Krypton) direkt die Lumineszenz des FE-Zustands gemessen werden kann, aber zusätzlich bereits in der Vergangenheit Xenon im Vergleich zu Krypton wesentlich besser untersucht wurde, was eine bessere Einordnung der gefundenen Ergebnisse ermöglicht. Die im folgenden präsentierten Messungen wurden größtenteils im Bereich der 4*d*-Übergänge gemessen, einige Spektren wurden jedoch für höhere Photonenenergien im Bereich der 4*p*- und 3*d*-Anregungen aufgenommen.

4.1.1 Xenon-Emissionsspektren

Die FE-Linie bei 8.36 eV

Xenon-Proben von hinreichender Qualität zeigen eine kräftiges Lumineszenzband von etwa 160 - 185 nm (6.7 - 7.75 eV), welches durch strahlenden Zerfall der STE gebildet wird, sowie eine schmale, auflösungsbegrenzte Linie bei 148.3 nm (8.36 eV), die dem freien Exziton zugeordnet ist. Ein Emissionsspektrum von Xenon, angeregt bei 69.1 eV, ist in Abbildung 4.1 für eine Auflösung von 9 Å des Seya-Namioka-Monochromators dar-

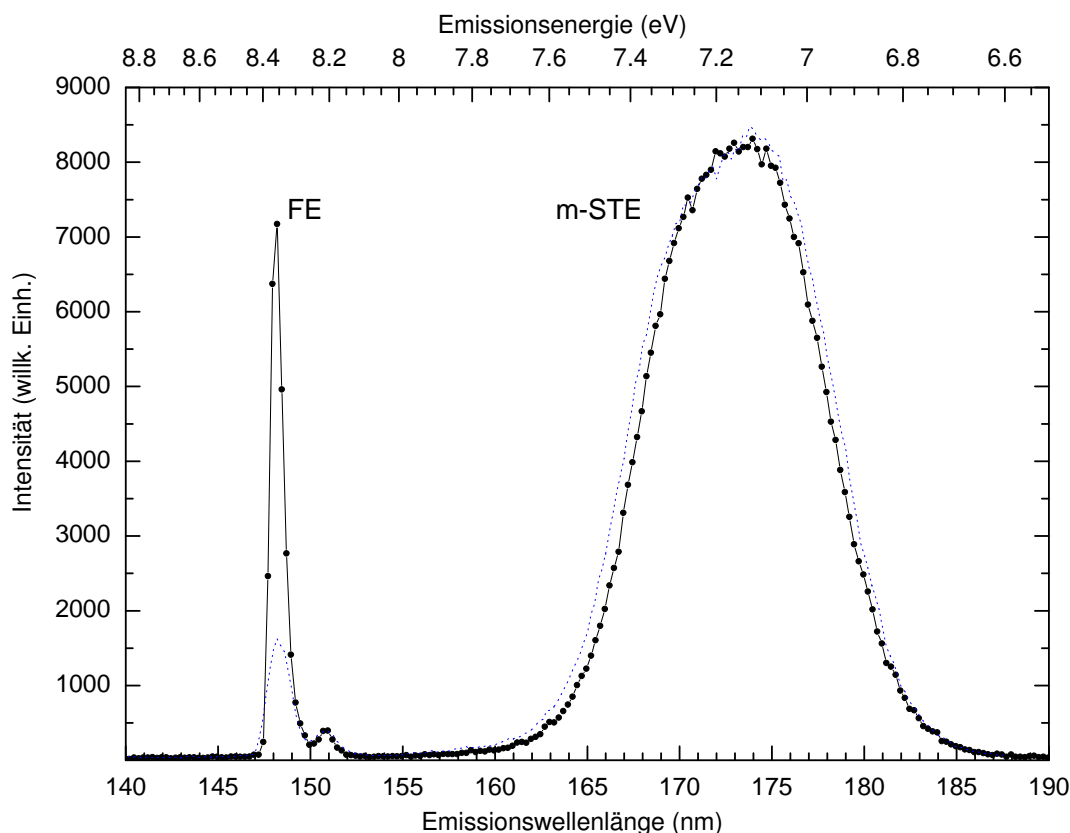


Abbildung 4.1: Typisches Lumineszenzspektrum einer Xenon-Probe, angeregt bei 69.1 eV. *Durchgezogene Linie:* Spektrum gemessen auf einem frischen Probenfleck. Die Auflösung betrug hier 9 Å. *Gestrichelte Linie:* Der selbe Probenfleck, aber über 220 Minuten mit 69.1-eV-Photonen angeregt. Hier liegt die Auflösung bei etwa 14 Å. Die Temperatur betrug in beiden Fällen 12 K, es fand keine Korrektur im Hinblick auf Monochromatortransmission und Detektionswahrscheinlichkeit statt. Beide Spektren sind auf gleiche Intensität im Maximum des STE-Bands skaliert.

gestellt. Wie bereits erwähnt, ist das Verhältnis der Emissionsstärken von FE-Linie und STE-Band ein Maß für die Probenqualität der Xenon- und Krypton-Kristalle. Da hierzu eine schmale Linienemission mit einer breiten Lumineszenzbande verglichen wird, hängt das gemessene Verhältnis der Maxima stark von der Auflösung des Sekundärmonochromators ab. In früheren Arbeiten [Var94, Ste99] an SUPERLUMI wurden Emissionsspektren von Xenon mit einem hochauflösenden Monochromator (1-m McPherson, 1200 mm^{-1} -Gitter) bei einer Auflösung von 0.8 bis 1.3 Å gemessen.

Bei Xenon wurden von Varding bei einer Auflösung von 0.8 Å FE/STE-Verhältnisse von 50:1 (gemessen an der legendären „Superprobe“¹) und 10:1 (an einer Probe geringerer Qualität) gemessen. Steeg gibt bei einer Auflösung von 1.3 Å ein Verhältnis von 10:1 für eine gute Probe an. Nicht veröffentlichte Messungen für die selbe Probe, die

¹Diese Probe wurde über einen extrem langen Zeitraum (mehr als 17 Stunden) präpariert, da es nach Beginn der Präparation zu Verzögerungen beim Speicherringbetrieb kam.

mit dem lichtstarken Pouey-Monochromator bei einer Auflösung von 10 \AA aufgenommen wurden, ergeben ein FE/STE-Verhältnis von 1.14:1. Bei dieser Messung sind sowohl das Auflösungsvermögen und die Wellenlängenabhängigkeit der Transmission des Gitters als auch die Empfindlichkeit des Detektors (an SUPERLUMI: Micro-Sphere-Plate) vergleichbar mit den hier präsentierten Messungen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben liegt das gemessene Verhältnis von FE- zu STE-Intensität bei etwa 0.8 bis 0.9 für eine Auflösung von 9 \AA , was auf eine etwas schlechtere Probenqualität als bei Steeg hinweist. Allerdings ist die Intensität der FE-Emission bei Anregungen im Innerschalenbereich abhängig von der Dauer der Bestrahlung. Dieser Effekt wird weiter unterhalb im Abschnitt 4.1.6 noch genauer betrachtet werden. Das angegebene FE/STE-Verhältnis von 0.8 bis 0.9 wurde nur erreicht, wenn der beleuchtete Probenfleck nicht länger als einige Minuten der Synchrotronstrahlung ausgesetzt war. In Bild 4.1 ist das Emissionsspektrum einer typischen Xenon-Probe guter Qualität dargestellt. Das gestrichelt eingezeichnete Spektrum, welches ein FE/STE-Verhältnis von 0.2 aufweist, wurde am selben Probenort wie das durchgezogene (FE/STE: 0.88) aufgenommen. Allerdings wurde der Kristall 220 Minuten lang Synchrotronstrahlung von 69.1 eV ausgesetzt. Wird durch Verfahren der Probe ein neuer, bislang unbeleuchteter Probenort in den Strahl gebracht, kann das FE/STE-Verhältnis am neuen Ort wieder den ursprünglichen Wert annehmen. Die Bestrahlung der Probe ändert auch die Zeitstruktur der FE-Emission, auch auf diesen Effekt wird im Abschnitt 4.1.6 noch eingegangen.

Die Emissionslinie bei 8.21 eV

Leicht rotverschoben zur FE-Linie ist in Bild 4.1 ein schwacher Peak bei 150.8 nm (8.21 eV) zu erkennen. Dieser Peak zeigt nicht die gleiche Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wie die FE-Emission. Bei der Linie handelt es sich um eine probenabhängige Struktur, welche in einigen Fällen gar nicht, in anderen dafür wesentlich stärker vorkommt. Varding fand in zwei Fällen bei frisch präparierten Proben in hochaufgelösten Messungen der Xenon-Emission Banden bei 8.16 und 8.18 eV, die er, basierend auf Fugols Arbeiten, als Lumineszenz von Oberflächenexzitonen erklärt [Var94, Fug78, Fug88]. Diese Erklärung liegt nahe, da diese Emission bei Varding nur an einer frischen Oberfläche beobachtet wurde, und aus Reflektionsmessungen die Energie des $n = 1$ -Oberflächenexzitons von 8.22 eV [Ste99] bekannt ist. Auch bei einigen von Steeg präparierten Proben ist diese Emission sichtbar [Ste99a]

In einem Modell von Hizhnyakov, Selg *et al.* [KLS81, HSK+99, SHK+00] wird die Emission bei 8.2 eV allerdings der so genannten *hot luminescence* zugerechnet. Die Autoren betrachten hierzu strahlende Übergänge aus hochangeregten Schwingungszuständen des STE, für die sie die Franck-Condon-Faktoren für Übergänge in den Grundzustand bestimmten. Da parallel zu den strahlenden Zerfällen phononenassistierte Relaxation in den niedrigsten Bindungszustand des STE stattfindet, wird der Einfluss der *hot luminescence* in zeitintegralen Spektren von der breiten Bande der STE-Emission aus dem schwingungsrelaxierten Zustand überdeckt. Nur im Bereich außerhalb dieser Bande (wie es für

die 8.2 eV-Emission der Fall ist) kann die Lumineszenz angeregter Schwingungsniveaus in zeitintegralen Spektren nachgewiesen werden. Die Emission bei 8.2 eV wird demnach von Schwingungszuständen der Quantenzahlen $30 < n < 44$ verursacht, die nur eine sehr kurze Lebensdauer (unter 0.2 ns) besitzen.

Das Modell von Selg, Hizhnyakov *et al.* wurde bereits in der Arbeit von Kisand [Kis01] herangezogen, um eine charakteristische Struktur auf der hochenergetischen Flanke des Krypton-STE-Bands zu interpretieren. Diese Struktur konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht nachgewiesen werden, da die sekundäre Auflösung des Seya-Namioka-Monochromators nicht ausreichte. Die Interpretation der lediglich um 0.16 eV gegenüber dem FE verschobenen 8.2 eV-Linie als STE-Zustand steht im Einklang mit dem Modell der Bevölkering der STE-Zustände über FE-Zustände. Da die FE- und STE-Zustände in Xenon und Krypton durch eine Energiebarriere getrennt sind, erfolgt die Lokalisierung des FE bei tiefen Temperaturen über einen Tunnelprozess durch diese Barriere, wobei die Tunnelwahrscheinlichkeit mit der Energiedifferenz der Zustände auf beiden Seiten der Barriere schnell abnimmt. Dieser Tunnelprozess zusammen mit der schnellen Relaxation des hochangeregten STEs führt dann zum gemessenen Verlauf der Lumineszenzspektren (siehe auch Abschnitt 2.3.4). Ein an der Oberfläche lokalisiertes STE koppelt schwächer an die Phononen des Gitters an als ein entsprechendes STE im Volumen, was zu einer Verlängerung der Lebensdauern der hochangeregten Schwingungszustände der oberflächennahen STE führt. Daher ist die „heisse“ Lumineszenz an Proben mit einer größeren Zahl struktureller Fehler stärker ausgeprägt, da für diese Proben die Wahrscheinlichkeit der Lokalisation der Exzitonen in Oberflächennähe ansteigt.

4.1.2 Zeitstruktur der Xenon-Emissionen

Abklingkurve des freien Exzitons

Die Zeitstruktur der FE-Lumineszenz, die in Abbildung 4.2 für eine Anregungsenergie von 69.1 eV dargestellt ist, ermöglicht es, verschiedene Prozesse der Bevölkering der Exzitonenzustände zu unterscheiden. Für alle gemessenen Zerfallskurven des FE in Xenon sind zwei deutlich unterscheidbare Bereiche zu erkennen: zuerst synchron mit der Anregung ein scharf begrenzter Peak, der gut mit Zerfallskurven des direkt angeregten (Photonenenergie $h\nu < E_g$) Xenon-FEs beschrieben werden kann, und danach eine auf der Zeitskala ausgedehntere Struktur, die sich über etwa 40 ns erstreckt und deren Maximum erst einige Nanosekunden nach der Anregung erreicht wird.

Varding hat detaillierte Analysen des Zeitverhaltens der Lumineszenz des FE bei direkter Anregung ($h\nu = 8.84$ eV) unterhalb der Bandlückenenergie E_g durchgeführt. Die Abklingkurven weisen in diesem Fall ein nicht-exponentielles Verhalten auf, welches in einem Exziton-Polariton-Modell reproduziert werden kann [Var94]. Die mittlere Lebensdauer des FE liegt bei Varding bei etwa 2 ns (wiederum gemessen an der „Superprobe“), Messungen an defektreicheren Proben ergeben kleinere Werte (etwa 1 ns [Ste99, Ste99a]). Der erste Peak in der Abklingkurve aus Bild 4.2 hat in etwa das gleiche Zeitverhalten wie

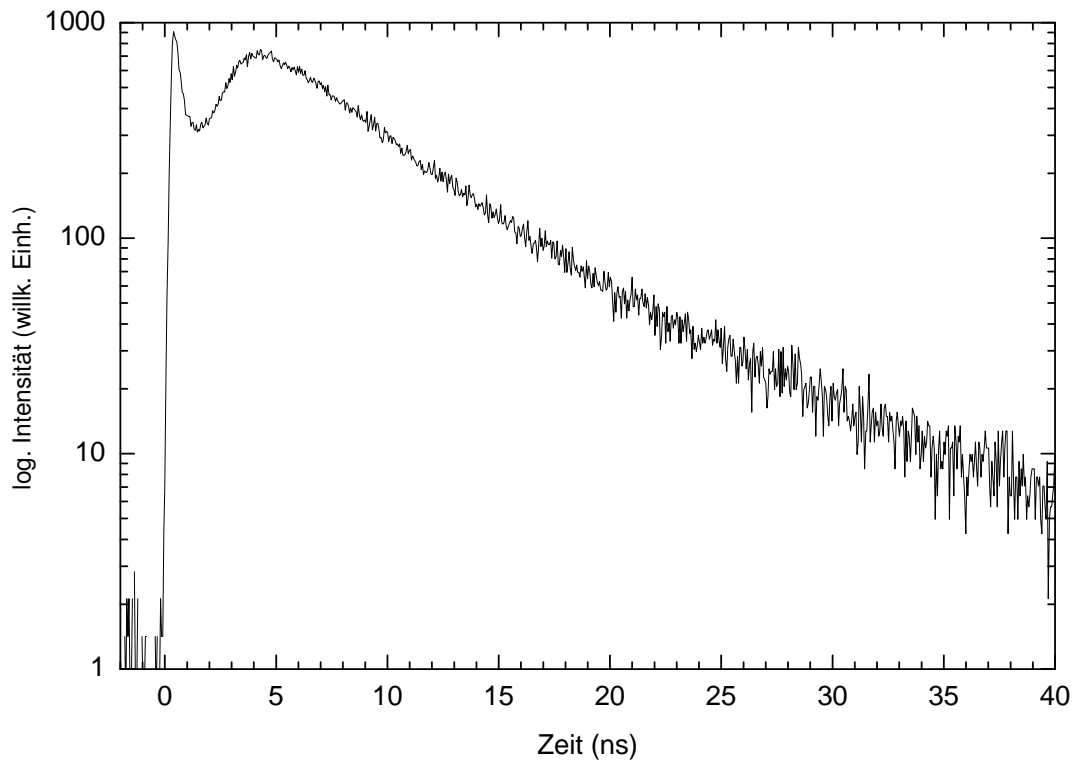


Abbildung 4.2: Typische Abklingkurve der FE-Emission in Xenon ($E_{em} = 8.36$ eV). Die Anregungsenergie betrug 69.1 eV, die Temperatur 10 K.

das direkt angeregte FE, woraus zu erkennen ist, dass zeitgleich mit der Anregung, also innerhalb der Zeitaufösung des Experiments, bereits eine größere Zahl von FE-Zuständen bevölkert wird. Bei Anregungen im Innerschalenbereich sind hierfür unterschiedliche Prozesse zu berücksichtigen:

- Die Anregung eines Valenzbandelektrons mit energiereichen Photonen führt im primären Schritt zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars. Dabei wird das Elektron mit einer hohen kinetischen Energie ins Leitungsband befördert. Dieser Zustand relaxiert weit schneller als die experimentelle Zeitaufösung durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung unter Erzeugung (mehrerer) sekundärer Exzitonen, bis die kinetische Energie des Leitungsbandelektrons unterhalb der Energie eines Exzitons liegt. Diese Klasse von Prozessen wird durch das *Multiple-Parabolic-Branch Band Model* beschrieben [VFM99].
- Tritt statt der Valenzbandanregung die Anregung von Innerschalenelektronen auf, werden zusätzlich zu den primär angeregten Photoelektronen (welche dann eine wesentlich geringere kinetische Energie als bei der Valenzbandanregung besitzen) Auger-Elektronen ins Leitungsband befördert. Die Auger-Elektronen tragen wiederum genügend kinetische Energie, um analog zum zuvor diskutierten Fall mittels Elektron-Elektron-Streuung sekundäre Exzitonen zu erzeugen. Die Auger-Prozesse

finden typischerweise auf einer sehr kurzen Zeitskala im Femtosekundenbereich statt, also weit unterhalb der experimentellen Zeitauflösung.

- Auch die gemeinsame Anregung eines Rumpfelektrons zusammen mit der Erzeugung eines sekundären Exzitons als Einstufenprozess, wie es das *Electronic Polariton Complex* Modell beschreibt, führt zur prompten Exzitonenerzeugung [DKC72]. Im Unterschied zu den oben genannten Prozessen tritt diese Form der Exzitonproduktion nur für begrenzte Bereiche der Anregungsenergie auf.

Im Gegensatz zu dieser prompten FE-Emission wird die langsame Komponente in der FE-Zerfallskurve durch eine verzögerte Exzitonenerzeugung erklärt. Hierzu wird das Modell der phononenunterstützten Elektronrelaxation von Reimand angewandt. Alle durch die primäre Anregung oder als Produkt der Elektron-Elektron-Streuung hervorgegangenen Leitungsbandelektronen, deren kinetische Energie zu gering ist, um an Elektronen zu streuen, müssen ihre kinetische Energie an die akustischen Phononen abführen, bevor sie mit einem Valenzbandloch ein Exziton formen können. Der zeitliche Verlauf dieses Prozesses wird im nächsten Kapitel noch ausführlich untersucht werden.

Das Zusammenwirken der prompten und der langsamen Komponente des FE für die verschiedenen Anregungsenergien kann sehr gut mittels der Zeitfenstertechnik in den Anregungsspektren untersucht werden, da der prompte Anteil im FE-Signal nach etwa 6 ns bereits sehr klein ist, und andererseits die langsame Komponente in den ersten 1.5 ns nur wenig zur Lumineszenz beiträgt.

Abklingkurven weiterer Emissionen

In Abbildung 4.3 sind für eine Probe Abklingkurven bei gleicher Anregungsenergie (84 eV), aber für verschiedene Lumineszenzkanäle dargestellt. Im oberen Teil ist zum Vergleich die FE-Emission bei 148.3 nm zu erkennen, in der Mitte ist die Abklingkurve für die Emissionswellenlänge 151.2 nm dargestellt, und im unteren Teil die Abklingkurve der STE-Emission bei 161.7 nm. Im Unterschied zur FE-Abklingkurve in Abbildung 4.2 ist das Maximum des prompten Peaks im Vergleich zur verzögerten Komponente schwächer ausgeprägt. Dies liegt an der schlechteren Zeitauflösung der hier vorgestellten Messungen, wodurch sich das Signal der prompten Emission auf mehr Kanäle im Vielkanalanalysator verteilt. Die Lage des Maximums für die verzögerte Emission der FE-Abklingkurve hängt von verschiedenen Parametern wie Probenqualität, Temperatur und Anregungsdichte ab, weswegen es auch in diesem Teil der Abklingkurven für verschiedene Proben zu unterschiedlichen Verläufen kommt.

Die zum FE rotverschobene Emission bei 151.2 nm zeigt eine kürzere Lebensdauer im prompten Peak sowie eine Verschiebung des verzögerten Maximums um etwa eine Nanosekunde hin zu kürzeren Zeiten. Beide Effekte können dadurch erklärt werden, dass dieser Emissionskanal auf die gleiche Weise wie das FE bevölkert wird, nämlich teilweise synchron mit der Anregung, und teilweise durch Rekombination von relaxierten

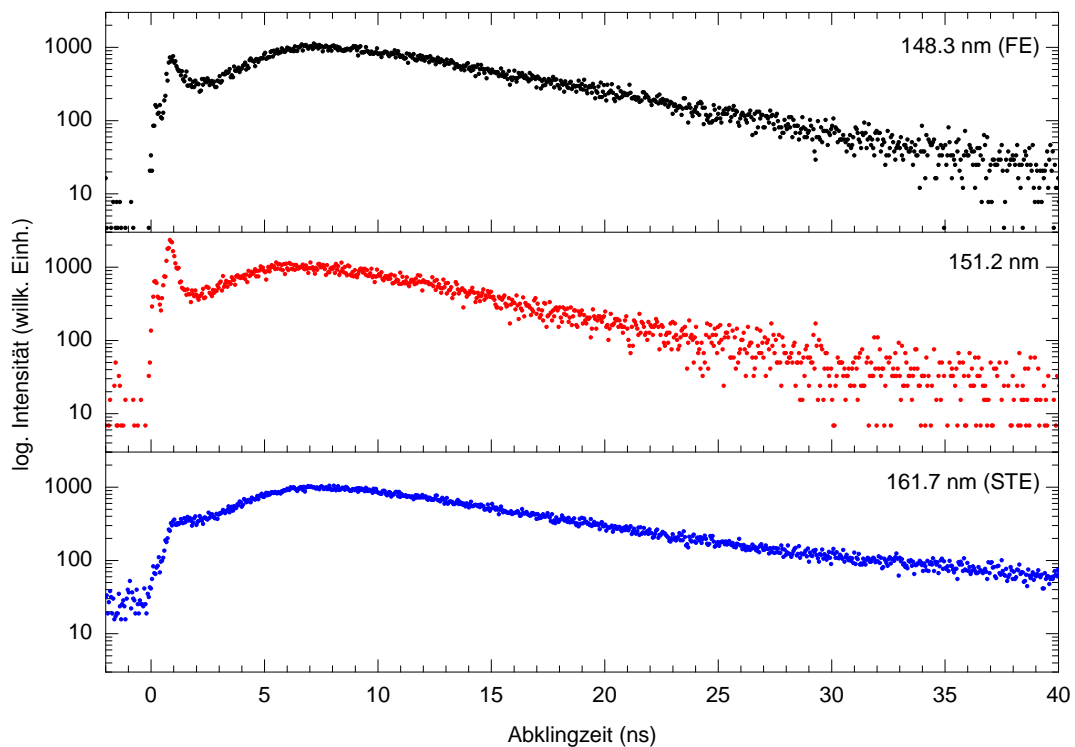


Abbildung 4.3: Abklingkurven verschiedener Emissionen in Xenon. Die Anregungsenergie betrug 84 eV, die Temperatur 13 K. Die unregelmäßige Struktur im Anstieg der Signale ist auf einen Defekt des Bunchmarkers zurückzuführen.

Elektron-Loch-Paaren. Im Unterschied zum FE ist die strahlende Lebensdauer der 151-nm-Emission allerdings deutlich kürzer, wie der prompte Peak deutlich zeigt. Die gemessene Abklingkurve der verzögerten Emission geht aus der Faltung des Zeitverlaufs der Elektron-Loch-Rekombination mit der Abklingkurve des entsprechenden Emissionskanals hervor. Die deutliche Verkürzung der Lebensdauer dieses Kanals im Vergleich zum FE führt somit auch zu einer Verschiebung der verzögerten Emission hin zu kürzeren Zeiten, wie der Abbildung 4.3 zu entnehmen ist.

Die Abklingkurve für die 151-nm-Emission legt somit nahe, das es sich hierbei um einen Emissionskanal handelt, der auf gleiche Weise wie das FE bevölkert wird, jedoch eine wesentlich geringere Lebensdauer aufweist. Leider erlauben die vorliegenden Messungen keine quantitative Analyse dieser Lebensdauern.

Die bei 161.7 nm aufgenommene Abklingkurve der STE-Emission ist im unteren Teil von Bild 4.3 dargestellt. Die Emission des STE ist gekennzeichnet durch die Überlagerung einer langsamen Komponente (Lebensdauer im Mikrosekundenbereich) aus dem Triplett-Zustand des STE, sowie durch einen schnellen Anteil des Singulets (Lebensdauer etwa 1.5 ns nach Varding [Var94]). Da die Bevölkering des STE über das FE erfolgt, ist in der bei $\lambda = 161$ nm dominierenden schnellen Lumineszenz analog zum FE ein prompter und ein verzögerter Anteil sichtbar. Der verzögerte Anteil erreicht sein Maximum etwa

	$E_i^{5/2}$	$E_i^{3/2}$
<i>Haensel et al. [HKSK69]</i>	65.6 eV	67.8 eV
<i>Resca et al. [RRR78b]</i>	65.70 eV	67.71 eV
<i>Kassühlke [Kass99]</i>	65.59 eV	67.54 eV
<i>arithm. Mittel</i>	65.63 eV	67.68 eV

Tabelle 4.1: Zusammenstellung von Literaturwerten für die Ionisationsschwellen der $4d_{5/2}$ - und $4d_{3/2}$ -Schalen in festem Xenon. Für diese Arbeit wurde jeweils das arithmetische Mittel aus den drei Literaturwerten verwendet.

gleichzeitig wie im Fall des FE. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Kurven bei größeren Zeiten (ab etwa 15 ns) wird durch den langlebigen Triplet-Untergrund in der STE-Lumineszenz erklärt.

4.1.3 Anregungsspektren des Xenon-FE im Energiebereich der $4d$ -Übergänge

Abbildung 4.4 zeigt zeitaufgelöste Anregungsspektren des FE im Vergleich mit Absorptionssmessungen nach Haensel *et al.* [HKSK69] für eine Probe guter Qualität. Im Absorptionsspektrum sind die von Haensel *et al.* [HKSK69] bezeichneten Strukturen markiert. Strukturen, die Anregungen aus der weniger stark gebundenen $4d_{5/2}$ -Schale zugeordnet werden, sind mit einfachen Großbuchstaben A, B, C, \dots gekennzeichnet. Die zugehörigen, um die Energie der Spin-Bahn-Aufspaltung verschobenen Anregungen der $4d_{3/2}$ -Schale tragen entsprechend einen Apostroph, also B', C', D', \dots . Die niederenergetischen Strukturen A, B, C, B', C' werden durch die Anregung von Rumpfexzitonen erklärt. Im Modell des Wannier-Exzitons können diese Strukturen somit als Exzitonenserien (Peak A entspricht dem $n = 1$ -Exziton. B und B' den $n = 2$ Exzitonen, usw.) gedeutet werden. Aus dem Limit der Serien für die $4d_{5/2}$ - beziehungsweise $4d_{3/2}$ -Zustände geben Haensel *et al.* 65.6 eV und 67.8 eV als Ionisationsenergien an. Resca *et al.* [RRR78b] ermitteln aus den Daten von Haensel mit einem nicht-strukturellen Ansatz für die Anregung von Rumpfexzitonen ähnliche Werte für die Ionisationsschwellen (siehe Tabelle 4.1).

Die Zuordnung der Peaks A, B, C, B', C' zu Rumpfexzitonen wird experimentell durch Absorptionssmessungen von Haensel *et al.* an Xe:Kr-Mischkristallen mit unterschiedlicher Xe-Konzentration (1% -100%) gestützt [HKN+73]. Die Energielage dieser Peaks ändert sich praktisch nicht mit der Konzentration, wogegen die anderen Strukturen mit abnehmender Xe-Konzentration zu höheren Energien verschoben sind. Die Verschiebung wird auf die Änderung der Zustandsdichten im Valenzband mit abnehmender Xenonkonzentration erklärt, wogegen die Rumpfexzitonenzustände davon nicht betroffen werden.

Messungen von Kassühlke zur totalen Photoelektronenausbeute (*total electron yield*, TEY) an Multilagern ergeben ein ähnliches Spektrum [Kass99] wie die im Bild 4.4 ge-

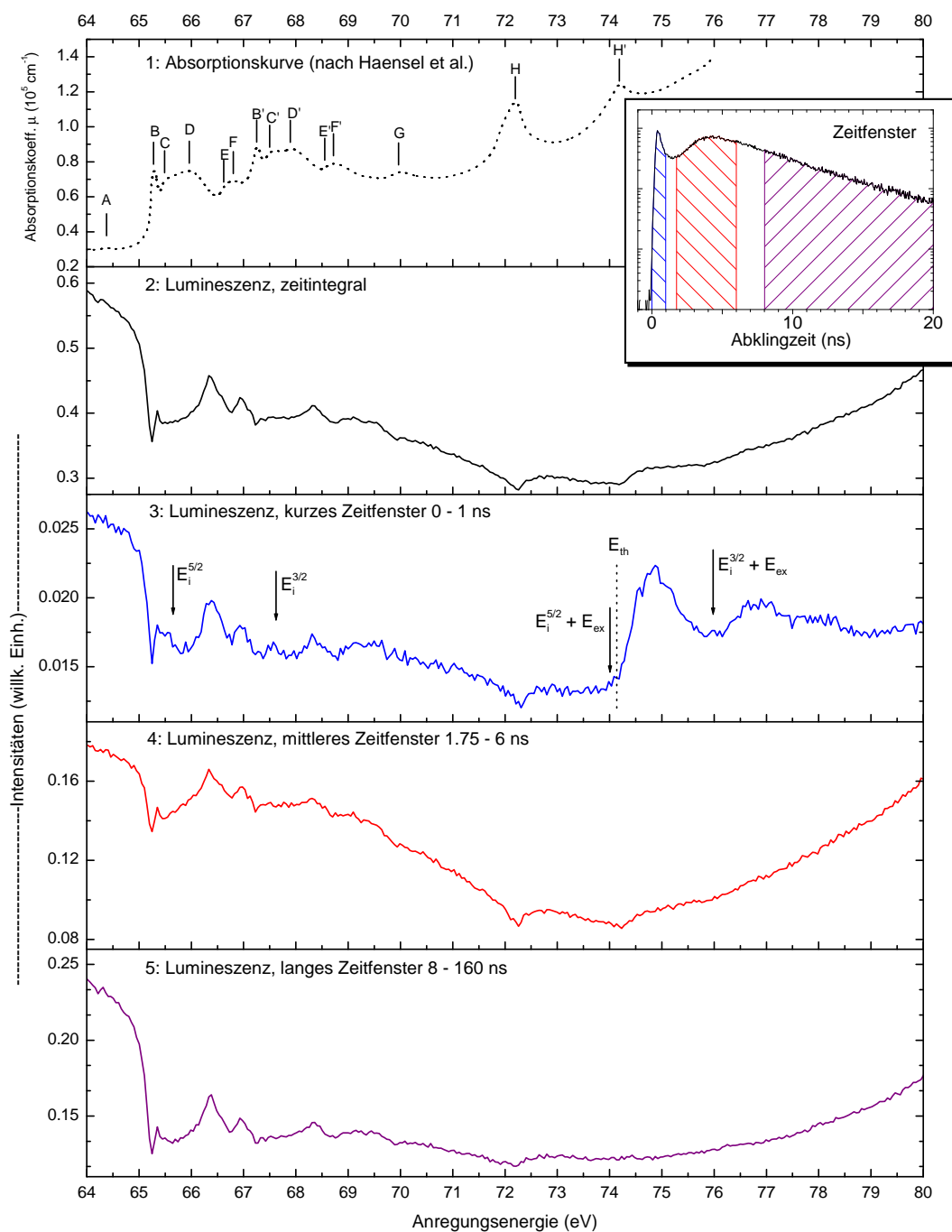


Abbildung 4.4: Zeitaufgelöste Anregungsspektren des FE in Xenon im Bereich der $4d$ -Anregungen. Die Anregungsspektren wurden bei 10.4 K gemessen, die Auflösung des Primärmonochromators lag bei etwa 60 meV, die des sekundären Monochromators bei etwa 2 nm. Die Bezeichnungen für die Peaks im Absorptionsspektrum entsprechen denen von Haensel verwendeten [HKS69], die Lage der Ionisationsschwellen $E_i^{5/2}$ und $E_i^{3/2}$ wurde der Arbeit von Kassühlke entnommen (siehe Text) [Kass99].

zeigte Absorptionskurve. Aus den Untersuchungen von Kassühlke, bei denen die Energieverteilung der Photoelektronen für verschiedene Anregungsenergien gemessen wurde, kann die Lage der Ionisationsschwelle für Anregungen aus den inneren Schalen direkt bestimmt werden, da die Photoelektronen bei Anregungen oberhalb dieser Schwelle die Differenz zwischen Anregungs- und Ionisationsenergie als kinetische Energie erhalten. Kassühlke gibt Werte von 65.59 eV für die $4d_{5/2}$ - und 67.54 eV für die $4d_{3/2}$ -Schale an. Für diese Arbeit wurden als Werte für die Ionisationsschwellen die arithmetischen Mittel der erwähnten Literaturdaten verwendet (Tabelle 4.1).

Xenon-FE-Anregungsspektren im Energiebereich bis 74 eV

Ein Vergleich zwischen Absorptions- und Anregungsspektrum zeigt bezüglich der bei Haensel bezeichneten Strukturen eine klare Antikorrelation mit den Anregungsspektren.² Die einzige Ausnahme ist das kräftige Doppelband im kurzen Zeitfenster oberhalb von 74 eV, auf welches weiter unter noch ausführlich eingegangen wird. Diese Antikorrelation zur Absorption ist typisch für Anregungsspektren der Photolumineszenz und erklärt sich durch die wachsenden Oberflächenverluste bei kleiner werdenden Absorptionstiefe.

Ein genauer Vergleich der zeitaufgelösten Anregungsspektren im Energiebereich unterhalb von 74 eV zeigt einige signifikante Unterschiede zwischen den Spektren auf, die sich durch Änderungen in der Energie der Photoelektronen im Leitungsband erklären lassen. Da allerdings ein Teil der Leitungsbandelektronen durch sekundäre Relaxationsprozesse erzeugt wird und somit nicht mit der Anregungsenergie modulieren, sind die sichtbaren Unterschiede in den zeitaufgelösten Spektren schwächer ausgeprägt als im Fall der Valenzbandanregung [SGK+99].

Der auffälligste Unterschied im Energiebereich zwischen 65 und 74 eV betrifft das mittlere Zeitfenster. Im Vergleich zu den anderen Spektren ist das Signal im mittleren Zeitfenster im Energiebereich der Rumpfexzitonon und oberhalb der Ionisationsschwellen bis etwa 70 eV verstärkt. Aus zeitaufgelösten Messungen der FE-Lumineszenz unter Valenzanregung ist bereits bekannt, dass FE-Emission in diesem Zeitfenster besonders ausgeprägt für Leitungsbandelektronen mit geringer kinetischer Energie ist [Var94, Ste99]. Nach dem Rekombinationsmodell von Reimand wird dies durch die mittlere Relaxationszeit der Leitungselektronen mit geringer Energie erklärt [RGK+99]. Interessanterweise ist für dieses Zeitfenster die Abschwächung des Signals im Bereich der Rumpfexzitononanregungen schwächer ausgeprägt als in den anderen Spektren.

Im Anregungsspektrum des kurzen Zeitfensters machen sich die Ionisationsschwellen $E_i^{5/2}$ und $E_i^{3/2}$ durch eine Verringerung der Intensität bemerkbar, die in den anderen Zeitfenstern nicht beobachtet wird. Dieser Effekt hängt damit zusammen, dass oberhalb der Schwellen verstärkt primäre Photoelektronen im unteren Bereich des Leitungsbands erzeugt werden [Kass99], die nur schwach zum Signal im kurzen Zeitfenster beitragen.

²Die Antikorrelation wurde zur auch Kalibrierung der Energieskala der Anregung verwendet.

Ausgangszustand	n	E_{th} (Messung)	$E_i + nE_{ex}$	E_{max} (Messung)
$4d_{5/2}$	1	74.10 eV	73.99 eV	74.85 eV
$4d_{3/2}$	1	76.10 eV	76.04 eV	76.85 eV
$4d_{5/2}$	2	82.5 eV	82.55 eV	87.0 eV

Tabelle 4.2: Einsatzschwellen E_{th} und Maxima E_{ex} für die prompten Exzitonresonanzen. Die höherenergetische Resonanz mit $n = 2$ ist im entsprechenden Spektrum in Bild 4.23 dargestellt.

Das kurze Zeitfenster im Energiebereich ab 74 eV

Die wohl markanteste Auffälligkeit beim Vergleich der Anregungsspektren ist das Auftreten der Doppelstruktur im kurzen Zeitfenster oberhalb einer Schwellenenergie E_{th} von 74.1 eV.

Die Intensität in diesem Zeitfenster steigt bis zum ersten Maximum bei 74.85 eV um ca. 70 % an, danach folgt ein zweiter, schwächerer Peak ab einer Schwelle von etwa 76.1 eV, dessen Maximum bei 76.85 eV liegt. Die Schwelle für den zweiten Peak lässt sich nur abschätzen, da sie von der höherenergetischen Flanke des ersten Peaks überdeckt wird. Sowohl die Differenz der Schwellenenergien als die der Maxima liegen im Bereich der Spin-Bahn-Aufspaltung der $4d$ -Niveaus von 1.96 eV. Die Schwellenenergien für beide Peaks liegen, wie in Abbildung 4.4 markiert, jeweils um die Energie des $n = 1$ - Exzitons höher als die Ionisationsenergien der beiden $4d$ -Zustände.

Die Breite der beiden Strukturen von etwa 1.5 bis 2 eV entspricht in etwa der Breite des Valenzbandes ΔE_{VB} [SKJ85]. Die experimentell bestimmten Werte für den Einsatz der Resonanzen sowie die Lage der Maxima sind in Tabelle 4.2 dargestellt. In der dritten Zeile finden sich die entsprechenden Werte für eine zweite, schwächer ausgeprägte Resonanz bei höheren Energien. Diese zweite Resonanz, die im entsprechenden Spektrum in Abbildung 4.23 dargestellt ist, entspricht der prompten Erzeugung von zwei sekundären Exziton.

Für die Doppelstruktur ergibt sich somit folgendes Bild: Überschreitet die Anregungsenergie die Schwellenenergie von $E_i^{5/2} + E_{ex} = 73.99$ eV, findet ein deutlicher Anstieg der Lumineszenz der prompten FE statt, das heißt, es entsteht ein zusätzlicher Kanal für die Erzeugung der prompten FE. Diese zusätzliche Exzitonproduktion erstreckt sich dann über die Breite des Valenzbandes, also bis $E_i^{5/2} + E_{ex} + \Delta E_{VB}$. Das ganze wiederholt sich für die stärker gebundenen $4d_{3/2}$ -Zustände ab der Schwellenenergie $E_i^{3/2} + E_{ex} = 76.04$ eV. Dieser Prozess weist somit starke Ähnlichkeiten zur Situation bei Anregungen aus dem Valenzband auf [SGK+99, Ste99] auf. Auch hier startet die Produktion prompter Exziton oberhalb von $E_g + E_{ex}$, und besitzt eine Doppelstruktur mit einem Abstand zwischen den Maxima, der der Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbands von etwa 1.37 eV entspricht. Allerdings weisen beide Peaks eine deutlich größere Breite auf. Dies ist dar-

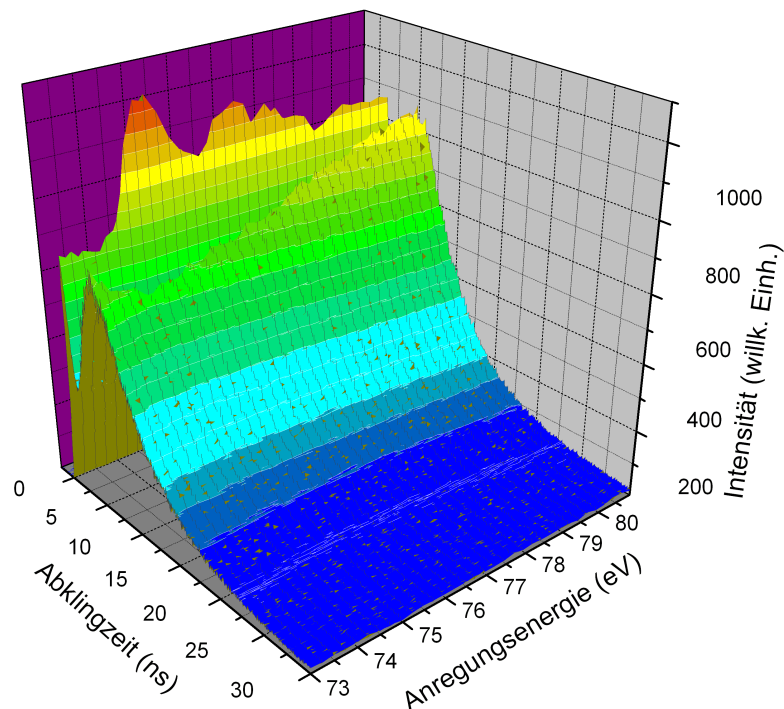


Abbildung 4.5: Abklingkurven des Xenon-FE im Energieintervall von 73 bis 81 eV als Funktion der Anregungsenergie, gemessen bei $T = 11.1$ K.

auf zurückzuführen, dass bei den Valenzbandanregungen die primären Löcher mit einer Energieverteilung erzeugt werden, die der Breite des Valenzbands entspricht, während die Innerschalenzustände praktisch keine Dispersion in den Lochzuständen aufweisen. Daher wird die Breite der Peaks im prompten Zeitfenster bei Innerschalenanregungen nur durch die Energieverteilung des sekundären Exzitons bestimmt, während bei der Valenzanregung noch die Energieverteilung des primär erzeugten Lochs hinzugerechnet werden muss.

Für die Erklärung der prompten Exzitonproduktion, sowie der Einsatzschwelle kommen die bereits in Kapitel 2.4 eingeführten Modelle des elektronischen Polaron-Komplexes, beziehungsweise das Multi-Parabolic Branch Band Model in Frage. Eine abschließende Diskussion dieser Modelle erfolgt am Ende dieses Kapitels, nachdem auch die Messungen zu Argon und Krypton vorgestellt wurden.

Die Änderung in der Zeitstruktur der FE-Lumineszenz im Bereich oberhalb von 74 eV wird besonders anschaulich in Abbildung 4.5. Bei diesen Messungen wurde eine Serie von Abklingkurven für verschiedene Anregungsenergien aufgenommen. Die Abklingkurven sind jeweils auf den Strahlstrom bei der entsprechenden Anregungsenergie normiert, so dass die Fläche unter den einzelnen Kurven dem zeitintegralen Signal aus dem Anregungsspektrum in Abb. 4.4 entspricht. Unterhalb der Schwellenenergie von 74.10 eV ist die Intensität im Maximum der verzögerten Lumineszenz höher als das Maxi-

zum prompten Emission. Oberhalb der Schwellenenergie erkennt man wiederum die Doppelstruktur der prompten Exzitonenerzeugung, während gleichzeitig eine deutliche Abschwächung der verzögerten FE-Lumineszenz auftritt.

Mit steigender Anregungsenergie gewinnt der verzögerte Anteil wieder Intensität auf Kosten der prompten Exzitonen, und ab etwa 79 eV ist das Verhältnis der Maxima wieder vergleichbar mit den Kurven für Anregungsenergien unterhalb der Schwellenenergie. Reicht die Anregungsenergie aus, dass das Elektron im Streuprozess ein Elektron-Loch-Paar bildet, was oberhalb der Energie $E_i^{5/2} + E_g = 74.93$ eV möglich ist,³ sollte sich entsprechend die Intensität im verzögerten Anteil der FE-Lumineszenz erhöhen. Diese zweite Schwelle ist in den mit Zeitfenstern aufgenommenen Spektren in Abbildung 4.4 nicht ausgeprägt, da das verwendete Zeitfenster noch einen Anteil des prompten FE-Signals mit misst.

In der dreidimensionalen Darstellung 4.5 markiert diese Stelle den Beginn des Anstiegs der Intensität im Maximum des verzögerten Signals. Hier zeigt sich ein Vorteil dieser Messmethode gegenüber der Zeitfenstertechnik, da bei letzterer Methode das mittlere Zeitfenster das Signal über einen Zeitraum von mehreren Nanosekunden mittelt, während in Bild 4.5 auch das Anregungsspektrum eines einzelnen Kanals, dessen Zeitauflösung nur durch den Detektor und die Länge des Anregungspulses begrenzt ist, betrachtet werden kann.

4.1.4 Anregungsspektren des Xenon-STE im Bereich der 4d-Übergänge

Abbildung 4.6 zeigt zeitaufgelöste Anregungsspektren des STE, gemessen bei 7.46 eV, wiederum im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von Haensel *et al.* Bei der gewählten Emissionsenergie wird überwiegend die schnelllebige Singulett-Komponente gemessen, wie auch der eingefügten Abklingkurve im Bild zu entnehmen ist.

Generell ist der Verlauf der Spektren für das STE sehr ähnlich wie im Fall der FE-Messungen 4.4. Es fällt jedoch auf, dass bei der Messung des FE die Modulationen aufgrund der Absorptionsänderungen deutlich ausgeprägter sind. Dies ist vor allem auf die unterschiedliche Qualität der Proben, die den Messungen zugrunde liegen, zurückzuführen. Anregungsspektren des FE an der Probe aus Abbildung 4.6, die in [VGK+00] präsentiert wurden, zeigen sowohl zeitintegral als auch im prompten Zeitfenster einen ähnlich schwachen Einfluss der Absorption. Bei Proben mit einer größeren Dichte an strukturellen Defekten ist der Einfluss der Absorptionstiefe auf die gemessene Lumineszenz schwächer als für Proben mit hoher struktureller Güte. Ähnlich wie das Intensitätsverhältnis von FE- und STE-Lumineszenz ist somit die „Dynamik“ aufgrund der Absorption ein Maß für die Probenqualität.

Ein absolut identischer Verlauf der zeitintegralen Spektren für FE und STE ist trotz

³Diese Schwellenenergie ist sowohl im MPBB-Modell, als auch im Electronic Polaron Modell vorhergesagt.

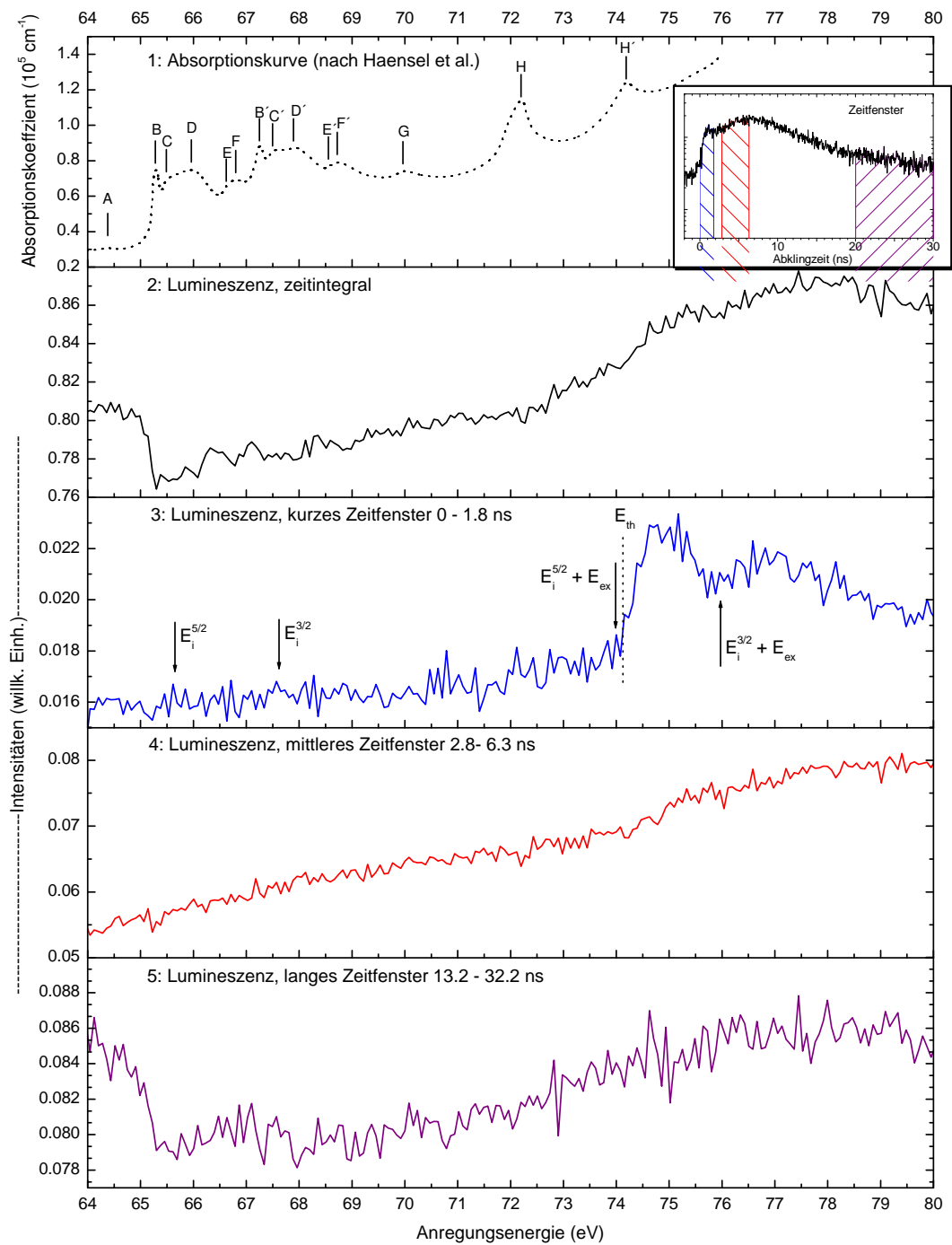


Abbildung 4.6: Zeitaufgelöste Anregungsspektren des Xenon-STE (Emissionsenergie $h\nu = 7.46 \text{ eV}$, Temperatur $T = 8.7 \text{ K}$) im Bereich der $4d$ -Übergänge. Primärauflösung 60 meV , Sekundärauflösung etwa 2.5 nm .

der großen Ähnlichkeit nicht zu erwarten, da sich das Intensitätsverhältnis der FE-Lumineszenz durch die Bestrahlung der Probe mit dem anregenden Licht verringert. Träte dieser Prozess nicht auf, würde man im gesamten Verlauf der Anregungsspektren ein konstantes Verhältnis von FE- zu STE-Signal erwarten, vergleichbar mit der Situation für Valenzanregungen oberhalb der Bandkante [Ste99].

Für das prompte Zeitfenster der STE-Anregungsspektren ergibt sich ein vergleichbarer Verlauf wie im Fall des FE. Oberhalb der Schwellenenergie E_{th} findet eine Erhöhung des Signals in Form einer Doppelstruktur statt. Form und Abstand der beiden Peaks ist vergleichbar mit dem entsprechenden Spektrum des FE. Lediglich die Peakhöhe ist bei den FE-Messungen größer, was sich aber einfach dadurch erklärt, dass im Fall des STE zum einen ein konstanter Untergrund des langlebigen Triplett-Zustands mitgemessen wird, welcher die prompte Exzitonenerzeugung maskiert, zum anderen wird der Singulett-Zustand nicht simultan mit der Anregung bevölkert, sondern erst mit einer kleinen Zeitverzögerung im Bereich von 1 ns über den Zwischenschritt des FE, was zu einer schlechter definierten Zeitstruktur führt. Eine ausführlichere Diskussion dieses Kaskadenprozesses findet sich bei Varding [Var94].

4.1.5 Anregungsspektren bei höheren Energien

Messungen der exzitonischen Lumineszenz bei höheren Anregungsenergien in Xenon sind aus verschiedenen Gründen schwerer zu interpretieren als für den Fall der $4d$ -Schalen. Von der experimentellen Seite stellt sich das Problem, dass vor allem die FE-Lumineszenz mit steigender Anregungsenergie durch Strahlenschädigung schnell an Intensität verliert, weshalb nur relativ kleine Signalstärken gemessen werden. Des Weiteren nimmt der Beitrag der Anregungen stark gebundener Innerschalelektronen am Gesamtsignal ab, so dass Energieabhängigkeiten diese Innerschalenanregungen eine schwache Modulation auf einem hohen Hintergrund nach sich ziehen. Aus diesen Gründen zeigen die Spektren ein relativ großes Rauschen, da sie so skaliert wurden, dass die Modulationen deutlich heraustreten.

Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass es zu diesen Zuständen nur wenige Veröffentlichungen gibt. Die Messungen von Haensel *et al.* [HKSK69] zeigen in Absorption für Energien von 142 eV und 150 eV schwache Strukturen, die sie durch $4p_{3/2}$ - und $4p_{1/2}$ -Übergänge erklären. Resca *et al.* [RRR78b] ermittelten mit ihrer nicht-strukturellen Theorie für die $4p_{3/2}$ -Übergänge eine Ionisationsenergie von 143.88 eV. In [STG+99] werden von Steinberger *et al.* Photoemissions- und Photostrommessungen an dünnen Xenon-Schichten für die $4p_{3/2}$ -Schale präsentiert, die im Vergleich zum Spektrum von Haensel *et al.* eine deutlich bessere Auflösung aufweisen. Die Autoren passen die Peaks in den Spektren mit einer Serie von Wannier-Exzitonen an und erhalten eine Ionisationschwelle von 145.1 ± 0.4 eV. Für die $3d$ -Übergänge liegt nur ein Absorptionsspektrum über den Bereich von 8 bis 800 eV aus [Son77] vor, aus dem eine genaue Energiepositionierung der Übergänge nicht möglich ist.

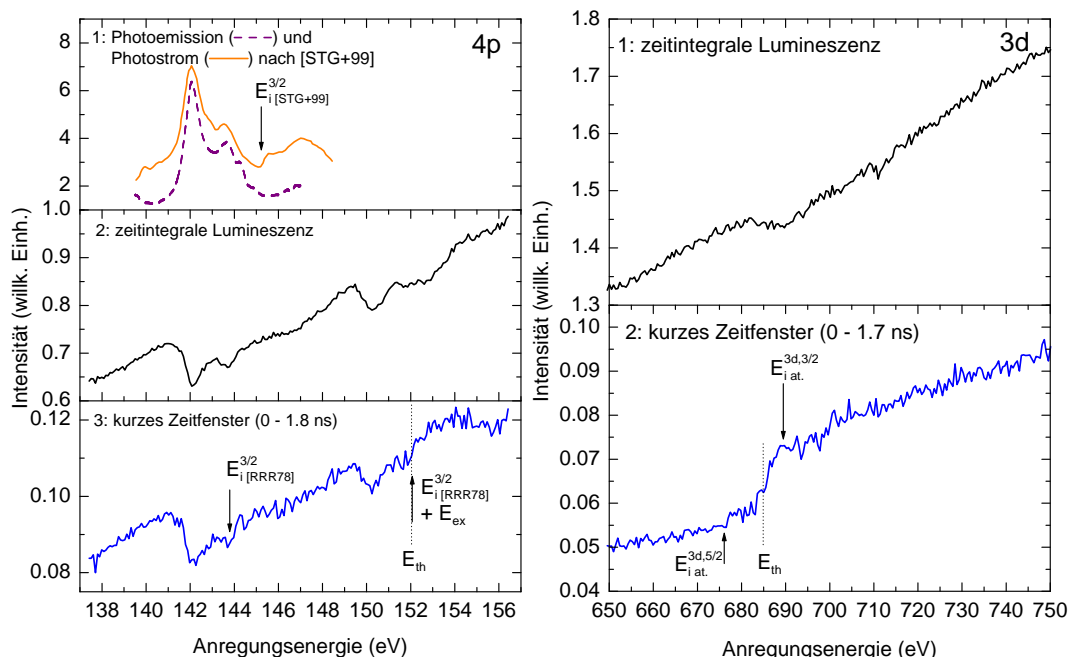


Abbildung 4.7: Linke Seite: Zeitaufgelöste Anregungsspektren des Xenon-FE im Bereich der $4p$ -Übergänge ($T = 8.7$ K, prim. Auflösung 0.1 eV), sowie Photoemissions- und Photostrommessungen gemessen an einer dünnen Xe-Schicht [STG+99]. Die Ionisationsenergien stammen aus [RRR78b]. Rechte Seite: zeitintegrale Lumineszenz und Lumineszenz im kurzen Zeitfenster des FE im Bereich der $3d$ -Kante ($T = 10.7$ K, Auflösung primär ≈ 0.5 eV). Die Energieskala kann hier nur ungefähr bestimmt werden (Ungenauigkeit 1 bis 2 eV). Als Referenz sind die Ionisationsschwellen für Anregungen der $3d$ -Schale bei Xe-Atomen angegeben [Son77].

Der Bereich der $4p$ -Schale

Die linke Seite von Abbildung 4.7 zeigt Anregungsspektren der zeitintegralen sowie der prompten FE-Lumineszenz für den Bereich der $4p$ -Schale. Die Anregungsenergie wurde mit Hilfe der Photoemissions- und Photostrommessungen von Steinberger *et al.* [STG+99] so korrigiert, dass die „Dips“ in den Anregungsspektren antikorreliert zu den Peaks in den Photoemissionsspektren liegen. Eine zu Vergleichszwecken durchgeführte Extrapolation der Energieabweichung für die Xenon- $4d$ und Krypton- $5d$ -Strukturen auf den Energiebereich von Abbildung 4.7 führt nur zu geringen Verschiebungen in der Energieskala der Anregungsspektren (im Bereich $0.1 - 0.2$ eV). Die bereits erwähnten Dips bei 142.1 und 143.8 eV werden von Steinberger der Anregung von Rumpffexzitonen unterhalb der $4p_{3/2}$ -Kante zugeordnet, entsprechend können die (von Steinberger nicht erfassten) Dips bei 150.2 und 152 eV der $4p_{1/2}$ -Kante zugesprochen werden.

Im kurzen Zeitfenster kann wieder ein Anstieg der Intensität im Vergleich zum zeitintegralen Spektrum oberhalb der Schwellenenergie $E_{th} \approx 152.1$ eV bis etwa 155 eV festgestellt werden. Allerdings ist der Einsatz der prompten Exzitonerzeugung im kurzen Zeitfenster in Abbildung 4.7 maskiert durch die Anregung der $4p_{1/2}$ -Rumpffexzitonen. Durch

	$E_i(4p_{3/2})$	$E_i^{\text{at}}(3d_{5/2})$	$E_i^{\text{at}}(3d_{3/2})$
<i>Resca et al.</i> [RRR78b]	143.88 eV		
<i>Steinberger et al.</i> [STG+99]	145.20 eV		
<i>Sonntag</i> [Son77]		676.7 eV	689.5 eV

Tabelle 4.3: Zusammenstellung von Literaturwerten für die Ionisationsschwellen der $4p_{3/2}$ - und $3d$ -Schalen in Xenon. Bei den Schwellenenergien für die $4p$ -Kante handelt es sich um Werte für den Festkörper, für die $3d$ -Schwellen wurden Werte für das Xenon-Atom verwendet.

Division des Spektrums im kurzen Zeitfenster mit dem zeitintegrale Spektren, wie sie für das $4p$ -Spektrum in Abbildung 4.23 durchgeführt wurde, wird diese Maskierung beseitigt, und die Schwellenenergie der Resonanz oberhalb von 152.1 eV ist klar erkennbar. Dies zeigt, dass auch oberhalb der $4p_{3/2}$ -Ionisationsschwelle der Prozess der prompten sekundären Exzitonenerzeugung auftritt. Das Maximum der Resonanz (wiederum nur im Verhältnisspektrum 4.23 deutlich ausgeprägt) liegt bei 152.9 eV, also um 0.8 eV oberhalb des Einsatzes der Resonanz. Diese Differenz ist ähnlich hoch wie im Fall der $4d_{5/2}$ -Anregung.

Eine interessante Konsequenz des Nachweises der prompten Resonanz betrifft die Einordnung der unterschiedlichen Energien für die Ionisationsschwellen, die in der Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Unter der Annahme, dass die Energieschwelle für die Resonanz E_{th} , genau wie im Fall der Valenzband- und der $4d$ -Anregungen, der Summe aus Ionisationsenergie und Exzitonenergie entspricht, ergibt sich aus der Photolumineszenz eine Ionisationsenergie für den $4p_{3/2}$ -Zustand von 143.74 eV. Dieser Wert liegt um 0.14 eV niedriger als die von *Resca et al.* angegebene Ionisationsenergie, also innerhalb der Ungenauigkeit der Energieskala. Ein Wert von 145.1 eV, wie von *Steinberger et al.* angegeben, liegt um 1.34 eV oberhalb des Wertes, der sich aus der Photolumineszenz ergibt. Die von *Steinberger et al.* verwendete Methode, eine Wannier-Serie an die Peaks in den gemessenen Photoemissionsspektren anzupassen, ist also zumindest für die $4p_{3/2}$ -Rumpfxzitonen mit hoher Wahrscheinlichkeit fehlerhaft. Ein weiteres Argument gegen den Wert von *Steinberger* ergibt sich aus der Differenz der Ionisationsenergien im Festkörper und im freien Atom [Son77], die für $4d$ - und $4p$ -Übergänge ähnlich sein sollte. Für die $4d$ -Zustände liegen die atomaren Ionisationsschwellen um 1.92 eV höher als im Festkörper. Die atomare Ionisationsenergie des $4p_{3/2}$ -Zustands liegt bei 145.5 eV, also um 1.62 eV höher als die von *Resca et al.* bestimmte Energie, jedoch nur um 0.4 eV oberhalb des Wertes von *Steinberger et al.*

Anregung der $3d$ -Kante in Xenon

Die rechte Seite in Abbildung 4.7 zeigt die zeitintegrale Lumineszenz des FE sowie Lumineszenz im kurzen Zeitfenster bei Anregung im Bereich der $3d$ -Schale. Unglücklicher-

weise liegen für diesen Energiebereich keine Veröffentlichungen an Xenonfestkörpern vor, zudem weisen die Spektren in diesem Energiebereich keine charakteristischen Strukturen auf, anhand derer die Energieskala geeicht werden kann. Für die Kalibrierung der Energieskala wurde daher eine gemittelte Energiekorrekturformel verwendet, die anhand von Daten verschiedener Benutzer der Beamline erstellt wurde. Für lumineszenzspektroskopische Messungen an der $1s$ -Kante von Sauerstoff (540 eV) in MgO-Kristallen, die von M. Kirm durchgeführt wurden, konnte mit dieser Formel eine gute Übereinstimmung mit Referenzmessungen erreicht werden. Für den Bereich der Xenon- $3d$ -Kante wird die Ungenauigkeit der Energieskala zu ± 5 eV angesetzt. Als Referenzwerte wurden in Bild 4.7 die Ionisationsschwellen für die $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ -Niveaus im Xenon-Atom eingezeichnet. Die entsprechenden Schwellen für den Festkörper sollten etwas niedriger sein.

Den Spektren ist wiederum ein deutlicher Anstieg in der prompten Exzitonlumineszenz bei Anregung oberhalb von etwa 685 eV zu entnehmen. In diesem Fall scheint der Anstieg jedoch nicht auf ein Band von wenigen Elektronenvolt beschränkt zu sein, sondern hat den Charakter einer Stufe im Anregungsspektrum. Eine Interpretation dieser Spektren ist jedoch schwierig, da hier abgesehen von der Ungenauigkeit in der Anregungsenergie noch Effekte der Strahlenschädigung durch die hohen Photonenenergien auftreten, die wiederum die Zeitstruktur der FE-Lumineszenz beeinflussen.

Abschließend soll noch erwähnt werden, dass auch Messungen vorliegen, die den Bereich oberhalb der $4p_{1/2}$ -Kante abdecken, allerdings mit schlechterer Statistik als die in Bild 4.7 gezeigten Spektren. In diesen Spektren ist keine resonante Erhöhung der prompten Lumineszenz im Bereich zwischen 156 und 170 eV zu erkennen. Da jedoch bereits die im Bild gezeigte Erhöhung oberhalb von 152.1 eV für die $4p_{3/2}$ -Schale schwach ausgeprägt ist, kann die Existenz einer entsprechenden Resonanz für die $4p_{1/2}$ -Schale aufgrund der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden. Spektren im Bereich der $4s$ -Schale (Ionisationsenergie des Atoms: 213 eV) zeigen keinerlei Strukturen, sowohl in zeitintegralen Anregungsspektren des FE, als auch im kurzen Zeitfenster. Dies ist nicht überraschend, da Übergänge aus einem s -Zustand in das ebenfalls s -artige Leitungsband verboten sind.

4.1.6 Änderung des Lumineszenzverhaltens während der Messungen

Im Zusammenhang mit der Diskussion der Lumineszenzspektren in Xenon wurde bereits die Abschwächung der Intensität der FE-Bande mit zunehmender Bestrahlungsdauer der Proben erwähnt. Die Abbildung 4.1 gibt ein Beispiel dafür, wie sich das Verhältnis der Intensitäten der FE-Linie zur STE-Bande innerhalb von 220 min verändert hat. Da sich diese Tilgung von FE-Lumineszenz auch auf den spektralen Verlauf der Anregungsspektren auswirkt, die ja typischerweise über einen Zeitraum von ein bis zwei Stunden hinweg aufgenommen werden, wurde exemplarisch die zeitliche Entwicklung der FE-Lumineszenz bei einer Anregungsenergie von 75.1 eV (Austrittsspalt SX700-Monochromator: 500 μm) gemessen. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Zeitgleich zu

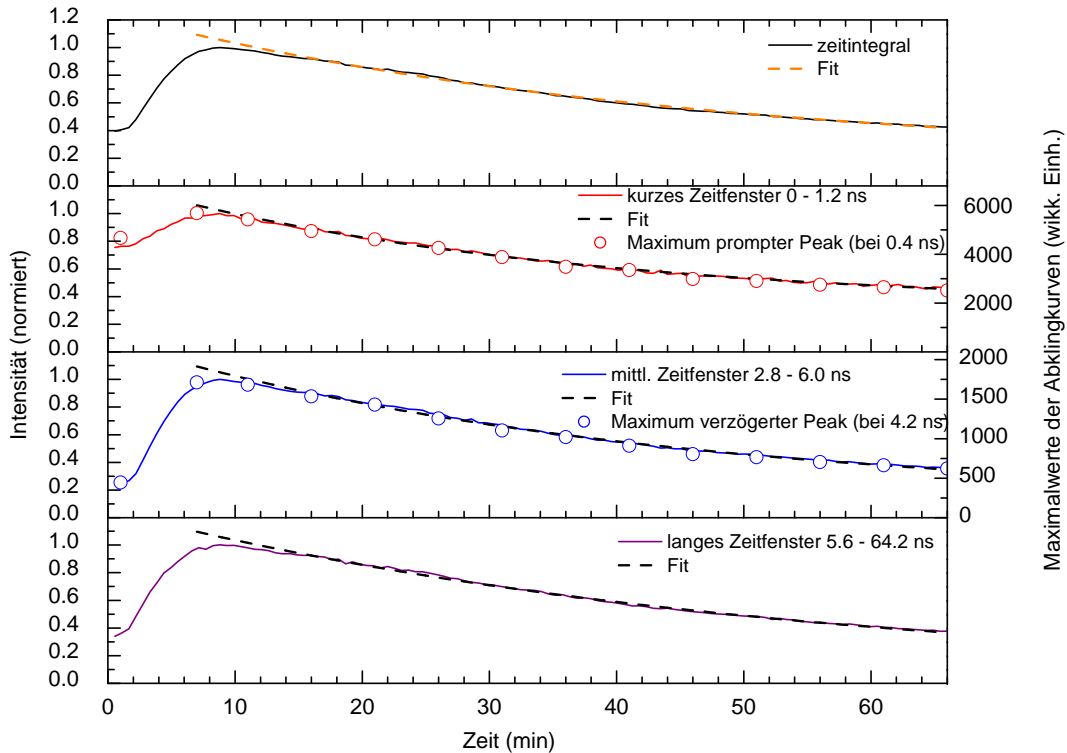


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Intensität des Xenon-FEs von der Bestrahlungsdauer für verschiedene Zeitfenster der Emission. Die Probe wurde bei 75.1 eV angeregt, die Temperatur beträgt 8.5 K. Für das kurze und mittlere Zeitfenster wurden zum Vergleich die Werte für die Maxima der zwei Peaks in den Abklingkurve aus Abb. 4.9 (Kreise) mit angegeben. Die gestrichelten Kurven wurden an die Messdaten nach Formel 4.1 im Intervall 13 - 66 min angefitet (siehe Text).

diesen Messungen wurden Abklingkurven des FE gemessen, die in Abbildung 4.9 dargestellt werden.

Ansteigen der Intensitäten in den ersten acht Minuten

In den Intensitätsverläufen der verschiedenen Zeitfenster, die alle auf den Wert Eins im Maximum normiert sind, lassen sich zwei Regionen unterscheiden. In den ersten 8 Minuten nach Beginn der Bestrahlung findet schnell ein kräftiger Anstieg des Signals statt, bis die Intensität in allen Zeitfenstern bei 8.8 Minuten ein Maximum erreicht. Es fällt auf, dass die Intensität zu Beginn der Messungen mit 24 % des Maximalwerts am kleinsten für das mittlere Zeitfenster ist, während im kurzen Zeitfenster bereits zu Beginn 75% der Maximalintensität erreicht werden. Ein Vergleich mit der Peakhöhe des prompten und des verzögerten Peaks der parallel gemessenen Abklingkurven bestätigt diese Ergebnisse (Kreise in Abbildung 4.8).

Die Abklingkurven in den ersten 11 Minuten in Abbildung 4.9 zeigen deutlich, wie sich dieser Intensitätsverlauf ausbildet. Die in der ersten Minute aufgenommene Abklingkurve

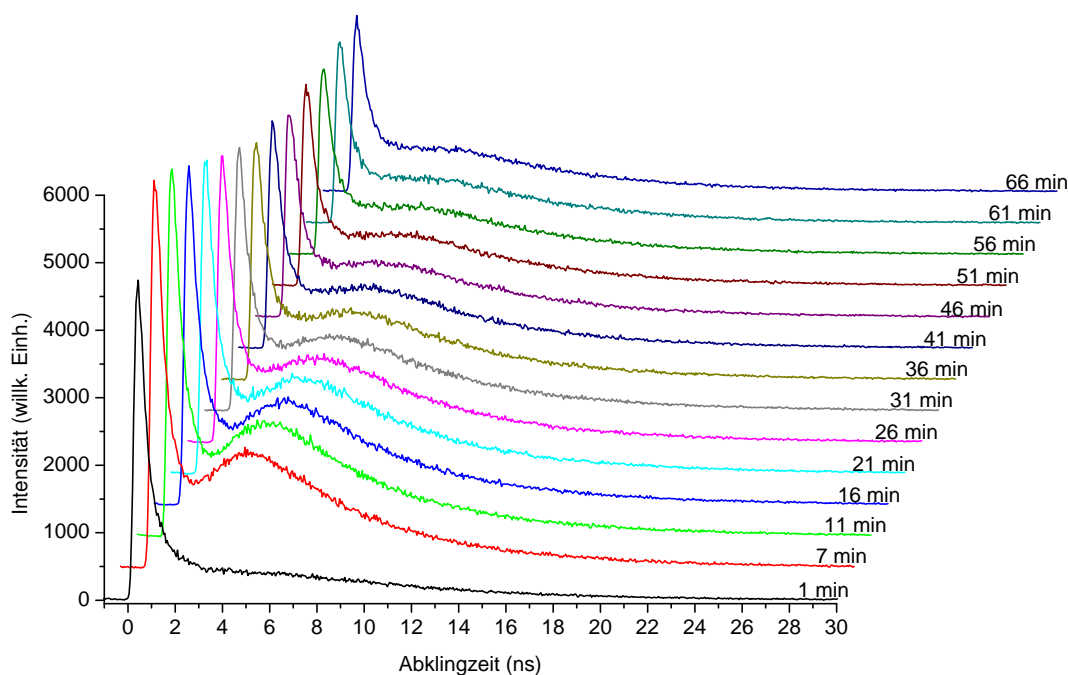


Abbildung 4.9: Änderung der Abklingkurven des Xenon-FEs mit der Bestrahlungsdauer. Die Messungen wurden gleichzeitig mit denen aus Abbildung 4.8 durchgeführt, und auf den Strahlstrom normiert.

weist nur ein sehr schwach ausgeprägtes verzögertes Band, welches bereits sechs Minuten später um einen Faktor vier stärker wird. Dieser Verlauf der Abklingkurven legt nahe, dass das Abklingverhalten zu Beginn der Bestrahlungszeit durch einen starken nichtstrahlenden Anteil mit Lebensdauern von wenigen Nanosekunden dominiert. Die nichtstrahlenden Prozesse beeinträchtigen bereits den prompten Peak, schlagen allerdings wesentlich stärker bei der verzögerten Lumineszenz der sekundären Exzitonen durch, die durch Relaxation von Leitungsbandelektronen bevölkert werden.

Zur möglichen Erklärung für diesen Effekt können drei Prozesse beitragen, die für Exzitonen und Ladungsträger unterschiedliches Gewicht haben können.

- Die Probe ist zu Beginn der Messungen mit einer Schicht von Restgasatomen bedeckt, welche als Falle für diffundierende Exzitonen und Ladungsträger fungieren.⁴ Durch die Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung werden die Restgasatome zur Desorption angeregt, so dass nach einigen Minuten die „nackte“ Probe frei liegt. Dieser Prozess wurde bereits früher bei Messungen an Xe und Kr beobachtet [VBF+93].
- Im Volumen des Kristalls tilgen zu Beginn der Bestrahlung Kristallfehler wie Fehlstellen und Verwerfungen sowie Fremdatome einen Teil der Exzitonen und La-

⁴Bei einem Vakuumdruck im Bereich unter 10^{-9} mbar und einem „sticking factor“ von eins liegt die Zeitspanne bis zur vollständigen Bedeckung einer frischen Oberfläche im Bereich von einer Stunde.

	Offset I_∞	Amplitude I_0	Lebensdauer τ (min)
zeitintegrale Lumineszenz	0.18 ± 0.02	1.069 ± 0.01	44.1 ± 1.6
kurzes Zeitfenster	0.32 ± 0.01	0.904 ± 0.006	34.8 ± 1.2
mittleres Zeitfenster	0.12 ± 0.02	1.157 ± 0.008	40.7 ± 1.4
langes Zeitfenster	0.034 ± 0.03	1.219 ± 0.008	50.9 ± 2.2

Tabelle 4.4: Fitparameter für die exponentielle Verringerung der Intensität nach Formel 4.1 in verschiedenen Zeitfenstern aus Abbildung 4.8, angepasst für Zeiten zwischen 13.2 und 66 min.

dungsträger. Ein Teil dieser Fallen wird zu Beginn der Bestrahlung besetzt, so dass sie nicht mehr am Tilgungsprozess teilnehmen.

- Durch die Photoemission von oberflächennahen Elektronen des ursprünglich neutralen Kristalls wird die Oberflächenschicht positiv aufgeladen. Durch die somit ansteigende Lochdichte wird die Rekombinationswahrscheinlichkeit für Leitungselektronen erhöht, was wiederum die Intensität des verzögerten Lumineszenz steigert. Auch ein Teil der bereits erwähnten Volumen-Traps führt zu lokalisierten Ladungen, die das Rekombinationsverhalten beeinflussen.

Abfallen der Intensitäten für größere Bestrahlungszeiten

Nach Erreichen des Maximalwerts bei 8.8 Minuten ist in allen Zeitfenstern in Abbildung 4.8 ein gleichmäßiges Abklingen der Intensitäten in allen Zeitfenstern zu beobachten. Diese Intensitätsänderung $I_{\text{FE}}(t)$ der im Maximum auf eins normierten Spektren kann, für Zeiten ab 13 min, gut durch eine Exponentialfunktion der Ausgangshöhe I_0 für $t = 0$ und der Lebensdauer τ und einen konstantem Untergrund I_∞ in der Form

$$I_{\text{FE}}(t) = I_\infty + I_0 e^{-t/\tau} \quad (4.1)$$

gefittet werden. Die Ergebnisse für die Fitparameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Ein Vergleich der Werte für den Offset y_0 bestätigt, wie es die Bilder 4.8 und 4.9 nahe legen, dass wiederum die prompte Lumineszenz die geringste Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer aufweist, während im langen Zeitfenster die Abnahme am stärksten ausgeprägt ist. Die Unterschiede in den individuellen Lebensdauern nehmen mit steigendem Wert des Offsets y_0 ab, liegen aber alle im ähnlichen Bereich zwischen 34.8 und 50.8 ns. Ein Ansatzpunkt ist, dass die Bestrahlung neben dem oben bereits eingeführten Ausheilungsprozess für Fehlstellen selbst Defekte im Kristall erzeugt [Itoh98, IS01, KM97]. Hierbei handelt es sich typischerweise um Null-dimensionale Fehlstellen, an denen im verstärkten Maße Selbstlokalisierung in STE-Zustände auftritt. Für Xe und Kr wurde von Varding eine ähnliche, wenn auch schwächere Reduktion der FE-Intensität auch bei direkter Anregung der Exzitonen sowie bei Valenzbandanregungen beobachtet [VBF+93].

Fugol et al. führen die Defektbildung in den Edelgasen auf den Lokalisierungsprozess der Exzitonen zurück [FOGS92, FSOG93].

Abschließend bleibt festzustellen, dass dieser Effekt der Intensitätsmodulation von einer Reihe von Parametern abhängt, wie Temperatur, Anregungsenergie, -intensität, Kristallqualität und Probenkammerdruck. Die Zahlenwerte der Tabelle 4.4 haben daher nur exemplarischen Wert für die hier vorgestellten Messungen. Weitere Untersuchungen zu diesem Thema wären daher wünschenswert. Die weiter oben in diesem Kapitel vorgestellten Messungen am FE und STE sind jeweils für Probenorte aufgenommen worden, die bereits eine längere Zeit (> 1 h) bestrahlt wurden. Dennoch darf speziell die Abschwächung des FE-Signals bei der Interpretation der Ergebnisse nicht unbeachtet bleiben.

4.2 Zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie der $3d$ -Übergänge in Krypton

Xenon und Krypton weisen in viele physikalische Eigenschaften eine große Verwandtschaft auf. Dies zeigt sich auch in der Photolumineszenzspektroskopie der beiden Systeme, beispielsweise in der Koexistenz der Emission des freien und des lokalisierten Exzitons. Vom experimentellen Standpunkt aus betrachtet ist Xenon das leichter zu handhabende System, vor allem auf Grund der Empfindlichkeit der Kryptonkristalle auf Xenonverunreinigungen, aber auch wegen der stärker ausgeprägten FE-Linie in Xenon. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden die ersten Proben mit Kryptongas minderer Qualität mit deutlich nachweisbaren Xe-Spuren präpariert, während die späteren Proben aus nahezu xenonfreiem Krypton präpariert wurden. Dieser Umstand ermöglicht es, auch den Einfluss der Xenondotierung auf das Lumineszenzverhalten zu betrachten.

4.2.1 Emissionsspektren von reinen und dotierten Kryptonproben

FE und STE in undotierten Kryptonestkörpern

Ein typisches Emissionsspektrum einer „guten“ Kryptonprobe aus praktisch xenonfreiem Ausgangsgas ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Analog zur Xenonemission (Abb. 4.1) ist ein deutlich ausgeprägtes Band des lokalisierten Exzitons (m-STE) zwischen 135 und 260 nm zu erkennen, sowie bei höheren Energien die Linie des freien Exzitons mit einem Maximum bei 122.3 nm (10.13 eV). Im Vergleich zu Xenon ist das Verhältnis der FE- und STE-Intensität wesentlich kleiner. Dies erklärt sich aus der im Vergleich zu Xenon kleineren Energiebarriere zwischen dem FE- und STE-Zustand in Krypton[SKJ85].

Es ist bekannt, dass die Form der STE-Bande eine starke Probenabhängigkeit aufweist [KKVZ02]. Sowohl Xenonverunreinigungen in der Kryptonmatrix als auch eine große Dichte von Gitterfehlern führt zum Auftreten von breiten Bändern, die sich spektral mit

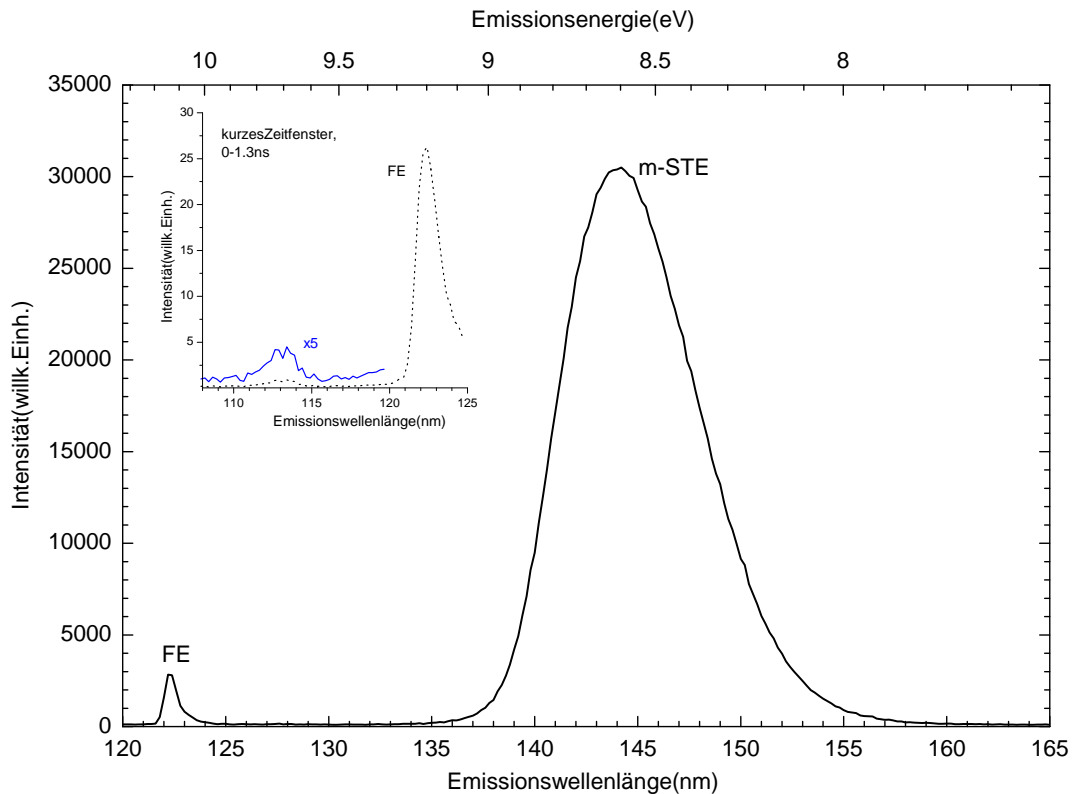


Abbildung 4.10: Typisches Lumineszenzspektrum einer xenonfreien Kryptonprobe, angeregt bei 89 eV (Temperatur 13.5 K, Auflösung Sekundärmonochromator 0.9 nm). Das kleine Bild zeigt eine Emissionslinie bei 113 nm (10.97 eV), die nur im kurzen Zeitfenster beobachtet wurde ($T = 10.9$ K, Auflösung 1.8 nm).

der Emission des ungestörten m-STEs überlagern. Auch bei den hier untersuchten Proben gibt es, aufgrund der nicht absolut identischen Präparationsbedingungen, leichte Unterschiede in der Lage der Maxima und der Halbwertsbreite (FWHM) der STE-Banden verschiedener Proben.

Weitere Emissionsstrukturen der undotierten Proben

Ein interessantes Detail der Emissionsspektren ist eher zufällig nach Abschluss der Messungen aufgefallen. Im kurzen Zeitfenster bei Emissionswellenlängen unterhalb der FE-Emission (siehe kleines Bild in Abbildung 4.10) ist bei 113 nm (10.97 eV) ist schwach ausgeprägt eine auflösungsbegrenzte Linie zu beobachten. Leider ist dieser Wellenlängenbereich nur in wenigen Spektren erfasst worden, die Emissionslinie kann jedoch in verschiedenen Spektren an unterschiedlichen Proben nachgewiesen werden. Weder im zeit-integralen noch im mittleren Zeitfenster (typischerweise 3 - 4 ns Verzögerung) ist eine entsprechende Struktur zu erkennen, was dafür spricht, dass diese Linie kein „Geistbild“ des FE darstellt. Aufgrund der schlechten Datenlage kann über den Ursprung dieser Emis-

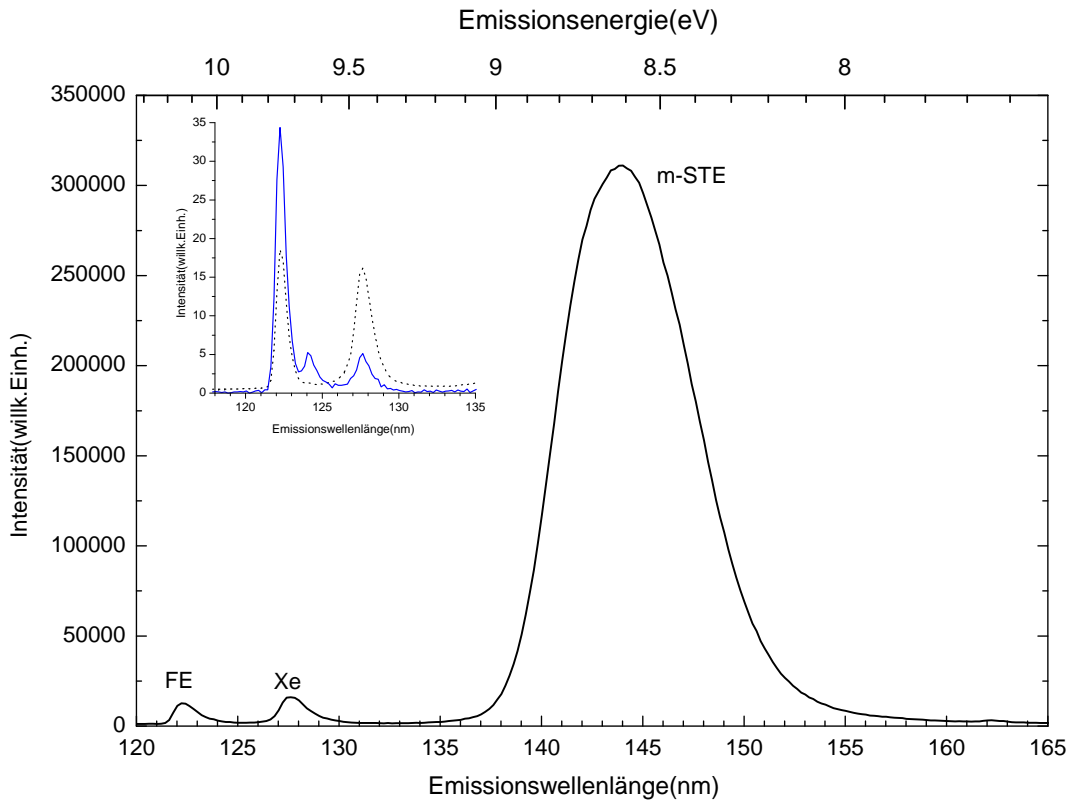


Abbildung 4.11: Typisches Lumineszenzspektrum einer xenodotierten Kryptonprobe, angeregt bei 89 eV (Auflösung 1.0 nm, Temperatur 9.3 K). Kleines Bild: Bereich des FE mit höherer Auflösung von 0.7 nm bei $T = 12.3$ K gemessen. Die durchgezogene Linie zeigt das kurze Zeitfenster, die gepunktete entspricht dem zeitintegralen Signal.

sion nur spekuliert werden, die Emissionsenergie liegt allerdings nahe an der Energie des $\Gamma(1/2)$ -Exzitons von 10.87 eV (gemittelt aus [Bal62, Sai76]), welche aus Reflektionspektren ermittelt wurde. Eine vergleichbare Struktur in den Xenon-Spektren wurde nicht beobachtet, allerdings wurden Xe-Emissionsspektren mit hinreichender Auflösung nur für Wellenlängen > 140 nm gemessen. Es wären weitere Messungen, vorzugsweise mit einem höher auflösenden Sekundärmonochromator, notwendig, um die Natur dieser extrem schwachen Linie aufzuklären.

Sowohl die Proben aus dem unkontaminierten Krypton, als auch diejenigen mit Xenon-dotierung zeigen rotverschoben zur FE-Linie eine Nebenlinie bei 124.1 nm (9.99 eV) im kurzen Zeitfenster. Eine solche Linie wurde weder in den zeitintegral gemessenen Spektren von Varding noch in den Spektren von Kisand [Var94, Kis01] nachgewiesen. Die kurze Lebensdauer dieses Zustands sowie die energetische Lage nahe am FE legt nahe, dass die Linie bei 9.99 eV den gleichen Ursprung wie die 8.21-eV-Linie in Xenon hat, und somit als „hot luminescence“ hochangeregter Schwingungszustände des STE interpretiert werden kann.

Emission der xenodotierten Kryptonproben

Charakteristisch für die Xe-Dotierung in Kryptonfestkörpern ist die Bande bei 127.5 nm (9.71 eV), die im Emissionsspektrum 4.11 deutlich ausgeprägt ist. In der Arbeit von Varding wurde diese Bande mit hoher Auflösung bei verschiedenen Anregungsenergien unterhalb der Bandlückenenergie in Krypton gemessen, und es konnten drei 1P_1 -Anregungszustände des Xenonatoms bei 9.70, 9.66 und 9.56 eV nachgewiesen werden, die unterschiedlichen Einbauplätzen zugeordnet werden [Var94]. Das kleine Bild in Abbildung 4.11 zeigt die Xenonemission in besserer Auflösung. Das Auftreten der verschiedenen Xenonlinien führt zu einer leichten Verbreiterung im Vergleich zum FE. Das Verhältnis der Intensitäten im kurzen Zeitfenster sowie der zeitintegralen Messung zeigt deutlich, dass die Xenonemission eine wesentlich längere Lebensdauer als das FE besitzt. Auf die Zeitstruktur der Xenonemission wird im nächsten Abschnitt weiter eingegangen.

4.2.2 Abklingkurven in Krypton

Aus Messungen des STE in xenodotierten Kryptonproben im Valenzbereich, wie sie von Varding und Kisand durchgeführt wurden, können auch unter der m-STE-Bande Xenonzustände identifiziert werden. Auf der hochenergetischen Flanke der Bande liegen die Xe-^3P_1 -Zustände, auf der niederenergetischen Seite findet sich die wesentlich breitbandigere Emission des $(\text{XeKr})^*$ -Exzimers. Bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Emissionsspektren an xenonfreien und -dotierten Kryptonproben treten keine deutlichen Unterschiede im Verlauf der STE-Bande auf. Dies kann damit zusammenhängen, dass die Xenonkonzentration des kontaminierten Gases kleiner als bei Varding und Kisand war.

Abklingkurven des freien Exzitons

Die Abklingkurven des freien Exzitons in Krypton, wie sie exemplarisch in Abbildung 4.12 gezeigt ist, weist ähnlich wie in Xenon (Abbildung 4.2) einen anregungssynchronen Peak mit der Lebensdauer des freien Exzitons bei direkter Anregung sowie einen zeitlich verzögerte Anteil mit längerer Abklingzeit auf. Im direkten Vergleich mit dem Xenon-FE fällt auf, dass der prompte Peak im Verhältnis zum verzögerten Anteil deutlich stärker ausfällt (dies wird vor allem bei linearer Skalierung der Kurven deutlich). Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass bei der Elektron-Elektron-Streuung energiereicher Photoelektronen in Krypton die Erzeugung sekundärer Exzitonen gegenüber der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren bevorzugt wird. Das verzögerte Band in der Abklingkurve ist, wie im Fall des Xenons (Abbildung 4.2), auf verzögerte Elektron-Loch-Rekombinationen zurückzuführen. Auf die Details dieses Anteils der Abklingkurven wird im Rahmen der Simulationsrechnungen zum Einfluss der Anregungsdichte noch weiter eingegangen.

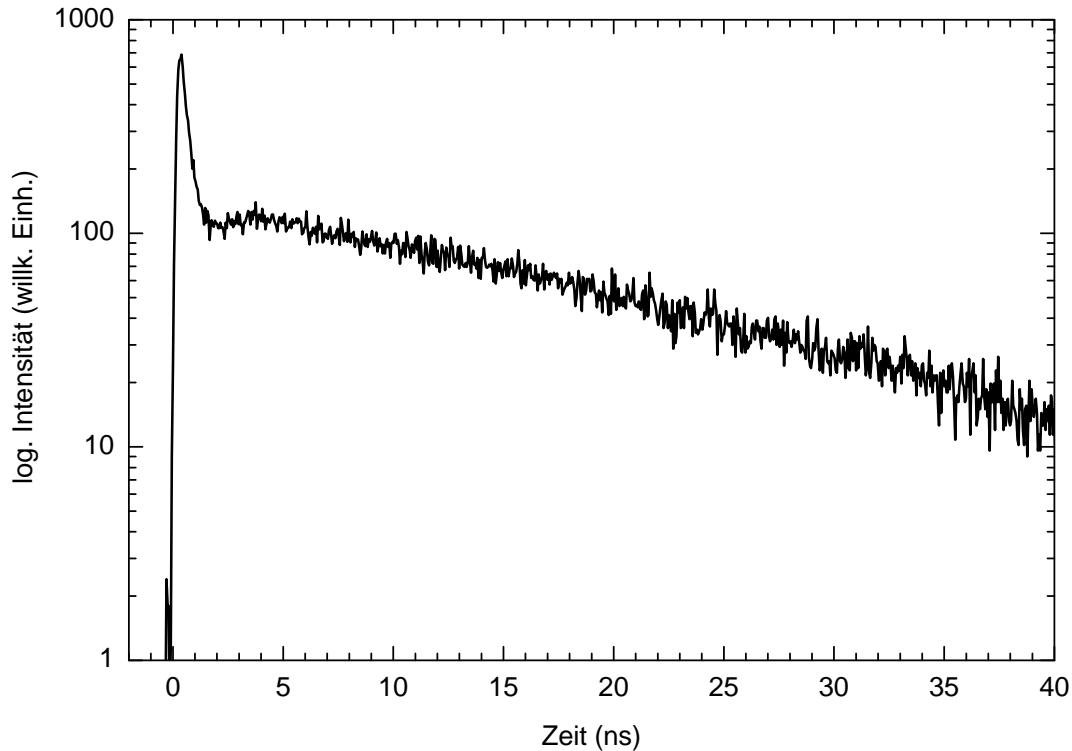


Abbildung 4.12: Typische Abklingkurve des FE in Krypton (122.3 nm), angeregt bei 89 eV. Die Temperatur betrug 11.1 K.

Abklingkurven weiterer Emissionen in Krypton

Abklingkurven weiterer Emissionsstrukturen sind in Bild 4.13 dargestellt. In der Abbildung oben ist zu Vergleichszwecken die Abklingkurve des FE dargestellt. In der zweiten Reihe ist die Abklingkurve der 124.3-nm-Linie dargestellt. Diese Linie besitzt wie das FE einen prompten Peak, allerdings mit deutlich kürzerer Lebensdauer, sowie ein schwächer ausgeprägtes, breites Band, welches die Charakteristik der FE-Emission durch verzögerte Rekombination aufweist. Die Verwandtschaft zur 151.2-nm-Linie in Xenon (zweite Reihe in Abbildung 4.3) ist deutlich.

Auch im Abklingverhalten der Xenonverunreinigung bei 127.5 nm (dritte Reihe in Bild 4.13) besteht eine Trennung zwischen einem prompten Peak mit einer gegenüber dem FE in Krypton deutlich längeren Lebensdauer, und einem verzögerten Band, welches eine ähnliche Struktur wie das FE in Krypton aufweist. Das Maximum des prompten Peaks wird erst nach dem Peak des Krypton-FE erreicht. Der Verlauf der Abklingkurve für die 127.5-nm-Emission lässt sich als Faltung des Krypton-FE mit der Lebensdauer des Xenonzentrums deuten [Kis01]. Dies zeigt, dass die Anregung der Xenonverunreinigungen in der Kryptonmatrix über die Exziton der Kryptonmatrix erfolgt und nicht über Ladungsträgereinfang.

Die unterste Reihe in Abbildung 4.13 zeigt eine Abklingkurve des STE gemessen an

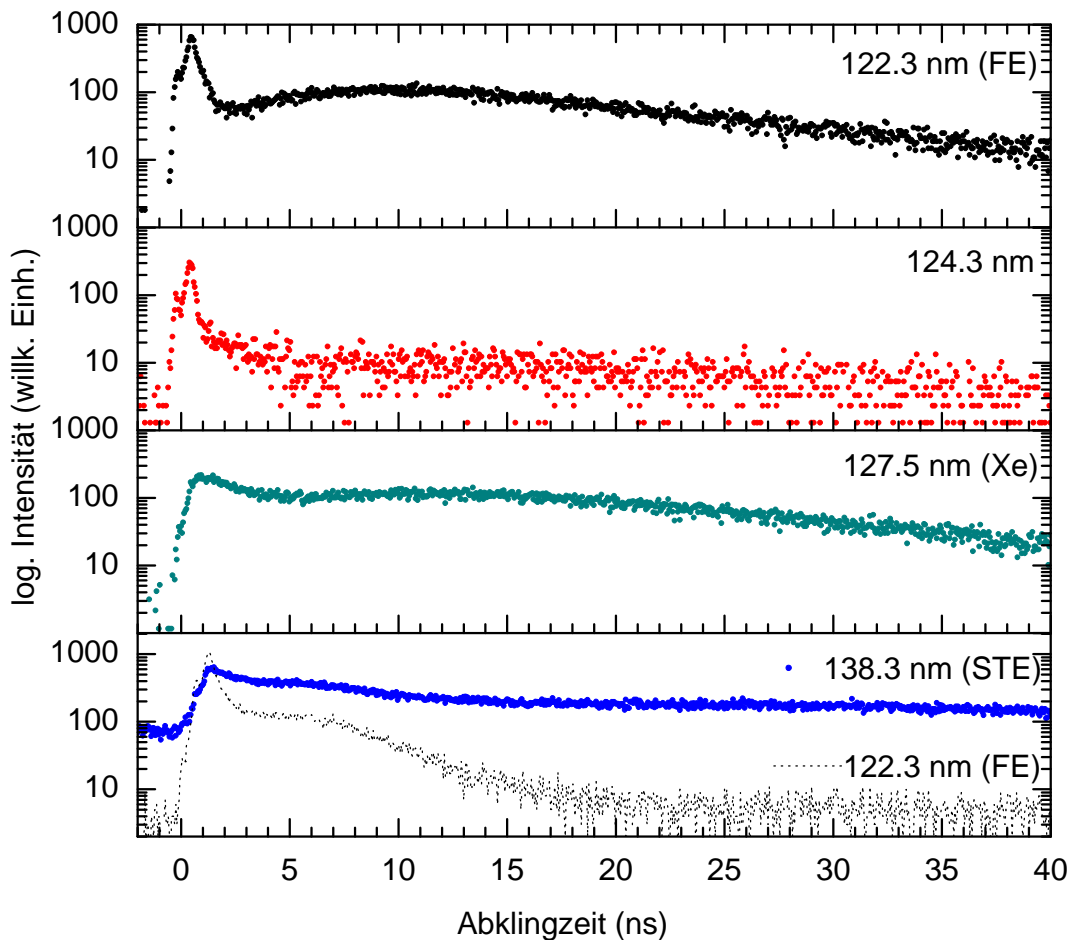


Abbildung 4.13: Abklingkurven verschiedener Emissionen in Krypton, angeregt bei 89 eV für die drei oberen Kurven (bei $T = 11$ K) an einer Probe aus xenondotiertem Gas, beziehungsweise 91 eV für die Kurven in der untersten Reihe, gemessen an einer Probe aus unkontaminiertem Gas bei $T = 9.4$ K.

der höherenergetischen Flanke bei 138.3 nm, und zum Vergleich die Abklingkurve des FE in dieser Probe, jeweils angeregt bei 92 eV. Diese Kurven wurden an einer anderen Probe als die zuvor behandelten Abklingkurven gemessen. Der verzögerte Anteil an der FE-Emission klingt deutlich schneller ab als in der Messung in der oberen Reihe. Dies dürfte mit der kleineren Temperatur bei der Probenpräparation (80 K statt 84 K) zusammenhängen, die zu einer größeren Dichte von Kristallfehlern und kleineren Kristalliten führt, was wiederum zu einer stärkeren Trappingrate für die Ladungsträger führt.

Die Abklingkurve des STE weist große Ähnlichkeit zum Pendant in Xenon auf. Es kann eine lange Triplet- und eine schnelle Singulettkomponente unterschieden werden, und die Bevölkung des STE-Zustands aus dem FE führt zu einem verzögerten Anstieg des Triplettsignals nach der Anregung. Des Weiteren wirkt sich die verzögerte Bildung von FE durch relaxierte Elektron-Loch-Paaren auch auf die schnelle Komponente der STE-

Abklingkurve aus. Dies wird aus dem „Buckel“ der STE-Abklingkurve zwischen 4 und 10 ns deutlich, dessen Form in der vergleichbar mit der verzögerten Komponente der FE-Abklingkurve ist.

4.2.3 Lumineszenz in Kr nach Anregung im Bereich der 3d-Übergänge

Anregungsspektren des FE

Zeitaufgelöste Anregungsspektren des FE in Krypton, zusammen mit Absorptionmessungen von Haensel *et al.* [HKSK69] sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die verschiedenen Peaks im Absorptionsspektrum sind analog zu Haensel gekennzeichnet, wobei Spin-Bahn-aufgespaltene Peaks mit gleichen Buchstaben versehen sind. Die verschiedenen Peaks im Absorptionsspektrum werden ähnlich wie im Fall von Xenon interpretiert, insbesondere ordnet Haensel die Peaks A, B, C, B', C' Rumpfexzitonen zu. Mit Hilfe der Wannier-Formel für die Exziton-Bindungsenergien ermittelt Haensel Ionisationsschwellen von $E_i^{5/2} = 92.3$ eV und $E_i^{3/2} = 93.5$ eV. Resca *et al.* erhalten mittels der nicht-strukturellen Theorie aus Haensels Messungen Ionisationsschwellen von 92.32 und 93.58 eV [RRR78b]. Von Kassühlke wurden ebenfalls für die Kr-3d-Kante TEY-Messungen durchgeführt, die, ähnlich wie im Fall von Xenon, zu sehr ähnlichen Spektren wie bei Haensel führen [Kass99]. Aus Kassühlkes Photoelektronenspektren für Anregungen im 3d-Bereich wurden die Ionisationsschwellen zu 92.22 eV bzw. 93.42 eV bestimmt.

Der Bereich der Rumpfexzitonen

Wie bereits im Fall der Xenonmessungen weist die Lumineszenz von Krypton im Bereich der 3d-Kante eine deutliche Antikorrelation zur Absorption auf. Diese ist allerdings, speziell im Bereich der Rumpfexzitonübergänge, weitaus schwächer für die Lumineszenz im kurzen Zeitfenster (mittlere Reihe in Abbildung 4.14) ausgeprägt als den anderen Lumineszenzspektren. Dieser Effekt führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer im verzögerten Anteil der Abklingkurven im Bereich der resonanten Rumpfexzitonanregung.

Abbildung 4.15 zeigt diesen Effekt besonders deutlich. In diesem Bild ist eine Serie von Abklingkurven für verschiedene Energien, ähnlich wie in Abbildung 4.5 als Konturplot dargestellt. Die einzelnen Abklingkurven in Bild 4.15 sind auf gleiche Werte im Maximum des prompten Peaks normiert, so dass Höhenunterschiede aufgrund der verschiedenen Lumineszenzintensitäten, wie sie im zeitintegralen Spektrum in Bild 4.14 dargestellt sind, ausgeglichen werden. Die Intervalle der einzelnen Abstufungen folgen einer logarithmischen Skala. Bei resonanter Anregung der Rumpfexzitonen (speziell die Peaks B und B' nach Haensel *et al.*) ist die verzögerte Lumineszenz deutlich verzögert gegenüber den benachbarten Bereichen. Bei Anregungsenergien unterhalb des „B“-Peaks weist die verzögerte Lumineszenz einen stärkeren Anteil bei größeren Abklingzeiten auf

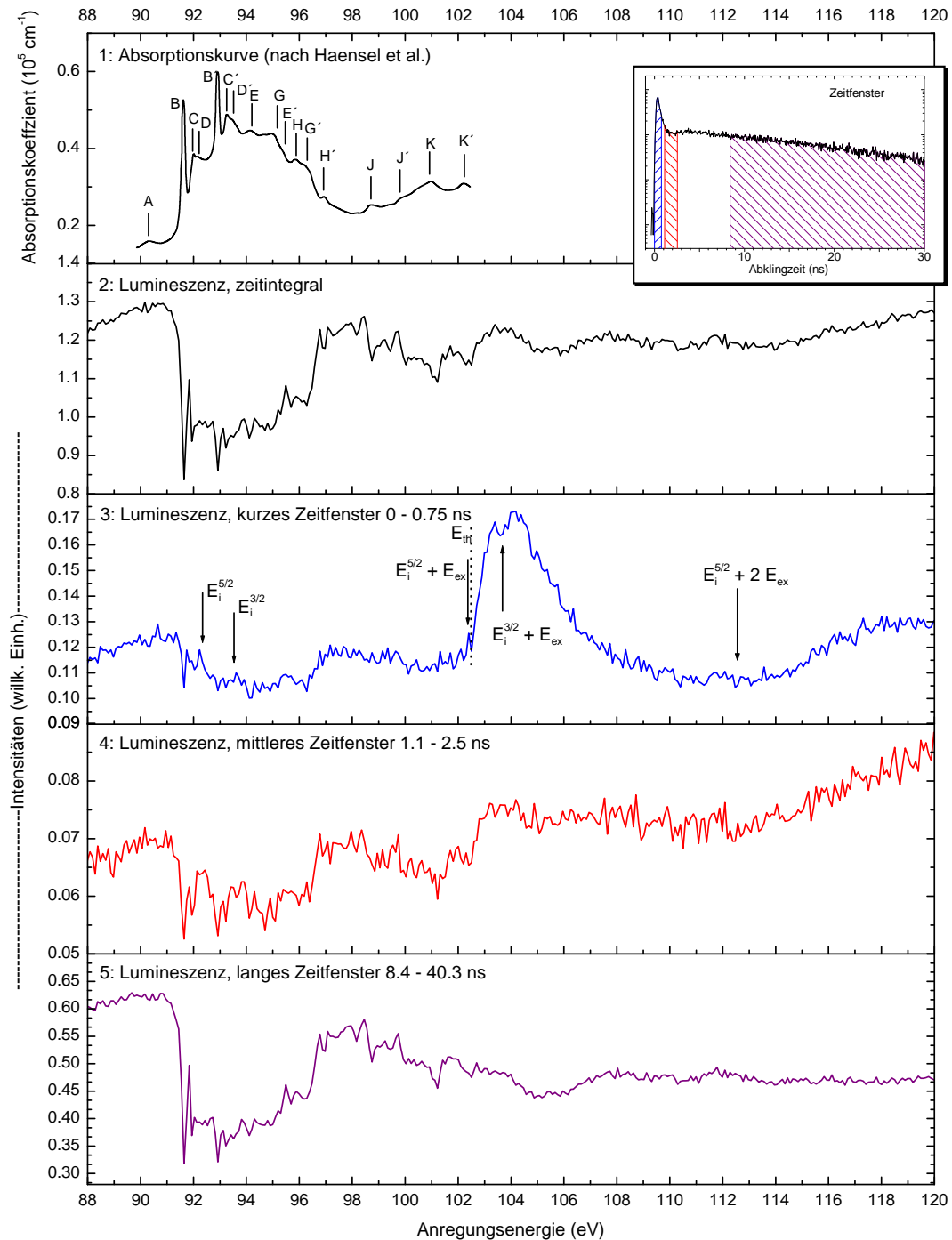


Abbildung 4.14: Zeitaufgelöste Anregungsspektren des FE in Krypton im Bereich der 3d-Anregungen. Die Anregungsspektren wurden bei 12.3 K gemessen, die Auflösung des Primärmochromators lag bei etwa 80 meV, die des sekundären Monochromators bei etwa 1.5 nm. Die Bezeichnungen für die Peaks im Absorptionsspektrum entsprechen denen von Haensel verwendeten [HKS69], die Lage der Ionisationsschwellen $E_i^{5/2}$ und $E_i^{3/2}$ wurde der Arbeit von Kassühlke entnommen (siehe Text) [Kass99].

	$E_i^{5/2}$	$E_i^{3/2}$
<i>Haensel et al. [HKSK69]</i>	92.3 eV	93.5 eV
<i>Resca et al. [RRR78b]</i>	92.32 eV	93.58 eV
<i>Kassühlke [Kass99]</i>	92.22 eV	93.42 eV
<i>arithm. Mittel</i>	92.28 eV	93.50 eV

Tabelle 4.5: Zusammenstellung von Literaturwerten für die Ionisationsschwellen der $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ -Schalen in festem Krypton. Für diese Arbeit wurde jeweils das arithmetische Mittel aus den drei Literaturwerten verwendet.

als oberhalb diese Peaks. Die Verkürzung der Lebensdauer oberhalb der Schwelle zur Anregung von Rumpfxzitonen kann mit einer Änderung in der Verteilung zwischen prompten und verzögerten Exzitonen erklärt werden. Diese Änderung wird deutlich, wenn man das Verhältnisspektrum aus kurzem Zeitfenster und zeitintegraler Lumineszenz betrachtet (mittleres Spektrum in Abbildung 4.24). Interessanterweise ist im Fall der Xe-4d-Rumpfxzitonen keine solche Verkürzung zu beobachten (3. Reihe in Abbildung 4.23).

Die Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens zwischen den beiden Edelgasen liegt im stärkeren Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei Erreichen der Rumpfxzitonanregungen in Krypton im Vergleich zu Xenon. Dies bedeutet, dass die Rumpfanregungen in Krypton deutlich näher an der Oberfläche des Kristalls stattfinden als die Anregungen bei kleinerer Photonenenergie. Dies kann zu einer stärkeren Tilgung von Ladungsträgern gegenüber direkt erzeugten Exzitonen führen, wodurch der Anteil verzögerter Exzitonen durch Rekombination von Elektronen und Löchern gegenüber prompt gebildeten Exzitonen zurückgeht.

Die Resonanz im kurzen Zeitfenster oberhalb von 102 eV

Im Energiebereich ab 102 eV zeigt das kurze Zeitfenster eine Struktur ähnlich zu der, die in den Xenonspektren oberhalb von 74 eV auftritt. Aufgrund der geringeren Spin-Bahn-Aufspaltung der Kr-3d-Niveaus gegenüber den Xe-4d-Zuständen überlappen die zu $j = 5/2$ und $j = 3/2$ gehörigen Peaks stark. Aus den Messungen kann für die Resonanz eine Schwelle von 102.5 eV bestimmt werden, die beiden Maxima liegen bei 103.3 und 104.2 eV. Die Summe aus Ionisationsenergie und Exzitonenergie $E_i^{5/2} + E_{ex}$ beträgt 102.42 eV. Die gemessenen Werte für Schwelle und Maximum, sowie die rechnerischen Schwellen $E_i + nE_{ex}$ sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Die Änderung in der Dynamik der FE-Lumineszenz kann aus der Darstellung der Abklingkurven im Energiebereich der Resonanz in Abbildung 4.16 direkt abgeleitet werden. Hier sind, analog zur Xenonmessung in Bild 4.5, die Abklingkurven im Energiebereich der Resonanz derart aufgetragen, dass die Fläche unter jeder Abklingkurve proportional zur gemessenen Intensität bei der entsprechenden Anregungsenergie ist. Bei dieser Mess-

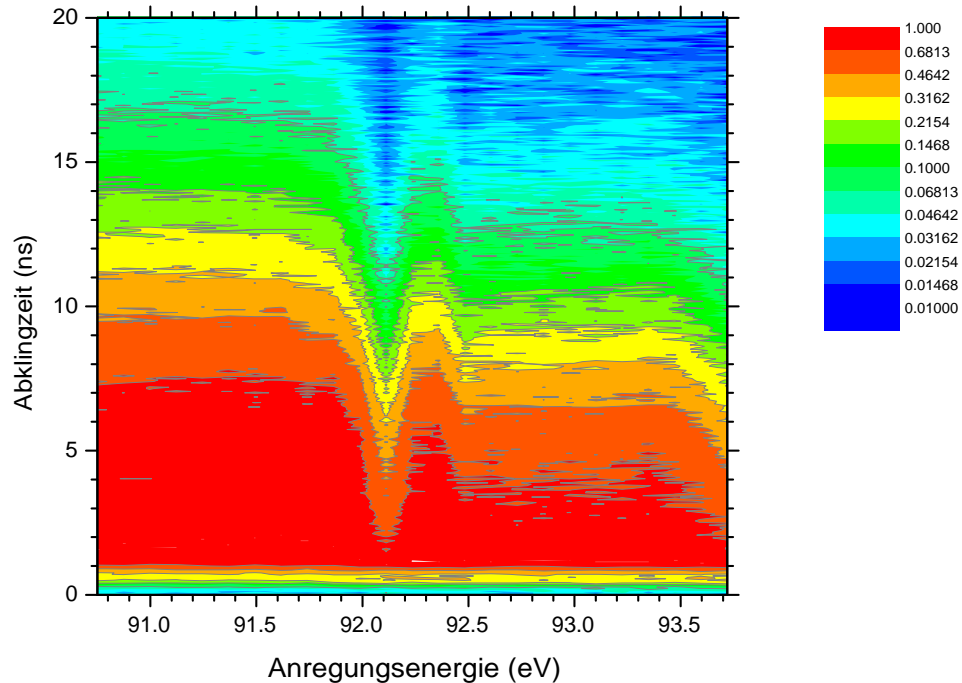


Abbildung 4.15: Konturplot des Abklingverhaltens der FE-Lumineszenz in Krypton für Photonenenergien im Bereich der 3d-Rumpfxzitonen, gemessen bei $T = 9.4$ K. Die einzelnen Abklingkurven sind so normiert, dass sie identische Intensitäten im prompten Peak (0 - 1 ns) aufweisen. Die Intervalle für die Abstufungen sind logarithmisch skaliert.

methode, die eine wesentlich längere Bestrahlungszeit der Probe erfordert, ist bei höheren Anregungsenergien insgesamt eine Abschwächung des Lumineszenzsignals im Vergleich zu den normalen zeitaufgelösten Anregungsspektren zu beobachten. Dies kann, wie bereits für die Emission des Xenon-FE diskutiert, durch Strahlenschädigung im Kristall und der daraus resultierenden Abnahme der Intensität der FE-Linie verursacht werden. Die Interpretation der beobachteten Resonanz, für die es auch ein Pendant bei Valenzbandanregungen oberhalb einer Energie $E_{th}^{VB} = 21.73$ eV gibt, entspricht der von Xenon. Im Bereich der Resonanz im kurzen Zeitfenster weist das lange Zeitfenster eine leichte Abschwächung in der Intensität auf, die die Verschiebung der Dynamik der Exzitonzeugung hin zu kürzeren Zeiten weiter belegt.

Mit höheren Anregungsenergien wächst die Intensität ab einer Schwellenenergie von etwa 112.6 eV im Verhältnis zum zeitintegralen Spektrum wieder leicht an. Die zweite Schwelle liegt nahe an der Summe aus der $3d_{5/2}$ -Ionisationsschwelle und der zweifachen Exzitonenergie von 112.56 eV (Pfeil im Spektrum 4.14, siehe auch Tabelle 4.6). Das Maximum in dieser zweiten Struktur wird erst bei etwa 117.5 eV erreicht, und eine Spin-Bahn-Aufspaltung ist ebenfalls nicht mehr erkennbar. Erklärt wird das Auftreten dieser zweiten Struktur sowohl im Modell des elektronischen Polaron-Komplexes, als auch im

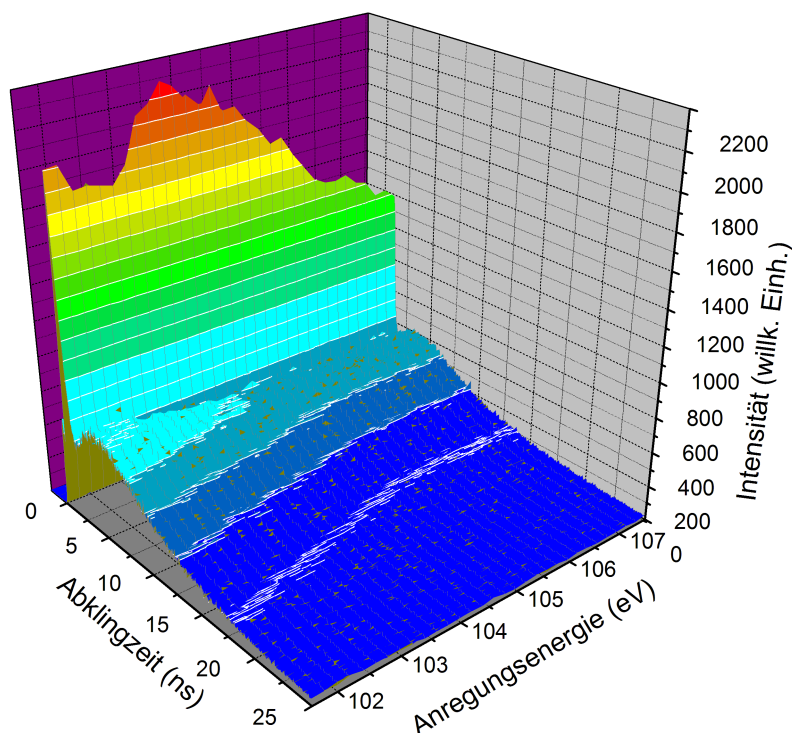


Abbildung 4.16: Abklingkurven des FE in Krypton im Bereich der resonanten prompten Exziton-erzeugung. Die Temperatur der Probe lag bei 11.1 K.

MPBB-Modell. Im ersten Modell entspricht die prompte Exzitonenerzeugung oberhalb von 112.5 eV der simultanen Anregung des Rumpfelektrons in das Leitungsband und der Erzeugung von zwei gebundenen Exzitonen ausgehend von Valenzelektronen, insgesamt verteilt sich die Anregungsenergie also auf drei Elektronen. Da die Bindungstiefe der beiden Valenzelektronen innerhalb der Breite des Valenzbands variiert, ist die Breite der resultierenden Resonanz entsprechend breiter. Im MPBB-Modell nimmt nur das Rumpfelektron die Anregungsenergie auf, und landet entsprechend hoch angeregt im Leitungsband. Durch zwei nachfolgende inelastische Streuprozesse mit Valenzelektronen relaxiert das primäre Elektron unter Erzeugung zweier sekundärer Exzitonen. Auch hier variiert die Energie zur Exzitonbildung je nach Bindungstiefe des Valenzelektrons, so dass der Energiebereich für die prompte Exzitonenerzeugung deutlich breiter ausfällt als oberhalb der ersten Schwelle bei 102.45 eV.

Anregungsspektren für die Xenonlinie (127.5 nm)

Ein typisches zeitaufgelöstes Anregungsspektrum für die Emissionslinie der Xenonverunreinigung bei 127.5 nm ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Spektren in den einzelnen Zeitfenstern weisen insgesamt eine große Ähnlichkeit zu den Messungen für das Krypton-

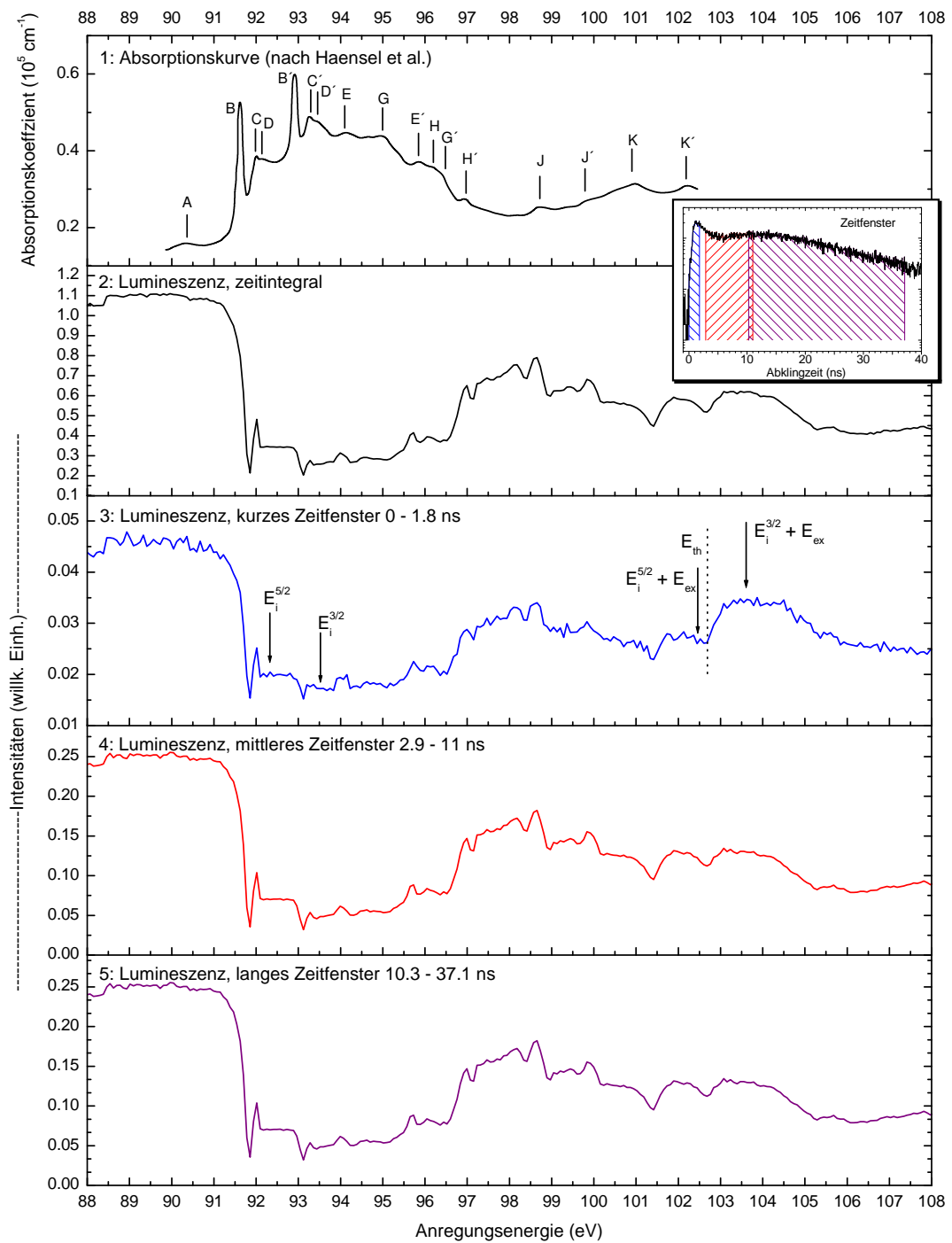


Abbildung 4.17: Zeitaufgelöste Anregungsspektren der Xenonlinie (127.5 nm) in Krypton im Bereich der 3d-Anregungen. Die Temperatur bei den Messungen lag bei 8.7 K, die primäre Auflösung betrug 150 meV, die des sekundären Monochromators etwa 1 nm.

Ausgangszustand	n	E_{th} (Messung)	$E_i + nE_{ex}$	E_{max} (Messung)
$3d_{5/2}$	1	102.45 eV	102.42 eV	103.35 eV
$3d_{3/2}$	1	103.65 eV	103.64 eV	104.20 eV
$3d_{5/2}$	2	112.6 eV	112.56 eV	117.5 eV

Tabelle 4.6: Einsatzschwellen E_{th} und Maxima E_{ex} für die prompten Exzitononresonanzen in Krypton oberhalb der $3d$ -Kante.

FE aus Abbildung 4.14 auf, mit Ausnahme des kurzen Zeitfensters. Für das kurze Zeitfenster ist jedoch zu beachten, dass einerseits beim FE ein wesentlich kürzeres Fenster verwendet werden konnte, andererseits die Abklingkurven von FE und Xe-Linie gerade in diesem Bereich deutliche Unterschiede aufgrund der Anstiegszeit und der größeren Lebensdauer der Xenonlinie aufweisen. Sowohl das mittlere und das lange Zeitfenster zeigen ein zum zeitintegralen Spektrum nahezu identisches Verhalten auf.

Besonders bemerkenswert in Abbildung 4.17 ist das Auftreten der Resonanz im kurzen Zeitfenster oberhalb der Schwelle $E_{th} = E_i^{5/2} + E_{ex}$. Diese Resonanz kann nur durch eine Anregung der Xenonverunreinigungen durch Exzitonen der Kryptonmatrix erklärt werden. Neben der oben diskutierten Form der Abklingkurve der Xenonlinie ist das Auftreten der Resonanz, die ja eng gekoppelt an die Exzitonenerzeugung ist, ein Beleg dafür, dass die Anregung der Xenonatome in der Kryptonmatrix überwiegend durch Exzitonen erfolgt, und nicht durch Einfang von Ladungsträgern.

Zeitaufgelöste Spektren für das STE (138 nm)

Auch für den kurzlebigen Singulettanteil der STE-Lumineszenz von Krypton wurde im Bereich der $3d$ -Übergänge zeitaufgelöste Anregungsspektren gemessen. Aufgrund des spektralen Überlapps der Emission (XeKr)*-Exzimers mit der hochenergetischen Flanke des STE-Bands werden in Abbildung 4.18 Spektren einer Probe aus dem besonders xenonarmen Gas präsentiert. Die Messungen wurden mit einer größeren Schrittweite als die vorherigen Kryptonspektren aufgenommen, weshalb einige Details wie etwa im Bereich der Rumpfxzitonen weniger ausgeprägt erscheinen. In STE-Spektren, die mit kleinerer Schrittweite gemessen wurden, allerdings nicht den gesamten Energiebereich von Bild 4.18 abdecken, weisen die zur Absorption antikorrelierten Strukturen in ihrer Ausprägung eine große Ähnlichkeit zu den FE-Anregungsspektren (Bild 4.14) auf.

Der interessanteste Aspekt der STE-Spektren tritt wiederum im kurzen Zeitfenster auf. Auch das STE reagiert auf die prompte Exzitonenerzeugung oberhalb der Schwellen $E_i^{5/2} + E_{ex}$ beziehungsweise $E_i^{5/2} + 2E_{ex}$ mit verstärkter Lumineszenz, ganz analog zum Spektrum des FE. Eine Besonderheit des kurzen Zeitfensters ist weiterhin, dass die Intensität unterhalb der zweiten Schwelle bei 112.5 eV deutlich höher ausfällt als bei der Energie der Ionisationsschwelle, während in den anderen Spektren die Intensitäten für

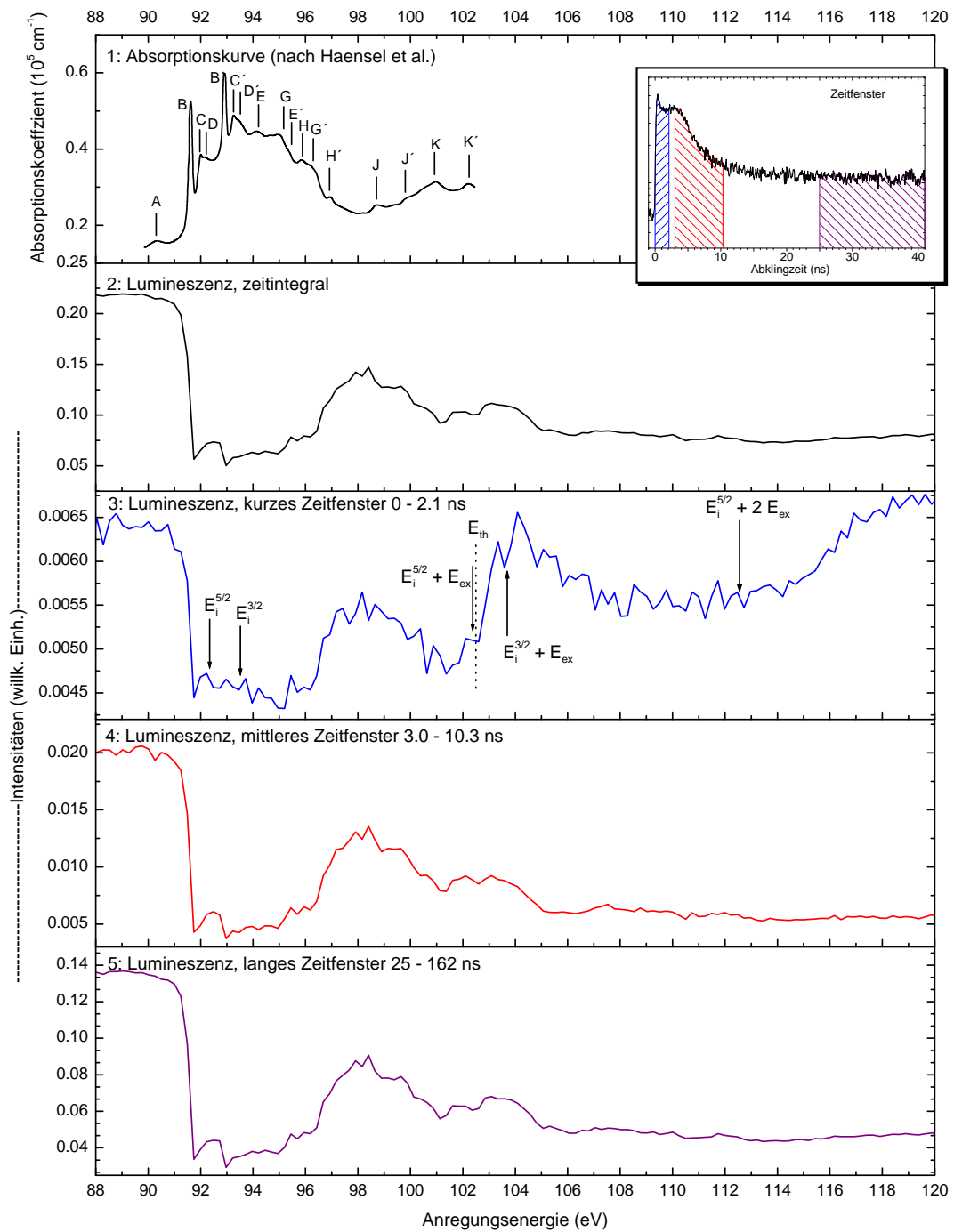


Abbildung 4.18: Zeitaufgelöste Anregungsspektren des STE in Krypton (138 nm) im Bereich der 3d-Anregungen. Die Temperatur bei den Messungen lag bei etwa 9.4 K, die primäre Auflösung betrug 80 meV, die des sekundären Monochromators etwa 2 nm.

diese zwei Anregungsenergien nahezu gleich sind. Ein Vergleich mit den FE-Spektren in Abbildung 4.14 zeigt, dass sich dort das Anregungsspektrum im mittleren Zeitfenster in ähnlicher Weise von den anderen unterscheidet. Die Interpretation ist schwierig, da in beiden Fällen die Zeitfenster nicht eindeutig der prompten oder der verzögerten Lumineszenz zugeordnet werden können.⁵ Es könnte hier im einfachsten Fall ein Effekt der Strahlenschädigung vorliegen, bei der beispielsweise mit steigender Dichte an Elektronenfallen im Kristall die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in den ersten zwei Nanosekunden weniger stark unterdrückt („gequencht“) wird als nach längeren Zeiten.

4.3 Lumineszenzspektroskopie an der $2p$ -Kante in Argon

Erste Messungen an festem Argon im Bereich der $2p$ -Kante mit der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Apparatur wurden von Elke Gminder (mittlerweile Elke Sombrowski) durchgeführt und im Rahmen ihrer Dissertation veröffentlicht [Gmi00]. Allerdings bestand der Schwerpunkt ihrer Arbeit auf Messungen zu Argon und Neon unter Valenzanregungen, und weiterhin wurden ihre Messungen nur mit der schlechten spektralen Auflösung des falsch positionierten Sekundärmonochromators der ersten zwei Messzeiten an der Beamline BW3 durchgeführt. Daher habe ich einige zusätzliche Argon-Proben präpariert, und Messungen mit verbesserter sekundärer Auflösung und über einen größeren Bereich der Anregung durchgeführt. Vom der Systematik der Edelgasfestkörper aus betrachtet, weist Argon eine Reihe von wesentlichen Unterschieden zu den schwereren Elementen Krypton und Xenon auf. Zu nennen sind die negative Elektronenaffinität, sowie das Fehlen der FE-Linie in der Emission, was durch eine sehr niedrige Energiebarriere zwischen dem FE- und STE-Zustand erklärt wird. Dafür kann in den Emissionsspektren die Lumineszenz von desorbierten angeregten Dimeren (Exzimere) und Atomen beobachtet werden.

4.3.1 Emissionsspektren und Abklingkurven von festem Argon

Emissionsspektren in festem Argon

In der Arbeit von Gminder werden Emissionsspektren an Argonproben vergleichbarer Qualität diskutiert, gemessen am Experiment SUPERLUMI mit dem hochauflösenden 1m-Monochromator. Daher soll hier nur kurz auf die Merkmale der Argonemission eingegangen werden. Im zeitintegralen Emissionsspektrum in Abbildung 4.19 dominiert die Emission des molekularen m-STE zwischen 120 und 135 nm (9.2 bis 10.4 eV). Die Lu-

⁵Um im Falle der STE-Messung eine akzeptable Zählrate im kurzen Zeitfenster zu erhalten, konnte dessen Länge nicht kleiner als 2 ns ausfallen, so dass bereits STE aus der verzögerten Elektron-Loch-Rekombination mitgemessen wurden.

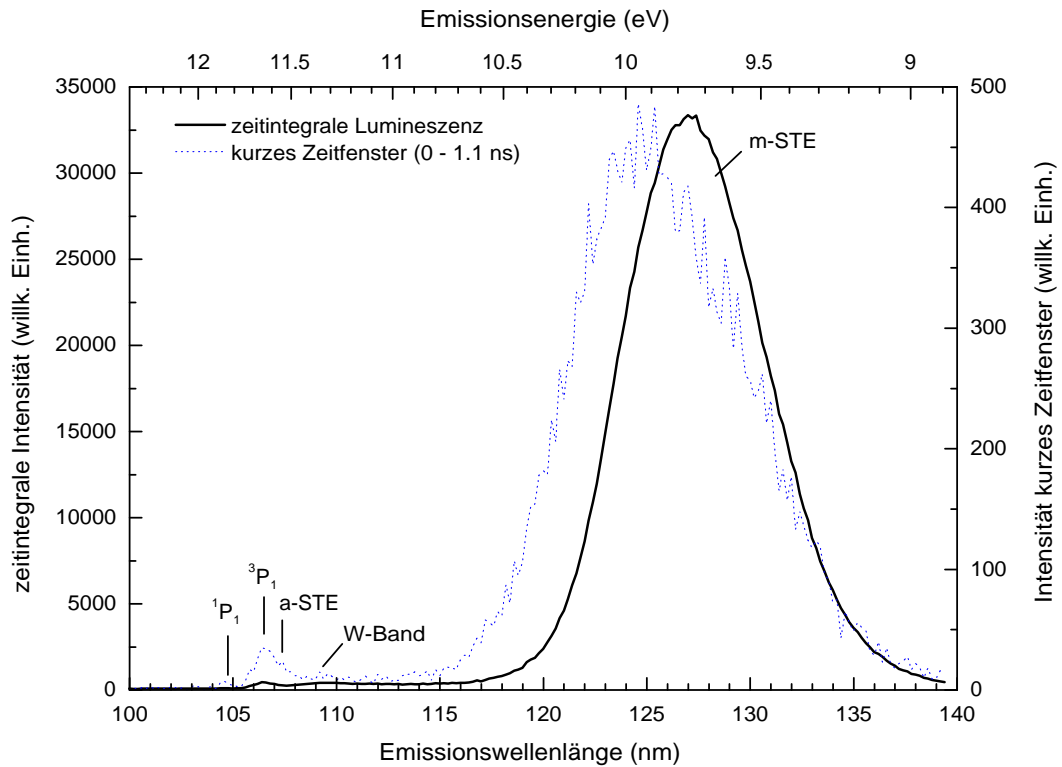


Abbildung 4.19: Typisches Lumineszenzspektrum in Argon, angeregt bei 254.1 eV bei $T = 9.3$ K und einer Sekundärauflösung von 1.5 nm.

mineszzenz im m-STE kann durch zwei Subbänder M_1 und M_2 beschrieben werden, deren Intensitätsverhältnis von der Probenqualität und Bestrahlungsdauer abhängt [Gmi00]. Das M_2 -Band stammt aus der Emission von STE, die reguläre Gitterplätze besetzen, während STE an Leerstellen im Gitter zur M_1 -Bande beitragen. Aus dem Emissionsspektrum für das kurze Zeitfenster ist weiterhin erkennbar, dass die Rekombination der m-STE eine schnelle Komponente aus dem Singulettzustand in den Grundzustand $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$, sowie eine langsamere Triplettkomponente $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ aufweist.

Auf der hochenergetischen Seite des m-STE bis etwa 108 nm (11.4 eV) schließt sich eine schwache Emissionsbande an, welche als W-Band bezeichnet wird. Das W-Band zeigt eine starke Oberflächenabhängigkeit und wird der Emission von hochangeregten molekularen STE-Zuständen zugeordnet [KZ89, RBJ88]. Die Oberflächenabhängigkeit ergibt sich aus einer größeren Relaxationszeit für die Schwingungszustände an der Oberfläche des Kristalls, da die Kopplung an die Phononen an der Oberfläche schwächer ist als im Kristallvolumen [Fug78, Fug88]. Die W-Bande in Argon entspricht somit dem hochenergetischen Anteil der „hot luminescence“ in Xenon und Krypton. Bei den schwereren Edelgasen ist allerdings die Relaxation der Schwingungszustände auch für oberflächennahe STE dominant, deswegen kann in diesen System nur der hochenergetische Ausläufer der hohen Schwingungszustände strahlend zerfallen, da hier der Franck-Condon-Faktor

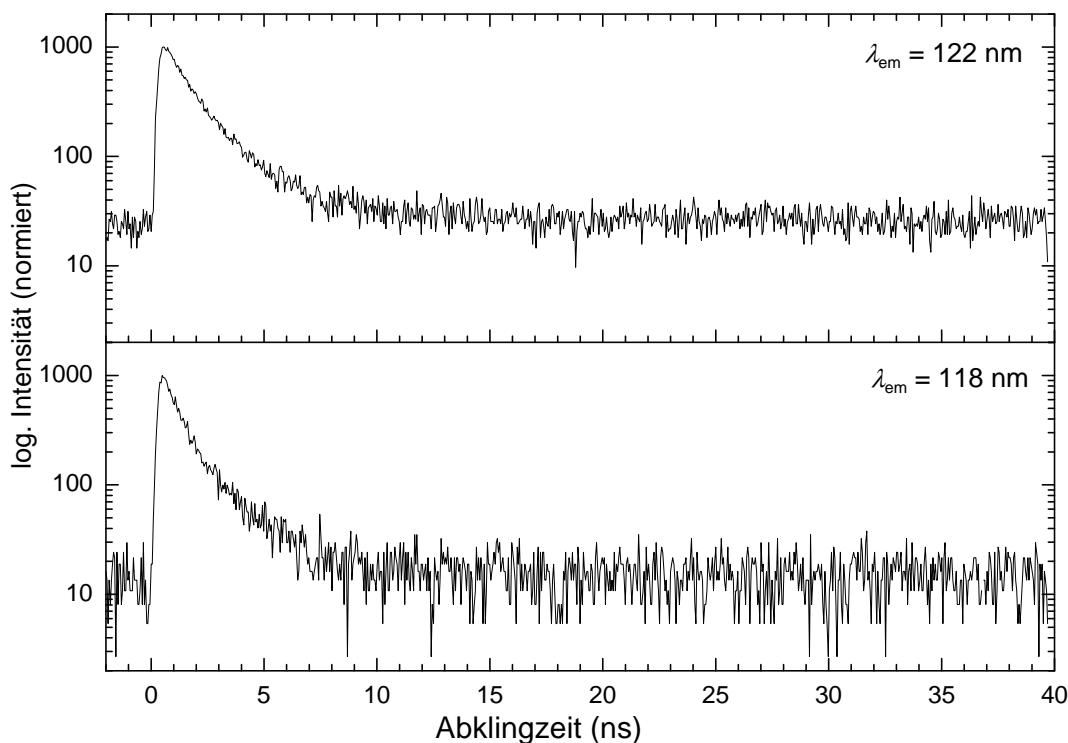


Abbildung 4.20: Abklingkurven in Ar, angeregt bei 244.1 eV. Die Probentemperatur betrug 9.2 K.

besonders hoch ist.

Im kurzwelligen Bereich finden sich drei Emissionslinien, die vor allem im kurzen Zeitfenster erkennbar sind. Bei 11.54 eV tritt Emission von STE, die im Kristall an einem regulären Atom lokalisiert sind und somit angeregten atomaren Zuständen im Gitter entsprechen auf (a-STE), und bei 11.62 eV und 11.83 eV emittieren desorbierte angeregte Argonatome aus dem 3P_1 - beziehungsweise 1P_1 -Zustand.

Abklingkurven in Argon

In Abbildung 4.20 sind Abklingkurven, gemessen bei einer Anregungsenergie von 244.1 eV, für die in den Anregungsspektren verwendeten Emissionswellenlängen von 118 nm und 122 nm dargestellt. Die bei kleinerer Emissionswellenlänge gemessene Abklingkurve weist eine im Verhältnis zum langlebigen Triplettanteil größere Singulettkomponente auf als die Kurve für die Emission bei 122 nm. Aus diesem Grund schien die Emissionswellenlänge von 118 nm besser geeignet, um Effekte der prompten sekundären Exzitonerzeugung zu untersuchen. Allerdings zeigt sich in den Anregungsspektren, das zum schnellen Anteil der Abklingkurve bei 118 nm bereits die oberflächenempfindliche W-Bande beiträgt, wie die Anregungsspektren im nächsten Abschnitt zeigen.

	$E_i^{3/2}$	$E_i^{1/2}$
<i>Baroni et al. [BGM+79]</i>	247.95 eV	–
<i>Resca et al. [RRR78b]</i>	248.5 eV	250.6 eV
<i>Kassühlke [Kass99]</i>	246.9 eV	249.0 eV
<i>in dieser Arbeit verwendet</i>	247.8 eV	249.9 eV

Tabelle 4.7: Zusammenstellung von Literaturwerten für die Ionisationsschwellen der $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Schalen in festem Argon. Für diese Arbeit wurde das arithmetische Mittel aus den drei Literaturwerten für die $2p_{3/2}$ -Schwelle verwendet. Die Schwellenenergie $E_i^{1/2}$ ergibt sich als Summe $E_i^{3/2} + E_{SO}$ mit der Energie der Spin-Bahn-Aufspaltung $E_{SO} = 2.1$ eV.

4.3.2 Anregungsspektren in festem Argon im Bereich der 2p-Übergänge

In den Abbildungen 4.21 und 4.22 sind Anregungsspektren von Argon im Bereich der 2p-Kante, gemessen bei Emissionswellenlängen von 122 nm (10.16 eV) und 118 nm (10.51 eV), dargestellt. Die verschiedenen Zeitfenster in den beiden Emissionsspektren im Bereich der Exzitonübergänge weisen deutliche Unterschiede auf, während die prompte Exzitonbildung oberhalb der Schwellenenergie in beiden Fällen nachgewiesen werden kann. Die zwei unterschiedlichen Energiebereich werden daher im folgenden getrennt betrachtet.

Die Anregungsspektren im Bereich 244 bis 256 eV

Absorptionsspektren für die Ar-2p-Kante wurden zuerst von Haensel *et al.* [HKK+71, Son77] veröffentlicht. Auch in diesen Spektren können wieder einige exzitonische Anregungen identifiziert werden. Im Unterschied zur Kr-3d- und Xe-4d-Kante ist das $n = 1$ -Rumpfxziton aus dem $2p_{3/2}$ sowie das $n' = 1$ -Exziton der $2p_{1/2}$ -Schale ausgeprägt, da der $p \rightarrow s$ Übergang im Gegensatz zum $d \rightarrow s$ Übergang optisch erlaubt ist. Mit Hilfe der nicht-strukturellen Theorie ermittelten Resca *et al.* eine Ionisationsschwellenenergie von 248.5 eV für den $2p_{3/2}$ -Zustand, und 250.6 eV für die $2p_{1/2}$ -Schale. Aus den Messungen von Kassühlke [Kass99] ergeben sich allerdings deutlich kleinere Werte von 246.9 eV und 249.0 eV. Baroni *et al.* [BGM+79] berechnen die Schwelle für die $2p_{3/2}$ -Anregungen zu 247.95 eV, also etwa in der Mitte zwischen den Werten von Kassühlke und Resca. In dieser Arbeit wird ein gemittelter Wert von 247.9 eV und 250.0 eV verwendet.

Das Spektrum, welches bei der Emissionsenergie 10.16 eV gemessen wurde, ist, mit Ausnahme des mittleren Zeitfensters, vom Verlauf in den einzelnen Zeitfenstern insgesamt vergleichbar mit den Spektren, die bereits für die 4d-Exzitonen in Xenon und die 3d-Exzitonen in Krypton gezeigt wurden. Das zeitintegrale Spektrum sowie das kurze und das lange Zeitfenster sind antikorreliert mit dem Absorptionsspektrum, dagegen folgt das

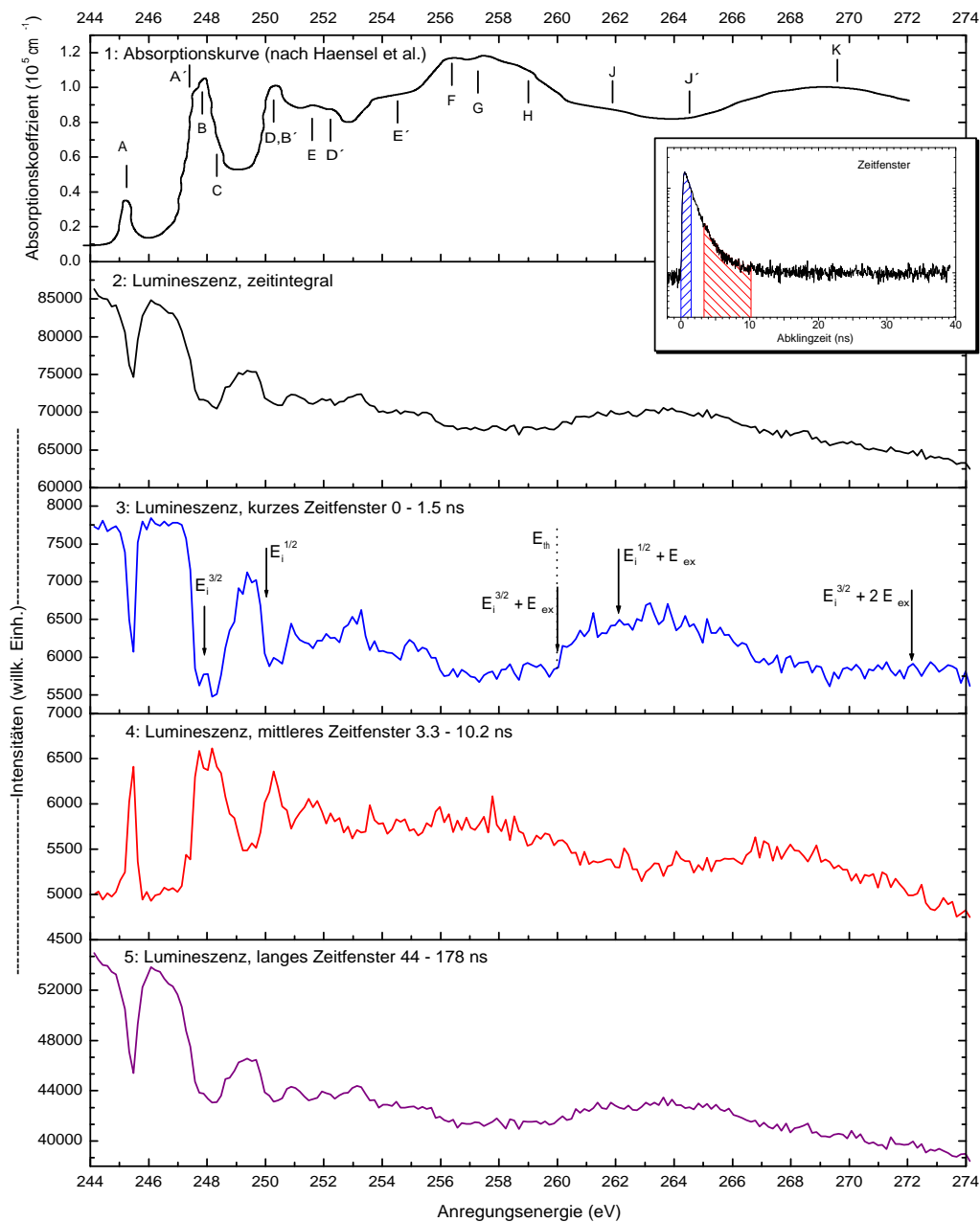


Abbildung 4.21: Zeitaufgelöste Anregungsspektren für das m-STE in Argon im Bereich der $2p$ -Anregungen, angeregt bei 122 nm (10.16 eV). Die Anregungsspektren wurden bei 10.0 K gemessen, die Auflösung des Primärmonochromators lag bei etwa 0.1 eV, die des sekundären Monochromators bei etwa 1 nm. Die Bezeichnungen für die Peaks im Absorptionsspektrum entsprechen denen von Haensel *et al.* verwendeten [HKS69].

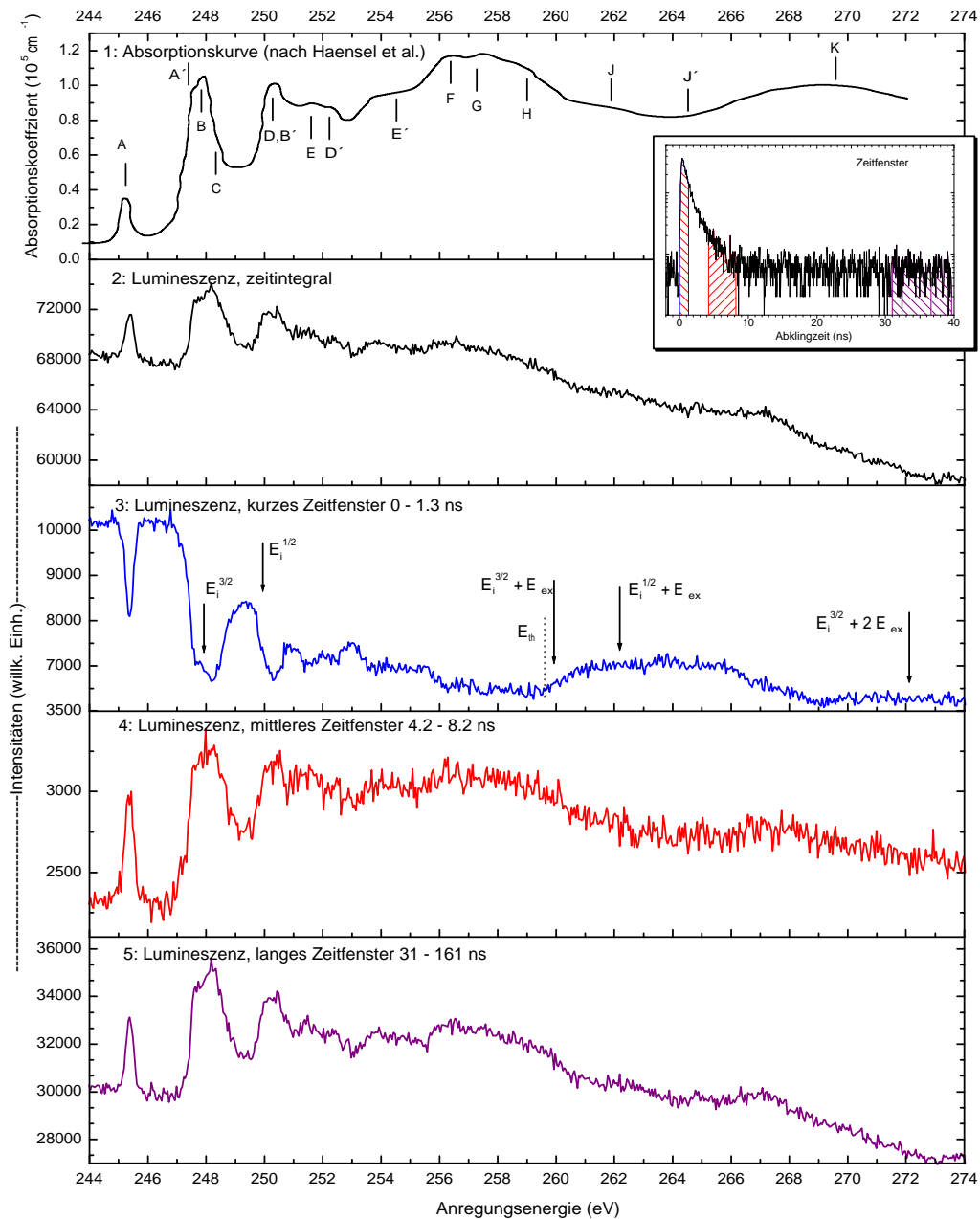


Abbildung 4.22: Zeitaufgelöste Anregungsspektren in Argon im Bereich der 2p-Anregungen, gemessen bei 118 nm (10.51 eV). Die Anregungsspektren wurden bei 9.4 K mit einer Primärauflösung von 0.17 eV und einer sekundären Auflösung von etwa 2 nm. Die Bezeichnungen für die Peaks im Absorptionsspektrum entsprechen wiederum denen von Haensel verwendeten [HKS69].

Ausgangszustand	n	E_{th} (Messung)	$E_i + nE_{ex}$	E_{max} (Messung)
$2p_{3/2}$	1	259.9 eV	259.86 eV	261.5 eV
$2p_{1/2}$	1	262.4 eV	261.96 eV	263.5 eV
$2p_{3/2}$	2	272.0 eV	271.92 eV	

Tabelle 4.8: Einsatzschwellen E_{th} und Maxima E_{ex} für die prompten Exzitonresonanzen in Argon oberhalb der $2p$ -Kante.

Spektrum für das mittlere Zeitfenster der Absorption in diesem Bereich.

Dieses unterschiedliche Verhalten der Zeitfenster wurde bereits von Gminder sowohl bei Valenzband- als auch in Innerschalenanregungen untersucht [Gmi00]. Grundlage für diese Unterschiede sind die unterschiedlichen Lebensdauern für Exzitonen an der Oberfläche (deren hochangeregte Vertreter die W-Bande bilden) und im Volumen. Im kurzen Zeitfenster überwiegt noch der Singulett-Anteil der Volumenregungen, während im mittleren Zeitfenster die W-Bande gegenüber der Emission von m-STE aus dem Volumen überwiegt.

Bei der Emissionsenergie von 10.51 eV ist der Einfluss der oberflächenempfindlichen W-Bande auf die Anregungsspektren deutlicher zu erkennen. Außer im kurzen Zeitfenster folgt die Lumineszenz der Absorption. Im kurzen Zeitfenster dominiert dagegen noch die volumenabhängige Singulett-Komponente des m-STE, dadurch weist dieses Zeitfenster die für Volumenregungen typische Antikorrelation mit der Absorption auf.

Der Energiebereich oberhalb von 256 eV

Für beide Emissionsenergien tritt oberhalb einer Schwellenenergie von 259.9 eV wieder eine ausgeprägte Resonanz im kurzen Zeitfenster auf. Die Schwellenenergie liegt somit wieder nahe am Wert von 259.86 eV, der sich aus der (gemittelten) Ionisationsenergie des $2p_{3/2}$ -Niveaus und der Energie des $n = 1$ Valenzexzitons in Argon von 12.06 eV ergibt (Tabelle 4.8). Die zu erwartende Doppelstruktur der Resonanz aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung der $2p$ -Schale ist in den Spektren 4.21 und 4.22 nur sehr schwach ausgeprägt, die Werte für den Maxima der Resonanzen und der Schwelle für die Resonanzen der $2p_{1/2}$ -Schale sind daher nur ungenau.

Im Vergleich zu den STE-Anregungsspektren in Xenon und Krypton fällt auf, dass die Resonanzen in Argon schwächer ausgeprägt sind, sie sich dafür aber über einen größeren Energiebereich erstrecken. Dieser Aspekt der Argonmessungen wird im folgenden Abschnitt noch genauer betrachtet werden.

4.4 Diskussion der Seitenbanden in Innerschalen- und Valenzanregung

4.4.1 Gegenüberstellung von Innerschalen- und Valenzbandmessungen

Die prompte sekundäre Exzitonenerzeugung im Anschluss an photonische Anregung von Edelgaskristallen wurde in den letzten Jahren systematisch für Xenon, Krypton, Argon und Neon sowohl bei Anregung aus Valenzzuständen [Ste99, Kis01, Gmi00], als auch, im Rahmen dieser Arbeit, für Xenon, Krypton und Argon nach Anregung von Innerschalenzuständen untersucht. Die verschiedenen Messungen zeigen, dass der Effekt der prompten Exzitonenerzeugung ein grundlegendes Merkmal der Edelgasfestkörper ist. Es liegt daher nahe, die verschiedenen Messungen zusammenzufassen, was in den Abbildungen 4.23 und 4.24 erfolgt ist. Die Anregungsspektren für die verschiedenen Edelgase und Ausgangszustände sind in den Bildern so skaliert, dass jeweils die energetisch niedrigste Ionisationsenergie (für Valenzanregungen: die Bandlückenenergie am Γ -Punkt) als Ursprung gewählt wurde. An Stelle der Anregungsspektren der kurzen Zeitfenster wurden für die Darstellung Verhältnisspektren aus dem kurzen Zeitfenster und dem zeitintegralen Spektrum gewählt, wodurch die Abhängigkeiten der Spektren von der Eindringtiefe deutlich vermindert werden konnte.⁶ Zur besseren Orientierung wurden zusätzlich die zeitintegralen Spektren in die Bilder aufgenommen.

In den Spektren der Valenzanregungen sind teilweise scharfe Peaks für Anregungen oberhalb der Bandlücke, sowohl im zeitintegralen als auch in den Verhältnisspektren, zu sehen. Hierbei handelt es sich um Streulicht aus dem Primärmonochromator, welches als höhere Ordnung der Emissionswellenlänge den Sekundärmonochromator passiert, und für die folgenden Betrachtungen nicht von Bedeutung ist.

Die Zusammenstellung in den Bildern zeigt klar, dass das Phänomen der prompten Exzitonenerzeugung eine generelle Eigenschaft der Valenzband- und Innerschalenanregungen in Edelgasfestkörpern ist. Oberhalb der ersten Schwellenenergie zeigen speziell die am freien Exziton gemessenen Verhältnisspektren eine deutlich ausgeprägte Resonanz. In der Resonanz überlagern sich die Beiträge aus den verschiedenen Spin-Bahn-Unterniveaus der primären Photoelektronen, außer im Fall der Xe-4*p*-Kante, bei der die Spin-Bahn-Aufspaltung deutlich größer als die Breite der Resonanzen ist. Im Fall der Anregung oberhalb der Bandlücke führt die Dispersion des Valenzbands zu einer Verbreiterung der Resonanz, die sich besonders im langsameren Anstieg der Intensität oberhalb der Schwelle und der höheren Energie des (ersten) Maximums bemerkbar macht.

Über die Einflussgrößen für die Form der resonanten Banden der prompten sekundären

⁶Eigentlich wäre es optimal, den Quotienten aus dem kurzen und dem langen Zeitfenster zu bilden, da letzteres im Gegensatz zum zeitintegralen Spektrum keinen Beitrag der prompten Lumineszenz enthält. Allerdings ist die Statistik bei Verwendung der zeitintegralen Messung deutlich besser, und es treten nur geringe Unterschiede in der Form der Verhältnisspektren auf.

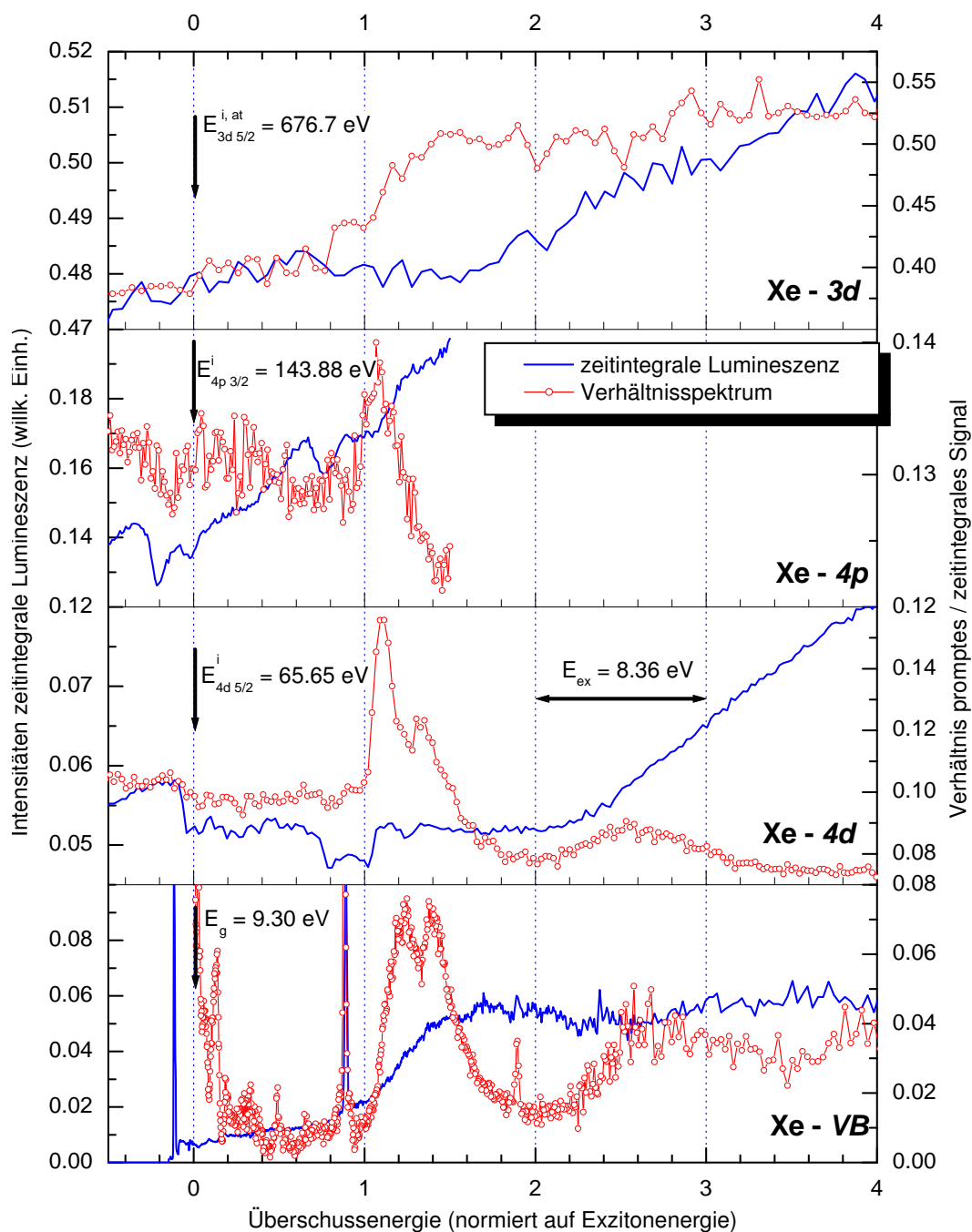


Abbildung 4.23: Seitenbanden der prompten Exzitonenerzeugung in Xenon für Valenzbandanregung, sowie für Anregungen der 4d-, der 4p-, sowie der 3d-Schale. Aufgetragen ist jeweils das zeitintegrale Anregungsspektrum und das Verhältnisspektrum von kurzem Zeitfenster zu zeitintegramem Spektrum.

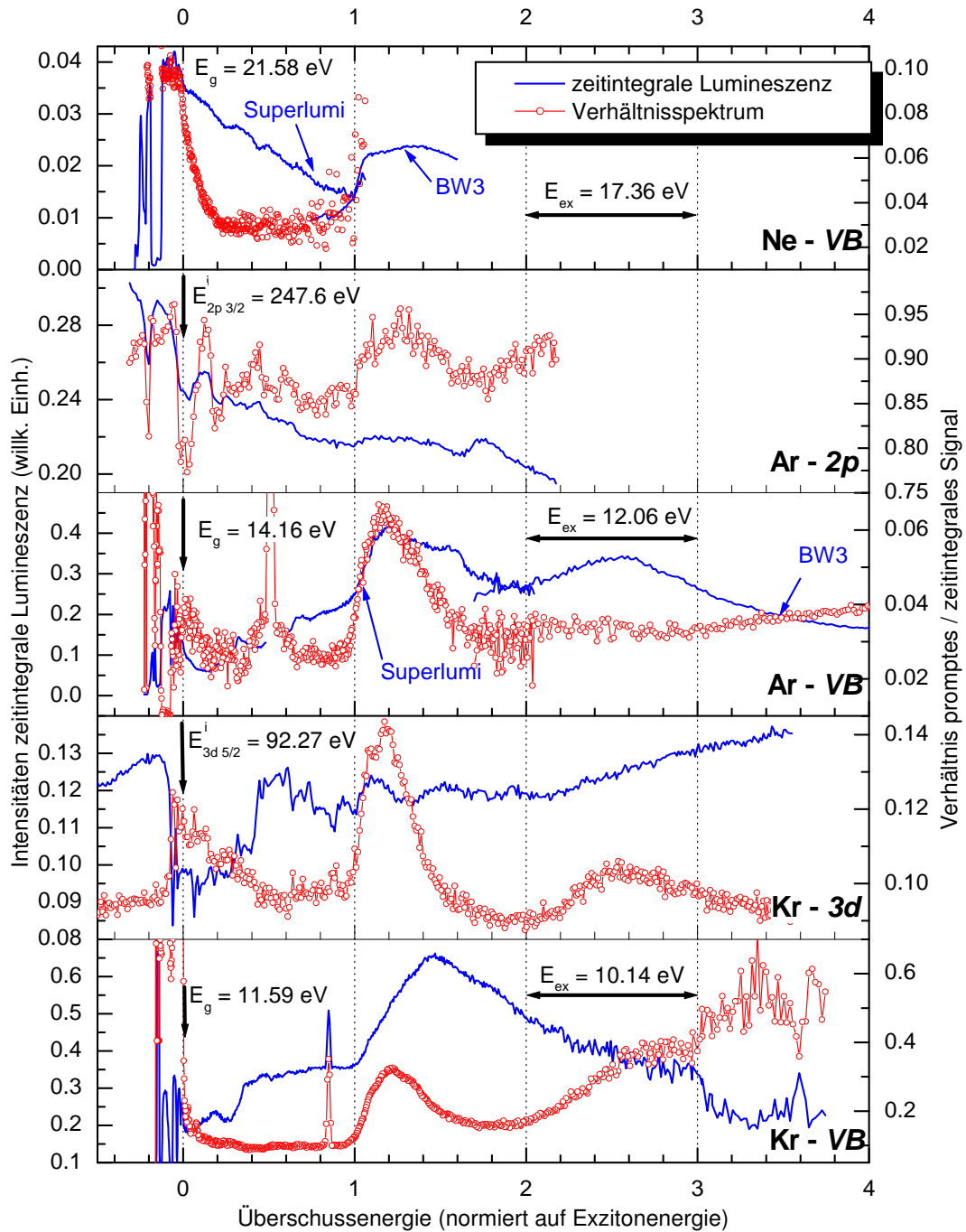


Abbildung 4.24: Seitenbanden der prompten Exzitonenerzeugung in Krypton für die Valenzbandanregung, und für Anregungen aus der 3d-Schale, für Anregungen in Argon aus dem Valenzband und der 2p-Schale, sowie für Anregungen des Valenzbands in Neon. Es ist wiederum das integrale Anregungsspektrum und das Verhältnisspektrum von kurzem Zeitfenster zu zeitintegrialem Spektrum dargestellt.

Exzitonerzeugung ist noch nicht viel bekannt. Ein erster Anhaltspunkt ergibt sich aus dem Energieabstand zwischen Schwelle und Maximum der Resonanzen, der bei der Ar- $2p_{3/2}$ -Schale ≈ 1.6 eV beträgt, für die Kr- $3d_{5/2}$ -Schale 0.9 eV ausmacht und bei Anregungen aus der Xe- $4d_{5/2}$ -Schale einen Wert von 0.75 eV erreicht. Betrachtet man die Breiten der Valenzbänder oder die Exzitonbandbreiten (siehe Tabelle 2.1), stellt man fest, dass sie von Xenon nach Argon hin abnehmen. Dagegen steigt die Bindungsenergie B des $n = 1$ -Exzitons von Xe mit 0.96 eV über Kr mit 1.35 eV bis 2.1 eV für Argon an. Als Verhältnis der Energiedifferenz und der Bindungsenergie E_{diff}/B erhält man recht ähnliche Werte von 0.78 für Xenon, 0.67 für Krypton und 0.76 für Argon. Dies weist darauf hin, dass die Form der Resonanz im Fall der Innerschalenanregungen vor allem durch die Differenz zwischen Exzitonenergie und Bandlückenenergie bestimmt wird und nicht durch die Energiedispersion im Valenzband.

4.4.2 Sekundäre Exzitonen und inelastische Elektronstreuung in anderen Messungen

Angesichts des Auftretens der Resonanz der prompten Exzitonerzeugung in den verschiedenen zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen stellt sich die Frage, ob sich dieser Effekt auch bei Messungen mit anderen Methoden bemerkbar macht. In Bild 4.25 sind eine Reihe von verschiedenen Messungen an Xenon im Vergleich mit den bereits gezeigten Verhältnisspektren für die $4d$ -Anregungen (zweite Reihe von unten) sowie für die von Steeg gemessene Valenzanregungen ([Ste99], unterste Reihe) dargestellt. Alle Spektren sind so normiert, dass der Ursprung der Energieskala mit dem Boden des Leitungsbands übereinstimmt. Auch für Argon und Krypton liegen entsprechende Vergleichsmessungen vor, die Ergebnisse sind jeweils mit den hier vorgestellten Messungen in Einklang.

Photoelektronenspektrum für Valenzanregungen

In den von Schwentner *et al.* veröffentlichten Messungen von Photoelektronenspektren in Edelgasfestkörpern [SSS73, Son77, SKJ85] wurde die Photoelektronenausbeute nach Anregung der Proben mit monochromatisiertem Synchrotronlicht gemessen. In der Darstellung in Abbildung 4.25 (vierte Reihe von oben) wurde von der Photonenenergie die Bandlückenenergie $E_g = 9.30$ eV abgezogen. Für Anregungen aus dem Valenzband ist oberhalb der Schwellenenergie $E_g + E_{\text{ex}}$ eine Abschwächung der Photoelektronintensität zu erkennen (Abbildung 4.25). Diese Abschwächung ist auf den Bereich der prompten sekundären Exzitonerzeugung beschränkt, wie sie im Verhältnisspektrum für Valenzanregungen zu sehen ist. Die Abschwächung des Signals im Photoelektronenspektrum erklärt sich dadurch, dass unterhalb der Schwellenenergie Photoelektronen mit kinetischer Energie von mehreren Elektronenvolt erzeugt werden, die ohne weiteres den Festkörper verlassen können. Oberhalb der Schwellenenergie findet sich dagegen das Photoelektron am Boden des Leitungsbands mit einer kinetischen Energie unterhalb der Elektronenaffinität $E_{\text{aff}} \approx 0.55$ eV in Xenon wieder, und zusätzlich ein als Exziton gebundenes sekundäres

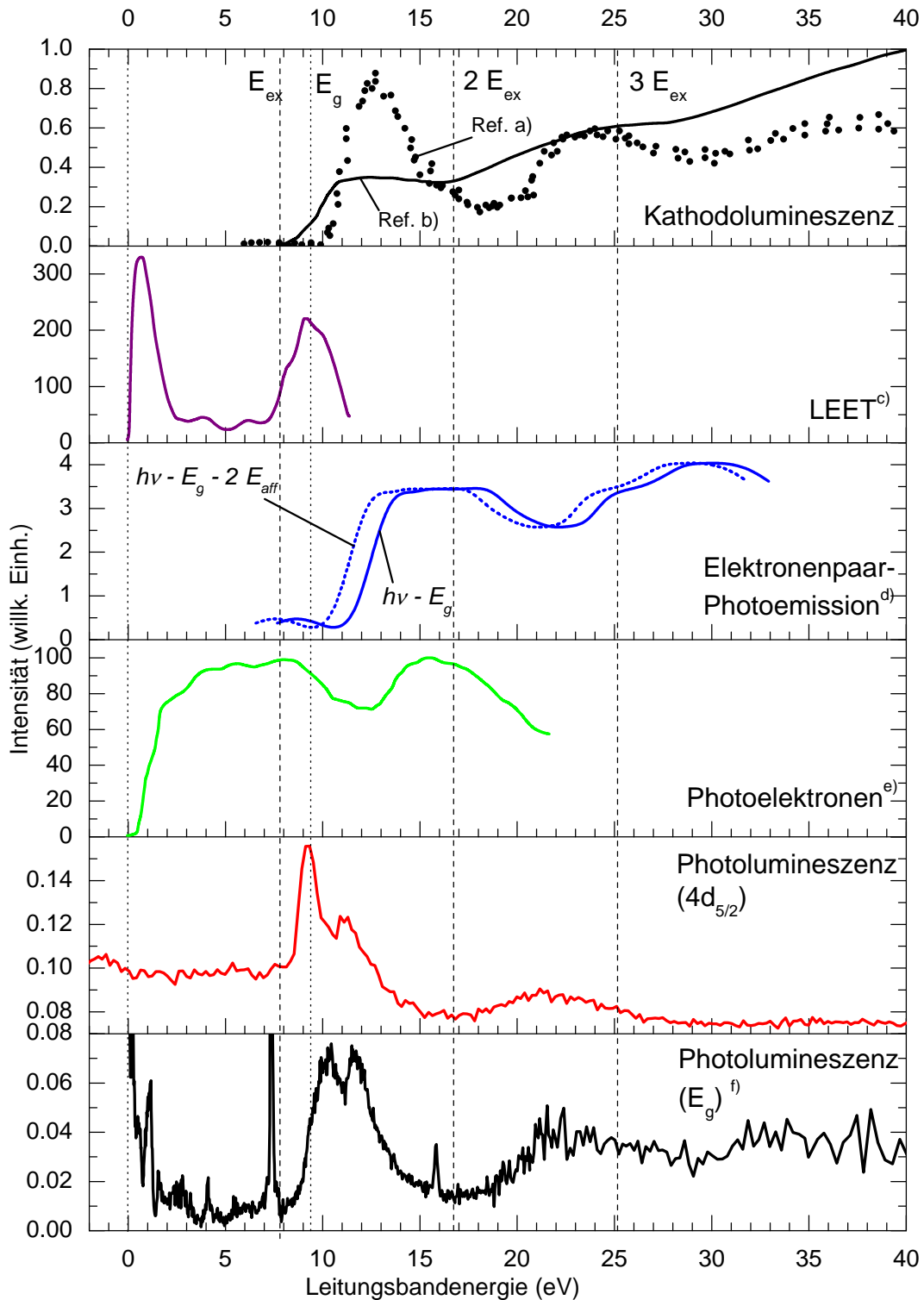


Abbildung 4.25: Sekundäre Exziton- und Photoelektronen - Vergleich mit Messungen aus der Literatur am Beispiel von Xe. Alle Spektren sind so skaliert, dass der Ursprung der Energieskala dem Boden des Leitungsbands entspricht. Weiter Erklärungen im Text. a) Coletti *et al.* [CD83], b) Coletti [Col87], c) Steinberger *et al.* [SBSS93], d) Biester *et al.* [BBD+87], e) Schwentner *et al.* [SSS73], f) Verhältnisspektrum aus Messungen von Steeg [Ste99].

Elektron-Loch-Paar. Da das Leitungsbandelektron den Festkörper in diesem Fall nicht mehr verlassen kann, werden weniger Photoelektronen freigesetzt. Allerdings findet keine vollständige Tilgung der Photoemission statt, das heißt, dass der Prozess der sekundären Exzitonenerzeugung nur einen Teil der Anregungen erfasst.

Die Abschwächung im Photoelektronenspektrum erstreckt sich zu etwas höheren Energien als die Resonanz in der Photolumineszenz, da die Emission von Photoelektronen erst möglich ist, wenn sekundäre Exzitonen im Leitungsband oberhalb der Elektronenaffinität E_{aff} auftreten. Oberhalb der Schwelle $2E_{\text{ex}}$ bei 16.72 eV schwächt sich die Photoelektronenausbeute wiederum ab, was durch die mehrfache Exzitonenerzeugung beschrieben werden kann.

Das Photoelektronenspektrum für Krypton weist eine analoge Abschwächung oberhalb der Schwellenenergie auf. Bei Argon und Neon tritt die Abschwächung dagegen nicht auf, da hier das Vakuumniveau unterhalb der Leitungsbandbodens liegt, und somit alle Leitungsbandelektronen, unabhängig davon, ob sie an der Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen beteiligt waren, den Festkörper verlassen können.

Photoemission von Elektronpaaren nach Valenzanregung

Bei den Messungen von Biester *et al.* [BBD+87] wurden dünne Edelgasproben mit Synchrotronlicht angeregt und Paare von Photoelektronen in Koinzidenz gemessen. Somit sollte das Signal für diese Photoelektronenpaare erst dann auftreten, wenn das primäre Photoelektron durch inelastische Streuung ein zweites Photoelektron erzeugen kann, und beide Elektronen einen Energiezustand im Leitungsband oberhalb des Vakuumniveaus einnehmen. In der dritten Reihe von oben in Abbildung 4.25 wurde als durchgezogene Linie das von Biester ermittelte Spektrum abzüglich der Bandlückenenergie dargestellt, und als gestrichelte Linie das gleiche Spektrum, aber zusätzlich mit einer um die zweifache Elektronenaffinität $2E_{\text{aff}} = 1.1$ eV reduzierten Energie. Die Schwelle für das Einsetzen der Paarerzeugung liegt für die gestrichelte Kurve nahe bei E_g . Es ist zu erwarten, dass die Erzeugung von Elektronenpaaren bei Anregung mit Photonen von mehr als $h\nu = 2E_g$ auftritt, und in Photoemission können die Paare entsprechend ab einer Photonenenergie $h\nu' = 2(E_g + E_{\text{aff}})$ nachgewiesen werden.

Zu höheren Energien hin, ab einer Energie oberhalb des Leitungsbands von etwa 18.5 eV, nimmt die Ausbeute an Photoelektronenpaaren für das unverschobene Spektrum signifikant ab. Es liegt nahe, diese Verringerung auf die Erzeugung prompter Exzitonen zu schieben. Allerdings müsste die Schwelle auch für diese Messungen bei $2E_{\text{ex}}$, also ab 16.72 eV auftreten. Eventuell maskieren andere Effekte diese Schwelle, aber eine definitive Zuordnung dieser Struktur zur prompten Exzitonenerzeugung kann nicht erfolgen. Der Anstieg im Spektrum ab etwa 22 eV oberhalb der Bandkante wird auf die simultane Emission von drei Photoelektronen erklärt, also durch einen doppelten Streuprozess.

Auch bei den Messungen zu den Photoelektronenpaaren weist das Spektrum für Krypton eine zur Xenonmessung analoge Struktur auf. Bei der Messung für Argon liegt, aufgrund

der Lage des Vakuumniveaus unterhalb des Leitungsbands, der Nachweiseinsatz für Photoelektronpaare bei $2E_g$, und zu höheren Energien wird kein zweiter Peak gemessen.

Low Energy Electron Transmission (LEET)

Steinberger *et al.* haben in [SBSS93] Messungen zur Transmission von Elektronen mit geringer Energie (LEET) an dünnen Schichten in Xenon und Krypton auf einer Platin-Elektrode veröffentlicht. Entsprechende Messungen für Argon wurden in [KCJ92] vorgestellt. Für diese Messungen wurde die Elektronenenergie bereits auf den Boden des Leitungsbands geeicht, so dass keine Anpassung der Energieskala des Spektrums in der zweitobersten Reihe in Abbildung 4.25 erforderlich war. Leider decken die Messungen nur einen kleinen Teil des Energiespektrums ab. In der vorliegenden Messung, die an einer Probe mit einer Schichtdicke von 100 Atomlagen aufgenommen wurde⁷, ist ein deutlicher Peak in der Transmission ab einer Energie von etwa 7.5 eV zu erkennen. Wie Messungen an Proben mit verschiedenen Schichtdicken zeigen, nimmt die Intensität des Signals unterhalb der Energie E_{ex} im Vergleich zum Signal oberhalb dieser Energie mit abnehmender Dicke zu, der Anteil im LEET-Spektrum unterhalb von E_{ex} ist also ein Phänomen der Oberfläche beziehungsweise der dünnen Schichten.

Das LEET-Spektrum in Bild 4.25 kann also wie folgt erklärt werden: für Elektronenenergien unterhalb von etwa 2 eV liegt eine hohe Transmission vor, da bei diesen Energien die Elektron-Phonon-Streuung noch schwach ist, und die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer als die Probendicke ist [SKJ85]. Elektronen höherer Ausgangsenergie werden sehr viel stärker gestreut, wodurch sie teilweise ins Vakuum zurück gestreut werden und die Transmission oberhalb von 2 eV entsprechend abnimmt. Mit Einsatz der Elektron-Elektron-Streuung oberhalb von E_{ex} findet sich das eingebrachte Elektron plötzlich wieder am Boden des Leitungsbands wieder, so dass es ohne weitere Streuverluste an Phononen die Platin-Elektrode erreicht.

Die Messungen in Krypton und Argon weisen wiederum vergleichbare Strukturen auf. Bemerkenswert an diesen Messungen ist, dass hier sekundäre Exzitonenerzeugung nur auf Grund von Elektron-Elektron-Streuung auftritt, also ein Prozess, der nicht im Modell des elektronischen Polaron-Komplexes beschrieben wird. Da die Elektronen gut monochromatisiert sind (Auflösung ≈ 80 meV), ist die Lage des Maximum des Peaks (abzüglich des Oberflächenanteils) vergleichbar mit der des ersten Peaks aus dem Vergleichsspektrum der $4d$ -Anregung. Bei höheren Energien sieht der LEET-Peak allerdings anders aus, da hier auch Streuprozesse, die zwei Elektronen nahe am Boden des Leitungsbands erzeugen, zu einer hohen Transmission führen.

Eine andere Methode, Prozesse der Elektron-Elektron-Streuung zu messen, ist die Ermittlung von Energieverlustspektren für die drei Edelgasfestkörper Xenon, Krypton und Argon [NGDM75]. Bei den Energieverlustspektren wurden Elektronen mit einer primären Elektronenenergie von 100 beziehungsweise 400 eV in eine dünne Probe eingebracht und

⁷Bei Schichtdicken ab etwa 150 Monolagen traten in den Messungen Aufladungseffekte auf.

Photoemissionsspektren der re-emittierten Elektronen gemessen. Bei einer Streuung der primär eingestrahnten Elektronen im Kristall kommt es zu einem Energie- und Impulsaustausch zwischen primärem Elektron und dem Streupartner, wodurch das Elektron aus dem Kristall zurück reflektiert wird [Son77]. Mit dieser Methode können daher nur Ein-Schritt-Prozesse nachgewiesen werden.

In den Spektren finden jeweils Strukturen für einen Energieverlust oberhalb eines Wertes von $E_g + E_{ex}$ auf, der der Lage der Maxima der Resonanzen der Photolumineszenz entspricht [Ste99, Kis01, Gmi00]. Da die Methode der Energieverlustspektroskopie nur Ein-Schritt-Prozesse nachweist, muss eine resonante Anregung eines freien Elektron-Loch-Paars und zusätzlich eines Exzitons auftreten.

Kathodolumineszenz

Die Kathodolumineszenz von dünnen Edeltgaschichten wurde im Rahmen einer Dissertation von F. Coletti [Col87] ausführlich untersucht. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Emissionsstruktur der Proben, es wurden jedoch auch Anregungsspektren der Kathodolumineszenz aufgenommen. Für den Vergleich mit den Photolumineszenzspektren wurden zum einen ein Spektrum aus Colettis Dissertation (durchgezogene Linie in Abbildung 4.25, oberste Reihe), sowie ein Spektrum aus einer früheren Veröffentlichung von Coletti und Debever [CD83] (Kreise in Abbildung 4.25) herangezogen. Betrachtet man das Spektrum aus [Col87], welches an einer Probe einer Dicke von 200 Monolagen, aufgedampft auf ein Graphit-Substrat, aufgenommen wurde, erkennt man den Einsatz der Kathodolumineszenz ab einer Elektronenenergie E_{ex} , sowie weitere Anstiege der Intensität oberhalb von $2E_{ex}$ und $3E_{ex}$. Diese Werte stehen in voller Übereinstimmung zu den Ergebnissen, die sich aus den LEET-Messungen ergeben. Im Bereich zwischen E_{ex} und etwa 12 eV steigt die Intensität an, um bis zum Einsatz der nächsten Streuschwelle von $2E_{ex}$ nahezu konstant zu bleiben. Die ansteigende Flanke kann mit der in Konkurrenz zur Kathodolumineszenz stehende LEET erklärt werden.

Das hier zusätzlich vorgestellte Spektrum von Coletti und Debever [CD83] wurden an Proben einer Dicke von etwa 16 Monolagen auf einem Gold-Substrat aufgenommen. In diesem Spektrum liegt der Einsatz der Kathodolumineszenz bei etwa 10 eV, also deutlich oberhalb von E_{ex} oder E_g . Die deutliche Energieverschiebung von 1.7 eV zwischen den beiden Messungen kann nicht endgültig erklärt werden, es liegt jedoch nahe, dass im Falle der dünneren Probe zusätzliche Effekte an der Grenze Probe – Vakuum beziehungsweise Probe – Substrat zu einer Energieverschiebung beigetragen haben.

Trotz dieser Schwierigkeiten ist das gepunktet eingezeichnete Spektrum aus zwei Gründen interessant. Zum Ersten treten im Spektrum der dünnen Probe deutliche Resonanzen oberhalb der jeweiligen Streuschwellen $E_g + nE_{ex}$ auf, deren Breite mit wachsendem n ansteigt. Dies entspricht genau der Situation, wie sie in den Photolumineszenzspektren auftritt. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass die Exzitonproduktion durch Streuung der injizierten Elektronen auf dem gleichen Prozess beruht wie die prompte Exziton-

zeugung im Fall der Anregung durch Photonen. Der zweite Aspekt, der die Messung aus [CD83] betrifft, ist der Vergleich dieser Messung mit den exzitonischen Seitenbändern bei Valnzanregung in [Ste99, Kis01, Gmi00]. Da den Autoren die Messungen aus der Dissertation von Coletti unbekannt war, wurde die nicht nur für Xenon, sondern auch für Krypton und Argon verschobene Schwelle als Einsatzschwelle für die Elektron-Elektron-Schwelle im MPBB-Modell angenommen. Es wurde daraus der Schluss gezogen, dass der Einfluss der Elektron-Elektron-Streuung bei Energien zwischen E_{ex} und der Schwelle der Kathodolumineszenz aus [CD83] gering sei, und somit für die prompte Exzitonenerzeugung in diesem Intervall nur das ECP-Modell in Frage kommt. Im Hinblick auf die Messungen in Colettis Dissertation, die die Einsatzschwelle der Kathodolumineszenz auch für Krypton, Argon und Neon bei E_{ex} nachweisen, muss diese Interpretation, die auch im Widerspruch zu den LEET-Messungen steht, verworfen werden.

4.5 Zusammenfassung – Einordnung der MPBB- und EPC-Modelle

Die Übersicht über die verschiedenen Messergebnisse der zeitaufgelösten Photolumineszenz in den verschiedenen Edelgasfestkörpern in den Bildern 4.23 und 4.24, sowie der Vergleich mit entsprechenden Strukturen mit anderen Methoden in Bild 4.25 haben deutlich gemacht, dass die prompte sekundäre Exzitonenerzeugung in den Edelgasfestkörpern von allgemeiner Bedeutung sind. Bis jetzt unbeantwortet ist jedoch die Frage geblieben, welches theoretische Modell zur Beschreibung der Resonanzen herangezogen werden sollte. Es kann, trotz der aufgrund der mittlerweile recht guten Datenlage, keine eindeutige Auswahl getroffen werden, da beide Modelle ihre starken und schwachen Seiten haben, wenn sie die Messergebnisse beschreiben sollen.

Das MPBB-Modell

Das MPBB-Modell in der Form von Vasil'ev *et al.* [VFM99] beschreibt den Effekt der prompten Exzitonenerzeugung in einem einfachen Bandstrukturmodell als Streuprozess eines energiereichen Leitungsbandelektrons mit einem Valenzelektron. Das Modell ist ohne weiteres sowohl für Photoanregung mit primärer Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars aus einer Innerschalen- oder Valenzanregung, als auch für den Fall injizierter Elektronen wie im Fall der Kathodolumineszenz oder für LEET anwendbar, und sagt korrekte Werte für die Schwellenenergie $E_{th} = E_i + E_{ex}$ der prompten Exzitonenerzeugung voraus. Die prompte Exzitonenerzeugung für höhere Energien oberhalb der Schwellen $E_{th} = E_i + nE_{ex}$ wird als ein wiederholter Streuprozess mit Erzeugung von n sekundären Exzitonen beschrieben, und der Anstieg oberhalb der Schwellen fällt mit wachsendem n zunehmend schwächer aus.

Das größte Defizit des Modells liegt darin, dass die Produktionsrate für sekundäre Ex-

zitonen oberhalb der Schwellenenergie stetig ansteigt, ohne jemals einen Maximalwert zu erreichen. Dies steht in deutlichem Widerspruch zur deutlich ausgeprägten Bandenform, die in zeitaufgelösten Photolumineszenzspektren beobachtet wird. Selbst wenn man berücksichtigt, dass nur eine begrenzte Zahl von Ladungsträgern zur Verfügung steht und deswegen die Wahrscheinlichkeit der Exzitonenerzeugung von den Verzweigungsverhältnissen zwischen Exziton- und Elektron-Loch-Produktion abhängt, kann das Modell nicht erklären, warum das Maximum der Resonanzen bereits bei Energien deutlich unterhalb der Schwelle für die Elektron-Loch-Produktion erreicht wird. Auch die in den Energieverlustspektren beobachteten Strukturen, für die nur ein Ein-Schritt-Prozess in Frage kommt, können nicht mit dem MPBB-Modell erklärt werden.

Vasil'ev *et al.* merken an, dass das MPBB-Modell Wechselwirkungen mit Phononen vor und nach dem Streuprozess nicht berücksichtigt. Phononenrelaxation vor der $e^- - e^-$ -Streuung betrifft vor allem primäre Elektronen mit Energien nahe an der Schwellenenergie E_{th} , da diese durch Phononenemission in Zustände unterhalb von E_{th} 'rutschen' können. Experimentell macht sich dadurch bemerkbar, dass die ansteigende Flanke für die prompte Exzitonenerzeugung flacher ausfällt als Modell vorhergesagt. Phononenstreuung im Anschluss an die $e^- - e^-$ -Streuung kann dagegen zu einer Umverteilung zwischen Exzitonen mit hoher Impuls \mathbf{q} und e - h -Paaren durch Autoionisation der Exzitonen führen. Dieser Prozess tritt jedoch frühestens für Energien größer als $E_i + E_g$ auf.

Das MPBB-Modell lässt eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem im Streuprozess erzeugten Exziton und dem Leitungsbandelektron im angeregten oder relaxierten Zustand vollständig ausser acht. Die Berücksichtigung eines solchen Terms in der Formel zur Bestimmung der Produktionsraten könnte möglicherweise die resonante Erzeugung sekundärer Exzitonen durch $e^- - e^-$ -Streuung beschreiben. Ausserdem könnten die Strukturen in den Energieverlustspektren von Nuttall *et al.* [NGDM75] mit diesen resonanten Anregungen im Sinne eines Ein-Schritt-Prozesses erklärt werden. Eine solche Erweiterung des MPBB-Modells würde jedoch leider den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Das EPC-Modell

Das Auftreten der Resonanzen wird im EPC-Modell von Devreese *et al.* für den sogenannten „freien“ elektronischen Polaron-Komplex für Energien oberhalb der Schwelle $E_{th} = E_i + E_{ex}$ vorausgesagt. Die Lage der Maxima wird von Devreese mit etwa $E_{max} = E_i + 1.20 E_{ex}$ angegeben. Allerdings berücksichtigt das Modell nicht die Breite des Valenzbands, so dass die Maxima in den Bildern 4.23 und 4.24 sowohl bei Valenz- als auch bei Innerschalenanregungen liegen sollte. Resonanzen oberhalb der höheren Schwellen $E_{th} = E_i + n E_{ex}$ können als Mehrfachanregungen von Exzitonen beziehungsweise gebundener Elektron-Loch-Paare interpretiert werden, und die Breite dieser höheren Seitenbänder nimmt mit wachsendem n zu. In ihrer Originalarbeit [DKC72] beziehen sich die Autoren explizit auf Absorptions- und Energieverlustspektren in Alkalihalogeniden. Dementsprechend kann die prompte Exzitonenerzeugung als Ein-Schritt-Prozess im EPC-Modell die entsprechenden Strukturen der Messungen von Nuttall *et al.* [NGDM75] pro-

blemlos erklären.

Schwachpunkte weist das EPC-Modell vor allem in zweierlei Hinsicht auf. In der Photolumineszenzmessungen, speziell in den Verhältnisspektren, sind unterhalb der jeweiligen Schwellenenergien für den *freien* elektronischen Polaron-Komplex kein Anzeichen für die Existenz des *gebundenen* Komplexes zu finden, dessen Schwellenenergie bei $2E_{ex}$ liegt. Im Modell des EPC findet sich jedoch keine Begründung dafür, dass eine selektive Auswahl zu Lasten des gebundenen Komplexes auftritt.

Um die Erzeugung der Exzitonen oberhalb der Schwellenenergien in der Kathodolumineszenz und in den LEET-Spektren im Modell des EPC zu beschreiben, müsste die Theorie erweitert werden, da sie in der vorliegenden Form die Erzeugung eines (gebundenen oder freien) Elektron-Loch-Paars zusätzlich zum gebildeten Exziton voraussetzt.

Fazit

Die beiden theoretischen Modelle von Vasil'ev und Devreese betrachten die prompte Exzitonerzeugung gewissermaßen aus zwei verschiedenen Richtungen. Im MPBB-Modell wird der Gesamtprozess als Folge mehrerer entkoppelter Einzelprozesse verstanden, für deren Summe lediglich die Energie- und Impulserhaltung gelten muss. Weitere 'interne' Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Partnern, die jeweils als reine Bandzustände interpretiert werden, treten nicht auf. In Devreeses Modell dagegen wird der Prozess der Absorption des anregenden Photons und die Erzeugung der Endzustände von Elektron-Loch-Paar und Exziton in starker Kopplung betrachtet, also als ein lokaler Prozess, in dem die Effekte der Bandstruktur in den Hintergrund treten.

Letztendlich kann keins der beiden Modelle die verschiedenen experimentellen Daten vollständig beschreiben, und es scheint, dass eine „endgültige“ Theorie für den Prozess der Exzitonerzeugung irgendwo zwischen MPBB- und EPC-Modell liegen muss.

5 Anregungsdichte und Dynamik der Exzitonproduktion in Xenon und Krypton

Im Modell zur verzögerten Exzitonерzeugung von Reimand *et al.*, welches im Abschnitt 2.5 vorgestellt wurde, wird die Rate für die Exzitonерzeugung sowie die Abnahme der Ladungsträgerkonzentrationen durch die Differentialgleichungen 2.37 und 2.38 beschrieben. Der Anregungsprozess mit Photonen führt zu identischen Ausgangsdichten von Elektronen und Löchern. Wenn der strahlungslose Elektronenverlust $n_e(t)/\tau_{nr}$ in Gleichung 2.38 vernachlässigt werden kann, gibt es während des ganzen Rekombinationsprozesses ein Gleichgewicht zwischen den Ladungsträgerdichten, $n_e(t) = n_h(t)$. Die Differentialgleichungen weisen in diesem Fall also eine quadratische Abhängigkeit von der Elektronendichte auf. Aufgrund dieser Nichtlinearität sollte sich der zeitliche Verlauf der Exzitonерzeugung mit der Anfangsdichte der Leitungselektronen und somit mit der Anregungsdichte des einfallenden Synchrotronlichts verändern.

Um diese Abhängigkeit experimentell zu verifizieren, bietet sich der experimentelle Aufbau an der Beamline BW3 an, da hier die Dichte des anregenden Lichtes stufenlos und reproduzierbar durch Verfahren des Undulatorgaps bei annähernd gleich bleibenden Randbedingungen beeinflusst werden kann. Es wurden Anregungsenergien im Bereich von 60 bis 100 eV gewählt, da bei diesen Energien einerseits die Strahlenschädigung der Kristalle und die damit verbundene Änderung der Abklingkurven in einem akzeptablen Rahmen liegt, und andererseits auch bei weit geöffnetem Undulator noch eine akzeptable Zählrate für die Lumineszenz des freien Exzitons erreicht wird. Der Strahlstrom des anregenden Lichts wurde während der Messungen mit dem Metallnetz im Strahl gemessen. Die so ermittelte Abhängigkeit des Strahlstroms von der Undulatoröffnung stimmt gut mit Vergleichsmessungen, die mittels der Photodiode durchgeführt wurden, überein.

5.1 Simulationsrechnungen zur Undulatorabstrahlung

Das Softwarepaket *XOP 2.0* von M. Sanchez del Rio und R. J. Dejus [*XOP2.0*] ermöglicht die numerische Berechnung der Eigenschaften verschiedener Synchrotronquellen. Um der Fragestellung nachzugehen, wie sich die Größe des beleuchteten Probenflecks mit dem Undulatorgap g verändert, wurde das Abstrahlverhalten des Undulators mit den bekannten Parametern für die Magnetstruktur I (Vergleich Tabelle 3.1) und für den Spei-

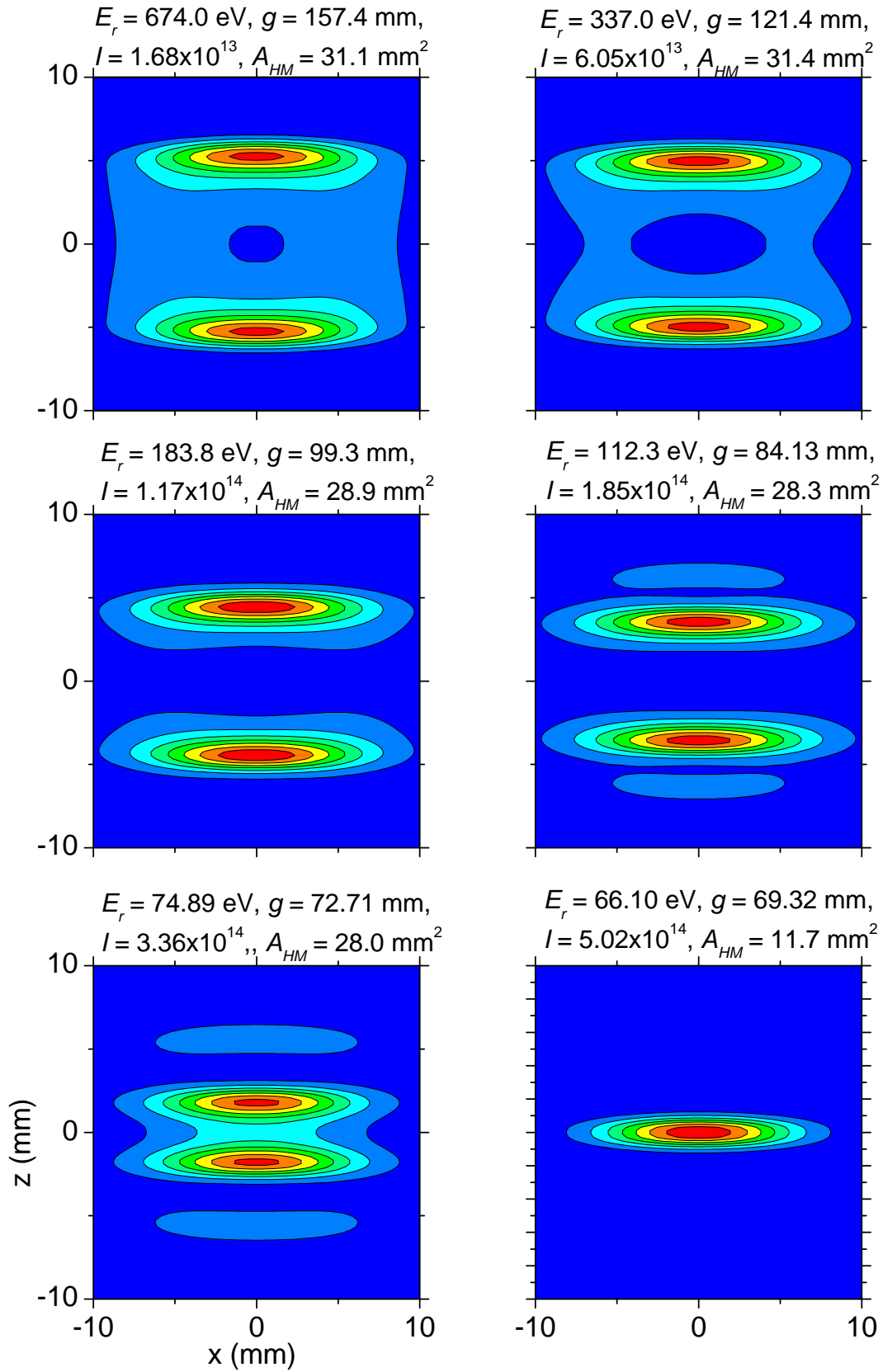


Abbildung 5.1: Winkelverteilung der Strahlung mit $h\nu = 66.1 \text{ eV}$ am BW3-Undulator (Struktur I) für unterschiedliche Resonanzenergien E_r . Weitere Erläuterungen im Text.

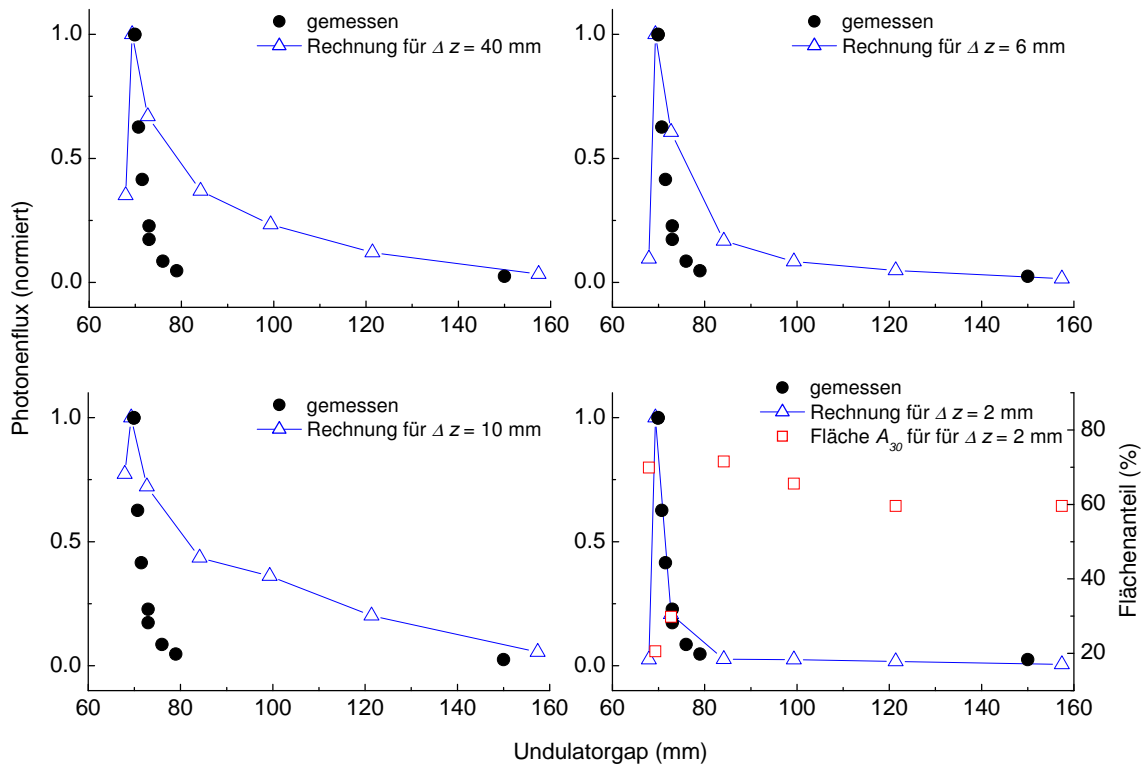


Abbildung 5.2: Gemessener Photostrom und berechnete Intensitäten für Photonen mit $h\nu = 66.1$ eV in Abhängigkeit vom Undulatorgap g . Die berechneten Intensitäten wurden für unterschiedliche Durchlasshöhen Δz bestimmt. Für $\Delta z = 2$ mm wurde außerdem die Fläche, die mindestens 30% der Maximalintensität aufweist, angegeben.

cherring DORIS [Has98] simuliert.

Die Abbildung 5.1 zeigt die Intensitätsverteilung von Photonen der Energie 66.1 eV für unterschiedliche Resonanzenergien E_r der ersten Harmonischen des Undulators. Die Intensitätsverteilungen wurden für eine Fläche senkrecht zur Strahlachse in einem Abstand von 13 m vom Quellpunkt berechnet. Es wurden keine optischen Bauelemente wie Blenden oder Spiegel berücksichtigt, die Darstellung in Bild 5.1 gibt also die Winkelcharakteristik für Photonen einer festen Energie im Undulatorspektrum an. Der Wert für die Resonanzenergie E_r ergibt sich aus den gewählten Parametern für die Simulationsrechnungen. Das entsprechende Undulatorgap g wird aus der Resonanzenergie E_r an Hand der von der Steuersoftware der Beamline verwendeten Beziehung dieser beiden Größen bestimmt. Die außerdem in Bild 5.1 angegebenen Werte für die über die flächenintegrierte Gesamtintensität I wurden aus den Modelldaten gewonnen. Auch die Fläche A_{HM} , die den Bereich des Strahlquerschnitts beschreibt, dessen Intensität mindestens die Hälfte des Maximalwerts aufweist, wurde aus den berechneten Daten ermittelt.

Für den Fall, dass die Resonanzenergie des Undulators mit der beobachteten Photonenenergie übereinstimmt (im Bild unten rechts), wird eine wesentlich stärkere Bündelung des Synchrotronstrahls beobachtet als bei höheren Resonanzenergien. Dies wird durch die

Fläche A_{HW} ausgedrückt. Bei einer Variation des Undulatorgaps ist also auch auf Grund der Simulation mit einer Änderung der Größe des Leuchtflecks auf der Probe zu rechnen.

Eine Komplikation ergibt sich aus dem Vergleich der berechneten Intensitäten, die sich aus den Simulationen ergeben, mit den am Metallnetz gemessenen (oben links in Abbildung 5.2). Beim Verstimmen des Undulators aus der Resonanz für die gemessene Photonenenergie von 66.1 eV heraus nimmt der gemessene Photonenfluss viel schneller ab als in der Simulation. Um zu überprüfen, ob dies Diskrepanz durch eine teilweise Abschattung des Strahls zu erklären ist, wurden die Gesamtintensitäten aus den Rechnungen über die volle Breite x von 20 mm, aber nur für eingeschränkte Höhen Δz zwischen 2 und 10 mm bestimmt. Die so erhaltenen Abhängigkeiten vom Undulatorgap g sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass für eine Durchlasshöhe Δz von 2 mm der Verlauf des gemessenen Photonenflusses gut reproduziert wird. Da die Beamlineoptik für Reflektion unter strahlendem Einfall (*grazing incidence*) ausgelegt ist, kann angenommen werden, dass diese vertikale Einengung durch die Akzeptanz der Spiegel oder des Gitters erfolgt.

Den Einfluss der optischen Komponenten auf die Größe und Intensitätsverteilung des Leuchtflecks auf der Probe lässt sich nur abschätzen. Eine ideale Optik würde den Quellfleck der Strahlung auf den Leuchtfleck auf der Probe unabhängig von der Winkelverteilung des ausgesandten Lichtes abbilden. In diesem Fall würde sich im Leuchtfleck bei Veränderung des Undulatorgaps also lediglich die Photonendichte ändern. Unter realen Bedingungen an der Beamline treten jedoch Abbildungsfehler auf, die mit der Divergenz des Lichtstrahls variieren, und zu Änderungen in der Intensitätsverteilung und Größe des Leuchtflecks führen. Aufgrund der Modellrechnungen ist bekannt, dass die Divergenz des Lichtstrahls in horizontaler Richtung nahezu konstant bleibt, und in vertikaler Richtung die Akzeptanz der Optik stark eingeschränkt ist. Der Einfluss möglicher Abbildungsfehler auf die Größe des Leuchtflecks ist somit stark eingeschränkt. Im weiteren Verlauf wird daher vorausgesetzt, dass sich die Anregungsdichte im Kristall proportional zum gemessenen Photonenfluss ändert.

5.2 Abklingkurven für verschiedene Anregungsdichten

Bevor auf die numerische Anpassung des Reimandmodells an die Messdaten eingegangen wird, sollen zuerst die Messungen am freien Exziton in Xenon und Krypton zur Abhängigkeit der Abklingkurven von der Anregungsdichte vorgestellt werden. Abbildung 5.3 zeigt Abklingkurven des FE in Xenon, gemessen bei einer Anregungsenergie von 66.1 eV (links), und Abklingkurven für das FE in Krypton, angeregt bei 93.85 eV. Die gemessenen Photoströme des Metallnetzes I_{ph} sowie die Größe des Undulatorgaps g sind jeweils angegeben. Die Intensitäten der Abklingkurven sind jeweils auf eine Zähldauer von 100 s normiert. Der Einfluss der Anregungsdichte äußert sich vor allem in zwei Aspekten der verzögerten Lumineszenz. Zum einen wandert das Maximum dieser verzögerten Lumineszenz zu größeren Zeiten, zum anderen nimmt die Intensität im verzögerten Maximum im Verhältnis zum Maximum der prompten Lumineszenz ab. Qualitativ lassen sich

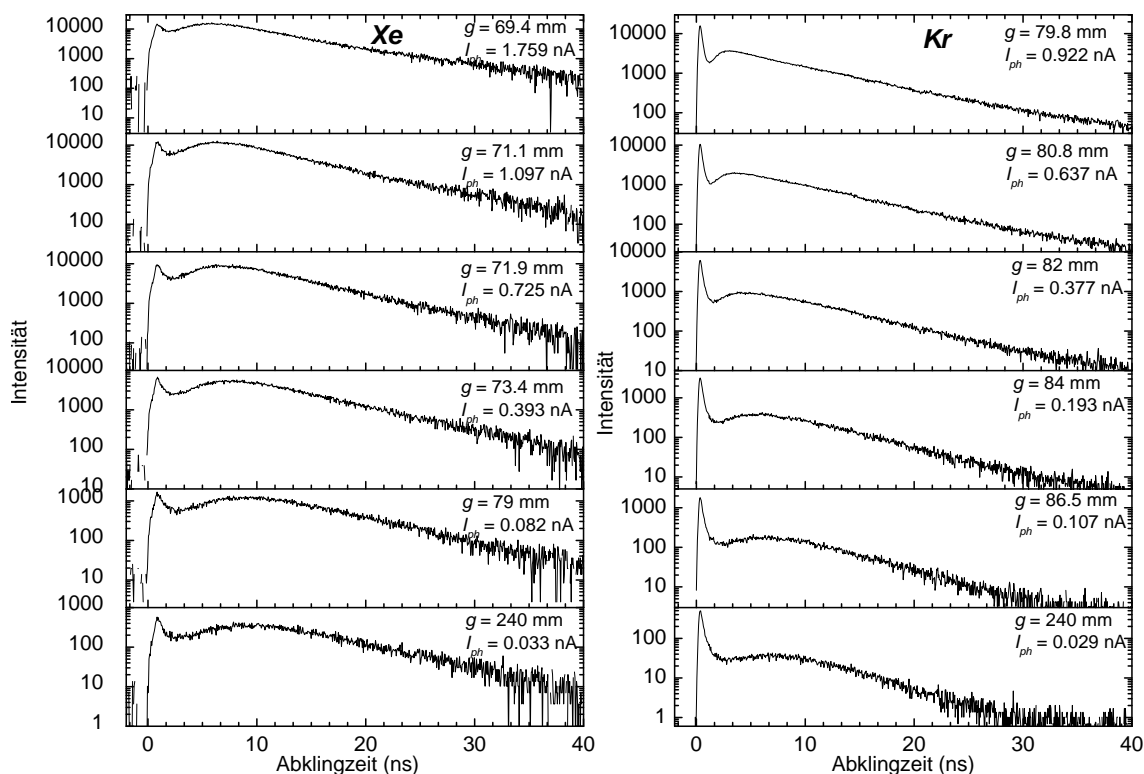


Abbildung 5.3: Abklingkurven gemessen für das FE in Xenon ($h\nu = 66.1$ eV, $T = 10.5$ K) und Krypton ($h\nu = 93.85$ eV, $T = 12.5$ K) für verschiedene Undulatorgaps g .

diese Zusammenhänge dadurch deuten, dass mit abnehmender Ladungsträgerdichte die Rekombinationsrate überproportional abnimmt, was zu einer größeren Lebensdauer der verzögerten Lumineszenz führt. Diese zeitliche Spreizung trägt auch zur Reduzierung der relativen Intensität im Maximum bei, außerdem steigen die nichtstrahlenden Verluste mit der Zeit an.

5.3 Methodik der Simulationsrechnungen im Reimandmodell

5.3.1 Vorbetrachtung über die verwendeten Parameter

Im Modell von Reimand werden eine Reihe von element- und probenspezifischen Parametern verwendet, die teilweise mit ausreichender Genauigkeit (wie beispielsweise die Dichte ρ oder die Schallgeschwindigkeit c_L) bekannt sind, während Literaturangaben für andere Größen, wie die effektiven Massen m_e und m_h oder die Low Field Mobility μ , stark schwanken. Die Probenabhängigkeit betrifft vor allem den Faktor τ_{nr} , der in der Simulation als Fitparameter eingeht, und die Temperatur des Kristalls T_L , die gemessen wurde.

Die Anregungsdichte n_0 der Photonen kann aus den Flussmessungen mit der Photodiode und dem Anregungsvolumen im Kristall abgeschätzt werden. Das Volumen ergibt sich aus der in der Dokumentation der Beamline angegebenen Leuchtfleckgröße und der mittleren Eindringtiefe des anregenden Lichtes über die Absorptionsmessungen von Haensel *et al.* [HKSK69]. Allerdings zeigte sich bereits bei den Simulationsrechnungen von Steeg und Kisand [Ste99, Kis01], dass die Ergebnisse für die Anregungsdichte im Modell deutlich unterhalb der erwarteten Werte liegen.

Im Experiment kann neben der Anregungsdichte auch die Photonenenergie variiert werden. Im Fall der Valenzanregungen, wie sie von Reimand, Steeg und Kisand analysiert wurden, kann aus der Photonenenergie die Energie der Leitungselektronen leicht nach Gleichung 2.12 ermittelt werden. Im Fall der Innerschalenanregungen sieht die Situation anders aus. Hier werden pro eingestrahktes Photon mehrere angeregte Zustände erzeugt, teils als Exzitonen (wie im letzten Kapitel ausführlich behandelt), teils als Elektron-Loch-Paare. Im letzten Fall entstehen die Ladungsträger über verschiedene Prozesse, wie der primären Erzeugung, was dem Fall der Valenzanregungen entspricht, durch Auger-Prozesse und schließlich durch Elektron-Elektron-Streuung. Statt einer wohldefinierten Startenergie für die Leitungsbandelektronen wie im Fall der Valenzanregungen haben wir es also im Fall der Innerschalenanregungen mit einer komplizierteren Verteilung der Elektronenenergie zu tun. Diese Annahme wird auch in Photoemissionsexperimenten von Schwentner *et al.* [Schw76] und Kassühlke [Kass99] bestätigt. Während bei Valenzanregungen im Bereich oberhalb der Bandlücke ein linearer Zusammenhang zwischen Photonenenergie und Elektronenenergie vorliegt, wird im Energiebereich der Übergänge aus den Rumpfständen der weitaus größte Teil der Photoelektronen mit kinetischen Energien im Bereich zwischen 0 und 2 eV (sowohl für Xenon als auch Krypton) emittiert.

Für die Modellrechnungen ergibt sich somit die Notwendigkeit, vier Parameter zu variieren. Die Anregungsdichte n_0 muss für jede einzelne Abklingkurve gefunden werden, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen den jeweiligen Anregungsdichten und dem gemessenen Strahlstrom angenommen wird – eine mögliche Änderung des Leuchtflecks durch die Verstimmung des Undulatorgaps wird also außer acht gelassen. Auch die effektive Elektronenmasse m_e geht als variabler Parameter in die Simulation ein, ebenso die Überschussenergie der Elektronen E_{exc} nach der Anregung. Hier wird angenommen, dass sich die Energieverteilung der Elektronen durch eine mittlere Energie beschreiben lassen. Die letzte anzupassende Größe ist die nichtstrahlende Zeitkonstante für den Ladungsträgereinfang, τ_{nr} . Die für die Modellrechnungen verwendeten Konstanten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

5.3.2 Aufbau des Simulationsprogramms

Der verwendete Algorithmus für das physikalische Modell basiert auf der Arbeit von Reimand [RGK+99], und wurde auch in der Arbeit von Steeg [Ste99] eingesetzt. Das Programm ist C/C++ geschrieben. Zu Beginn der Simulation wurde der *Microsoft Visual*

		Xenon	Krypton
Photonenenergie $h\nu_{ph}$	(eV)	66.1	93.85
Gittertemperatur T_L	(K)	10.5	12.5
Dichte (bei 5K) ρ	(g/cm ³)	3.781	3.092
rel. Dielektrizitätskonstante ϵ_r		2.22	1.88
Schallgeschwindigkeit c_L	(m/s)	830	1370
Lochmasse m_h	(m_0)	2.1	3.6

Tabelle 5.1: Konstanten für die Modellrechnungen.

C++ Compiler von in der Version 5.0 verwendet. Es zeigte sich aber im Verlauf der Simulationsrechnungen, dass die Länge für Fließkommazahlen des Typs „long double“, die vom Microsoft-Compiler zu 8 Byte festgelegt ist, zu Ungenauigkeiten führt. Die weitere Arbeit an der Simulation wurde daher mit dem *IBM Visual Age C++* Compiler in der Version 4.0 unter Windows fortgeführt. Dieser Compiler verwendet für „long double“ eine Länge von 16 Byte, außerdem war der resultierende Code bei voller Optimierung etwa 30 % schneller als für den Microsoft-Compiler. Gerechnet wurden die Simulationen auf verschiedenen PCs mit Intel-Prozessoren.

Erzeugung der Modellkurven

Die eigentliche Modellierung der Abklingkurven im Programm erfolgt in festen Zeitintervallen Δt , die dem entsprechenden Intervall der gemessenen Abklingkurven entsprechen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird eine Elektronendichte $n_e(t) = n_0$ festgelegt, die Elektronentemperatur bei $t = 0$ ergibt sich aus der Ausgangsenergie der Elektronen E_{exc} zu $T_e(t = 0) = (3E_{exc})/(2k_B)$. Aufgrund der wesentlich schnelleren Relaxation der Lochenergien wird für die Lochtemperatur die Kristalltemperatur angenommen, $T_h = T_L$.

Mit Hilfe der Beziehung für die Energierelaxation durch Phononenstreuung aus Gleichung 2.34 wird die Elektronentemperatur $T_e(t + \Delta t)$ berechnet. Danach wird die Änderung in der Elektronendichte $n_e(t + \Delta t)$ nach Gleichung 2.38 und die Zahl der neu gebildeten Exzitonen $n_{ex}(t + \Delta t)$ berechnet, wobei die aktuelle Elektronentemperatur $T_e(t + \Delta t)$ bei der Berechnung des Rekombinationswirkungsquerschnitts nach Gleichung 2.33 und zur Bestimmung der Relativgeschwindigkeit $v_{rel}(T_e)$ verwendet wird. Für die Lochkonzentration wird vorausgesetzt, dass sie immer im Gleichgewicht mit der Elektronendichte steht, es gilt also für alle Zeiten $n_h(t) = n_e(t)$. Diese Rechenschritte werden für den experimentell erfassten Zeitraum wiederholt. Als Ergebnis dieser Iteration erhält man zu jedem Zeitschritt die im entsprechenden Zeitintervall produzierten Exzitonen. Um den so berechneten Verlauf der Exzitonproduktion mit den gemessenen Daten vergleichen zu können, wird der Verlauf noch mit den experimentellen FE-Abklingkurven der primär angeregten Exzitonen gefaltet, für die Daten von Steeg für Xenon [Ste99] und von Kisand [Kis01] für Krypton verwendet wurden.

Für die Anpassung der vier variablen Parameter wurde ein spezielles Verfahren implementiert. Ausgehend von den gewählten Startparametern wird ein Satz von Modellkurven generiert, wobei die Anregungsdichte im Modell linear zu den gemessenen Strahlströmen der entsprechenden experimentellen Abklingkurven gehalten wird. Jede Modellkurve wird so skaliert, dass das Maximum der Modellkurve y_{max}^{mod} und das der gemessenen verzögerten FE-Lumineszenz y_{max}^{exp} gleiche Höhe aufweisen. Anschließend wird die mittlere quadratische Abweichung $\sigma_{\delta y^2}$ der beiden Kurven bestimmt. Hierbei werden nur Messpunkte innerhalb eines Zeitfensters berücksichtigt, dass so gewählt wird, dass die prompte FE-Lumineszenz ausgeblendet ist. Als Maß für die Güte des verwendeten Parametersatzes dient die Summe der $\sigma_{\delta y^2}$ aus allen Messkurven des Datensatzes.

Danach wird ein Parameter leicht verändert und die quadratische Abweichung neu berechnet.¹ Dieses Verfahren wird reihum für alle Parameter wiederholt, wobei der jeweils aktive Parameter immer zu der Richtung hin variiert wird, die zu einer Reduzierung der quadratischen Abweichung führt. Auf diese Weise nähern sich die Parameter in kleinen Schritten einem Optimum an. Wenn keine weitere Verringerung der Abweichung mehr möglich ist, oder die maximale Zahl von Optimierungsschritten erreicht ist, bricht das Verfahren ab.

Dieses Optimierungsverfahren wird mit zufälligen Startwerten wiederholt durchgerechnet, so dass am Schluss mehrere hundert optimierte Datensätze vorliegen können. Aus diesen Datensätzen werden anschließend von Hand diejenigen Resultate aussortiert, die starke Abweichungen von den Messkurven aufweisen.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass für die Optimierung jede einzelne Kurve im Maximum auf die entsprechende Messkurve angepasst wird, es wird also nur die Form der einzelnen Kurven gefittet und nicht der Flächeninhalt. Daher werden im Folgenden normierte Abklingkurven und Messkurven miteinander verglichen. Es ist im hier verwendeten Modell noch nicht möglich, auch die Flächeninhalte innerhalb eines Satzes von Modellkurven in einem konstanten Verhältnis zu den entsprechenden gemessenen Flächeninhalten zu erhalten. Dies kann mit dem Ansatz für die nichtstrahlenden Prozesse zusammenhängen, bei dem in grober Vereinfachung eine gleichartige Reduktion von Elektron- und Lochdichten angesetzt wird.

5.4 Ergebnisse der Modellrechnungen

5.4.1 Vergleich der Modellkurven mit den gemessenen Daten

Durch die oben beschriebene Fitroutine wird versucht, optimale Parameter für die Berechnung von Modellkurven im Reimandmodell zu finden. Angenommen, es gäbe nur einen optimalen Parametersatz, so müsste nach erfolgreicher Optimierung unabhängig von den

¹Dabei hängt die Schrittweite der Variation der Parameter von der Änderung in der quadratischen Abweichung ab.

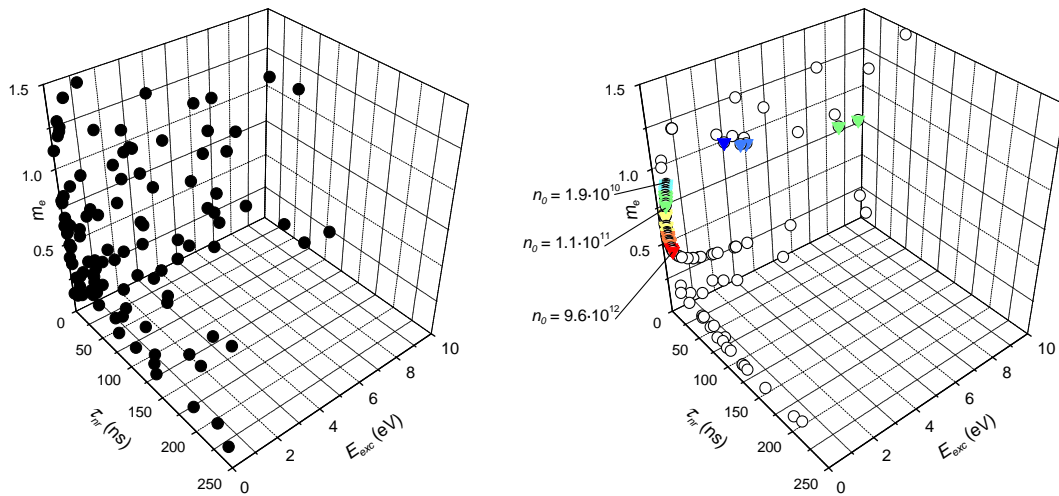


Abbildung 5.4: Linke Seite: Verteilung der Startparameter vor der Optimierung. rechte Seite: Verteilung der Parameter nach der Optimierung (Kreise). Die Optimierung wurde für die Xenonmessung aus Abbildung 5.3 durchgeführt.

Startwerten dieser optimale Parametersatz erreicht werden. Anders ausgedrückt, müsste die Optimierung die zufällig im vierdimensionalen Parameterraum verteilten Startwerte nach der Optimierung auf einen Punkt im Parameterraum reduzieren.

Eine Darstellung des Raums, der von drei der vier Parameter aufgespannt wird, ist in Abbildung 5.4 für die Variablen τ_{nr} , E_{exc} und m_e dargestellt. Auf der linken Seite sind die Startwerte für die Simulation dargestellt. Die ungleiche Verteilung ergibt sich aus der logarithmischen Wahrscheinlichkeitsdichte. Nach der Optimierung, die für die gemessenen Abklingkurven von Xenon aus Abbildung 5.3 durchgeführt wurde, liegen die Parameter größtenteils in einem kleinem Volumen des ursprünglichen Parameterraums (rechte Seite in Bild 5.4). Von diesen erzeugen nur die mit Dreiecken gekennzeichneten Parameter Abklingkurven, die die gemessenen Kurven ausreichend gut reproduzieren. Mit steigendem Wert für die effektive Elektronenmasse nimmt die Anregungsdichte n_0 ab. Drei Anregungsdichten, jeweils bezogen auf einen Strahlstrom von 1 nA, sind markiert. Die Optimierung führt also zu einer deutlichen Reduktion des Parameterraums, auch wenn es die oben beschriebene punktförmige Lösung in diesem Fall nicht gibt.

Die entsprechenden Modellkurven sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Man sieht, dass die Messkurven, die für den Parametersatz 1 gerechnet wurden, die Messungen für kleine Anregungsdichten gut wiedergeben, während der Parameter Satz 2 eine gute Näherung für den Fall hoher Anregungsdichten darstellt. Der für die rechten Seite von Abbildung 5.5 verwendete Parametersatz 3 stellt einen guten Kompromiss für alle Abklingkurven dar. Die Kurven zeigen deutlich, dass vor allem der Wert für die Anregungsdichte n_0 im Rahmen des Modells nur ungenau bestimmt werden kann.

Auch für die Abklingkurven von Krypton aus Abbildung 5.3 können Kurven im Reimandmodell an die gemessenen Abklingkurven angepasst werden, wie die Abbildung 5.6

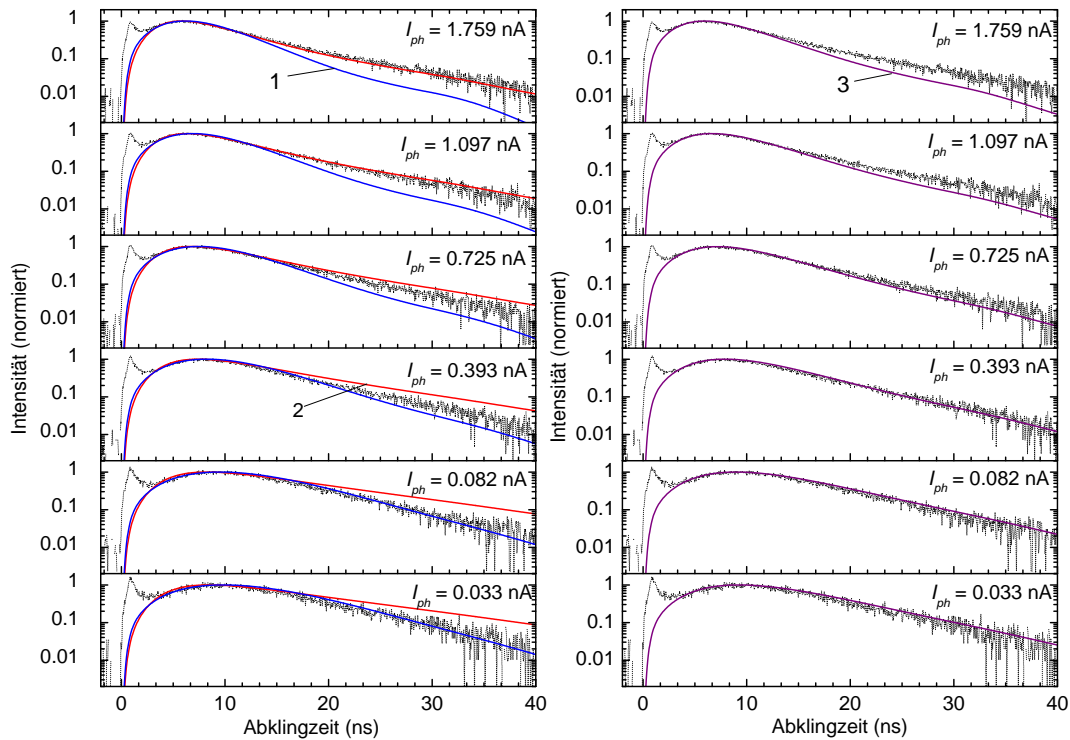


Abbildung 5.5: Abklingkurven des FE in Xenon aus Abbildung 5.3 für verschiedene Anregungsdichten (gestrichelte Linien) und zugehörige Modellkurven (durchgezogene Linien), berechnet für drei unterschiedliche Parametersätze 1, 2 und 3. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

verdeutlicht. Auf der linken Seite sind zwei Sätze von Modellkurven dargestellt, die trotz deutlich unterschiedlicher Parameter, speziell für n_0 , E_{exc} und m_e (Tabelle 5.3), einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Dies zeigt, dass die Resultate für die Fitparameter nicht verlässlich bestimmt werden können, die Reduktion des Parameterraums für den Fall von Krypton also weniger erfolgreich als im Fall von Xenon war. Die rechte Seite der Abbildung 5.6 zeigt den Kurvensatz, der die Modellkurven am besten beschreibt. Ähnlich wie im Fall von Xenon werden nicht alle Modellkurven gleich gut wiedergegeben. Auch für diese Kurven finden sich die Werte für die Parameter in Tabelle 5.3.

5.4.2 Einordnung der gefundenen Modellparameter

Die Modellparameter für die gefundenen optimalen Datensätze aus der Simulation sind für die gemessenen Abklingkurven von Xenon in der Tabelle 5.2 in Spalte 3 aufgelistet, die entsprechenden Werte für die Krypton-Messung finden sich in Spalte 3 der Tabelle 5.3. Mit vergleichbaren Parametern wurden auch andere, hier nicht vorgestellte Messreihen modelliert, die an verschiedenen Proben bei unterschiedlichen Anregungsenergien aufgenommen wurden.

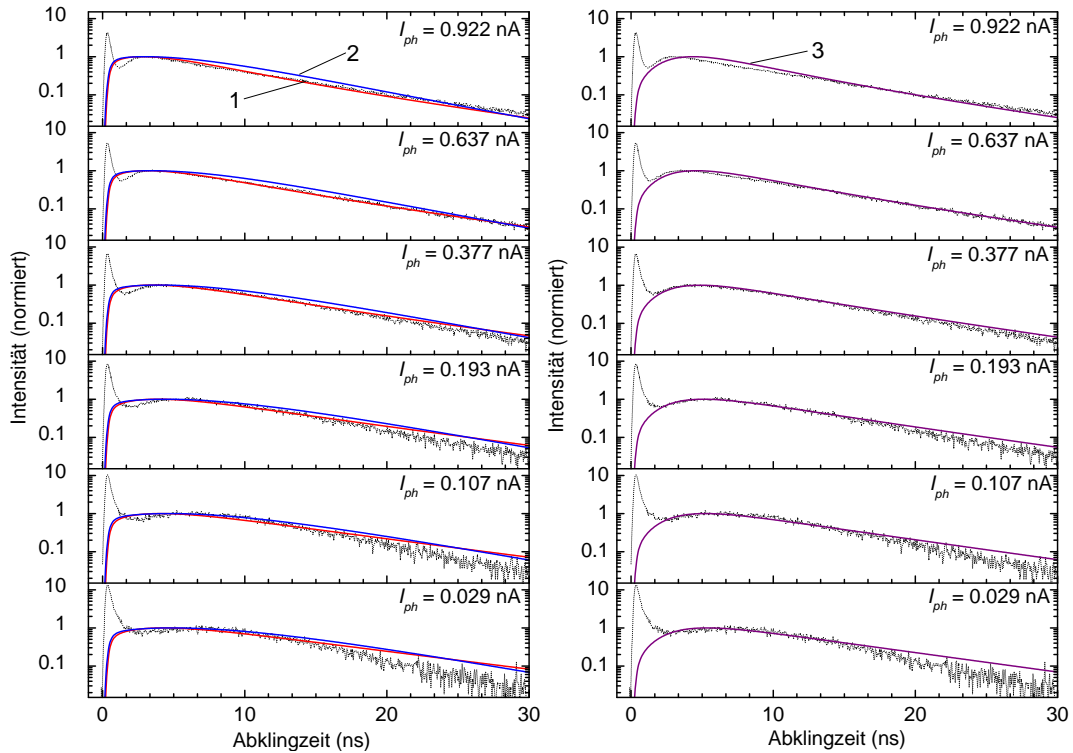


Abbildung 5.6: Abklingkurven des Krypton-FE für verschiedene Anregungsdichten (gestrichelt, Vergleich Abb. 5.3) und Modellkurven (durchgezogene Linien), berechnet für drei unterschiedliche Parametersätze 1,2 und 3. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die gefundenen Werte für die nichtstrahlende Zerfallskonstante τ_{nr} von 13.1 ns für das FE in Xenon beziehungsweise von 17.2 ns in Krypton liegen in einem sinnvollen Bereich. Bei deutlich kleineren Werten von τ_{nr} im Bereich weniger Nanosekunden könnte die Lumineszenz nicht über den beobachteten Zeitraum von mehr als 40 ns auftreten, da die nichtstrahlende Rekombination als Konkurrenzprozess zum Exzitonbildung zu bedeutsam würde. Andererseits zeigt die Abhängigkeit der verzögerten Lumineszenz von der Probe und von der Bestrahlung (siehe Abschnitt 4.1.6), dass die nichtstrahlenden Prozesse nicht vernachlässigt werden können. Dies gibt eine obere Grenze für τ_{nr} bei etwa 30 ns, ab der die nichtstrahlenden Prozesse in den Modellrechnungen ganz vernachlässigt werden können [Ste99].

Der Wert für die effektive Elektronenmasse in Krypton, $m_e = 0.57m_0$, liegt recht nahe an dem in Tabelle 2.1 angegebenen Literaturwert von $0.42 m_0$. Bei Xenon ist die Diskrepanz höher (Modell: $0.73 m_0$, Literatur $0.35 m_0$) [Röss70, Röss76]. Nach der von Kisand wiedergefundenen Beziehung zwischen m_e , dem Deformationspotential E_d und der Low-Field Mobility μ_0 (Gleichung 2.39) kann dies aber auch bedeuten, dass der angenommene Wert von 0.7 eV für das Deformationspotential zu hoch liegt. Zudem ist auch der Literaturwert von m_e mit einer Unsicherheit belegt, beispielsweise gibt Rössler neben $0.35 m_0$ auch einen Literaturwert von $0.51 m_0$ an [Röss76].

		1	2	3
Anregungsdichte n_0 (für $I_{ph} = 1$ nA)	(cm^{-3})	$1.870 \cdot 10^{10}$	$9.632 \cdot 10^{12}$	$1.148 \cdot 10^{11}$
Überschussenergie E_{exc}	(eV)	0.0196	0.2326	0.0237
effektive Elektronenmasse m_e	(m_0)	0.976	0.462	0.7344
nichtstrahlende Zerfallskonstante τ_{nr}	(ns)	23.257	7.827	13.051

Tabelle 5.2: Modellparameter für die in Abbildung 5.5 dargestellten Modellkurven für Xenon. In Spalte 3 finden sich die optimalen Parameter aus der Simulationsrechnung.

		1	2	3
Anregungsdichte n_0 (für $I_{ph} = 1$ nA)	(cm^{-3})	$4.420 \cdot 10^{10}$	$2.165 \cdot 10^{11}$	$2.946 \cdot 10^{10}$
Überschussenergie E_{exc}	(eV)	6.0	0.0069	0.0105
effektive Elektronenmasse m_e	(m_0)	0.507	0.335	0.572
nichtstrahlende Zerfallskonstante τ_{nr}	(ns)	18.797	13.416	17.237

Tabelle 5.3: Modellparameter für die in Abbildung 5.6 dargestellten Modellkurven für Krypton. Spalte 3 gibt die optimalen gefundenen Parameter an.

Die Ergebnisse für die Überschussenergie E_{exc} nehmen mit 0.024 eV in Xenon und 0.011 eV in Kr verblüffend niedrige Werte an. Es ist zwar aus Photoemissionsmessungen von Schwentner *et al.* [SKJ85] und Kassühlke [Kass99] bekannt, dass bei Anregungen in diesem Energiebereich das Gros der Leitungselektronen am Boden des Leitungsbandes, mit Energien von 0 bis etwa 2 eV auftritt. Diese Energieverteilung ist praktisch unabhängig von der Anregungsenergie, was sich mit den Resultaten aus dem Reimandmodell für Messkurven zu unterschiedlichen Anregungsenergien deckt. Dennoch ist die gefundene Überschussenergie um mindestens eine Größenordnung kleiner als zu erwarten wäre. Obwohl das Modell von Reimand streng genommen nur für kleine Überschussenergien gültig ist [RGK+99], wurde es von Steeg und Kisand bereits erfolgreich zur Beschreibung von valenzangeregten Zerfallskurven des FE in Xenon und Krypton bei Überschussenergien bis zu 1 eV angewendet.

Im Unterschied zu den Valenzanregungen mit wohldefinierter Überschussenergie ergibt sich die Form der gemessenen Kurven im vorliegenden Fall aus der Rekombination von Elektronen innerhalb eines breiten Energiebandes von etwa 2 eV. Dem Wert für die Überschussenergie in den Modellrechnungen fehlt daher streng genommen die physikalische Basis, da der Beitrag der einzelnen möglichen Elektronenenergien zur Gesamtform der Abklingkurve unbekannt ist. Für die Anregungen im Innerschalenbereich sollte daher dieser Parameter als idealisierter repräsentativer Einzelwert für eine real komplexe Energieverteilung angesehen werden. Letztendlich wird der Ansatz, lediglich diese eine Energie zu berücksichtigen, nur durch den Erfolg der Simulationen gerechtfertigt.

Zuletzt soll auf die gefundenen Werte für die Anregungsdichte n_0 eingegangen werden.

Eine vereinfachte Abschätzung aus dem mit der Photodiode gemessenen Photonenfluss bei 66 eV, der nominellen Spotgröße des anregenden Synchrotronlichts sowie der Eindringtiefe des Lichts im Kristall ergibt eine Anregungsdichte der Photonen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Dazu kommt, dass die Energie der Photonen ausreicht, mehrere Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Allerdings zeigt das Auftreten der prompten Lumineszenz, dass ein Teil der Anregungsenergie direkt in Produktion von Exzitonen geht.

Alles in allem liegt die erwartete mittlere Ausgangsdichte von 10^{14} cm^{-3} deutlich über dem Resultat der Simulation für Xenon von $n_0 = 1.15 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Zwar lassen sich leicht eine Reihe von experimentellen Gründe finden, die eine geringere Dichte als die abgeschätzte erwarten lassen, beispielsweise wäre eine schlechte Fokussierung des Synchrotronstrahls denkbar. Diese Gründe sind sicher zu berücksichtigen, wenn man den gegenüber der Anregungsdichte in Xenon um einen Faktor Vier kleineren Wert von $n_0 = 2.94 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ in Krypton betrachtet.

Ein anderer Ansatz ist es jedoch, mögliche Bewegungen der angeregten Ladungsträger zu betrachten, die im Rahmen eines Diffusionsprozesses zu einer Verringerung der Ladungsträgerdichte in Konkurrenz zu den bereits im Modell berücksichtigten strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationen führen. Aufgrund der geringen mittleren Eindringtiefe (für Photonen von 66 eV liegt sie bei 10^{-5} cm oder etwa 100 nm [Son77]) hat das angeregte Volumen die Form einer dünnen Scheibe. Andererseits wird die mittlere freie Weglänge für Elektronen mit geringer kinetischer Energie aufgrund von Elektron-Phonon-Streuung zu etwas weniger als 100 nm abgeschätzt [SKJ85]. Daher diffundieren die Elektronen schnell aus dem ausgeleuchteten Volumen heraus in die Tiefe des Kristalls, wodurch sich die Elektronendichte verringert. Auf Grund der schnellen Lokalisation der Löcher bleiben diese zurück, so dass sich der Elektronendiffusion eine zunehmende Rückstellkraft aufgrund des Coulombpotentials entgegenstellt. Leider würde die Ergänzung des Reimandmodells um diese räumliche Diffusion neue zu optimierende Parameter erfordern, wodurch der Nutzen des Modells stark eingeschränkt wäre.

Insgesamt zeigt sich jedoch, dass selbst mit den vereinfachenden Annahmen, die dem Reimandmodell zu Grunde liegen, die Abhängigkeit von der Anregungsdichte in den Abklingkurven des FE in Xenon und Krypton gut reproduziert werden kann.

6 Zusammenfassung

Durch den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen Messplatz war es möglich, erstmals systematische Photolumineszenzmessungen in Edelgasfestkörpern bei Anregungsenergien im Bereich zwischen 35 und 740 eV durchzuführen. Diese Messungen für Anregungen aus den Innerschalenniveaus haben eine Reihe von neuen Ergebnissen für die Edelgase Argon, Krypton und Xenon geliefert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei bei der zeitaufgelösten Messung der Lumineszenz von freien und lokalisierten Exzitonen. Da die Exzitonen für Photonenenergien oberhalb der Bandlücke nicht direkt in der Anregung sondern über Rekombination von Elektron-Loch-Paaren gebildet werden, spricht man hier von sekundären Exzitonen.

In den Abklingkurven für schnelle exzitonische Emissionen können zwei Typen der Lumineszenz unterschieden werden, die mit einem prompten Anteil sowie einer verzögerten Komponente zur Abklingkurve beitragen. Für die prompte Lumineszenz wird die Erzeugung sekundärer Exzitonen durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung angenommen. In diesem Prozess regt ein hochangeregtes Leitungsbandelektron ein weiteres Elektron im Kristall direkt in den Exzitonenzustand an. Verzögerte Lumineszenz wird dagegen beobachtet, wenn Leitungsbandelektronen mit geringerer Energie erst durch den in den Edelgasfestkörpern langsamen Prozess der Relaxation durch Elektron-Phonon-Streuung den Boden des Leitungsbands erreichen, bevor sie mit den Löchern rekombinieren. Diese langsame Relaxation findet bei den Edelgasfestkörpern auf einer Zeitskala von Nanosekunden statt.

Bei der Messung der zeitaufgelösten Anregungsspektren für das freie und das lokalisierte Exziton im Bereich der $4d$ -, $4p$ - und $3d$ -Schalen in Xenon, der $3d$ -Schale in Krypton sowie der $2p$ -Schale in Argon lag ein Hauptinteresse in der Untersuchung einer Resonanz in der prompten Exzitonenerzeugung, die in allen Fällen ober einer Energieschwelle auftritt, die sich als Summe der Ionisationsschwellenenergie E_i des jeweiligen Innerschalenzustands und der Energie des Valenzexzitons E_{ex} schreiben lässt. Eine weitere, wenn auch schwächere Schwelle wird bei der Energie $E_i + 2E_{ex}$ beobachtet.

Zur Beschreibung dieser Schwellenenergie und des Prozesses, der hinter der verstärkten Erzeugung prompter sekundärer Exzitonen steht, wurden zwei unabhängige theoretische Modelle vorgestellt. Im *Multiple Parabolic Branch Band* Modell wird die prompte Exzitonenerzeugung durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung als Zwei-Stufen-Prozess beschrieben, wobei in der Impulserhaltung auch der Austausch von Gitterimpuls beim Übergang von Zuständen aus höheren Brillouin-zonen in die erste Brillouinzone berücksichtigt wird. Das Modell des *Electronic Polaron Complex* dagegen betrachtet die simultane Anregung eines Elektron-Loch-Paares und die Erzeugung des sekundären Exzitons

im Kontext eines Ein-Stufen-Prozesses.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse dieser Arbeit mit Anregungsspektren des Valenzbandes sowie verschiedener Photoelektronenspektren aus der Literatur zeigt, dass die Resonanz der prompten sekundären Exzitonerzeugung nicht nur in der Photolumineszenz Bedeutung hat, sondern darüber hinaus ein allgemeines Phänomen in der Welt der Edelfestkörper darstellt.

Es wurden außerdem Untersuchungen zur Schädigung der Proben durch die (im Vergleich zur *normal incidence* Beamline) hohen Photonenenergien und -intensitäten durchgeführt, die eine deutliche Änderung sowohl der Intensität als auch der Zeitstruktur der Lumineszenz des freien Exzitons in Xenon durch die Bestrahlung nachweisen.

Neben diesen Untersuchungen zur prompten Exzitonenlumineszenz wurde auch ein neuer Aspekt der verzögerten Lumineszenz experimentell beobachtet und im Rahmen von Simulationsrechnungen mittels eines Rekombinationsmodells von Reimand analysiert. Es konnte durch systematische Veränderung der Anregungsdichte des verwendeten Synchrotronlichts eine deutliche Veränderung der Zeitstruktur der verzögerten Lumineszenz des freien Exzitons in Krypton und Xenon beobachtet werden. Diese Änderung wird im Rekombinationsmodell aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Rekombinationsrate von der Ladungsträgerdichte beschrieben. Die Simulationsrechnungen führen zu Modellkurven, die den gemessenen Verlauf recht gut reproduzieren.

Um sicherzustellen, dass die verwendete Methode der Änderung der Anregungsdichte, nämlich das Verändern des Undulatorgaps der Beamline, keine unerwünschten Nebeneffekte verursacht, wurde zusätzlich eine Simulation des Abstrahlverhaltens des Undulators durchgeführt. Aus dem Vergleich der Simulationsrechnungen mit Photostrommessungen konnten abgeleitet werden, dass auf Grund der kleinen vertikalen Akzeptanz der Beamlineoptik keine größeren Nebeneffekte auftreten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen haben gezeigt, dass trotz der manchmal schwierigen Interpretation die Photolumineszenzspektroskopie angeregter Valenzzustände auch für Anregungen aus den Innerschalenzuständen eine vielseitige Messmethode darstellt. Ich würde mich freuen, wenn die Forschung auf diesem Gebiet auch in Zukunft weiter vorangetrieben würde.

Literaturverzeichnis

- [AM76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Saunders College Publish., Fort Worth (1976).
- [APY80] V. N. Avakumov, V. I. Perel', and I. N. Yassievich. *Binding of electrons and holes into excitons*, Sov. Phys. JETP **51** 626 (1980).
- [Asc89] G. Ascarelli. *Hall mobility of electrons in liquid and solid argon*, Phys. Rev. B **40** 1871 (1989).
- [AY76] V. N. Abakumov and I. N. Yassievich. *Cross section for recombination of an electron with a positively charged center in a semiconductor*, Sov. Phys. JETP **44** 345 (1976).
- [Bal62] G. Baldini. *Ultraviolet absorption of solid argon, krypton, and xenon*, Phys. Rev. **128** 1562 (1962).
- [BBD+87] H. W. Biester, M. J. Besnard, G. Dujardin, L. Hellner, and E. E. Koch. *Photoemission of pairs of electrons from rare-gas solids*, Phys. Rev. Lett. **59** 1277 (1987).
- [BGM+79] S. Baroni, G. Grosso, L. Martinelli, and G. Pastori Parravicini. *Valence excitons and inner-shell excitons in gaseous and solid argon*, Phys. Rev. B **20** 1713 (1979).
- [BGO98] J. Becker, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov, M. Runne, E. V. Savchenko, and G. Zimmerer. *Thermoluminescence from CO-doped solid Ar*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** 749 (1998).
- [CD83] F. Coletti and J. M. Debever. *Cathodoluminescence excitation spectra of solid rare gases*, Solid State Comm. **47** 47 (1983).
- [Col87] F. Coletti. *Luminescence et Desorption des gaz rares solides excites par bombardement electronique: application a l'etude de l'exciton libre et de son autopiégeage en surface et en volume*, Dissertation, Université Aix-Marseille II, Marseille (1987).
- [Con67] E. M. Conwell. *High field transport in semiconductors*, vol. 9 of *Solid State Physics*, Academic Press, New York, London (1967).

- [Cra77] R. K. Crawford. *Melting, vaporization and sublimation*. In: M. L. Klein, J. A. Venables (Ed.). *Rare gas solids, volume II*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 663 (1977).
- [DDG72] J. Devreese, J. De Sitter, and M. Goovaerts. *Optical Absorption of polarons in the Feynman-Hellwarth-Iddings-Platzman approximation*, Phys. Rev. B **5** 2367 (1972).
- [DK65] D. L. Dexter and R. S. Knox. *Excitons*, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney (1965).
- [DKC72] J. T. Devreese, A. B. Kunz, and T. C. Collins. *A resonance of the electronic polaron appearing in the optical absorption of alkali halides*, Solid State Comm. **11** 673 (1972).
- [Ell57] R. J. Elliott. *Intensity of optical absorption by excitons*, Phys. Rev. **108** 1384 (1957).
- [FOGS92] I. Ya. Fugol', A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, and E. V. Savchenko. *Defect formation stimulated by exciton self-trapping into quasimolecular states of xenon cryocrystals*, J. Low Temp. Phys. **18** 27 (1993).
- [Fre31a] J. Frenkel. *On the Transformation of light into heat in solids. I*, Phys. Rev. **37** 17 (1931).
- [Fre31b] J. Frenkel. *On the Transformation of light into heat in solids. II*, Phys. Rev. **37** 1276 (1931).
- [FSOG93] I. Ya. Fugol', E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, and O. N. Grigorashchenko. *Electronically induced changes in structural properties of solid Kr*, Physica B **190** 347 (1993).
- [Fug78] I. Ya. Fugol. *Excitons in rare-gas crystals*, Advances in Physics, **27** 1 (1978).
- [Fug88] I. Ya. Fugol. *Free and self-trapped excitons in cryocrystals: kinetics and relaxation processes*, Advances in Physics, **37** 1 (1988).
- [Gmi00] E. Gminder. *Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der Erzeugung sekundärer Exzitonen in den festen Edelgasen Argon und Neon*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg (2000).
- [GRZP83] P. Gürtler, E. Roick, G. Zimmerer, and M. Pouey. *Superlumi: a high flux VUV spectroscopic device for luminescence measurement*, Nucl. Instr. and Meth. **208** 835 (1983).

- [Has00] Webpage des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB. *High resolution plane grazing monochromator at an XUV-triple undulator*, http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental_stations/stations/bw3.htm (2000).
- [Has01] Webpage des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB. *Wigglers and undulators at DORIS III*, http://www-hasylab.desy.de/facility/doris/wigglers_undulators.htm (2001).
- [Has98] Webpage des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB. *Parameters of DORIS III*, und *Positron Beam Sizes and Divergences at DORIS III*, <http://www-hasylab.desy.de/facility/doris/parameters.htm> <http://www-hasylab.desy.de/facility/doris/beamsizes.htm> (1998).
- [Her69] J. C. Hermanson. *Two-quantum excitations in alkali halides*, Phys. Rev. **177** 1234 (1969).
- [HKK+71] R. Haensel, G. Keitel, N. Kosuch, U. Nielsen, and P. Schreiber. *J. de Physique* **32** C4-236 (1971).
- [HKN+73] R. Haensel, N. Kosuch, U. Nielsen, U. Rössler, and B. Sonntag. *Optical properties of dilute solid-rare-gas mixtures in the extreme ultraviolet*, Phys. Rev. B **7** 1577 (1973).
- [HKSK69] R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber, and C. Kunz. *Optical absorption of solid Krypton and Xenon in the far ultraviolet*, Phys. Rev. **188** 1375 (1969).
- [HLF+87] P. A. Heimann, D. W. Lindle, T. A. Ferrett, S. H. Liu, L. J. Medhurst, M. N. Piancastelli, D. A. Shirley, U. Becker, H. G. Kerkhoff, B. Langer, D. Szostak, and R. Wehlitz. *Shake-off on inner-shell resonances of Ar, Kr, and Xe*, J. Phys. B **20** 5005 (1987).
- [HSK+99] V. Hizhnyakov, M. Selg, R. Kink, M. Kink, and J. Maksimov. *Step-wise multiphonon anharmonic decay of local modes: theory and experiment*, Physica B **263-264** 683 (1999).
- [IS01] N. Itoh and A. M. Stoneham. *Materials modification by electronic excitation*, Rad. Effects **155** 277 (2001).
- [Itoh98] N. Itoh. *Subthreshold radiation-induced processes in the bulk and on surfaces and interfaces of solids*, Nucl. Instrum. and Meth. B **135** 175 (1998).
- [Kass99] B. Kassühlke. *Elektronische Struktur von Adsorbaten und Kondensaten untersucht mit zweidimensionaler Elektronen-Flugzeitspektroskopie*, Dissertation, Technische Universität München, München (1999).

- [KCJ92] E. Keszei, V. Cobut, and J.-P. Jay-Gerin. *Hot-electron transport properties of rare-gas solids derived from low-energy transmission experiments*, J. Electron Spectroscopy Rel. Phen. **58** 33 (1992).
- [KDC72] A. B. Kunz, J. T. Devreese, and T. C. Collins. *The rôle of the electronic polaron in the soft x ray absorption of the lithium halides*, J. Phys. C: Solid State Phys. **5** 3259 (1972).
- [Kis01] V. Kisand. *Creation of free excitons in solid Krypton investigated by time-resolved luminescence spectroscopy*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg (2001).
- [Kit86] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*, 6th edition, John Wiley & Sons, New York, London, Sidney (1986).
- [KKS+02] M. Kirm, V. Kisand, E. Sombrowski, B. Steeg, S. Vielhauer, and G. Zimmerer. *Prompt and delayed secondary excitons in rare - gas solids*, J. Low Temp. Phys., *im Druck* (2002).
- [KKVZ02] V. Kisand, M. Kirm, S. Vielhauer, and G. Zimmerer. *Vacuum ultraviolet spectroscopy of excitons in solid krypton*, J. Phys.: Cond. Matter **14** 5529 (2002).
- [KL77] P. Korpiun and E. Lüscher. *Thermal and elastic properties at low pressure*. In: M. L. Klein, J. A. Venables (Ed.). *Rare gas solids, volume II*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 729 (1977).
- [Klo89] T. Kloiber. *Erosion fester Edelgase durch photonenstimulierte Desorption neutraler Edelgasatome und -moleküle*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg (1989).
- [KLS81] R. Kink, A. Lôhmus, and M. Selg. *Self-trapping and hot luminescence of excitons in rare gas solids*, Phys. Stat. Sol. (b) **107** 479 (1981).
- [KM87] H. J. Kmiecik and M. Schreiber. *Tunneling through the self-trapping barrier in rare-gas solids*, J. Lumin **37** 191 (1987).
- [KM97] R. Kelly and A. Miotello. *On the mechanisms of target modification by ion beams and laser pulses*, Nucl. Instrum. and Meth. B **122** 374 (1997).
- [KS79] R. Kink and M. Selg. *Polariton effects in crystalline xenon*, Phys. Stat. Solidi (B) **96** 101 (1979).
- [KV76] M. L. Klein, J. A. Venables (Ed.). *Rare gas solids, volume I*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 729 (1976).
- [KV77] M. L. Klein, J. A. Venables (Ed.). *Rare gas solids, volume II*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 729 (1976).

- [KZ89] T. Kloiber and G. Zimmerer. *Recent Results from ESD and PSD on rare-gas solids with low energy electron and synchrotron radiation excitation*, Radiat. Eff. and Def. in Solids **109** 219 (1989).
- [Laa92] W. Laasch. *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Ar-, Kr- und Xe-dotierten Edelgasmatrizen*, Dissertation Universität Hamburg, Hamburg (1992).
- [LBB+94] C. U. S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, and T. Möller. *First results from the high resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB*, Nucl. Inst. and Meth. A **337** 603 (1994).
- [LFK+96] A. Lushchik, E. Feldbach, R. Kink, Ch. Lushchik, M. Kirm and I. Martinson. *Secondary excitons in alkali halide crystals*, Phys. Rev. B **53** 5379 (1996).
- [Men90] D. Menzel. *Valence and core excitations in rare gas mono- and multilayers: production, decay and desorption of neutrals and ions*, Appl. Phys. A **51** 163 (1990).
- [MHS68] L. S. Miller, S. Howe, and W. E. Spear. *Charge transport in solid and liquid Ar, Kr, and Xe*, Phys. Rev. **166** 871 (1968).
- [Möl93] T. Möller. *First results from the HASYLAB XUV undulator beamline BW3*, Synchr. Rad. News **6**, Vol. 4, 16 (1993).
- [Möl95] T. Möller. *A new refocusing optic for the XUV-undulator beamline BW3*, HASYLAB Annual Report I-121 (1995).
- [MWS+92] Y. Ma, N. Wassdahl, P. Skytt, J. Guo, J. Nordgren, P. D. Johnson, J.-E. Rubensson, T. Boske, W. Eberhardt, and S. D. Kevan. *Soft-X-ray resonant inelastic scattering at the C K edge of diamond*, Phys. Rev. Lett. **69** 2598 (1992).
- [NGDM75] J. D. Nutall, T. E. Gallon, M. G. Devey, and J. A. D. Matthew. *The electron energy loss spectra of the solid rare gases for low primary beam energies*, J. Phys. C: Solid State Physics **8** 445 (1975).
- [Pet93] B. Peters. *Photonenstimulierte Desorption und Oberflächenzustände von Xenon in Xenon-dotiertem festem Argon*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Hamburg (1993).
- [Raa89] D. Raasch. *Lumineszenz-Spektroskopie von Chlor-Atomen in Edelgas-Matrizen*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, Hamburg (1989).
- [Ras82] E. I. Rashba. *Self-trapping of excitons*. In E. I. Rashba and M. D. Sturge (editors), *Excitons*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 547 (1982).
- [Rat96] A. M. Ratner. *Free atoms and the simplest atomic crystals*, Physics Reports **269** 197 (1996).

- [RBJ88] C. T. Reimann, W. I. Brown, and R. E. Johnson. *Electronically stimulated sputtering and luminescence from solid argon*, Phys. Rev. B **37** 1455 (1988).
- [RGK+99] I. Reimand, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, B. Steeg, D. Varding, and G. Zimmerer. *An analysis of electron-hole recombination in solid Xenon with time-resolved luminescence spectroscopy*, Phys. Stat. Sol. (B) **214** 81 (1999).
- [Röss70] U. Rössler. *Electron and exciton states in solid rare gases*, Phys. Stat. Sol. **42** 345 (1970).
- [Röss76] U. Rössler. *Band structure and excitons*. In: M. L. Klein, J. A. Venables (Ed.). *Rare gas solids, volume I*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 506 (1976).
- [RRR78a] L. Resca, R. Resta, and S. Rodriguez. *Nonstructural theory of the exciton states in solid rare gases*, Phys. Rev. B **18** 696 (1978).
- [RRR78b] L. Resca, R. Resta, and S. Rodriguez. *Core excitons in solid rare gases: Nonstructural theory*, Phys. Rev. B **18** 702 (1978).
- [RS90] R. Reininger, and V. Saile. *A soft X-ray grating monochromator for undulator radiation*, Nucl. Inst. Meth. A **288** 343 (1990).
- [Sai76] V. Saile. *Optische Anregungen der Valenzelektronen von Argon, Krypton und Xenon in festem und gasförmigem Zustand zwischen 6 eV und 20 eV*, Dissertation, Technische Universität München, München (1976).
- [Sai80] V. Saile. *One- and two-photon spectroscopy with rare gas solids*, Applied Optics **19** 4115 (1980).
- [SBSS93] I. T. Steinberger, A. D. Bass, R. Shechter, and L. Sanche. *Low-energy-electron transmission in solid krypton and xenon films*, Phys. Rev. B **48** 8290 (1993).
- [Schw76] N. Schwentner. *Mean-free path of electrons in rare-gas solids derived from vacuum-uv photoemission data*, Phys. Rev. B **14** 5490 (1976).
- [SGK+99] B. Steeg, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, S. Vielhauer, and G. Zimmerer. *Creation of electronic polaron complexes in solid Xenon observed in free-exciton luminescence under selective photon excitation*, J. Elec. Spectr. **101-103** 879 (1999).
- [SHK+00] M. Selg, V. Hizhnyakov, R. Kink, M. Kink, and J. Maksimov. *Stationary and time-resolved hot luminescence of self-trapped excitons in rare gas crystals* J. Low Temp. Phys. (2000).

- [SKJ85] N. Schwentner, E.-E. Koch, and J. Jortner. *Electronic excitations in condensed rare gases*, vol. 107 of *Springer tracts in modern physics*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1985).
- [Son77] B. Sonntag. *Dielectric and optical properties*. In: M. L. Klein, J. A. Venables (Ed.). *Rare gas solids, volume II*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1021 (1977).
- [SSS73] N. Schwentner, M. Skibowski, and W. Steinmann. *Photoemission from the valence bands of solid rare gases*, Phys. Rev. B **8** 2965 (1973).
- [Ste99] B. Steeg. *Erzeugung sekundärer Exzitonen in festem Xenon untersucht mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg (1999).
- [Ste99a] B. Steeg. Unveröffentlichte Messungen zu [Ste99].
- [STG+99] I. T. Steinberger, C. M. Teodorescu, D. Gravel, R. Flesch, B. Wassermann, G. Reichardt, C. W. Hutchings, A. P. Hitchcock, and E. Rühl. *Resonant excitation series at the Kr 3p and Xe 4p thresholds*, Phys. Rev. B **60**, 3995 (1999).
- [SW93] K.S. Song und R.T. Williams. *Self-trapped excitons*, Springer Verlag, Berlin (1993).
- [Toyo54] Y. Toyozawa. *Theory of the electronic polaron and ionization of a trapped electron by an exciton*, Prog. Theor. Phys. **12**, 421 (1954).
- [Var94] D. Varding. *Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen dynamischer Eigenschaften freier Exzitonen in den festen Edelgasen Krypton und Xenon*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg (1994).
- [Vas96] A. N. Vasil'ev. *Polarization approximation for electron cascade in insulators after high-energy excitation*, Nucl. Instrum. and Meth. B **107**, 165 (1996).
- [Vas02] A. N. Vasil'ev. *persönliche Mitteilung* (2002).
- [VBF+93] D. Varding, J. Becker, L. Frankenstein, B. Peters, M. Runne, A. Schröder, and G. Zimmerer. *Free-exciton luminescence of solid xenon and solid krypton*, J. Low Temp. Phys. **19**, 600 (1993).
- [VFM99] A. N. Vasil'ev, Y. Fang, and V. V. Mikhailin. *Impact production of secondary electronic excitations in insulators: Multiple-parabolic-branch band model*, Phys. Rev. B **60**, 5340 (1999).
- [VGK+00] S. Vielhauer, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, E. Negodin, B. Steeg, G. Zimmerer. *Time resolved photoluminescence studies of inner shell excitations in rare gas solids*, HASYLAB Annual Report 1999, I-329 (2000).

-
- [VGK+01] S. Vielhauer, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, E. Negodin, B. Steeg, and G. Zimmerer. *Inner-shell transitions and secondary excitons in solid Xe and Kr*, Int. J. of Mod. Phys. B **15**, 3695 (2001).
- [Wann37] G. H. Wannier. *The structure of electronic excitation levels in insulating crystals*, Phys. Rev. **52** 191 (1937).
- [XOP2.0] M. Sanchez del Rio and R. J. Dejus. *XOP 2.0. X-ray Oriented Programs*, Softwarepaket zur Berechnung von Synchrotronquellen, <http://www.esrf.fr/computing/scientific/xop> .
- [Zim87] G. Zimmerer. *Creation, Motion and Decay of Excitons in Rare-Gas Solids*. In N. Terzi, U. M. Grassano (Ed.). *Excited-State Spectroscopy in Solids*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam (1987).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bandstruktur von Xenon.	6
2.2	Schematische Kristallkonfiguration und Konfigurationskoordinate für das m-STE und das a-STE.	17
2.3	Potentiale für m-STE (linke Seite) und a-STE (rechts) im Konfigurationskoordinatenmodell.	18
2.4	Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares (e^- , h^+) und eines Exzitons in einem Zweistufenprozess nach dem MPBB-Modell (links) und in einem Einstufenprozess nach dem EPC-Modell (rechts).	21
2.5	Bandstruktur eines <i>fcc</i> -Kristalls im Freien-Elektron-Modell.	23
2.6	Schwellenenergien für sekundäre Exzitonen und Elektron-Loch-Paare in Abhängigkeit vom Austauschimpuls Q in festem Xenon.	24
2.7	Gitterimpulse des reziproken Gitters im MPBB-Modell.	24
2.8	Produktionsraten für Exzitonenerzeugung und e - h -Erzeugung für verschiedene Zweige des Impulsübertrags.	26
3.1	Optischer Aufbau der Beamline BW3.	36
3.2	Messung des Photonenflusses in der Probenkammer.	37
3.3	Strahlengang während der Messungen an BW3.	40
3.4	Horizontaler Schnitt durch die Experimentierkammer in der Strahlebene.	41
3.5	Aufbau des Experiments auf der Plattform der BW3-Beamline (Aufsicht).	43
3.6	Das Gaseinlasssystem für die Probenpräparation.	44
3.7	Aufbau der verwendeten Elektronik.	49
4.1	Typisches Lumineszenzspektrum einer Xenon-Probe, angeregt bei 69.1 eV.	54
4.2	Typische Abklingkurve der FE-Emission in Xenon.	57
4.3	Abklingkurve verschiedener Emissionen in Xenon.	59
4.4	Zeitaufgelöste Anregungsspektren des FE in Xenon im Bereich der $4d$ -Anregungen.	61
4.5	Abklingkurven des Xenon-FE im Energieintervall von 73 bis 81 eV als Funktion der Anregungsenergie, gemessen bei $T = 11.1$ K.	64

4.6	Zeitaufgelöste Anregungsspektren des Xenon-STE (Emissionsenergie $h\nu = 7.46$ eV, Temperatur $T = 8.7$ K) im Bereich der $4d$ -Übergänge. Primärauflösung 60 meV, Sekundärauflösung etwa 2.5 nm.	66
4.7	Zeitaufgelöste Anregungsspektren des Xenon-FE im Bereich der $4p$ - und $3d$ -Übergänge.	68
4.8	Abhängigkeit der Intensität des Xenon-FEs von der Bestrahlungsdauer für verschiedene Zeitfenster der Emission.	71
4.9	Änderung der Abklingkurven des Xenon-FEs von der Bestrahlungsdauer.	72
4.10	Typisches Lumineszenzspektrum einer xenonfreien Kryptonprobe, angeregt bei 89 eV.	75
4.11	Typisches Lumineszenzspektrum einer Kryptonprobe mit Xenonverunreinigung.	76
4.12	Typische Abklingkurve des FE in Krypton (122.3 nm), angeregt bei 89 eV.	78
4.13	Abklingkurven verschiedener Emissionen in Krypton.	79
4.14	Zeitaufgelöste Anregungsspektren des FE in Krypton im Bereich der $3d$ -Anregungen.	81
4.15	Konturplot des Abklingverhaltens der FE-Lumineszenz in Krypton im Bereich der $3d$ -Rumpfezitononen.	83
4.16	Abklingkurven des FE in Krypton im Bereich der resonanten prompten Exzitonerzeugung. Die Temperatur der Probe lag bei 11.1 K.	84
4.17	Zeitaufgelöste Anregungsspektren der Xenonlinie (127.5 nm) in Krypton im Bereich der $3d$ -Anregungen.	85
4.18	Zeitaufgelöste Anregungsspektren des STE in Krypton im Bereich der $3d$ -Anregungen.	87
4.19	Typisches Lumineszenzspektrum in Argon, angeregt bei 254.1 eV.	89
4.20	Abklingkurven in Ar, angeregt bei 244.1 eV.	90
4.21	Zeitaufgelöste Anregungsspektren für das m-STE in Argon im Bereich der $2p$ -Anregungen.	92
4.22	Zeitaufgelöste Anregungsspektren in Argon im Bereich der $2p$ -Anregungen, gemessen bei 118 nm (10.51 eV).	93
4.23	Seitenbanden der prompten Exzitonerzeugung in Xenon.	96
4.24	Seitenbanden der prompten Exzitonerzeugung in Krypton, Argon und Neon.	97
4.25	Sekundäre Exzitonen und Photoelektronen – Vergleich mit Messungen aus der Literatur.	99

5.1	Winkelverteilung der Strahlung mit $h\nu = 66.1$ eV am BW3-Undulator (Struktur I) für unterschiedliche Resonanzenergien E_r . Weitere Erläuterungen im Text.	108
5.2	Gemessener Photostrom und berechnete Intensitäten für Photonen mit $h\nu = 66.1$ eV in Abhängigkeit vom Undulatorgap g . Die berechneten Intensitäten wurden für unterschiedliche Durchlasshöhen Δz bestimmt. Für $\Delta z = 2$ mm wurde außerdem die Fläche, die mindestens 30% der Maximalintensität aufweist, angegeben.	109
5.3	Abklingkurven gemessen für das FE in Xenon ($h\nu = 66.1$ eV, $T = 10.5$ K) und Krypton ($h\nu = 93.85$ eV, $T = 12.5$ K) für verschiedene Undulatorgaps g	111
5.4	Linke Seite: Verteilung der Startparameter vor der Optimierung. rechte Seite: Verteilung der Parameter nach der Optimierung (Kreise). Die Optimierung wurde für die Xenonmessung aus Abbildung 5.3 durchgeführt. .	115
5.5	Abklingkurven des FE in Xenon aus Abbildung 5.3 für verschiedene Anregungsdichten (gestrichelte Linien) und zugehörige Modellkurven (durchgezogene Linien), berechnet für drei unterschiedliche Parametersätze 1,2 und 3. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.	116
5.6	Abklingkurven des Krypton-FE für verschiedene Anregungsdichten (gestrichelt, Vergleich Abb. 5.3) und Modellkurven (durchgezogene Linien), berechnet für drei unterschiedliche Parametersätze 1,2 und 3. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.	117

Tabellenverzeichnis

2.1	Einige Eigenschaften der Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon.	8
2.2	Bindungsenergien der besetzten Zustände in den Edelgasatomen in eV. Aus: [Son77].	9
2.3	Mittlere freie Weglängen und Diffusionskoeffizienten für die Exziton- Phonon-Streuung in festen Edelgasen, berechnet von Fugol für eine Tem- peratur von 10 K [Fug88].	15
2.4	Experimentelle Werte für die halbe Exzitonbandbreite B , für die Gitterre- laxationsenergie E_{LF} und berechnete Werte für die maximalen Energien der Barrieren zwischen FE und molekulearem beziehungsweise atomaren STE.	19
2.5	Impulsübertrag $ \mathbf{Q} $ und Schwellenenergien $E_{th,Q}^-$ sekundärer Exzitonen für Impulsüberträge aus benachbarten Brillouinzonen. n_G : Zahl äquiva- lenter Richtungen im Raum.	25
2.6	Koeffizienten α und β für die Exziton- und e - h -Produktion nach den For- meln 2.22 und 2.24.	26
3.1	Technische Daten der Undulatorstrukturen der Beamline BW3.	36
3.2	Kenngrößen des Zeiss-SX700 Monochromators der Beamline BW3.	38
3.3	Kenngrößen des Seya-Namioka-Monochromators.	42
3.4	Kenngrößen des verwendeten Microchannel-Detektors.	42
3.5	Typische Präparationsparameter für die Edelgas-Kristallzucht.	47
4.1	Zusammenstellung von Literaturwerten für die Ionisationsschwellen der $4d_{5/2^-}$ und $4d_{3/2^-}$ -Schalen in festem Xenon.	60
4.2	Einsatzschwellen E_{th} und Maxima E_{ex} für die prompten Exzitonreson- nanzen. Die höherenergetische Resonanz mit $n = 2$ ist im entsprechenden Spektrum in Bild 4.23 dargestellt.	63
4.3	Zusammenstellung von Literaturwerten für die Ionisationsschwellen der $4p_{3/2^-}$ und $3d$ -Schalen in Xenon.	69
4.4	Fitparameter für die exponentielle Verringerung der Intensität in verschie- denen Zeitfenstern.	73

4.5	Zusammenstellung von Literaturwerten für die Ionisationsschwellen der $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ -Schalen in festem Krypton.	82
4.6	Einsatzschwellen E_{th} und Maxima E_{ex} für die prompten Exzitonresonanzen in Krypton oberhalb der $3d$ -Kante.	86
4.7	Zusammenstellung von Literaturwerten für die Ionisationsschwellen der $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Schalen in festem Argon.	91
4.8	Einsatzschwellen E_{th} und Maxima E_{ex} für die prompten Exzitonresonanzen in Argon oberhalb der $2p$ -Kante.	94
5.1	Konstanten für die Modellrechnungen.	113
5.2	Modellparameter für die in Abbildung 5.5 dargestellten Modellkurven für Xenon. In Spalte 3 finden sich die optimalen Parameter aus der Simulationsrechnung.	118
5.3	Modellparameter für die in Abbildung 5.6 dargestellten Modellkurven für Krypton. Spalte 3 gibt die optimalen gefundenen Parameter an.	118

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. G. Zimmerer bedanken, der mir diese Arbeit angeboten hat und mir über die Jahre viel Hilfestellung und Unterstützung gegeben hat.

Dr. Marco Kirm war immer eine große Hilfe, sei es bei experimentellen Problemen oder bei der Diskussion physikalischer Fragen.

Meinen Kollegen und Vorgängern auf dem Gebiet der Edalgaskristall-Forschungen, Barbara Steeg, Elke Sombrowski und Vambola Kisand, danke ich für die fruchtbare (und hoffentlich gegenseitige) Zusammenarbeit, vor allem auch für die Unterstützung bei den Messzeiten.

Mein Dank richtet sich auch an die Selten-Erd-Fraktion unserer Arbeitsgruppe, Evgueni Negodine, Marcus True, Edlira Suljoti und Henning Lichtenberg, sowie meinen früheren und jetzigen Büropartnern Marc-Andras, Uta und Leif, die sehr zum freundlichen und offenen Arbeitsklima beigetragen haben.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wäre nicht ohne die Unterstützung vieler Mitarbeiter des Instituts für Experimentalphysik und des HASYLABs möglich gewesen, insbesondere danke ich dem Team der mechanischen Werkstatt des Instituts, das die Vakuumkammer der Aufbau in hervorragender Qualität gefertigt hat.

Zuletzt danke ich meinen Freunden und meiner Familie, für alles.