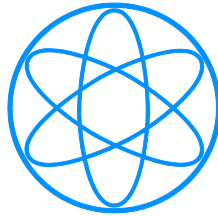


# Physik-Department



## DIE SZINTILLATION VON FLÜSSIGEM ARGON

Dissertation  
von  
Thomas Heindl



Technische Universität  
München



# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Experimentalphysik (E12)

## Die Szintillation von flüssigem Argon

**Thomas Heindl**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

**Vorsitzender:** Univ.-Prof. Dr. A. Ibarra

**Prüfer der Dissertation:**

1. Priv.-Doz. Dr. A. Ulrich
2. Univ.-Prof. Dr. St. Schönert

Die Dissertation wurde am 11.07.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 09.09.2011 angenommen.



## Zusammenfassung

Flüssige Edelgase sind ein effektives Szintillationsmedium. Das Szintillationslicht wird fast ausschließlich bei kurzen Wellenlängen im sogenannten vakuumultravioletten (VUV) Spektralbereich emittiert ( $\lambda < 200$  nm). Die Szintillationseffizienz ist so hoch, dass eine Anwendung als VUV-Lichtquelle möglich ist. Ein Teil der vorliegenden Arbeit eruiert die Möglichkeiten flüssiges Argon als Szintillationsmedium bei einer elektronenstrahlgepumpten Lichtquelle einzusetzen. Die hohe Szintillationseffizienz, die in flüssigen Edelgasen erreicht wird, macht sie außerdem zu einem immer populärer werdenden Detektormedium für physikalische Experimente. In der Astroteilchenphysik werden bereits einige großvolumige Detektoren, die flüssiges Argon oder Xenon als Szintillationsmedium bei der Suche nach sogenannten „Weakly Interacting Massive Particles“ (WIMPs) einsetzen, betrieben und weitere Detektoren sind in der Planungsphase. Trotz des vielfachen Einsatzes flüssiger Edelgase in Szintillationsdetektoren gibt es keine aktuellen Studien, die deren spektrales Emissionsverhalten untersuchen. Auch dieser Umstand war Motivation dafür, in der vorliegenden Arbeit die Szintillation von flüssigem Argon spektral- und zugleich zeitaufgelöst zu studieren. Die Diskussion der Messergebnisse erfolgt daher auch unter dem Aspekt der Nutzung von flüssigem Argon in Szintillationsdetektoren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Versuchsanordnung entworfen und gebaut, mit der es möglich war, flüssiges Argon auf seine Szintillationseigenschaften in einem weiten Wellenlängenbereich von etwa 110-1000 nm zu untersuchen. Das flüssige Argon wurde durch  $\sim 10$  keV Elektronen aus einer Elektronenröhre angeregt, die sowohl kontinuierlich als auch gepulst betrieben werden konnte. Pulsdauern bis herab zu 100 ns wurden erreicht. Details zum Versuchsaufbau sind in Referenz [1] beschrieben.

Die Studien der Lichtemission bestätigen bekannte Aussagen, dass die Emission bei 127 nm bei weitem die stärkste Emissionsstruktur der Szintillation von flüssigem Argon ist. Es wurden aber auch einige weitere, schwächere Emissionen im untersuchten Wellenlängenbereich gefunden [2]. Durch einen Vergleich mit der Gasphase wird eine Zuordnung der neu gefundenen Emissionen vorgeschlagen. Der Zeitverlauf der Lichtintensität einiger dieser Strukturen wurde nach gepulster Anregung gemessen. Für die dominante Emission bei 127 nm wurden in guter Übereinstimmung mit der Literatur zwei Zeitkonstanten ermittelt [2]:  $<6,2$  ns und  $1,3 \pm 0,1$   $\mu$ s.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss von Verunreinigungen im flüssigen Argon auf dessen Szintillationseigenschaften studiert. Einige Verunreinigungen sind in der Lage, sowohl die Wellenlängenspektren als auch die Zeitstruktur der Emissionen zu verändern. Ergebnisse dieser Messungen sind ebenfalls in Referenz [1] publiziert.

In der vorliegenden Arbeit werden schließlich Details der Messdaten zur dominanten Emission bei 127 nm diskutiert. Neben einer Abschätzung der absoluten Effizienz dieser Emission wird deren zeitlicher Verlauf nach gepulster Anregung untersucht. Anhand einer numerischen Modellierung werden verschiedene Prozesse diskutiert, die den gemessenen zeitlichen Intensitätsverlauf bis in feine Details erklären können. Abschließend wird die Eignung der Lichtemission bezüglich ihrer Anwendung in VUV-Lichtquellen bewertet. Dabei wird besonders auf Anforderungen eingegangen, die sich beim Einsatz einer VUV-Lichtquelle für die Photoionisation in der Massenspektroskopie stellen.

## Abstract

Liquid noble gases can be used as an efficient scintillator material. The scintillation light is emitted almost exclusively at short wavelengths in the so called vacuum ultraviolet (VUV) spectral region ( $\lambda < 200$  nm). The efficiency of the scintillation is so high that an application as VUV light source is possible. Part of this work investigates those possibilities by using liquid argon as the light emitting medium in an electron beam-pumped VUV-light source. The high efficiency of scintillation can also be accounted for the increasing popularity of liquid noble gases as target material in scintillation detectors. In astroparticle physics some large-volume detectors using liquid argon or xenon as a scintillator for the search of so-called "Weakly Interacting Massive Particles" (WIMPs) are operational, and further detectors are in the planning phase. Despite the frequent use of liquid noble gases in scintillation detectors, there are no recent studies that examine their spectral emission characteristics. This circumstance was also a motivation to study the scintillation of liquid argon spectrally- and time-resolved in the present work. The experimental results are therefore also discussed in the context of using liquid argon in scintillation detectors.

In the present work an experimental setup for studying the scintillation properties of liquid argon over a wide spectral range (110 – 1000 nm) was designed and built. The liquid argon was excited using  $\sim 10$  keV electrons generated and accelerated in an electron tube, which could either be operated continuously or in a pulsed mode. Pulse durations down to 100 ns have been achieved. Details of the experimental setup are described in reference [1].

The studies confirm previous publications by showing that the emission structure at 127 nm wavelength is by far the most intense emission of the scintillation of liquid argon. Several additional but weak emission structures have been found in the investigated wavelength range [2]. An attempt is made for the assignment of these emissions based on observations made in the gas phase. The time structure of light intensity after pulsed excitation has been measured for some of these emission structures. Two time constants have been measured in good agreement with literature data, for the dominant emission at 127 nm [2]:  $< 6.2$  ns and  $1.3 \pm 0.1$   $\mu$ s.

In a further step the influence of impurities on the scintillation properties of liquid argon has been studied. It has been found, that contaminants can alter both the wavelength spectra and the time structure of the emissions, respectively. Results of these measurements are also published in reference [1].

Furthermore, details of the measured data for the dominant emission at 127 nm are discussed in the present work. An estimate was made concerning the absolute scintillation efficiency of this emission. In an addition its temporal behavior was studied after pulsed excitation. Using a numerical model, various processes are

discussed which can explain and reproduce the measured time dependence of light intensity in fine detail. Finally, the suitability of the light emission is evaluated with respect to its application in VUV light sources. The discussion addresses particular requirements that arise when the VUV light source is used for photoionization of analyte molecules in mass spectroscopy.



# Inhaltsverzeichnis

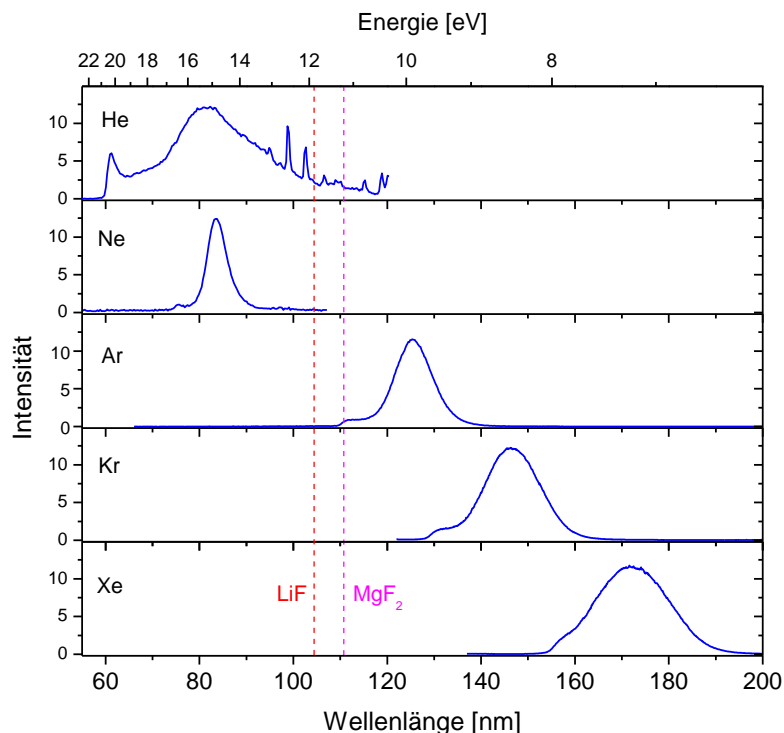
<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>v</b>
<b>1 Einführung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Anregung und Szintillation von flüssigem Argon .....</b>	<b>7</b>
2.1 Anregungsmethoden zum Studium der Szintillation .....	7
2.2 Anregungsprozesse im Argon .....	8
2.3 Die Emission des zweiten Kontinuums.....	13
2.4 Szintillationseffizienz.....	18
2.5 Weitere Emissionsstrukturen.....	19
<b>3 Beschreibung der Apparatur .....</b>	<b>23</b>
3.1 Szintillationszelle .....	26
3.2 Keramikeintrittsmembran.....	28
3.3 Elektronenstrahlanregung.....	30
3.4 Das Gassystem und die Kühlung der Szintillationszelle.....	34
3.5 Optische Komponenten und Diagnostik .....	36
3.6 Datenaufnahme.....	40
<b>4 Messdaten für flüssiges Argon .....</b>	<b>41</b>
4.1 Die spektrale Emission von reinem flüssigen Argon .....	41
4.2 Die Zeitstruktur des Emissionsspektrums .....	46
4.3 Einfluss von Verunreinigungen auf die spektrale Emission .....	49
4.4 Einfluss von Verunreinigungen auf die Zeitstruktur der Spektren.....	53
<b>5 Das zweite Argon-Excimerkontinuum bei Elektronenstrahlanregung... 59</b>	
5.1 Abschätzung der Szintillationseffizienz.....	59
5.2 Analyse der Zeitspektren.....	62
5.3 Einsatz als Lichtquelle .....	67
<b>6 Ausblick.....</b>	<b>73</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>77</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>79</b>



# 1 Einführung

Elektronisch angeregte Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon) zeigen eine hohe Szintillationseffizienz, wobei die dominante Emission im Vakuumultravioletten (VUV) Spektralbereich bei Wellenlängen von etwa 60 – 200 nm emittiert wird. Die spektrale Emission in den gasförmigen Edelgasen bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen ist gut untersucht (siehe [3] und darin enthaltene Referenzen). In Abbildung 1-1 ist die Emission der verschiedenen Edelgase in der Gasphase gezeigt.

Wegen der hohen Effizienz des Szintillationsprozesses sind die Edelgase in zweierlei Hinsicht interessant und Gegenstand aktueller Untersuchungen. Zum einen können effiziente Lichtquellen im VUV-Spektralbereich realisiert werden [3]. In diesem speziellen Wellenlängenbereich gibt es nur wenige Alternativen für eine effiziente Lichterzeugung. Zum anderen werden flüssige Edelgase immer häufiger als Szintillationsmedium in Teilchendetektoren eingesetzt [4]. Beide Aspekte gaben den Anlass, sich in dieser Arbeit mit der Szintillation von flüssigem Argon im Detail zu beschäftigen. Auf beide Anwendungen werde ich im Folgenden noch etwas genauer eingehen. Zunächst möchte ich aber eine allgemeine Anmerkung über Messungen im VUV-Wellenlängenbereich machen.

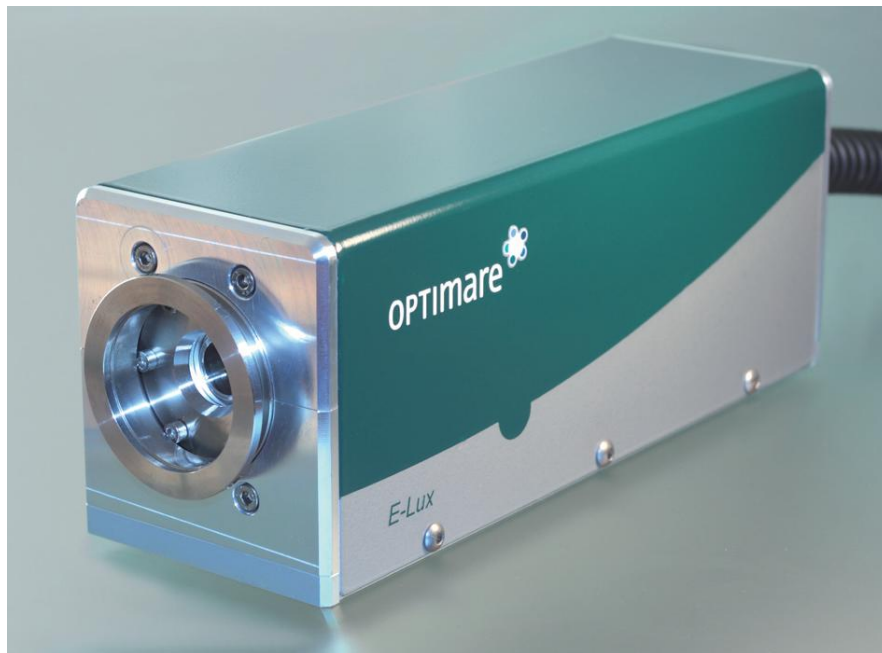


**Abbildung 1-1:** Gezeigt sind Emissionspektren der gasförmigen Edelgase bei etwa 1000 mbar Druck und Elektronenstrahlanregung. Die vertikalen Linien zeigen die Absorptionskanten der Fenstermaterialien LiF und MgF<sub>2</sub>.

Der VUV-Spektralbereich ist experimentell nur schwer zugänglich. Der Name Vakuumultraviolett (VUV) deutet bereits darauf hin, dass im Experiment, der Lichtweg im Allgemeinen von der Quelle bis zum Detektor evakuiert werden muss, da der Sauerstoff in der Luft Photonen aus dem VUV-Spektralbereich absorbiert. Ein weiteres Problem ist die Tatsache, dass es nur wenige Festkörper gibt, die eine Transmission bei derartig kurzen Wellenlängen aufweisen. Für den kurzwelligen VUV-Wellenlängenbereich kommen lediglich die Fenstermaterialien Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ ) und Lithiumfluorid ( $\text{LiF}$ ) in Frage, die ab einer Wellenlänge von etwa 110 nm bzw. 105 nm Transmission aufweisen [5] (siehe auch Abbildung 1-1). Diese Schwierigkeiten haben dazu beigetragen, dass es trotz des intensiven Einsatzes von flüssigen Edelgasen in Teilchendetektoren bisher nur wenige Studien zu deren Szintillation gibt, in welchen die spektrale Struktur der Emission untersucht wurde [6-9]. Die wenigen verfügbaren Publikationen auf diesem Gebiet sind bereits älter als 20 Jahre und decken nur einen sehr kleinen spektralen Wellenlängenbereich ab. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die spektrale Emission von flüssigen Edelgasen der Emission in der Gasphase (siehe Abbildung 1-1) zumindest im VUV-Bereich ähnlich ist. In der vorliegenden Arbeit soll nun die Szintillation von flüssigem Argon in einem weiten Wellenlängenbereich und mit gutem Signal- zu Rauschverhältnis untersucht werden, um dadurch neue Erkenntnisse für die VUV-Lichtquellen- und Detektorentwicklung zu gewinnen.

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden am Physiklehrstuhl E12 der Technischen Universität München VUV-Lichtquellen entwickelt, bei welchen die hohe Szintillationseffizienz der Edelgase ausgenutzt wird [3, 10, 11]. Die gasförmigen Edelgase werden in diesen Lichtquellen durch einen Elektronenstrahl ( $\sim 12$  kV) angeregt, der in einer Elektronenstrahlröhre im Vakuum erzeugt und durch eine dünne Keramikmembran in das jeweilige Gas eingekoppelt wird. In Abbildung 1-2 ist ein Foto einer solchen bereits kommerziell erhältlichen Lichtquelle zu sehen.

Zwei Faktoren, die den Einsatz der Lichtquellen derzeit noch limitieren, könnten durch die Verwendung von flüssigen Edelgasen als Szintillationsmedium verbessert werden. Zum einen sind die Lichtquellen momentan in ihrer absoluten Leistung beschränkt, da bei einer Erhöhung des Elektronenstrahlstroms die Keramikmembran mangels ausreichender Kühlung überhitzt und somit beschädigt wird. Hier sollte das flüssige kalte Edelgas auch aufgrund seiner höheren Dichte zu einer besseren Kühlung der Membran führen. Zum anderen scheitert trotz der guten Pulsbarkeit des anregenden Elektronenstrahls im Nanosekundenbereich [12, 13], der praktikable Pulsbetrieb der Lichtquelle an dem langsamen Ablauf der gaskinetischen Prozesse. Auch hier verspricht der Wechsel zur Flüssigphase Abhilfe, da die Kinetik der Prozesse, die zur Lichtemission führen, bekanntermaßen im kalten flüssigen Edelgas wesentlich schneller ablaufen als in der Gasphase (siehe Kapitel 2.2).



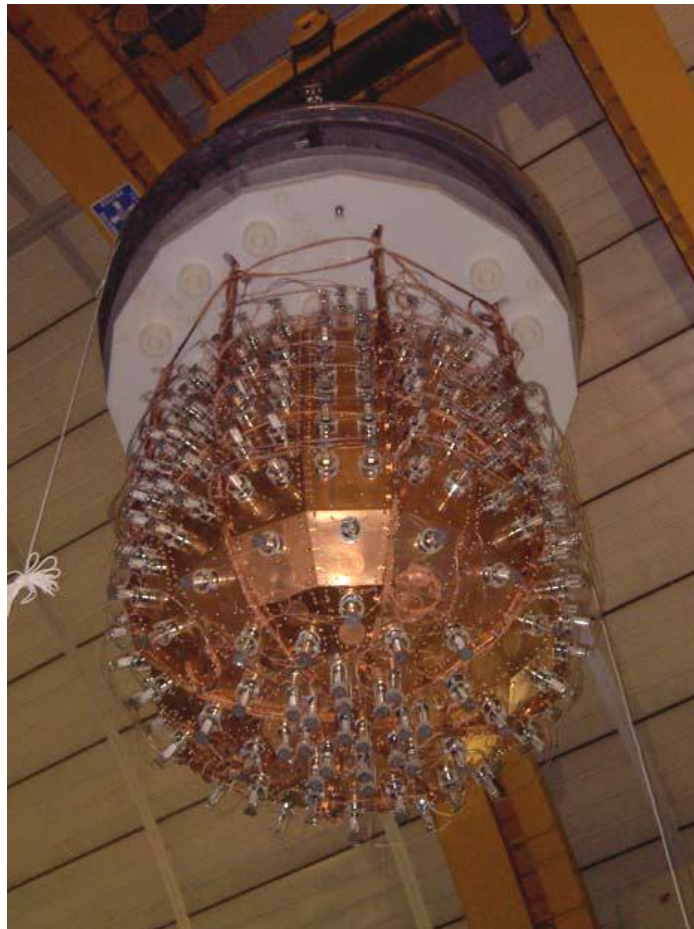
**Abbildung 1-2:** Foto einer kommerziell verfügbaren VUV-Lichtquelle (E-Lux) der Firma Optimare [14], die auf dem Prinzip der elektronenstrahlinduzierten Lichterzeugung basiert.

Die verfügbaren Lichtquellen werden bisher hauptsächlich als Quellen zur Photoionisation von Analytmolekülen in der Massenspektroskopie eingesetzt [15, 16]. Die von Argon emittierten VUV-Photonen sind für diese Anwendung von besonderem Interesse. Sie haben eine mittlere Wellenlänge von etwa 127 nm, was einer Energie von etwa 9,8 eV entspricht (Abbildung 1-1). Mit diesen Photonen lassen sich viele wichtige Analytmoleküle in einem Schritt photoionisieren [17]. Außerdem sind die Fenstermaterialien  $\text{MgF}_2$  und  $\text{LiF}$  bei dieser Photonenenergie gerade noch transparent.

Die zweite Anwendung, auf die ich an dieser Stelle genauer eingehen will, betrifft den Einsatz von flüssigen Edelgasen in Detektoren. Flüssige Edelgase werden in einer Vielzahl von Teilchen- und Gammadetektoren als Szintillationsmedium eingesetzt [4, 18, 19]. In den letzten Jahren sind besonders auf dem Gebiet der Teilchenphysik und der Teilchenastrophysik viele großvolumige Detektoren in Betrieb genommen worden, die sich die Szintillation der flüssigen Edelgase Argon oder Xenon zunutze machen und weitere Großprojekte sind in der Planungsphase. Viele dieser Detektoren werden gebaut, um sogenannte „Weakly Interacting Massive Particles“ (WIMPs) zu suchen und nachzuweisen [20-27]. In diesen Experimenten geht man davon aus, dass ein WIMP über die Schwache Kernkraft mit einem Edelgasatom im Detektor wechselwirkt. Dadurch wird Energie im Detektormedium deponiert und dort teilweise in Szintillationslicht, teilweise in Ionisierungsenergie zur Bildung freier Ladungsträger umgewandelt. Der Wechselwirkungsquerschnitt für diesen WIMP Streuprozess wird als sehr klein angenommen [28]. Um die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion bei vertretbarer Messzeit zu erhö-

hen, baut man in der Regel großvolumige Detektoren mit großer Targetmasse. Es werden außerdem umfangreiche Maßnahmen ergriffen, um störende Untergrundsignale zu minimieren. Zum Beispiel werden diese Detektoren in Untergrundlabors eingerichtet, um störende Einflüsse durch kosmische Strahlung zu minimieren. Edelgase lassen sich sehr gut chemisch reinigen. Dieser Umstand wird ausgenutzt, um mögliche Verunreinigungen durch Radionuklide zu entfernen. Trotz dieser Maßnahme sind Ereignisse, die durch kosmische Strahlung oder natürlicher Radioaktivität im Detektor induziert werden, um ein vielfaches häufiger als die zu erwartende Anzahl der detektierten WIMP Ereignisse. Daher muss ein Detektor die Möglichkeit bieten, Rückschlüsse auf das ursprünglich einfallende Teilchen zu ziehen. Einige Detektoren messen dazu die Zeitstruktur des Szintillationslichtes, die sich je nach Anregungsteilchen unterscheidet. In anderen Detektoren wird aus dem Verhältnis von Szintillationslicht zur erzeugten Ladung auf das primäre Teilchen geschlossen. Das Szintillationslicht wird in den meisten Detektoren, wie auch im sogenannten WArP-Experiment, (siehe Abbildung 1-3) mittels herkömmlicher Photomultiplier detektiert [20]. Wegen ihres Eintrittsfensters aus Glas oder Quarz sind diese im VUV-Wellenlängenbereich aber zunächst nicht sensitiv. Ein zusätzlich eingesetztes fluoreszierendes Material, oft auch „Wellenlängenschieber“ genannt, wandelt das VUV-Szintillationslicht in längerwelliges Licht, welches dann in den Photomultipliern detektiert werden kann. Bei dieser integralen Methode der Lichtmessung wird aber die Wellenlängeninformation des ursprünglich ausgesandten Szintillationslichtes vernachlässigt. Es ist daher durchaus möglich, dass durch diese Herangehensweise das Potential der Detektoren nicht vollständig ausgenutzt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird angestrebt, die Szintillation von flüssigem Argon spektral- und zugleich zeitaufgelöst zu studieren. Damit sollen neue Erkenntnisse über die Szintillationsprozesse im flüssigen Argon gesammelt werden, die helfen könnten, zukünftige Teilchendetektoren noch effektiver zu machen.



**Abbildung 1-3:** Auf dem Foto ist der mit Photomultipliern instrumentierte äußere Argontank für das WArP Experiment zu sehen (Quelle: [20]). Der Tank wird für den Betrieb mit etwa 5600 Liter flüssigem Argon gefüllt. Im Inneren wird der Wellenlängenschieber TetraPhenylButadien (TPB) verwendet, um das Argon-Szintillationslicht für die Photomultiplier „sichtbar“ zu machen.





## 2 Anregung und Szintillation von flüssigem Argon

In diesem Kapitel werden grundlegende Prozesse der Szintillation von reinem flüssigem Argon behandelt. Ausgehend von unterschiedlichen Anregungsprozessen werden jene Mechanismen beschrieben, die letztendlich zur Lichtemission führen. In der Beschreibung, die sich auf Ergebnisse aus der Literatur stützt, wird versucht, den aktuellen Stand der Forschung zusammenzufassen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist die Szintillation im flüssigen Argon der in der Gasphase ähnlich. Viele grundlegende Beobachtungen und Modelle, die für die Szintillation in der Gasphase gemacht wurden, lassen sich auf die flüssige Phase übertragen. In der Literatur wird deshalb das flüssige Argon meist wie ein kaltes dichtes Gas behandelt. Auch in dieser Arbeit möchte ich die Szintillation größtenteils analog zur Gasphase beschreiben. Dort wo ich konkrete Zahlen für Lebensdauern oder Prozessgeschwindigkeiten angebe, beziehen sich diese auf flüssiges Argon bei etwa 1000 mbar Druck und einer Temperatur von etwa 87K.

### 2.1 Anregungsmethoden zum Studium der Szintillation

Die Grundlagen, die zur Lichtemission bei der Anregung von gasförmigen Edelgasen führen, sind mittlerweile vielfach untersucht worden. Erste systematische Emissionsspektren von reinen Edelgasen im VUV-Wellenlängenbereich wurden bereits 1955 von Tanaka [29] aufgenommen. Die Anregung der Gase in diesen frühen Untersuchungen erfolgte meist mittels einer Gasentladung. Die Elektronen zur Anregung der Gase werden bei einer Entladung im Gas selbst erzeugt und durch ein elektrisches Feld im Gas beschleunigt. Daher sind solche Experimente auf niedrige Gasdrucke beschränkt, in denen eine Entladung zündet. Es lässt sich aber eine hohe absolute Lichtleistung erreichen. Ein Studium, der Szintillation in flüssigen Edelgasen ist mit dieser Methode meines Wissens nach nicht möglich.

Eine weitere Methode, die verwendet wird, um die Szintillation von Edelgasen zu studieren, ist deren Anregung mittels radioaktiver Quellen. Die ausgesandte ionisierende Strahlung dieser Quellen wird dabei je nach ihrer Art und Energie vollständig im Edelgas-Szintillator gestoppt oder deponiert durch Streuprozesse auf ihrem Pfad durch den Szintillator einen gewissen Anteil ihrer Energie. Auf diese Art und Weise kann die Szintillation von Edelgasen auch bei hohem Druck und in der Flüssig- sowie Festkörperphase untersucht werden. Erste Emissionsspektren von flüssigen Edelgasen wurden im Jahr 1965 von Jortner, et al. [6] unter Verwendung einer im flüssigen Edelgas eingebrachten  $^{210}\text{Po}$   $\alpha$ -Quelle (5 mCi) aufgenommen. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, dass radioaktive Quellen, die ohne weiteres im Labor gehandhabt werden können, nur eine relativ geringe Leis-

tion in Form von ionisierender Strahlung abgeben. Die Aufnahme eines Wellenlängenspektrums der Szintillation mithilfe einer radioaktiven Quelle erfordert daher im Allgemeinen lange Messzeiten. Spektren mit einer hohen Wellenlängenauflösung und gutem Signal- zu Rauschverhältnis sind damit kaum realisierbar.

Eine Alternative zur radioaktiven Quelle ist die Anregung durch Teilchenstrahlen. Im hier vorgestellten Experiment wurden Elektronen für die Anregung außerhalb des Argons erzeugt und beschleunigt. Lediglich die Abbremsung der Elektronen findet im Szintillationsmedium statt. Bei Verwendung dieser Anregungsmethode können hohe Anregungsdichten im Szintillationsmedium Argon erzeugt werden. Allerdings muss bei der Einkopplung ins flüssige Argon darauf geachtet werden, dass bei der verwendeten deponierten Leistungsdichte das flüssige Argon nicht verdampft (siehe Kapitel 3.3). Diese Methode ist wegen ihrer hohen Anregungsdichte sehr gut geeignet, um spektroskopische Untersuchungen durchzuführen. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, lassen sich auf diese Art auch hochbrillante Lichtquellen realisieren [10], die mittlerweile den Weg in eine kommerzielle Anwendung gefunden haben.

Neben den hier im Experiment eingesetzten Elektronenstrahlen, können auch andere Teilchenstrahlen verwendet werden, um das Argon zur Szintillation anzuregen. Experimente mit gasförmigem Argon bei Ionenstrahlanregung wurden bereits in den 80er und 90er Jahren am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt [30] und am Tandembeschleuniger des Maier-Leibnitz-Laboratoriums (MLL) in München durchgeführt [31, 32]. Des Weiteren wurden am MLL Studien zur Szintillation von kristallinem Argon durchgeführt [33]. Erste Experimente zur Szintillation im flüssigen Argon wurden im Jahr 2010 begonnen und Folgeexperimente sind derzeit in Planung. Ergebnisse aus diesen Experimenten werden in naher Zukunft gesondert publiziert [34].

Eine weitere Anregungsmethode mittels Photonen aus einer abstimmbaren Synchrotronquelle wurde 1998 von Morikawa, et al. benutzt [9]. In diesen Experimenten konnte die Szintillation im Argon nahe des kritischen Punktes im Detail studiert werden.

## 2.2 Anregungsprozesse im Argon

Die einfallende ionisierende Strahlung wechselwirkt mit den Argonatomen. Je nach Art des Primärteilchens und seiner Energie, gibt es dabei unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für bestimmte Wechselwirkungsprozesse.

Leichte Teilchen wie z.B. Elektronen bis hin zu Protonen aber auch Gamma-Quanten, wechselwirken bevorzugt mit den Elektronen aus der Schale der Argonatom. Man spricht vom sogenannten „electronic stopping“. In inelastischen Stoßprozessen werden dabei Argonatom angeregt oder ionisiert. Eine Mehrfachionisation findet hingegen nur selten statt. Auch hochenergetische schwere Ionen

( $E_{\text{kin}} \gg 250 \text{ keV}$ ) verlieren ihre Energie im Argon hauptsächlich durch „electronic stopping“. Durch die Ionisation werden im Argon Sekundärelektronen erzeugt, die ihrerseits genug Energie haben, um weitere Anregung oder Ionisation im Argon zu verursachen. Bei ausreichend hohen Energien kann der Bremsprozess durch „electronic stopping“ von geladenen Teilchen im Medium sehr gut mit der (theoretisch herleitbaren) Bethe-Bloch Formel beschrieben werden [35]. Für kleinere Energien ( $E_{\text{kin}} < 100 \text{ keV}$ ) müssen zur Beschreibung aber semi-empirische Formeln verwendet werden (siehe z.B. [36, 37]).

Schwere Teilchen (z.B. Ionen) mit niedrigen Energien ( $E_{\text{kin}} < 250 \text{ keV}$ ) übertragen vorzugsweise durch Stöße mit einem Atomkern ihre Energie an das Argon. Dieser Prozess wird in der Literatur als „nuclear stopping“ bezeichnet. Das Argonatom kann bei solch einem Stoß mehrfach ionisiert oder angeregt werden und der Impulsübertrag ist in der Regel so groß, dass es genug kinetische Energie erhält, um selbst in Stößen mit weiteren Argonatomen wechselwirken zu können. Bei der Ionisation entstehen aber auch hier freie Elektronen im Szintillator, die ihrerseits genug Energie besitzen um weitere Atome anzuregen oder zu ionisieren. Die Anregungsdichten im Medium sind beim „nuclear stopping“ in der Regel um ein vielfaches höher als beim „electronic stopping“ [38]. Für die Suche nach Dunkler Materie ist aber auch der noch nicht im Detail verstandene „stopping“-Prozess bei sehr niedrigen Teilchenenergien ( $E_{\text{kin}} < 20 \text{ keV}$ ) entscheidend. Dieser Energiebereich, in dem die Anregungsdichte wieder fällt ist deshalb Gegenstand aktueller Studien [39, 40].

Sowohl durch „electronic“ als auch durch „nuclear stopping“ werden im Argon Sekundärelektronen erzeugt. Die Teilchenzahl der erzeugten Sekundärelektronen ist dabei in allen Experimenten um ein vielfaches größer als die Teilchenzahl der primären Anregungsteilchen. Das ergibt sich, wenn man berücksichtigt, dass im flüssigen Argon zur Erzeugung eines Ions im Durchschnitt nur etwa 23,6 eV benötigt werden [41]. Ein vollständig im flüssigen Argon gestopptes primäres Elektron mit ursprünglich 10 keV kinetischer Energie, wie es im vorgestellten Experiment zur Anregung verwendet wird, erzeugt daher auf seinem Pfad in etwa 400 Sekundärelektronen. In der nun folgenden genauen Betrachtung der Anregungsprozesse, die zur Szintillation im Argon führen, werde ich mich daher auf den Anregungsprozess durch Elektronenstoß beschränken.

Wie bereits beschrieben, kann ein energiereiches Elektron ein Argonatom durch einen Stoßprozess anregen



oder ionisieren:



Messungen im flüssigen Argon mit einem variablem elektrischen Feld, in dem ein Großteil der Sekundärelektronen abgezogen werden kann, ergeben, dass bei der Anregung mittels hochenergetischer Elektronen, Argonionen und angeregte Argonatome im Verhältnis von etwa 3,4 zu 1 gebildet werden [42]<sup>1</sup>. Theoretische Berechnungen ergeben unabhängig vom verwendeten Anregungsteilchen einen Wert von etwa 4,8 zu 1 [43].

Aus den so erzeugten Ionen bilden sich über die Reaktion



ionische Argon-Excimermoleküle<sup>2</sup>. Bei hoher Dichte, wie etwa in der Flüssigkeit, geschieht dieser Prozess binnen einiger Pikosekunden [44, 45]. Diese ionischen Argon Excimermoleküle rekombinieren mit thermalisierten Elektronen:



In diesem Prozess spielen also zwei Faktoren eine wichtige Rolle, zum einen die Abkühlung der Elektronen (hier Thermalisierung genannt), zum anderen die Rekombination (2.4) selbst. Heiße Elektronen thermalisieren im flüssigen Argon binnen etwa einer Nanosekunde [46] und stehen danach zur Rekombination zur Verfügung. Thermalisiert ein Elektron innerhalb des sogenannten „Onsager-Radius“ [47] (etwa 130 nm für flüssiges Argon [48]) von seinem Mutteratom „sieht“ das thermalisierte Elektron die Ladung des Mutteratoms und wandert zu ihm zurück. Eine Rekombination findet in diesem Fall auf einer Zeitskala von etwa einer Nanosekunde nach der Thermalisierung statt [45]. In der Literatur spricht man von einer sogenannten „geminate recombination“. Verlässt das Elektron aber den Onsager-Radius um das Mutteratom bevor es thermalisiert, ist es quasi frei und es hängt stark von der Ionisationsdichte im Medium ab, wie schnell und ob überhaupt eine Rekombination stattfindet. Die Energieverteilung der Sekundärelektronen und die Anregungsdichte im Medium bestimmt also im Wesentlichen, wie effizient die Rekombination verläuft und mit welcher Wahrscheinlichkeit Elektronen für die Rekombination verloren gehen. Da Beides vom primären Anregungsteilchen abhängt, verläuft die Rekombination für verschiedene Anre-

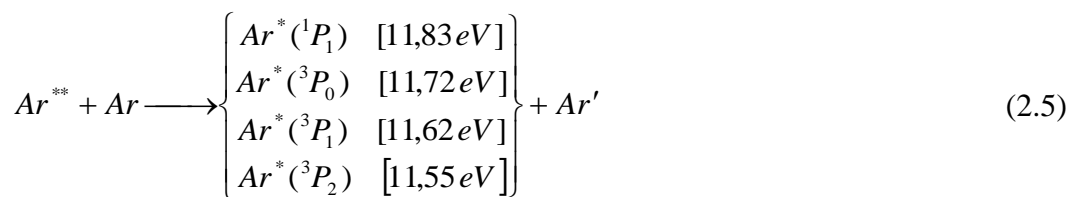
---

<sup>1</sup> Dieses Verhältnis ergibt sich aus der angegebenen Referenz und gilt nur, wenn man annimmt, dass jede Ionisation und jede Anregung im feldfreien Versuchsaufbau zur Emission eines VUV-Photons führt.

<sup>2</sup> In der Flüssigphase bzw. im Argonkristall spricht man bei diesem Prozess auch von der Lokalisierung eines Argonions durch sogenanntes „self trapping“.

gungsteilchen unterschiedlich. Diesen Effekt kann man sich in Teilchendetektoren zur Teilchenidentifikation zu Nutze machen. Um die gesamte Rekombination, insbesondere bei einem angelegten elektrischen Feld, zu beschreiben, reicht das hier gezeichnete einfache Rekombinationsbild mithilfe des „Omsager Radius“ nicht aus. In der Literatur wurden daher mehrere Modelle entwickelt (siehe z.B. [49, 50]). Aber keines der bisherigen Modelle kann alle experimentell gemachten Beobachtungen erklären [51].

Angeregte Argonatome aus den Reaktionen (2.1) und (2.4) gelangen z.B. durch Stöße oder optische Übergänge in die vier Anregungszustände mit niedrigster Energie [52] (Diese besitzen die Elektronenkonfiguration:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5 4s^1$ ):



Dabei ist in runden Klammern die üblicherweise in der Literatur verwendete Bezeichnung der Zustände nach dem Modell der Spin-Bahn-Kopplung angegeben. Da das äußere 4s Elektron aber nur schwach an die Elektronen der inneren Schalen koppelt, bricht für dieses die Spin-Bahn-Kopplung auf und der Spin des Elektrons koppelt an den Gesamtdrehimpuls des ungepaarten Elektrons der 3p Schale. Ohne hier im Detail darauf einzugehen, sei darauf hingewiesen, dass die vier Zustände daher besser durch die Racah Notation beschrieben werden [53]<sup>1</sup>. In eckigen Klammern ist die Energiedifferenz der Niveaus zum Grundzustand angegeben [54]. Die Werte sind so groß, dass ein strahlungsloser Übergang durch Stoßprozesse hier nicht möglich ist. Atome in den Niveaus  $^1P_1$  und  $^3P_1$  können durch Abgabe eines Photons in den Grundzustand ( $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$ )  $^1S_0$  übergehen:



Das Spektrum zeigt die charakteristischen Argonresonanzlinien bei 104,8 nm und 106,7 nm, die man nur bei sehr niedrigem Gasdruck und in Gasmischungen beobachten kann [11]. Die Reaktion (2.6) kann nämlich, wie angedeutet, auch rückwärts ablaufen, was bereits bei niedrigen Argondichten dazu führt, dass die ausge-

---

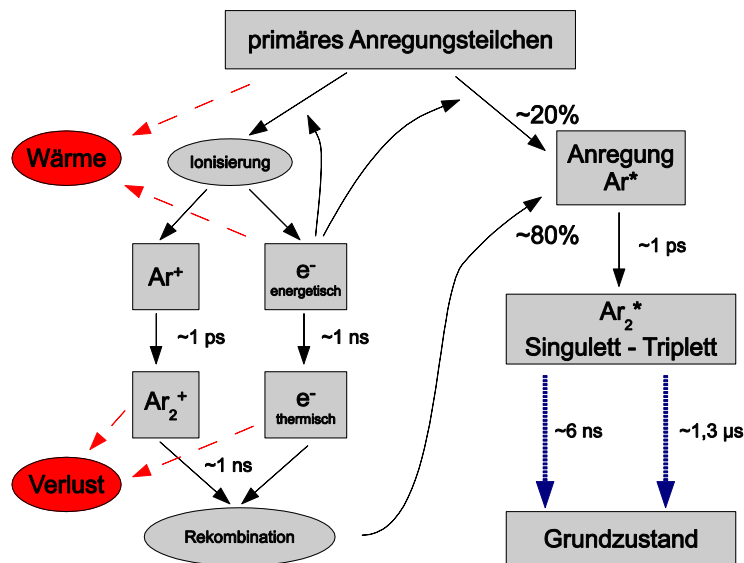
<sup>1</sup> In der Racah Notation lauten die Zustände folgendermaßen:  $^1P_1 \leftrightarrow 4s'[^1/2]_1$ ;  $^3P_0 \leftrightarrow 4s'[^1/2]_0$ ;  
 $^3P_1 \leftrightarrow 4s[^3/2]_1$ ;  $^3P_2 \leftrightarrow 4s[^3/2]_2$ ;

strahlten Photonen das Gas nicht verlassen können. Man spricht vom sogenannten „radiation trapping“. Aus den Niveaus  $^3P_0$  und  $^3P_2$  ist der optische Dipol-Übergang in den Grundzustand dagegen ohnehin verboten.

Durch Stöße mit umliegenden Argonatomen oder freien Elektronen werden schließlich die Niveaus  $^3P_1$  und  $^3P_2$  besetzt [55]. Diese bilden im dichten Argon ein angeregtes Argon-Excimermolekül:



Wegen der hohen Dichte im flüssigen Argon (siehe auch Abbildung 2-2) geschieht dort die Molekülbildung binnen weniger Pikosekunden [56]<sup>1</sup>.



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung der Anregungs- und Energietransferprozesse im flüssigen Argon. Verlustmechanismen sind in rot dargestellt. Die angegebenen Zeitkonstanten sind Werte aus der Literatur (siehe Text). Der Übergang der Argon-Excimermoleküle in den Grundzustand durch Aussendung eines Photons ist mit blau gestrichelten Pfeilen symbolisiert (Für Details siehe Kapitel 2.3).

<sup>1</sup> In der Flüssigphase bzw. im Argonkristall spricht man bei diesem Prozess auch von der Lokalisierung eines Argonexcitons durch sogenanntes „self trapping“.

Für eine detaillierte Beschreibung der Excimer-Molekülbildung und eine ausführliche Diskussion der elektronischen Struktur der Moleküle möchte ich auf die Publikationen von Mulliken [57] und Yates et al.[58] verweisen.

Die in diesem Unterkapitel vorgestellten Prozesse sind schematisch in Abbildung 2-1 noch einmal zusammengestellt.

### 2.3 Die Emission des zweiten Kontinuums

In Kapitel 2.2 wurde gezeigt, wie im dichten Argon deponierte Energie durch ionisierende Strahlung sehr effizient in Anregungszustände im Argon umgewandelt wird. Die dabei gebildeten molekularen Zustände  $Ar_2^*(^1\Sigma_u^+)$  und  $Ar_2^*(^3\Sigma_u^+)$  bezeichnet man als Excimere. Das Wort Excimer ist ein terminus technicus, steht in Kurzform für „excited dimer“ und bezeichnet ein angeregtes, zweiatomiges Molekül, welches nur im angeregten Zustand gebunden ist. Bei  $Ar_2^*(^1\Sigma_u^+)$  handelt es sich um einen Singulett-Zustand, bei  $Ar_2^*(^3\Sigma_u^+)$  um einen Triplett-Zustand. Die beiden Zustände gehen in den Grundzustand (Singulett) über, wobei beide ein VUV-Photon aussenden.



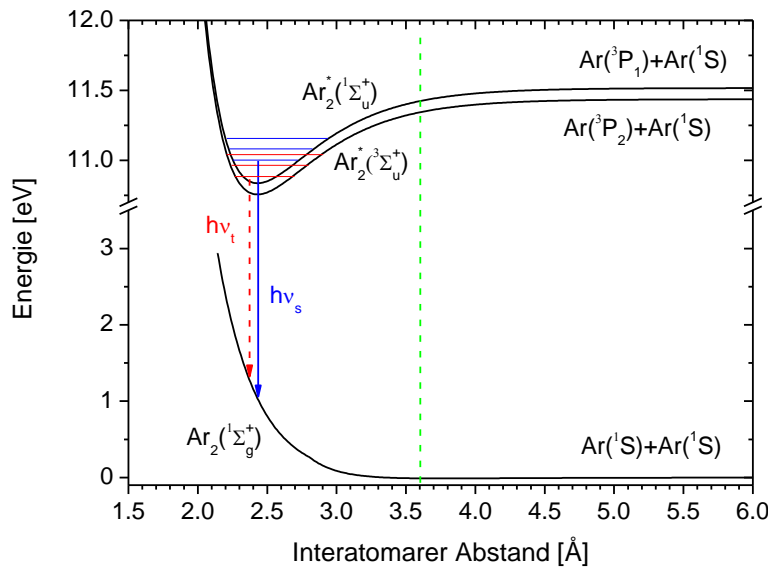
Das Argon Molekül im Grundzustand ist nicht mehr elektronisch gebunden<sup>1</sup>. Durch das repulsive Potential separieren sich die beiden Argonatome und befinden sich danach im Grundzustand.



In Abbildung 2-2 sind die Molekülpotentiale und der Emissionsprozess schematisch dargestellt.

---

<sup>1</sup> Für Argonatome im Grundzustand existiert lediglich eine schwache Van-der-Waals-Bindung. Das Van-der-Waals-Potential hat ein Minimum bei einem Atomabstand  $r = 3,75 \text{ \AA}$  und eine Tiefe von etwa 12 meV [59].

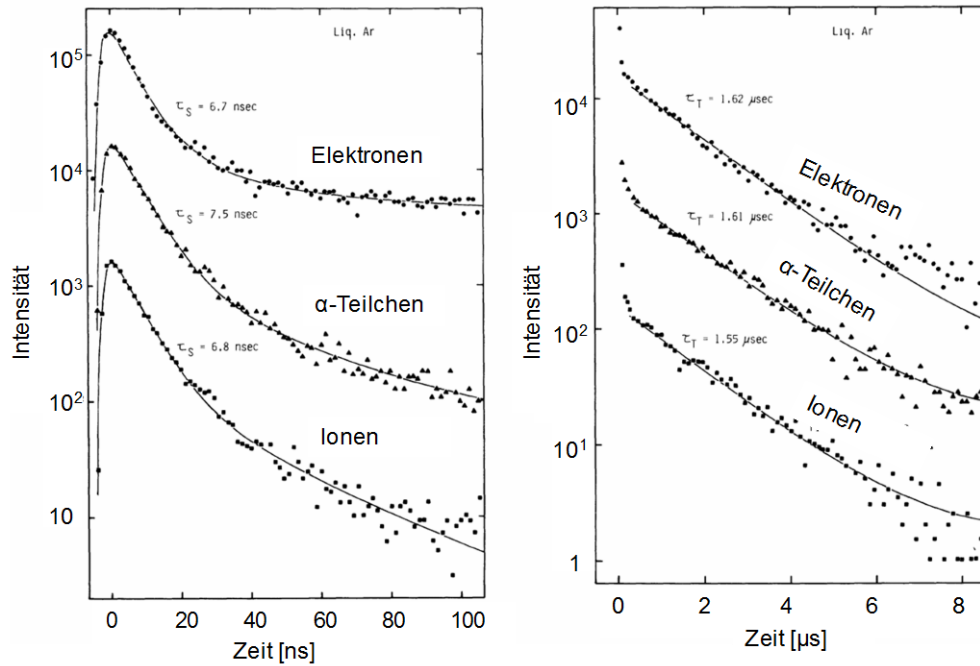


**Abbildung 2-2:** Dargestellt ist das Molekülpotential des Argon-Excimers und die optischen Übergänge in den repulsiven Grundzustand (reproduziert aus Daten der Quellen: [9, 60]). Man beachte: Der mittlere Abstand von Argonatomen in der Flüssigphase ( $\rho \approx 1,4 \text{ kg/l}$  [61]) beträgt lediglich  $3,6 \text{ \AA}$  (Markierung durch grüne gestrichelte Linie).

Prozess (2.9) stellt einen erlaubten Dipolübergang dar. Die Lebensdauer des Singulett-Zustandes  $\tau_s$  ist daher im Nanosekundenbereich. In der Literatur werden Werte von 1,6 bis 10 ns für flüssiges Argon angegeben (vgl. Tabelle 4-1). Prozess (2.10) ist hingegen ein verbotener Dipolübergang. Das Interkombinationsverbot wird nur durch die Mischung des Triplett-Zustandes  $^3\Sigma_u^+$  mit dem Zustand  $^1\Pi_u$  aufgehoben [62]. Die Lebensdauer des Triplett-Zustandes  $\tau_t$  ist daher wesentlich größer und wurde im flüssigen Argon zu etwa 1,0 bis 1,7  $\mu\text{s}$  bestimmt (vgl. Tabelle 4-1). Spektral sind sich die Emissionen aus den Prozessen (2.9) und (2.10) sehr ähnlich. Das ausgesandte molekulare Spektrum hat jeweils eine Breite (FWHM) von etwa 10 nm. Die Maxima der Emission liegen in etwa bei 126,6 nm für die Singulett- und bei 127,6 nm für die Triplett-Emission im flüssigen Argon [9]. Spektral sind die beiden Emissionsprozesse also kaum zu trennen. Die breite Emission mit einem Maximum bei etwa 127 nm Wellenlänge, die sich aus Singulett- und Triplett-Komponente zusammensetzt, wird in der Literatur als zweites Emissionskontinuum des Argon-Excimers bezeichnet. Im folgenden Text wird diese Emission zur Vereinfachung meist zweites Kontinuum genannt.

In einem Zeitspektrum, in dem die Intensität des von flüssigem Argon ausgesandten Lichts nach gepulster Anregung über der Zeitachse aufgetragen ist, kann wegen des großen Unterschiedes der Lebensdauern  $\tau_s$  und  $\tau_t$  zwischen den beiden Emissionen unterschieden werden. Abbildung 2-3 zeigt ein solches Zeitspektrum aus der Literatur.





**Abbildung 2-3:** Gezeigt ist der zeitliche Verlauf des Szintillationslichtes von flüssigem Argon im VUV-Wellenlängenbereich nach der Anregung mit unterschiedlichen ionisierenden Teilchen. Zur Aufnahme der Daten wurde ein Wellenlängenschieber verwendet. Man erkennt deutlich die unterschiedlichen Zeitkonstanten des Singulett- (links) und des Triplett-Übergangs (rechts). (Quelle: [63])

Durch eine Kurvenanpassung (Fit) der „Zerfallsgleichung“ der Gesamtintensität

$$I_{ges}(t) \propto \frac{I_s}{\tau_s} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) + \frac{I_t}{\tau_t} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_t}\right) \quad (2.12)$$

an das Zeitspektrum erhält man die mittleren Lebensdauern  $\tau_{s,t}$  und das Verhältnis der Intensitäten  $R = \frac{I_s}{I_t}$ . Für die Anregung mit Elektronen und  $\gamma$ -Quanten mit Energien größer als 50 keV findet man in der Literatur Messwerte von  $R \approx 0,3$ . Für die Anregung mit Elektronen niedriger Energie steigt  $R$ . Bei einer Elektronenenergie von 4 keV werden Werte von  $R \approx 1$  berichtet. Bei der Anregung mit schwereren Teilchen ergeben sich in der Regel noch größere Werte für  $R$  im Bereich 1,5 bis 3,5.  $R$  hängt hier ebenfalls von der Energie der einfallenden Teilchen ab. In Tabelle 2-1 sind Messwerte für  $R$  aus einigen Publikationen angegeben. Abbildung 2-4 zeigt die Energieabhängigkeit von  $R$  für die Anregung mit Elektronen und  $\gamma$ -Strahlung („electronic stopping“).

Anregungsteilchen	Ref.	Dep. Energie	R
Elektronen	[64]	~MeV	0,26
	[63]	~0,5 MeV	0,3
	hier	10 keV	0,51±0,05
γ-Strahlung	[65]	~100 keV	0,30±0,01
	[66]	50 keV	0,3
	[66]	10 keV	0,5
α-Teilchen	[65]	~MeV	2,6±0,1
	[64]	~MeV	3,3
	[63]	~MeV	1,3
F.F.	[63]	variabel	3
Neutronen	[65]	variabel	3,5±0,2
	[66]	200 keV* [40]	2,9
	[66]	30 keV* [40]	1,8

**Tabelle 2-1:** Die Tabelle enthält gemessene  $R$  Werte aus der Literatur für unterschiedliche Anregungsteilchen und (sofern bekannt) die deponierte Energie pro Anregungsteilchen. \*Die Arbeit von Gastler et al. [40] konnte verwendet werden, um die durch Neutronenstreuung im flüssigen Argon deponierte Energie in den Experimenten von Lippincott et al. [66] zu bestimmen.

Die Tatsache, dass  $R$  für unterschiedliche Anregungsteilchen und Teilchenenergien variiert, ist interessant und kann in Detektoren ausgenutzt werden, um das Anregungsteilchen zu identifizieren. Tendenziell scheint  $R$  mit höheren Anregungsdichten größer zu werden. Physikalisch kann dies bedeuten, dass entweder der Vorläufer des Singulett-Excimers ( $^3P_1$ ) bei hohen Anregungsdichten bevorzugt gebildet wird (2.5), oder, dass es bei hoher Anregungs- und damit auch Elektronendichte eine Umverteilung zwischen Singulett- und Triplett-Excimer gibt. Als Beispiel sei hier die Mischung („mixing“) der Singulett- und Triplett-Zustände durch Elektronenstoß genannt:

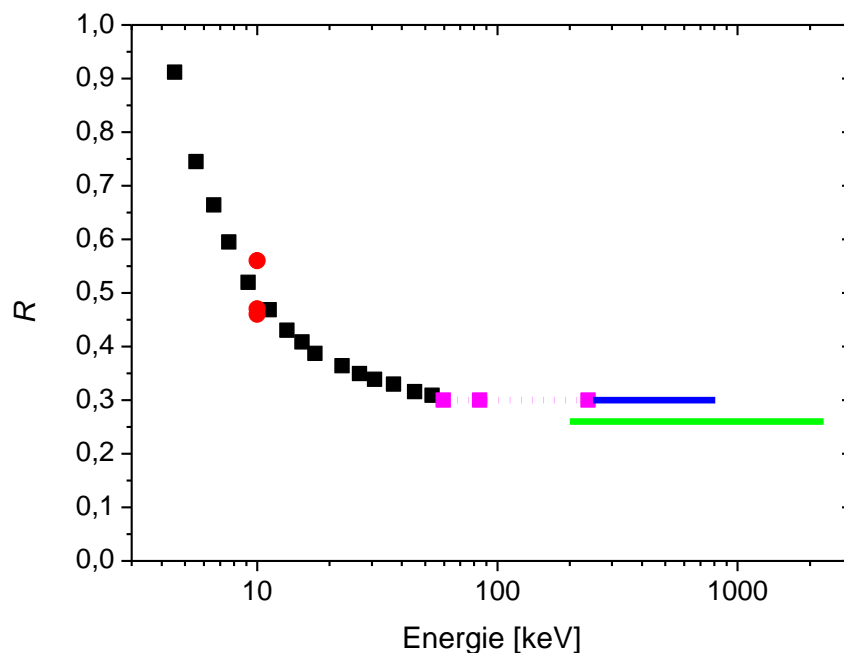


Dieser Prozess ist aus der Gasphase bekannt [55, 67, 68]. Er stellt einen möglichen Ansatz dar, um das Verhalten von  $R$  im flüssigen Argon zu erklären:

Bei niedrigen Anregungsdichten in der Spur des Anregungsteilchens, also z.B. „electronic stopping“ mit Elektronen einer Energie  $E > 100 \text{ keV}$  (vgl. Abbildung 2-4), spielt Prozess (2.13) kaum eine Rolle und es stellt sich ein „ungestörter“

Wert von etwa 0,3 für  $R$  ein. Mit zunehmend dichter Anregung unterliegen aufgrund der steigenden Elektronendichte die gebildeten Excimere auch mehrfach dem „mixing“-Prozess (2.13). Da der Singulett- eine größere Zerfallswahrscheinlichkeit (kürzere Lebensdauer) als der Triplett-Excimer hat, ist die Wahrscheinlichkeit eines Zerfalls aus dem Singulett-Zustand deutlich größer. Damit steigt auch der Wert für  $R$ . Voraussetzung dafür ist aber, dass die für den Prozess benötigten Elektronen auch lange genug zur Verfügung stehen.

Im gasförmigen Argon ist der Effekt der Mischung besonders stark, da im weniger dichten Medium die Sekundärelektronen wesentlich langsamer thermalisieren und daher länger für die Reaktion (2.13) zur Verfügung stehen. In der Gasphase können deshalb die beiden Zeitkonstanten der optischen Übergänge (Singulett und Triplett) meist nicht unabhängig voneinander beobachtet werden [68]. Außerdem wird der zeitliche Verlauf der Emission durch die ebenfalls verlangsamte Rekombinationszeit der Elektronen mitbestimmt (Referenz [69] zeigt dies deutlich für Xenon).



**Abbildung 2-4:** Die Grafik zeigt  $R$  Werte aus der Literatur für die Anregung mit Elektronen und  $\gamma$ -Strahlung („elektronic stopping“). Es zeigt sich die Abhängigkeit von  $R$  mit der vom Projektil deponierten Energie. Für eine Energie oberhalb von 50 keV scheint  $R$  konstant zu sein. Die in dieser Arbeit bestimmten Werte für Elektronenstrahlanregung sind als rote Punkte dargestellt (siehe Kapitel 5.2). Die schwarzen [66] und magentafarbenen [65] Quadrate zeigen Messdaten für die Anregung mit  $\gamma$ -Strahlung. Die grüne Linie [64] zeigt Messdaten für die Anregung mit Elektronen aus einer  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$   $\beta$ -Quelle (mit kontinuierlichem  $\beta$ -Spektrum). Die blaue Linie [63] zeigt Daten für die Anregung mit Elektronen aus der inneren Konversion beim Zerfall von  $^{207}\text{Bi}$  (kontinuierliches Energiespektrum).

## 2.4 Szintillationseffizienz

In den vorherigen Kapiteln wurden die Anregungs- und Szintillationsprozesse im Argon beschrieben. Es ist bekannt, dass das dort vorgestellte zweite Kontinuum die dominante Emission im Argon darstellt. Die Effizienz dieser Emission in der Gasphase, bei Zimmertemperatur und bei Anregung mit niederenergetischen Elektronenstrahlen, wurde vom Autor in einer früheren Arbeit bestimmt [3, 70]. Die Effizienz, mit der die Leistung des Elektronenstrahls im Gas in VUV-Lichtleistung umgewandelt wird, steigt mit dem Gasdruck, ist aber für Werte oberhalb von 500 mbar konstant. Im diesem konstanten Bereich wurde ein Effizienzwert von  $0,33 \pm 0,04$  für Argon gemessen. Berücksichtigt man, dass ein vom Argon ausgesendetes Photon eine Wellenlänge von etwa 127 nm besitzt, entspricht das einer aufgewendeten Energie von etwa  $W_{ph,gas,e} = 29,6 \text{ eV}$  pro erzeugtem Photon.  $W_{ph}$ -Werte für flüssiges Argon finden sich in der Literatur. Die höchsten Effizienzwerte (kleinstes  $W_{ph}$ ) wurden für mittelschwere relativistische Ionen gemessen ( $W_{ph,max} = 19,5 \text{ eV}$ ) [42]. Für relativistische Elektronen, Protonen und  $\alpha$ -Teilchen sinkt die Effizienz um etwa 20% ( $W_{ph,e} = 24,4 \text{ eV}$ ). Dieser Sachverhalt lässt sich dadurch erklären, dass bei der Anregung mit diesen Teilchen die Rekombination weniger Effizient verläuft [42]. Damit „verliert“ man Szintillationslicht durch nicht rekombinierte Elektronen-Ionen Paare (siehe Kapitel 2.2). Noch drastischer reduziert sich aber die Szintillationseffizienz für schwere langsame Teilchen im flüssigen Argon, die ihre Energie hauptsächlich durch „nuclear stopping“ (siehe Kapitel 2.2) verlieren. Für niederenergetische Spaltprodukte wurden Werte von etwa  $W_{ph,nucl} = 97,5 \text{ eV}$  gemessen [42]. Der gleiche Wert ergibt sich auch aus Messungen von Argon Rückstoßkernen<sup>1</sup> im Energiebereich 20-250 keV [40]. Bei noch niedrigerer Energie der Rückstoßkerne scheint sich die Szintillationseffizienz im flüssigen Argon aus noch ungeklärter Ursache wieder zu erhöhen [40].

Beim „nuclear stopping“ scheint also ein großer Bruchteil der ursprünglichen Teilchenenergie für die Szintillation verloren zu gehen. Von Lindhard et al. [36] wird beschrieben, wie ein großer Teil der Teilchenenergie in Atombewegung also in Wärme im Szintillator umgesetzt werden kann (siehe auch Abbildung 2-1). Ein zweiter Vorschlag, wie es bei hohen Anregungsdichten zu einer Reduktion der Szintillationseffizienz kommen kann, ist das sogenannte „biexcitonic quenching“:




---

<sup>1</sup> Die Rückstoßkerne werden durch Neutronenstreuung im Argonzintillator erzeugt. Aus dem Streuwinkel eines Neutrons am Argonatom und einer Flugzeitmessung des Neutrons kann die Energie die auf den Argon-Rückstoßkern übertragen wurde bestimmt werden.

Dieses greift in die Bildung der Excimere vor dem „self trapping“ Prozess (2.7) und (2.8) ein und reduziert damit die Szintillationseffizienz in Abhängigkeit der Anregungsdichte.

Ein Quenching der Excimere selbst, wie es in der Literatur [71] schon vorgeschlagen wurde,



wird als Penning-Ionisation bezeichnet und könnte ebenfalls die Szintillationseffizienz bei hohen Anregungsdichten reduzieren. Dieser Prozess kann als Ursache für die reduzierte Effizienz beim „nuclear stopping“ in der flüssigen Phase aber ausgeschlossen werden, da durch diesen Prozess die beobachteten mittleren Lebensdauern der Singulett- und Triplett-Emission von der Anregungsdichte abhängen müsste, was meines Wissens bisher in keinem Experiment beobachtet wurde.

## 2.5 Weitere Emissionsstrukturen

Aus der Gasphase ist bekannt, dass das Emissionsspektrum von reinem Argon außer dem zweiten Kontinuum noch weitere Strukturen aufweist.

Die Strahlung der Argon Resonanzlinien, die entsteht, wenn ein angeregtes Argonatom vor der Bildung eines Moleküls sich optisch abregt (2.6), kann, wie bereits besprochen, das dichte Argon nicht verlassen. Diese Linienstrahlung kann deshalb nur bei sehr geringen Argondichten beobachtet werden.

Gasförmiges Argon emittiert aber auch Linienstrahlung aus anderen Anregungsniveaus. Sowohl angeregte neutrale Argonatome (ArI) als auch Argonionen (ArII, ArIII,...) emittieren eine Vielzahl an Emissionslinien [72-74]. Bei Elektronenstrahlanregung im dichten Gas sind die 4p-4s Übergänge des neutralen Argonatoms (ArI) die stärksten Emissionslinien im Spektrum. Diese Übergänge liegen im roten und nahen infraroten Spektralbereich zwischen 690 nm und 1150 nm. Wegen der hohen Dichte im flüssigen Argon und der damit verbundenen räumlichen Nähe der Atome, wird in der Flüssigphase keine Linienstrahlung emittiert (siehe dazu auch Kapitel 4.1).

In den Prozessen (2.7) und (2.8) werden die Argon-Excimermoleküle zunächst in hohen Vibrationsniveaus gebildet. Zwei aus der Spektroskopie von gasförmigem Argon bekannte Emissionsstrukturen werden der Emission aus diesen hohen Vibrationsniveaus zugeordnet. Die Vibrationsbewegung des Excimers hat klassisch gesehen zwei Umkehrpunkte mit einer überhöhten zeitlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zerfällt ein Excimermolekül in der Umgebung des Umkehrpunktes bei großem interatomarem Abstand, emittiert es ein Photon mit einer Energie, die größer ist als die der Photonen aus dem zweiten Kontinuum (siehe Abbildung

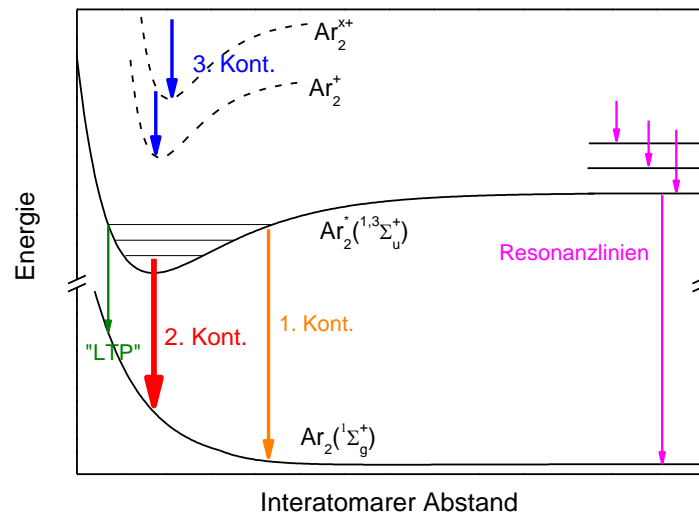
2-5). Die so entstehende breite Emissionsstruktur auf der kurzwelligen Seite des zweiten Kontinuums wird in der Literatur als erstes Excimerkontinuum bezeichnet [75]. Ein Zerfall des Excimermoleküls in der Nähe des Umkehrpunktes bei kleinem interatomarem Abstand resultiert hingegen in einer Emissionsstruktur, die in der Literatur als klassischer linker Umkehrpunkt (LTP)<sup>1</sup> bezeichnet wird [31, 76]. Die am LTP ausgesandten Photonen haben wegen des in diesem Bereich stark ansteigenden Potentials des repulsiven Grundzustandes eine niedrigere Energie (siehe Abbildung 2-5). Im gasförmigen Argon liegt die Emissionswellenlänge bei 155 nm. Beide Emissionen treten besonders stark bei niedrigen Gasdichten auf. Mit größer werdender Argondichte kühlen die Excimermoleküle über Stöße immer schneller ab und die Intensität der Excimeremission verschiebt sich damit bei höherem Gasdruck immer mehr zugunsten des zweiten Kontinuums. Bei etwa 1000 mbar, 25°C und Elektronenstrahlanregung ist das erste Kontinuum noch andeutungsweise als „Schulter“ auf der kurzwelligen Seite des zweiten Kontinuums zu sehen (siehe Abbildung 1-1). Das erste Kontinuum und der LTP wurden meines Wissens bisher nicht im kalten flüssigen Argon beobachtet.

Eine zusätzliche Emissionsstruktur bei längeren Wellenlängen (im Argon bei etwa 150-280 nm), das sogenannte dritte Edelgas-Excimerkontinuum, wird der Emission von mehrfach ionisierten und angeregten Edelgasmolekülen und Clustern zugeschrieben [32, 76]. Das dritte Kontinuum wurde bisher sowohl in gasförmigem Argon [32] als auch im Argonkristall beobachtet [33]. In der Gasphase tritt das dritte Kontinuum bei Ionenstrahlanregung stärker auf als bei Elektronenstrahlanregung [77]. Bei gepulster Anregung in der Gasphase ist das dritte Kontinuum wegen seiner schnellen Zeitkonstante in der Anfangsphase der Szintillation (Zeitskala 50-100 ns) sogar die dominante Emission [32]. Ein Hauptanliegen dieser Arbeit war es deshalb auch herauszufinden, ob es eine Entsprechung des dritten Kontinuums im flüssigen Argon gibt. Eine zusätzliche Emission im VUV-Spektralbereich, mit kurzer Zeitkonstante, könnte in Detektoren mit Wellenlängenschieber fälschlicherweise dem Singulettübergang (2.9) des zweiten Kontinuums zugerechnet werden.

In Abbildung 2-5 ist der Ursprung aller hier diskutierten Emissionsstrukturen schematisch in einem Potentialdiagramm dargestellt.

---

<sup>1</sup> LTP steht für „left turning point“



**Abbildung 2-5:** Schematische Darstellung des Potentialdiagramms von Argon. Die im Text beschriebenen Emissionsphänomene sind als senkrechte Pfeile dargestellt. Die drei Kontinua und der LTP sind Emissionsstrukturen von Excimermolekülen. Die Resonanzlinien (eingezeichnet bei großem interatomarem Abstand) sind dagegen Emissionen, die von einzelnen angeregten Argonatomen ausgesandt werden.





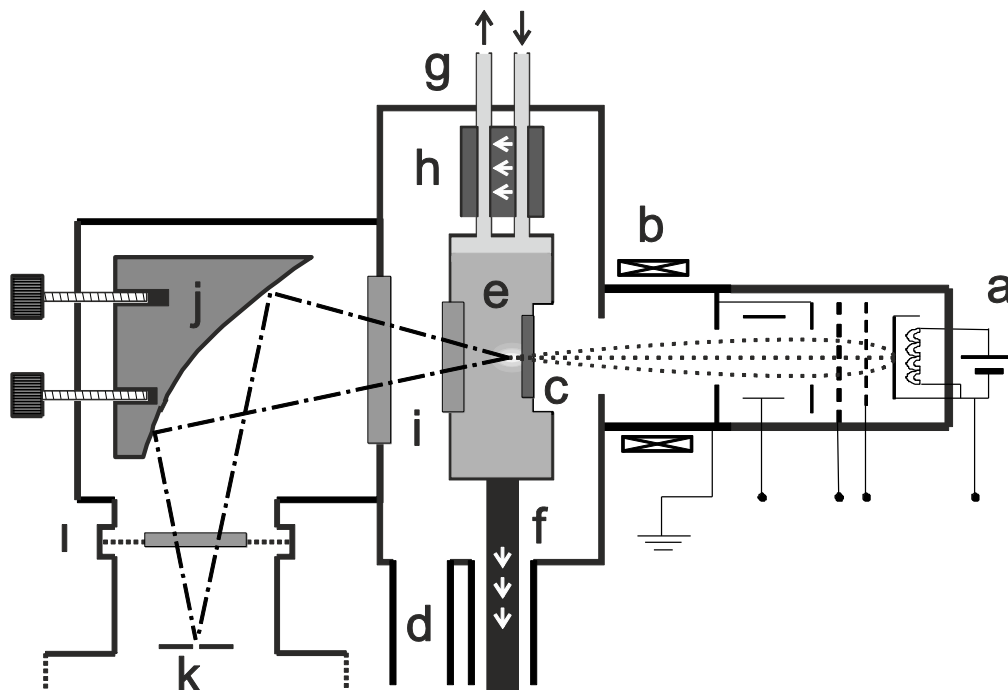
### 3 Beschreibung der Apparatur

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde eine Apparatur zum Studium der Szintillation von flüssigem Argon entwickelt und aufgebaut. In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau der Apparatur, die als „table-top“ Experiment realisiert wurde, detailliert beschrieben. Eine an unserem Lehrstuhl entwickelte und vielfach eingesetzte Methode zum Studium der Fluoreszenz von Gasen unter Elektronenstrahlanregung diente als experimentelle Grundlage [10] und wurde für diese Arbeit unter anderem um eine Kühltechnik für das Targetmedium erweitert. Einzelheiten zum Versuchsaufbau wurden auch in Referenz [1] veröffentlicht.

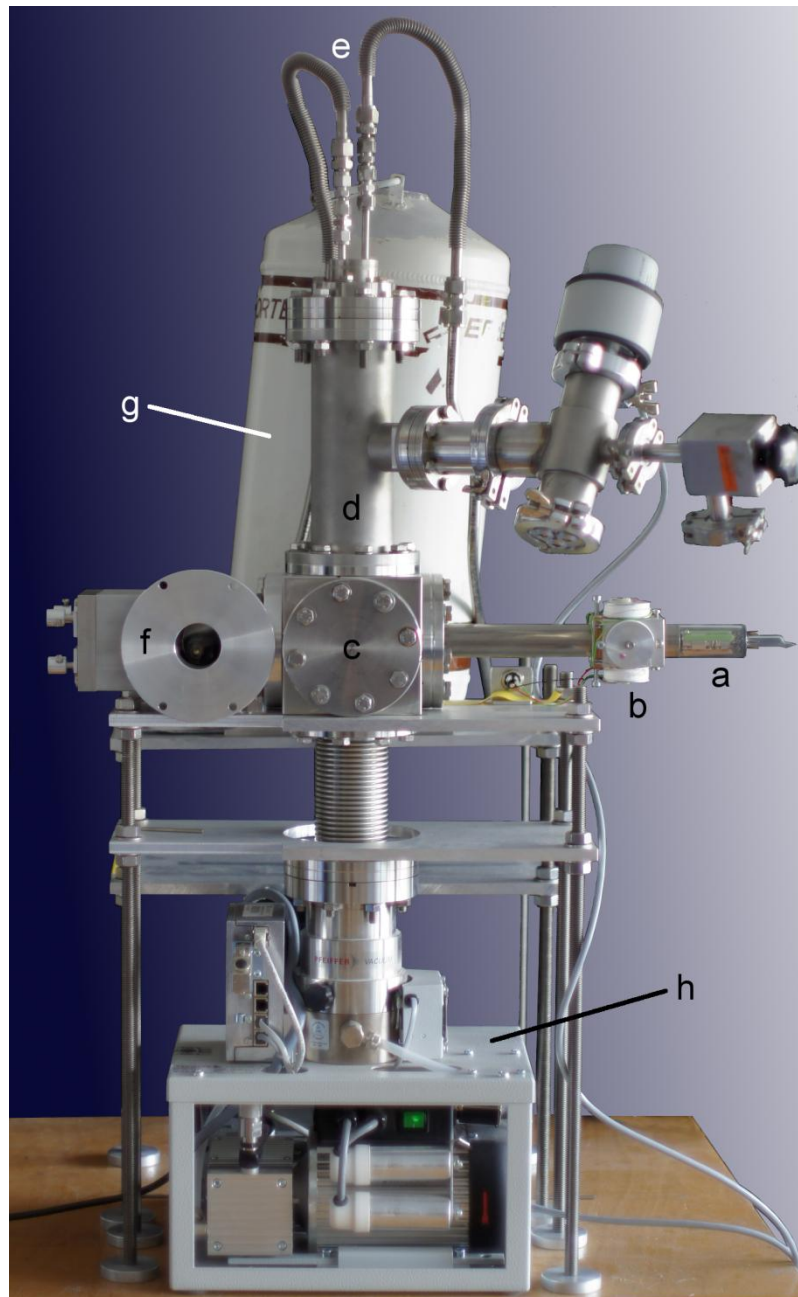
Abbildung 3-1 zeigt das Prinzip des Versuchsaufbaus in einem schematischen Überblick. In Abbildung 3-2 ist eine Photographie des Versuchsaufbaus zu sehen. Argon-Gas wurde in einer gekühlten Szintillationszelle verflüssigt, welche zur thermischen Isolation in einem evakuierten Gefäß (CF63 Würfel, Standard Vakuumkomponente) montiert war. Die Anregung erfolgte mittels eines 12 kV Elektronenstrahls, welcher mit einer indirekt beheizten Kathodenstrahlröhre im Isoliervakuum erzeugt wurde und durch eine dünne Keramikeintrittsmembran in das flüssige Argon eingekoppelt wurde. Das Fluoreszenzlicht konnte die Szintillationszelle durch ein  $\text{MgF}_2$  Fenster verlassen. Ein weiteres  $\text{MgF}_2$  Fenster erlaubte die Beobachtung von außerhalb des Isolationsvakuums. Das kurzwellige VUV-Szintillationslicht konnte mithilfe eines VUV-Monochromators analysiert werden. Für die Analyse von Licht im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich, stand ein Gitterspektrograph mit CCD-Detektor zur Verfügung.

Ein Flüssigstickstoff-Dewargefäß, das ursprünglich für die Kühlung eines Germaniumdetektors benutzt worden war, wurde für dieses Experiment modifiziert und für die Kühlung der Szintillationszelle eingesetzt. Das Gassystem wurde als seriell geschlossener Kreislauf aufgebaut, in dem außer der Szintillationszelle ein Edelgasreiniger, ein Puffervolumen und ein Metallfaltenbalgkompressor für die Zirkulation von Argon installiert waren. Die Zirkulation durch den Gasreiniger (auch während der Messungen) gewährleistete eine hohe Reinheit, erforderte damit jedoch ein kontinuierliches Kondensieren und Verdampfen des Argons in der Szintillationszelle.

In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Aspekte der Apparatur genauer vorgestellt. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf Punkte gelegt, die in dieser Arbeit neu entwickelt wurden und z.B. die Kältetechnik oder die Strahleinkopplung in Flüssigkeiten betreffen.



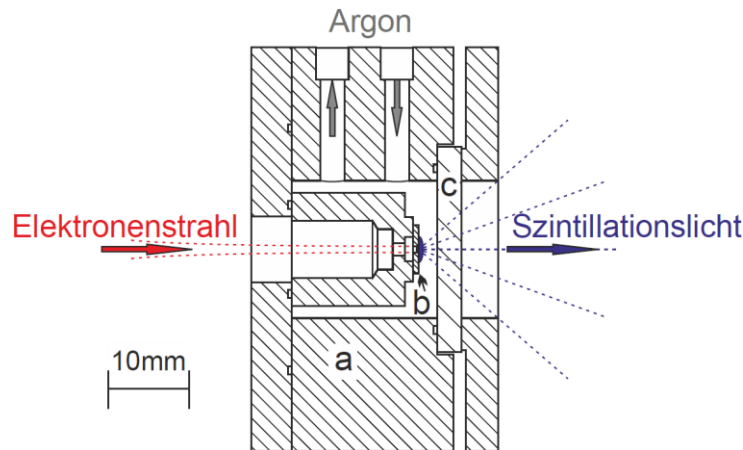
**Abbildung 3-1:** Schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus: (a) Elektronenkanone mit beheizter Kathode, Extraktionsgitter, einem Gitter für die Pulsung und elektrostatischer Fokussierung; (b) Elektromagnetische Strahlableitung; (c) Keramikeintrittsmembran von 300 nm Dicke; Das Isolationsvolumen und das Volumen in der Elektronenkanone wurden mit einer Turbomolekularpumpe an (d) evakuiert. Die Flüssigargon-Szintillationszelle (e) wurde durch eine mit einem Flüssigstickstoff-Dewar verbundene Kupferstange (f) gekühlt (weiße Pfeile symbolisieren den Wärmefluss). Das Argon wurde während der Messungen ständig zirkuliert (und damit beim Verlassen der Zelle verdampft und beim Eintritt kondensiert). Das Ein- und Auslassrohr (g) war deshalb zum Wärmeaustausch (h) miteinander verbunden worden. Zwei  $\text{MgF}_2$  Fenster (i) erlauben die Beobachtung des Szintillationslichtes. Ein justierbarer Ellipsenspiegel (j) bildete die Quelle auf den Eingangsspalt (k) eines evakuierten VUV-Monochromators ab. Ein Filterrad (l) konnte dazu benutzt werden, höhere Beugungsordnungen im Spektrum (relevant bei Wellenlängen  $>200$  nm) zu unterdrücken.



**Abbildung 3-2:** Die Abbildung zeigt ein Foto des Versuchsaufbaus. Die Elektronenkanone (a) ist in der rechten Bildmitte zu sehen. Zwei Spulenpaare (b) sorgen für die elektromagnetische Strahl- auslenkung. Die Szintillationszelle ist im würfelförmigen Volumen (c) in der Bildmitte, der Wär- metauscher im Zylinder (d) darüber eingebaut. Am oberen Ende des Zylinders befinden sich die Rohre für den Argon-Ein- und Auslass (e). Auf der linken Seite ist der Bereich markiert (f), in dem der Ellipsenspiegel untergebracht ist. An dem im Bild offenen Flansch kann für die Messung der VUV-Monochromator vakuumdicht angeschraubt werden. Im Hintergrund ist der für die Kühlung eingesetzte Flüssigstickstoff-Dewar (g) zu erkennen. Ein Turbomolekularpumpstand (h) sorgt für das nötige Vakuum (zur Isolation und zum Betrieb der Elektronenkanone).

### 3.1 Szintillationszelle

Die Szintillationszelle wurde größtenteils aus Kupfer gefertigt. Abbildung 3-3 wurde aus einer technischen Zeichnung generiert und zeigt einen maßstabsgetreuen Schnitt durch die Zelle entlang der Achse des Elektronenstrahls. In Abbildung 3-4 ist ein Foto der Szintillationszelle zu sehen.

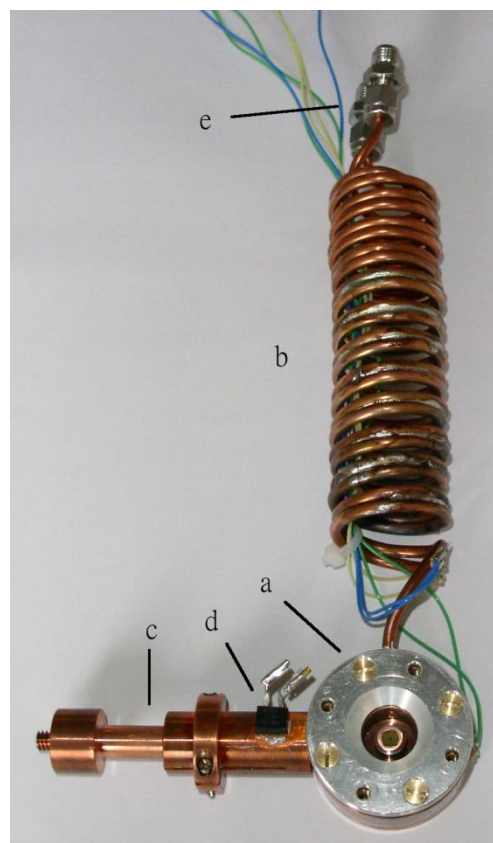


**Abbildung 3-3:** Schnittbild durch die Szintillationszelle auf der Elektronenstrahl- bzw. optischen Achse. Der Hauptteil (a) der Zelle wurde aus Kupfer gefertigt. Bei (b) tritt der Elektronenstrahl durch die 300 nm dicke Keramikmembran ins flüssige Argon ein. Das Szintillationslicht verlässt die Zelle durch ein MgF<sub>2</sub> Fenster (c).

Der Hauptteil der Zelle ist ein Kupferzylinder mit einer Länge von 20 mm, einem Außendurchmesser von 50 mm und einer Mittenbohrung von 17 mm Durchmesser. Die Keramikeintrittsmembran für den Elektronenstrahl wurde auf das Ende eines rohrartigen Flanschteils, das aus Invar (FeNi36 Legierung) gefertigt wurde, geklebt [UHU Endfest 300]. Dieses Flanschteil ragt durch die Mittenbohrung 15,7 mm in die Zelle hinein. Auf der gegenüberliegenden Seite wurde die Zelle durch ein 4 mm dickes MgF<sub>2</sub> Austrittsfenster verschlossen. Sowohl die Flanschteile als auch das Austrittsfenster wurden jeweils mit Indium an den Hauptteil der Zelle gedichtet. Das Volumen in der Zelle ergibt sich zu etwa 2 cm<sup>3</sup>. Zwischen Eintrittsmembran und Austrittsfenster ergibt sich ein Abstand von 2,3 mm. Dieser Abstand wurde gewählt, da er es erlaubt, in der Zelle auch Szintillationsmessungen im gasförmigen Argon bei einem Druck von einigen 100 mbar durchzuführen. Bei einem niedrigeren Druck könnte ein Großteil der eingeschossenen Elektronen (12 keV) das Austrittsfenster erreichen. In Argon bei Atmosphärendruck haben Elektronen mit einer Energie von 12 keV eine maximale Reichweite von etwa 1,2 mm. Die Reichweiten wurden ermittelt, indem eine Simulation analog zur Beschreibung in Referenz [78] durchgeführt wurde. Die Reichweite der Elektronen skaliert invers zur Dichte des Target-Mediums [79]. Flüssiges Argon hat mit etwa 1,4 g/cm<sup>3</sup> eine um den Faktor 800 höhere Dichte als Argon unter Normalbe-

dingungen. Die Reichweite der Elektronen beträgt deshalb in flüssigem Argon etwa  $\sim 1,5 \mu\text{m}$ . Eine mehr ins Detail gehende Beschreibung der Energiedeposition und Reichweite der Elektronen im flüssigen Argon folgt in Kapitel 3.3.

Die Flüssigargonzelle wurde mittels einer Kupferstange in der Mitte des Isolationsvolumens fixiert. Die Kupferstange war mit einer abgeflachten Seite des zylinderförmigen Hauptteils der Zelle verschraubt. Um den Wärmekontakt zu verbessern, wurde ein Indiumring beigelegt, der bei der Verschraubung zwischen Hauptteil und Kupferstange verpresst wurde. Eine weitere Kupferstange wurde mit dem inneren, kalten Teil des Stickstoff-Dewars ebenfalls mit einem beigelegten Indiumring verschraubt. Die beiden Stangen hatten einen unterschiedlichen Durchmesser und konnten durch eine seitlich geschlitzte Passbohrung in der ersten Stange ineinandergeschoben und mithilfe zweier Schrauben zueinander fixiert werden. Diese Konstruktion bot die nötige Flexibilität während des Aufbaus der Apparatur und zugleich einen guten Wärmekontakt zwischen der Zelle und dem kalten Teil des Stickstoff-Dewars. Zur feinen Regulierung der Temperatur in der Zelle wurde auf die mit der Zelle verschraubten Kupferstange ein Heizwiderstand aufgelötet.



**Abbildung 3-4:** Foto der Szintillationszelle (a) mit Wärmetauscher (b) und Verbindungsstange zum Dewar (c). Außerdem ist der Heizwiderstand (d) und der Argon-Ein- und Auslass (e) zu sehen. Die Kabel im Foto kontaktieren drei Pt100 Temperatursensoren.

Die Gaszufuhr und Ausleitung wurde durch zwei Kupferrohre mit 3 mm Innendurchmesser realisiert. Die beiden Kupferrohre wurden von oben in zwei dafür vorgesehene Bohrungen in der Zelle gesteckt und mit dieser verlötet. Die beiden Rohre waren zuvor oberhalb der Zelle der Länge nach miteinander verlötet worden, um die Funktion eines Wärmetauschers zu erfüllen. Außerdem waren sie in eine Art Korkenzieherform gebracht worden, um sie platzsparend im Isoliervakuum unterbringen zu können. Am oberen Ende waren die beiden Kupferrohre mit den Edelstahlrohrenden einer Vakuumdurchführung verbunden, die die Zelle mit dem Rest des Gassystems, das außerhalb des Isoliervakuums aufgebaut war und nicht gekühlt wurde, verband.

Die Szintillationszelle und alle weiteren kalten Teile im Isolationsvakuum wurden mit einer sogenannten „Super Isolationsfolie“ (Aluminium beschichtete Mylar-Folie, Dicke: 1,5  $\mu\text{m}$ ) lose umwickelt, um den Einfluss von Wärmestrahlung auf die Zelle zu minimieren. Die Öffnung für den Elektronenstrahl am Eintrittsflansch sowie das Austrittsfenster für das Szintillationslicht wurden dabei natürlich ausgespart. Der Wärmestrom durch Wärmestrahlung auf die Zelle würde ohne diese Abschirmung nach einer einfachen Berechnung etwa 10 W betragen und wäre damit der größte Verlust an Kühlleistung im System. Im Vergleich zu dieser Größe ist die Leistung, die der Elektronenstrahl während den Messungen in der Zelle deponiert (18 mW) und die nur zum Teil in Wärme umgewandelt wird, vernachlässigbar klein.

### 3.2 Keramikeintrittsmembran

Wie bereits erwähnt, wurde für die Einkopplung des Elektronenstrahls in das flüssige Argon eine dünne Keramikmembran verwendet. Eintrittsmembranen dieser Art werden in unserer Arbeitsgruppe etwa seit 1995 eingesetzt [10], um niederenergetische Elektronenstrahlen in Gase einzukoppeln<sup>1</sup>. Die verwendete Keramikmembran ist etwa 300 nm dick und besteht aus einer Siliziumoxid- (~50 nm Dicke) und einer Siliziumnitridschicht (~250 nm Dicke). Solch dünne Keramikmembranen haben gegenüber den üblicherweise verwendeten Aluminium- oder Titanfolien den Vorteil, dass sie schon für Elektronenstrahlen niedriger Beschleunigungsspannung, die sehr einfach im Labor erzeugt werden können, transparent sind. Die Energie der hier verwendeten 12 kV Elektronenstrahlen wird zu mehr als 75% durch die Membran transmittiert [70]. Metallfolien aus Aluminium oder Titan müssen hingegen, um vakuumdicht zu sein, eine größere Dicke

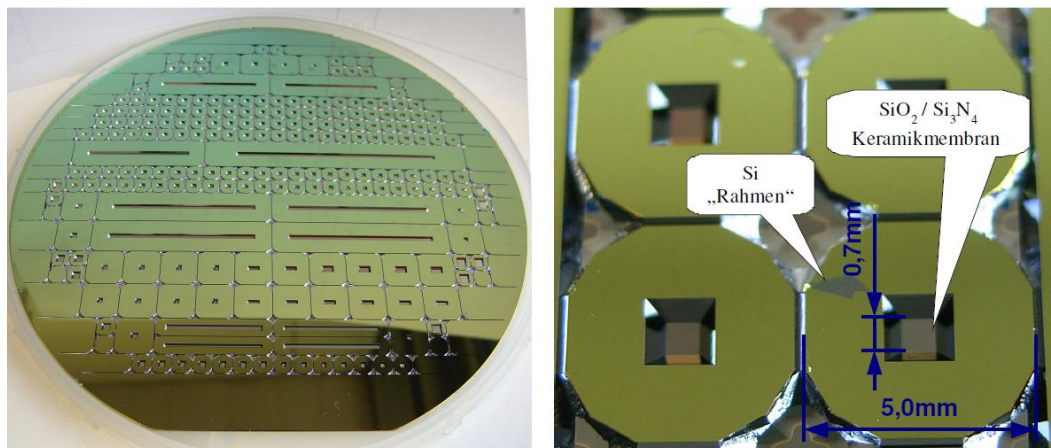
---

<sup>1</sup> Die ersten Versuche nach diesem Prinzip, gehen bereits auf das Jahr 1894 zurück. In diesem Jahr publizierte der Physiker Philipp Lenard (Nobelpreis für Physik 1905) wie eine dünne Aluminiumfolie (nach ihm Lenard Fenster genannt) verwendet werden kann, um Kathodenstrahlen aus einer evakuierten Entladungsröhre heraus in Luft zu schießen [80].



( $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ ) aufweisen und sind deshalb erst bei wesentlich höheren Beschleunigungsspannungen für Elektronen ausreichend transparent.

Die Keramikmembranen wurden in einem Halbleiterfertigerungsverfahren vom Fraunhofer-Institut für Modulare Festkörper-Technologien EMFT (München) hergestellt. Ein herkömmlicher Siliziumwafer dient als Trägermaterial, das in einem CVD (Chemical Vapor Deposition) Prozess beidseitig beschichtet wird. Zunächst wird eine etwa 50 nm dicke  $\text{SiO}_2$  Schicht, anschließend eine etwa 250 nm dicke  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht aufgebracht. Das  $\text{SiO}_2$  dient als Pufferschicht dazu, die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht weitgehend spannungskompensiert auf den Siliziumträger aufbringen zu können [10]. Danach wird mittels einer Maske und Photolithographie, die Geometrie der Membranen festgelegt. Ein anisotropes, selektives Ätzmittel wird eingesetzt, um das Silizium dort zu entfernen, wo später die freitragenden, etwa 300 nm dicken und aus zwei Schichten aufgebauten Membranen zurückbleiben. Jede dieser Membranen sitzt auf einem kleinen Stück des ursprünglichen Siliziumwafers. Die Handhabung der Membranen wird durch diesen Silizium-„Rahmen“ sehr vereinfacht. In Abbildung 3-5 ist ein vollständig prozessierter Siliziumwafer dargestellt.



**Abbildung 3-5:** Foto eines vollständig strukturierten Siliziumwafers (links). Man sieht deutlich die unterschiedlichen Membrangeometrien. Ein Waferstück in der Vergrößerung (rechts) zeigt den hier verwendeten Membrantyp und seine Abmessungen (Quelle [70]).

Die im Experiment verwendete Membran hat eine Fläche von  $0,7 \times 0,7 \text{ mm}^2$  auf einem  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  Si Träger Rahmen. Es ist bekannt, dass eine Membran mit dieser Geometrie einer Druckdifferenz von etwa 10 bar standhält [81]. Für die Beständigkeit der Membran bei Bedingungen, wie in dem hier aufgebauten Experiment, gab es bisher keine Erfahrungswerte. Ein Test in flüssigem Stickstoff zeigte, dass die Membran auch bei etwa 77K einer Druckdifferenz von mindestens einem bar standhält. Es stellte sich jedoch heraus, dass an der Klebestelle des Silizium Rahmens auf Kupfer, durch die unterschiedliche Wärmeausdehnung von Kupfer und Silizium bei Abkühlung ein „Kaltleck“ entsteht. Dieses Problem wurde gelöst,

indem, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, der Flanschteil auf dem die Membran in der Szintillationszelle angebracht war, aus Invar gefertigt wurde.

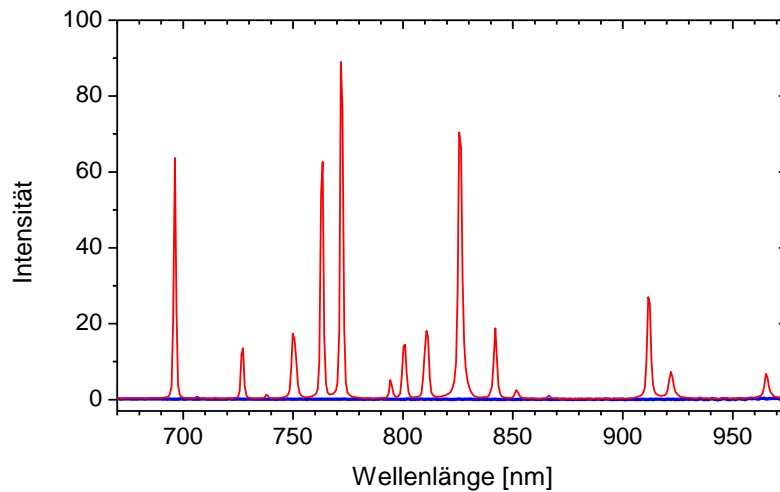
### 3.3 Elektronenstrahlanregung

Zur Anregung wurden Elektronenstrahlen mit einer Teilchenenergie von 12 keV verwendet. Der Elektronenstrahl wurde mittels einer handelsüblichen Elektronenkanone [Fa. Richardson Electronics, USA] erzeugt, die im Isolationsvakuum installiert war. Für einen reibungsfreien Betrieb der Elektronenkanone wurde das Isolationsvakuum mit einem Turbomolekularpumpstand [Pfeiffer Vacuum TSU 071E] auf einen Druck von etwa  $5 \times 10^{-7}$  mbar abgepumpt.

Die Kathode der Elektronenkanone wird bei dem verwendeten Typ durch eine Glühwendel indirekt beheizt. Der gewünschte Strahlstrom lässt sich durch die Heizleistung sehr fein regulieren. Es wurde ein spezielles Netzteil [Optimare GmbH & Co KG][14] zum Betrieb der Röhre verwendet, welches den Strahlstrom überwacht und konstant hält, indem es ggf. die Heizspannung anpasst. Dieses Netzteil erlaubt sowohl den kontinuierlichen Betrieb der Elektronenkanone als auch deren Pulsung bis zu 100 ns kurzen Pulsen. Für die Pulsung wird ein Kontrollgitter, welches normalerweise auf negativem Potential liegt und damit den Elektronenstrahl blockiert, für die Pulsdauer auf ein positives Potential geschaltet. In unserem Labor wurde bereits eine Technik entwickelt, um auf dieselbe Art und Weise wesentlich kürzere Pulse im Bereich weniger Nanosekunden zu erzeugen [12, 13]. In einem zukünftigen Ausbauschnitt soll diese Technik in den hier beschriebenen Aufbau integriert werden.

Während der ersten Messungen stellte sich heraus, dass bei der Überschreitung einer kritischen, durch den Elektronenstrahl eingetragenen Leistung, das flüssige Argon lokal an der Membranoberfläche zu verdampfen beginnt. In den Messungen mit kontinuierlicher Anregung wurde daher der Strahlstrom auf einen maximalen Wert von 1,5  $\mu\text{A}$  beschränkt, um Daten für ungestörtes flüssiges Argon aufnehmen zu können. Bei Überschreitung eines Wertes von 1,7  $\mu\text{A}$  gibt es erste Anzeichen von ArI 4p-4s Linien im Emissionsspektrum (siehe Abbildung 3-6), welche nur von Argon in der Gasphase emittiert werden (siehe Kapitel 2.5). Bei Strömen deutlich oberhalb dieses Wertes kann zusätzlich die Bildung von Bläschen im flüssigen Argon an der Membran mit dem bloßen Auge beobachtet werden. Das nicht Vorhandensein der ArI 4p-4s Emissionslinien wurde auch während der gepulsten Anregung als Indiz dafür verwendet, dass die Messung in der ungestörten Flüssigphase abläuft.

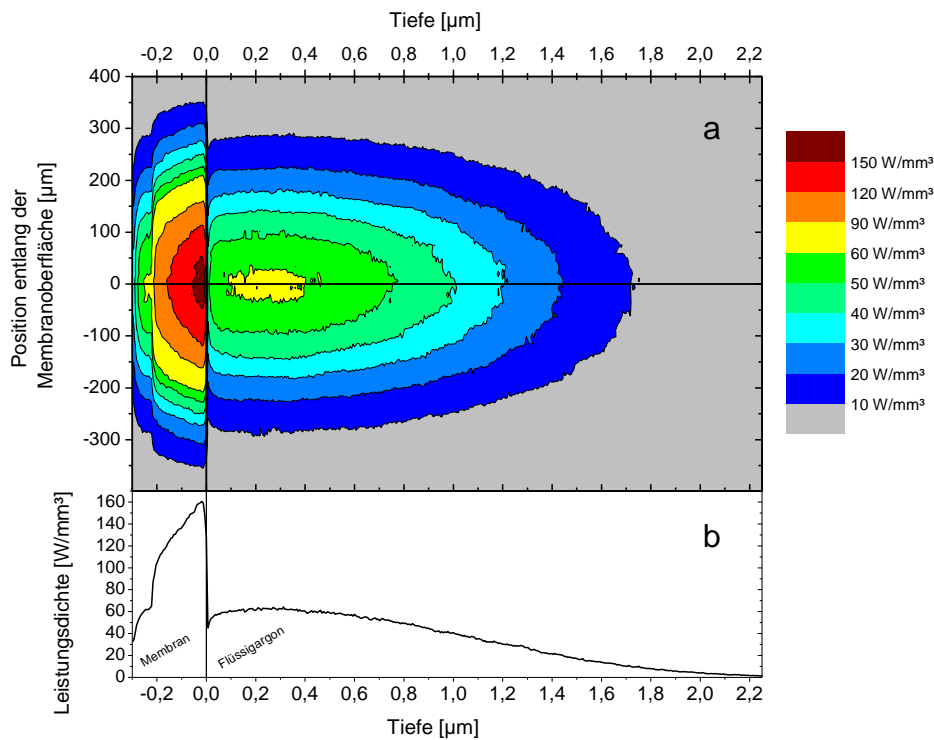




**Abbildung 3-6:** Gezeigt sind Spektren im Wellenlängenbereich der ArI 4p-4s Linien. Das Spektrum, das mit 1,5  $\mu\text{A}$  Strahlstrom aufgenommen wurde (blaue Linie), zeigt keinerlei Struktur. Ein Spektrum aufgenommen bei 3,0  $\mu\text{A}$  Strahlstrom (rote Linie) zeigt hingegen deutlich die atomaren Argonübergänge. Die Emission von Linienstrahlung ist ein deutliches Zeichen, dass Argon in der Gasphase vorliegt.

Für eine Abschätzung der Anregungsdichten im flüssigen Argon bei der hier verwendeten Anregungsmethode, wurde eine Monte Carlo Simulation mit dem Programm CASINO V4.42 [82, 83] durchgeführt. Die Zuverlässigkeit der Simulationsergebnisse des Programms wurde von unserer Gruppe bereits hinsichtlich der räumlichen Energiedeposition in Gasen [78] und der Transmission von Elektronenstrahlen durch die Keramikmembran [84] überprüft. Abbildung 3-7 zeigt das Ergebnis der Simulation für einen 12 keV, 1,5  $\mu\text{A}$  Elektronenstrahl. In der Abbildung ist die in der Eintrittsmembran und im flüssigen Argon deponierte Leistungsdichte aufgetragen. Aus der maximalen Leistungsdichte im flüssigen Argon lassen sich nun auch die maximalen Elektronen- und Anregungsdichten abschätzen.

Die Simulationsdaten lassen auf eine maximale Leistungsdichte von  $l_{max} = 60 \text{ W/mm}^3$  im flüssigen Argon schließen. Der Literaturwert  $W_i = 23,6 \text{ eV}$  [41] gibt an, wie viel Energie benötigt wird, um im flüssigen Argon im Mittel ein Ion und damit auch ein freies sekundäres Elektron zu erzeugen. Die eingetragene Leistungsdichte führt also zu einer Produktion von etwa  $1,6 \times 10^{19}$  Sekundärelektronen und Ionen pro Sekunde und  $\text{mm}^3$ . Innerhalb von etwa 2 ns sind ein Großteil der Ionen-Elektronenpaare wieder rekombiniert (siehe Kapitel 2.2). Multipliziert man diese 2 ns mit der Produktionsrate ergeben sich Elektronen- und Ionendichten von etwa  $3,2 \times 10^{10}$  Teilchen pro  $\text{mm}^3$ . Nicht berücksichtigt sind dabei aber die Elektronen-Ionenpaare, die einer „geminante recombination“ (siehe Kapitel 2.2) entgehen und damit eine deutlich längere Lebensdauer besitzen.



**Abbildung 3-7:** Gezeigt ist eine Monte Carlo Simulation der deponierten Leistungsdichte eines  $1,5 \mu\text{A}$  Elektronenstrahls mit einer Beschleunigungsspannung von  $12 \text{ kV}$  im flüssigen Argon und der Keramikeintrittsmembran. Für die Simulation wurde ein auf etwa  $0,7 \text{ mm}$  Durchmesser fokussierter Elektronenstrahl angenommen. In Grafik (a) ist die deponierte Leistungsdichte in einer Ebene gezeigt, welche die Strahlachse beinhaltet. Grafik (b) zeigt die deponierte Leistungsdichte in einem kleinen Volumen um die Strahlachse herum. Die maximale Leistungsdichte, die im flüssigen Argon deponiert wird, beträgt also in etwa  $60 \text{ W/mm}^3$ . In der Eintrittsmembran werden Werte von etwa  $160 \text{ W/mm}^3$  erreicht. Aufgrund der unterschiedlichen Dichte von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [84], erkennt man in der Grafik die Zweilagengstruktur der Membran. (Die Simulation wurde mit dem Programm CASINO V2.42 [82] erstellt.)

Der Wert  $W_{ph,e} = 24,4 \text{ eV}$  [42] gibt an, wie viel Energie bei Anregung mit Elektronen benötigt wird, um ein Excimermolekül (und damit ein VUV-Photon) im flüssigen Argon zu erzeugen. Im Falle von  $10 \text{ keV}^1$  Elektronen ist das Verhältnis von gebildeten Singulett- zu Triplett-Excimermolekülen etwa  $R = 0,5$  (siehe Kapitel 2.2 und Abbildung 2-4). Die Bildungsrate für Singulett- und Triplett-Zustände entsprechen daher in etwa  $0,5 \times 10^{19}$  und  $1,0 \times 10^{19}$  pro Sekunde und  $\text{mm}^3$ . Benutzt man zur weiteren Berechnung die mittleren Lebensdauern  $\tau_s = 6 \text{ ns}$  und  $\tau_t = 1,3 \mu\text{s}$  ergeben sich im Gleichgewicht die Dichten der beiden Excimerzustände zu  $3,0 \times 10^{10}$  und  $1,3 \times 10^{13}$  pro  $\text{mm}^3$ .

<sup>1</sup> Die Elektronen haben nach der Transmission durch die Membran im Mittel noch etwa  $10 \text{ keV}$ .

Schwieriger ist eine Abschätzung der Anregungsdichten im Pulsbetrieb, da hier die Messung des Elektronenstroms im jetzigen Versuchsaufbau nur ungenau erfolgt. Aus den Messwerten am Netzteil kann man aber abschätzen, dass im Pulsbetrieb etwa  $150 \mu\text{A}$  während eines hundert bis mehrere hundert Nanosekunden dauerenden Pulses (also um einen Faktor 100 mehr als im kontinuierlichen Betrieb) in das flüssige Argon eingekoppelt werden. Bis auf den Triplett-Zustand befinden sich nach wenigen Nanosekunden bereits alle oben diskutierten Dichten im Gleichgewicht und es ergeben sich Werte von  $3,2 \times 10^{12}$  und  $3,0 \times 10^{12}$  pro  $\text{mm}^3$  für die Elektronen und den Singulett-Zustand. Für den Triplett-Excimer erhält man nach 100 ns Anregung eine Dichte von etwa  $1,0 \times 10^{14}$  pro  $\text{mm}^3$ , nach 300 ns Anregung eine Dichte von etwa  $2,7 \times 10^{14}$  pro  $\text{mm}^3$ . In Tabelle 3-1 sind alle oben abgeschätzten Werte noch einmal zusammengefasst.

Verglichen mit der Dichte von Argonatomen in der Flüssigphase ( $2,1 \times 10^{19} \text{mm}^{-3}$ ) ist selbst die Summe der abgeschätzten Dichten von angeregten Argonzuständen im Pulsbetrieb (300 ns) um den Faktor  $8 \times 10^4$  kleiner. Berücksichtigt man zusätzlich, dass die Energie eines 10 keV Elektrons in etwa 400 inelastischen Stößen<sup>1</sup> in die Anregung des Targets übergeht und nimmt man an, dass der inelastische Streuprozess am Argonion, am Argonatom und am Argon-Excimer in etwa einen gleich großen Streuquerschnitt hat, ergibt sich daraus eine Wahrscheinlichkeit von kleiner als 0,5%, dass einer oder mehrere der etwa 400 inelastischen Stöße an einem bereits angeregten Argonzustand erfolgen. Damit ist gezeigt, dass die Anregung im vorgestellten Experiment weitgehend als eine Anregung durch individuelle Teilchen beschrieben werden kann, da ein Elektron nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit inelastisch an einem Argonatom streut, das bereits durch ein anderes Elektron ionisiert oder angeregt worden ist.

Teilchendichten:	kontinuierlich [ $\text{mm}^{-3}$ ]	gepulst [ $\text{mm}^{-3}$ ]
$\text{Ar}_2^*$ (Singulett)	$3,0 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^{12}$
$\text{Ar}_2^*$ (Triplett)	$1,3 \times 10^{13}$	$1,0 \times 10^{14}$ (100 ns) / $2,7 \times 10^{14}$ (300 ns)
$e^-$ bzw. $\text{Ar}_2^+$	$3,2 \times 10^{10}$	$3,2 \times 10^{12}$

**Tabelle 3-1:** Abgeschätzte maximale Teilchendichten von angeregten Zuständen, Elektronen und Ionen im flüssigen Argon, bei kontinuierlicher ( $1,5 \mu\text{A}$ ) und gepulster ( $150 \mu\text{A}$ ) Anregung mit Elektronenstrahlen ( $\sim 10 \text{keV}$ ).

<sup>1</sup> Vereinfacht wurde als einziger Prozess eines inelastischen Stoßes, die Ionisierung eines Argon Atoms zugrunde gelegt. Daher ergeben sich  $10 \text{keV}/W_i = 423,7$  Stöße.

### 3.4 Das Gassystem und die Kühlung der Szintillationszelle

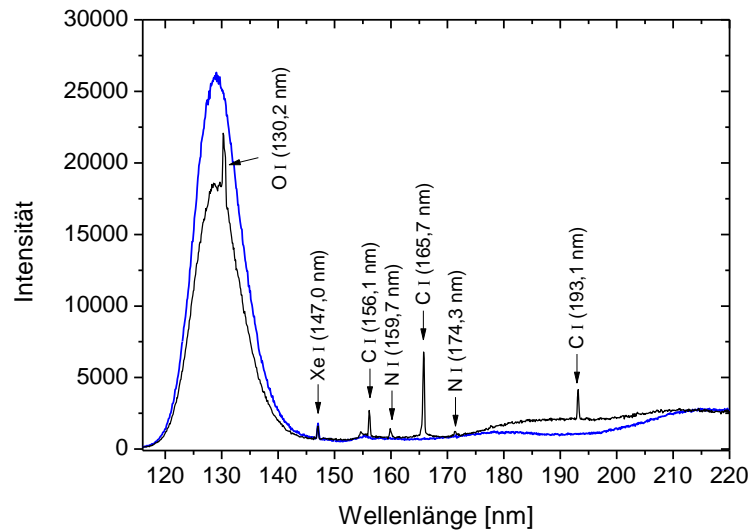
Durch das Studium reiner Edelgase [3, 85] und Mischungen [86] in der Gasphase ist bekannt, dass die Reinheit der Gase einen sehr großen Einfluss auf die Szintillationseigenschaften im VUV-Bereich hat. Ähnliches gilt für die Szintillation im flüssigen Argon [87, 88]. Daher wurde beim Aufbau des Experiments sehr auf die Reinheit des Argons geachtet.

Das Gassystem wurde als serieller Kreislauf aufgebaut, in dem das Argongas während des Experimentierens mittels eines Metallfaltenbalgkompressors [Metal Bellows] durch ein Puffervolumen ( $\sim 3$  l), einen Edelgasreiniger [SAES Getters, MonoTorr<sup>®</sup> Phase II, PS4-MT3] und anschließend durch die Szintillationszelle zirkuliert wurde. Der verwendete Edelgasreiniger funktioniert ausschließlich in der Gasphase und hat sich bereits in früheren Studien zur Fluoreszenz gasförmiger Edelgase bewährt [3]. Zwischen Gassystem und Szintillationszelle wurde das Argon daher kontinuierlich in dem Wärmetauscher kondensiert und verdampft. Gegenüber der Laboratmosphäre war das System komplett metallgedichtet. Die verwendeten Ventile und der Kompressor waren intern mit Teflon (PTFE) gedichtet. Das Gassystem wurde mit einem Lecksuchgerät auf Dichtigkeit überprüft und vor dem Betrieb mit einem Heißluftfön und einem Heizband ausgeheizt.

Vor einer Messreihe wurde das komplette noch ungekühlte System mit 1300 mbar Argon<sup>1</sup> befüllt. Der Gasdruck wurde mit einem kapazitiven Membranmanometer [MKS Baratron 390H 1000] mit hoher Präzision bestimmt. Zuerst wurde das Argon im System gereinigt, wobei die Fluoreszenz des gasförmigen Argons bereits in der Szintillationszelle untersucht werden konnte. Eine frische Füllung Argon zeigt in der Fluoreszenz noch Emissionsspuren von Verunreinigungen wie Stickstoff, Sauerstoff, Wasser und Kohlenstoff. Ein solches VUV-Spektrum von ungereinigtem Argon ist in Abbildung 3-8 dem gereinigten Fall gegenübergestellt. Die Verunreinigung durch Wasser ist im gezeigten Spektralbereich nicht zu sehen, sie lässt sich durch die Emission von OH Banden bei etwa 310 nm erkennen [86]. Nach etwa einer halben Stunde Reinigung sind die Emissionslinien der Verunreinigungen aus dem Spektrum verschwunden. Eine Ausnahme bildet eine Restverunreinigung mit Xenon, die durch den Edelgasreiniger nicht beseitigt werden kann und die mit zunehmender Reinigungszeit in der verwendeten Apparatur eher zunimmt. Auf dieses Phänomen wird in Kapitel 4.4 nochmals gesondert eingegangen.

---

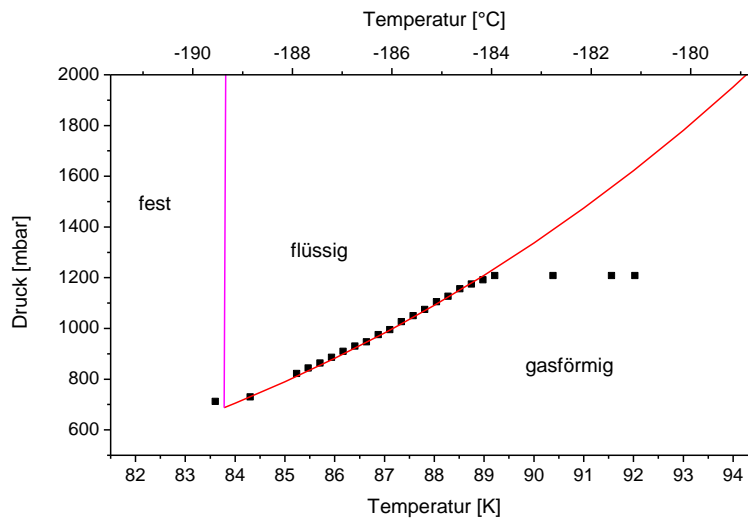
<sup>1</sup> Für die Messungen wurde Argon von zwei Zulieferfirmen verwendet: [Linde AG] Reinheit: 5,0; [Westphalen AG] Reinheit: 6,0



**Abbildung 3-8:** Gezeigt sind die Emissionsspektren von ungereinigtem (schwarze Linie) und gereinigtem (blaue Linie) gasförmigen Argon bei 20°C und einem Druck von 1300 mbar. Im ungereinigten Fall sind Emissionslinien von typischen Verunreinigungen zu sehen. Durch die Wellenlänge der Emission konnten die Linien anhand von Referenz [89] den Elementen zugeordnet werden. Bis auf die Xenonlinie verschwinden alle übrigen Emissionslinien nach einer mehrminütigen Reinigungsphase aus dem Spektrum.

Nach etwa einer Stunde Reinigung wurde, durch die Befüllung des Dewars mit flüssigem Stickstoff, die Kühlung der Szintillationszelle initiiert. Auch während des Herunterkühlens der Zelle konnte die Emission des angeregten Argons studiert werden. Es ergab sich dabei aber die Schwierigkeit, dass durch die Abkühlung der tragenden Teile und der damit verbundenen Längenänderung, die Zelle im Isolationsvolumen um etwa 1 mm „wandert“. Daher musste für unterschiedliche Temperaturen, die Strahlführung des Elektronenstrahls korrigiert werden, um mittig auf die Membran zu treffen. Auch die Abbildungsoptik (siehe folgendes Kapitel) musste an die sich ändernde Position der Zelle angepasst werden. Die Temperatur der Zelle konnte anhand dreier platinbasierter Widerstandsthermometer (Pt100), die an unterschiedlichen Positionen an der Außenseite der Zelle angebracht waren, überwacht werden. Die Temperatur der Zelle konnte zum einen durch den installierten Heizwiderstand, zum anderen auch durch eine Variation des Argonflusses durch das Gassystem gesteuert werden. Bei einer Temperatur von etwa 85 K (Druck: ~800 mbar), die auch während den Messungen eingestellt wurde, war die Zelle (~2 cm<sup>2</sup>) komplett mit flüssigem Argon gefüllt.

Im kalten Temperaturbereich, in dem das Argon zu kondensieren beginnt, konnten die Pt100 Temperatursensoren kalibriert werden, indem man den tabellierten Siedepunkt von Argon [61] mit dem präzise gemessenen Druck im Gassystem abgleicht. Details zu dieser Kalibration sind in Abbildung 3-9 dargestellt.



**Abbildung 3-9:** Gezeigt ist ein Phasendiagramm von Argon. Die Linien zeigen Literaturdaten [61]. Die schwarzen Quadrate sind Messpunkte, die während der Kondensation aufgenommen wurden. Diese Darstellung wurde verwendet, um die Pt100 Temperatursensoren zu kalibrieren. Ohne diese Kalibrierung waren die Messpunkte um ca. 1,4 K zu höheren Temperaturen verschoben.

### 3.5 Optische Komponenten und Diagnostik

Die Szintillation in der Zelle wurde durch zwei aufeinander folgende  $\text{MgF}_2$  Fenster [Korth GmbH] von 4 mm Dicke ausgekoppelt<sup>1</sup>. Das erste Fenster diente zum Abschluss der Szintillationszelle das zweite zum Abschluss des Isolationsvakuums (siehe Abbildung 3-1).

Für die VUV Messungen war hinter den beiden Fenstern ein justierbarer Ellipsenspiegel angebracht, der das Szintillationslicht auf den Eintrittspalt eines VUV-Monochromators [McPherson 218] fokussierte. Der Ellipsenspiegel war zuvor mit einer  $\text{Al-MgF}_2$  Reflexionsschicht bedampft worden. Nach der Reflexion am Gitter des Monochromators<sup>2</sup> wurde ein VUV-Photomultiplier (PMT) [ET Enterprises, D860B] mit  $\text{MgF}_2$  Eintrittsfenster und Multialkalikathode verwendet um das Licht

<sup>1</sup> Transmission im Wellenlängenbereich von etwa 115-7500 nm

<sup>2</sup> Verwendet wurde ein Gitter mit 1200 Linien pro mm und einem Blaze (Bereich maximaler Reflexion) bei 150 nm. Für die Aufnahme der Wellenlängenspektren wurde eine Spaltbreite (Eingang- und Ausgangsspalt am Monochromator) von 100  $\mu\text{m}$  gewählt. Damit ergibt sich eine Wellenlängenauflösung von etwa 0,6 nm.

nachzuweisen. Der Einsatz eines VUV sensitiven PMTs ist eine bedeutende technische Neuerung. Nach meiner Recherche wurden in bisherigen Studien ausschließlich herkömmliche PMTs in Verbindung mit einem Wellenlängenschieber<sup>1</sup> eingesetzt. Für die Messungen im VUV-Wellenlängenbereich musste der gesamte Lichtweg bis zum Detektor evakuiert werden. Für die Messungen bei längeren Wellenlängen konnte zur Unterdrückung von höheren Beugungsordnungen mit einem Filtrerrad ein Saphirscheibchen (Transmission etwa: 160-6000 nm) oder ein Borosilikatglasscheibchen (Transmission etwa: 300-2500 nm) in den Strahlengang gebracht werden. Der verwendete PMT hat eine Sensitivität bis hin zu einer Wellenlänge von etwa 900 nm.

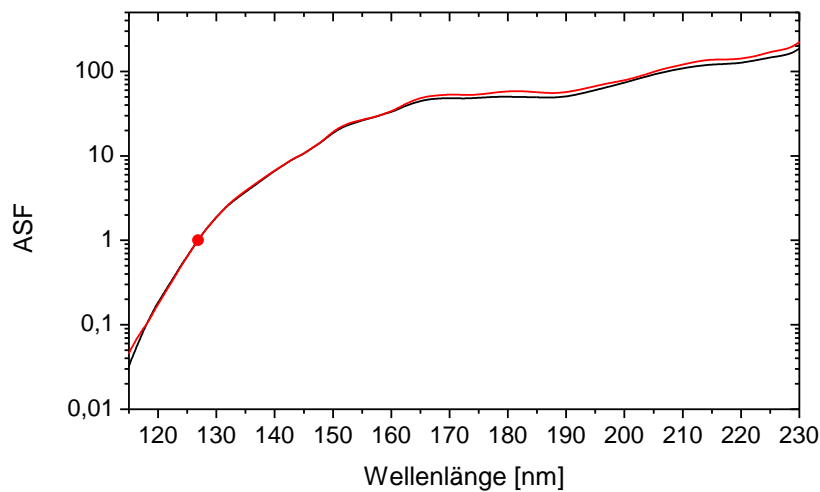
Um die Ansprechfunktion des gesamten optischen Systems im VUV-Spektralbereich (115-250 nm) zu bestimmen, wurden Emissionsspektren von gasförmigem Argon bei Labortemperatur in der Szintillationszelle aufgenommen. Diese Emissionsspektren konnten mit Argonspektren verglichen werden, die bei sonst identischen Bedingungen in einem anderen, kalibrierten Versuchsaufbau zum Studium von gasförmigen Edelgasen [3] gemessen wurden. Die so ermittelte Ansprechfunktion des optischen Systems ist in Abbildung 3-10 dargestellt. Der Versuchsaufbau zum Studium der Fluoreszenz gasförmiger Edelgase wurde mittels einer Deuteriumlampe<sup>2</sup> kalibriert. Der Fehler, der durch den beschriebenen Transfer der Ansprechfunktion zwischen den beiden Versuchsaufbauten zustande kommt, ist nur schwer abzuschätzen. Als Indiz für einen relativ kleinen Fehler kann angesehen werden, dass die resultierende Ansprechfunktion kaum vom verwendeten Argondruck während des Transfers abhängt (siehe Abbildung 3-10), obwohl sich das Verhältnis von zweitem zu drittem Emissionskontinuum bekanntermaßen mit dem Argondruck ändert [32]. Außerdem kann sich ein Fehler in der ursprünglichen Kalibration der Deuteriumlampe so auswirken, dass die hier gezeigten korrigierten Spektren in ihrer Form falsch wiedergegeben werden. Dieser Effekt kann abgeschätzt werden, indem man die erweiterte Messunsicherheit der Kalibration der Deuteriumlampe in unterschiedlichen Wellenlängenintervallen betrachtet<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup> Fluoreszenzmaterial, welches das VUV-Licht in einen längeren Wellenlängenbereich konvertiert. Häufig eingesetzte Wellenlängenschieber für den VUV-Bereich sind z.B. Natriumsalicylat [90, 91] und Tetraphenyl-Butadien [92, 93].

<sup>2</sup> Cathodeon D2-Lamp, traceable to: type V03, serial No: V0282, calibrated by PTB calibration mark PTB-065402

<sup>3</sup> Erweiterte Messunsicherheit (Erweiterungsfaktor 2) aus dem Kalibrations-Datenblatt der Deuteriumlampe für verschiedene Wellenlängenintervalle: 116,0-120,4 nm: 14%, 120,6-122,6 nm: 36%, 122,8-170,0 nm: 14%, 172,0-250,0 nm: 7%



**Abbildung 3-10:** Ansprechfunktion des optischen Systems im VUV-Wellenlängenbereich. Für den Transfer der Ansprechfunktion von einem anderen Experiment wurde die Szintillation von gasförmigen Argon verwendet (siehe Text). Der Transfer bei einem Gasdruck von 300 mbar (schwarze Linie), erzeugt eine sehr ähnliche Ansprechfunktion als der Transfer bei 1300 mbar (rote Linie). Beide Kurven wurden bei einer Wellenlänge von 127 nm auf den Wert 1 skaliert (roter Punkt).

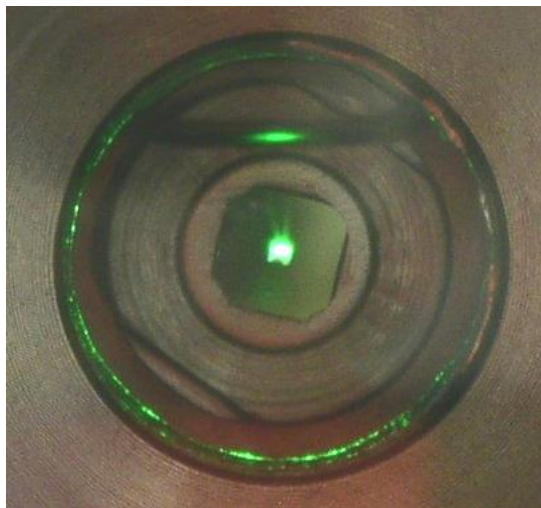
Beim Übergang in der Spektroskopie von gasförmigen zu flüssigem Argon gibt es außerdem eine kleine Änderung in der optischen Abbildung. Der Brechungsindex von gasförmigem Argon ist im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich nahezu 1 (siehe Tabelle 2.1 in [4]). Der Brechungsindex von flüssigem Argon wurde mit Hilfe der Angaben aus derselben Quelle im Wellenlängenbereich des zweiten Kontinuums zu 1,4 abgeschätzt<sup>1</sup>. Es ergibt sich dadurch ein Unterschied für das VUV-Licht beim Passieren der Grenzschicht von Argon zum  $\text{MgF}_2$  des ersten Fensters. Der Brechungsindex von  $\text{MgF}_2$  beträgt bei einer Wellenlänge von 127 nm etwa 1,6 [94]. Nimmt man einen senkrechten Lichteinfall auf die Grenzschicht an, ergibt sich aus den obigen Werten, dass bei einer Wellenlänge von 127 nm und im Falle von gasförmigem Argon etwa 95% des Lichts durch die Grenzschicht transmittiert werden (Fresnel Formeln). Im flüssigen Argon steigt der Wert hingegen auf etwa 99,6%. Da der Verlauf des Brechungsindex von flüssigem Argon mit der Wellenlänge nicht bekannt war, wurden die Spektren hinsichtlich dieses Effektes nicht korrigiert. Es wird aber darauf hingewiesen, dass der dadurch resultierende Fehler in der Form der Wiedergabe der Wellenlängen-

<sup>1</sup> Der Brechungsindex von flüssigem Neon und flüssigem Xenon bei der Szintillationswellenlänge des jeweiligen zweiten Kontinuums wurde zu 1,233 bzw. 1,566 bestimmt [4]. Es wurde angenommen, dass der Brechungsindex von flüssigem Argon bei der Emissionswellenlänge seines zweiten Kontinuums in etwa dem Mittelwert entspricht.



spektren auf jeden Fall kleiner als 5% ist. Die Lichtabschwächungslänge für Licht aus dem zweiten Kontinuum in flüssigem Argon wurde von Ishida et al. [95] zu etwa 66 cm bestimmt. Bei dem hier verwendeten kurzen Abstand von 2,3 mm zwischen Quelle und Auskoppelfenster spielt die Abschwächung durch Streuung also kaum eine Rolle.

Es war des Weiteren möglich, das optische System zu belüften und den Ellipsenspiegel auszubauen, um die Szintillation mit bloßem Auge zu betrachten oder Fotos von ihr aufzunehmen (siehe Abbildung 3-11). Alternativ konnte anstelle des Ellipsenspiegels eine Faseroptik mit einer Linse zur Einkopplung angebracht werden. Am Ausgang der Faseroptik wurde dann das Szintillationslicht mit einem gitteroptischen Spektrometer für den UV- bis nahen Infrarotbereich (200-970 nm) [Ocean Optics QE65000] untersucht. Dieses Spektrometer war zuvor mittels einer Halogenlampe<sup>1</sup> mit bekanntem Emissionsspektrum kalibriert worden.



**Abbildung 3-11:** Foto der Szintillation von flüssigem Argon. Die grüne Farbe kommt von einer Verunreinigung durch Sauerstoff (siehe Kapitel 4.3), da das Argon für die Aufnahme nicht gereinigt wurde. Das hell leuchtende Oval oberhalb des Bildzentrums wird durch die Reflexion von Szintillationslicht an der Gas- Flüssigkeitsgrenze hervorgerufen. Kreisförmig um die zentrale Emission herum sieht man Licht, das am Indiumring, der verwendet wurde, um das innerer MgF<sub>2</sub> Fenster zu dichten, reflektiert wird.

---

<sup>1</sup> LOT 100 W, type LSB20, serial No: LSK173, Die Erweiterte Messunsicherheit (Erweiterungsfaktor 2) für die Kalibration dieser Lampe beträgt: 200-295 nm: ≤ 12%, 295-400 nm: 9,4%, 400-800 nm: 8,2%, 800-1100 nm: 8,6%).

Die beschriebenen Kalibrierungen beider Detektionssysteme sind relativ und dienen daher nur dem Zweck, die gemessenen Spektren in ihrer Form korrekt wiederzugeben. Beide Kalibrierungen basieren auf der spektralen Bestrahlungsstärke. Die Intensitätsachsen der in dieser Arbeit gezeigten Spektren sind daher proportional zur abgestrahlten Lichtleistung pro Wellenlängenintervall ( $\propto W/nm$ ). Eine Absolutkalibration wurde in dieser Arbeit nicht angestrebt. Eine Abschätzung zur absoluten Szintillationseffizienz findet sich aber in Kapitel 5.1.

### 3.6 Datenaufnahme

Der VUV-Photomultiplier (PMT) wurde bei den Messungen im Einzelphotonenmodus betrieben. Die PMT-Ausgangspulse wurden in einen sogenannten Constant Fraction Discriminator (CFD) eingespeist. Der CFD erzeugte daraus Triggerpulse, die praktisch keinen zeitlichen „jitter“ mehr aufweisen. Bei Messungen mit kontinuierlicher Anregung wurde die Triggerzählrate in einem Zähler-Modul registriert. Die Dunkelzählrate betrug in etwa 50 Hz, während die Signalzählrate bei den intensivsten Emissionsstrukturen im Spektrum auf bis zu 100 kHz anstieg. Die Messung im Einzelphotonenmodus ermöglicht es also einen sehr großen dynamischen Bereich von etwa 4 Größenordnungen abzudecken. Bei 100 kHz maximaler Zählrate arbeitet der verwendete PMT noch deutlich im linearen Bereich. Bei Verwendung der gepulsten Anregungstechnik wurde mithilfe eines Zeit-Amplituden-Konverters (TAC) [Ortec 566] die Zeitverzögerung zwischen dem Triggerpuls, der den Elektronenstrahl startet und dem PMT Licht-Signal gemessen. Das Ausgangssignal des TAC hat eine Spannungsamplitude, die proportional zum Zeitintervall zwischen Start- und Stopppuls ist. Diese Amplitude wurde mit einem 13 bit Analog zu Digital Wandler [Ortec AD413A] gemessen. Die komplette Zeitmessung wurde mithilfe eines Präzisionspulsgenerators [Stanford Research DG535] kalibriert. Der Ausgang des Analog zu Digital Wandlers und des Zähler-Moduls wurden mithilfe eines CAMAC-zu-PC Schnittstellen Controllers [Wiener CC32] an einen Personal Computer weitergegeben und dort weiterverarbeitet.

Das Spektrometer mit faseroptischer Einkopplung wurde nur für Messungen mit kontinuierlicher Anregungsmethode verwendet. Das Spektrometer hat die komplette Ausleselektronik integriert und gibt per USB Schnittstelle die Daten an einen Personal Computer weiter.

## 4 Messdaten für flüssiges Argon

In diesem Kapitel werden die mit der in Kapitel 3 beschriebenen Apparatur aufgenommenen Messdaten vorgestellt. Die ersten beiden Unterkapitel zeigen die Ergebnisse für gereinigtes flüssiges Argon. Ein Teil dieser Ergebnisse wurde bereits in Referenz [2] publiziert. In den darauffolgenden beiden Unterkapiteln wird auf Verunreinigungen im flüssigen Argon eingegangen. Einige der Daten die Verunreinigungen betreffen sind auch in Referenz [1] publiziert.

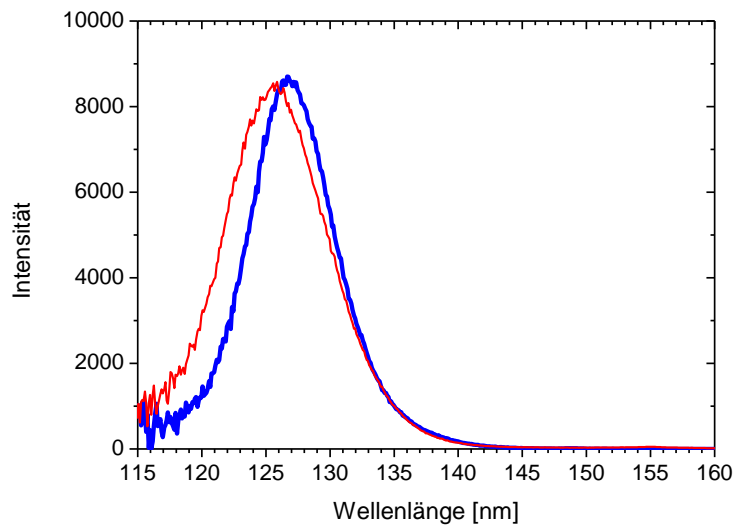
### 4.1 Die spektrale Emission von reinem flüssigen Argon

Zunächst wurden Emissionsspektren im gereinigten flüssigen Argon<sup>1</sup> aufgenommen. In den Abbildungen 4-1 und 4-2 ist das Emissionsspektrum von flüssigem Argon jeweils im Vergleich zur Emission in der Gasphase dargestellt.

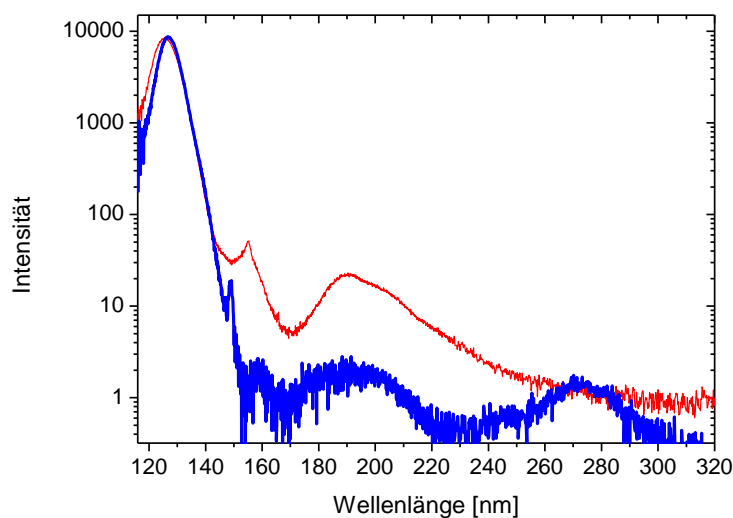
Das Emissionsspektrum von flüssigem Argon im VUV Wellenlängenbereich wird dominiert von einer breiten Emissionsstruktur bei 126,8 nm (7,8 nm FWHM). Diese Emission ist das Analogon zum zweiten Excimerkontinuum in der Gasphase (~300 K, 300 mbar, 125,7 nm, 9,7 nm FWHM). Die Emission ist im warmen Gas breiter als in der kalten Flüssigkeit, da mit höherer Temperatur auch höhere Vibrationsniveaus des Argon-Excimers besetzt werden [96]. Die hier gemessenen Breiten stimmen gut mit Werten aus der Publikation von Cheshnovsky et al. [97] überein, in der auch gezeigt wurde, dass die Breite der Emission lediglich von der Temperatur und nicht vom Aggregatzustand des Argons abhängt. Des Weiteren ist bekannt, dass die Emissionswellenlänge eine schwache Abhängigkeit von der Argondichte [9] und Temperatur [85] zeigt. Dadurch kann der Unterschied in der Position der Emission von gasförmigem zu flüssigem Argon im Wellenlängenspektrum erklärt werden. Im linear skalierten Spektrum (Abbildung 4-1) sind außer dieser dominanten Emission keine weiteren Strukturen zu erkennen.

---

<sup>1</sup> Wenn nicht anders erwähnt, wurde im Flüssigargon bei 86 K und 800 mbar gemessen. Der Strom aus der Elektronenkanone (12 kV) wurde konstant bei 1,5  $\mu$ A gehalten.



**Abbildung 4-1:** Gezeigt ist ein linear skaliertes Spektrum der Szintillation von flüssigem Argon im kurzwelligen VUV Wellenlängenbereich (blaue Linie) im Vergleich mit einem Spektrum, aufgenommen in der Gasphase bei 300 mbar und Zimmertemperatur (rote Linie). Außer der Emission des zweiten Kontinuums (bei 125,7 nm) und seines Analogons im flüssigen Argon (bei 126,8 nm) sind keine weiteren Emissionen erkennbar. Die Spektren wurden auf etwa gleiche maximale Intensität skaliert.



**Abbildung 4-2:** Gezeigt ist ein logarithmisch skaliertes Spektrum der Szintillation von flüssigem Argon im VUV Wellenlängenbereich (blaue Linie) im Vergleich zu einem Spektrum aufgenommen in der Gasphase (300 mbar, Zimmertemperatur, rote Linie). In dieser Darstellung sind auch Strukturen im Szintillationsspektrum bei längeren Wellenlängen erkennbar. In der Gasphase erkennt man deutlich den LTP bei etwa 155 nm und das sogenannte dritte Kontinuum mit einem Maximum bei etwa 190 nm. Die schmalbandige Emission im flüssigen Argon bei 148,9 nm stammt von einer Verunreinigung durch Xenon in unserer Apparatur. Der LTP scheint in der Flüssigphase nur sehr schwach ausgeprägt zu sein und ein Analogon zum dritten Kontinuum zeigt zwei breite Emissionsstrukturen (mit den Maxima bei 190 nm und 270 nm) im dargestellten Wellenlängenbereich.

Bei einer logarithmischen Auftragung der Intensität (Abbildung 4-2) werden zusätzliche Strukturen im längerwelligen Bereich des Spektrums erkennbar. In der Gasphase sind diese Strukturen ausgeprägter und aus der Literatur bekannt (siehe Kapitel 2.5). Der sogenannte „klassische linke Umkehrpunkt“ (LTP) bei 155,2 nm ist eine prägnante Emission in der Gasphase, die offensichtlich nur eine schwache Entsprechung in der Flüssigphase hat. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da angenommen wird, dass die Emissionsstruktur des LTP's nur von Excimermolekülen in einem hohen Vibrationsniveau emittiert wird (siehe Kapitel 2.5). Hohe Excimer-Vibrationszustände relaxieren in der dichten Flüssigkeit aber durch Stöße sehr schnell in niedrige Vibrationsniveaus.

Weitere Emissionsstrukturen im VUV Wellenlängenbereich sind in der Gasphase als sogenanntes drittes Kontinuum bekannt. Dieses hat in der Gasphase eine komplizierte druckabhängige Emissionsstruktur [32]. Bei dem hier gezeigten Argonspektrum bei 300 mbar hat das dritte Kontinuum ein Maximum bei etwa 190 nm. Eine schwache Entsprechung des dritten Kontinuums findet sich auch in der Emission von flüssigem Argon. Das dritte Kontinuum zeigt hier zwei Maxima. Eines bei ebenfalls 190 nm und ein zweites mit ähnlich großer Intensität bei etwa 270 nm Wellenlänge. Die Spektren zeigen, dass nahezu die gesamte Lichtleistung, die im VUV-Wellenlängenbereich im flüssigen Argon bei Elektronenstrahlanregung emittiert wird, aus der Emission des zweiten Kontinuums stammt. Bei einem Vergleich der Intensitäten der Emissionen im Wellenlängenbereich von 115 bis 315 nm zeigt sich, dass die Emissionen im Bereich 154-315 nm nur zu etwa 0,2% zur Gesamtintensität beitragen<sup>1</sup>.

Es sei hier noch erwähnt, dass die schmalbandige Emission bei 148,9 nm im flüssigen Argon auf eine Verunreinigung mit Xenon im Gassystem zurückgeführt werden kann. Details dazu finden sich im Kapitel 4.3.

Mithilfe des Spektrometers mit faseroptischer Einkopplung wurden Wellenlängenspektren im Bereich von 250 bis 970 nm im flüssigen Argon aufgenommen (siehe Abbildung 4-3). Auch in diesem Wellenlängenbereich sieht man einige schwache Emissionsstrukturen. Die schmalbandige Emission bei 557 nm kann auf die Emission durch eine Restverunreinigung mit Sauerstoff zurückgeführt werden. Details dazu finden sich in Kapitel 4.3. Interessant ist auch die Zunahme der spektralen Intensität auf der langwelligen Seite des Spektrums (ab 940 nm) nahe dem Ende des Spektrometermessbereichs. Eine Untersuchung der Emission im infraroten Spektralbereich könnte also durchaus weitere Emissionsstrukturen zu

---

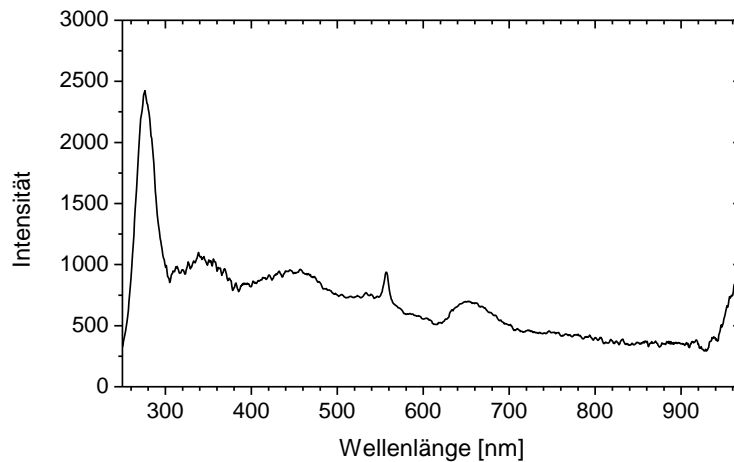
<sup>1</sup> 0,20% ergeben sich, wenn man die emittierte Lichtleistung aus dem Bereich 154-315 nm mit der gesamten emittierten Lichtleistung im Bereich 115-315 nm in Relation setzt. Vergleicht man hingegen die emittierte Photonenzahl ergibt sich ein Wert von 0,35%.

Tage bringen (vgl. [98]). Das ganze Spektrum zwischen 250 und 970 nm zeigt einige breitbandige Strukturen und ein darunterliegendes Kontinuum, das mit zunehmender Wellenlänge ein wenig an spektraler Intensität verliert. Bei einer Betrachtung mit bloßem Auge sieht man aufgrund dieses Kontinuums die Emission des flüssigen Argons als kühles weißes Licht.

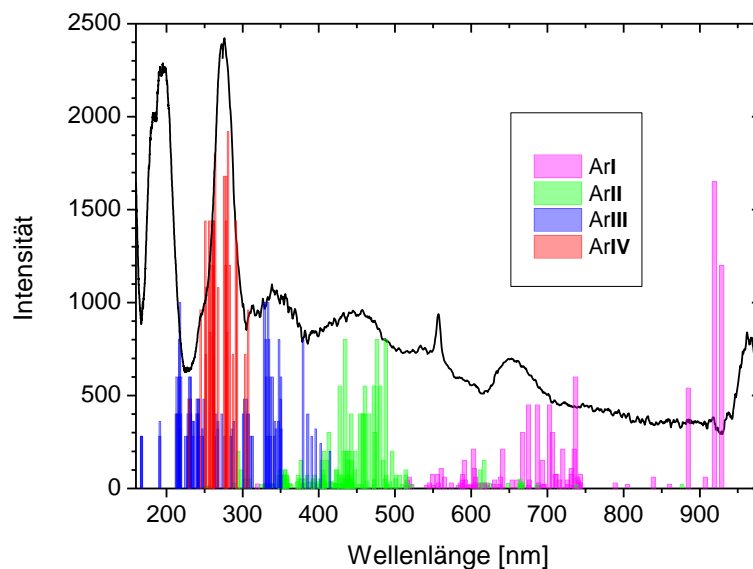
Die Herkunft des Kontinuums und der darauf liegenden breiten Strukturen ist bisher nicht bekannt. Im Folgenden wurde versucht die Struktur anhand der Linienstrahlung, die von gasförmigem Argon emittiert wird, zu erklären. Wie in Kapitel 2.5 dargestellt wurde, emittiert flüssiges Argon im Gegensatz zu Argon in der Gasphase keine Linienstrahlung. Als Grund dafür kann man angeben, dass die Dichte im flüssigen Argon so groß und damit der mittlere Abstand der Argonatome ( $3,6 \text{ \AA}$ ) so klein ist, dass sich die Elektronenhüllen der Argonatome im äußeren Bereich gegenseitig beeinflussen. Die zugrundeliegende Idee war nun, dass die Linienstrahlung, die im ungestörten Argon beim Übergang zwischen den Energieniveaus emittiert wird, im flüssigen Argon durch die Störung der Energieniveaus in Form breiter Kontinua abgestrahlt wird. Als Grundlage wurden nun tabellierte Werte der Linienstrahlung von gasförmigem Argon aus der „NIST Atomic Spectra Database“ [54] herangezogen. Es wurden Daten für neutrales Argon (ArI) und ionisches Argon (ArII bis ArIV) verwendet. Die einzelnen spektralen Übergänge wurden bei ihrer tabellierten Wellenlänge als Balken in ein Diagramm eingezeichnet. Die Höhe der Balken entspricht der ebenfalls tabellierten Intensität des jeweiligen Überganges. Ein so erzeugtes und skaliertes Balkenspektrum weist in seiner Form Ähnlichkeiten mit dem gemessenen Spektrum im flüssigen Argon auf. Die Übereinstimmung (siehe Abbildung 4-4) konnte noch erhöht werden, indem die tabellierten Intensitäten aus den einzelnen Argonzuständen (ArI bis ArIV) zueinander skaliert wurden<sup>1</sup>. Außerdem wurden die spektralen Übergänge des neutralen Argonatoms deren unteres Niveau das 4s Niveau ist, aus dem Balkenspektrum entfernt. Das angeregte Argonatom im 4s Niveau besitzt einen Radius vergleichbar mit dem Atomradius von Kalium ( $2,43 \text{ \AA}$  [99]), in dem im Grundzustand ebenfalls das 4s Orbital mit einem Elektron besetzt ist. Dieser Radius ist so groß, dass das 4s Niveau, aus dem sich ja auch die Argon-Excimere bilden, die für das zweite Emissionskontinuum verantwortlich sind, im flüssigen Argon so stark gestört ist, dass atomare Übergänge mit 4s Beteiligung keine erkennbare Struktur mehr im Spektrum hervorrufen. Es könnte sein, dass ein Teil des Kontinuums, das sich über den gesamten spektralen Bereich erstreckt auf diese spektralen Übergänge zurückzuführen ist. Es ist aber auch denkbar, dass das breite Kontinuum im Spektrum durch Bremsstrahlung der Elektronen im flüssigen Argon hervorgerufen wird.

---

<sup>1</sup> Die tabellierten „beobachteten“ Intensitäten der Spektralen Übergänge wurden mit folgenden Faktoren skaliert: 3 (ArI), 1 (ArII), 40 (ArIII) und 120 (ArIV)



**Abbildung 4-3:** Spektrum der Szintillation von flüssigem Argon vom UV- bis nahen Infrarotbereich. Die intensive Struktur bei 270 nm ist auch auf dem VUV-Spektrum in Abbildung 4-2 zu sehen und wurde im Text dem dritten Argonkontinuum zugeordnet. Die schmalbandige Struktur bei 557 nm kann der Emission einer Restverunreinigung durch Sauerstoff zugeordnet werden. Alle weiteren Strukturen im Spektrum sind bisher nicht eindeutig zugeordnet.



**Abbildung 4-4:** Spektrum der Szintillation von flüssigem Argon (schwarze Kurve) im Vergleich mit tabellierten Werten [54] für spektrale Übergänge von Argonatomen und Argonionen (farbige Balken). Es ist eine gewisse Ähnlichkeit der Emissionsstrukturen aus dem Spektrum mit den tabellierten spektralen Übergängen erkennbar. Im Text wurde daher eine Zuordnung der Emissionsstrukturen zu den tabellierten Übergängen angegeben.

Abbildung 4-4 zeigt das beschriebene Balkendiagramm im Vergleich mit dem gemessenen Emissionsspektrum von flüssigem Argon. Die meisten Emissionsstrukturen des gemessenen Spektrums lassen sich damit spektralen Übergängen von Argonatomen oder Argonionen zuordnen. Der Vergleich legt nahe, dass die Emissionsstruktur bei 275 nm von dreifach ionisierten Argonatomen (ArIV), die Struktur bei 340 nm von zweifach ionisierten Argonatomen (ArIII) und die Struktur bei 450 nm von einfach ionisierten Argonatomen (ArII) stammt. Die Strukturen bei 650 nm und 960 nm lassen sich mit diesem Modell auf die Emission von neutralen Argonatomen (ArI) zurückführen.

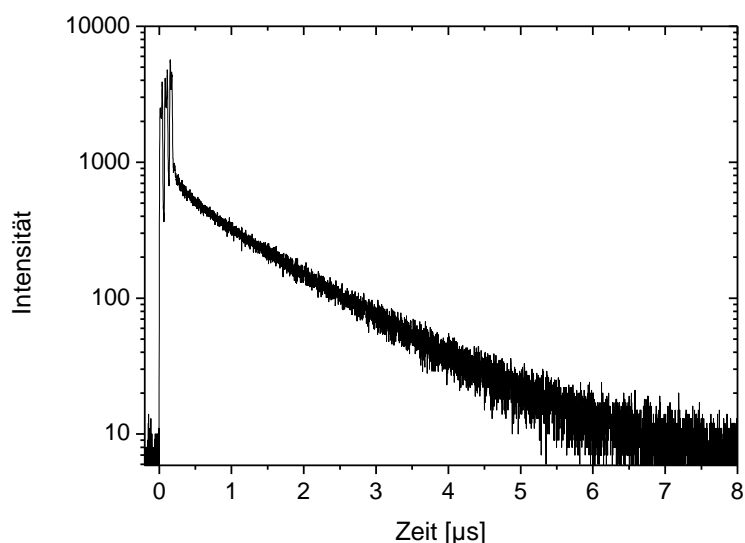
Bei Absorptionsmessungen in angeregtem flüssigem Argon wurde von Suemoto et al. [100] eine breite spektrale Struktur bei etwa 960 nm Wellenlänge beobachtet und dem Übergang  $^3\Sigma_u \rightarrow ^3\Pi_g$  der Argon-Excimermoleküle zugeordnet. Bei der in dieser Arbeit beobachteten Struktur bei 960 nm handelt es sich also wahrscheinlich um die Emissionsstruktur desselben molekularen Übergangs.

## 4.2 Die Zeitstruktur des Emissionsspektrums

Des Weiteren wurde die Zeitstruktur des Szintillationslichts von flüssigem Argon genauer untersucht. Als wesentliche Neuerung im Vergleich zu bisherigen Publikationen konnte im hier vorgestellten Experiment der zeitliche Verlauf des Szintillationslichts bei einer bestimmten Wellenlänge untersucht werden. Dazu wurde das flüssige Argon mit kurzen Pulsen aus der Elektronenkanone angeregt. Bei einer zuvor fest am Spektrometer eingestellten Wellenlänge ließ sich das Szintillationslicht während und nach der Anregung beobachten. Abbildung 4-5 zeigt die Lichtintensität von flüssigem Argon in einem kleinen spektralen Bereich ( $\Delta\lambda \approx 1$  nm) bei etwa 127 nm im zeitlichen Verlauf. Im folgendem wird diese Art des Spektrums als Zeitspektrum bei einer bestimmten Wellenlänge bezeichnet.

Die Messung in Abbildung 4-5 zeigt, dass das zweite Kontinuum im flüssigen Argon mit mindestens zwei unterschiedlichen Zeitkonstanten emittiert wird. Die Emission mit einer schnellen Zeitkonstante, die in Abbildung 4-5 im Wesentlichen den Verlauf des Anregungspulses wiedergibt, wurde im Grundlagenkapitel der Emission des Singulett-Zustandes des Argon-Excimermoleküls zugeordnet. Da die Pulsung des Elektronenstrahls im Experiment noch zu langsam arbeitet, um diese kurze Zeitkonstante genau bestimmen zu können, kann für die mittlere Lebensdauer der Emission des Singulett-Zustandes lediglich eine obere Grenze von  $\tau_s < 6,2$  ns angegeben werden. Die langsame Emission im zweiten Kontinuum wird der Emission des Triplett-Zustandes des Argon-Excimermoleküls zugeordnet. Durch einen exponentiellen „Fit“ (begonnen bei etwa 1  $\mu$ s nach Ende des Anregungspulses) wurde die mittlere Lebensdauer des Triplett-Zustandes zu  $\tau_t = (1300 \pm 60)$  ns bestimmt. Innerhalb des zweiten Kontinuums (im Wellenlängenbereich 120- 135 nm) wurde keine Abhängigkeit der beiden Zeitkonstanten von der Wellenlänge der Emission gefunden. Tabelle 4-1 zeigt die hier gemessenen Zeitkonstanten im Vergleich zu Literaturwerten.





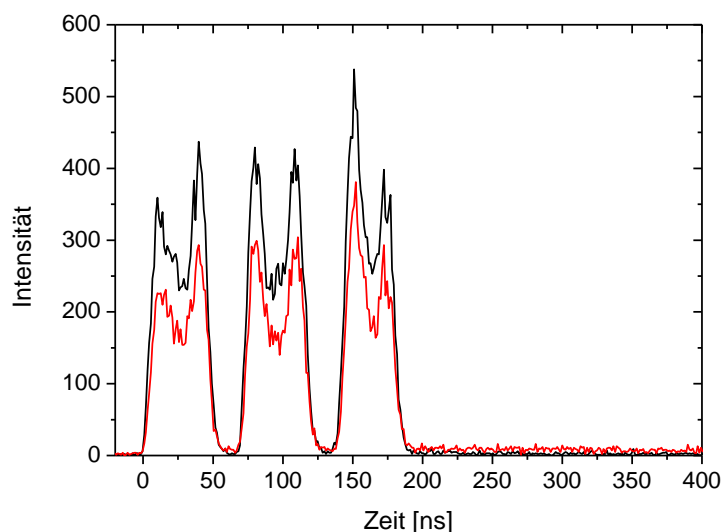
**Abbildung 4-5:** Zeitspektrum der Emission von flüssigem Argon, aufgenommen bei einer Wellenlänge von etwa 127 nm (Nahe Maximum 2. Kontinuum). Für die Anregung wurde ein Puls von 200 ns Dauer aus der Elektronenkanone verwendet. Der Anregungspuls ist während der 200 ns nicht stabil und zeigt bei genauerer Betrachtung eine Struktur mit drei Spitzen.

Referenz	Singulett $\tau_s$ $^1\Sigma_u^+$ [ns]	Triplet $\tau_t$ $^3\Sigma_u^+$ [ns]	Temp. [K]	Anregung
Kubota et al. [62]	6,5	1100	94	$e^-$
Suemoto et al [100]		1110±50	93±3	$e^-$ (500keV)
Keto et al. [101]	4,2±0,2	1000±95	108-120	$e^-$ (200keV)
Carvallo et al. [64]	4,4	1100		$\alpha$
	4,6	1540		$e^-$
Hitachi et al. [63]	6±2	1590	>90	$e^-$
	7,1±1	1660±100		$\alpha$
	6,8±1	1550±100		F.F.
Morikawa et al. [9]	1,65±0,1		91	Photonen
Lippincott et al. [66]		1463±55		$\gamma$
Pfeiffer et al. [65]	10±5	1280±20	87	verschiedene
diese Arbeit	<6,2	1300±60	86	$e^-$ (10keV)

**Tabelle 4-1:** In der Tabelle finden sich Literaturwerte aus ausgewählten Quellen für die mittleren Lebensdauern des Singulett- und Triplet-Argon-Excimers in flüssigem Argon. Sofern bekannt sind die Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde sowie die verwendeten Anregungsteilchen angegeben (F.F. steht dabei für Fragmente aus Kernspaltung).

Außerdem wird in der Literatur eine schwache Emission von Licht mit einer dritten Zeitkonstante diskutiert, die bei einem Wert von einigen 10 bis 100 ns liegen soll [63, 65, 87]. Im Bereich direkt nach der Abschaltung des Elektronenstrahls (in Abbildung 4-5 bei etwa 0,2-1  $\mu\text{s}$ ) findet sich auch im hier gemessenen Zeitspektrum ein Verlauf, der sich nicht allein durch die beiden oben beschriebenen Zeitkonstanten erklären lässt. Weitere Details zur Zeitstruktur des zweiten Kontinuums und ein Erklärungsversuch dieser dritten Zeitkonstante finden sich in Kapitel 5.2.

Die Abklingzeit aller weiteren Emissionen im VUV-Wellenlängenbereich von reinem flüssigem Argon ist kurz. Sowohl der klassische linke Umkehrpunkt (bei  $\sim 155$  nm) als auch die beiden Emissionsstrukturen, die dem dritten Kontinuum zugeschrieben wurden (bei  $\sim 190$  nm und  $\sim 270$  nm), haben Zeitkonstanten, die sich im aktuellen Experimentellen Aufbau nicht auflösen lassen. Zeitspektren bei diesen Wellenlängen geben im Wesentlichen den Anregungspuls aus der Elektronenkanone wieder (siehe Abbildung 4-6).

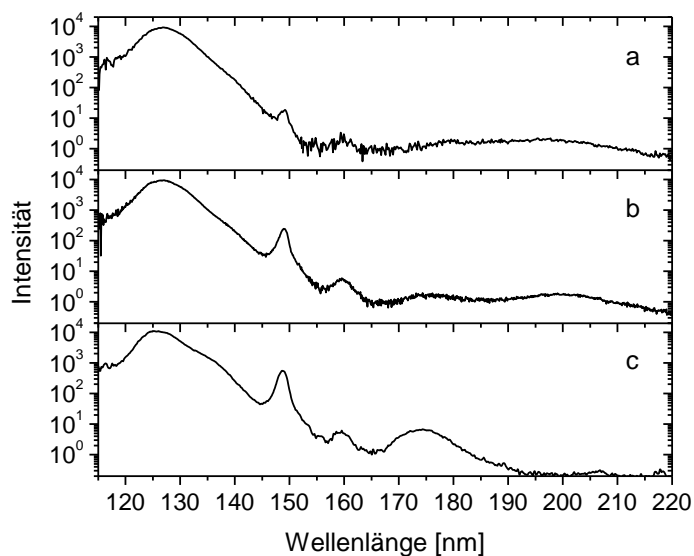


**Abbildung 4-6:** Zeitspektren aufgenommen in einem schmalen Wellenlängenbereich ( $\Delta\lambda \approx 3$  nm) in den Maxima der Emissionen des dritten Kontinuums (rote Linie bei 190 nm und schwarze Linie bei 280 nm). Im Wesentlichen wird hier der Intensitätsverlauf des Anregungspulses aus der Elektronenkanone wiedergegeben, da die Zeitkonstanten der Emission im Bereich weniger Nanosekunden ( $< 6$  ns) liegen. Der Anregungspuls war auf eine Länge von 200 ns eingestellt. Die Herkunft der komplizierten Struktur des Anregungspulses konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Es wird vermutet, dass der Schaltimpuls, der die Elektronenkanone „triggert“ an den Kabelenden des Kabels, dass Elektronenkanone und Netzteil verbindet, mehrfach reflektiert wird.

### 4.3 Einfluss von Verunreinigungen auf die spektrale Emission

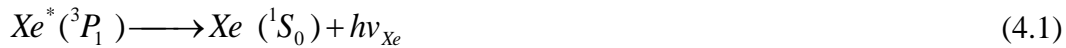
Die Szintillation von flüssigem Argon wird von Verunreinigungen stark beeinflusst. Andere Edelgase wie Krypton oder Xenon spielen eine wichtige Rolle und verändern die Emissionsspektren [7, 8]. Andere Verunreinigungen - wie Sauerstoff [88] oder Stickstoff [87] - sind bekannt dafür, dass sie sich negativ auf die Szintillationseffizienz auswirken. Die beiden zuletzt genannten Verunreinigungen lassen sich effizient durch den verwendeten Gasreiniger entfernen. Es gab im hier beschriebenen Experiment aber keine Möglichkeit eine Verunreinigung durch ein anderes Edelgas zu reduzieren.

Da das verwendete Gassystem inklusive Edelgasreiniger zuvor mit Xenon betrieben wurde, zeigen vor allem die Spektren der ersten Argonfüllungen im System starke von Xenon verursachte Emissionsstrukturen. Nach dem Tausch des Edelgasreinigers und dem mehrmaligen Befüllen des Systems mit frischem Argon aus der Gasflasche, ließ sich die Xenon Verunreinigung deutlich reduzieren. Es gelang aber nicht, das Xenon komplett zu entfernen. Als Quelle für letzte kleine Verunreinigungen wurden die Teflondichtringe in den Ventilen und im Umwälzkompressor ausgemacht. In Abbildung 4-7 sind Flüssigargonspektren mit einer variablen Verunreinigung (von a nach c steigend) mit Xenon gezeigt.



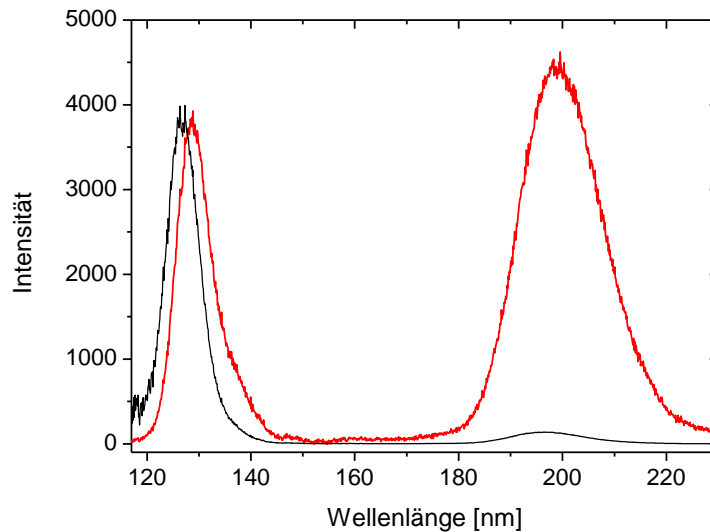
**Abbildung 4-7:** Szintillationsspektren von flüssigem Argon mit einer von (a) nach (c) steigenden Xenonverunreinigung. Mit steigender Xenonkonzentration wächst die Intensität der Emissionsstruktur bei 148,9 nm. Bei der Messung mit höchster Xenonkonzentration (c) verändert sich auch die Form des zweiten Argon-Excimerkontinuums merklich. Die Intensität des Kontinuums nimmt auf der langwelligeren Seite (bei etwa 135 nm) deutlich zu. Außerdem taucht bei etwa 175 nm eine neue breite Emissionsstruktur im Spektrum auf, die das Analogon zum zweiten Excimerkontinuum im gasförmigen Xenon darstellt. Die Emission des dritten Kontinuums im Argon scheint durch das Xenon unterdrückt zu werden (c).

Durch die Xenonbeimischung ändert sich die spektrale Emission im Argon merklich. Die Spektren in Abbildung 4-7 zeigen ein deutliches Anwachsen der Intensität der Emission bei 148,9 nm mit der Xenonkonzentration. Diese Emission wird der in einer Matrix aus flüssigem Argon verbreiterten und energetisch verschobenen Xenonresonanzlinie zugeschrieben [7]:



Sie besitzt eine Breite (FWHM) von etwa 1,5 nm. Zum Vergleich wurde in der Apparatur auch die Resonanzlinie der Xenonverunreinigung im gasförmigen Argon vermessen. Dort wird die Xenonresonanzlinie bei etwa 147,0 nm mit einer Breite (FWHM) von < 0,6 nm (Auflösung der Messtechnik) emittiert. Die Intensität der Xenonlinie ist in der Gasphase bei gleicher Konzentration aber wesentlich schwächer. Durch die Emission in der Flüssigargonmatrix wird die Energie der Xenonresonanzlinie um etwa 0,11 eV herabgesetzt. Eine Alternative Erklärung wird in Kapitel 4.4 diskutiert. Bei der Messung mit stärkster Xenonverunreinigung (Abbildung 4-7 c) beobachtet man eine Veränderung der Form des zweiten Argon-Excimerkontinuums. Des Weiteren taucht bei etwa 175 nm eine neue breite Emissionsstruktur im Spektrum auf, die der Emission des Xenon-Excimermoleküls zugeschrieben werden kann. Es ist bekannt, dass diese Emission mit weiter zunehmender Xenonkonzentration die dominante Emission in Argon-Xenon-Mischungen sowohl in der Gasphase [96] als auch in der Flüssigkeit [7, 8] ist. Trotz einer relativ geringen Verunreinigung mit Xenon (siehe Kapitel 4.4), ist die Emission der Xenonresonanzlinie in unserem System stark ausgeprägt. Das kommt daher, dass das Xenon auch optisch angeregt werden kann. Die Energie der Photonen der dominanten Argon-Excimeremission reicht dazu aus. Das Xenonleuchten kommt daher auch aus dem Volumen, welches das angeregte flüssige Argon umgibt. Durch eine Verkippung des Ellipsenspiegels, der das Szintillationslicht auf den Eintrittsspalt des Monochromators abbildet, konnte die Emission abseits des Volumens, in dem die elektronische Anregung stattfindet, beobachtet werden. In der Tat ist in diesen Bereichen die Emission durch Xenon im Vergleich zur Argonemission überproportional stark.

Um den Einfluss von weiteren Verunreinigungen auf die Emission zu testen, wurden Messungen gemacht ohne das Gasreinigungssystem zu benutzen. Argon direkt aus der Gasflasche (Reinheit 4,8) wurde dafür in das nominell reine Gassystem eingefüllt. Ein Spektrum von diesem ungereinigten Argon, aufgenommen in der Gasphase, zeigt einige typische Emissionslinien von Verunreinigungen. In Abbildung 3-8 (Kapitel 3.4) wurde solch ein Spektrum gezeigt. Danach wurde das Argon in der Zelle einkondensiert und die Emission erneut spektral vermessen. Das VUV-Spektrum im ungereinigten flüssigen Argon ist in Abbildung 4-8 zu sehen.



**Abbildung 4-8:** Emissionsspektrum von ungereinigtem flüssigem Argon mit (schwarze Linie) und ohne (rote Linie) Korrektur der Ansprechfunktion des verwendeten Detektionssystems. Die breite Emissionsstruktur bei etwa 197 nm kann der Emission einer Verunreinigung durch Sauerstoff zugeschrieben werden.

Die Intensität der Emission des zweiten Argon-Excimerkontinuums ist im ungereinigten Argon stark reduziert (in etwa um den Faktor 2). Außerdem zeigt sich eine zusätzliche 16,2 nm breite (FWHM) Emissionsstruktur bei einer Wellenlänge von etwa 197 nm. Diese Struktur konnte mithilfe der Referenzen [102, 103] der Emission einer Sauerstoffverunreinigung zugeordnet werden. Die Emission im flüssigen Argon verhält sich in diesem Fall offenbar ähnlich zu der in diesen Referenzen untersuchten Emission im Argonkristall. Im mit Sauerstoff dotierten Argonkristall wird die Emission bei dieser Wellenlänge als H-Band bezeichnet. Besonders drastisch wirkt diese zusätzliche Emissionsstruktur in einem Spektrum, das nicht auf die Ansprechfunktion unseres Detektionssystems korrigiert wurde (Abbildung 4-8 rote Linie). Gleiches gilt für alle Detektionssysteme, deren Sensitivität zu kurzen Wellenlängen hin abnimmt, was auf die meisten Detektoren im VUV- Spektralbereich zutrifft. Es wurde außerdem beobachtet, dass die durch eine Xenonrestverunreinigung verursachte Emission im Falle der ausgeschalteten Gasreinigung fast vollständig aus dem Spektrum verschwindet.

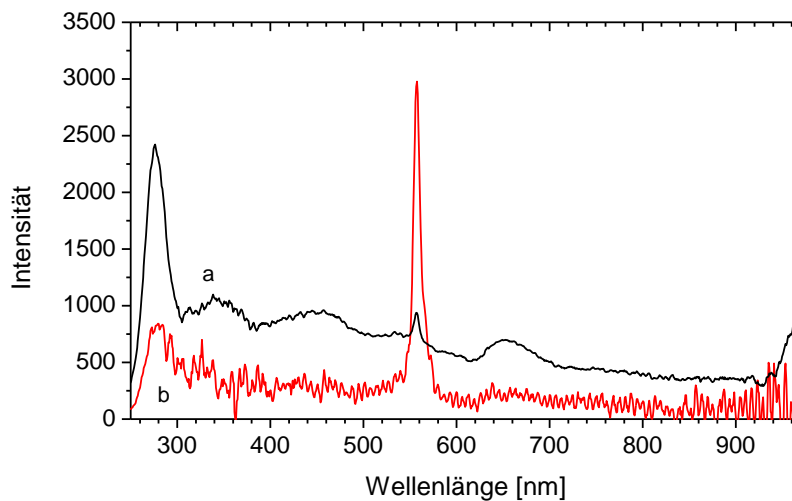
Auch im längerwelligen Spektralbereich (250-1000 nm) wurden Messungen im ungereinigten flüssigen Argon durchgeführt. In Abbildung 4-9 sind die Spektren von gereinigtem und ungereinigtem flüssigen Argon gegenübergestellt. Bis auf die schmalbandige Emission bei 557 nm sind alle weiteren Emissionsstrukturen im Spektrum von ungereinigtem Argon schwächer. Die Emission bei 557 nm, die im hier vorgestellten Experiment auch bei eingeschalteter Gasreinigung nicht vollständig verschwindet, kann ebenfalls einer Verunreinigung durch Sauerstoff zugeschrieben werden. Diese Emission im grünen Wellenlängenbereich entsteht beim

strahlenden Übergang eines Argon-Oxid-Excimers in den ungebundenen Grundzustand [68, 102, 104]:



Die Szintillation von ungereinigtem flüssigem Argon erscheint daher mit dem Auge betrachtet, je nach dem Grade der Verunreinigung mit Sauerstoff zunehmend grünlich (siehe auch Abbildung 3-11).

Alle weiteren, im ungereinigten Gassystem vorhandenen Verunreinigungen, wie Kohlenstoff, Stickstoff und Wasser (siehe Kapitel 3.4) scheinen zumindest in der vorliegenden Konzentration und im beobachteten Wellenlängenbereich keine ausgeprägten Emissionsstrukturen im Spektrum von flüssigem Argon zu verursachen.



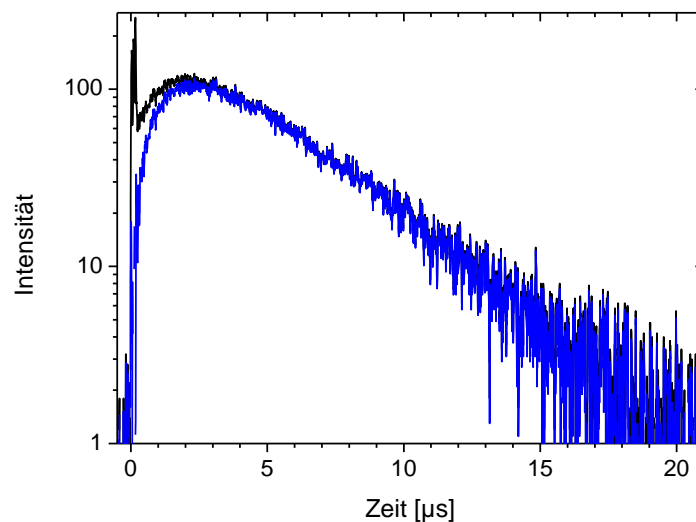
**Abbildung 4-9:** Gezeigt sind die Emissionsspektren von gereinigtem (a) und ungereinigtem (b) flüssigem Argon. Die Spektren zeigen eine deutliche Zunahme der durch eine Sauerstoffverunreinigung hervorgerufenen Emission bei 557 nm im Falle des ungereinigten Argons, während alle anderen Emissionen in ihrer Intensität zurückgehen.

## 4.4 Einfluss von Verunreinigungen auf die Zeitstruktur der Spektren

Einige, der im vorherigen Kapitel gezeigten spektralen Emissionsstrukturen, die durch Verunreinigungen hervorgerufen werden, wurden nun auf ihre Zeitstruktur untersucht. Außerdem wurde gemessen, inwieweit die Verunreinigungen im flüssigen Argon die Zeitstruktur der Emission des zweiten Argon-Excimerkontinuums beeinflussen.

Ein Zeitspektrum der Xenonresonanzlinie, das in einem kleinen spektralen Bereich ( $\Delta\lambda \approx 1$  nm) um 148,9 nm aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4-10 dargestellt. Die Verunreinigung durch Xenon entsprach in etwa der aus Abbildung 4-7 b. Das Zeitspektrum zeigt mindestens zwei Zeitkomponenten. Ein Teil des Zeitspektrums zeigt wohl den Verlauf des zweiten Kontinuums von Argon. Zum einen, weil die Xenonemission bei 148,9 nm noch ein wenig auf der langwelligen Schulter der breitbandigen Emission des zweiten Argon-Excimerkontinuums liegt (siehe Abbildung 4-7). Daher ist der ausgewählte Wellenlängenbereich auch mit Licht aus der Argon-Kontinuumsemission „verunreinigt“. Zum anderen kann ein Xenonatom wie in Kapitel 4.3 beschrieben, optisch durch die Argonemission angeregt werden. Da die mittlere Lebensdauer des Xenonatoms im angeregten Zustand der die Resonanzlinie emittiert kurz ist ( $\sim 3,6$  ns [105]), sollte der optisch angeregte Teil des Xenons ebenfalls das Zeitspektrum des zweiten Argon-Excimerkontinuums wiedergeben. Ein Xenon-Zeitspektrum, von dem ein passend skaliertes Zeitspektrum des zweiten Argon-Excimerkontinuums abgezogen wurde, sollte daher die Emission der Xenonresonanzlinie zeigen, die nicht durch optische Anregung hervorgerufen wird. Dieses so erstellte Zeitspektrum ist ebenfalls in Abbildung 4-10 (blaue Linie) dargestellt.

Ein großer Anteil des Szintillationslichtes der Xenonresonanzlinie wird mit einer langsamen Zeitkonstante emittiert. Die Intensität aus dieser zunächst langsam ansteigenden Komponente erreicht erst etwa  $2,5 \mu\text{s}$  nach dem Anregungspuls ihr Maximum. Zu jenem Zeitpunkt ist die Emission des Triplett-Argon-Excimers bereits um einen Faktor 10 abgefallen (vgl. Abbildung 4-5). Wodurch bis zu  $2,5 \mu\text{s}$  nach dem Anregungspuls die Anregungsenergie für die Xenonatome bereitgestellt wird, ist nicht geklärt. Es könnte sich bei dieser Emission z.B. um ein Rekombinationsphänomen handeln. Das würde bedeuten, dass die Xenonatome im flüssigen Argon bereits in einer frühen Phase der Anregung ionisiert werden. Der zeitliche Verlauf in Abbildung 4-10 würde dann im Wesentlichen den Verlauf der Rekombination von Xenonionen mit freien Elektronen im flüssigen Argon zeigen.



**Abbildung 4-10:** Gezeigt ist das Zeitspektrum bei einer Wellenlänge von 148,9 nm (schwarze Linie), der Emissionswellenlänge der Xenonresonanzlinie im flüssigen Argon. Außerdem ist die Emission der Xenonresonanzlinie gezeigt, von der die Anteile, die durch die Argonzintillation verursacht werden (siehe Text), abgezogen sind (blaue Linie). Die Intensität dieser Emission steigt auch nach dem Ende des 200 ns langen Anregungspulses weiter an und erreicht nach etwa 2,5  $\mu\text{s}$  ihr Maximum. Nach etwa 20  $\mu\text{s}$  ist die Emission weitgehend abgeklungen.

Eine alternative Möglichkeit die langsame Zeitstruktur der Xenonemission zu erklären ergibt sich aus der Diskussion in Referenz [7]. Dort wird beschrieben, dass ein angeregtes Xenonatom im  $^3P_1$  Zustand<sup>1</sup> strahlungslos in den metastabilen  $^3P_2$  Zustand übergehen kann, der energetisch um 0,121 eV niedriger liegt [54]. Der optische Übergang aus diesem Zustand in den Grundzustand ist kein erlaubter Dipolübergang. Das Interkombinationsverbot könnte aber durch die das Xenonatom umgebende Matrix aus flüssigem Argon teilweise aufgehoben werden. Das Spektrum in Abbildung 4-10 zeigt dann im Wesentlichen den Intensitätsverlauf der Emission:



Die mittlere Lebensdauer des Xenon  $^3P_2$  Zustandes im flüssigen Argon konnte durch eine exponentielle Kurvenanpassung in der Spätphase der Emission (ab

---

<sup>1</sup> Dieser Zustand ist für die Emission der Xenonresonanzlinie in der Gasphase bei 147 nm verantwortlich und wurde in Kapitel 4.3 auch für die Emission im verunreinigten flüssigen Argon angegeben (vgl. Gleichung 4.2).

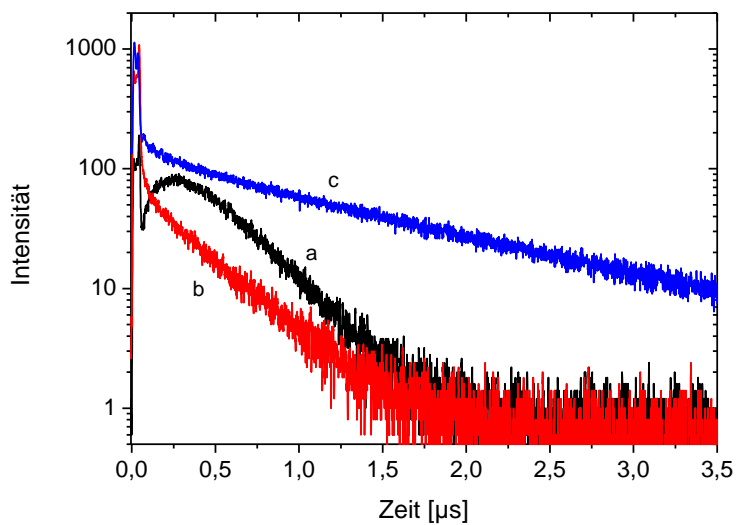


6  $\mu\text{s}$  nach dem Anregungspuls) zu  $3,7 \pm 0,1 \mu\text{s}$  bestimmt werden. Die gemessene Wellenlänge der Xenonemission bei 148,9 nm unterstützt diese Theorie. Sie liegt nahe bei der erwarteten Wellenlänge des Übergangs (4.3): 149,2 nm [54].

Eine signifikante Veränderung im Zeitspektrum der Kontinuumemission des Argon-Excimers (Abbildung 4-5) konnte bei den im Experiment vorhandenen kleinen Xenonmengen nicht beobachtet werden. Es sei hier noch einmal erwähnt, dass dem Argon bei keiner der hier vorgestellten Messungen absichtlich Xenon beigegeben wurde. Die Xenonverunreinigung ergibt sich lediglich daraus, dass unser Gassystem bereits während früherer Experimente mit Xenon betrieben wurde. Eine Quantifizierung der Xenonverunreinigung ist daher schwierig. Ein Versuch das Xenon in einer Restgasanalyse im evakuierten Gassystem mit einem Massenspektrometer zu detektieren scheiterte, da die Sensitivitätsgrenze des Massenspektrometers für Xenon nicht erreicht wurde. Eine generelle Abschätzung zu den Verunreinigungen in unserem System findet sich am Ende dieses Kapitels.

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass bei Nichtbenutzung des Gasreinigers zusätzliche Emissionsstrukturen im Spektrum auftauchen. Diese zusätzlichen Strukturen konnten der Emission durch eine Sauerstoffverunreinigung zugeschrieben werden. Der zeitliche Verlauf der breiten Emissionsstruktur bei 197 nm (siehe Abbildung 4-8) wurde im Folgenden untersucht. Graph (a) in Abbildung 4-11 zeigt die Zeitstruktur der Emission bei 197 nm in einem spektralen Bereich von  $\Delta\lambda \approx 1 \text{ nm}$ . Das Zeitspektrum hat eine ähnliche Form wie das in Abbildung 4-10 gezeigte Zeitspektrum der Xenonverunreinigung. Auch hier gibt es eine schnelle Komponente, die den Anregungspuls wiedergibt und die teilweise von der Emission des dritten Argon-Excimerkontinuums stammen könnte (vgl. Abbildung 4-2 und Abbildung 4-6). Die Intensität der Emission des darunterliegenden dritten Argonkontinuums ist aber insgesamt zu schwach um die gesamte prompte Emission damit erklären zu können. Die Emission, die in Referenz [102] als H-Band bezeichnet wird, zeigt also in unserem Experiment eine prompte und eine verzögerte Komponente der Emission.

Durch die Verunreinigungen wird ab einer gewissen Konzentration auch die Emission des zweiten Argon-Excimerkontinuums stark beeinflusst. Aus Abbildung 4-11 ist ersichtlich, dass die mittlere Lebensdauer des Argon-Excimermoleküls im Triplett-Zustand drastisch reduziert wird. Sie beträgt im gereinigten Fall etwa 1300 ns (Abb. 4-11 c) (siehe auch Kapitel 4.2), im ungereinigten Fall nur noch etwa 350 ns (b). Es fällt auf, dass die langsame Zeitstruktur der Sauerstoffemission (a) ab etwa 0,5  $\mu\text{s}$  eine ähnliche Zeitkonstante besitzt, wie die Emission des Argon-Excimer-Triplett-Zustandes (b). Es ist daher wahrscheinlich, dass der Sauerstoff die Energie für die Emission in diesem Zeitbereich direkt aus den langlebigen angeregten Argon-Excimer-Triplett-Zuständen erhält.



**Abbildung 4-11:** Gezeigt sind die Zeitstrukturen unterschiedlicher Emissionen im gereinigten und ungereinigten flüssigen Argon. Graph (a) zeigt die Zeitstruktur der Emission bei 197 nm. Diese Emission wird durch eine Sauerstoff-Verunreinigung im ungereinigten flüssigen Argon hervorgerufen. Graph (b) zeigt die Zeitstruktur des zweiten Argon-Excimerkontinuums im ungereinigten flüssigen Argon. Ein Fit ergibt 350 ns für die mittlere Triplet-Lebensdauer. Zum Vergleich dazu ist in (c) die Emission des zweiten Argon-Excimerkontinuums im gereinigten flüssigen Argon nochmals (vergleiche Abbildung 4-5) dargestellt. Die mittlere Triplet-Lebensdauer beträgt in diesem Fall etwa 1300 ns.

In diesem Kapitel wurde ersichtlich, dass die Zeitstruktur der Emission des zweiten Kontinuums von Argon durch Verunreinigungen beeinflusst wird. Die Lebensdauer des Argon-Triplett-Excimers verkürzt sich je nach Art der Verunreinigung und ihrer Konzentration. Dieser Effekt wird als „quenching“ bezeichnet und wurde bereits für viele Verunreinigungen quantitativ untersucht. Die gemessene mittlere Lebensdauer des Argon-Triplett-Excimers  $\tau'_t$  hängt in folgender Weise von einer Verunreinigung X mit der Konzentration [X] ab (siehe z.B. [88]):

$$1/\tau'_t = 1/\tau_t + k_x \cdot [X] \quad (4.4)$$

Dabei ist  $k_x$  die Quench-Ratenkonstante der zugehörigen Verunreinigung X und  $\tau_t$  die ungestörte mittlere Lebensdauer des Triplett-Excimers. Der zugrundeliegende Prozess kann folgendermaßen dargestellt werden:



Die längsten in der Literatur gemessenen mittleren Lebensdauern für den Argon-Triplett-Excimer im flüssigen Argon betragen etwa 1,6  $\mu$ s (siehe Tabelle 4-1). Der

in dieser Arbeit ermittelte Wert liegt hingegen bei  $1,3 \mu\text{s}$ . Geht man davon aus, dass dieser Unterschied in der Lebensdauer durch eine Verunreinigung im hier vorgestellten Experiment verursacht wird, kann man die Konzentration der verantwortlichen Verunreinigung abschätzen. Da nicht bekannt ist, welche Verunreinigungen in welchen Anteilen im Experiment vorhanden waren, konnten nur obere Grenzwerte abgeschätzt werden. Dazu wurde angenommen, dass die jeweilige Verunreinigung allein für die reduzierte Triplett-Lebensdauer verantwortlich ist. In Tabelle 4-2 sind Werte für  $k_x$  aus der Literatur zusammengestellt und die daraus resultierenden oberen Grenzwerte für Verunreinigungen im vorgestellten Versuchsaufbau angegeben. Das „quenching“ durch  $\text{CO}_2$  ist nach Kubota et al. [106] um mehrere Größenordnungen schwächer als für die übrigen untersuchten Verunreinigungen. Der Wert für  $\text{CO}_2$  ist in Tabelle 4-2 daher nur zu Referenzzwecken aufgeführt. Eine dermaßen starke Verunreinigung durch  $\text{CO}_2$  im Experiment kann ausgeschlossen werden.

Es ist durchaus möglich, dass eine kleine Restverunreinigung mit Sauerstoff, wie sie ja auch im gereinigten Fall in Abbildung 4-9 beobachtet wurde, in der Größenordnung von  $0,27 \text{ ppm}$  für die gemessene Triplett-Lebensdauer von  $1,3 \mu\text{s}$  (anstelle von  $1,6 \mu\text{s}$ ) verantwortlich ist. Mit längerer Gasreinigung im vorgestellten System sollte zwar der Sauerstoff weiter reduziert werden, jedoch nimmt die Xenonkonzentration bei länger werdender Reinigungszeit zu. Es wird vermutet, dass mit der Zeit kleine Mengen an Xenon aus den Teflon-Dichtringen des Gasystems heraus diffundieren. Die Auswirkungen der Sauerstoffabnahme und Xenonzunahme auf die Lebensdauer des Triplett-Zustandes wären bei längerer Reinigung also durchaus in der Lage sich auszugleichen. Das könnte der Grund dafür sein, dass in der vorliegenden Arbeit kein Zusammenhang zwischen Xenonkonzentration und Triplett-Lebensdauer gefunden wurde. Nimmt man an, dass während der Messungen, bei denen die Gasreinigung nicht benutzt wurde (siehe Abbildung 4-11 b), ausschließlich der Sauerstoff für die Reduktion der Lebensdauer des Triplett-Zustandes (auf  $350 \text{ ns}$ ) verantwortlich war, erhält man einen Wert von  $4,1 \text{ ppm}$  für die Sauerstoffkonzentration im ungereinigten Fall.

Durch eine absichtliche quantitative Beimischung können die Effekte von Verunreinigungen auf die Szintillationseigenschaften von flüssigem Argon in Zukunft im Detail studiert werden

$X$	$k_X$ [ $ppm^{-1}\mu s^{-1}$ ]	maximale Konzentration [ $ppm$ ]
$O_2$	$0,54 \pm 0,03$ [88]	0,27
$N_2$	$0,11 \pm 0,01$ [87]	1,3
$CO_2$	$\approx 1,26 \cdot 10^{-3}$ [106]	$\approx 114$
$Xe$	$\approx 0,7$ [106]	$\approx 0,2$

**Tabelle 4-2:** Aus den angegebenen Quench-Ratenkonstanten  $k_X$  aus der Literatur lässt sich ein oberer Grenzwert für die Konzentration der jeweiligen Verunreinigung in unserem Experiment angeben. Die Werte für  $CO_2$  und  $Xe$  wurden aus den Angaben in der Quelle abgeleitet.

## 5 Das zweite Argon-Excimerkontinuum bei Elektronenstrahlanregung

Eine grundlegende Analyse der Messdaten wurde im vorherigen Kapitel durchgeführt. Es wurde bestätigt, dass das zweite Argon-Excimerkontinuum die dominante Emission im Spektrum von flüssigem Argon ist. Die Eigenschaften dieser Emission sind wichtig in Bezug auf bestehende Flüssig-Argon-Detektoren und geplante Flüssig-Argon-Lichtquellen. Im Folgenden wird daher auf einige Aspekte dieser Emission noch einmal im Detail eingegangen.

### 5.1 Abschätzung der Szintillationseffizienz

Besonders für die VUV-Lichtquellenentwicklung ist die Kenntnis der absoluten Szintillationseffizienz bei der verwendeten Anregungsmethode von großer Bedeutung.

Die Intensitätskalibration des Detektionssystems wurde aber wie bereits erwähnt, in erster Linie durchgeführt, um den Intensitätsverlauf des Emissionsspektrums richtig wiederzugeben. Eine Bestimmung der absolut ausgestrahlten Lichtleistung wurde dabei zunächst nicht angestrebt. Eine zuverlässige Bestimmung der absolut emittierten Lichtleistung des flüssigen Argons im vorgestellten Experiment müsste analog zur Beschreibung in den Arbeiten [3, 70] mit einem absolut kalibrierten Detektor durchgeführt werden. In diesen Arbeiten wurde bereits die Lichtleistung und Effizienz der Szintillation von gasförmigen Edelgasen bei Elektronenstrahlanregung gemessen. Da im vorgestellten Experiment auch gasförmiges Argon spektral vermessen wurde, kann durch einen Vergleich der Emissionsintensitäten des zweiten Argon-Excimerkontinuums bei sonst gleichen Anregungsbedingungen die Szintillationseffizienz im flüssigen Argon zumindest abgeschätzt werden.

In der als Vergleich herangezogenen Publikation [3] wurde bestimmt, dass gasförmiges Argon<sup>1</sup> bei Zimmertemperatur  $33\pm 4\%$  der Anregungsenergie in Form von Szintillationslicht im VUV-Spektralbereich abgibt (vgl. Kapitel 2.4). Im aktuellen Experiment konnte nun auch die Szintillation in kaltem Argon vermessen werden. Durch den Vergleich zeigt sich, dass die Szintillationseffizienz im gasförmigen Argon bei 90K etwa  $40\pm 6\%$  beträgt<sup>2</sup>. Nach dem Einkondensieren ergibt

---

<sup>1</sup> Der angegebene Wert für die Effizienz ist gültig für einen Argondruck oberhalb von 500 mbar. Bei niedrigerem Druck und damit niedrigeren Argondichten schrumpft der Effizienzwert.

<sup>2</sup> Die Messung wurde bei einem Gasdruck von 1300 mbar durchgeführt.

sich im flüssigen Argon einen Effizienzwert von lediglich  $20 \pm 5\%$ . Das bedeutet, dass im vorgestellten Experiment etwa  $W_{ph,e-beam} = 49 \text{ eV}$  Energie benötigt werden, um ein VUV-Photon im flüssigen Argon zu erzeugen. Der Wert ist damit etwa doppelt so groß als Werte aus der Literatur für die Anregung mit Elektronen ( $W_{ph,e} = 24,4 \text{ eV}$  siehe Kapitel 2.4). Die niedrige Effizienz der Szintillation im hier vorgestellten Experiment kann mehrere Ursachen haben:

- Als erstes ist die Teilchenenergie der verwendeten Elektronen aus der Elektronenkanone viel niedriger als die Energie der üblicherweise zur Anregung verwendeten  $\beta$ -Teilchen aus radioaktiven Quellen. Die niederenergetischen Elektronen im 10 keV Bereich verlieren bei ihrer Abbremsung im Argon aber wesentlich mehr Energie pro Wegstrecke, als energiereichere Elektronen [50, 107]<sup>1</sup>. Dies resultiert auch in einer höheren Anregungsdichte in der Spur niederenergetischer Elektronen. Der in Kapitel 2.4 (Gleichung 2.14) als sogenanntes „biexcitonic quenching“ beschriebene Prozess könnte also für die Reduktion der Szintillationseffizienz verantwortlich sein.
- Die niedrige Energie der verwendeten Elektronen bedingt außerdem eine sehr kleine Reichweite im flüssigen Argon von lediglich  $1,5 \mu\text{m}$ . Die Anregung geschieht also lediglich in einer sehr dünnen Argonschicht nahe der Eintrittsmembran. Eine strahlungslose Abregung der Atome und Moleküle an der Membranoberfläche, könnte ebenfalls die geringe Szintillationseffizienz erklären.
- Auf Grundlage der Diskussion in Kapitel 3.3 sollte die Anregung mit einzelnen Elektronen der Anregung mit dem verwendeten Elektronenstrahl zunächst sehr ähnlich sein, da sich auch beim Elektronenstrahl die Anregungsspuren einzelner Elektronen nur sehr selten überlappen. Durch die große Menge an eingeschossenen Elektronen, die alle in einem sehr kleinen Volumen gestoppt werden, könnte es aber sein, dass sich das flüssige Argon lokal auflädt. Es ist bekannt, dass die Szintillationseffizienz im flüssigen Argon bei einem angelegten elektrischen Feld niedriger wird, da durch das Feld Elektronen abgezogen werden, die dann nicht mehr für die Rekombination zur Verfügung stehen. Bei einer elektrischen Feldstärke von etwa  $1,5 \text{ kV/cm}$  reduziert sich die Szintillationseffizienz im flüssigen Argon für die Anregung mit Elektronen bereits auf die Hälfte [62]. Auf der Längenskala von einem Mikrometer<sup>2</sup> entspricht diese Feldstärke einem Spannungsunterschied von ledig-

---

<sup>1</sup> Laut Referenz [107], beträgt die deponierte Energie pro Wegstrecke  $dE/dx$  im Argon  $15 \text{ MeV cm}^2/\text{g}$  für 10 keV Elektronen,  $2,9 \text{ MeV cm}^2/\text{g}$  für 100 keV Elektronen und lediglich  $1,4 \text{ MeV cm}^2/\text{g}$  für Elektronen mit einer Energie von 1 MeV.

<sup>2</sup> Der Abstand zwischen dem angeregten Volumen und der Membranoberfläche ist in dieser Größenordnung.

lich 0,15 V. Es ist durchaus vorstellbar, dass der verwendete 1,5  $\mu\text{A}$  und 12 kV Elektronenstrahl einen solchen Aufladungseffekt hervorrufen kann. Eine Überschlagsrechnung, bei der berücksichtigt wurde, dass Elektronen im flüssigen Argon eine Mobilität von ca. 500  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  [108] haben, ergibt Werte für das sich am Rande des Anregungsvolumens aufbauende elektrische Feld im Bereich weniger kV/cm. Die lokale Aufladung des flüssigen Argons ist damit eine plausible Möglichkeit um den beobachteten Effekt zu erklären.

- Auch ein messtechnischer Effekt, der die Effizienz des Photonennachweises im Falle von gasförmigem Argon begünstigt, könnte die Beobachtungen erklären. Ein Einfluss der Temperatur kann dabei ausgeschlossen werden, da die gemessene Effizienz im kalten Gas ja wie erwartet größer ist als in der Messung bei Labortemperatur. In Kapitel 3.5 wurde bereits besprochen, dass sich die Effizienz der Auskopplung der VUV-Photonen aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes der Aggregatzustände von Argon geringfügig ändert. Der dort diskutierte Effekt würde aber den Nachweis von Photonen, die aus dem flüssigen Argon kommen bevorzugen und könnte damit die gemachte Beobachtung nicht erklären. Andere bisher nicht berücksichtigte Effekte wie z.B. eine Änderung der Reflexion an der Membranoberfläche sind aber allem Anschein nach zu schwach um die deutlich reduzierte Szintillationseffizienz zu erklären.

Die Diskussion zeigt, dass mehrere Ursachen in Frage kommen um die gemessene niedrige Szintillationseffizienz von flüssigem Argon bei Elektronenstrahlanregung zu erklären. Zusätzlich stellt sich die Frage, warum in der verwendeten Apparatur die Szintillationseffizienz von gasförmigem Argon höher ist als die von flüssigem Argon. In der Literatur wird im Allgemeinen gegenteiliges beobachtet<sup>1</sup>. Eine für die Zukunft geplante Messung der Szintillationseffizienz in Abhängigkeit des verwendeten Strahlstromes kann evtl. die nötigen Hinweise zur eindeutigen Bestimmung der zugrundeliegenden Ursache geben.

---

<sup>1</sup> So zeigen z.B. die Edelgase Xenon und Krypton bei der Anregung mit relativistischen schweren Ionen im flüssigen Aggregatzustand in etwa eine doppelt so hohe Szintillationseffizienz als in der Gasphase [4].

## 5.2 Analyse der Zeitspektren

In den Zeitspektren der zweiten Kontinuumsemission von flüssigem Argon wurden, wie erwartet, zwei Zeitkomponenten gefunden. Eine Emissionskomponente mit einer mittleren Lebensdauer von etwa 6 ns, die von Singulett-Argon-Excimermolekülen ausgesandt wird und eine Emissionskomponente mit einer mittleren Lebensdauer von etwa 1300 ns, die von Triplett-Argon-Excimermolekülen stammt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer genaueren Analyse dieses Zeitspektrums zusammengefasst.

Da sich die Singulett- und Triplett-Emission auch spektral ein wenig voneinander unterscheiden (siehe Kapitel 2.3), sind wellenlängenaufgelöste Zeitspektren, die in einem schmalen Wellenlängenintervall aufgenommen wurden, zunächst nicht eins zu eins mit Zeitspektren aus der Literatur vergleichbar, die mit einem Wellenlängenschieber, also wellenlängenintegral aufgenommen wurden. Das in Abbildung 4-5 gezeigte Zeitspektrum wurde bei einer mittleren Wellenlänge von 127 nm aufgenommen. Diese Wellenlänge liegt ziemlich genau zwischen den Intensitätsmaxima für die Singulett- und Triplett-Emission [9]. Die Intensitäten beider Emissionen sollten deshalb im Zeitspektrum relativ zueinander richtig wiedergegeben werden. Ein Vergleich mit Spektren aus der Literatur ist also in diesem Fall möglich.

Als erstes wurde versucht, den in Kapitel 2.3 eingeführten  $R$  Wert für unsere Art der Anregung aus den Messdaten zu ermitteln. Zur Erinnerung: Der  $R$  Wert gibt an, wie groß das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionen (Singulett/Triplett) zueinander ist. Probleme bei der Bestimmung bereitet dabei aber der langsame und in seiner Struktur komplizierte Anregungspuls aus der Elektronenkanone.

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass die Emission des dritten Argonkontinuums sehr prompt erfolgt. Daher bildet die Emission dieses Kontinuums (siehe Abbildung 4-6) in erster Näherung den Anregungspuls aus der Elektronenkanone ab. Die Form des Anregungspulses ist also in etwa bekannt. Daher kann ein Modellprogramm entworfen werden, das die Anregungs- und Szintillationsprozesse ausgehend von diesem Anregungspuls simuliert. Dieser Ansatz wurde verfolgt, um die Ergebnisse der Simulation mit dem tatsächlich gemessenen Zeitspektrum vergleichen zu können und um dadurch  $R$  und weitere Details über den Szintillationsprozess zu erhalten.

Das so entstandene Modell verwendet als Eingangsdaten den zeitlichen Verlauf der Intensität des Anregungspulses. Zwei Proportionalitätskonstanten beschreiben die Bildung von Singulett- und Triplett-Excimerzuständen aus diesem Anregungspuls. Es wurde dabei nicht unterschieden, ob die Excimermoleküle über Ionisation



oder Anregung gebildet wurden. Gleichzeitig wird der Zerfall der Singulett- und Triplett-Excimerzustände simuliert. Dazu wurde für den Singulett-Excimer eine mittlere Lebensdauer von  $1,5 \text{ ns}^1$  für den Triplett-Excimer eine mittlere Lebensdauer von  $1,3 \mu\text{s}$  verwendet. Die Simulation wurde in Zeitschritten von  $0,5 \text{ ns}$  durchgeführt. Die pro Zeitschritt zerfallenen Singuletts und Triplets werden addiert. Dieser Wert sollte dann proportional zur gemessenen Lichtintensität zu jenem Zeitpunkt sein. Graphisch über der Zeitachse aufgetragen ergibt sich das komplette simulierte Zeitspektrum, das sich mit den Messdaten vergleichen lässt.

Für  $R = 0,46$  wurde die beste Übereinstimmung der Simulationsdaten aus dem einfachen Modell mit dem gemessenen Zeitspektrum gefunden (siehe Abbildung 5-1 a). Das Verhältnis von Singulett- zu Triplett-Emission ist damit im vorgestellten Experiment ähnlich groß wie bei einer Anregung mit einzelnen  $10 \text{ keV}$  Elektronen ( $R = 0,49$  [66], vgl. Abbildung 2-4). Es zeigt sich aber, dass die Simulationsdaten besonders in der Anfangsphase, während des Anregungspulses, nicht gut mit dem gemessenen Zeitspektrum übereinstimmen.

Daher wurde das einfache Modell erweitert und die Umverteilung der Besetzung von Singulett- und Triplett-Excimeren durch Stöße mit energetischen Elektronen zugelassen (Siehe Gleichung (2.13) aus Kapitel 2.3).

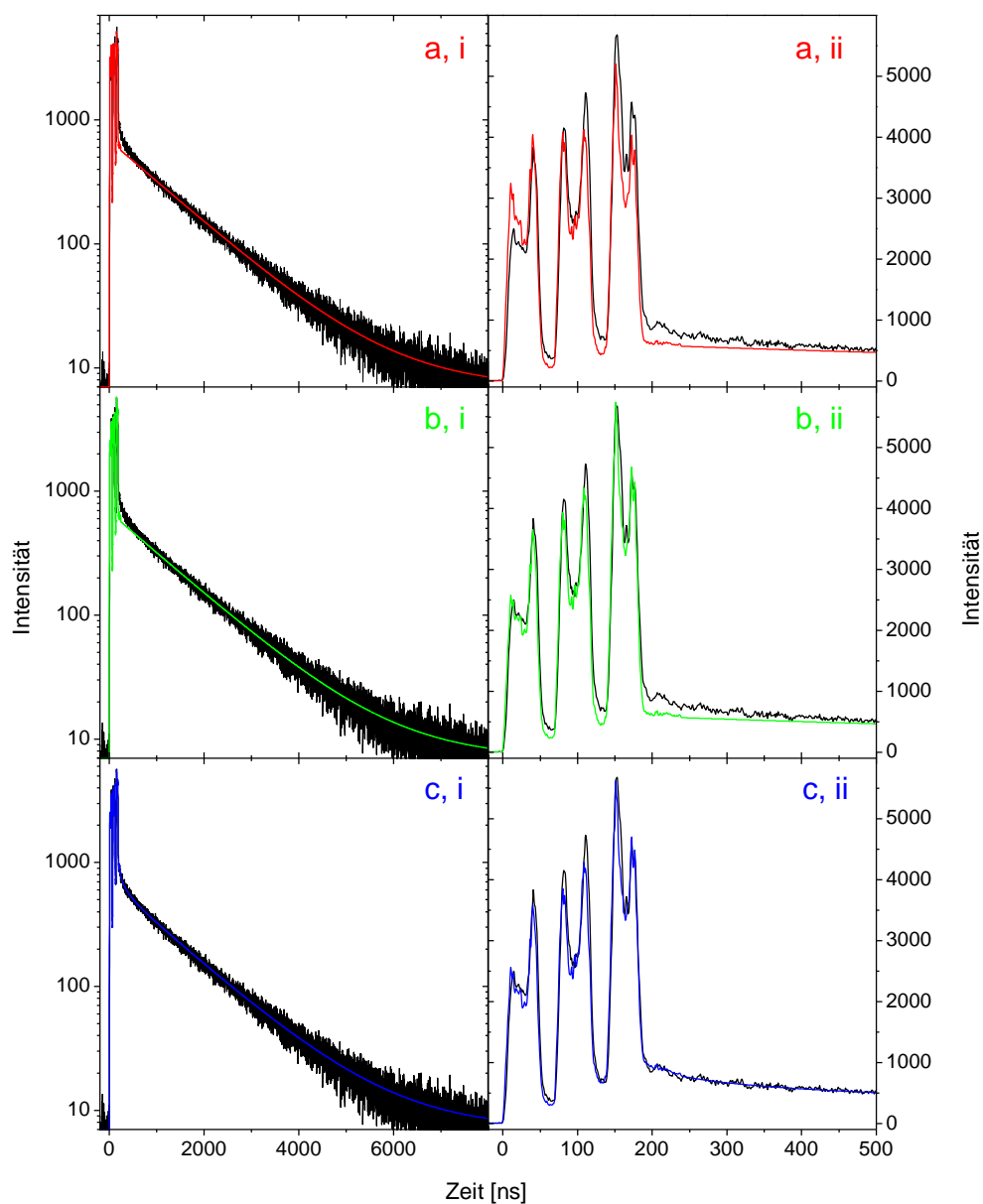


Energiereiche Elektronen ( $E \geq 0,1 \text{ eV}$ ), die für diesen Prozess benötigt werden, sind wegen der schnellen Thermalisierung nur während des Anregungspulses vorhanden. Die Dichte der Elektronen sollte in erster Näherung proportional zur Intensität des Anregungspulses sein. Die Reaktion (5.1) kann in beide Richtungen ablaufen. Es wurde angenommen, dass die Ratenkonstante in „Vorwärtsrichtung“ und in „Rückwärtsrichtung“ gleich groß ist<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Eine gewählte mittlere Lebensdauer von etwa  $1,5 \text{ ns}$  erscheint anhand von Tabelle 4-1 zu kurz zu sein, ergibt aber später eine gute Übereinstimmung der Simulationsdaten mit den Messdaten. Die vermeintlich kurze Lebensdauer kann damit begründet werden, dass der Anregungspuls auch über die Intensitätsmessung einer Emission (die des dritten Kontinuums) ermittelt wurde, die selbst eine Lebensdauer hat. Daher wird der Anregungspuls selbst schon verzögert wiedergegeben. Es wurde aber überprüft, dass die Wahl der Singulett-Lebensdauer keinen Einfluss auf die aus der Simulation extrahierten Daten hat.

<sup>2</sup> Die Annahme erfolgt analog zu Referenz [67]. Eine mögliche (schwache) Asymmetrie der Ratenkonstanten, die dadurch entsteht, dass der Triplettzustand energetisch niedriger liegt als der Singulett-Zustand und zugleich eine höhere Multiplizität besitzt, spielt im hier vorgestellten Fall kaum eine Rolle. In unserem Modell dominiert wegen der viel höheren Dichte der Triplettzustände (siehe Kapitel 3.3) ohnehin die Vorwärtsrichtung der Reaktion (5.1).



**Abbildung 5-1:** Das gemessene Zeitspektrum der zweiten Argon-Excimerkontinuumemission im Vergleich zu simulierten Zeitspektren. Spalte i) zeigt das gesamte Zeitspektrum mit logarithmischer Intensitätsachse. Spalte ii) zeigt den zeitlichen Bereich während und kurz nach dem Anregungspuls in Vergrößerung und mit linearer Intensitätsachse. Simulation a) beschreibt lediglich die Bildung und optische Abregung von unabhängigen Singulett- und Triplett-Excimeren. In Simulation b) ist zusätzlich das Mixing von Singulett- und Triplett-Excimeren via Elektronenstoß berücksichtigt. Dadurch lässt sich das Ansteigende Verhalten der Intensität während des Anregungspulses gut beschreiben. Die beste Übereinstimmung mit den Messdaten liefert Simulation c), die zusätzlich um ein einfaches Rekombinationsmodell erweitert wurde.

Ein so erweitertes Modell lässt sich in der Frühphase der Emission wesentlich besser an die Messdaten anpassen (siehe Abbildung 5-1 b). Außerdem zeigt sich, dass für dieses Modell die beste Übereinstimmung mit den Messdaten entsteht, wenn man das Verhältnis von Singulett- zu Triplett-Excimerbildung durch den Anregungspuls auf Werte nahe 1 zu 3,3 setzt. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, ist das in etwa der Wert, den man eigentlich für eine ungestörte Anregung erwarten würde.

$R$  Werte, die von  $R \approx 0,3$  abweichen, sind in diesem Modell ausschließlich durch die Reaktion (5.1) und damit durch die vorliegende Elektronendichte bedingt. Im hier untersuchten Fall ergibt sich dadurch das Verhältnis von Singulett- zu Triplett-Emission zu  $R = 0,47$ . Ob dieses Modell auch auf die Anregung mit Einzelteilchen angewendet werden kann, um die dort stark mit der Teilchenenergie und Teilchensorte variierenden  $R$  Werte (siehe Kapitel 2.3) zu erklären, müsste noch im Detail untersucht werden.

Auch die Zeitspektren aus dem modifizierten Simulationsmodell zeigen noch eine deutliche Abweichung von den Messdaten. Besonders im Bereich kurz nach dem Anregungspuls (und zwischen den 3 Spitzen des Anregungspulses) zeigen die Messdaten einen anderen Verlauf. Diese „Struktur“ in den gemessenen Zeitspektren wurde, wie in Kapitel 4.2 dargestellt, bereits von anderen Gruppen beobachtet. Um zu testen, ob es sich bei dieser zusätzlichen Struktur in den Messdaten um einen Rekombinationsprozess handeln könnte, wurde das Simulationsmodell dahingehend nochmals erweitert.

Als Ursache für den Rekombinationsprozess wurde angenommen, dass einige Elektronen und Argonionen einer „geminate recombination“ (Kapitel 2.2) entgehen und erst mit einer langsamen Zeitkonstante rekombinieren und dadurch Licht erzeugen. Die folgende Vorgehensweise und Benennung der Konstanten richtet sich weitgehend nach den Studien von Ribitzki et al. [69].

Die Zeitkonstante mit der die Rekombination (vergleiche Gleichung (2.4), Kapitel 2.2)



abläuft, hängt von der Ratenkonstante der Rekombination  $c_{rec}$ , der Dichte der Elektronen  $n_e$  und der Dichte der Argonmoleküle  $n_{Ar_2^+}$  im Anregungsvolumen ab. Für die Simulation wurde angenommen, dass die beiden Dichten gleich groß sind.

Es war nötig für die Simulation einen Wert proportional zur Elektronendichte der zunächst einer Rekombination entkommenen kalten Elektronen zu erzeugen. Diese Elektronen werden in ihrer Dichte proportional zur Höhe des Anregungspulses

produziert und ihre Dichte baut sich mit der Zeitkonstante der Rekombination wieder ab. Dies wird durch folgende Formel beschrieben:

$$dn_e = c_a \cdot A(t) \cdot dt - c_{rec} \cdot n_e^2 \cdot dt \quad (5.3)$$

Dabei ist die Konstante  $c_a$  die Bildungsrate der Elektronen (-Ionenpaare) und  $A(t)$  ist die Intensität des Anregungspulses zum Zeitpunkt  $t$ . Der restliche Teil der Formel beschreibt den Abbau der Elektronen- und Ionendichte durch die Rekombination (Reaktion 5.2). Eine Rekombination führt letztendlich zu einem Argon-Excimermolekül und damit zur Emission eines VUV-Photons. Die Emission des schnellen Singulett-Übergangs kann quasi prompt beobachtet werden. Die Emission der durch Rekombination erzeugten langlebigen Triplets ist wegen der hohen Intensität der direkt angeregten Triplets im gleichen Zeitraum nur schwer zu erkennen. Die Intensität  $I_{rec,s}$  des beobachtbaren Singulett-Übergangs müsste dann proportional zum Abbau der Elektronendichte durch Rekombination sein:

$$-\frac{dn_{e,rec}}{dt} = c_{rec} \cdot n_e^2 \quad \propto \quad I_{rec,s} \propto n_e^2 \quad (5.4)$$

Durch geeignete Wahl der Konstanten  $c_a$  und  $c_{rec}$  lassen sich die Messdaten sehr gut durch die Simulationsdaten nachbilden (siehe Abbildung 5-1 c). Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die dritte beobachtete Zeitkonstante tatsächlich durch ein Rekombinationsphänomen verursacht wird. Es fällt aber auf, dass die Übereinstimmung der Simulation mit den Messdaten am besten ist, wenn angenommen wird, dass durch Rekombination ausschließlich Argon-Singulett-Excimere gebildet werden. Da der Absolutwert der Elektronendichte<sup>1</sup> im Experiment zunächst zu keinem Zeitpunkt bekannt ist, kann die Ratenkonstante der Rekombination  $c_{rec}$  nicht aus den Messdaten rekonstruiert werden.

Die Intensität, die durch den Rekombinationsprozess erzeugt wird, beträgt etwa 7% der Gesamtintensität und hat nach Ende des Anregungspulses folgenden zeitlichen Verlauf [69]:

$$I(t) \propto (1 + t/T_r)^{-2} \quad (5.5)$$

---

<sup>1</sup> In dem Modell des zugrundeliegenden Rekombinationsprozesses zählen nur die Elektronen, die einer „geminate recombination“ entgegen.

Eine Kurvenanpassung dieser Gleichung an die Rekombinationskomponente der gemessenen Intensität liefert für die Zeitkonstante der Rekombination  $T_r \approx 175 \text{ ns}$ . Der  $R$  Wert ergibt sich in diesem letzten Modell zu  $R = 0,56$ . Er ist größer als in den vorherigen Modellen, da nun ja die komplette Rekombinationsstruktur der Emission des Singulett-Excimers zugeschrieben wurde. Aus dem Zusammenhang [69],

$$n_e(t_0) = \frac{1}{c_{rec} \cdot T_r} \quad (5.6)$$

kann nun bei bekanntem  $c_{rec}$  die Elektronendichte der Rekombination nach Ende des Anregungspulses (bei etwa 200 ns im Zeitspektrum) berechnet werden. Die Ratenkonstante der Rekombination  $c_{rec}$  in flüssigem Argon wurde von Shinsaka, et al. [109] abhängig von einem angelegten elektrischen Feld gemessen. Der Wert für den feldfreien Fall wurde in der Publikation durch Extrapolation zu  $8 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{s}$  bestimmt. Bei einem elektrischen Feld von 180 V/cm erreicht die Ratenkonstante der Rekombination ein Maximum von  $2,4 \times 10^{-1} \text{ mm}^3/\text{s}$  und fällt bei größerem Feld wieder ab. Das elektrische Feld, das sich im hier vorgestellten Anregungsfall im flüssigen Argon aufbaut, ist nicht genau bekannt (siehe Kapitel 5.1). Um eine grobe Abschätzung der Elektronendichte direkt nach dem Ende des Anregungspulses zu machen, wurden die beiden Extremwerte in Gleichung (5.6) eingesetzt. Die Elektronendichte ergibt sich dadurch im Bereich zwischen  $2,4 \times 10^7 \text{ mm}^{-3}$  und  $7,1 \times 10^7 \text{ mm}^{-3}$ . Verglichen mit der totalen Elektronendichte während des Anregungspulses, die in Kapitel 3.3 zu  $3,2 \times 10^{12} \text{ mm}^{-3}$  abgeschätzt wurde, ist der Wert nahezu verschwindend gering.

### 5.3 Einsatz als Lichtquelle

Wie bereits in der Einführung dargestellt wurde, ist die zweite Argon-Excimeremission auch für den Einsatz als Lichtquelle interessant. Lichtquellen, die auf der Emission von gasförmigem Argon bei Elektronenstrahlanregung beruhen, sind bereits kommerziell verfügbar [14].

Lichtquellen dieser Art werden bisher hauptsächlich in der Massenspektrometrie eingesetzt, denn Photonen im VUV-Wellenlängenbereich haben die passende Energie, um eine Vielzahl verschiedener Analytmoleküle zu ionisieren [17]. Die Photoionisation (SPI)<sup>1</sup> durch VUV-Photonen erfolgt dabei meist fragmentfrei, was

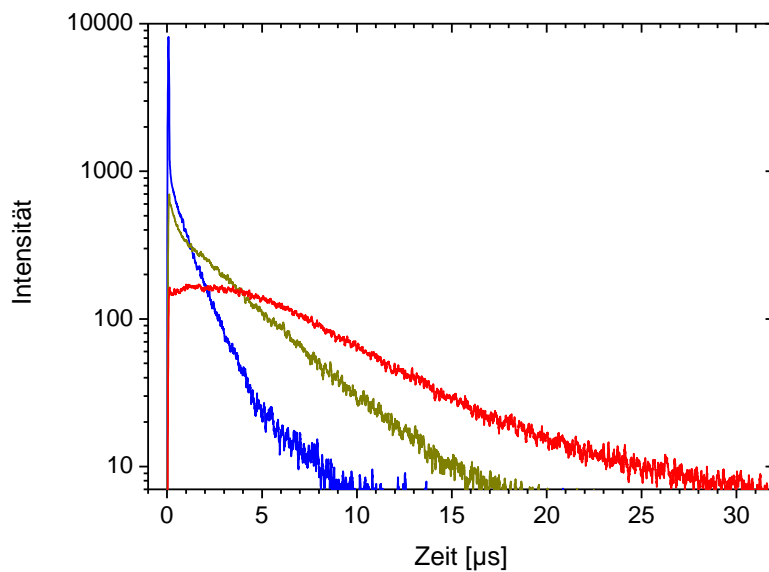
---

<sup>1</sup> SPI steht für Single Photon Ionization. Das Photon hat also genug Energie das Analytmolekül in einem Schritt ionisiert.

bedeutet, dass das Analytmolekül bei der Ionisation nicht zerbricht. Dies ist ein Vorteil gegenüber den herkömmlichen Ionisationsmethoden in Massenspektrometern (MS), bei denen manche fragilen Moleküle durch den unsanften Ionisationsprozess nur noch als Fragmente nachgewiesen werden können. Hohe Nachweiseffizienzen wurden durch die Kombination einer Edelgaslichtquelle mit einem Quadrupol-Massenspektrometer erreicht [16]. Auch der Einsatz in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) wurde erfolgreich demonstriert [15].

Es war nun zum einen die Frage, ob die absolute Lichtleistung dieser Lichtquellen durch den Wechsel zur Flüssigphase gesteigert werden kann. In den bisherigen Lichtquellen scheidet die Erhöhung der Lichtleistung an der Überhitzung der Eintrittsmembran. Bei einer Elektronenstromdichte von etwa  $10 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  beginnt die Membran zu glühen und wird in ihrer Struktur beschädigt. Im flüssigen Argon sollte eine bessere Kühlung der Membran diese Grenze nach oben schieben. Die Tests zeigten aber, dass das flüssige Argon bereits bei einem eingekoppelten Elektronenstrom von etwa  $2 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  zu verdampfen beginnt (siehe Kapitel 3.3). Dies führt zur Bläschenbildung im flüssigen Argon an der Membranoberfläche. Es zeigte sich, dass durch diese lokale Bläschenbildung die Lichtemission großen Intensitätsschwankungen unterliegt. Außerdem wird vermutet, dass durch die mit der Bläschenbildung einhergehenden Druckschwankungen, die Eintrittsmembran beschädigt werden könnte. Zusammen mit dem Aspekt der sinkenden Effizienz der Lichtemission beim Übergang von gasförmigem zu flüssigem Argon (siehe Kapitel 5.1) ist daher die Verwendung von flüssigem Argon in Lichtquellen mit kontinuierlicher Lichtemission wenig attraktiv.

Eine zweite Untersuchung bezüglich einer möglichen Anwendung der flüssigen Argonemission als Lichtquelle konzentriert sich auf den Aspekt der Pulsbarkeit der Lichtemission. Für den Einsatz der Lichtquelle in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer wäre eine gute Pulsbarkeit im Bereich einiger Nanosekunden wünschenswert [15], da die Photonen nur zu einem bestimmten Zeitpunkt im Zyklus des TOF-MS Detektionsprozesses benötigt werden. Die zeitliche Emission der VUV-Strahlung aus den Lichtquellen, die Argon in der Gasphase verwenden, erfolgt aber auf einer Zeitskala von mehreren Mikrosekunden nach gepulster Anregung [110]. Der Grund dafür sind die in der Gasphase langsameren Abläufe der Bildungsprozesse, die letztendlich zur Excimerbildung und sukzessive zur Lichtemission führen (siehe Kapitel 2.2). Ein entscheidender Punkt ist dabei die langsame Thermalisierung und damit auch verzögerte Rekombination der Elektronen und Argonionen in der Gasphase. Die Ratenkonstanten der meisten Prozesse skalieren mit der Argondichte. Der Prozess der Lichtemission im Argon lässt sich daher auch durch eine Druckerhöhung in der Gasphase beschleunigen. Eine Dichte wie im flüssigen Argon lässt sich aber mit der beschriebenen Technik nicht erreichen, da die Keramikeintrittsmembran nur einer Druckbelastung von maximal 10 bar standhält. Trotz einer guten Pulsbarkeit des Elektronenstrahls [12, 13], lassen sich daher mit gasförmigem Argon keine entsprechend kurz gepulsten Lichtquellen realisieren.



**Abbildung 5-2:** Zeitspektrum der Emissionen von flüssigem (blaue Linie) und gasförmigem (1300 mbar, 295 K: rote Linie; 1300 mbar, 90 K: gelbe Linie) Argon, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 127 nm. Für die Anregung wurden jeweils Pulse von 100 ns Dauer aus der Elektronenkanone verwendet. Die Spektren wurden alle auf die gleiche Fläche normiert.

Um den Vorteil zu untersuchen, den die Emission des flüssigen Argons gegenüber gasförmigem Argon bezüglich dieser Anwendung bietet, wurden zum Vergleich Zeitspektren in beiden Aggregatzuständen bei sonst gleichen Anregungsbedingungen vermessen. In Abbildung 5-2 sind die bei einer Wellenlänge von 127 nm gemessenen Zeitspektren der Emissionen verglichen. Die Anregung erfolgte mit etwa 100 ns langen Pulsen aus der Elektronenkanone. Neben dem Zeitspektrum von flüssigem Argon (85 K, 800 mbar) sind auch die Zeitspektren von Argon bei Zimmertemperatur ( $\sim 295$  K, 1300 mbar)<sup>1</sup> und gekühltem Argon ( $\sim 90$  K, 1300 mbar) dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Lichtemission in der Tat mit zunehmender Argondichte schneller wird. Im warmen Argongas wird das Zeitspektrum dominiert von der Rekombinationszeit der Elektronen und Ionenpaare (vgl. Referenz [69]). Im kalten Argongas scheint die Rekombination nach etwa 2  $\mu$ s abgeschlossen zu sein. Danach zeigt sich die ungestörte exponentiell abfallende Intensität der Emission der Triplett-Excimere. Für die mittlere Lebensdauer des Triplett-Excimers im kalten gasförmigen Argon wurde ein Wert von  $3,5 \pm 0,1$   $\mu$ s ermittelt. Dieser Wert stimmt gut mit Messwerten aus der Literatur

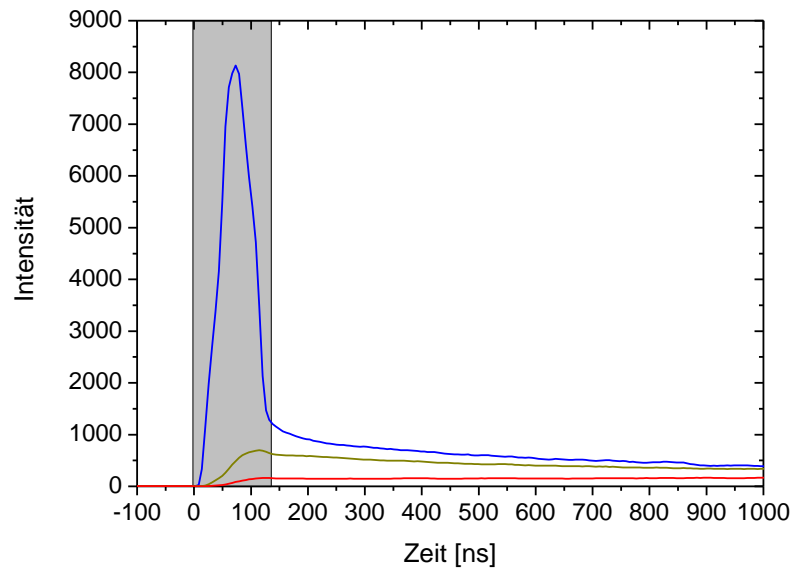
<sup>1</sup> 1300 mbar war der maximal zulässige Druck für das verwendete Gassystem, da der Umwälzkompressor nur bis zu diesem Druck ausgelegt war.

[55] überein. Im flüssigen Argon ist die Rekombination hingegen sehr schnell ( $\sim 1$  ns vgl. Kapitel 2.2) und kann deshalb nicht im hier gezeigten Zeitspektrum beobachtet werden. Es zeigen sich stattdessen die zwei nahezu ungestörten Zeitkonstanten der Emission des Singulett- und Triplett-Excimers (vgl. Kapitel 4.2 und Tabelle 4-1).

Um die „prompte“ Lichtemission für die unterschiedlichen Bedingungen des Argon Szintillationsmediums zu quantifizieren, wurde die integrierte Lichtemission in den ersten 130 ns nach Beginn des Anregungspulses mit dem Integral über die gesamte Lichtemission pro Anregungspuls verglichen. Bei dieser Auswertung ergibt sich, dass im flüssigen Argon etwa 32% des gesamten VUV-Lichts binnen der ersten 130 ns emittiert werden, während im kalten bzw. warmen Gas nur 3 bzw. 0,5% der Lichtemission in dieses Zeitintervall fallen. In Abbildung 5-3 sind die drei Zeitspektren im Zeitbereich des Anregungspulses mit linearer Intensitätsauftragung und zusammen mit dem als „prompte“ Emission definierten Zeitintervall gezeigt.

Die Zeitstruktur der zweiten Excimerkontinuumsemission ist im flüssigen Argon also durchaus schnell. Daraus ergibt sich ein Vorteil für die Realisierung von gepulsten VUV-Lichtquellen. Die prompte Emission könnte sogar noch verstärkt werden, wenn es gelingt, gezielt den Singulett-Zustand des Argon-Excimermoleküls zu besetzen. Ein Prozess wie er in Kapitel 5.2 (Gleichung 5.1) diskutiert wird wäre dazu in der Lage. Zukünftige Tests werden zeigen, ob bei einer größeren Pulsenergie und einer damit größeren Elektronendichte der prompte Anteil der Emission dem Modell entsprechend noch weiter zunimmt. Es wird dabei auch interessant sein zu sehen, wo die Grenze für die Argon Verdampfung und Bläschenbildung bei gepulster Elektronenstrahlanregung liegt. Diese Grenze konnte im derzeitigen Aufbau bisher nicht erreicht werden.





**Abbildung 5-3:** Gezeigt sind nochmals die Daten aus Abbildung 5-2 in einer Vergrößerten Darstellung in der Anfangsphase der Emission und mit linearer Intensitätsauftragung. Das Zeitfenster für das die Emission als „prompt“ definiert wurde ist grau markiert.



## 6 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Emissionsspektrum von flüssigem Argon im Detail studiert. Es hat sich gezeigt, dass die intensivste Emission bei dem sogenannten zweiten Argon-Excimerkontinuum im VUV-Spektralbereich auftritt. Die Zeitstruktur dieser Emission kann durch die unterschiedlichen Zerfallswahrscheinlichkeiten von Argon-Excimermolekülen im Singulett- und Triplett-Zustand zurückgeführt werden. Eine genauere Studie der Intensitätsverhältnisse dieser beiden Emissionen kann wichtige Beiträge zur Teilchenidentifikation ergeben.

Mit den verwendeten Anregungsteilchen und den Anregungsbedingungen, variiert das Verhältnis in dem Singulett- und Triplett-Zustände gebildet werden (siehe Kapitel 2.3), was wiederum einen Einfluss auf die Zeitstruktur der Lichtemission hat. Einige Detektoren mit flüssigem Argon als Szintillationsmedium benutzen die unterschiedliche Zeitstruktur der Emission zur Identifikation des Anregungsteilchens. Bisher ist aber noch nicht eindeutig geklärt, welcher Mechanismus das Verhältnis von Singulett- und Triplett-Bildung im Anregungsprozess beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit hat sich gezeigt, dass ein Modell, welches ein Mischen der Singulett- und Triplett-Zustände („mixing“) durch Elektronenstoß berücksichtigt (Gleichung 2.13 bzw. 5.1), die Messdaten gut beschreiben kann.

Durch dieses Modell lässt sich das Ansteigen der Intensität während des Anregungspulses gut modellieren. Das „mixing“-Modell ist aber nicht ohne weiteres auf eine Anregung mit einzelnen Teilchen übertragbar, da in diesem Fall der „Anregungspuls“ viel kürzer ist. Zukünftige Messungen sollen zeigen, ob dieses Modell auch bei anderen Anregungsbedingungen gute Vorhersagen macht. Derzeit werden aus diesem Grund auch Messungen mit unterschiedlichen Ionen als Anregungsteilchen durchgeführt. Ergebnisse werden in einer kommenden Arbeit publiziert [34]. Für den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsaufbau mit Elektronenstrahlanregung ist geplant, die Pulsung zu verbessern um die Emission in Abhängigkeit von der eingekoppelten Leistungsdichte untersuchen und kürzere Zeitstrukturen auflösen zu können. Außerdem ist es denkbar, die Szintillation in Abhängigkeit eines elektrischen Driffeldes zu vermessen. Aus Studien mit Teilchendetektoren, die häufig mit einem Driffeld betrieben werden, ist bekannt, dass die Rekombination und damit die Szintillation im flüssigen Edelgas als Medium in komplizierter Weise von einem angelegten elektrischen Feld abhängen [62].

Wie gezeigt wurde, gibt es weitere, wenn auch schwache Emissionsstrukturen im Spektrum von flüssigem Argon. Diese Strukturen sind wohl für eine sinnvolle Nutzung in Detektoren, die konstruiert wurden, um nach Dunkler Materie (WIMP'S) zu suchen, zu schwach. In diesen Detektoren erwartet man pro detektiertem WIMP nur wenige VUV-Photonen aus dem zweiten Argon-Excimerkontinuum. Eine Emissionsstruktur, die um etwa 3 Größenordnungen schwächer ist, spielt für diese Anwendung also kaum eine Rolle. Ein Vorteil hin-

gegen ist die Verfügbarkeit von effizienten und kostengünstigeren Detektoren im sichtbaren und nahen infraroten Wellenlängenbereich im Vergleich zum nur schwer zugänglichen VUV-Wellenlängenbereich. Deshalb wird in der Literatur auch über die Nutzung der langwelligen Emissionsstrukturen nachgedacht [98]. Besonders in der Hochenergiephysik sind die in Detektoren deponierten Energien hoch genug um, auch im langwelligen Wellenlängenbereich genug Szintillationslicht zu erzeugen. Erste Messdaten aus Experimenten mit Ionenstrahlen deuten an, dass das Verhältnis von emittiertem VUV-Licht zu emittiertem längerwelligen Licht stark vom Anregungsteilchen selbst abhängt. Wird diese Beobachtung in derzeit vorbereiteten Experimenten mit Ionenstrahlanregung bestätigt, wäre dieser Aspekt eine weitere Möglichkeit das ursprüngliche Anregungsteilchen zu identifizieren.

Emissionen, die durch Verunreinigungen im flüssigen Argon hervorgerufen werden, konnten in der vorliegenden Arbeit bisher nur qualitativ untersucht werden. Zukünftige Szintillationsmessungen mit quantitativer Beimischung von Verunreinigungen könnten dazu beitragen, Energietransferprozesse und den Szintillationsprozess an sich besser zu verstehen. Besonders möchte ich hier auf die Szintillation der Xenonverunreinigung im flüssigen Argon hinweisen. Für die Zeitstruktur dieser Emission wurde in dieser Arbeit ein plausibles Modell gefunden (vgl. Gleichung 4.3). Eine Bestätigung des Modells steht aber noch aus. Für eine Anwendung ist besonders interessant, dass eine Beimischung von Xenon zum flüssigen Argon in wellenlängenintegralen Detektoren zu einer verbesserten Teilchenidentifikation im Detektor führen kann [65]. Es könnte durchaus sein, dass die Teilchenidentifikation weiter verbessert werden kann, wenn berücksichtigt wird, dass die Xenonverunreinigung bei einer anderen Wellenlänge emittiert als das Argon selbst. Der Einsatz zweier unterschiedlicher Detektortypen, einer sensitiv für das Szintillationslicht von Argon, der andere nur für das Szintillationslicht der Xenonverunreinigung, wäre hier in der Anwendung denkbar. Auch die Emission von weiteren Beimischungen zum flüssigen Argon könnte interessant sein, zum einen, um evtl. wie durch das Xenon die Teilchenidentifikation in Detektoren zu verbessern oder zum anderen um die Wellenlänge der Emission in einen Bereich zu verlagern, in dem die Detektion sich einfacher gestaltet als im VUV-Wellenlängenbereich.

Die Messergebnisse zeigen, dass der Einsatz von flüssigem Argon als Szintillationsmedium in elektronenstrahlgepumpten Lichtquellen sinnvoll ist, sobald es auf eine kurze Pulsung der Lichtquelle ankommt. Trotz einer generell schlechteren Szintillationseffizienz im Vergleich zur Gasphase wird im Zeitbereich während der Elektronenstrahlanregung wesentlich mehr Licht emittiert als in der Gasphase. Es muss sich erst noch zeigen, ob der generell höhere Aufwand beim Bau einer VUV-Lichtquelle mit flüssigem Argon als Szintillationsmedium lohnt. Die Ver-

wendung von gasförmigem Argon bei Raumtemperatur und hohem Druck<sup>1</sup> stellt auf jeden Fall eine kostengünstigere Alternative dar.

Für die Anwendung bei der Suche nach WIMPs, spielt reines flüssiges Xenon eine mindestens so wichtige Rolle wie das hier untersuchte flüssige Argon. Viele großvolumige Detektoren, die aktuell in Untergrundlabors eingerichtet sind, arbeiten mit flüssigem Xenon als Szintillationsmedium. Einige von ihnen gelten als die erfolgversprechendsten Experimente auf diesem Gebiet [24-27]. Die Untersuchung von reinem flüssigem Xenon in der vorgestellten Apparatur ist daher ebenfalls für die nahe Zukunft geplant. Nur aufgrund des großen Einflusses, den eine Xenonverunreinigung auf die Szintillation von flüssigem Argon ausübt, wurde bisher von einer Benutzung der Apparatur mit Xenon abgesehen.

---

<sup>1</sup> Bei etwa 10 bar Argondruck verkürzt sich die Zeitkonstante der Argon Emission im gasförmigen Argon bei Raumtemperatur auf etwa 20 ns [111]. Die Lichtemission ist damit bereits ähnlich „schnell“ wie im flüssigen Argon.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Einige seien besonders hervorgehoben.

Bei Herrn Privatdozent Dr. Andreas Ulrich möchte ich mich sehr herzlich für die Überlassung dieser Arbeit und die erstklassige Betreuung während der Arbeit bedanken. Er stand mir allezeit mit Rat und Tat zur Seite und hat mir mit seiner Begeisterung für Physik viele unentbehrliche Anregungen gegeben.

Herrn Prof. Dr. R. Krücken möchte ich für die freundliche Aufnahme an seinem Institut danken.

Herrn Dr. Jochen Wieser danke ich für die vielen sehr hilfreichen Tipps, die er mir während der Arbeit gegeben hat und für die tatkräftige Hilfe beim anfertigen des Wärmetauschers.

Bei den weiteren Mitgliedern unserer Arbeitsgemeinschaft Thomas Dandl, Martin Hofmann, Alexander Fedenev und Alexander Neumeier möchte ich mich für die vielen Anregungen, wissenschaftlichen Diskussionen sowie für die Hilfe bei den Experimenten bedanken.

Bei Frau Dr. Teresa Marrodán-Undagoitia bedanke ich mich für die spannenden wissenschaftlichen Diskussionen und dafür, dass sie die Thematik der Szintillationsdetektoren an unsere Arbeitsgruppe herangetragen hat.

Bei Herrn Ralf Lang und Herrn Michael Klöckner von der Werkstatt des Institutes E12, möchte ich mich für die schnelle und präzise Anfertigung vieler benötigter Bauteile bedanken. Herrn Dominik Seiler danke ich für die glänzende Bedampfung des Ellipsenspiegels.

Mein Dank gilt auch allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls E12 und des Beschleunigerlaboratoriums, die bisher nicht namentlich erwähnt wurden, zum einen für die unkomplizierte Hilfe bei vielen Problemen und zum anderen für die schöne Zeit während des Erstellens dieser Doktorarbeit.

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fakultät für Physik der TU-München. Als Mitarbeiter des Projektes „Detektion von sicherheitsrelevanten Substanzen in schwer zugänglichen Orten (SAFE INSIDE)“ (Förderkennzeichen: 13N9523) danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für dessen finanzielle Unterstützung.

Einen besonders herzlichen Dank möchte ich an meine Eltern richten, die mich während des gesamten Studiums immer großzügig und liebevoll unterstützt haben.





## Literaturverzeichnis

- [1] T. Heindl, et al., *Table-top setup for investigating the scintillation properties of liquid argon*. JINST **6** (2011).
- [2] T. Heindl, et al., *The scintillation of liquid argon*. Epl-Europhys. Lett. **91** (2010) 62002.
- [3] A. Morozov, T. Heindl, R. Krücken, A. Ulrich, and J. Wieser, *Conversion efficiencies of electron beam energy to vacuum ultraviolet light for Ne, Ar, Kr, and Xe excited with continuous electron beams*. J. Appl. Phys. **103** (2008).
- [4] E. Aprile, A.E. Bolotnikov, A.I. Bolozdynya, and T. Doke. *Noble gas detectors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim Germany (2006).
- [5] W.R. Hunter, *Optics in the vacuum ultraviolet*. Electr. Opt. Syst. Des. **5** (1973) 16.
- [6] J. Jortner, L. Meyer, S.A. Rice, and E.G. Wilson, *Localized excitations in condensed Ne, Ar, Kr and Xe*. J. Chem. Phys. **42** (1965) 4250.
- [7] O. Cheshnovsky, B. Raz, and J. Jortner, *Emission-spectra of deep impurity states in solid and liquid rare-gas alloys*. J. Chem. Phys. **57** (1972) 4628.
- [8] N.G. Basov, et al., *Luminescence of condensed Xe, Kr, Ar and their mixtures in vacuum region of spectrum under excitation by fast electrons*. J. Lumin. **1-2** (1970) 834.
- [9] E. Morikawa, R. Reininger, P. Gürtler, V. Saile, and P. Laporte, *Argon, krypton, and xenon excimer luminescence - from the dilute gas to the condensed phase*. J. Chem. Phys. **91** (1989) 1469.
- [10] J. Wieser, D.E. Murnick, A. Ulrich, H.A. Huggins, A. Liddle, and W.L. Brown, *Vacuum ultraviolet rare gas excimer light source*. Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 1360.
- [11] A. Fedenev, A. Morozov, R. Krücken, S. Schoop, J. Wieser, and A. Ulrich, *Applications of a broadband electron-beam pumped XUV radiation source*. J. Phys. D Appl. Phys. **37** (2004) 1586.

- [12] A. Morozov, R. Krücken, J. Wieser, and A. Ulrich, *Gas kinetic studies using a table-top set-up with electron beam excitation: Quenching of molecular nitrogen emission by water vapour*. Eur. Phys. J. D **33** (2005) 207.
- [13] A. Morozov, T. Heindl, J. Wieser, R. Krücken, and A. Ulrich, *Influence of pressure on the relative population of the two lowest vibrational levels of the  $C^3\Pi_u$  state of nitrogen for electron beam excitation*. Eur. Phys. J. D **46** (2008) 51.
- [14] Firma: OPTIMARE Analytik GmbH & Co. KG, Wilhelmshaven  
Produkt: *E-Lux*, online: <http://www.optimare.de/>
- [15] F. Mühlberger, T. Streibel, J. Wieser, A. Ulrich, and R. Zimmermann, *Single photon ionization time-of-flight mass spectrometry with a pulsed electron beam pumped excimer vuv lamp for on-line gas analysis: Setup and first results on cigarette smoke and human breath*. Anal. Chem. **77** (2005) 7408.
- [16] F. Mühlberger, J. Wieser, A. Morozov, A. Ulrich, and R. Zimmermann, *Single-photon ionization quadrupole mass spectrometry with an electron beam pumped excimer light source*. Anal. Chem. **77** (2005) 2218.
- [17] E. Schramm, et al., *Determination of the ionization potentials of security-relevant substances with single photon ionization mass spectrometry using synchrotron radiation*. Appl. Spectrosc. **62** (2008) 238.
- [18] M.I. Lopes and V. Chepel, *Liquid rare gas detectors: Recent developments and applications*. IEEE T. Dielect. El. In. **10** (2003) 994.
- [19] A. Curioni, *Noble liquid detectors for fundamental physics and applications*. Nucl. Phys. B-Proc. Sup. **197** (2009) 48.
- [20] R. Acciarri, et al., *The WArP experiment*. J. Phys. Conf. Ser. **203** (2010) 012006.
- [21] V. Boccone and the ArDM collaboration, *The ArDM project: A liquid argon TPC for dark matter detection*. J. Phys. Conf. Ser. **160** (2009) 012032.
- [22] E. Aprile, et al., *The XENON dark matter search experiment*. New Astron. Rev. **49** (2005) 289.
- [23] M. Boulay and A. Hime, *Technique for direct detection of weakly interacting massive particles using scintillation time discrimination in liquid argon*. Astropart. Phys. **25** (2006) 179.

- [24] A. Minamino, *XMASS experiment, dark matter search with liquid xenon detector*. Nucl. Instrum. Meth. A **623** (2010) 448.
- [25] D.N. McKinsey, et al., *The LUX dark matter search*. J. Phys. Conf. Ser. **203** (2010) 012026.
- [26] V.N. Lebedenko, et al., *Results from the first science run of the ZEPLIN-III dark matter search experiment*. Phys. Rev. D. **80** (2009) 052010.
- [27] XENON100 Collaboration, et al., *Dark matter results from 100 live days of XENON100 data*. ArXiv e-prints (2011).
- [28] G. Bertone, *The moment of truth for WIMP dark matter*. Nature **468** (2010) 389.
- [29] Y. Tanaka, *Continuous emission spectra of rare gases in the vacuum ultraviolet region*. J. Opt. Soc. Am. **45** (1955) 710.
- [30] A. Ulrich, et al., *Heavy-ion excitation of rare-gas excimers*. J. Appl. Phys. **62** (1987) 357.
- [31] W. Krötz, A. Ulrich, B. Busch, G. Ribitzki, and J. Wieser, *3rd excimer continuum of argon excited by a heavy-ion beam*. Phys. Rev. A **43** (1991) 6089.
- [32] J. Wieser, A. Ulrich, A. Fedenev, and M. Salvermoser, *Novel pathways to the assignment of the third rare gas excimer continua*. Opt. Commun. **173** (2000) 233.
- [33] B. Busch, A. Ulrich, W. Krötz, and G. Ribitzki, *Heavy ion excitation of solid rare gases*. Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 1172.
- [34] M. Hofmann, Dissertation, Technische Universität München.
- [35] H. Bethe, *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*. Annalen der Physik **397** (1930) 325.
- [36] J. Lindhard, M. Scharff, and H.E. Schiott, *Range concepts and heavy ion ranges. (notes on atomic collisions, II.)*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33** (1963) 1.
- [37] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, *The stopping and range of ions in matter*. volume **1**, Pergamon, New York (1985).

- [38] W.D. Wilson, L.G. Haggmark, and J.P. Biersack, *Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region*. Phys. Rev. B **15** (1977) 2458.
- [39] F. Bezrukov, F. Kahlhoefer, and M. Lindner, *Interplay between scintillation and ionization in liquid xenon dark matter searches*. ArXiv e-prints (2010).
- [40] D. Gastler, et al., *Measurement of scintillation efficiency for nuclear recoils in liquid argon*. ArXiv e-prints (2010).
- [41] M. Miyajima, et al., *Average energy expended per ion pair in liquid argon*. Phys. Rev. A **9** (1974) 1438.
- [42] T. Doke, A. Hitachi, J. Kikuchi, K. Masuda, H. Okada, and E. Shibamura, *Absolute scintillation yields in liquid argon and xenon for various particles*. Jpn. J. Appl. Phys. 1 **41** (2002) 1538.
- [43] T. Takahashi, et al., *Average energy expended per ion pair in liquid xenon*. Phys. Rev. A **12** (1975) 1771.
- [44] S.D. Druger and R.S. Knox, *Theory of trapped-hole centers in rare-gas solids*. J. Chem. Phys. **50** (1969) 3143.
- [45] A. Hitachi, *Exciton kinetics in condensed rare-gases*. J. Chem. Phys. **80** (1984) 745.
- [46] U. Sowada, J.M. Warman, and M.P. Dehaas, *Hot-electron thermalization in solid and liquid argon, krypton, and xenon*. Phys. Rev. B **25** (1982) 3434.
- [47] L. Onsager, *Initial recombination of ions*. Phys. Rev. **54** (1938) 554.
- [48] M. Jaskolski and M. Wojcik, *Electron-ion recombination in radiation tracks in liquid argon: A computer simulation study*. Res. Chem. Intermediat. **35** (2009) 453.
- [49] E. Aprile, W.H.M. Ku, and J. Park, *Delta-electron production and the ultimate energy resolution of liquid argon ionization detectors*. IEEE T. Nucl. Sci. **35** (1988) 37.
- [50] J. Thomas, D.A. Imel, and S. Biller, *Statistics of charge collection in liquid argon and liquid xenon*. Phys. Rev. A **38** (1988) 5793.

- [51] E. Shibamura, K. Masuda, T. Doke, and A. Hitachi, *Test of the recombination model for the energy resolution in an ionization-chamber filled with liquid argon or xenon*. Jpn. J. Appl. Phys. 1 **34** (1995) 1897.
- [52] A. Gedanken, J. Jortner, B. Raz, and A. Szoke, *Electronic energy transfer phenomena in rare gases*. J. Chem. Phys. **57** (1972) 3456.
- [53] B.A. Lengyel, *Lasers*. second edition, Wiley, New York (1971).
- [54] Y. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader, and N.A. Team, *Nist atomic spectra database (version 4.0)*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2010). online: <http://physics.nist.gov/asd>
- [55] D.C. Lorents, *Physics of electron-beam excited rare-gases at high-densities*. Physica B & C **82** (1976) 19.
- [56] M. Martin, *Exciton self-trapping in rare-gas crystals*. J. Chem. Phys. **54** (1971) 3289.
- [57] R.S. Mulliken, *Potential curves of diatomic rare-gas molecules and their ions, with particular reference to Xe<sub>2</sub>*. J. Chem. Phys. (1970) 5170.
- [58] J.H. Yates, W.C. Ermler, N.W. Winter, P.A. Christiansen, Y.S. Lee, and K.S. Pitzer, *Ab initio potential energy curves for the low-lying electronic states of the argon excimer*. J. Chem. Phys. **79** (1983) 6145.
- [59] E.A. Colbourn and A.E. Douglas, *The spectrum and ground state potential curve of Ar<sub>2</sub>*. J. Chem. Phys. **65** (1976) 1741.
- [60] G. Nowak, L. Frey, and J. Fricke, *Ar<sub>2</sub><sup>\*</sup>, Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup> and Xe<sub>2</sub><sup>\*</sup> excimer formation from metastable and alpha-particle impact on solid rare-gas layers*. J. Phys. B-At. Mol. Opt. **18** (1985) 2851.
- [61] N.B. Vargaftik, *Handbook of physical properties of liquids and gases - pure substances and mixtures*, second edition, Hemisphere Pub. Corp., Washington USA (1983).
- [62] S. Kubota, M. Hishida, M. Suzuki, and J.Z. Ruan, *Dynamical behavior of free-electrons in the recombination process in liquid argon, krypton, and xenon*. Phys. Rev. B **20** (1979) 3486.
- [63] A. Hitachi, T. Takahashi, N. Funayama, K. Masuda, J. Kikuchi, and T. Doke, *Effect of ionization density on the time-dependence of luminescence from liquid argon and xenon*. Phys. Rev. B **27** (1983) 5279.

- [64] M.J. Carvalho and G. Klein, *Luminescence decay in condensed argon under high-energy excitation*. J. Lumin. **18-9** (1979) 487.
- [65] P. Peiffer and et al., *Pulse shape analysis of scintillation signals from pure and xenon-doped liquid argon for radioactive background identification*. JINST **3** (2008) P08007.
- [66] W. Lippincott, et al., *Scintillation time dependence and pulse shape discrimination in liquid argon*. Phys. Rev. C **78** (2008) 035801.
- [67] J. Bretagne, J. Godart, and V. Puech, *Kinetic-study of electron-beam excited argon*. Beit. Plasmaphys.-Cont. **23** (1983) 295.
- [68] M.V. McCusker and C.K. ed Rhodes, *Excimer lasers*. Chapt. **3**, Topics in Applied Physics 30, Springer Berlin, Germany, (1984).
- [69] G. Ribitzki, A. Ulrich, B. Busch, W. Krötz, J. Wieser, and D.E. Murnick, *Electron-densities and temperatures in a xenon afterglow with heavy-ion excitation*. Phys. Rev. E **50** (1994) 3973.
- [70] T. Heindl, *Die Effizienz Elektronenstrahlangererter Edelgas-Excimer-Lichtquellen*. Diplomarbeit, Technische Universität München (2007).
- [71] D. Mei, *A model of nuclear recoil scintillation efficiency in noble liquids*. Astropart. Phys. **30** (2008) 12.
- [72] W.L. Wiese, J.W. Brault, K. Danzmann, V. Helbig, and M. Kock, *Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon*. Phys. Rev. A **39** (1989) 2461.
- [73] J.E. Chilton, J.B. Boffard, R.S. Schappe, and C.C. Lin, *Measurement of electron-impact excitation into the  $3p^3 4p$  levels of argon using fourier-transform spectroscopy*. Phys. Rev. A **57** (1998) 267.
- [74] A. Ulrich, et al., *Optical gain on the 476.5 nm argon-ion laser line in a gas-target excited by a heavy-ion beam*. Z. Phys. a-Hadron. Nucl. **341** (1991) 111.
- [75] T. Dandl, H. Hagn, T. Heindl, R. Krücken, J. Wieser, and A. Ulrich, *Electron-beam-ignited, high-frequency-driven vacuum ultraviolet excimer light source*. Epl-Europhys. Lett. **94** (2011) 53001.
- [76] H. Langhoff, *The origin of the third continua emitted by excited rare gases*. Opt. Commun. **68** (1988) 31.

- [77] A. Ulrich, *Light emission from particle beam induced plasma*. submitted to: Laser Part. Beams (2011).
- [78] A. Morozov, R. Krücken, A. Ulrich, and J. Wieser, *Spatial distribution of fluorescent light emitted from neon and nitrogen excited by low energy electron beams*. J. Appl. Phys. **100** (2006).
- [79] S. Valkealahti, J. Schou, and R.M. Nieminen, *Energy deposition of keV electrons in light elements*. J. Appl. Phys. **65** (1989) 2258.
- [80] P. Lenard, *Ueber Kathodenstrahlen in Gasen von atmosphärischem Druck und im äussersten Vacuum*. Annalen der Physik **287** (1894) 225.
- [81] R. Steinhuebl, K. Besenthal, N. Koch, and G. Kornfeld, *Development of electron guns for excimer light sources in the vacuum UV*. IEEE T. Electron. Dev. **52** (2005) 884.
- [82] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, *Casino v2.42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users*. Scanning **29** (2007) 92.
- [83] P. Hovington, D. Drouin, and R. Gauvin, *Casino: A new monte carlo code in C language for electron beam interaction*. Scanning **19** (1997) 1.
- [84] A. Morozov, T. Heindl, C. Skrobol, J. Wieser, R. Krücken, and A. Ulrich, *Transmission of similar to 10 keV electron beams through thin ceramic foils: Measurements and monte carlo simulations of electron energy distribution functions*. Eur. Phys. J. D **48** (2008) 383.
- [85] R. Prem, *Untersuchung der Excimerlichtemission von Argon in Abhängigkeit von Temperatur und Gasreinheit*. Diplomarbeit, Technische Universität München (1994).
- [86] A. Morozov, R. Krücken, T. Ottenthal, A. Ulrich, and J. Wieser, *Ultraviolet emission from argon water-vapor mixtures excited with low-energy electron beams*. Appl. Phys. Lett. **86** (2005).
- [87] R. Acciarri, et al., *Effects of nitrogen contamination in liquid argon*. JINST **5** (2010).
- [88] R. Acciarri, et al., *Oxygen contamination in liquid argon: Combined effects on ionization electron charge and scintillation light*. JINST **5** (2010).
- [89] A.R. Striganov and N.S. Sventitskii, *Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms*. IFI/Plenum. XI, New York (1968).

- [90] R. Allison, J. Burns, and A.J. Tuzzolino, *Absolute fluorescent quantum efficiency of sodium salicylate*. J. Opt. Soc. Am. **54** (1964) 747.
- [91] R. Allison, A.J. Tuzzolino, and J. Burns, *Stability of fluorescence of sodium salicylate*. J. Opt. Soc. Am. **54** (1964) 1381.
- [92] W.M. Burton and B.A. Powell, *Fluorescence of tetraphenyl-butadiene in the vacuum ultraviolet*. Appl. Opt. **12** (1973) 87.
- [93] D.N. McKinsey, et al., *Fluorescence efficiencies of thin scintillating films in the extreme ultraviolet spectral region*. Nucl. Instrum. Meth. B **132** (1997) 351.
- [94] P. Laporte, J.L. Subtil, M. Courbon, M. Bon, and L. Vincent, *Vacuum-ultraviolet refractive index of LiF and MgF<sub>2</sub> in the temperature range 80-300 K*. J. Opt. Soc. Am. **73** (1983) 1062.
- [95] N. Ishida, et al., *Attenuation length measurements of scintillation light in liquid rare gases and their mixtures using an improved reflection suppresser*. Nucl. Instrum. Meth. A **384** (1997) 380.
- [96] T. Efthimiopoulos and et al., *Excimer emission spectra of rare gas mixtures using either a supersonic expansion or a heavy-ion-beam excitation*. J. Phys. D Appl. Phys. **30** (1997) 1746.
- [97] O. Cheshnovsky, B. Raz, and J. Jortner, *Temperature dependence of rare gas molecular emission in the vacuum ultraviolet*. Chem. Phys. Lett. **15** (1972) 475.
- [98] A. Buzulutskov, A. Bondar, and A. Grebenuk, *Infrared scintillation yield in gaseous and liquid argon*. ArXiv e-prints (2011).
- [99] E. Clementi, D.L. Raimondi, and W.P. Reinhard, *Atomic screening constants from Scf functions .2. Atoms with 37 to 86 electrons*. J. Chem. Phys. **47** (1967) 1300.
- [100] T. Suemoto and H. Kanzaki, *Time-resolved absorption spectroscopy of self-trapped excitons in condensed Ne, Ar, and Kr*. J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1554.
- [101] J.W. Keto, R.E. Gleason, and F.K. Soley, *Exciton lifetimes in electron beam excited condensed phases of argon and xenon*. J. Chem. Phys. **71** (1979) 2676.



- [102] A.G. Belov, I.Y. Fugol, E.M. Yurtaeva, and O.V. Bazhan, *Luminescence of oxygen-rare gas exciplex compounds in rare gas matrices*. *J. Lumin.* **91** (2000) 107.
- [103] D.E. Johnson, *Rare gas--oxygen emission bands and rare gas continua in the UV and VUV*. *Chem. Phys. Lett.* **238** (1995) 71.
- [104] J.T.H. Dunning and P.J. Hay, *Low-lying electronic states of the rare gas oxides*. *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 3767.
- [105] E.B. Saloman, *Energy levels and observed spectral lines of xenon, Xe I through Xe LIV*. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **33** (2004) 765.
- [106] S. Kubota, M. Hishida, M. Suzuki, and J. Ruan, *Liquid and solid argon, krypton and xenon scintillators*. *Nucl. Instrum. Methods* **196** (1982) 101.
- [107] L. Pages, E. Bertel, H. Joffre, and L. Sklavenitis, *Energy loss, range, and bremsstrahlung yield for 10-keV to 100-MeV electrons in various elements and chemical compounds*. *Atom. Data Nucl. Data* **4** (1972) 1.
- [108] Schnyder.H, S.A. Rice, and L. Meyer, *Electron drift velocities in liquefied argon and krypton at low electric field strengths*. *Phys. Rev.* **1** (1966) 127.
- [109] K. Shinsaka, M. Codama, T. Srithanratana, M. Yamamoto, and Y. Hatano, *Electron-ion recombination rate constants in gaseous, liquid, and solid argon*. *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 7529.
- [110] N. Thonnard and G.S. Hurst, *Time-dependent study of vacuum-ultraviolet emission in argon*. *Phys. Rev. A* **5** (1972) 1110.
- [111] H.A. Koehler, L.J. Ferderber, D.L. Redhead, and P.J. Ebert, *Vacuum-ultraviolet emission from high-pressure xenon and argon excited by high-current relativistic electron beams*. *Phys. Rev. A* **9** (1974) 768.