

Interner Bericht  
DESY F41-76/04  
Juni 1976

DESY-Bibliothek  
16. SEP. 1976

Energieübertrag in Benzol-dotierten festen Edelgasen:  
Untersuchungen mit Hilfe der Lumineszenz-Spektroskopie

von

Christiane Ackermann



Energieübertrag in Benzol-dotierten festen Edelgasen:  
Untersuchungen mit Hilfe der Lumineszenz-Spektroskopie

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Christiane Ackermann  
aus Darmstadt

Hamburg 1976

Genehmigt vom Fachbereich Physik der Universität Hamburg

Referent: Prof. Dr. R. Haensel

Koreferent: Prof. Dr. F. Lanzl

Mündliche Prüfung: 21. Mai 1976

Prof. Dr. G. Kramer  
Sprecher des Fachbereichs Physik

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Absorption und Emission; bisherige Ergebnisse	5
2.1. Elektronische Zustände - Absorption	5
2.2. Emission	8
2.3. Bisherige Ergebnisse	10
2.4. Ältere Messungen von Anregungsspektren	12
3. Theoretische Grundlagen	15
3.1. Energieübertragsmechanismen für Benzol-dotierte feste Edelgase	15
3.2. Allgemeiner Überblick	17
3.3. Modelle	21
3.3.1. Diffusionsmodell	22
3.3.2. Dipolmodell	26
3.3.3. Schwache Diffusion	30
3.3.4. Modellaussagen	31
3.4. Höherenergetische Anregungen	35
3.5. Theoretisch erwartete Werte für kritische Radien und Diffusionslängen	37
4. Experiment	40
4.1. Aufbau	40
4.2. Primärmonochromator	42
4.3. Probenpräparation	47
4.4. Kontamination - Zeitabhängigkeit	50
4.5. Sekundärmonochromator, Zählraten und Quantenausbeute	53
5. Benzol in Xenon - Konzentrationsabhängigkeit	56
5.1. Meßergebnisse	56
5.1.1. Reines Xenon	56
5.1.2. Anregungsspektren der Xenon-Emission bei 50 - 1000 ppm Benzol	60
5.1.3. Anregungsspektren der Benzol-Emission von 50 - 1000 ppm Benzol in Xenon	60
5.1.4. Anregungsspektren der Xenon-Emission bei verschiedenen Aufdampftemperaturen	60
5.1.5. Vergleich mit älteren Spektren	62
5.2. Diskussion	64
5.2.1. Energieübertrag	64
5.2.2. Relative Ausbeute - Energieabhängiger Energieübertrag	65

5.2.3.	Verhältnis $\Gamma$ und Übertragseffektivität T	67
5.2.4.	Anregungsspektrum von reinem Xenon	69
5.2.5.	Konzentrationsabhängigkeit der relativen Ausbeute	69
5.2.6.	Tilgungsfaktor Q und Verhältnis $\Gamma$	76
5.2.7.	Relaxation innerhalb der Xenon-Matrix	79
5.2.8.	Weitere Diskussion des Anregungsspektrums von reinem Xenon	87
5.2.9.	Anregungsspektrum der Benzol-Emission	88
5.2.10.	Anregung in den Interbandbereich	88
5.3.	Oberfläche	90
6.	Benzol in Krypton - Konzentrationsabhängigkeit	94
6.1.	Meßergebnisse	94
6.1.1.	Reines Krypton	99
6.1.2.	Anregungsspektren der Krypton-Emission bei 50 - 1000 ppm Benzol	99
6.1.3.	Anregungsspektren der Benzol-Emission von 50 - 1000 ppm Benzol in Krypton	99
6.1.4.	Vergleich mit älteren Spektren	100
6.2.	Diskussion	100
6.2.1.	Energieübertrag	100
6.2.2.	Relative Ausbeute - Energieabhängiger Energieübertrag	100
6.2.3.	Verhältnis $\Gamma$ und Übertragseffektivität T	100
6.2.4.	Anregungsspektrum von reinem Krypton	103
6.2.5.	Konzentrationsabhängigkeit der relativen Ausbeute	103
6.2.6.	Tilgungsfaktor Q und Verhältnis $\Gamma$	107
6.2.7.	Relaxation innerhalb der Krypton-Matrix	109
6.2.8.	Weitere Diskussion des Anregungsspektrums von reinem Krypton	109
6.2.9.	Anregung in den Interbandbereich	109
7.	Benzol : Xenon in Argon	110
7.1.	Xenon in Argon	110
7.1.1.	Meßergebnisse	110
7.1.2.	Die 1250 Å (9.9 eV) - "Emissions"-Bande	115
7.1.3.	Entfaltung der Emissions- und Anregungsspektren der D Bande	116
7.1.4.	Diskussion der Anregungsspektren und Emissionszentren	120
7.2.	Benzol : Xenon in Argon	122
7.2.1.	Meßergebnisse	122
7.2.2.	Relative Xenon-Ausbeute	127
7.2.3.	Bestimmung des kritischen Radius	127

8. Benzol in Xenon - Schichtdickenabhängigkeit	134
8.1. Vorbemerkungen	134
8.2. Meßergebnisse und Diskussion	136
9. Zusammenfassung	144
10. Anhang	146
Tabellen der Größen $Y_R$ , $\Gamma$ , $Q$ und $T$	
Literaturverzeichnis	149



## 1. Einleitung

Feste Edelgase sind aus mehreren Gründen Modellsubstanzen für Festkörper, deren Bausteine durch Van der Waals-Kräfte gebunden werden. Die Kristallbausteine sind Atome, und im kubisch-flächenzentrierten Gitter findet man nur ein Atom in der kleinstmöglichen Elementarzelle. Die Ergebnisse, die man aus der Untersuchung solch einfacher Substanzen gewinnt, können hilfreich sein für das Verständnis komplizierter Molekulkristalle. Feste Edelgase besitzen eine große Energielücke von  $\sim 10$  eV zwischen voll besetztem Valenzband und leerem Leitungsband. Dadurch werden sie zu ausgezeichneten Isolatoren. Zum andern sind sie - wegen des großen optischen Transparenzbereichs - besonders geeignet als Matrixsubstanzen zum Studium eingebauter Gastmoleküle<sup>\*\*</sup> mit niedrigeren Anregungsenergien.

Für die experimentelle Untersuchung fester Edelgase ergibt sich eine Reihe von Schwierigkeiten: Edelgase verfestigen sich erst bei sehr tiefen Temperaturen ( $T \lesssim 70$  K). Eine starke Kontamination der Proben kann deshalb nur durch Arbeiten im Ultrahochvakuum vermieden werden. Zur optischen Anregung benötigt man Photonen im Vakuum-Ultraviolett-Bereich. Deshalb ist Synchrotronstrahlung die geeignete Lichtquelle zur experimentellen Untersuchung fester Edelgase: Das Licht entsteht bereits im Hochvakuum, das Spektrum, ein intensives Kontinuum vom Infrarot bis zum Röntgenbereich, überdeckt den erforderlichen Photonenenergiebereich.

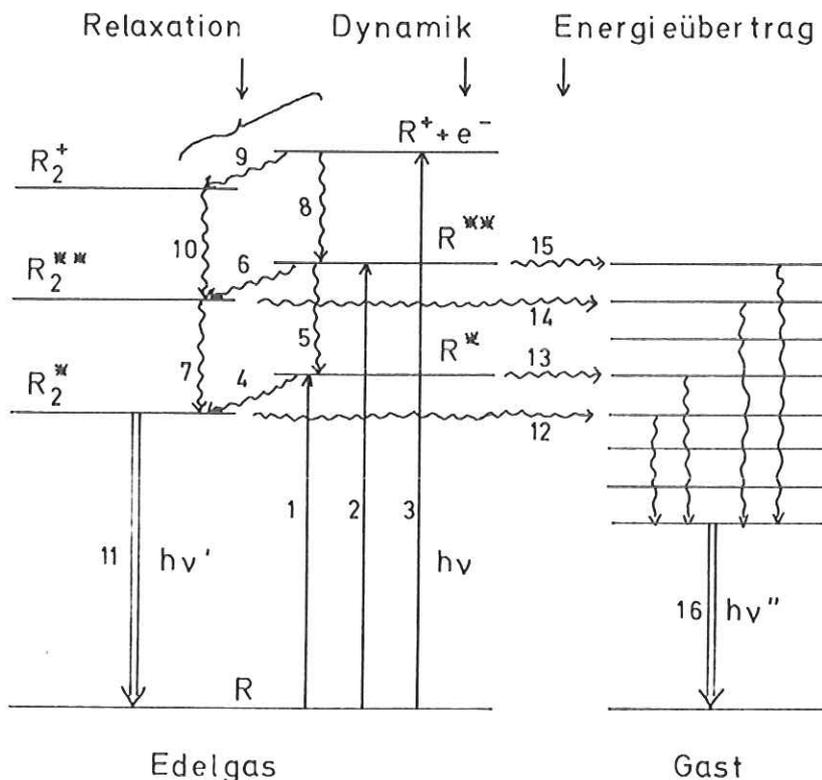
An festen Edelgasen wurden bereits eingehende Untersuchungen der elektronischen Struktur durchgeführt. In Absorptions- und Reflexionsexperimenten wurden die optischen Konstanten über einen weiten Energiebereich bestimmt, in Photoemissionsexperimenten wurde die Struktur von Valenz- und Leitungsband untersucht. Eine Reihe von Fragen blieb ungeklärt, wie z.B. die Ursache für die Breite der niederenergetischen Exzitonabsorptionslinien (für einen Überblick siehe So75). Die Art der Probenpräparation und der Zustand der Oberfläche beeinflussen stets sehr empfindlich das Meßergebnis. Die Untersuchung von Sekundärprozessen, wie z.B. Lumineszenz, sollte weitergehende Informationen liefern, wie die Wechselwirkung angeregter Zustände mit dem Kristall.

In dieser Arbeit wird über Photolumineszenzmessungen an Benzol-dotierten festen Edelgasen berichtet: Feste Edelgase wurden mit Benzol dotiert (Konzentration  $c \leq 1000$  ppm) und optisch angeregt; die Lumineszenzintensität der Edelgase und der Benzol-Gastmoleküle wurde in Abhängigkeit von der Anregungsenergie und der Benzolkonzentration untersucht.

---

<sup>\*\*</sup> Der Kürze wegen wird in dieser Arbeit oft "Moleküle" statt "Atome oder Moleküle" geschrieben.

Die wichtigsten in reinen und dotierten Edelgasen auftretenden Prozesse und die Fragestellungen sind in untenstehender Skizze verdeutlicht:



Die Absorption eines Photons der Energie  $h\nu$  durch ein Edelgasatom  $R$  kann zu folgenden (von  $h\nu$  abhängigen) Prozessen führen: Es wird ein freies Exziton  $R^*$  angeregt (1), dieses relaxiert in ein getrapptes ("self-trapped") Exziton oder angeregtes zweiatomiges Molekül  $R_2^*$  (4) und emittiert ein Photon der Energie  $h\nu'$  (11); diese Emission ist in reinen Edelgasen stets die dominierende und wird als intrinsische Edelgasemission bezeichnet. Durch höherenergetische Photonen werden höherenergetische freie Exzitonen  $R^{**}$  erzeugt (2). Diese können entweder in niederenergetische freie Exzitonen  $R^*$  relaxieren (5) oder in höherenergetische getrappte Exzitonen  $R_2^{**}$  (6) und anschließend in das  $R_2^+$ -Zentrum (7). Anregung in das Leitungsband (3) führt zu Edelgasionen  $R^+$ , die entweder durch Elektroneneinfang (8) in höherenergetische freie Exzitonen  $R^{**}$  oder über Relaxation zu einem Molekülion  $R_2^+$  (9) und nachfolgenden Elektroneneinfang (10) zu einem höherenergetischen getrappten Exziton  $R_2^{**}$  relaxieren können. Die jeweils nachfolgenden möglichen Prozesse ergeben sich unmittelbar aus der Skizze. Die Prozesse 1-11 finden in reinen Edelgasen statt. Bei Dotierung kann die Energie vom Edelgas auf die Gastmoleküle übertragen werden, und zwar von den Zentren  $R_2^*$  (12),  $R^*$  (13),  $R_2^{**}$  (14) oder  $R^{**}$  (15).

Das angeregte Gastmolekül relaxiert bis zum niederstenergetischen Zustand und emittiert Lumineszenzlicht der Energie  $h\nu''$  (16). Auf Grund der hier gegebenen experimentellen Situation kann Energieübertrag vom Edelgas auf die Grenzflächen (Goldunterlage und Kontaminationsbelegung der Oberfläche) nicht vermieden werden, ebenso können angeregte Gastmoleküle ihre Energie an den Grenzflächen abgeben, andererseits kann von den Oberflächenmolekülen die vom Edelgas übertragene Energie an die Gastmoleküle gegeben werden. Die Fragestellungen sind nun folgende:

- a) Dynamik: Wie verhalten sich die durch Lichtabsorption erzeugten freien Exzitonen  $R^*$ ,  $R^{**}$ , sind sie räumlich fest oder wandern sie durch den Kristall?
- b) Relaxation: In Edelgasen erfolgt die Emission praktisch stets von  $R_2^*$ -Zentren aus (11), unabhängig von der Anregungsenergie und -methode (wie mit  $\alpha$ -Teilchen (GRJ73b), Elektronen (FBS75),  $\gamma$ -Strahlung (Cr71), optisch (BHH74)). In welcher Weise erfolgt die Relaxation zu diesem Zustand?
- c) Energieübertrag: Die Tilgung der Edelgasemission durch Gastmoleküle wird auf strahlungslosen Übertrag elektronischer Anregungsenergie zurückgeführt. Welches ist der Transfermechanismus? Findet eine Wanderung der Anregungsenergie im Kristall und nachfolgender Übertrag zu den Gastmolekülen statt, wobei alle Einzelprozesse auf kleine Entfernungen hin stattfinden, oder gibt es eine direkte Wechselwirkung zwischen Edelgasexzitonen und Gastmolekülen über große Entfernungen?

Mit Hilfe der Dotierung und damit des Energieübertrags vom Edelgas zu den Gastmolekülen (Prozesse 12-15) ist es nun möglich, die Relaxation und die Dynamik der Exzitonen im Edelgas abzutasten. Aus den Energietransfermöglichkeiten kann man Rückschlüsse auf Relaxation und Wechselwirkungen auch im reinen Edelgas ziehen.

Aus Untersuchungen von Sekundärprozessen an dotierten Edelgasen erhält man wichtige Informationen über die Wechselwirkungen in diesen Festkörpern. Wir wollen kurz Vor- und Nachteile der verschiedenen Möglichkeiten, wie Lumineszenz und Photoemission, aufzeigen. Photolumineszenz, d.h. Anregung der Lumineszenz mit Photonen, hat gegenüber Anregung mit  $\alpha$ -Teilchen, Elektronen oder Röntgenstrahlung den Vorteil, daß wohldefinierte Zustände angeregt werden. Gegenüber Photoemissionsexperimenten haben Lumineszenzuntersuchungen eine Reihe von Vorteilen: Da die Edelgasexzitonen energetisch unterhalb des Vakuumniveaus liegen, können sie in Photoemission nur indirekt über den Energietransfer zu Gastmolekülen oder den Grenzflächen beobachtet werden (z.B. ORJ75). D.h., man sieht nur die übertragene Energie. In Lumineszenz kann man durch Beobachtung der Emission sowohl von der

Matrix als auch der Dotierung die verbliebene und die abgegebene Intensität nachweisen, was eine beträchtliche Erhöhung der Information darstellt. Durch den Austritt der Photoelektronen laden sich die Edelgase auf und beeinflussen den Elektronenaustritt (z.B. Sc75). Deshalb kann man nur dünne Schichten untersuchen, der Einfluß der Grenzflächen auf das dynamische Verhalten ist sehr groß. Lumineszenz beobachtet man dagegen an praktisch beliebig dicken Proben. Durch Volumen Anregung kann der Einfluß der Grenzflächen minimal gehalten werden, man beobachtet Kristalleffekte. Ein Vorteil von Photoemissionsmessungen besteht darin, daß aus energetischen Gründen nur der Übertrag von freien Exzitonen aus beobachtet wird, während man in Lumineszenz eine Überlagerung des Übertrags von freien und getrappten Exzitonen mißt. Eine exakte Trennung erfordert hohe Meßgenauigkeit.

Es ist naheliegend, Edelgase mit Edelgasen zu dotieren, da so die Störung der Kristalle relativ klein ist. Dies hat aber den Nachteil, daß Matrix- und Gastmission stark überlappen (z.B. FB75). Die Entfaltung wird durch das Auftreten der Emission heteronuklearer Moleküle erschwert. Dagegen liegt die Benzol-Emission mit  $\sim 4,8$  bzw.  $\sim 3,6$  eV weit von den Edelgasmissionen ( $\sim 7-10$  eV) entfernt. Zudem ist Benzol als Grundbaustein zahlreicher organischer Verbindungen bereits intensiv untersucht worden. Für Xenon gibt es außerdem kein Edelgas mit niederenergetischen Anregungen (Radon ist radioaktiv).

In Kapitel 2 werden Absorptions- und Emissionsverhalten der untersuchten Substanzen zusammengestellt. Sie wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht, ihre Kenntnis ist jedoch für das Verständnis des Folgenden nötig. Außerdem werden früher veröffentlichte Spektren, die hier ebenfalls gemessen wurden, und bereits vorliegende Ergebnisse von Lumineszenz- und Photoemissionsmessungen bezüglich Energietransfer zusammengestellt. Kapitel 3 gibt einen Überblick über die theoretischen Grundlagen und die zur Diskussion verwendeten Modelle zusammen mit einigen Vorhersagen. In Kapitel 4 ist kurz das Experiment beschrieben mit Betonung der für diese Messungen besonders kritischen Punkte. In Kapitel 5 werden die Meßergebnisse für Benzol-dotiertes Xenon dargestellt und die Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenzausbeuten sowie die Energieabhängigkeit des Energieübertrags vom Xenon-Kristall auf Benzol-Moleküle und die Relaxation innerhalb des Edelgases diskutiert. Kapitel 6 befaßt sich mit den analogen Messungen und der Diskussion für Benzol-dotiertes Krypton. In Kapitel 7 wird der Energieübertrag von Xenon-Gastatomen auf Benzol-Gastmoleküle in einer Argon-Matrix untersucht; Hauptziel ist die Bestimmung des kritischen Radius' für den Übertrag Xenon $\rightarrow$ Benzol. Am Anfang wird kurz das "reine" System Xenon in Argon beschrieben. Kapitel 8 beschäftigt sich mit einigen Schichtdickenabhängigkeitsmessungen. In Kapitel 9 ist eine kurze Zusammenfassung gegeben. Im Anhang (10) sind Tabellen von Meßergebnissen zusammengestellt.

## 2. Absorption und Emission; bisherige Ergebnisse

In diesem Kapitel werden, soweit notwendig, Absorption und Emissionsspektren der untersuchten Substanzen sowie bisherige Ergebnisse bezüglich Energieübertrag zusammengestellt. Mit "Edelgase" sind im folgenden stets nur Xenon, Krypton und Argon gemeint.

### 2.1. Elektronische Zustände - Absorption

Freie Edelgasatome haben im Grundzustand abgeschlossene Elektronenschalen. Deshalb liegen die ersten elektronischen Anregungen bei hohen Energien im Vakuum-Ultraviolett-Bereich ( $\sim 10$  eV); die Atome sind sehr reaktionsträge. Die Potentialkurve zwischen zwei Edelgasatomen im Grundzustand ist praktisch rein abstoßend. Sie besitzt nur ein sehr flaches Minimum von  $\sim 20$  meV Tiefe bei einem Abstand von  $\sim 4 \text{ \AA}$  zwischen den Atomen; dieser Abstand bestimmt die Gitterkonstante des Festkörpers. Im ersten elektronisch angeregten Zustand dagegen ist das Potential bindend (Mu70).

Der Zusammenhalt der Atome im Festkörper geschieht durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung. Die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur ist eine dichteste Kugelpackung. Der Ionisation des freien Atoms entspricht im Festkörper die Anregung in das Leitungsband; die Energien sind von der gleichen Größenordnung ( $\sim 10$  eV). Statt der gegen die Ionisationsgrenze konvergierenden Rydbergserien im freien Atom findet man im Festkörper wasserstoffähnliche Exzitonserien. Nach dem Wanniermodell ist die Energie  $E_n$  des  $n$ -ten Mitgliedes der Serie durch folgende Formel gegeben:

$$E_n = E_G - \frac{\mu}{2} \frac{e^4}{\hbar^2 \epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_G - B \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.1)$$

Hierin bedeuten:  $E_G$  Bandabstand;  $\mu$  reduzierte Masse des Exzitons;  $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante;  $n$  Hauptquantenzahl;  $B = (\mu e^4)/(2\hbar^2 \epsilon^2)$  Bindungsenergie. Analog den Zuständen des Wasserstoffatoms kann man den Exzitonen Radien  $r_n$  zuordnen:

$$r_n = \frac{\epsilon}{\mu} a_0 \cdot n^2 \quad (2.2)$$

$a_0$  Bohr'scher Wasserstoffradius. Typische Werte sind:

$$r_1 \approx 2 \text{ \AA}; \quad r_2 \approx 8 \text{ \AA}; \quad r_3 \approx 18 \text{ \AA}; \quad \dots$$

Wenn die Kristallitgröße einer polykristallinen Probe etwa den Durchmesser des  $n$ -ten Exzitons hat, kann dieser Zustand (und solche mit größerem  $n$ ) nicht mehr ungestört existieren, im Absorptionsspektrum erscheint die Linie verbreitert durch Lebensdauerverkürzung. Entsprechend der Spin-Bahn-Aufspaltung der Rumpfniveaus im Atom bzw. des Valenzbandes im Festkörper findet man zwei Exzitonenserien. Wegen des kleinen Radius des  $n=1$ -Exzitons ist die Abschirmung zwischen Loch und Elektron geringer als bei den höheren Mitgliedern. Diese Anregung kann noch mit der ersten atomaren Anregung korreliert werden, die experimentell gefundene Energie weicht von der aus Gl. (2.1) bestimmten etwas ab.

In den obersten drei Zeilen von Abb. 2.1 sind rechts die Absorptionsspektren von festem Xenon (Ba62), Krypton (HKK70) und Argon (Ha75) wiedergegeben. Die Absorptionskoeffizienten der Spin-Bahn-aufgespaltenen Exzitonenserien  $n = 1, 2, 3$ ,  $n' = 1, 2$  sind vergleichbar oder größer als die der Interbandübergänge. Die Absolutwerte für das  $n=1$ -Exziton betragen  $\sim 1.1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  für Xenon,  $\sim 1.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  für Krypton und  $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  für Argon; die Eindringtiefe des Lichtes ist mit  $\sim 30 - 100 \text{ \AA}$  sehr klein.

Das Absorptionsspektrum von Xenon-Gastatomen in Argon ist in der dritten Zeile von oben, in der Mitte, wiedergegeben (Ba65). Man findet wieder die Spin-Bahn-aufgespaltene Wannierexzitonenserie  $n = 1, 2, 3, 4$ ,  $n' = 1$  des Xenons. Die Energiewerte  $E_n$  werden durch die reduzierte Masse  $\mu$  und die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von Argon bestimmt; deshalb sind die Absorptionslinien bezüglich reinen Xenons verschoben. Die Schulter bei  $\sim 9 \text{ eV}$  wird der Anregung von dimerem Xenon (= Moleküle, 2 benachbarte Atome) zugeordnet (Ba65, MN74).

Das Absorptionsspektrum von Benzol in den drei Edelgasmatrixen ist in den drei obersten Zeilen ganz links wiedergegeben (GRJ73a). In diesem Bereich, der für den Energieübertrag von Edelgasen allein interessant ist, findet man statt der Rydbergserie des freien Moleküls (K072 und Referenzen darin) Exzitonenserien  $n = 1, 2, 3$ , deren Energiewerte von der Matrix bestimmt werden. Der Anstieg der Absorption zu niedrigen Energien wird dem hochenergetischen Ausläufer der ersten erlaubten Valenzanregung des Benzolmoleküls ( ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ ) zugeordnet (KBS70). Die räumlich stark lokalisierten Intravalenzanregungen von Benzol ( $E \lesssim 7 \text{ eV}$ ) sind nur sehr schwach beeinflusst. Es treten geringe Energieverschiebungen ( $\sim 0.3 \text{ eV}$ ) zu höheren Werten auf, die Zustände des freien Moleküls bleiben nahezu erhalten.

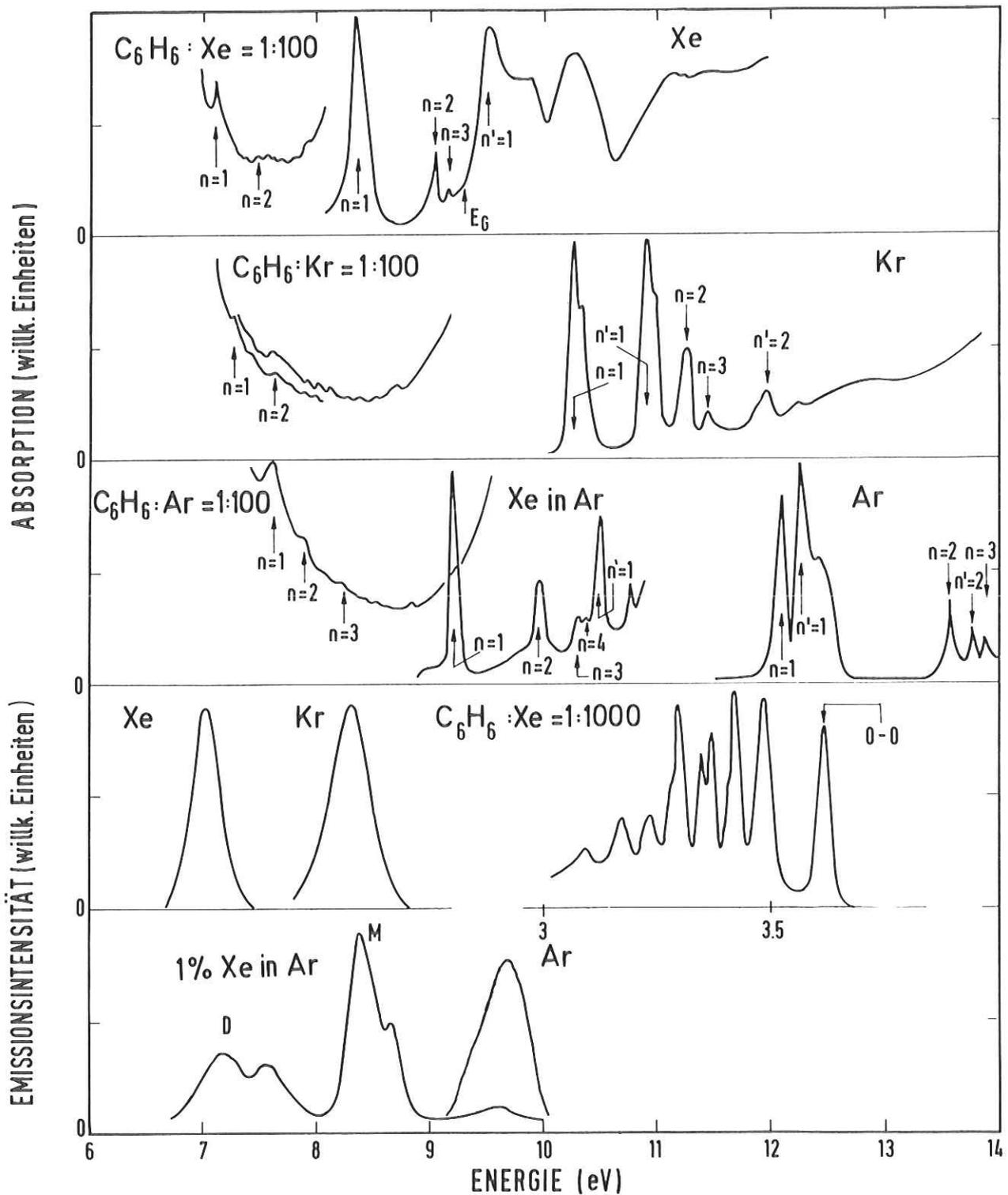
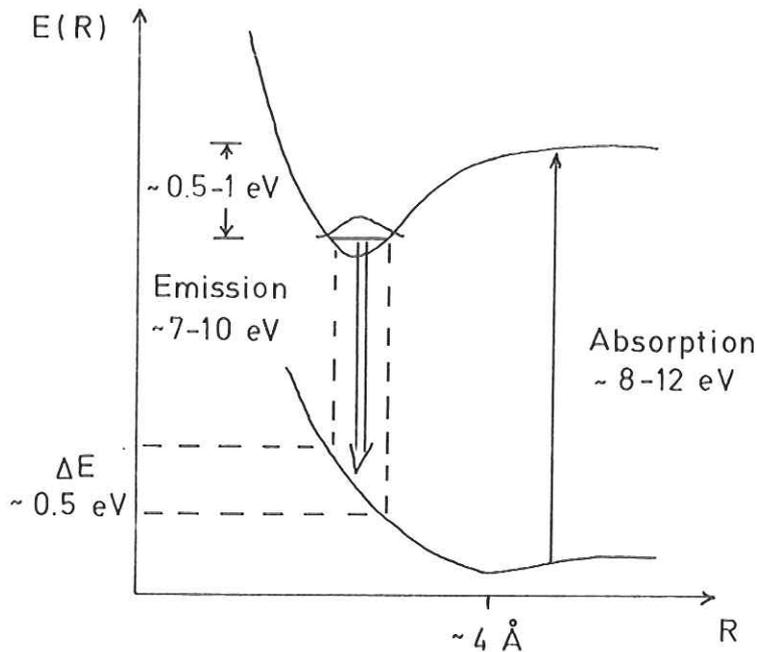


Abb. 2.1 Zusammenstellung von Absorptions- und Emissionsspektren.  
 Absorptionsspektren:  
 1. Zeile: 1%  $C_6H_6$  in Xe (GRJ73a); Xe (Ba62); 2. Zeile: 1%  $C_6H_6$  in Kr (mit zwei verschiedenen Lichtquellen gemessen, GRJ73a); Kr (HKK70);  
 3. Zeile: 1%  $C_6H_6$  in Ar (GRJ73a); Xe in Ar (Ba65); Ar (Ha75).  
 Emissionsspektren:  
 4. Zeile: Xe-Emission von reinem Xe, Kr-Emission von reinem Kr (GRJ73b);  $C_6H_6$ -Emission von 0.1%  $C_6H_6$  in Xe (Ei73); 5. Zeile: Xe- und Ar-Emission von 1% Xe in Ar, Ar-Emission von reinem Ar (GRJ73b).  
 $n=1, 2, \dots, n'=1, 2, \dots$ : Exzitonenabsorptionslinien (s. Tabelle I).

## 2.2. Emission

Bei Annäherung eines angeregten Edelgasatoms an ein nichtangeregtes kann ein zweiatomiges angeregtes Molekül gebildet werden. Nach Relaxation in den Schwingungsgrundzustand (Potentialtiefe  $\sim 0.5 - 1$  eV, Mu70) bildet dieses Zentrum den Ausgangszustand für die Lichtemission. Für gasförmige Edelgase wird diese Emissionsbande 2. Kontinuum genannt. Für den Gleichgewichtsabstand des angeregten Moleküls befindet man sich auf der (abstoßenden) Grundzustandspotentialkurve etwa  $0.5 - 1$  eV oberhalb des Zustandes unendlich voneinander entfernter Atome.



Dadurch und durch die Schwingungsrelaxation des angeregten Moleküls wird die Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission bestimmt. Linienform und -breite  $\Delta E$  der Emissionsbande ergeben sich aus dem Franck-Condon-Bereich der Wellenfunktionen im Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes und der Potentialkurve des Grundzustandes.

Die Lumineszenz reiner fester Edelgase hat große Ähnlichkeit mit dem 2. Kontinuum gasförmiger Edelgase. Das Lumineszenzzentrum entsteht durch Annäherung eines Exzitons und eines Atoms im Grundzustand; die Potentialkurve ist ähnlich

der im Gas. Das Zentrum nennt man getrapptes Exziton ("self-trapped exciton") (Ma71). Es kann auch durch Einfang eines Loches (Bildung eines zweiatomigen Molekülions) und nachfolgenden Elektroneneinfang gebildet werden.

Der Trapping-Prozeß erfolgt mit  $\sim 10^{-11} - 10^{-12}$  s (Ma71) wesentlich schneller als der strahlende Zerfall des freien Exzitons ( $\sim 10^{-9}$  s, aus der Oszillatorstärke). Deshalb findet man in den Lumineszenzspektren fester Edelgase praktisch nur die Emission der getrappten Exzitonen. Für Xenon (HCB74, BTZ76) und Argon (FBS75) wurde bei Anregung mit Elektronen und  $\alpha$ -Teilchen die Emission von freien Exzitonen bzw. von hochangeregten Schwingungszuständen des getrappten Exzitons beobachtet. In Abb. 2.1, vierte Zeile links und fünfte Zeile rechts, sind die von der Anregungsart unabhängigen Emissionsbanden von Xenon, Krypton und Argon wiedergegeben; die hier abgebildeten Banden wurden mit  $\alpha$ -Teilchen angeregt (GRJ73b).

Entsprechend den höherenergetischen freien Exzitonen gibt es auch höherenergetische getrappte Exzitonen (Mu70). Im allgemeinen ist mit "getrapptes Exziton" das  $n=1$ -Mitglied gemeint; höherenergetische Zustände werden speziell benannt.

Das Emissionsspektrum von Argon, dotiert mit 1 % Xenon, (GRJ73b) ist in der untersten Zeile von Abb. 2.1 wiedergegeben. Die mit M und D bezeichneten Doppelbanden werden der Emission von monomerem bzw. dimerem Xenon in verschiedenen Umgebungen zugeordnet (GRJ73b), die höherenergetische D-Teilbande (7.54 eV) wird von Fugol et al. (FB75) der Emission von dem heteronuklearen Molekül  $\text{Xe}^*\text{Ar}$  zugeordnet. Das Verhältnis der Intensitäten der D- und M-Banden sowie deren Teilbanden ist konzentrations- und temperaturabhängig. Die schwache Bande bei  $\sim 9.6$  eV ist die intrinsische Argon-Emission, in der Intensität durch die Xenonbeimischung geschwächt.

Die Emission von reinem festem Benzol ist der strahlende Übergang aus dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand ( $S_1, {}^1B_{2u}$ ) in den Singulett-Grundzustand ( $S_0, {}^1A_{1g}$ ) (VSS64). Die Bande liegt bei  $\sim 4.7$  eV; wegen der kurzen strahlenden Lebensdauer wird sie Fluoreszenz genannt. Beim Einbau von Benzol in feste Edelgase werden intramolekulare Singulett-Triplett-Übergänge erlaubt, die Emission erfolgt vom niedrigsten Triplett-Zustand ( $T_1, {}^3B_{1u}$ ) (Ro61). Die bei  $\sim 3.6$  eV liegende Bande wird wegen ihrer großen Lebensdauer von einigen Sekunden Phosphoreszenz genannt. Nur wenn Benzol in eine Argon-Matrix eingebaut ist bzw. bei hohen Benzol-Konzentrationen wird auch noch die Fluoreszenz beobachtet (Th65, Ei73). Die Lebensdauer der Phosphoreszenz hängt von der Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung der Matrix ab. In der vorliegenden Arbeit wurde stets nur die Phosphoreszenz gemessen. Daß die Fluoreszenz von Benzol in der Argon-Matrix

(Abschnitt 7.2.1.) nicht beobachtet wurde, kann auf die Xenon-Beimischung oder eine geringere Quantenausbeute der Fluoreszenz zurückgeführt werden. Das Phosphoreszenzspektrum von Benzol für 0.1 % Benzol in Xenon ist in Abb. 2.1, vierte Zeile rechts (anderer Energiemaßstab!) wiedergegeben, wie es früher von uns gemessen wurde (Ei73). Der rein elektronische Übergang ist gekennzeichnet (0-0); die Maxima bei niedrigeren Energien entsprechen schwingungsangeregten Endzuständen. Die Spektren für Benzol in Krypton- und Argon-Matrizen sehen qualitativ gleich aus; in Argon ist der 0-0-Übergang sehr intensitätsschwach wegen der nur geringen Aufhebung des Symmetrieverbotes.

In Tabelle I sind einige Absorptions- und Emissionsdaten der hier untersuchten Substanzen zusammengestellt. Im oberen Teil sind Absorptionsenergien angegeben, und zwar die der Exzitonen in reinem festem Xenon, Krypton und Argon, der Xenon-Gastabsorption in Argon und der Benzol-Exzitonen-Niveaus in den drei Edelgasen. Für alle Fälle ist in der untersten Zeile der Bandabstand  $E_G$  angegeben; für Xenon in Argon und Benzol in den Edelgasen bedeutet dieser die Ionisierungsenergie der Gastmoleküle. Im mittleren Teil sind die Energien von Emissionsbanden angegeben. Es handelt sich bei den reinen Edelgasen um die Emission der getrappten Exzitonen (D), bei Xenon in Argon um die Emissionsbanden von Xenon (D, M, M') und für Benzol in den Edelgasen um Fluoreszenz und Phosphoreszenz (M). Die Lebensdauern, die im unteren Teil angegeben sind, sind für die Edelgasemissionsbanden nur geschätzt; die für "M" angegebenen Werte für reine Edelgase beziehen sich auf die effektive, durch den Trapping-Prozeß bestimmte Lebensdauer freier Exzitonen. Die Lebensdauern für Benzol gelten für die Phosphoreszenz. Alle der Literatur entnommenen Werte sind gekennzeichnet. Die anderen Werte wurden dieser Arbeit entnommen, um die Übereinstimmung mit den in den Abbildungen und anderen Tabellen angegebenen Werten zu gewährleisten; es besteht kein Widerspruch zu Literaturwerten. Die M'-Bande von Xenon in Argon wurde in dieser Arbeit zum erstenmal identifiziert (Abschnitt 7.1.2.).

### 2.3. Bisherige Ergebnisse

Die Exzitonendynamik und der Energieübertrag in festen Edelgasen wurden in einer Reihe von Arbeiten untersucht: Photolumineszenzmessungen wurden an reinen (ABS76, ABT76) und Benzol-dotierten (Ei73) festen Edelgasen durchgeführt; die

Tabelle I Absorptions- und Emissionsdaten der untersuchten Substanzen

	Xe	Kr	Ar	Xe in Ar	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in Xe	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in Kr	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in Ar
Absorption (eV)							
n = 1	8.36	10.19	12.07 b	9.25	7.11 c	7.29 c	7.63 c
n = 2	9.03	11.22	13.57 b	9.92	7.49 ↓	7.63 ↓	7.89 ↓
n = 3	9.17	11.49	13.89 b	10.3	7.6	7.93	8.24
n = 4				10.4	7.68		
n' = 1	9.5	10.87	12.28 b	10.56			
n' = 2		11.96	13.74 b				
E <sub>G</sub>	9.3 a	11.6 a	14.2 a	10.54 d	7.75	8.18	8.51
Emission (eV)							
D	7.05 e	8.25 e	9.8 e	7.25 e 7.54 e	f	f	f
M'				9.9			
M				8.75 e 8.36 e	4.7 Fl 3.6 Ph	4.7 Fl 3.6 Ph	4.7 Fl 3.6 Ph
Lebensdauer (s)							
D		g ← 10 <sup>-9</sup> →		g 10 <sup>-9</sup>	Ph	Ph	Ph
M		10 <sup>-11</sup> - 10 <sup>-12</sup> →		10 <sup>-9</sup>	0.04 i 0.026k	1.5 i 0.74 k 1.1 k	10 i 17.5 k 11.7 k
					0.07 l	l l	16 l

Referenzen: a : So75/      b : Ha75/      c : GRJ73a/      d : Jo74/  
 e : GRJ73b/      f : Ei73/      g : geschätzt/i : Th65/  
 k : HJ73/      l : WFR60/      sonst : nach dieser Arbeit

Fl : Fluoreszenz  
 Ph : Phosphoreszenz  
 D : Dimere, zweiatomige Zentren  
 M : Monomere, einatomige Zentren  
 M' : Spin-Bahn-Partner zu M (s. diese Arbeit, Abschnitt 7.1.2.)

mit  $\alpha$ -Teilchen angeregte Lumineszenz wurde an reinen und Edelgas-dotierten festen Edelgasen untersucht (GRJ73b). Photoemissionsmessungen wurden an reinen (OSR75, PHS76) und an Edelgas- (ORJ75, PHS76) und Benzol-dotierten (ORJ74) festen Edelgasen durchgeführt. In den oben aufgezählten Arbeiten wurden nicht nur Spektren veröffentlicht, sondern auch Übertragsmechanismen diskutiert.

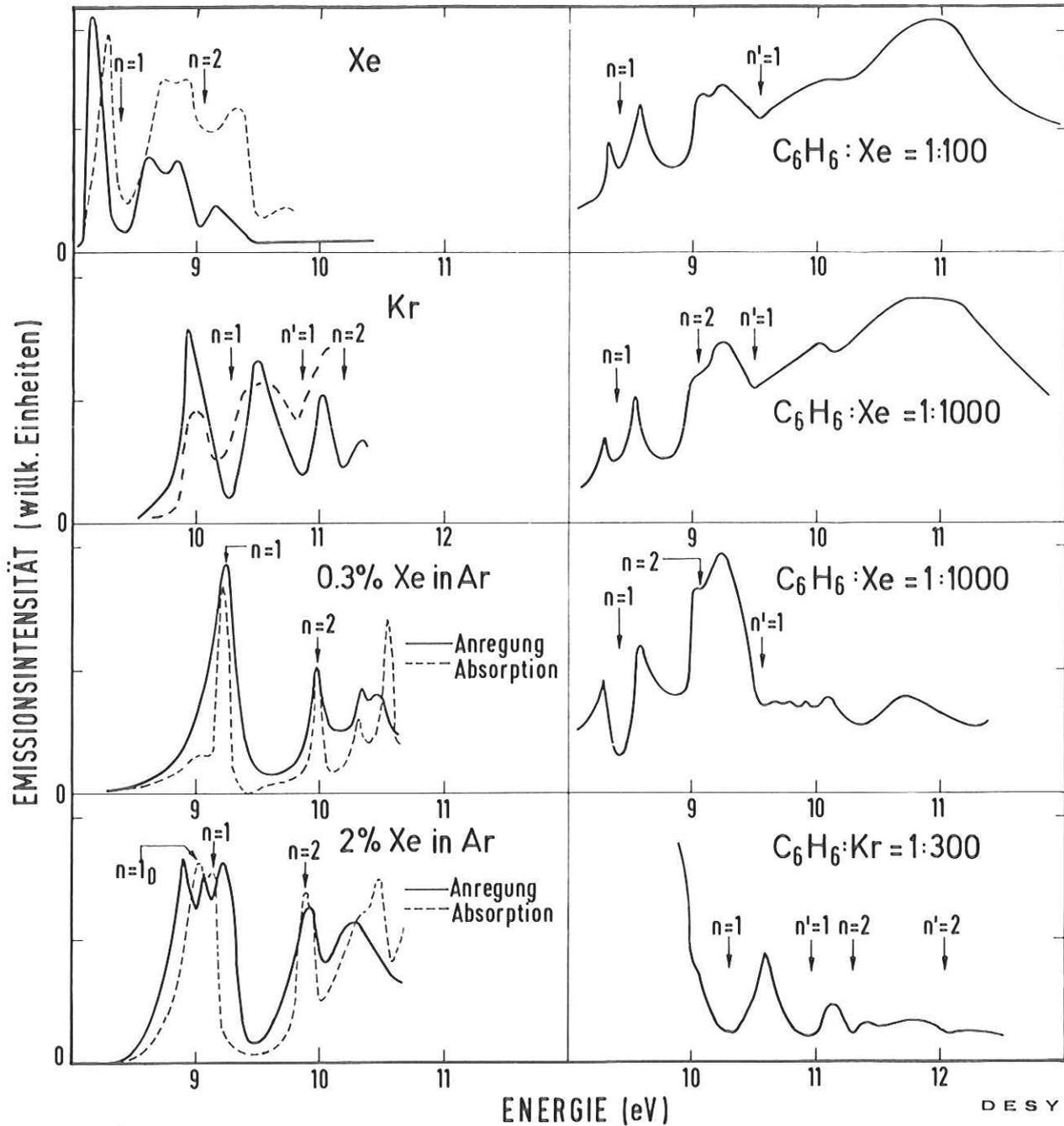
Aus der Emissionsintensität reiner und dotierter Edelgase, die mit  $\alpha$ -Teilchen angeregt wurden, wurde auf einen effektiven Energieübertrag von der Matrix auf die Dotierung geschlossen und kritische Radien berechnet (GRJ73b). Bei den Photolumineszenzmessungen wurde das Vorhandensein von Energieübertrag von einer Xenon-Matrix auf Benzol-Gastmoleküle festgestellt (Ei73). An reinen Edelgasen wurden Lumineszenzanregungsspektren (Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsenergie) gemessen (ABS76, ABT76). Es kann nicht zwischen festen und beweglichen Exzitonen unterschieden werden. Diffusionslängen und kritische Radien wurden aus den Anregungsspektren (Linienform) bestimmt. Die Quantenausbeute ist im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der anregenden Energie.

Bei den Photoemissionsmessungen an dotierten Edelgasen wurden Matrixexzitonen angeregt, durch Energieübertrag auf Gastmoleküle wurden diese ionisiert. Die Elektronenausbeute wurde in Abhängigkeit von der Anregungsenergie gemessen (ORJ74, ORJ75, PHS76). Bei den Untersuchungen an reinen Edelgasen wurde der Energieübertrag zur Goldunterlage ("extrinsische Photoemission") gemessen (OSR75, PHS76). Aus der Linienform der Ausbeutespektren dotierter und der Schichtdickenabhängigkeit der extrinsischen Photoemission reiner Edelgase folgern die Autoren notwendig, daß die Edelgasexzitonen diffundieren müssen; aus diesen Messungen wurden Diffusionslängen bestimmt.

#### 2.4. Ältere Messungen von Anregungsspektren

Abb. 2.2 zeigt eine Auswahl früher gemessener Anregungsspektren der Substanzen, die auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Diese Abbildung soll nur einen Überblick geben, eine Diskussion im Vergleich mit den neuen Spektren ist jeweils im entsprechenden Kapitel gegeben.

Bei den Anregungsspektren der Xenon-Emission (durchgezogene Kurve, BHH74) und der Krypton-Emission (gestrichelte Kurve, ABS76) wurde das emittierte Licht



DES Y  
24173

Abb. 2.2 Zusammenstellung von Anregungsspektren.  
 Links, v.o.: Xe-Emission von reinem Xe (—: BHH74, - - -: NN74a); Kr-Emission von reinem Kr (—: NN74b, - - -: ABS76); Xe-Emission von 0.3% bzw. 2% Xe in Argon (NNU74; - - -: Absorption NNU74);  
 Rechts, v.o.: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Emission von 1% bzw. 0.1% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Xe (Ei73); C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Emission von 0.1% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Xe bzw. 0.3% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Kr (SPH75).

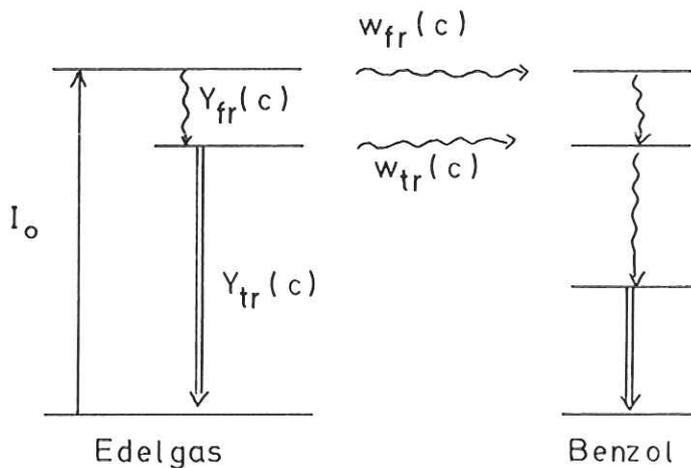
mit einem Monochromator selektiert. Bei allen anderen Anregungsspektren der linken Spalte - Xenon (gestrichelt, NN74a ), Krypton (durchgezogen, NN74b ) und Xenon in Argon (durchgezogen, NNU74 ) - wurde alles emittierte Licht "integral" mit einem Detektor gemessen, der für die interessierenden Emissionsbanden speziell empfindlich war. Die Emissionsspektren von 0.3 % und 2 % Xenon in Argon zeigen hauptsächlich die M-bzw. D-Bande, deswegen werden die integralen Anregungsspektren als die der M- bzw. D-Bande angesehen (NNU74). Die Absorptionsspektren von Xenon in Argon (NNU74) sind zum Vergleich mit angegeben. Die Anregungsspektren von Benzol in Xenon (rechte Spalte, obere Hälfte) wurden durch Nachweis des gesamten emittierten Lichtes, das praktisch nur aus der Benzol-Phosphoreszenz bestand, gewonnen (Ei73). Für die Spektren von Benzol in Xenon und Krypton (rechte Spalte, untere Hälfte) wurden in (SPH75) diesbezüglich keine Angaben gemacht.

### 3. Theoretische Grundlagen

Die Überlegungen und Berechnungen dieses Kapitels gelten für den Energiebereich fester Edelgase, in dem Exzitonen angeregt werden.

#### 3.1. Energieübertragsmechanismen für Benzol-dotierte feste Edelgase

Die niedrigsten Anregungen des Benzolmoleküls liegen energetisch weit unterhalb der Edelgasemissionen. Deshalb ist Energieübertrag von allen angeregten Zuständen der Edelgasmatrix, speziell also von freien und getrappten Exzitonen möglich. Die Lumineszenzausbeute der Matrix  $Y_M^*$  ergibt sich dann aus folgenden Überlegungen\*\*:



Wenn freie Exzitonen mit der Intensität  $I_0$  angeregt werden, so wird mit der von der Benzol-Konzentration  $c$  abhängigen - Wahrscheinlichkeit  $w_{fr}(c)$  die Energie an das Benzol übertragen, mit der Wahrscheinlichkeit  $1 - w_{fr}(c) \equiv Y_{fr}(c)$  werden die Exzitonen getrappt. Diese wiederum übertragen mit der Wahrscheinlichkeit  $w_{tr}(c)$  die Energie auf das Benzol, mit der Wahrscheinlichkeit  $1 - w_{tr}(c) \equiv Y_{tr}(c)$  werden Photonen emittiert. Für die gesamte Übertragungswahrscheinlichkeit  $W(c)$  ergibt sich

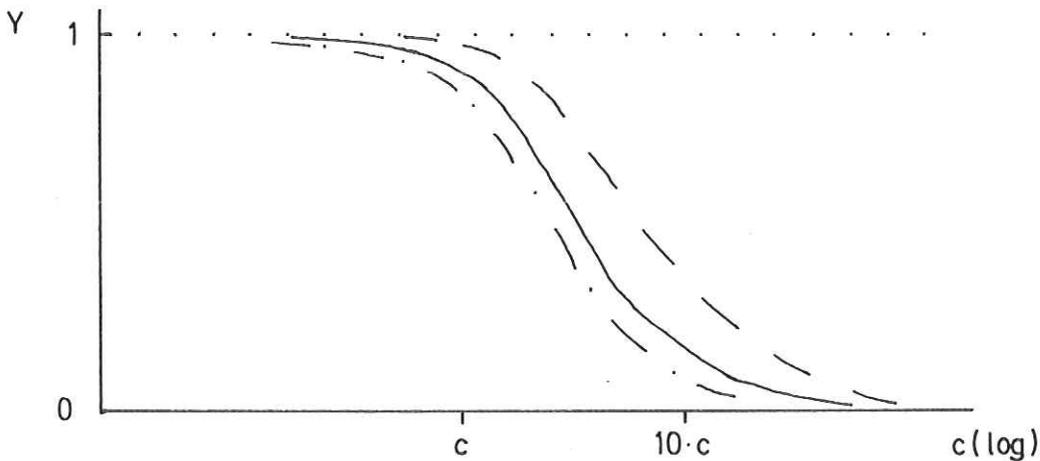
$$\begin{aligned}
 W(c) &= w_{fr}(c) + (1 - w_{fr}(c)) \cdot w_{tr}(c) \\
 &= (1 - Y_{fr}(c)) + Y_{fr}(c) \cdot (1 - Y_{tr}(c)) = 1 - Y_{fr}(c) \cdot Y_{tr}(c)
 \end{aligned}$$

\*\* Strahlender Zerfall von freien und strahlungsloser von getrappten Exzitonen werden hier vernachlässigt, dies ändert aber nichts am prinzipiellen Gedankengang.

$Y_M^*$  ergibt sich dann zu

$$Y_M^*(c) \equiv 1 - W(c) = Y_{fr}(c) \cdot Y_{tr}(c) . \quad (3.1)$$

Dabei gilt  $Y(c=0) = 1$  wegen  $W(c=0) = 0$ . Die Abhängigkeit von  $Y$  vom Logarithmus der Konzentration  $\log c$  ist (übereinstimmend für alle Transfermechanismen) eine ausgeschmierte Stufenfunktion, die mit steigender Konzentration im Bereich etwa einer Größenordnung von  $c$  unabhängig von dessen Absolutwert von 1 auf 0 abfällt wie in untenstehender Skizze angedeutet ( — ) :



Zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit von  $Y_M^*$  werden zwei solcher Kurven - ( — ) und ( - - ) - miteinander multipliziert. Die Produktkurve ( - · - ) zeigt qualitativ den gleichen Verlauf; der Abfall erfolgt stets bei noch kleineren Konzentrationen als für die Einzelkurven. Liegt der Abfall einer Einzelkurve bei sehr hohen Konzentrationen, so ist die Produktkurve praktisch identisch mit der anderen Einzelkurve.

Die Berechnung von  $Y_{tr}$  wird nach einer Theorie für räumlich feste Exzitonen erfolgen (Aktivierungsenergie für getrappte Exzitonen  $\sim 0.5 - 1 \text{ eV} \gg E_{\text{thermisch}} (5 \text{ K})$ ), während für  $Y_{fr}$  eine Wanderung der Anregungsenergie zugelassen wird. Auf Grund des Lebensdauerverhältnisses  $\tau_{fr}/\tau_{tr} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$  erwartet man, daß der Energieübertrag von freien Exzitonen erst bei sehr viel höheren Konzentrationen wirksam wird als der von getrappten Exzitonen (dies entspricht der Situation, daß die Einzelkurven des Produktes  $Y_M^*$  sehr weit auseinander liegen). Dieser Fall wird etwas ungenau "Energieübertrag nur von getrappten Exzitonen" genannt. Dies gilt aber stets nur für den Konzentrationsbereich, in dem  $Y_{tr}(c)$  von 1 auf 0 abfällt; bei höheren Konzentrationen mit  $w_{fr}(c) \leq 1$  findet Über-

trag selbstverständlich auch von freien Exzitonen aus statt. Eine Wanderung freier Exzitonen kann die Übertragungswahrscheinlichkeit  $w_{fr}(c)$  beträchtlich erhöhen; der Beitrag freier Exzitonen kann den der getrappten übertreffen. Wir definieren folgende Grenzfälle:

- 1) Übertrag von freien Exzitonen  $\hat{=} Y_{tr} \geq 0.95$  im Bereich des Abfalls von  $Y_{fr}$ .
- 2) Übertrag von getrappten Exzitonen  $\hat{=} Y_{fr} \geq 0.95$  im Bereich des Abfalls von  $Y_{tr}$ .

Für den Energieübertrag von Xenon-Gastatomen auf Benzol-Gastmoleküle innerhalb einer Argon-Matrix (Kap. 7.) wird keine Wanderung der Anregungsenergie innerhalb der Xenon-Donatoren angenommen.

### 3.2. Allgemeiner Überblick

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die wichtigsten theoretischen Arbeiten und Ergebnisse bezüglich Energietransfer gegeben werden.

Eine der frühesten Arbeiten ist die von Perrin (Pe32), der den Energieübertrag zwischen zwei gleichen Atomen quantenmechanisch behandelt. Für ungestörte, nur miteinander wechselwirkende Atome im Abstand  $R$  ergibt sich ein Pendeln der Anregungsenergie zwischen den beiden Atomen bei Erhaltung der Phasen der Wellenfunktionen, die Übertragsrate  $k$  für dipolerlaubte Übergänge ist

$$k \sim 1/R^3.$$

Bei Atomen, die von außen gestört werden, wird die Phase zerstört, für große Zeiten ist die Anregungsenergie mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf beiden Atomen lokalisiert. Die Übertragsrate wird in diesem Fall

$$k \sim 1/R^6.$$

Für beide Fälle kann man einen charakteristischen Abstand  $R_0$  definieren; bei diesem Abstand sind der strahlende Zerfall eines angeregten Atoms und der Übertrag der Anregungsenergie zum anderen Atom gleich wahrscheinlich. Für ungestörte Atome ist dieser Abstand etwa eine Größenordnung größer als im Fall einer äußeren Störung; er ist aber stets wesentlich größer als experimentelle Werte (Pe32).

Unter Vermeidung von Annahmen, die Perrin machte, gelang Förster (Fö48) eine Formulierung des Energieübertrags zwischen schwach wechselwirkenden Zentren mit

Hilfe der Störungstheorie (Goldene Regel II). Ein bedeutender Schritt war die Berücksichtigung der Verschiebung von Emissions- zu Absorptionsspektrum. Die Übertragungsrate

$$k = 1/\tau_0 \cdot R_0^6/R^6 \quad (3.2)$$

( $\tau_0$ : strahlende Lebensdauer) wird charakterisiert durch den kritischen Radius  $R_0$  (analog zu Perrin, Pe32); theoretische und experimentelle Werte stimmen gut überein. Der Formalismus ist auf gleiche (Fö48) und ungleiche Moleküle (Fö49) anwendbar. Dexter (De53) erweiterte die Theorie Försters von Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf Dipol-Quadrupol-, Quadrupol-Quadrupol-, Austausch- und elektromagnetische Wechselwirkung. Falls ein Molekül dipolerlaubte Übergänge hat, wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung stets die stärkste sein mit kritischen Radien von  $R_0 \approx 30 \text{ \AA}$  (Do68). Während die prinzipielle Formulierung der Theorie (Gl. 9 von Fö48) für alle Abstände gültig ist, gilt die Dipol-Dipol-Näherung nur für solche Abstände zwischen den Molekülen, die groß sind im Vergleich zu deren Dimensionen. Der Ausdruck für die strahlungslose Übertragsrate (Gl. 3.2) wurde für ein System aus zwei Molekülen hergeleitet (Fö48). Bei Berücksichtigung der verschiedenen Konfigurationen von Akzeptormolekülen bezüglich der Donatormoleküle in einem realen System ergibt sich eine zeitabhängige Übertragsrate  $\bar{k}$ :

$$\bar{k} = \frac{2 R_0^3}{R^3} \frac{1}{\sqrt{t \tau_0}}$$

(Fö49) für die Gesamtheit der Donatormoleküle. Nach einer  $\delta$ -förmigen Anregung erfolgt der Übertrag zunächst schneller, dann langsamer, da die den Akzeptormolekülen näheren Donatoren ihre Energie mit größerer Wahrscheinlichkeit und damit schneller abgeben als weiter entfernte. Für die Zerfallskurve  $n_D(t)$  der Donatoren ergibt sich keine reine Exponentialfunktion; für  $t \rightarrow 0$  hat  $n_D(t)$  eine unendlich große Steigung, für  $t \rightarrow \infty$  wird  $n_D(t)$  nur durch den strahlenden Zerfall bestimmt.

Die Förster-Dexter-Theorie (Fö48, De53) beschreibt den Energieübertrag zwischen zwei einzelnen Molekülen. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen bzw. Molekülen in einem Kristall führt zu einer Wanderung der Anregungsenergie und damit Delokalisierung stationärer Zustände. Stationäre gebundene Zustände, sogenannte Exzitonen, eines idealen Kristalls werden allgemein als Wellen beschrieben (z. B. Kn63), wobei die reziproke Wellenlänge ein Maß für die Phasendifferenz der Wellenfunktionen zwischen benachbarten Atomen ist. Die exzitonischen Zustände

bilden ein Band. In der Energietransfertheorie entspricht das einer kohärenten Bewegung des Exzitons durch den Kristall. Es ist dies der Fall der starken Kopplung ("strong coupling", Fö65) zwischen den Zuständen der Atome, der Übertrag ist wesentlich schneller als die Gitterschwingungen. Bei Abwesenheit jeglicher Phononen würde die Kohärenz bis zum strahlenden Zerfall erhalten bleiben. Insbesondere würde dadurch in den festen Edelgasen der Trapping-Prozeß nicht stattfinden.

Der Gegensatz hierzu ist der Fall der sehr schwachen Kopplung ("very weak coupling", Fö65). Vor jedem Transferprozeß finden mehrere Gitterschwingungen statt, die Phase der Exzitonewelle wird total zerstört. Das Exziton führt eine vollständig inkohärente, diffuse Bewegung durch, die in einer Diffusionsgleichung beschrieben werden kann.

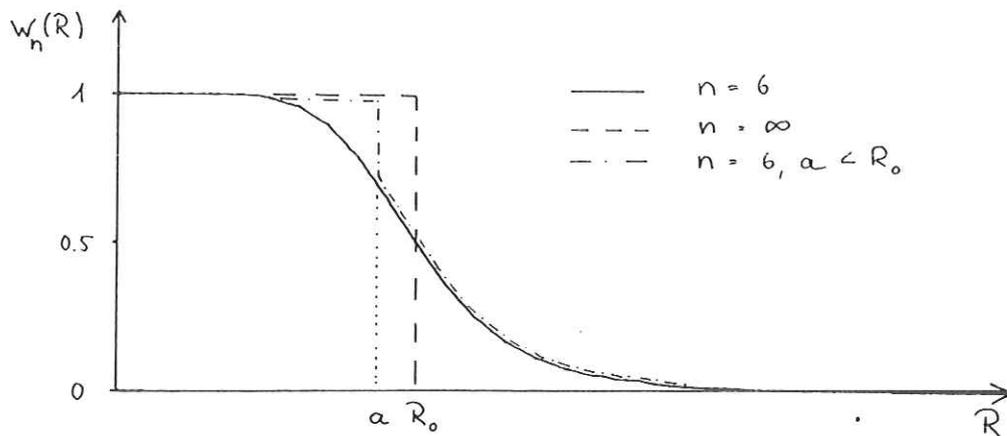
Auf die Beschreibung der kohärenten Bewegung von Exzitonen und der Übergang von kohärenter zu inkohärenter Bewegung soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden. Insbesondere ist uns z. Zt. keine Theorie bekannt, die den Einfluß kohärenter Exzitonbewegung auf den Energieübertrag zu anderen Molekülen beschreibt. Im Hinblick auf das Ergebnis von Perrin (Pe32) - der charakteristische Abstand für kohärenten Transfer ist wesentlich größer als für inkohärenten - kann man erwarten, daß die Übertragungswahrscheinlichkeit zu Gastmolekülen größer ist als bei diffuser Exzitonbewegung.

Toyozawa (To74) spricht, wie Förster, von starker und schwacher Kopplung, meint jedoch damit die Kopplung zwischen Exziton und Gitter. Die starke Kopplung Försters entspricht also der schwachen Kopplung Toyozawas und umgekehrt.

In einer Reihe von Arbeiten (EFK68, GK75, He71, Se72, Sh72, SS69, YT67) wird der Einfluß der Exzitonendiffusion auf den Übertrag zu Akzeptormolekülen untersucht. Auf die Gültigkeit der Theorien für bestimmte Bereiche der Diffusionskonstanten soll hier nicht näher eingegangen werden. Wir wollen nur die Beschreibung des Übertrags von Donator zu Akzeptor betrachten. Für die Übertragungsrates  $k$  wird direkt das Ergebnis von Förster (Gl. 3.2) angesetzt (EFK68, SS72). Das Akzeptormolekül wird als total absorbierendes Volumen mit einem scharfen Radius - "harte Kugel" - beschrieben (He71, Se72): Für große Abstände findet kein Übertrag statt, beim Abstand  $R_0$  wird das Exziton mit der Wahrscheinlichkeit 1 vernichtet. Die Transferwahrscheinlichkeit  $w(R)$  als Funktion des Abstandes  $R$  ergibt im letzten Fall eine Stufenfunktion, bei Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine ausgeschmierte Stufenfunktion:

$$w_n(R) = \frac{1}{1 + R^n/R_0^n} \quad \left| \begin{array}{l} n = 6: \text{ Förster} \\ n = \infty: \text{ harte Kugel} \end{array} \right.$$

mit  $w(R_0) = \frac{1}{2}$  für alle  $n$ . Neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird ein harter Kern ("hard core") eingeführt, dessen Radius  $a$  gleich der Summe der Radien von Donator und Akzeptor ist (YT67). Dadurch wird bei langreichweitiger Wechselwirkung die Vernichtung des Exzitons bei Berührung mit dem Akzeptormolekül gewährleistet. Die Fälle  $w_n(R) \Big|_{n=6, \infty}$  sind als Spezialfälle enthalten.



Golubov et al. (GK75) geben, mit  $w_n(R)$  für beliebiges  $n$ , die mit der Lebensdauer multiplizierte Transferrate<sup>\*\*</sup>  $P_n$  zu den Akzeptormolekülen an für den Fall starker Diffusion (Diffusionslänge  $\ell_0 \geq 5 \cdot$  Transferradius  $R_0$ ):

$$P_n = \alpha_n \cdot 4\pi \cdot \ell_0^{(2n-6)/(n-2)} \cdot R_0^{n/(n-2)} \cdot N \quad (3.3)$$

$\alpha_n$  ist eine Konstante mit  $\alpha_6 = 0.68$  und  $\alpha_\infty = 1$ ,  $N$  die Konzentration der Akzeptormoleküle. Man erhält

$$P_6 = 0.68 \cdot 4\pi \cdot (\ell_0 \cdot R_0)^{3/2} \cdot N,$$

$$P_\infty = 4\pi \cdot \ell_0^2 \cdot R_0 \cdot N$$

in Übereinstimmung mit anderen oben genannten Arbeiten. In einer anderen Arbeit (Sh72) wird dargelegt, daß man die Wechselwirkung eines diffundierenden Exzitons

<sup>\*\*</sup>  $P_n$  ist identisch mit  $c \cdot S_{16} \cdot \tau_1$  aus Abschnitt 3.3.1.

mit einem Akzeptormolekül durch einen festen Radius  $R'$  ( $\hat{=} n = \infty$ ) beschreiben kann. Dieser Radius hängt von dem Transferradius  $R_0$  und der Diffusionslänge  $\ell_0$  ab.  $R'$  berechnet sich aus der Bedingung

$$R' = \text{Min} \begin{cases} R^*; D/3R_0^2 = k(R^*) \\ R_0 \end{cases} \quad (3.4)$$

mit  $k(R) = 1/\tau_0 \cdot R_0^6/R^6$  der Transferrate für Dipol-Wechselwirkung und  $D$  der Diffusionskonstanten. Mit  $\ell_0 = \sqrt{D\tau_0}$  folgt  $R^* = (R_0^3/\sqrt{3} \ell_0)^{1/2}$ . Für starke Diffusion,  $\ell_0 \geq 5 \cdot R_0$  (GK75), folgt stets  $R^* < R_0$  und damit  $R' = R^*$ . Wir werden in der Diskussion stets den Fall  $n = 6$  annehmen; in Abschnitt 5.2.5. wird kurz auf den Zusammenhang zwischen  $R_0$  und  $R'$  für ein bestimmtes Beispiel eingegangen.

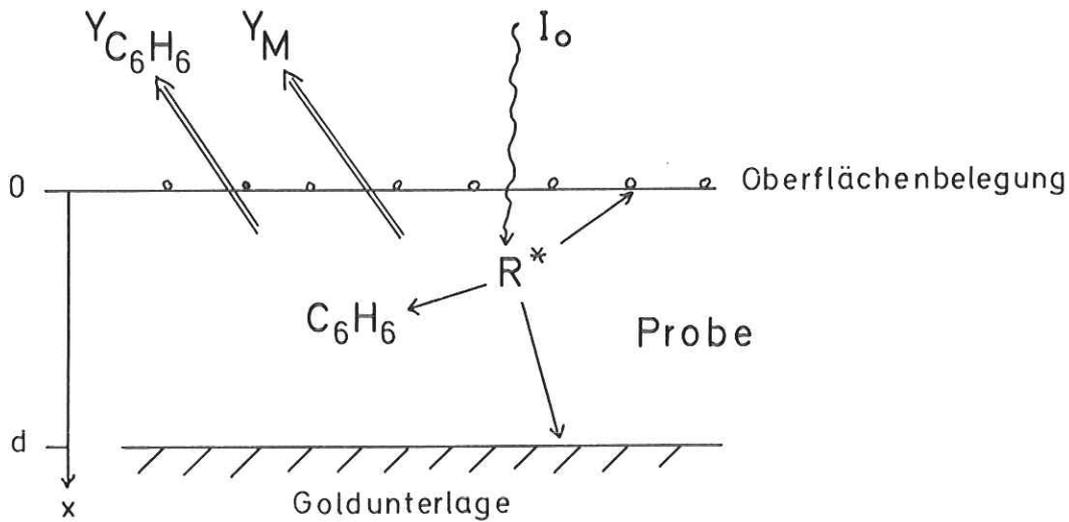
Für die Zerfallskurve der Donatoren  $n_D(t)$  nach einer  $\delta$ -förmigen Anregung ergibt sich eine Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstanten, die gleich der Summe aus strahlender Zerfallsrate  $1/\tau_0$  und Transferrate  $P_n/\tau_0$  ist:

$$n_D(t) \sim \exp(-t/\tau_0 - P_n t/\tau_0)$$

### 3.3. Modelle

Wir geben in diesem Abschnitt die Ausdrücke für die Lumineszenzausbeuten und der daraus abgeleiteten Größen an, die sich für Transfer von freien beweglichen Exzitonen (Grenzfall 1) - Diffusionsmodell - und für den Übertrag von getrappten Exzitonen (Grenzfall 2) - Dipolmodell - ergeben. In diesen beiden reinen Modellen wird die Geometrie der Proben berücksichtigt: dünne Schichten der Dicke  $d$ , die auf einer Goldunterlage aufgefroren sind und senkrecht zur Oberfläche bestrahlt werden.

Die Anregungsenergie kann nicht nur den eingebetteten Gastmolekülen  $C_6H_6$ , sondern auch der Goldunterlage (KRS74) und Fremdmolekülen auf der Oberfläche (z. B. ABS76) übertragen werden. Die gemessenen Lumineszenz-Anregungsspektren können berechnet werden.



### 3.3.1. Diffusionsmodell

In diesem Modell werden folgende Annahmen gemacht: Die freien Matrixexzitonen, die durch Lichtabsorption erzeugt werden, können durch den Kristall diffundieren, bis sie getrappt werden oder ihre Energie an die Benzolmoleküle oder an den Grenzflächen abgeben. Der strahlende Zerfall wird vernachlässigt, da er langsam ist im Vergleich zum Trapping-Prozeß. Die getrappten Exzitonen und die angeregten Benzolmoleküle können nur strahlend zerfallen. Diese Annahme bedeutet keine Einschränkung. Wir messen die Spektren ohnehin nur in willkürlichen Einheiten und denken sie uns stets auf die Quantenausbeute normiert. Für die Dichte der freien ( $n_1 = n_1(x,t)$ \*\*) und der getrappten ( $n_2 = n_2(x,t)$ \*\*) Exzitonen und der angeregten Benzolmoleküle ( $n_6 = n_6(x,t)$ \*\*) im Abstand  $x$  von der Oberfläche gelten folgende Gleichungen:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + I_0 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot x) - \frac{n_1}{\tau_1} - n_1 \cdot c \cdot S_{16} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{n_1}{\tau_1} - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial n_6}{\partial t} = n_1 \cdot c \cdot S_{16} - \frac{n_6}{\tau_6} \quad (3.7)$$

\*\* Die Indizes 1, 2 und 6 beziehen sich auf freie -  $R^* = R_1^*$  - und getrappte -  $R_2^*$  - Exzitonen bzw. auf Benzolmoleküle  $\underline{\underline{C_6H_6}}$ .

$D$  ist die Diffusionskonstante für freie Exzitonen,  $I_0$  die einfallende Photonenintensität,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient.  $1/\tau_1$  ist die Zeitkonstante für den Trapping-Prozeß,  $\tau_2$  die strahlende Lebensdauer der getrappten Exzitonen.  $c S_{16}$  ist die Transferrate\*\* (proportional zur Benzolkonzentration  $c$ ) von freien Exzitonen zu  $C_6H_6$ -Molekülen.  $\tau_6$  ist die Lebensdauer des angeregten Benzolzustandes, der durch den Übertrag erzeugt wird. Es wird kein Rücktransfer angenommen. (Es kann angenommen werden, daß die intramolekulare Relaxation schneller ist als der Rücktransfer). Deshalb sind die Ergebnisse unabhängig von  $\tau_6$ . In Anbetracht der niedrigen einfallenden Intensitäten (s. Abschnitt 4.2.) zusammen mit den experimentellen Ergebnissen ist es gerechtfertigt, nichtlineare Prozesse zu vernachlässigen. Ebenso kann man durch Abschätzung des angeregten Volumens ausschließen, daß die große Lebensdauer der Benzolphosphoreszenz ( $\tau \approx 1$  s für Benzol in Krypton) einen Einfluß hat. Die Verteilung der freien Exzitonen (Gl. 3.5) wird bestimmt durch Diffusion, Erzeugung, Trapping-Prozeß und Übertrag zum Benzol, während die Verteilung der getrappten Exzitonen und der angeregten Benzolmoleküle nur durch Erzeugung und Zerfall bestimmt werden. Gemäß Gl. 3.3 sind Transferrate  $c S_{16}$  und Diffusionskonstante  $D$  bzw. Diffusionslänge im reinen Kristall  $l_0 = \sqrt{D\tau_1}$  verknüpft:

$$c S_{16} = 0.68 \cdot 4\pi \cdot D^{3/4} \cdot R_{01}^{3/2} \cdot \tau_1^{-1/4} \cdot N_6 \quad \text{bzw.} \quad (3.8)$$

$$c S_{16} \cdot \tau_1 = 0.68 \cdot 4\pi \cdot (l_0 \cdot R_{01})^{3/2} \cdot N_6$$

Zur Unterscheidung der kritischen Radien  $R_0$  für den Übertrag von freien und getrappten Exzitonen wird der Radius für freie mit  $R_{01}$  bezeichnet. Die Dichte der Benzolmoleküle  $N_6$  ist in  $[cm^{-3}]$  einzusetzen (z. B.  $1.75 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ ).  $c S_{16} \cdot \tau_1$  ist eine dimensionslose Größe. In dieser Arbeit ist einheitlich die Konzentration  $c$  in [ppm] (z. B. 100 ppm) angegeben. Zur Berechnung von  $S_{16} \cdot \tau_1$  wurde  $c$  in [Mol/Mol] (z. B.  $10^{-4}$ ) eingesetzt.

Die Lösung von Gl. (3.5) für stationäre Bedingungen ( $\partial n/\partial t = 0$ ) lautet:

---

\*\*  $c S_{16}$  bezeichnet die Transferrate  $R_{16}^* \rightarrow C_6H_6$ .

$$n_1(x) = \frac{I_0 \cdot \alpha \cdot \tau}{\alpha^2 \cdot \ell^2 - 1} (A \exp(-x/\ell) + B \exp(x/\ell) - \exp(-\alpha \cdot x)) \quad (3.9)$$

mit  $\tau = 1/(1/\tau_1 + c S_{16})$  gleich der effektiven Lebensdauer der freien Exzitonen und  $\ell = \sqrt{D\tau}$  der Diffusionslänge im dotierten Kristall.  $n_2$  und  $n_6$  ergeben sich proportional zu  $n_1$ . Die Konstanten A und B werden mit Hilfe der üblichen Randbedingungen

$$-D \frac{dn_1}{dx} \Big|_{x=\{d\}} = \bar{v} V_{\{d\}} \cdot n_1(\{d\}), \quad 0 \leq V < \infty, \quad (3.10)$$

bestimmt. V hat die Dimension cm/s und gibt die Geschwindigkeit an, mit der die Exzitonen durch die Grenzflächen nach außen wandern.  $V = 0$  bzw.  $V \rightarrow \infty$  beschreiben die total reflektierende bzw. total absorbierende Grenzfläche (Ch43) entsprechend verschwindenden bzw. maximalen Verlusten; endliche, nichtverschwindende Werte von V bedeuten partielle Reflexion entsprechend unvollständigen Verlusten.  $V_0 = 0$  und  $V_d \rightarrow \infty$  entsprechen den Randbedingungen von Simpson (Si57),  $V \rightarrow \infty$  ist gleichbedeutend mit  $n_1(\{d\}) = 0$  (ORJ75). Die Beschreibung der Grenzflächenverluste im Grenzfall  $V \rightarrow \infty$  entspricht einer Transferrate zu Gastmolekülen im Volumen mit  $P_\infty$  (Gl. 3.3).

Die Lumineszenzintensität der Edelgasmatrix  $Y_M$  und die der Benzol-Gastmoleküle  $Y_{C_6H_6}$  ist dann durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$Y_M = \frac{1}{\tau_2} \frac{1}{I_0} \int_0^d n_2(x) dx = \frac{1}{\tau_1} \frac{1}{I_0} \int_0^d n_1(x) dx$$

$$Y_{C_6H_6} = \frac{1}{\tau_6} \frac{1}{I_0} \int_0^d n_6(x) dx = c S_{16} \frac{1}{I_0} \int_0^d n_1(x) dx$$

bzw. mit  $n'_1 = n_1 \frac{1}{I_0} \frac{1}{\tau}$  :

$$Y_M = \frac{1}{1 + c S_{16} \tau_1} \int_0^d n'_1(x) dx \quad (3.11)$$

$$Y_{C_6H_6} = \frac{c S_{16} \cdot \tau_1}{1 + c S_{16} \cdot \tau_1} \int_0^d n_1'(x) dx \quad (3.12)$$

$Y_M$  und  $Y_{C_6H_6}$  sind Funktionen u. a. der Benzolkonzentration  $c$ , der anregenden Photonenenergie  $E$  (über  $\alpha = \alpha(E)$ ), der Schichtdicke  $d$  und dem Kontaminationsgrad, der durch  $V_0$  beschrieben wird. Für konstante  $c$ ,  $d$  und  $V_0$  gibt  $Y(E)$  das Lumineszenz-Anregungsspektrum.

Die ersten Faktoren von Gl. 3.11 und 3.12 beschreiben die Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenzausbeute von Matrix und Gastmolekül, das (in beiden Fällen gleiche) Integral eine Korrektur wegen endlicher Schichtdicke und Oberflächenverluste. Man kann eine Halbwertskonzentration  $c^*$  definieren über  $c^* \cdot S_{16} \cdot \tau_1 = 1$ ; für diese Konzentration sind die beiden Ausbeuten gleich ( $\leq \frac{1}{2}$ ).  $c^*$  wird bestimmt durch die Stärke des Energieübertrags, die durch  $S_{16} \cdot \tau_1 \sim (\ell_0 R_{01})^{3/2}$  gegeben ist. Für eine endliche Diffusionslänge  $\ell_0 > 0$ , große Schichtdicke  $d \gg 1/\alpha$  und maximale Kontamination ( $V_0 \rightarrow \infty$ ) hat  $Y(E)$  Minima an den Stellen der Absorptionsmaxima. Für verschwindende Gastkonzentration ist die Tiefe der Minima durch das Produkt  $\alpha \ell_0$  bestimmt:

$$Y_M \approx \frac{1}{1 + \alpha \ell_0} \quad (c = 0, \quad d \gg \frac{1}{\alpha})$$

Für sehr kleine Schichtdicken erhält man stets eine mit  $\alpha$  monoton wachsende Ausbeute. Für verschwindende Grenzflächenverluste gilt

$$Y_M(c) + Y_{C_6H_6}(c) = Y_M(c=0) .$$

Aus den gemessenen Anregungsspektren, die nach Gl. 3.11 und 3.12 theoretisch berechnet werden, werden folgende wesentliche Größen abgeleitet:

(i) Die relative Matrixausbeute

$$Y_R = \frac{Y_M(c)}{Y_M(c=0)} \approx \frac{1}{1 + c S_{16} \cdot \tau_1}$$

Durch die Normierung auf  $Y_M(c=0)$  wird der Einfluß der Oberfläche und des Absorptionskoeffizienten auf  $Y_M$  zum größten Teil eliminiert. Für große Absorptionskoeffizienten und Verluste ( $\alpha \ell_0 \approx 5$ ) wird in  $Y_R$  eine etwas schwächere Tilgung mit steigender Konzentration vorgetäuscht als es für eine reine

Oberfläche der Fall ist.

(ii) Der Tilgungsfaktor (NS56)

$$Q = \frac{Y_M(c=0) - Y_M(c)}{Y_M(c)} \approx c S_{16} \cdot \tau_1$$

(iii) Das Verhältnis

$$\Gamma = \frac{Y_{C_6H_6}(c)}{Y_M(c)} = c S_{16} \cdot \tau_1$$

(iv) Die Übertragseffektivität (NS56)

$$T = \frac{Y_{C_6H_6}(c)}{Y_M(c=0) - Y_M(c)} \sim 1$$

Die jeweils letzten Ausdrücke für  $Y_R$ ,  $Q$  und  $T$  gelten für verschwindende Kontamination und stellen, wenigstens für kleine Absorptionskoeffizienten, eine gute Näherung dar. Die Größe  $\Gamma$  dagegen ist vom Absorptionskoeffizienten und dem Kontaminationsgrad unabhängig und alleine durch das Produkt  $S_{16} \cdot \tau_1$  bestimmt. Diese vier Größen sind nicht unabhängig:

$$Q = 1/Y_R - 1, \quad Q \cdot T = \Gamma$$

Es ist jedoch zweckmäßig, alle 4 Größen in Abhängigkeit von  $E$ ,  $c$  und auch  $\alpha$  zu betrachten, da je nach Auftragsart verschiedene Effekte unterschiedlich betont werden.

Es sei erwähnt, daß bei doppellogarithmischer Auftragung  $Q(c)$  und  $\Gamma(c)$  Geraden mit der Steigung 1 darstellen.

### 3.3.2. Dipolmodell

Hier werden die (getrappten) Exzitonen als unbeweglich angenommen. Die Stärke der langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen einem Exziton und einem Gast- oder Verunreinigungsmolekül wird beschrieben durch den kritischen Radius  $R_0$  nach Försters Theorie (Fö48).  $R_0$  ist der Abstand von Exziton und

Akzeptormolekül, für den der strahlende Zerfall des Exzitons und der Energieübertrag gleich wahrscheinlich sind.

Zur Berechnung der Lumineszenzausbeute der Matrix beginnen wir mit der Raten-gleichung für den Zerfall eines Matrix-Exzitons, das zur Zeit  $t = 0$  in einer Entfernung  $x$  von der Oberfläche angeregt wurde, indem Gl.(5) aus der Arbeit von Förster (Fö49) erweitert wird:

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} = & - \frac{n_2}{\tau_2} - \frac{n_2}{\tau_2} \cdot \sum_k \frac{R_o^6}{k(\text{Gast})R_k^6} - \frac{n_2}{\tau_2} \cdot \sum_{\ell} \frac{R_{os}^6}{\ell(\text{Of1})R_{\ell}^6} \\ & - \frac{n_2}{\tau_2} \cdot \sum_m \frac{R_{ob}^6}{m(\text{Rücks})R_m^6} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die Deaktivierung ist durch strahlenden Zerfall und Übertrag zu den Gastmolekülen und den Grenzflächen gegeben.  $R_o$ ,  $R_{os}$  und  $R_{ob}$  bedeuten die kritischen Radien für die Wechselwirkung eines Exzitons mit einem Gastmolekül und den Molekülen auf Oberfläche und Rückseite,  $R_k$ ,  $R_{\ell}$  und  $R_m$  die entsprechenden Abstände.  $\tau_2$  ist wieder die strahlende Lebensdauer der getrappten Exzitonen. Wenn man homogene Lagen von  $a_s$  und  $a_b$  Molekülen/cm<sup>2</sup> auf den Grenzflächen annimmt, kann man die Summen über  $\ell$  und  $m$  berechnen unter der Berücksichtigung der ersten Moleküllage (dies wird durch den experimentellen Befund gerechtfertigt, daß bei etwa einer Lage der Einfluß der Kontamination praktisch gesättigt ist):

$$\sum_{\ell(\text{Of1})} \frac{R_{os}^6}{R_{\ell}^6} = \int_0^{\infty} \frac{R_{os}^6}{(x^2 + r^2)^3} 2\pi r dr \cdot a_s = \frac{\pi}{2} R_{os}^6 \frac{a_s}{x^4} \equiv \frac{d_o^4}{x^4}$$

und analog

$$\sum_{m(\text{Rücks.})} \frac{R_{ob}^6}{R_m^6} \equiv \frac{d_o^{*4}}{(d-x)^4}$$

mit den Abkürzungen

$$d_o^4 \equiv \frac{\pi}{2} R_{os}^6 \cdot a_s \quad \text{und} \quad d_o^{*4} \equiv \frac{\pi}{2} R_{ob}^6 \cdot a_b \quad (3.14)$$

Wir erhalten für  $n_2(t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} &= - \frac{n_2}{\tau_2} - \frac{n_2}{\tau_2} \cdot \sum_k \frac{R_o^6}{R_k^6} - \frac{n_2}{\tau_2} \cdot \frac{d_o^4}{x^4} - \frac{n_2}{\tau_2} \cdot \frac{d_o^{*4}}{(d-x)^4} \\ &= - \frac{n_2}{\tau_2} \cdot \Delta^{-1} - \frac{n_2}{\tau_2} \cdot \sum_k \frac{R_o^6}{R_k^6} \end{aligned}$$

mit  $\Delta^{-1} = 1 + \frac{d_o^4}{x^4} + \frac{d_o^{*4}}{(d-x)^4}$  .

Es folgt

$$n_2(t) = n_2(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2} \cdot \left(\Delta^{-1} + \sum_k \frac{R_o^6}{R_k^6}\right)\right)$$

Die Auswertung von  $\sum_k$  ist der Arbeit von Förster (Fö49) entnommen\*\*:

$$n_2(t) = n_2(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2} \Delta^{-1} - \frac{2c}{c_o} \sqrt{\frac{t}{\tau_2}}\right) \quad (3.15)$$

mit  $c_o = \left(\frac{4\pi}{3} \cdot R_o^3\right)^{-1}$  gleich der kritischen Konzentration.

Die Lumineszenzausbeute ergibt sich dann aus

$$\eta = \frac{1}{\tau_2} \int_0^\infty \frac{n_2(t)}{n_2(0)} dt$$

zu

---

\*\* Bei der Auswertung von  $\sum_k$  wurde vernachlässigt, daß der Kristall nur halb unendlich ist. Für  $R_o \ll \frac{1}{\alpha}$  ist dies eine gute Näherung, für  $R_o > \frac{1}{\alpha}$  ergibt sich theoretisch eine zu starke Tilgung, da der Transfer zu den nicht vorhandenen Molekülen jenseits der Oberfläche berücksichtigt wurde. Für alle Edelgase gilt aber  $R_o < \frac{1}{\alpha_{\max}}$  .

$$\eta = \Delta \left[ 1 - \sqrt{\pi} \left( \frac{c}{c_0} \sqrt{\Delta} \right) \exp\left(\frac{c}{c_0} \sqrt{\Delta}\right)^2 \left( 1 - \Phi\left(\frac{c}{c_0} \sqrt{\Delta}\right) \right) \right]. \quad (3.16)$$

$\Phi$  ist das Gauß'sche Fehlerintegral.  $\eta$  gibt die Lumineszenzausbeute für ein Matrixexziton im Abstand  $x$  von der Oberfläche bei einer Gastkonzentration  $c$  an. Die stationäre Exzitonendichteverteilung ist

$$n_2(x) = \tau_2 \cdot I_0 \cdot \eta \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (3.17)$$

Die Lumineszenzausbeute der Matrix ergibt sich zu

$$Y_M = \frac{1}{\tau_2} \frac{1}{I_0} \int_0^d n_2(x) dx. \quad (3.18)$$

Für  $c = 0$  ist

$$n_2(x) = \tau_2 \cdot I_0 \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot x) / \left( 1 + \frac{d_0^4}{x^4} + \frac{d_0^{*4}}{(d-x)^4} \right).$$

Wenn  $d \gg d_0$ ,  $d_0^*$  ist, dann geben  $d_0$ ,  $d_0^*$  die Entfernungen von den Grenzflächen an, für die die stationäre Verteilung  $n_2(x)$  auf die Hälfte abgenommen hat bezüglich der Generation  $I_0 \alpha \exp(-\alpha \cdot x)$ .  $d_0$  und  $d_0^*$  werden als "dead-layer" bezeichnet.

Die Ausbeute der Benzolemission wird wie folgt berechnet: Die zeitliche Änderung für die Anregungswahrscheinlichkeit eines Benzolmoleküls  $n_6 = n_6(x, t)$  ist durch den Übertrag von den getrappten Edelgasexzitonon und den Zerfall gegeben:

$$\frac{dn_6}{dt} = \bar{k} \cdot n_2 - \frac{n_6}{\tau_6}$$

mit  $\bar{k} = \frac{2c}{c_0} \frac{1}{\sqrt{t} \tau_2}$  und  $n_2$  nach Gl. (3.15). Für  $n_6(x, t)$  folgt (PK69)

$$n_6(x, t) = \frac{c}{c_0} \frac{1}{\sqrt{\tau_2}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_6}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\theta}{\tau_6}\right) n_2(\theta) \frac{1}{\sqrt{\theta}} d\theta.$$

Die stationäre Verteilung ist

$$n_6(x) = I_0 \alpha \exp(-\alpha x) \cdot \int_0^{\infty} n_6(x,t) dt$$

und die Ausbeute

$$Y_{C_6H_6} = \frac{1}{\tau_6} \frac{1}{I_0} \int_0^d n_6(x) dx . \quad (3.19)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit von  $Y_M$  wird im wesentlichen durch die von  $n$  gegeben. Für verschwindende Grenzflächenverluste gilt:

$$Y_M(c, d_0=0) = \begin{cases} 1 - \sqrt{\pi} \cdot \frac{c}{c_0}, & c \ll c_0 \\ \frac{2 c_0^2}{c^2}, & c \gg c_0 \end{cases}$$

Daraus folgt für die oben definierten abgeleiteten Größen  $Y_R$ ,  $Q$ ,  $\Gamma$  und  $T$ :

$$Y_R \approx Y_M (d_0=0)$$

$$Q \approx \begin{cases} \sqrt{\pi} \cdot \frac{c}{c_0}, & c \ll c_0 \\ \frac{2 c^2}{c_0^2}, & c \gg c_0 \end{cases} \approx \Gamma$$

$$T \approx 1$$

Dabei bedeutet " $\approx$ " wieder, daß es sich um die Näherung für verschwindende Grenzflächenverluste handelt. Bei doppellogarithmischer Auftragung ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit von  $Q$  und  $\Gamma$  eine Kurve, deren Steigung für kleine Konzentrationen 1, für große 2 ist.

### 3.3.3. Schwache Diffusion

Zur Berechnung der Lumineszenzausbeute für schwache Diffusion der freien Exziton ( $\ell_0 \approx R_{01}$ ) wurde eine Interpolationsformel nach Golubov et al. (GK75) verwendet:

$$n_1(t) = n_1(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1} - 2 \frac{c}{c_{01}} \sqrt{\frac{t}{\tau_1}} \left(1 + 1.15 \left(\frac{\ell_0}{R_{01}}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{t}{\tau_1}}\right)\right), \quad (3.20)$$

woraus folgt

$$Y_M = \frac{1}{\tau_1} \int_0^\infty \frac{n_1(t)}{n_1(0)} dt .$$

$R_{01}$  und  $c_{01}$  bedeuten kritischer Radius und kritische Konzentration für den Übertrag von freien Exzitonen,  $\ell_0$  die Diffusionslänge. Für  $\ell_0 = 0$  ist Gl. (3.20) identisch mit dem Ergebnis von Förster (Fö49), für  $\ell_0 \gg R_{01}$  ergibt sich der Ausdruck für das reine Diffusionsmodell (GK75). Dazwischen weicht  $n_1(t)$  von dem wahren Verlauf um nicht mehr als 15 % ab (GK75). Für die Ausbeute dürfte der Fehler noch geringer sein.

In Gl. (3.20) werden Oberflächenverluste nicht berücksichtigt.

#### 3.3.4. Modellaussagen

Wir wollen an Hand der stationären Exzitonendichteverteilung  $n(x)$  und der relativen Matrixausbeute  $Y_R(c)$  die Aussagen der beiden Modelle verdeutlichen. Beispiele für Anregungsspektren  $Y_M(E)$  und  $Y_{C_6H_6}(E)$  sind - zusammen mit experimentellen Kurven - in Abb. 5.7, 5.13 und 6.8 gegeben. Die Abhängigkeit des Verhältnisses  $\Gamma$  von der Konzentration  $c$  für das Dipolmodell ist den Abb. 5.10 und 6.10 zu entnehmen.

Abb. 3.1, linke Hälfte, zeigt stationäre Exzitonendichteverteilungen  $n(x)$  für die Spezialfälle  $c = 0$ ,  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d = 1000 \text{ \AA}$ ,  $V_0, V_d \rightarrow \infty$  und  $d_0 = d_0^* = \ell_0 = 50, 100, 150$  und  $200 \text{ \AA}$  zusammen mit der Generationsverteilung  $G = \alpha \exp(-\alpha \cdot x)$  (dabei wurde  $I_0 = 1$  gesetzt und  $n(x)$  durch  $\tau$  dividiert). Die Parameter wurden gewählt, um möglichst gleiche Ergebnisse für beide Modelle zu erhalten. Für alle Fälle gilt  $n(0) = n(d) = 0$ . Eine Erhöhung von  $\ell_0$  und  $d_0$  bewirkt eine Erniedrigung von  $n(x)$  im Bereich der Grenzflächen. Der Verlauf von  $n(x)$  ist für beide Modelle sehr ähnlich. Es ist charakteristisch für das Dipolmodell, daß  $n(x)$  größere Steigungen im Bereich des Anstieges oder Abfalls aufweist als im Diffusionsmodell. Dies spiegelt sich in allen Größen wieder. Das Dipolmodell sagte generell schärfere Strukturen voraus als das Diffusionsmodell.

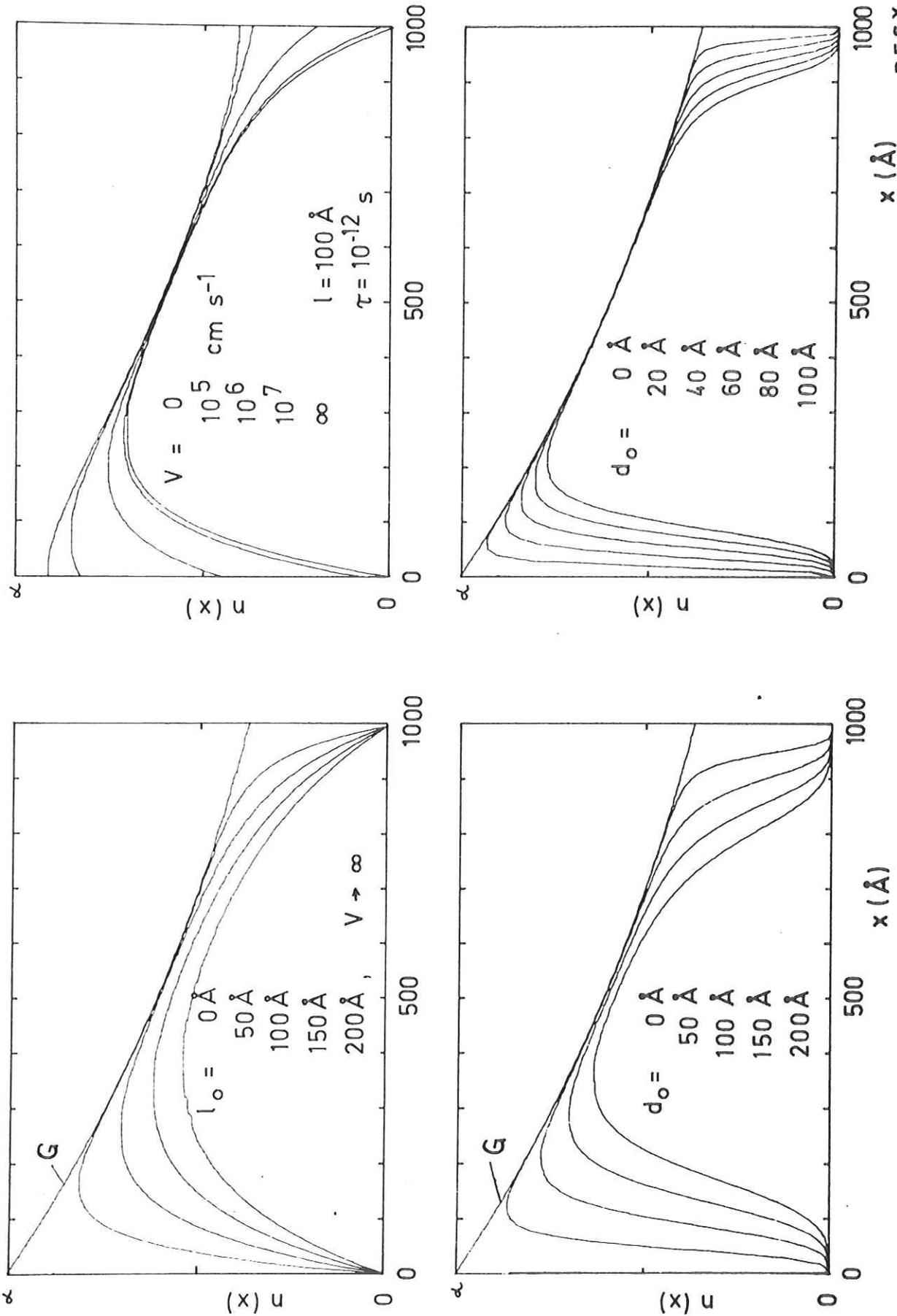


Abb. 3.1 Stationäre Exzitonendichteverteilungen  $n(x)$  als Funktion des Abstandes  $x$  von der Oberfläche; Schichtdicke: 1000 Å, Absorptionskoeffizient  $\alpha=10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Oben: Diffusionsmodell,  $l$ : Diffusionslänge,  $\tau$ : Lebensdauer,  $V$ : Geschwindigkeit der Exzitononen durch die Grenzflächen nach außen. Unten: Dipolmodell,  $d_0$ : "dead-layer".  $G$ : Generationsverteilung. Wahl der Parameter siehe Text.

DES Y

24190

In der rechten Hälfte von Abb. 3.1 ist  $n(x)$  in Abhängigkeit von den Grenzflächenverlusten aufgetragen. Diese werden durch variables  $V$  bzw.  $d_0$  beschrieben. Im Dipolmodell wird durch Grenzflächenverluste  $n(x)$  im Bereich  $0 \leq x \leq d_0$  und  $d-d_0^* \leq x \leq d$  drastisch erniedrigt, die Grenze der Verluste schiebt sich in das Volumen. Dagegen ist im Diffusionsmodell die Reichweite des Einflusses der Grenzflächen durch die Diffusionslänge  $\lambda_0$  vorgegeben; die Stärke der Erniedrigung von  $n(x)$  wird durch  $V$  beschrieben.

Abb. 3.2 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Matrixausbeute  $Y_R$ . Oben ist der Einfluß von Oberflächenverlusten verdeutlicht: die mit  $a$  bezeichneten Kurven zeigen für beide Modelle die Konzentrationsabhängigkeit für reine Grenzflächen (Diffusionsmodell:  $Y_R(c)$  mit  $S_{16} \cdot \tau_1 = 5 \cdot 10^3$ ; Dipolmodell:  $Y_R(c/c_0)$ ), die mit  $b$  bezeichneten den Einfluß der Kontamination bei festgehaltenem  $c_0$  bzw.  $S_{16} \cdot \tau_1$ . Es wurden die Werte vom Xenon- $n=1$ -Exziton genommen:  $\alpha = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_0 = 500 \text{ \AA}$ ,  $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $d_0 = 200 \text{ \AA}$  (s. Abschnitt 5.2.4.). Man erkennt mit steigenden Oberflächenverlusten eine geringere Tilgung in  $Y_R$  mit steigender Konzentration, gleichzeitig werden die Kurven flacher. Die Änderung ist für das Dipolmodell geringer als für das Diffusionsmodell. In Abb. 3.2, unten, ist der Unterschied der Steigung von  $Y_R(c)$  für die beiden Modelle verdeutlicht: Wenn man an die Diffusionskurve (gestrichelt) die Dipolkurve so anpaßt, daß sie sich bei  $Y_R = \frac{1}{2}$  schneiden (a), sind die Unterschiede relativ gering. Bei Anpassung bei kleinen (b) oder großen (c) Konzentrationen dagegen ergeben sich deutliche Abweichungen bis zu 25 %.

Wenn man Oberflächenverluste nach dem einfachen "dead-layer"-Modell (He51) beschreibt

$$Y_M(c) = \frac{1}{1 + c S_{16} \cdot \tau_1} \exp(-\alpha \cdot x_D)$$

für  $d \gg 1/\alpha$ ,  $x_D = \text{"dead-layer"}$ , so würde man  $Y_R$  unabhängig von  $x_D$  und damit  $\alpha$  erhalten.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Modellen kann prinzipiell dadurch getroffen werden, indem man hinreichend genau mißt. Dies ist jedoch oft nicht möglich. Kriterien für die Entscheidung können z. B. sein: Übereinstimmung oder Diskrepanz zwischen experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Werten für Diffusionslängen oder kritische Radien, oder systematische Abweichungen zwischen Experiment und dem einen oder anderen Modell.

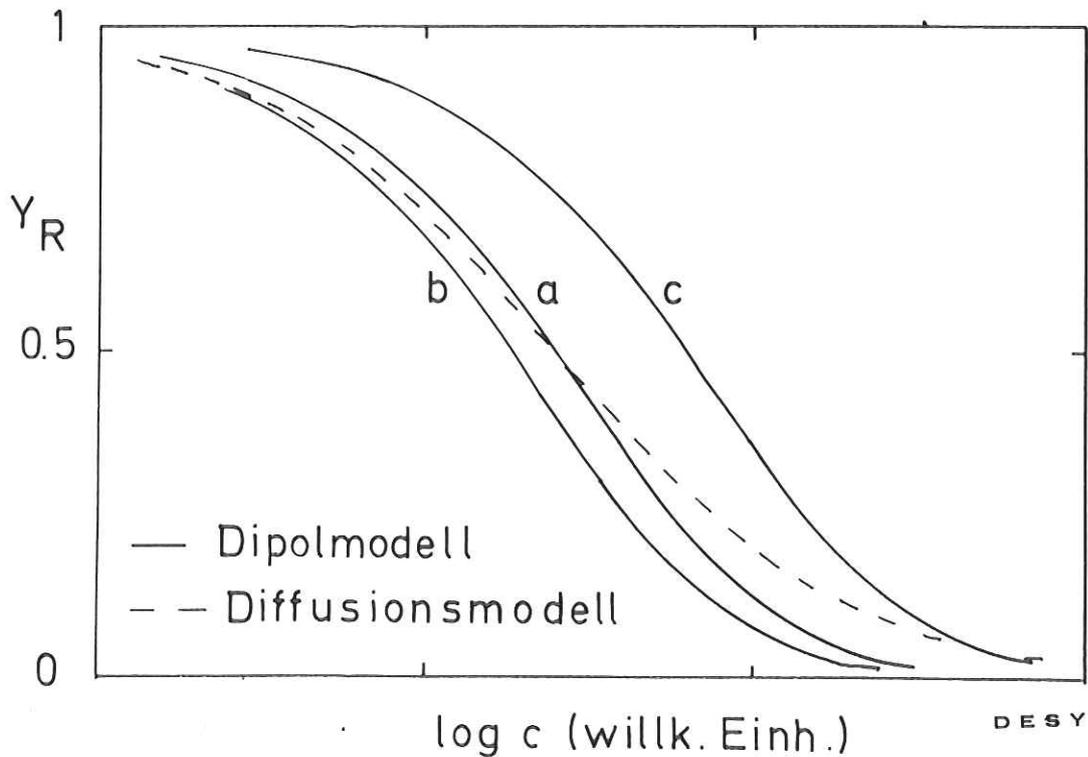
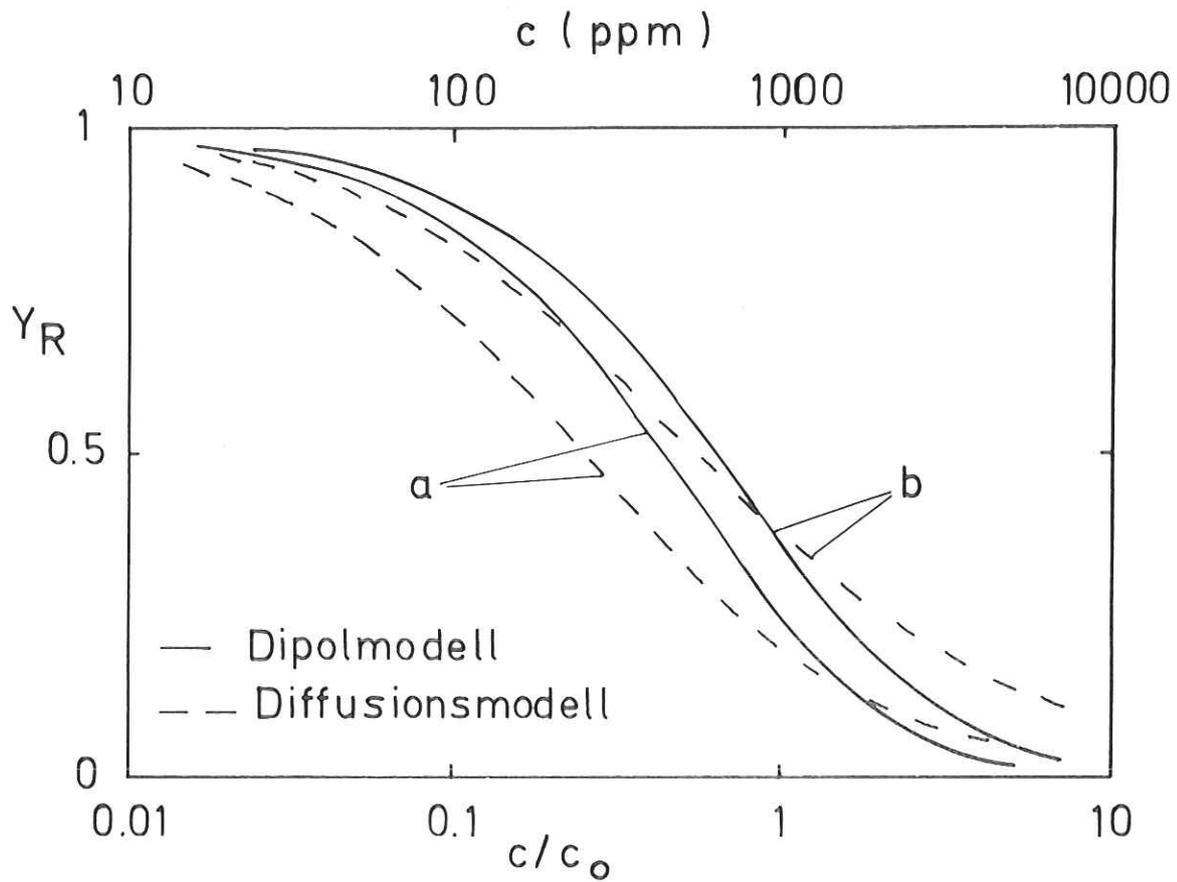


Abb. 3.2 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Matrixausbeute  $Y_R$ . 24442  
 Oben: Einfluß von Oberflächenverlusten; a: reine Oberfläche, b: Oberflächenverluste entsprechend denen des Xenon-n=1-Exzitons ( $l = 500 \text{ \AA}$ ,  $V \rightarrow \infty$ ;  $d = 200 \text{ \AA}$ ). Unten: Vergleich der Steilheit der Diffusions- und Dipolkurve; unterschiedliche Anpassung der Dipolkurve an die Diffusionskurve: a: bei  $Y_R = 1/2$ , b: bei kleinen Konzentrationen, c: bei großen Konzentrationen.

DES Y

### 3.4. Höherenergetische Anregungen

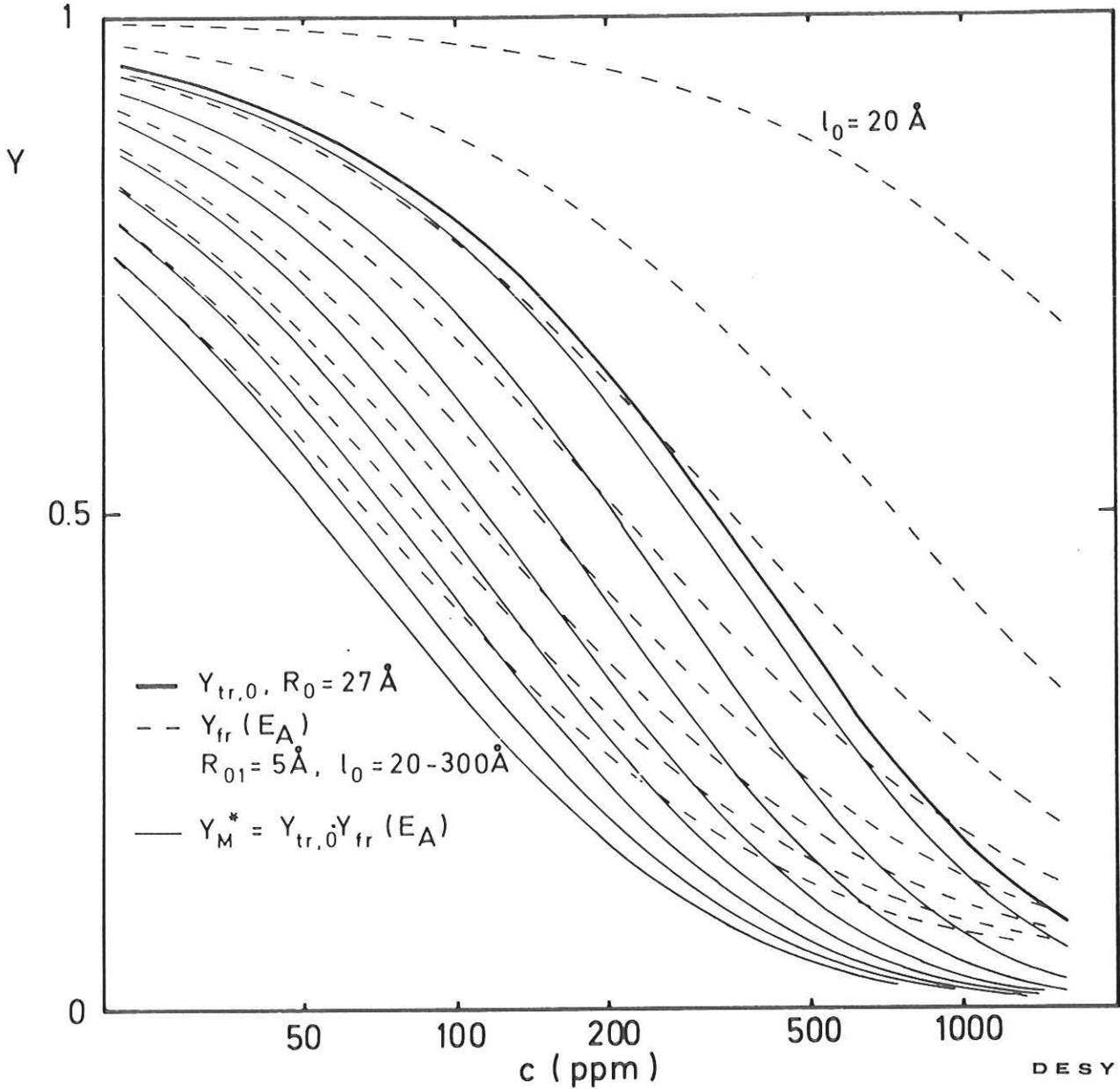
Alle Energietransfertheorien für den Übertrag zwischen gleichen und verschiedenen Molekülen gehen davon aus, daß sich das Donatormolekül im niedrigsten angeregten Zustand befindet. Wie in Abschnitt 3.1. dargelegt, gilt dies für feste Edelgase nicht einmal für die Anregung in den niedrigsten durch Absorption erreichbaren Zustand. Die Lumineszenzausbeute ist stets durch ein Produkt aus mindestens zwei Faktoren gegeben, falls die oben definierten Grenzfälle nicht vorliegen. Wegen der geringen Abweichungen von  $Y_R$  zwischen den Fällen maximaler und verschwindender Oberflächenverluste ist es gerechtfertigt,  $Y_R$ , das nach dem Diffusions- bzw. Dipolmodell berechnet wird, mit  $Y_{fr}$  bzw.  $Y_{tr}$  (s. Abschnitt 3.1.) gleichzusetzen. Da für reine Edelgase die Anregung in den Exzitonbereich unabhängig von der Anregungsenergie  $E_A$  stets mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu getrappten Exzitonem führt, wird deren Beitrag  $Y_{tr}$  zu  $Y_M^*$  von  $E_A$  unabhängig sein und für alle Anregungsenergien den Wert  $Y_{tr,o}(c)$  haben:

$$Y_M^*(c) = Y_{tr,o}(c) \cdot Y_{fr}(c, E_A)$$

Den Anteil freier Exzitonem oder allgemein höherenergetischer Zustände erhält man durch Division der gemessenen  $Y_R(c)$ -Werte durch  $Y_{tr,o}(c)$ . In Abb. 3.3 ist  $Y_M^*(c)$  (dünne, durchgezogene Kurven) aufgetragen für den Fall, daß mit steigender Anregungsenergie  $E_A$  die Diffusionslänge  $l_o$  und damit der Anteil freier Exzitonem zum Übertrag wächst. Die Einzelkurven  $Y_{tr,o}$  und  $Y_{fr}(E_A)$  (dick durchgezogen und gestrichelt) sind mit angegeben. Die Konzentration  $c$  ist für Xenon berechnet.

Wenn der Übertrag von höherenergetischen Zuständen durch das Dipolmodell beschrieben werden kann (wie z. B. im Fall von Xenon in Argon, s. Kap. 7.), so kann man die Relaxationsrate  $k_{2 \rightarrow 1}$  von höheren Zuständen "2" zu niederen "1" folgendermaßen abschätzen: der kritische Radius  $R_{o2}$  des höherenergetischen Zustandes wird durch die elektronische Relaxation auf  $R_o'$  verkürzt. Für die gesamte Zerfallsrate ergibt sich (hier:  $\tau_2$  = strahlende Lebensdauer des höherenergetischen Zustandes "2"):

$$k_{\text{gesamt}} = \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_2} \frac{R_{o2}^6}{R^6} + k_{2 \rightarrow 1}$$



24837

Abb. 3.3 Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeuten  $Y_{tr,0}$ ,  $Y_{fr}$  und  $Y_M^* = Y_{tr,0} \cdot Y_{fr}$ .  $l_0$  variiert in Schritten von 40 Å. Die Konzentration wurde für Xenon berechnet.

Der Radius  $R'_0$  ergibt sich aus der Bedingung, daß für eben diesen Abstand Übertrag und Zerfall (= strahlend + Relaxation  $2 \rightarrow 1$ ) gleich wahrscheinlich sind. Man erhält:

$$R'_0 = R_{02} \left( \frac{\frac{1}{\tau_2}}{\frac{1}{\tau_2} + k_{2 \rightarrow 1}} \right)^{1/6} \quad (3.21)$$

$R'_0$  wird durch Division der  $Y_R(c)$ -Kurven für die betrachteten Anregungsenergien gewonnen.

### 3.5. Theoretisch erwartete Werte für kritische Radien und Diffusionslängen

In diesem Abschnitt wollen wir einige theoretisch erwartete Werte für kritische Radien und Diffusionslängen zusammenstellen. Die Berechnung des kritischen Radius' erfolgt nach Gl. (16) aus der Arbeit von Dexter (De53):

$$R_0 = \left( \frac{3 \hbar^4 c^4 Q_a}{4 \pi n^4} \cdot \int \frac{f_a f_s}{E^4} dE \right)^{1/6} \quad (3.22)$$

Hierin bedeuten:  $c$  Lichtgeschwindigkeit;  $n$  Brechungsindex;  $Q_a$  Fläche unter dem Absorptionsspektrum des Akzeptormoleküls;  $f_a, f_s$  normierte Funktionen der Emissions- und Absorptionsbanden von Donator und Akzeptor. Wenn die Breite der Emissionsbande  $\Delta E$  klein ist gegen die Übergangsenergie  $E_0$ , kann man das Integral in Gl. (3.22) umschreiben:

$$\int \frac{f_a f_s}{E^4} dE \sim \frac{1}{E_0^4} \int_{\Delta E} f_a f_s dE$$

Dabei bedeutet das letzte Integral das normierte spektrale Überdeckungsintegral von Emission des Donators und Absorption des Akzeptors. Zur Berechnung von  $R_0$  müssen einige Annahmen bezüglich  $Q_a, f_a$  und  $f_s$  gemacht werden, da weder das Emissionsspektrum von freien Exzitonen noch das Absorptionsspektrum von Benzol hinreichend genau bekannt sind. Für das Absorptionsspektrum von Benzol wird für den Energiebereich des Übertrags von freien Exzitonen ein strukturloser Verlauf angenommen, für den Übertrag von getrappten Exzitonen wird das

gemessene Spektrum genommen (GRJ73a); für den Absolutwert wird angenommen, daß er einem Wirkungsquerschnitt von  $\sim 60 - 100 \text{ Mb}$  entspricht, da es sich um dipol-erlaubte Übergänge handelt. Für das Emissionsspektrum der freien Exzitonen wird das (normierte) Absorptionsspektrum angenommen. Die kritischen Radien, die für den Übertrag von freien Exzitonen berechnet werden, müssen anschließend noch reduziert werden, um die Lebensdauerverkürzung durch den Trapping-Prozeß zu berücksichtigen. Wenn der Trapping-Prozeß 1000(100)mal schneller ist als der strahlende Zerfall, bedeutet dies eine Reduzierung von  $R_{o1}$  um  $1/\sqrt[6]{1000}$  ( $1/\sqrt[6]{100} \approx 1/3$  (1/2.2)).

Für die hier interessierenden Fälle erhält man folgende  $R_o$ -Werte:

a) $\text{Xe}_{\text{fr}}$	$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ ( $E_o \approx 8.3 \text{ eV}$ ):	$R_{o1}(\text{Xe})$	=	7 Å	(10 Å)
b) $\text{Xe}_{\text{tr}}$	$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ ( $E_o \approx 7 \text{ eV}$ ):	$R_o(\text{Xe})$	=	25 Å	
c) $\text{Kr}_{\text{fr}}$	$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ ( $E_o \approx 10.2 \text{ eV}$ ):	$R_{o1}(\text{Kr})$	=	6.5 Å	(9.5 Å)
d) $\text{Kr}_{\text{tr}}$	$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ ( $E_o \approx 8 \text{ eV}$ ):	$R_o(\text{Kr})$	=	23 Å	
e) $\text{Xe}_{\text{M}}^{(\text{Ar})}$	$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ ( $E_o \approx 8.4 \text{ eV}$ ):	$R_{oM}(\text{Xe in Ar})$	=	22 Å	
f) $\text{Xe}_{\text{D}}^{(\text{Ar})}$	$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ ( $E_o \approx 7.4 \text{ eV}$ ):	$R_{oD}(\text{Xe in Ar})$	=	24 Å	

Dabei wurde in allen Fällen  $\int f_a f_s dE = 1/\text{eV}$  angesetzt. Dieser Wert ist innerhalb eines Faktors 2 für alle Fälle gültig. Wegen der 6. Wurzel hängt  $R_o$  ohnehin nur schwach von diesem Integral ab. Für den Brechungsindex wurde einheitlich  $n = 1.5$  eingesetzt. Die Unterschiede in  $R_o$  werden hauptsächlich durch  $E_o$  bestimmt.

Die Berechnung oder auch nur Abschätzung der Diffusionslänge freier Edelgas-exzitonen ist sehr schwierig. Wir wollen hier einige Möglichkeiten aufzeigen:

a) Aus dem kritischen Radius für den Übertrag zwischen freien Matrixexzitonen kann man die Diffusionslänge abschätzen (Gl. (27) von (Fö48)):

$$l_o = (R_{o1}^6 / R_g^4 \cdot 2.66 \cdot 4^{4/3})^{1/2} \quad (3.23)$$

$R_g$ : Gitterkonstante des kubisch-flächenzentrierten Gitters;  $2.66 \cdot 4^{4/3}$ : Faktoren, die die Kristallstruktur berücksichtigen (Fö48). Mit  $R_{o1}(\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}) = 7 \text{ Å}$  und  $R_{o1}(\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}) = 6.5 \text{ Å}$  erhält man:

$$\lambda_0(\text{Xe}) = 38 \text{ \AA}, \quad \lambda_0(\text{Kr}) = 35 \text{ \AA}$$

Diese Werte sind mit Sicherheit mit einem sehr großen Fehler behaftet:

1. Zur Berechnung von  $R_{01}$  wurde die Verschiebung von Absorption und Emission (HCB74, BTZ76) vollständig vernachlässigt, so daß  $R_{01}$  (und damit  $\lambda_0$ ) zu groß berechnet wurde.
2. Wegen der geringen Entfernung zwischen zwei Edelgasatomen ist  $n = 1.5$  für den Brechungsindex nicht unbedingt gerechtfertigt;  $n = 1$  ergäbe einen um 1.3 größeren  $R_{01}$ - und damit um 2.2 größeren  $\lambda_0$ -Wert.
3. Wegen der geringen Entfernung zwischen zwei Edelgasatomen ist die Dipolnäherung nicht mehr gültig.

Im Rahmen dieser Unsicherheiten erhält man Werte für Diffusionslängen von  $\sim 1 - 300 \text{ \AA}$ .

b) Die Oszillatorstärke der niederstenergetischen Singulett-Exzitonen von Anthrazen ist etwa der der Edelgasexzitonen gleich; die Diffusionskonstante für Anthrazen ist bekannt:  $D \approx 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Si57). Nimmt man diesen Wert versuchsweise auch für feste Edelgase an, so erhält man mit  $\tau_1 \approx 10^{-11} \text{ s}$  Werte für  $\lambda_0$  von  $\sim 10 \text{ \AA}$ .

c) Eine andere Möglichkeit ist folgende: Die maximale kinetische Energie der  $n=1$ -Exzitonen kann man aus der Halbwertsbreite der Absorptionsspektren abschätzen:  $E_{\text{kin}} \leq 0.3 \text{ eV}$ . Wird diese Energie schrittweise durch Phonon-Erzeugung abgegeben ( $\Delta E \approx E_{\text{Phonon}} \approx 2 - 5 \text{ meV}$  (AGG75)) und erfolgt die Phononerzeugung stets an benachbarten Gitterplätzen, so wird die Energie in etwa  $n \approx E_{\text{kin}}/\Delta E \approx 60 - 150$  Schritten abgegeben. Als Diffusionslänge erhält man ( $a = \text{Gitterkonstante} \approx 5 \text{ \AA}$ )  $\lambda_0 \approx a \sqrt{n} \approx \underline{\underline{40 - 60 \text{ \AA}}}$ .

## 4. Experiment

### 4.1. Aufbau

Die Messungen wurden am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY durchgeführt. Die Synchrotronstrahlung, deren Eigenschaften an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurden (HK67, Go69), diente zur Anregung der Lumineszenz. Synchrotronstrahlung entsteht bei der Ablenkung von Elektronen im Magnetfeld. Das Licht wird in Flugrichtung der Elektronen mit nur sehr geringer Divergenz emittiert. Das Spektrum ist ein sehr intensives Kontinuum, das vom Infrarot bis zum Röntgengebiet reicht; die spektrale Verteilung ist der der Wärmestrahlung für  $T \approx 10^7$  K sehr ähnlich. Abb. 4.1 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung. Die Synchrotronstrahlung fällt über einen Vorspiegel auf das Gitter des Primärmonochromators (Monochromator mit fast senkrechtem Einfall in modifizierter Wadsworth-Montierung, SS67). Dieser Monochromator arbeitet ohne Eintrittsspalt und zeichnet sich deshalb durch hohe Lichtstärke aus. Wegen der großen Entfernung Lichtquelle - Monochromator ( $\sim 40$  m) fällt nahezu paralleles Licht auf das Gitter. Die Auflösung ist begrenzt durch die Größe der Lichtquelle (= Elektronenstrahl im Synchrotron). Hinter dem Austrittsspalt befindet sich ein Toroidspiegel, der das monochromatische Licht auf die Probe fokussiert. Die Proben sind polykristalline Aufdampfschichten auf einem goldbedampften Saphir, der mit einem Helium-Verdampferkryostaten verbunden ist. Der Lichtfokus auf der Probe dient als Eintrittsspalt für den in die Probenkammer integrierten Monochromator in Seya-Namioka-Montierung (Br74), mit dem das Lumineszenzlicht analysiert wurde. Probenkammer und Sekundärmonochromator sind in Ultrahochvakuum (UHV)-Bauweise ausgelegt. In einem speziellen UHV-Gaseinlaßsystem (s. Abschnitt 4.3.) wurden die gasförmigen Mischungen präpariert und dosiert durch ein dünnes Röhrchen senkrecht auf die Unterlage aufgeblasen. Unmittelbar vor der Probenkammer befindet sich eine mit Natrium-Salizylat beschichtete Blende, die einen kleinen Teil des einfallenden Lichtes auffängt und in sichtbares ( $\lambda \sim 4100 \text{ \AA}$ ) umwandelt. Dieses Licht wird mit einem geschlossenen Multiplier nachgewiesen, die Intensität bildet ein Maß für die auf die Probe auftreffende Zahl der Photonen. Die Charakteristiken der Synchrotronstrahlung, des Primärmonochromators und der Vorspiegel werden somit in dem sogenannten direkten Spektrum mit einer Messung erfaßt. Das von den Proben reflektierte Licht (Einfallswinkel  $15^\circ$ ) wird über ein mit Natrium-Salizylat beschichtetes Fenster aus dem Vakuum ausgekoppelt

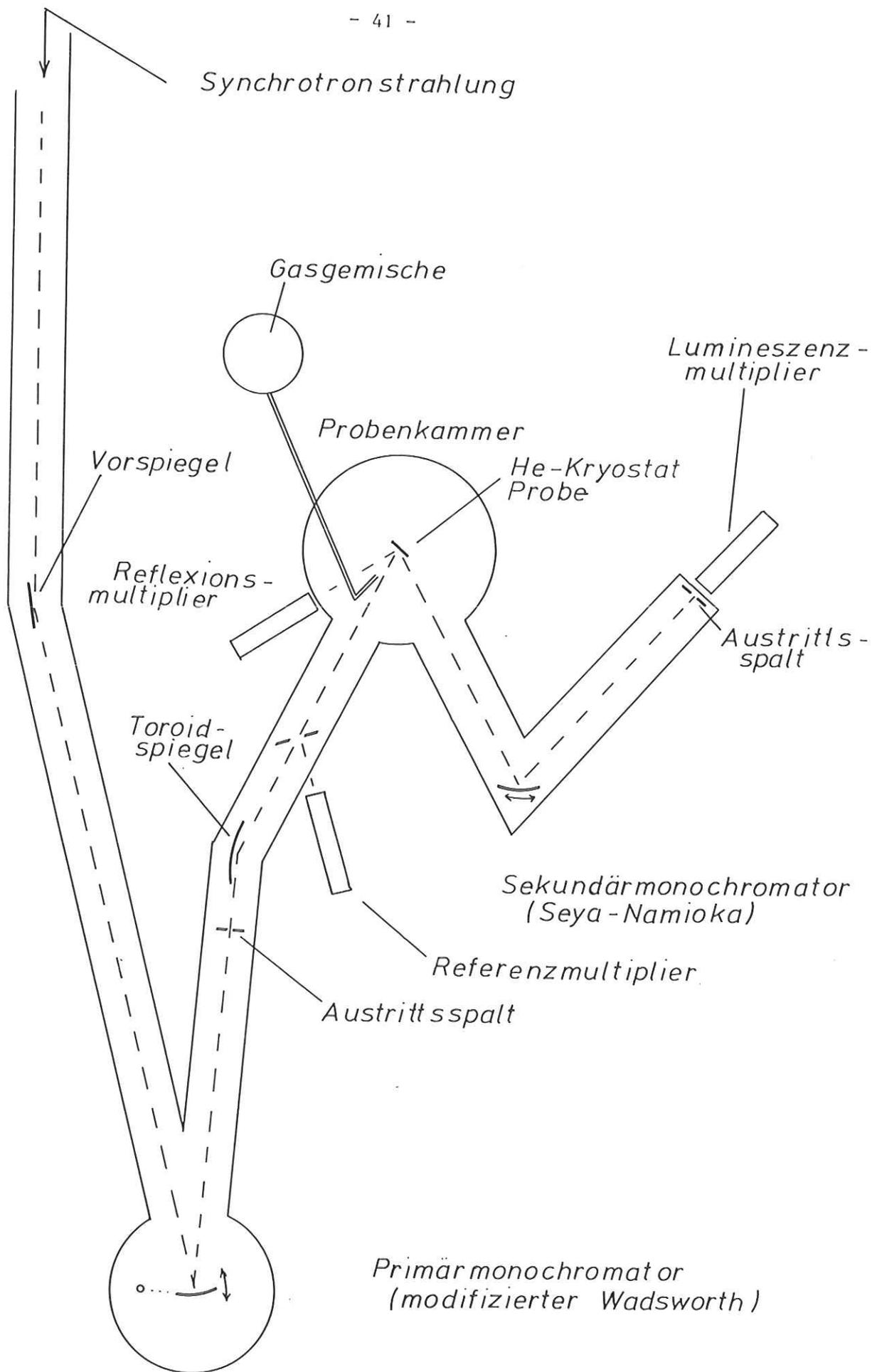
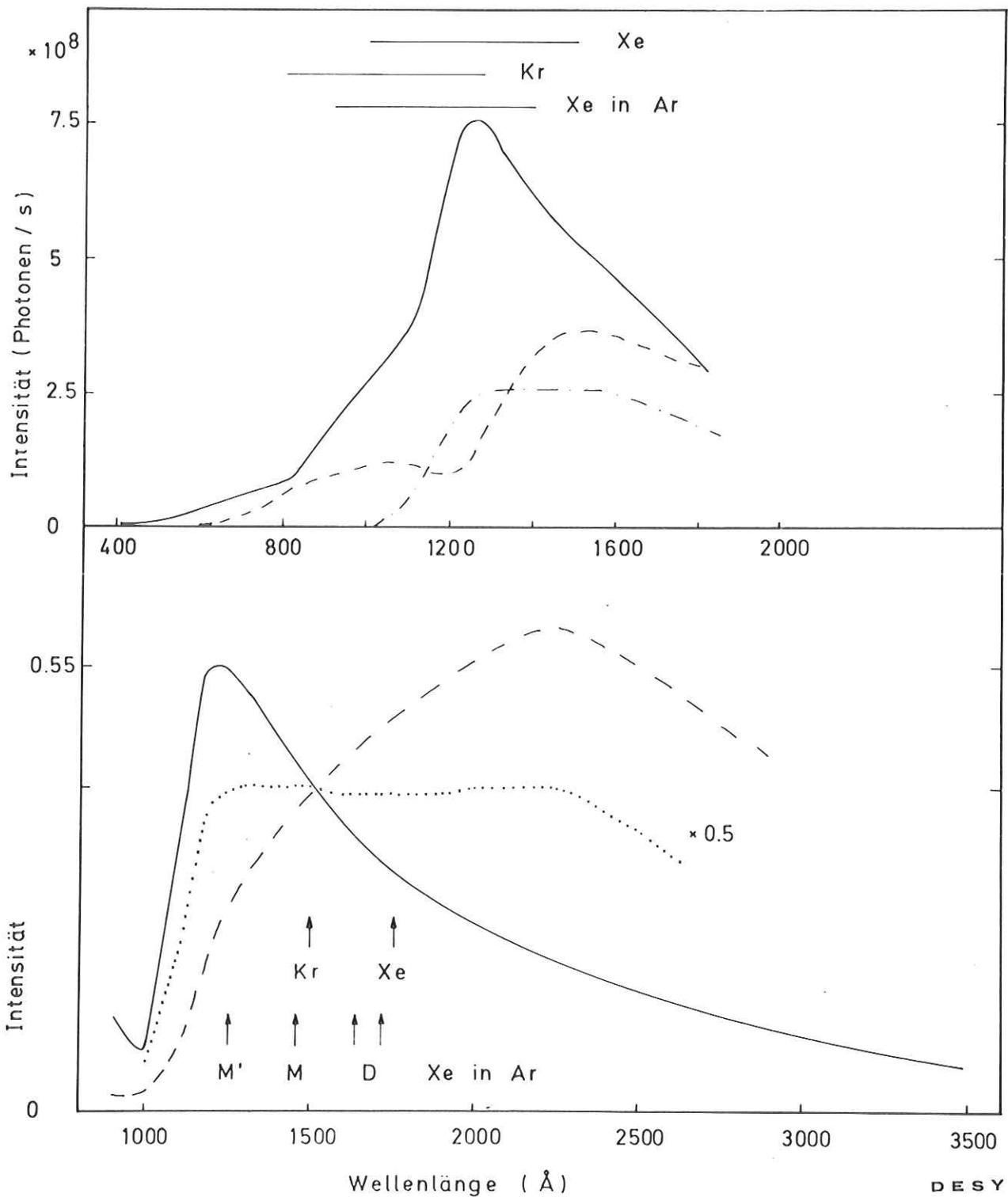


Abb. 4.1. Experimentelle Anordnung

und ebenfalls mit einem geschlossenen Multiplier nachgewiesen. Dieses Signal dient zur Kontrolle der Probendicke (Beobachtung der Interferenzen während des Aufdampfens, s. Ha75 und Referenzen darin) und zur Messung der Reflektivität  $R$  der Proben, um die Lumineszenz-Anregungsspektren auf in die Probe eindringende Intensität zu normieren. Da die Apparatur nicht zum Bestimmen von absoluten Reflektivitäten konzipiert war, wurden die Absolutwerte für die Reflektivitäten der Literatur entnommen (für Xenon und Krypton: SW71, für Krypton: HKK70). Das Lumineszenzlicht wurde ebenfalls über ein mit Natrium-Salizylat beschichtetes Fenster mit einem geschlossenen Multiplier (Valvo PM 2203) nachgewiesen. Zur Weiterverarbeitung aller Signale wurde eine Einphotonen-Zählordnung verwandt (Ha74). Die Signale wurden auf Zählratenmesser gegeben. Reflexions- und Lumineszenzsignale wurden elektronisch durch das Referenzsignal dividiert und als kontinuierliche Kurven als Funktion der Wellenlänge des Primärmonochromators (Reflexions- und Lumineszenz-Anregungsspektren) oder des Sekundärmonochromators (Emissionsspektren) aufgezeichnet. Zur Auswertung mußten die Spektren als Funktion der einfallenden Photonenenergie umgerechnet werden und im Fall der Anregungsspektren auf in die Probe eindringende Intensität normiert werden. Dies bedeutete eine Division der gemessenen Anregungsspektren durch  $1 - R$ .

#### 4.2. Primärmonochromator

Für die hier diskutierten Messungen wurde im Primärmonochromator ein Replica-Gitter der Firma Bausch und Lomb mit 600 Linien/mm, einer Aluminium-Magnesium-Fluorid( $AlMgF_2$ )-Beschichtung und einer Blaze-Wellenlänge in 1. Ordnung von  $1200 \text{ \AA}$  benutzt. In Abb. 4.2 ist das direkte Spektrum des neuesten hier verwendeten Gitters wiedergegeben (oberer Teil, durchgezogene Kurve). Die Photonenzahl wurde nach den Ergebnissen von Backhaus (Ba73) abgeschätzt (in jener Arbeit wurde u. a. die Intensität am Austrittsspalt dieses Monochromators absolut mit einer Samson-Kammer (Sa67) gemessen). Dabei wurde eine Auflösung von  $8 \text{ \AA}$  (diese wurde im Experiment aus Intensitätsgründen gewählt) und ein Elektronenstrom im Synchrotron von 7 mA (typischer Wert für diese Messungen) angenommen. Die  $MgF_2$ -Beschichtung bewirkt - außer einem Schutz des Aluminiums vor Kontamination - eine Erhöhung der Reflektivität im Bereich der Blaze-Wellenlänge durch Interferenzeffekte. Die Reflektivität für alle Wellenlängen hängt empfindlich von der Schichtdicke ab (Sa67). Eine hohe Reflektivität für  $\lambda \approx 600 \text{ \AA}$  bedeutet gleichzeitig einen erhöhten Anteil 2. Ordnung bei



DES Y

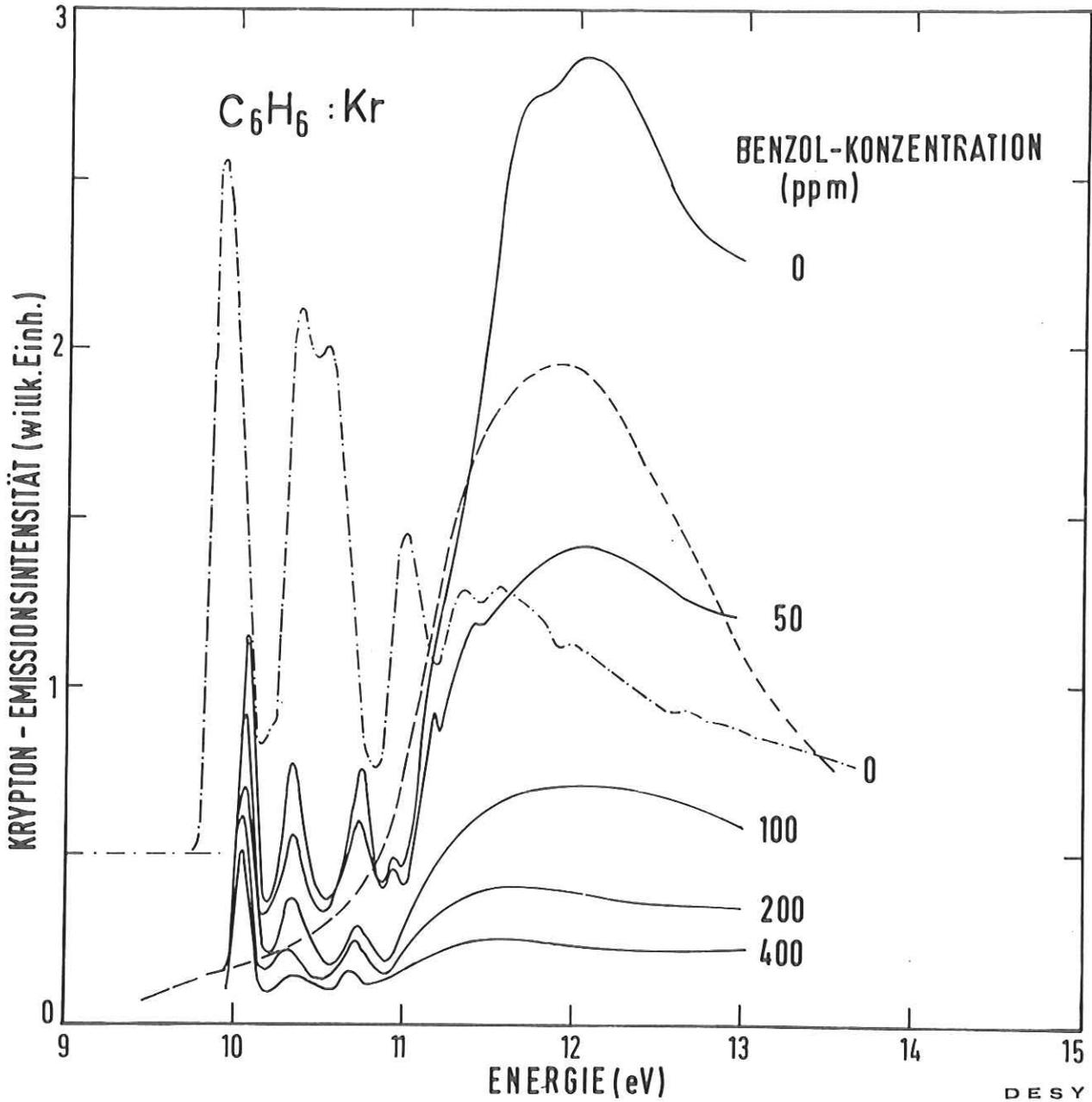
24441

Abb. 4.2 Oben: Direkte Spektren des Primärmonochromators. —: neues Gitter; ---: dto. mit LiF-Filter; -·-: altes Gitter. Die Wellenlängenbereiche, in denen die hier diskutierten Substanzen untersucht wurden, sind eingezeichnet. Die an der y-Achse angegebene Zahl der Photonen, die für diese Experimente vorlagen, wurden nach (Ba73) abgeschätzt.

Unten: Spektren des Sekundärmonochromators. —: Transmissionsspektrum (1. Ordnung); ---: Spektrale Verteilung der 0. Ordnung; ···: Summe aus 0. und 1. Ordnung. Die Lagen der untersuchten Edelgas-Emissionsbanden sind gekennzeichnet. Die Skala der y-Achse gilt für die Transmission (s. Abschnitt 4.5.)

$\lambda \approx 1200 \text{ \AA}$ . Die strichpunktierte Kurve (Abb. 4.2 oben) gibt das gleiche Spektrum wieder, das mit einem neuen, 1 mm dicken LiF-Filter gemessen wurde. Leider kann man hieraus nicht eindeutig entscheiden, ob die Intensitätserniedrigung durch den Wegfall der 2. Ordnung oder durch eine niedrige Transmission des Filters bedingt wird. Die Messungen mit diesem Gitter deuten auf das letztere hin. Die gestrichelte Kurve gibt das direkte Spektrum eines anderen, etwa 7 Monate alten Gitters wieder; die Kurve wurde bei  $\lambda \approx 1800 \text{ \AA}$  an das neue Spektrum angepaßt. Man erkennt eine Abnahme der Intensität bei  $\lambda \approx 1200 \text{ \AA}$  um etwa eine Größenordnung, während für kleinere und größere Wellenlängen die Änderungen geringer sind. Beobachtungen über längere Zeiten an ein und demselben Gitter zeigten nämlich, daß sich die Intensität für  $\lambda \lesssim 800 \text{ \AA}$  kaum änderte, während sich der Einsatz bei  $\sim 1100 \text{ \AA}$  zu immer größeren Wellenlängen verschob, wobei die Intensität oberhalb des Einsatzes nahezu gleich blieb. Die Ursache des Intensitätsverlustes ist nicht geklärt. Es wird vermutet, daß entweder durch den hochenergetischen Teil der Synchrotronstrahlung die durch das Restgas ( $p \approx 10^{-6}$  torr) entstandene Kohlenwasserstoffbelegung zerstört wird, wobei Kohlenstoff mit einem Reflexionsminimum bei  $\lambda \approx 1540 \text{ \AA}$  und -maxima bei  $\lambda \approx 825 \text{ \AA}$  und  $\approx 2000 \text{ \AA}$  (Sa67) entsteht oder daß Farbzentren in der  $\text{MgF}_2$ -Schicht gebildet werden. (Ältere Gitter zeigen an der Stelle, die durch die Synchrotronstrahlung getroffen wurde, eine braun-schwarze Farbe.) Dies hat jedenfalls zur Folge, daß bei  $\lambda \approx 1200 \text{ \AA}$  die Intensität der 1. Ordnung stärker abnimmt als die der 2. Ordnung. Da Edelgase aber für  $\lambda \approx 400 - 750 \text{ \AA}$  eine höhere Ausbeute haben als im Exzitonenbereich ( $\lambda \approx 800 - 1500 \text{ \AA}$ )<sup>\*\*</sup>, wird die quantitative und teilweise auch qualitative Auswertung der Meßspektren völlig verzerrt. Dies ist in Abb. 4.3 und 4.4 demonstriert. Abb. 4.3 zeigt die Anregungsspektren der Krypton-Emission für Benzol-dotiertes Krypton (ausgezogene Kurven) zusammen mit dem Anregungsspektrum von reinem Krypton, das (mit einem anderen Gitter: 1200 Linien/mm, Gold-Bedampfung, Blaze-Wellenlänge  $600 \text{ \AA}$ ) bei der doppelten Energie gemessen wurde und hier im Energiemaßstab um einen Faktor 2 reduziert wurde. Der gemeinsame Anstieg bei  $E \approx 11 \text{ eV}$  und das Maximum bei  $\approx 12 \text{ eV}$  dominieren. Die strichpunktierte Kurve zeigt das Anregungsspektrum von reinem Krypton, wie es mit dem neuesten Gitter gemessen wurde. Hier gibt es keine Andeutung für einen merklichen Beitrag 2. Ordnung. Trotzdem geben die Anregungsspektren für verschiedene Benzol-Konzentrationen die erwartete (und später reproduzierte, s. Abb. 6.1 und 6.3) Abnahme der Intensität mit steigender Benzol-

<sup>\*\*</sup> Für Photonenenergien  $E$  größer als die Summe aus Bandabstand  $E_G$  und Energie des  $n=1$ -Exzitons  $E_1$  können hochenergetische Leitungsbandelektronen sehr effektiv in zwei niederenergetische Anregungen zerfallen, wodurch die Lumineszenzausbeute um etwa einen Faktor 2 ansteigt. Dieser Effekt wird Elektron-Elektron ( $e^-e^-$ )-Streuung genannt.



24162

Abb. 4.3 Anregungsspektren der Krypton-Emission von Benzol-dotiertem Krypton, normiert auf einfallende Intensität.  
—: mit altem Gitter,  $c=0, 50, 100, 200, 400$  ppm  $d=1520 \text{ \AA}$ ;  
--: mit Gold-Gitter bei 22-28 eV gemessen, Energieachse um Faktor 2 gestauch ( $\approx 2$ . Ordnung),  $c=0$  ppm,  $d=1900 \text{ \AA}$ ;  
-·-: mit neuem Gitter,  $c=0$  ppm  $d=9000 \text{ \AA}$ .

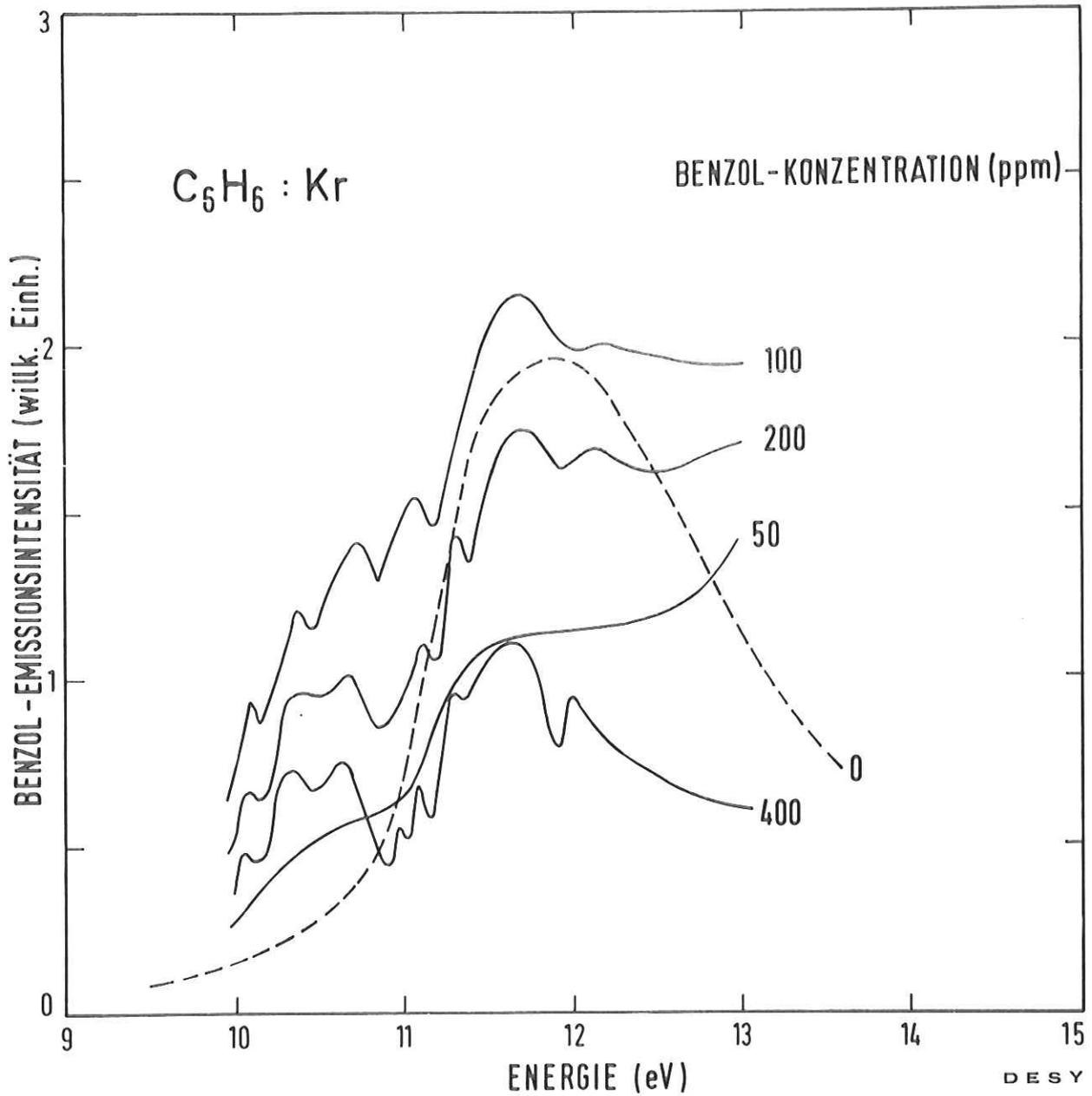


Abb. 4.4 Anregungsspektren der Benzol-Emission für Benzol-dotiertes Krypton, normiert auf einfallende Intensität.  
—: mit altem Gitter,  $c=50, 100, 200, 400$  ppm,  $d=1520 \text{ \AA}$ ;  
--: Anregungsspektrum (2. Ordnung) der Krypton-Emission (s. Abb. 4.3)

Konzentration qualitativ wieder. Für die an denselben Proben gemessenen Anregungsspektren der Benzol-Emission ist nicht einmal der Anstieg der Intensität mit steigender Konzentration wiedergegeben (Abb. 4.4): Für fallende Konzentration (400 ppm  $\rightarrow$  100 ppm) steigt zunächst die Intensität, bei 50 ppm fällt sie wieder, dieses Spektrum zeigt praktisch nur den Anteil 2. Ordnung.

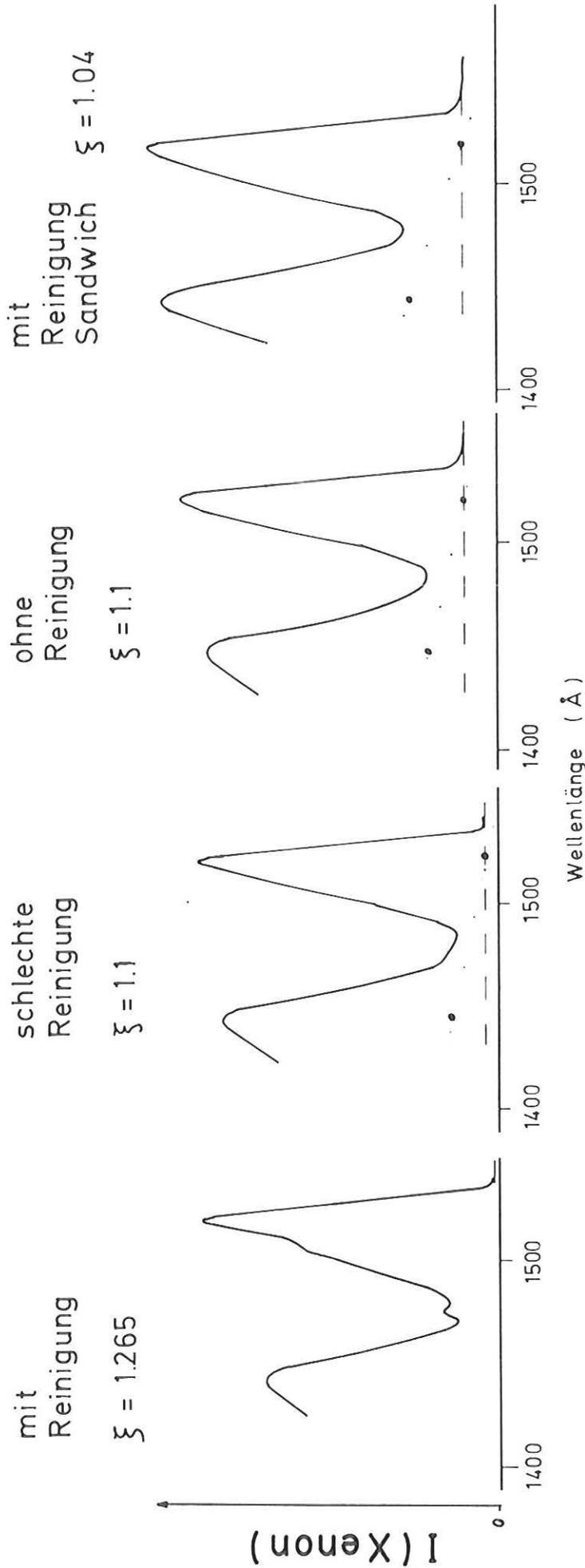
Bei den in den Kapiteln 5., 6. und 7. ausführlich diskutierten Messungen war der Anteil 2. Ordnung praktisch vernachlässigbar.

#### 4.3. Probenpräparation

Die gasförmigen Gemische wurden in einem speziellen UHV-Gaseinlaßsystem, das an anderer Stelle (Ei73) näher beschrieben und hier um die Titanreinigung für Edelgase erweitert ist, präpariert.

Es wurden folgende Substanzen verwandt: Xenon mit einer Reinheit von 99.99 % und 99.997 %, Krypton und Argon mit einer Reinheit von 99.9997 %, alle Edelgase von der Firma L'air Liquide. Benzol der Firma E. Merck mit einer Reinheit  $> 99.9$  % (Bezugssubstanz für die Gaschromatographie) wurde benutzt.

Im Mischungsvolumen des Gaseinlaßsystems wurde nach dem Ausheizen ein Druck  $p < 10^{-8}$  torr (Anzeige der Ionengetterpumpe) erreicht. Der mit einer Ionisationsröhre gemessene Druck lag mit  $\approx 6 \cdot 10^{-8}$  torr deutlich darüber. Dies ist auf die hohe Temperatur in der Umgebung der brennenden Röhre zusammen mit dem kleinen Volumen von etwa 2 l zurückzuführen. Mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement wurden  $\approx 100^{\circ}$  C gemessen. Deswegen kann hier auch nur eine obere Grenze für den Druckanstieg im Mischungsvolumen nach Schließen des Ventils zur Ionengetterpumpe angegeben werden:  $p \approx 5 \cdot 10^{-6}$  torr nach 3 Stunden; danach stieg der Druck nur noch unwesentlich. Es kann angenommen werden, daß im Experiment der Partialdruck hierdurch mit  $\approx 10^{-6}$  torr vernachlässigbar ist verglichen mit einem Totaldruck von typischerweise 500 torr. Dies entspricht einer Verunreinigung von ca. 0.01 ppm. Vor dem Mischen wurden die Edelgase durch Titanverdampfung gereinigt, wodurch die reaktiven Gase ( $N_2$ ,  $O_2$  etc.) gegettert wurden. Die verdampfte Titanmenge war wesentlich höher als die für die von L'air Liquide angegebenen Verunreinigungen notwendige. Dies war eine Vorsichtsmaßnahme. Die Reinheit der Edelgase konnte nicht direkt untersucht werden (z. B. mit einem Massenspektrometer). Alle Tests mit Hilfe der Anregungsspektren lieferten bislang keine endgültigen Aussagen. In Abb. 4.5 sind einige direkte Meßkurven des Anregungsspektrums "reinen" Xenons



DESY

24074

Abb. 4.5 Anregungsspektren der Xenon-Emission von verschiedenen Proben reinen Xenons, normiert auf einfallende Intensität. Es handelt sich um den langwelligen (niederenergetischen) Ausläufer ( $\sim 1400\text{-}1520 \text{ Å}$ ) entsprechend  $\sim 8.1\text{-}8.8 \text{ eV}$  des Spektrums.  $\xi$  gibt das Verhältnis  $I(1520\text{Å})/I(1440\text{Å})$  nach Abzug eines konstanten Untergrundes ( $-\text{-}-$ ) an. Die Punkte auf der strichpunktierten Linie geben den Untergrund an, nach dessen Abzug für alle Spektren  $\xi=1.265$  ist.

zusammengestellt; es handelt sich um den langwelligen Teil des Spektrums. Die Proben unterschieden sich durch die Präparation (v. l.): gute Reinigung; schlechte Reinigung; keine Reinigung, Proben stets in einem Stück aufgefroren; gute Reinigung, Sandwich-Probe<sup>\*\*</sup>. Etwaige Verunreinigungen machen sich wie der Einfluß 2. Ordnung bemerkbar: es erscheint ein langwelliger Ausläufer, nach Abzug eines konstanten Untergrundes (gestrichelte Kurve) steigt das kürzerwellige Maximum stärker an. Die dicken Punkte auf der strichpunktierten Linie geben den Untergrund an, bei dessen Berücksichtigung das Verhältnis  $\xi = I(1520 \text{ \AA})/I(1440 \text{ \AA}) = 1,265$  ist wie bei dem Spektrum der reinsten Probe. Es ist nicht geklärt, wie dieser Effekt verstanden werden soll. Möglicherweise wird die  $e^-e^-$ -Streuung in reinen Edelgasen durch sehr geringe Verunreinigungen stark verstärkt. Wir können auf alle Fälle feststellen, daß die Spektren sehr gut mit Titan gereinigten Xenons (rein und mit Benzol dotiert) gut reproduzierbar waren. Das Benzol wurde unbehandelt benutzt.

Die Zusammensetzung der gasförmigen Mischungen wurde mit Hilfe eines Präzisionsmanometers über die Partialdrücke der Bestandteile kontrolliert. Die Mischungen wurden schnell mit ca.  $90 \text{ \AA}/s$  auf die  $\sim 5 - 15 \text{ K}$  kalte Unterlage aufgefroren. Die hohe Aufdampftrate zusammen mit den tiefen Temperaturen war nötig, um die Schichtdicke sicher kontrollieren zu können. Die Interferenzen in der Reflexion werden bei höheren Temperaturen oder langsamen Aufdampfgeschwindigkeiten stark gedämpft. Die Absorption von Benzol verstärkt diese Dämpfung, so daß u. U. vor Erreichen der gewünschten Schichtdicke keine Interferenzen mehr beobachtet werden können. Durch die gewählte Art der Präparation erhielt man feinkristalline Schichten. Aus dem Radius des  $n=3$ -Exzitons von Xenon wurde die Kristallitgröße abgeschätzt: Da das  $n=3$ -Exziton als Minimum im Anregungsspektrum gerade noch nachweisbar ist (s. Abb. 5.1.), dürfte die Kristallitgröße mindestens gleich dem Durchmesser des Exzitons sein; man erhält  $\sim 40 - 60 \text{ \AA}$ . Die tiefe Temperatur war außerdem nötig, um eine Anreicherung des Benzols zu vermeiden (GRJ73a). Die Zusammensetzung der festen Proben wurde nicht kontrolliert, wir geben die Konzentration der Gasphase an. Wegen einer möglichen Veränderung der Konzentration wurden keine Versuche unternommen, die Proben zu tempern oder bei höheren Temperaturen (z. B.  $\sim 45 \text{ K}$ ) aufzufrieren.

<sup>\*\*</sup> Als Sandwich-Proben werden solche Proben bezeichnet, die stückweise aufgefroren wurden und bei denen zwischendurch eine merkliche Kontamination stattgefunden hat.

Alle angegebenen Temperaturen wurden nicht an der Probe gemessen, sondern sind geschätzt. Es konnte zwar die Temperatur am Verdampferblock des Kryostaten gemessen und kontrolliert werden. Der Saphir war jedoch über mehrere Kontaktstellen mit dem Verdampferblock verbunden; die dabei entstehenden Verluste waren unbekannt. So wurde z. B. bei den mit 5 K bezeichneten Proben der Verdampferblock bis zur tiefsten erreichbaren Temperatur - etwa 3 K - gekühlt; eine Proben temperatur von 5 K erscheint uns dann realistisch.

#### 4.4. Kontamination - Zeitabhängigkeit

Wie bereits oben erwähnt, ist die Probenkammer mit Sekundärmonochromator auf UHV-Bedingungen ausgelegt. Wegen des Replica-Gitters im Monochromator konnte dieser nicht ausgeheizt werden. Maximal konnte nach ca. 4 Std. Ausheizen bei 180° C der Probenkammer und unter Zuhilfenahme einer Titansublimationspumpe ein Druck von  $\sim 2 \cdot 10^{-9}$  torr erreicht werden. Während der Messungen lag der Druck zwischen  $\sim 2 \cdot 10^{-8}$  und  $\sim 2 \cdot 10^{-9}$  torr. Da die Aufnahme eines Spektrums typisch 30 - 60 Minuten dauert, müssen wir eine Belegung der Proben von wenigstens einer Atomlage in Kauf nehmen. Dies hat eine Abnahme der Lumineszenzintensität zur Folge, und zwar stärker bei großen Absorptionskoeffizienten (kleine Eindringtiefe des Lichtes) als bei kleinen Absorptionskoeffizienten (große Eindringtiefe) (s. auch ABS76). Bei etwa 1 - 2 Atomlagen ist ein quasi-stationärer Zustand erreicht, danach betragen die Änderungen nur noch einige Prozent pro Stunde. Abb. 4.6 zeigt Anregungsspektren der Xenon-Emission von Xenon mit 200 ppm Benzol als Funktion der Zeit; der Primärmonochromator wurde abwechselnd zu langen und zu kurzen Wellenlängen gefahren. Man erkennt deutlich das Ausbilden eines Minimums an der Stelle des n=1-Exzitons von Xenon ( $\lambda = 1480 \text{ \AA}$ ). Wegen der damaligen schlechten Synchrotronbedingungen (instabiler Elektronenstrom, was eine stark schwankende Intensität zur Folge hat) ist die geringere Intensitätsabnahme der beiden Maxima nicht so deutlich zu sehen. In Abb. 4.7 sind zwei Anregungsspektren der Benzol-Emission von 1 % Benzol in Xenon wiedergegeben. Hier äußert sich der Einfluß nur in einer gesamten Intensitätsabnahme, eine deutliche Vertiefung des Minimums bei 1480 Å ist nicht zu erkennen. Dieser Tilgungseffekt wird zurückgeführt auf einen Energieübertrag von den Xenon-Exzitonen zu den adsorbierten Molekülen auf der Oberfläche und kann in den Berechnungen mit erfaßt werden (s. Abschnitt 3.3.). Wir waren nicht in der Lage, an ein und derselben Probe die Zeitabhängigkeit der

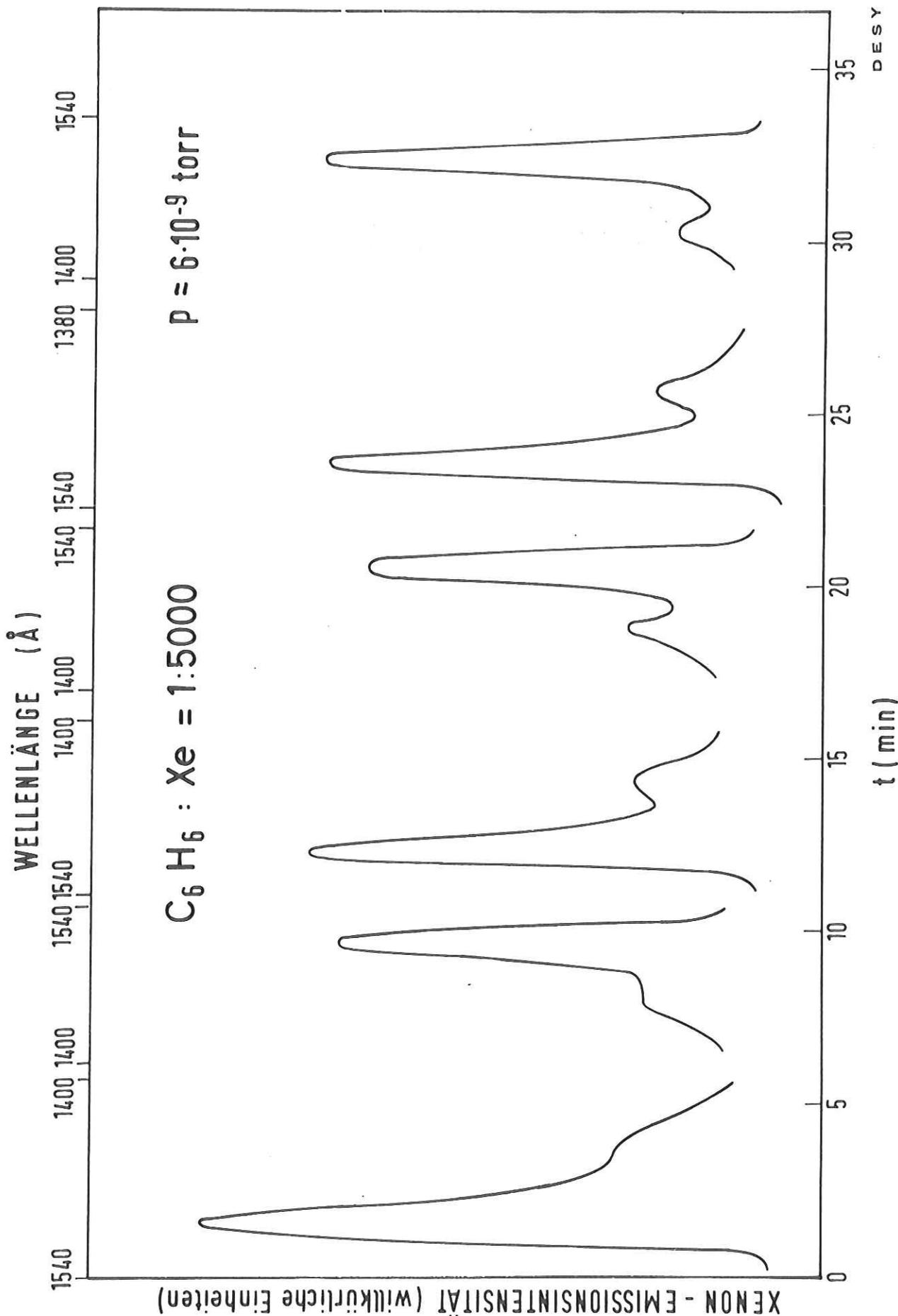


Abb. 4.6 Zeitabhängigkeit des Anregungsspektrums der Xenon-Emission für 200 ppm Benzol in Xenon. Oben ist der jeweilige Wellenlängenbereich angegeben ( $1540-1400 \text{ \AA} \hat{=} 8.05-8.85 \text{ eV}$ ).

24163

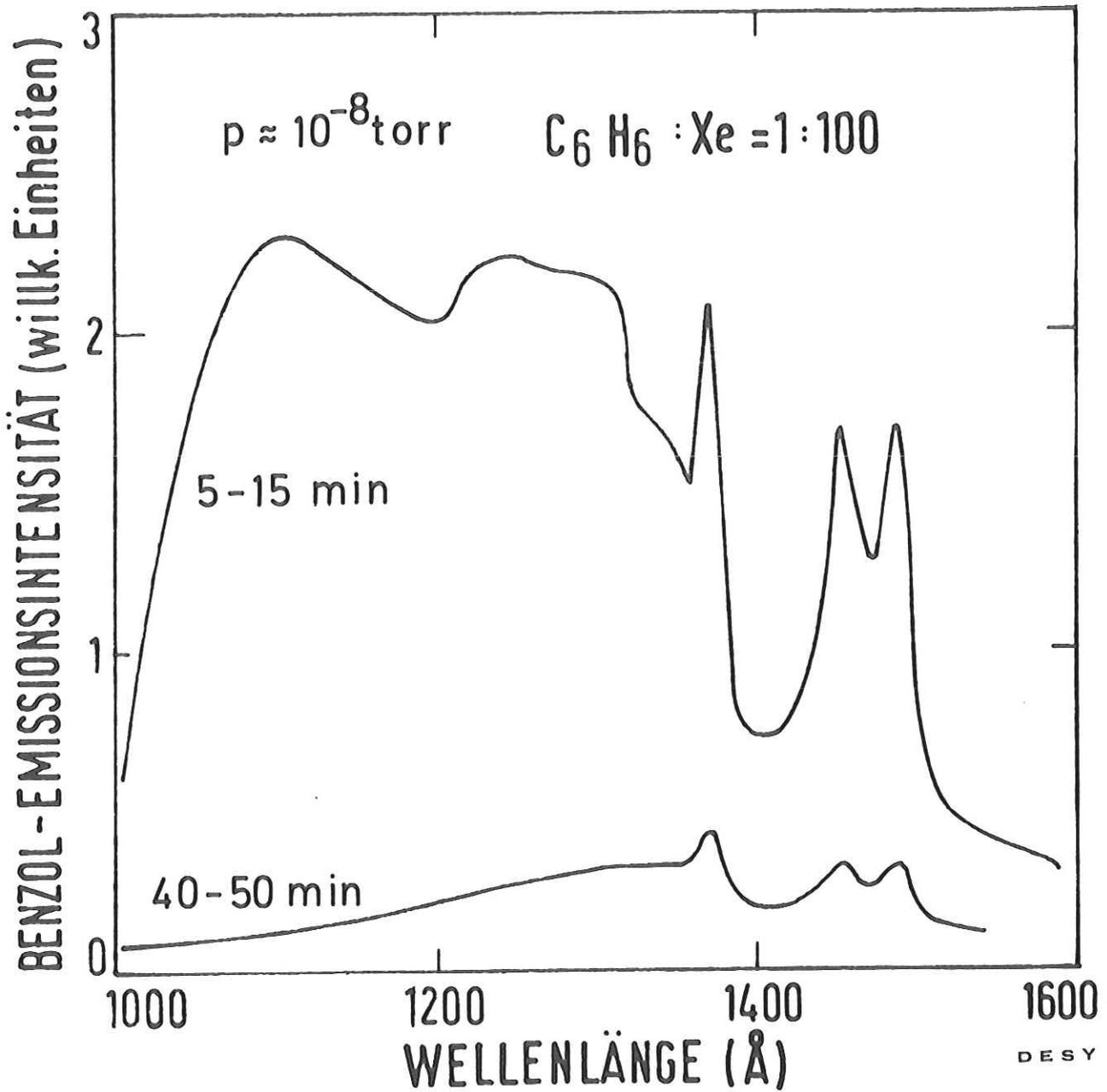


Abb. 4.7 Zeitabhängigkeit des Anregungsspektrums (normiert auf einfallende Intensität) der Benzol-Emission für 1% Benzol in Xenon. Für  $\lambda = 1300$  Å war die einfallende Intensität sehr gering, die Tilgung erscheint deshalb in diesem Wellenlängenbereich  $\lambda$ -abhängig. Schichtdicke: 330 Å.

Anregungsspektren sowohl der Matrix als auch der Gastmoleküle mit der erforderlichen Genauigkeit zu messen, um eine Extrapolation zu  $t = 0$  (ABS76) durchzuführen. Wir haben uns deswegen darauf beschränkt, die Spektren im Zustand der Sättigung des Kontaminationseinflusses zu messen. Dabei wurde stets angenommen, daß dieser "Endzustand" derselbe ist.

Es soll noch erwähnt werden, daß während des Aufdampfens der Druck in der Probenkammer auf  $\sim 10^{-7}$  torr anstieg und nach Schließen des Dosierventils nach etwa 1 Minute auf den ursprünglichen Wert zurückging. Die Zusammensetzung des Restgases wurde dabei nicht untersucht. Man kann jedoch annehmen, daß es sich um ein Gemisch aus Edelgas und den Gasen handelt, die die Ionengetterpumpe zuletzt gepumpt hat ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , Kohlenwasserstoffe ...). Es friert nach dem Dampfen noch zusätzlich auf der Probe aus, wodurch man schon bei  $t = 0$  einen unbekanntem Zustand der Oberfläche hat (keine Belegung der reinen Probe, sondern eine Mischdeckschicht).

Wegen der Kontamination sind die Meßspektren nicht reproduzierbar in dem Sinn, daß die wiederholte Aufnahme eines Spektrums an ein und derselben Probe zu stets demselben Ergebnis führt. Gut reproduzierbar dagegen sind die Größen, die man aus den Meßspektren ableitet. Durch die Art der Auswertung wird der Einfluß der Kontamination praktisch vollständig eliminiert.

#### 4.5. Sekundärmonochromator, Zählraten und Quantenausbeute

Im Sekundärmonochromator wurde ein Replica-Gitter der Firma Bausch und Lomb mit 600 Linien/mm, einer  $AlMgF_2$ -Beschichtung und einer Blaze-Wellenlänge von  $1500 \text{ \AA}$  verwendet. In der Seya-Namioka-Montierung verschob sich der Blaze wegen des großen Winkels von  $\sim 70^\circ$  zwischen einfallendem und gebeugtem Licht zu  $\lambda \sim 1200 \text{ \AA}$  (Sa67). Abb. 4.2 zeigt unten ein Transmissionsspektrum (durchgezogene Kurve) sowie die spektrale Verteilung der 0. Ordnung (gestrichelte Kurve). Diese Kurven wurden folgendermaßen gewonnen: Über den goldbedampften Saphir wurde das einfallende monochromatische Licht in den Sekundärmonochromator reflektiert, wobei der Strahl nur geritzte Fläche traf, und die Intensität in der 0. und 1. Ordnung gemessen. Dabei wurde gleichzeitig durch das Referenzsignal dividiert. Anschließend wurde die Reflektivität der Goldunterlage gemessen und die Transmissionskurven durch diese dividiert. Es wird z. B. für  $\lambda \sim 1500 \text{ \AA}$  gleich viel Intensität in die 0. und 1. Ordnung gebeugt, während bei  $\lambda \sim 1200 \text{ \AA}$  etwa 2.5mal mehr Intensität in die 1. als in die 0. Ordnung

gebeugt wird. Die Summe der Intensitäten der 0. und 1. Ordnung ergibt die punktierte Kurve. Sie ist identisch mit der Reflektivität einer  $\text{AlMgF}_2$ -Schicht (Sa67) und bedeutet, daß praktisch alles einfallende Licht in die 1. und 0. Ordnung gebeugt wird. Nimmt man den Absolutwert der Reflektivität von 0.8 (Sa67) für das Plateau, so folgt daraus eine Transmission des Monochromators von 0.55 für die Blaze-Wellenlänge  $\lambda = 1200 \text{ \AA}$ . Dieser Wert ist in Abb. 4.2 an der y-Achse angegeben und kann als obere Grenze angesehen werden.

Bei den Messungen an Benzol-dotiertem festem Xenon und Krypton (Kap. 5., 6. und 8.) wurde die Bandbreite des Sekundärmonochromators zu  $300 \text{ \AA}$  gewählt entsprechend der maximal möglichen Breite des Austrittsspalt. Dadurch konnten die gesamte Edelgasemissionsbande und etwa 70 % der Benzol-Phosphoreszenzbande erfaßt werden. Für die Messungen an Benzol- und Xenon-dotiertem Argon (Kap. 7.) wurde die Bandbreite zu  $80 \text{ \AA}$  gewählt als ein Kompromiß zwischen guter Auflösung und hoher Intensität.

Mit der abgeschätzten Photonenzahl am Austrittsspalt des Primärmonochromators (Ba73), den Verlusten im optischen Strahlengang - Spiegel, Blenden, Konversion durch Natrium-Salizylat, Multipliaerausbeute und Raumwinkelverluste - der Transmission des Sekundärmonochromators und den experimentellen Zählraten kann man die Quantenausbeute  $\eta$  für feste Edelgase abschätzen (Br74). Je nach den Werten für die Reflektivitäten etc. erhält man  $0.5 \leq \eta \leq 1.4$ . Werte  $\eta > 1$  sind natürlich nicht sinnvoll, deuten jedoch darauf hin, daß die Quantenausbeute sehr groß ist. Im Fall von Xenon bedeutet das für eine anregende Wellenlänge von  $1520 \text{ \AA}$  eine Zählrate von  $\sim 6000 \text{ Pulse/s}$ . Dagegen hat die Dunkelzählrate von  $\sim 300/\text{s}$  keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Bei Berücksichtigung von Reflexionsverlusten, Kontamination und geringerer einfallender Intensität (z. B. bei  $900 \text{ \AA}$ ) nimmt die Zählrate drastisch ab. Etwa  $50/\text{s}$  war die untere Grenze dessen, was hinreichend sicher nachgewiesen werden konnte.

Vor der Division des Lumineszenzsignals durch das Referenzsignal wurde die Dunkelzählrate am Ratemeter kompensiert, indem eine entsprechende Gleichspannung am Ausgang überlagert wurde. Um keine Nutzpulse zu verschenken, wurden die Dunkelpulse meist etwas unterkompensiert, was in der Regel zu einem leicht zu berücksichtigenden schwachen Untergrund führt. Bei starken Änderungen im direkten Spektrum (z. B. bei  $1100 \text{ \AA}$ ) und gleichzeitig geringer Nutzzählrate kann es zu zusätzlichen Strukturen in den Meßspektren kommen. Es ist möglich,

daß die hohe Intensität z. B. im Xenon-Anregungsspektrum bei  $\sim 11$  eV (s. Abb. 5.1) darauf zurückzuführen ist; diese Struktur tritt nicht immer auf.

Eine genaue Angabe der Meßfehler ist sehr schwierig. Deswegen sind unten keine Fehler der Meßwerte angegeben. Hier sollen nur die möglichen Fehler nach Wahrscheinlichkeit und Größe geordnet angegeben werden:

- a) Ungenaue Kenntnis über den Zustand der Oberfläche
- b) Einfluß höherer Ordnungen
- c) Instabilitäten des Synchrotrons
- d) Endliche Zählrate und Dunkelpulse

## 5. Benzol in Xenon - Konzentrationsabhängigkeit

### 5.1. Meßergebnisse

Zur Untersuchung des Energieübertrags von der Xenon-Matrix auf die Benzol-Gastmoleküle wurden die Anregungsspektren sowohl von der Xenon- als auch von der Benzol-Emission im Photonenenergiebereich von 8 - 12 eV gemessen. Die Benzol-Konzentration  $c$  wurde von 50 - 1000 ppm variiert. Die Probendicke war  $8850 \pm 100 \text{ \AA}$ , dadurch wurde Totalabsorption des einfallenden Lichtes erreicht bis auf den Energiebereich zwischen dem  $n=1$ - und  $n=2$ -Exziton und am Einsatz der Xenon-Absorption. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.1, 5.2 und 5.3 dargestellt. Abb. 5.1 zeigt die Anregungsspektren der Xenon-Emission für reines Xenon (oberste Kurve) und für 50 - 1000 ppm Benzoldotierung, Abb. 5.2 die an denselben Proben gemessenen Anregungsspektren der Benzol-Emission für 1000 ppm Benzol (oberste Kurve) bis hinunter zu 50 ppm; die Präparationstemperatur betrug 5 K. Abb. 5.3 zeigt Anregungsspektren der Xenon-Emission ( $c = 0$  und 100 ppm) für Präparationstemperaturen von  $\sim 5$ ,  $\sim 10$  und  $\sim 15$  K. Alle Spektren sind normiert auf in die Probe eindringende Intensität; der Einfluß der Kontamination ist gesättigt.

#### 5.1.1. Reines Xenon

Das Anregungsspektrum von festem reinem Xenon (Abb. 5.1) zeigt im Exzitonbereich -  $E \leq 9.3$  eV - zahlreiche scharfe Strukturen, während im Bereich der Interbandübergänge der Verlauf flach ist. An den Stellen der  $n=1$ - und  $n=2$ -Exzitonen (8.36 und 9.03 eV) findet man tiefe Minima. Dagegen liefert Anregung in die Flanken der Absorptionslinien (8.14, 8.57, 8.77, 9.15 eV) hohe Lumineszenzausbeute; die Höhe dieser Maxima nimmt mit steigender Photonenenergie ab. Das Minimum bei  $\sim 8.71$  eV fällt mit dem Absorptionsminimum zwischen dem  $n=1$ - und  $n=2$ -Exziton zusammen. Es ist auf unvollständige Absorption des einfallenden Lichtes zurückzuführen, obwohl man vom Absorptionskoeffizienten ( $Ba62$ ) nahezu Totalabsorption erwartet. Mit steigender Schichtdicke jedoch verschwindet das Minimum. Die Breite des scharfen Anstiegs der Emissionsintensität bei  $\sim 8.1$  eV von  $\sim 70$  meV ist etwa zur Hälfte durch die Monochromatorauflösung bestimmt ( $\sim 40$  meV). Für  $9.3$  eV  $\leq E \leq 9.4$  eV findet man einen Abfall des Anregungsspektrums, der mit dem Anstieg der Absorption des  $n'=1$ -Exzitons zusammenfällt. Für höhere Energien hat die Ausbeute praktisch den Wert von  $E \approx 9.4$  eV (zu dem Anstieg bei  $E \approx 10.5$  eV siehe Abschnitt 4.5.).

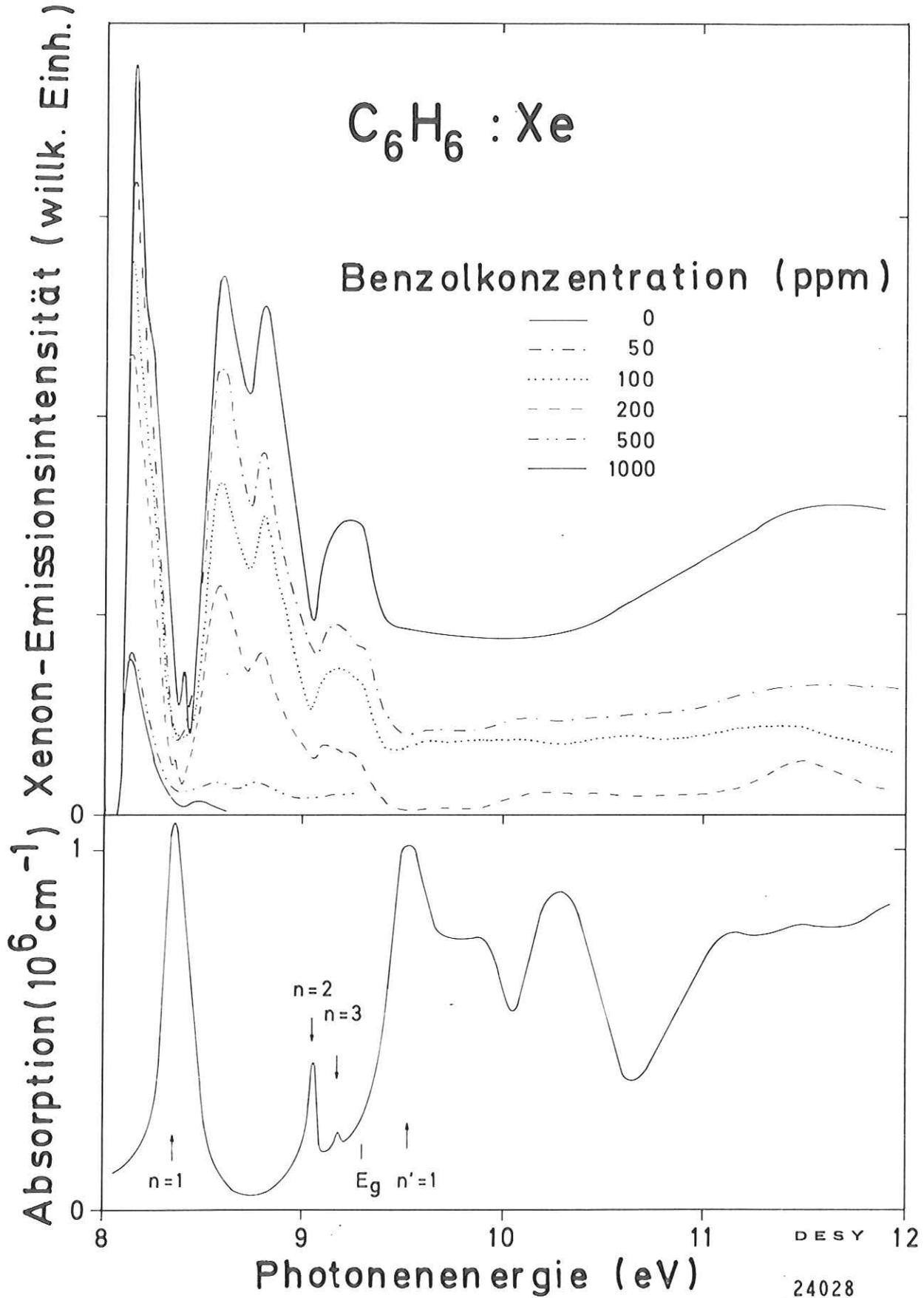


Abb. 5.1 Anregungsspektren der Xenon-Emission für Benzol-dotiertes Xenon.  $T = 5 \text{ K}$ , Schichtdicke =  $8850 \pm 100 \text{ \AA}$ , Oberfläche der Proben kontaminiert. Unten: Absorptionsspektrum von Xenon (Ba62). Die Lagen der Exzitonen und des Bandabstandes sind gekennzeichnet.

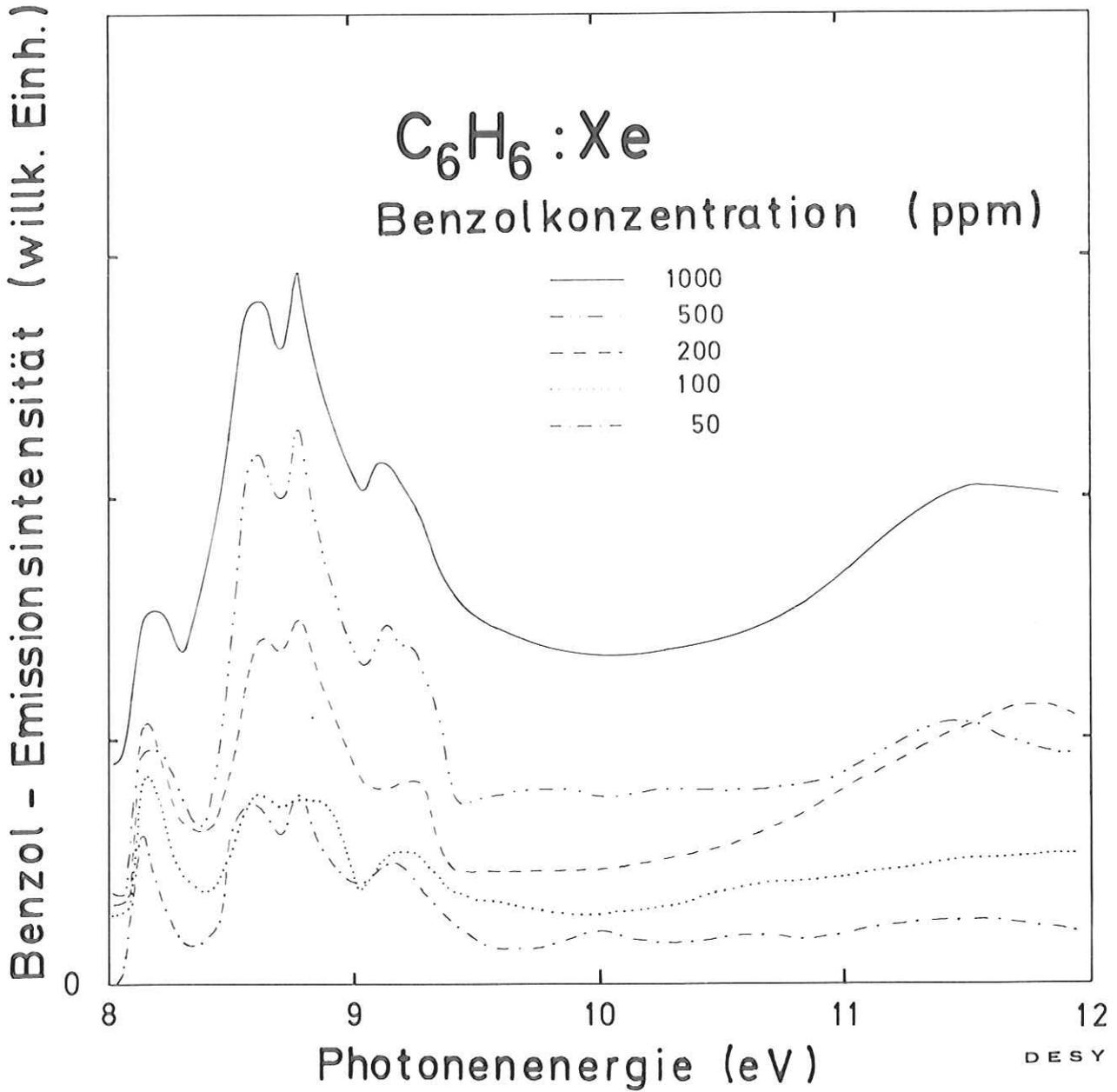


Abb. 5.2 Anregungsspektren der Benzol-Emission derselben Proben wie von Abb. 5.1

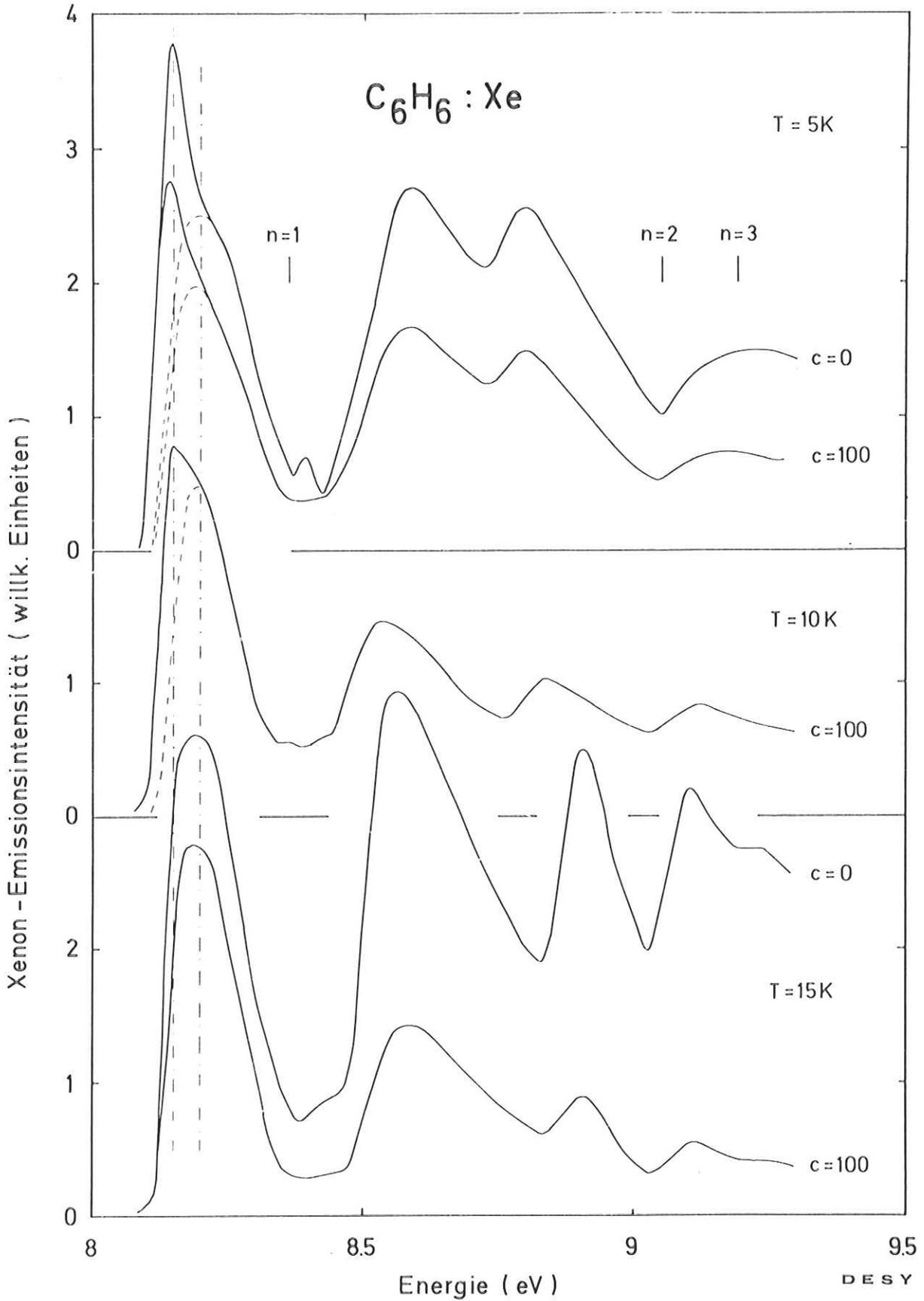


Abb. 5.3 Anregungsspektren der Xenon-Emission für verschiedene Temperaturen  $T$ , bei denen die Proben aufgefroren wurden. Schichtdicke = 8850 Å,  $c$  gibt die Benzol-Konzentration in ppm an. Die Lagen der Xenon-Exzitonen sind markiert. Bedeutung der gebrochenen Linien siehe Abschnitt 5.1.4.

#### 5.1.2. Anregungsspektren der Xenon-Emission bei 50 - 1000 ppm Benzol

Der Verlauf des Anregungsspektrums der Xenon-Emission bleibt qualitativ erhalten, wenn die Proben mit Benzol dotiert werden. Man findet eine allgemeine Abnahme der Xenon-Emissionsintensität. Bei einer Benzolkonzentration von 1000 ppm tritt die Xenon-Emission praktisch nur bei Anregung in den niederenergetischen Ausläufer des  $n=1$ -Exzitons ( $\sim 8.14$  eV) auf, die Tilgung bei höheren Anregungsenergien ist stärker. Der Einsatz der Spektren bei  $\sim 8.1$  eV bleibt unbeeinflusst.

#### 5.1.3. Anregungsspektren der Benzol-Emission von 50 - 1000 ppm Benzol in Xenon

Die Anregungsspektren der Benzol-Emission (Abb. 5.2) zeigen, wie die der Xenon-Emission, zahlreiche schärfere Strukturen für  $E \leq 9.3$  eV und einen flachen Verlauf für  $E \geq 9.3$  eV. An den Stellen der Xenon  $n=1$ - und  $n=2$ -Exzitonen treten wieder Minima auf und auf deren hoch- und niederenergetischen Seiten Maxima, deren Höhe (mit Ausnahme des Maximums bei 9.15 eV) mit steigender Photonenenergie ansteigt. Ebenso findet man ein Minimum bei  $\sim 8.7$  eV entsprechend dem Xenon-Absorptionsminimum. Für  $E \geq 9.3$  eV zeigen Xenon- und Benzol-Spektren gleichen Verlauf. Für  $E \leq 8.1$  eV erscheint ein niederenergetischer Ausläufer, der mit steigender Benzol-Konzentration intensiver wird.

Einige Strukturen der Spektren der Abb. 5.1 und 5.2 erscheinen nicht in allen Fällen: das doppelte Minimum der Xenon-Spektren ( $c=0$  und  $c=200$  ppm) an der Stelle des  $n=1$ -Exzitons; eine Schulter oder sehr schwaches Minimum beim Xenon  $n=3$ -Exziton (Xenon-Spektren  $c = 50, 100, 200$  ppm, Benzol-Spektrum  $c = 500$  ppm); eine Schulter im ersten Anregungsmaximum bei  $\sim 8.2$  eV (Xenon-Spektrum  $c = 0$ ). Diese Strukturen hängen so empfindlich von der Probenpräparation ab (z. B. Aufdampfgeschwindigkeit), daß wir sie im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten nicht gezielt reproduzieren können.

#### 5.1.4. Anregungsspektren der Xenon-Emission bei verschiedenen Aufdampftemperaturen

Bei den in Abb. 5.1 wiedergegebenen Anregungsspektren der Xenon-Emission handelt es sich um Spektren solcher Proben, die bei der tiefsten Temperatur, die im Rahmen dieser Experimente erreicht wurde, aufgefroren wurden ( $T \approx 5$  K, siehe dazu auch Abschnitt 4.3.). In Abb. 5.3 sind einige Anregungsspektren der Xenon-Emission von Benzol-dotiertem Xenon für verschiedene Aufdampftemperaturen  $T$  wiedergegeben ( $8.1 \leq E \leq 9.3$  eV). Unten sind die Anregungsspektren für  $c = 0$  und 100 ppm bei  $T \approx 15$  K abgebildet, in der Mitte das Spektrum für  $c = 100$  ppm bei  $T \approx 10$  K, oben die Spektren für  $c = 0$  und 100 ppm für  $T \approx 5$  K (letztere

sind identisch mit den entsprechenden Spektren aus Abb. 5.1). Der Maßstab ist für die drei Gruppen willkürlich; er wurde so gewählt, daß die Anregungsspektren für  $c = 100$  ppm etwa gleiche Intensität aufweisen. Bei den Spektren für  $T \approx 15$  K handelt es sich um Messungen mit einem großen Anteil 2. Ordnung im direkten Spektrum; es wurde ein konstanter Untergrund in der Höhe des gemessenen niederenergetischen Ausläufers abgezogen (vergleiche dazu Abb. 4.5!). Für den Temperaturbereich 5 - 15 K wird keine Anreicherung von Benzol beim Aufrieren erwartet.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Anregungsspektren für  $c = 0$  besteht in der (relativen) Höhe und der Lage des niederenergetischen Maximums: bei  $T \approx 5$  K liegt dieses Maximum bei  $\sim 8.14$  eV und dominiert das Spektrum, bei  $T \approx 15$  K findet man das Maximum bei  $\sim 8.2$  eV, die Intensität ist niedriger als die des 8.57 eV-Maximums. Die strichpunktierten Linien (Abb. 5.3) markieren die Lagen der niederenergetischen Maxima. Die Verschiebung des Einsatzes der Absorption bei  $T \approx 5$  K kann durch eine bei dieser Temperatur auftretende zusätzliche schmale Absorptionsbande erklärt werden. Von einigen Autoren (SAS70, SW71) wird im Absorptionsspektrum eine niederenergetische Absorptionsschulter bei  $\sim 8.14$  eV gefunden. Nach Abzug des dadurch entstehenden Anregungsmaximums bei  $\sim 8.14$  eV - mit der gestrichelten Kurve in Abb. 5.3 qualitativ angedeutet - erhält man ein höherenergetisches Anregungsmaximum, das mit dem für  $T \approx 15$  K übereinstimmt und sich in der Schulter bei  $\sim 8.2$  eV ( $T \approx 5$  K) bereits andeutete. Eine mögliche Erklärung für die zusätzliche Absorptionsbande wäre ein verbotener Übergang des Xenons (entsprechend dem  $^3P_2 \leftarrow ^1S_0$ -Übergang des freien Atoms), der durch das durch die relativ kleinen Kristallite stark gestörte Gitter erlaubt wird. Steinberger et al. (SAS70) ordnen die niederenergetische Absorptionsschulter einem derartigen Übergang zu. Im Hinblick auf die Ergebnisse der Diskussion (5.2.5. und 5.2.7.) bietet sich eine andere Deutung an: Durch die zahlreichen Gitterdefekte können zwei Atome geringeren Abstand haben als im idealen Gitter; es ist möglich, direkt das getrappte Exziton oder zweiatomige Molekül in hochangeregte Schwingungszustände anzuregen. Die dadurch entstehende Absorption hängt von der Präparationstemperatur ab und verschwindet beim Tempern. Das von Scharber et al. (SW71) angegebene Absorptionsspektrum wurde an ungetemperten Proben gemessen. - Ein Unterschied zwischen den Anregungsspektren für  $T \approx 5$  K und  $T \approx 15$  K besteht auch im Bereich des  $n=2$ -Exzitons: Bei höheren Temperaturen wird das Minimum bei 9.03 eV schmaler, das Maximum bei 8.77 eV und das Minimum bei 8.71 eV verschoben sich zu höheren Energien. Dies ist auf eine Abnahme der Breite der  $n=2$ -Exzitonabsorptionslinie bei größer werdender Kristallitgröße zurückzuführen (s. Abschnitt 2.1.).

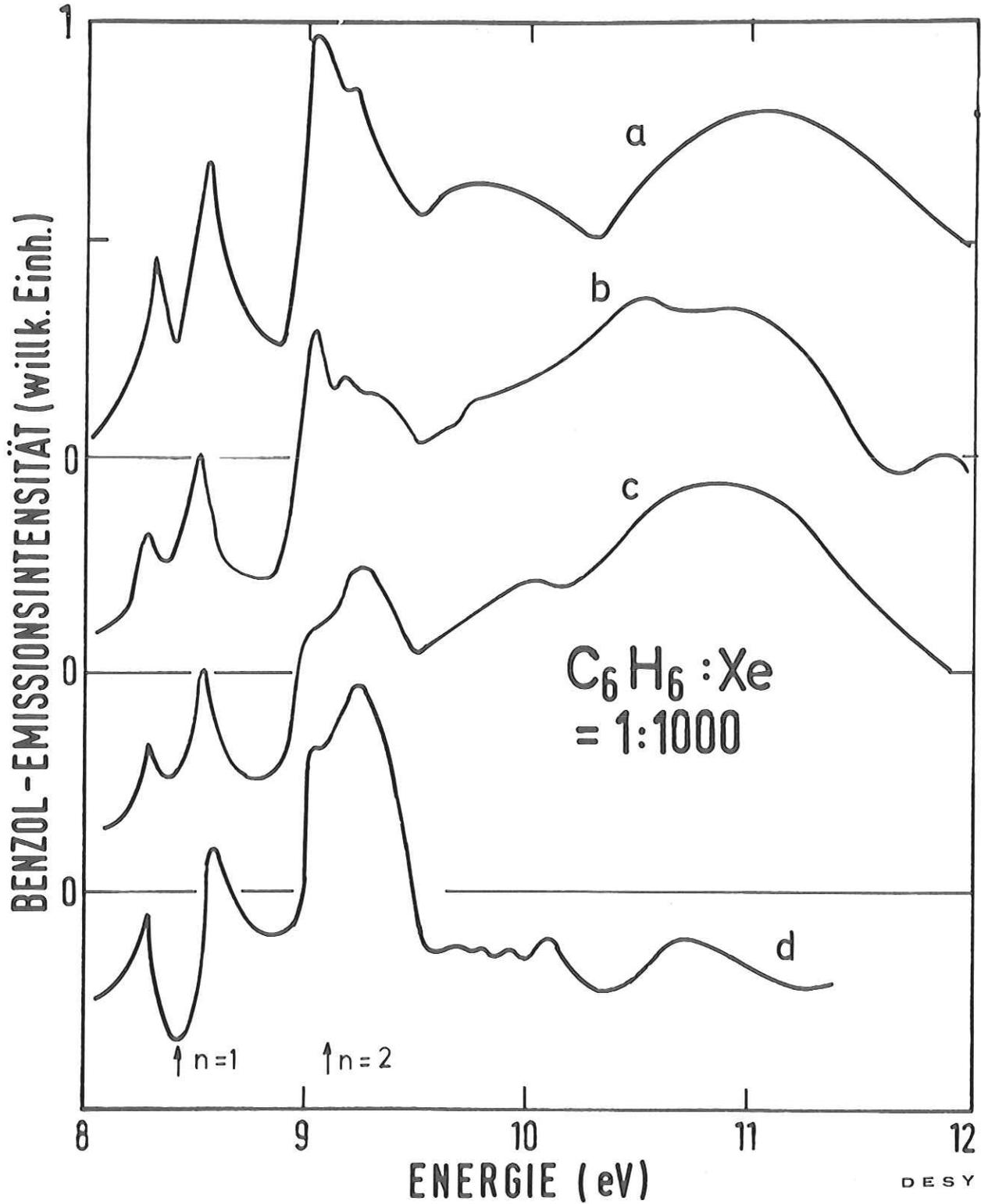
Im Gegensatz zu den Anregungsspektren für  $c = 0$  erscheinen die mit Benzol-Dotierung nahezu unabhängig von der Präparationstemperatur; die in Abb. 5.3 gezeigten Spektren für  $c = 100$  ppm sind stellvertretend für alle anderen Konzentrationen. Man erkennt aber ebenfalls eine Verschiebung des niederenergetischen Maximums zu kleineren Energien bei niedrigeren Temperaturen wie im Fall  $c = 0$ . Für diese Spektren denke man sich wieder einen Anteil niederenergetischer Absorption bei  $E \approx 8.14$  eV abgezogen (in Abb. 5.3 gestrichelt angedeutet). Die hieraus resultierenden Anregungsspektren für  $c = 100$  ppm weisen dann bei verschiedenen Temperaturen größere Differenzen auf als die (korrigierten) für  $c = 0$ : Bei höheren Temperaturen fällt die Xenon-Emissionsintensität mit steigender Energie stärker ab als bei  $T \sim 5$  K.

Es soll hier schon vermerkt werden, daß es sich bei der Temperaturabhängigkeit eigentlich um eine Kristallitgrößenabhängigkeit handelt; verschiedene Kristallitgrößen werden mit Hilfe verschiedener Präparationstemperaturen erzielt. Wenn die Proben bei höheren Temperaturen präpariert und dann gekühlt werden, ändern sich Kristallitgröße und damit (im Rahmen der Meßgenauigkeit) der Verlauf des Anregungsspektrums nicht.

#### 5.1.5. Vergleich mit älteren Spektren

In Abb. 2.2 sind einige früher veröffentlichte Xenon- und Benzol-Anregungsspektren verschiedener Autoren zusammengestellt. Die Anregungsspektren reinen Xenons stimmen mit den hier gezeigten qualitativ gut überein. Maxima und Minima treten bei den gleichen Energien auf. Der mit steigender Energie stärkere Intensitätsabfall des Spektrums aus (BHH74) - wodurch dieses mehr dem hier gezeigten Spektrum mit 200 ppm Benzol gleicht - mag auf die nicht eindeutig zu identifizierende Verunreinigung zurückzuführen sein, deren Emission bei  $\sim 2500$  Å an derselben Probe beobachtet wurde (Br74).

Anregungsspektren der Benzol-Emission wurden nur für  $c \geq 1000$  ppm und kleine Schichtdicken ( $\approx 1000$  Å) veröffentlicht. Die qualitative Übereinstimmung der Spektren aus Abb. 2.2 mit dem hier gezeigten Spektrum von  $8850$  Å Schichtdicke (Abb. 5.2) bzgl. Maxima und Minima ist ersichtlich. In Abb. 5.4 sind nochmals die älteren Spektren für  $c = 1000$  ppm (c, d) zusammen mit zwei im Rahmen dieser Arbeit gemessenen (a, b) dargestellt. Es handelt sich um kontaminierte Proben (für die Spektren c und d siehe Angaben über den Druck in der Probenkammer in (Ei73, SPH75)). Auffällig ist eine Diskrepanz zwischen Spektrum



24159

Abb. 5.4 Zusammenstellung von Anregungsspektren der Benzol-Emission für 1000 ppm Benzol in Xenon.  
a, b: diese Arbeit; c: Ei73; d: SPH75.  
Schichtdicke:  $\sim 1000 \text{ \AA}$

d und den anderen: das Minimum an der Stelle des  $n=1$ -Exzitons ist wesentlich tiefer, das an der Stelle des Absorptionsminimums ( $\sim 8.77$  eV) wesentlich weniger ausgeprägt im Vergleich mit den anderen Spektren; es kommt einem mit größerer Schichtdicke gleich. Das gleichzeitig von Steinberger et al. (SPH75) angegebene Reflexionsspektrum zeigt jedoch bei  $\sim 8.7$  eV die gleichen Interferenzstrukturen, wie wir sie für  $d \approx 1000 \text{ \AA}$  messen. Deutliche Unterschiede zwischen den Spektren c und d einerseits und a und b andererseits sind auch im Bereich des  $n=2$ -Exzitons ( $\sim 9 - 9.2$  eV) zu erkennen: während bei den ersteren die Intensität mit der Energie ansteigt, fällt sie bei den letzteren. Diesen Abfall beobachten wir auch bei größeren Schichtdicken (Abb. 5.2); nach den Ergebnissen von Kap. 8. steigt die Intensität für höhere Energien erst bei größeren Schichtdicken als für kleinere Energien. Deshalb sehen wir das Verhalten der Spektren a und b im Bereich des Xenon  $n=2$ -Exzitons als das richtigere an. Die Ursache für diesen Effekt ist unbekannt. Die unterschiedlichen Strukturen für  $E \geq 9.6$  eV ist für die Spektren a, b und c auf niedrige einfallende Intensität und möglicherweise 2. Ordnung zurückzuführen.

## 5.2. Diskussion

### 5.2.1. Energieübertrag

Die Tilgung der Xenon-Emissionsintensität und der Anstieg der Benzol-Emissionsintensität mit steigender Benzol-Konzentration, wie in Abb. 5.1 und 5.2 angegeben, wird mit folgenden Argumenten auf Energieübertrag von Xenon zum Benzol zurückgeführt:

- a) Gemäß dem gegebenen Xenon-Absorptionskoeffizienten (Ba62) und einer angenommenen oberen Grenze für die Benzol-Absorption von  $c \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (es wird angenommen, daß es sich um erlaubte Übergänge handelt) erwartet man eine Abnahme der Xenon-Emissionsintensität von  $\sim 0.01 \dots 0.1$  %. Dagegen findet man eine wesentlich stärkere Tilgung von  $\sim 10 \dots 100$  %.
- b) Mit einsetzender Xenon-Absorption bei  $\sim 8.1$  eV steigt die Benzol-Emissionsintensität an. Wenn Benzol nur durch direkte Lichtabsorption angeregt würde, würde man eine Abnahme erwarten auf Grund der verringerten Eindringtiefe des Lichtes. Dieses Argument wurde bereits früher von uns (Ei73) angeführt.

Für Bereiche sehr schwacher Xenon-Absorption (wie im Absorptionsminimum bei  $\sim 8.7$  eV und am Einsatz bei  $\sim 8.1$  eV) kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein merklicher Anteil Benzolmoleküle direkt angeregt und somit eine Tilgung vorgetäuscht wird. Es wurde nachgeprüft, daß nur auf der niederenergetischen Seite des 8.14 eV-Maximums im Anregungsspektrum der Anteil direkt angeregter Benzol-Moleküle bis zu  $\sim 10$  % betragen kann.

Benzolemission für Energien  $E \leq 8.1$  eV wird selbstverständlich durch direkte Lichtabsorption angeregt.

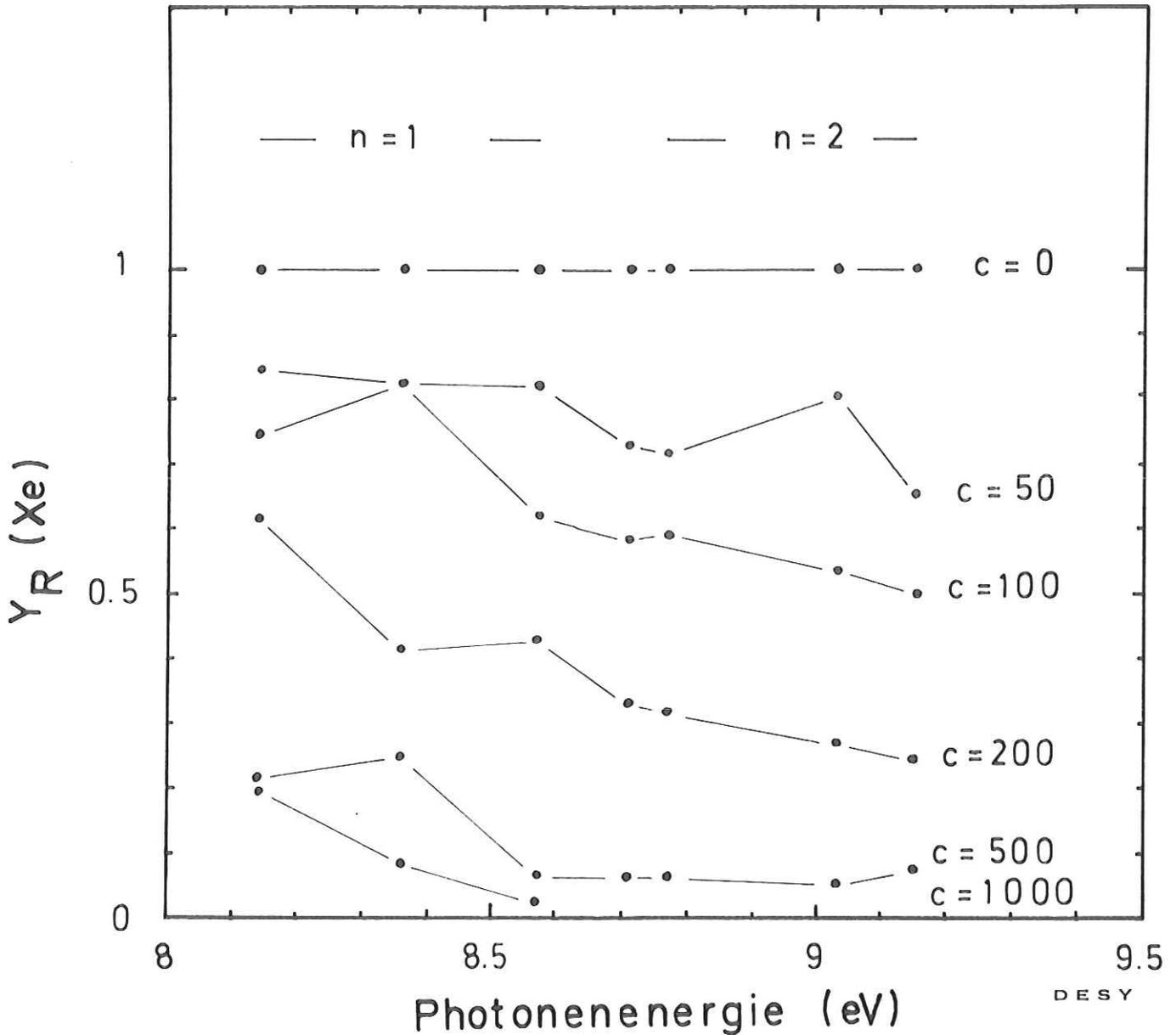
### 5.2.2. Relative Ausbeute - Energieabhängiger Energieübertrag

Die Tilgung der Xenon-Emissionsintensität wird mit folgendem Vorgehen weiter verdeutlicht: Die Intensitäten der Minima und Maxima ( $n=1$ - und  $n=2$ -Exziton, hoch- und niederenergetische Flanken sowie das Absorptionsminimum zwischen den Exzitonen) der Anregungsspektren der Xenon-Emission werden normiert auf  $Y_{Xe}(c=0)$ . Auf diese Weise wird der Einfluß des niedrigen Absorptionskoeffizienten (bei 8.71 eV) und der Oberfläche fast vollständig eliminiert. Die so gewonnene relative Ausbeute  $Y_R(Xe) = Y_{Xe}(c)/Y_{Xe}(c=0)$  ist in Abb. 5.5 als Funktion der Photonenenergie aufgetragen ( $T \approx 5$  K). Das Spektrum von reinem Xenon erscheint dabei als waagerechte Linie bei  $Y_R = 1$ , während mit steigender Benzol-Konzentration die Ausbeute abnimmt. Die Anregungsmaxima bei 8.57 und 8.77 eV werden willkürlich als hoch- und niederenergetisches Ende des  $n=1$ - und  $n=2$ -Exzitons bezeichnet. Abb. 5.5 entnimmt man:

- a) Die Tilgung ist stärker im  $n=2$ -Exziton als im  $n=1$ -Exziton.
- b) Es gibt keine Korrelation zwischen Tilgung und Absorptionskoeffizient.

Zusammenfassend kann man sagen: der Energieübertrag wird kontinuierlich stärker mit steigender Photonenenergie. Die Relaxation innerhalb des Xenons ist nicht schnell im Vergleich zum Energietransfer. Den Tabellen von  $Y_R(Xe)$  im Anhang entnimmt man, daß für  $T \approx 15$  K die Tilgung ebenfalls kontinuierlich mit wachsender Energie zunimmt und daß sie insgesamt stärker ist als für  $T \approx 5$  K.

Nach der Feststellung des energieabhängigen Energieübertrags können wir abschließen, daß der Übertrag nur von dem getrappten Exziton, von dem auch die Lumineszenz aus erfolgt, aus stattfindet. Das Exziton müßte noch Information über die ursprüngliche Anregungsenergie haben. Deshalb wird zumindest ein Teil des Energieübertrags vor dem Trapping-Prozeß des  $n=1$ -Exzitons stattfinden und auch vor der Relaxation  $n=2 \rightarrow n=1$ . Die Feststellung, daß Energietransfer auch von freien Exzitonen aus stattfinden kann, ist konsistent mit dem Ergebnis von Photoemissionsmessungen (ORJ74), wo der Übertrag von freien Exzitonen direkt beobachtet wurde.



DESY

24030

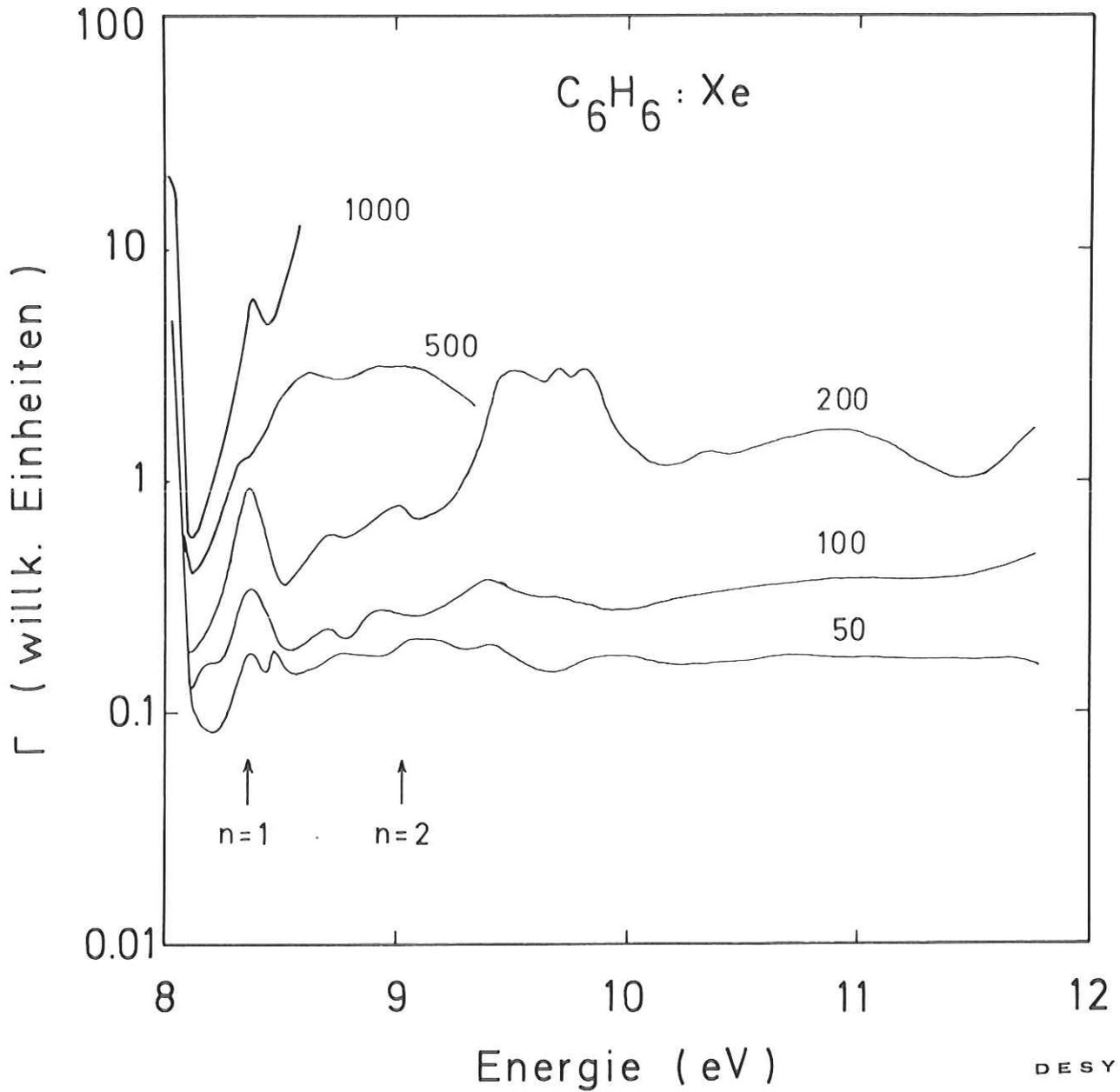
Abb. 5.5 Relative Xenon-Ausbeute  $Y_R(\text{Xe}) = Y_{\text{Xe}}(c)/Y_{\text{Xe}}(c=0)$  als Funktion der Anregungsenergie.  $c$  gibt die Benzol-Konzentration in ppm an.

Die Energieabhängigkeit des Energieübertrags zeigt sich auch im Anregungsspektrum reinen Xenons in einer mit steigender Energie stärker werdenden Tilgung durch die Kontamination (Abnahme der Intensität der Anregungsmaxima); eine Ausnahme bildet das 8.2 eV-Maximum für  $T \approx 15$  K. In den Anregungsspektren der Benzol-Emission ist diese Energieabhängigkeit nicht so deutlich zu erkennen: Mit steigender Energie wird einerseits der Übertrag vom Xenon effektiver und andererseits die Tilgung durch Kontamination stärker. Letzteres vermag die relativ niedrige Intensität des 9.15 eV-Maximums zu erklären.

### 5.2.3. Verhältnis $\Gamma$ und Übertragseffektivität $T$

Eine andere wichtige Größe ist das Verhältnis von Benzol-Emissionsintensität zu Xenon-Emissionsintensität  $\Gamma = Y_{C_6H_6}(c)/Y_{Xe}(c)$ . In Abb. 5.6 ist  $\Gamma$  als Funktion der Energie aufgetragen. Diese Kurven wurden durch Division der Meßkurven erhalten und sind für den gesamten gemessenen Bereich wiedergegeben. Allen Kurven gemeinsam ist ein steiler Anstieg zu kleinen Energien ( $E \leq 8.1$  eV) hin. Im Xenon-Exzitonenbereich steigt  $\Gamma$  mit steigender Energie; dem Anstieg überlagert sind Maxima an der Stelle des Xenon n=1-Exzitons und ganz schwache Strukturen im Bereich des n=2-Exzitons. Im Interbandbereich ist  $\Gamma$  praktisch energieunabhängig. Das Maximum bei  $\sim 9.4 - 9.9$  eV für  $c = 200$  ppm wird durch ein Minimum in  $Y_{Xe}(c=200)$  (vergl. Abb. 5.1) erzeugt und erscheint hier stark verstärkt; es ist eine Folge der geringen Xenon-Emissionsintensität. Der steile Anstieg von  $\Gamma$  bei  $\sim 8.1$  eV wird direkter Benzol-Absorption zugeschrieben. Der Anstieg von  $\Gamma$  im Exzitonenbereich ist konsistent mit der oben gefundenen Energieabhängigkeit des Energieübertrags. In deutlichem Gegensatz zu dem monotonen Verlauf von  $Y_R(E)$  wird in  $\Gamma$  - wegen der Maxima bei der Energie des Xenon n=1-Exzitons - eine Abhängigkeit vom Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  wiedergegeben. Da jedoch nach  $Y_R$  die Energieabgabe vom Xenon  $\alpha$ -unabhängig ist und die Maxima in  $\Gamma$  mit großen Absorptionskoeffizienten zusammenfallen, ist es naheliegend, diesen Effekt mit der Oberfläche in Verbindung zu bringen. Wir werden in Abschnitt 5.2.6. darauf zurückkommen.

Die Übertragseffektivität  $T = Y_{C_6H_6}(c)/(Y_{Xe}(c=0) - Y_{Xe}(c))$  (Tabelle siehe im Anhang) zeigt die gleiche Energieabhängigkeit wie  $\Gamma$ . Die Konzentrationsabhängigkeit von  $T$  für feste Energien weist auf eine (im Rahmen der Meßgenauigkeit) Unabhängigkeit der Übertragseffektivität von der Konzentration hin.



24065

Abb. 5.6  $\Gamma = Y_{C_6H_6}(c)/Y_{Xe}(c)$  als Funktion der Anregungsenergie. Die Kurven wurden durch Division der experimentellen gewonnen. Die Zahlen geben die Benzol-Konzentration in ppm an. Die Lagen der Xenon-n=1- und n=2-Exzitonen sind gekennzeichnet.

#### 5.2.4. Anregungsspektrum von reinem Xenon

Wir wollen zuerst das Anregungsspektrum von reinem Xenon im Exzitonenbereich mit den oben dargelegten Modellen diskutieren (s. Abb. 5.7). Außer durch den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , den wir von Baldini (Ba62) nehmen, und der Schichtdicke benötigen wir zur Berechnung der Ausbeute  $Y_{Xe}(E)$  die Diffusionslänge  $l_o$  (Diffusionsmodell) und den kritischen Radius  $R_{os}$  (Dipolmodell), die wir durch Anpassung der gerechneten an die gemessenen Kurven gewinnen. Wegen des gesättigten Einflusses der Kontamination und der Annahme, daß Gold ein perfekter Energieabsorber ist, wird  $V_o, V_d \rightarrow \infty$  (Diffusionsmodell) gesetzt;  $l_o$  ergibt sich zu  $500 \pm 50 \text{ \AA}$ . Im Dipolmodell wird  $d_o^* = 500 \text{ \AA}$  gesetzt, um etwa gleiche Verluste an der Rückseite wie im Diffusionsmodell zu beschreiben;  $d_o$  ergibt sich zu  $200 \pm 20 \text{ \AA}$ . Die Ergebnisse sind in Abb. 5.7 wiedergegeben. Die Anpassung von  $l_o$  und  $d_o$  wurde so vorgenommen, daß das tiefe Minimum im Bereich des  $n=1$ -Exzitons gut wiedergegeben wurde. Der y-Maßstab ist absolut, die experimentelle Kurve wurde im Maßstab der theoretischen angepaßt. Die qualitative Übereinstimmung ist befriedigend. Wegen des "hohen" Absorptionskoeffizienten wird das Minimum bei  $\sim 8.71 \text{ eV}$  nicht und das Maximum bei  $\sim 8.14 \text{ eV}$  zu niedrig wiedergegeben. Die Rechnung wurde unterhalb  $8.1 \text{ eV}$  abgebrochen, da der Absorptionskoeffizient keinen Abfall zu kleinen Energien lieferte. Der oben festgestellte energieabhängige Energieübertrag zur Oberfläche wurde wegen energieunabhängig angenommenem  $l_o$  und  $d_o$  nicht berücksichtigt, so daß die Modellkurven zu hohen Energien hin zu hohe Ausbeuten liefern. Mit einem angenommenen Wert für die Oberflächenbelegung von  $a_s = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$  erhält man einen kritischen Radius  $R_{os}$  von  $40 \text{ \AA}$ . Wegen  $R_{os} \sim a_s^{-1/6}$  bewirkt eine Änderung von  $a_s$  um eine Größenordnung nur eine Änderung von  $R_{os}$  um einen Faktor 1.4.  $R_{os} = 40 \text{ \AA}$  und  $l_o = 500 \text{ \AA}$  liegen aber deutlich oberhalb dessen, was theoretisch abgeschätzt wurde. Wir werden die Beschreibung der Oberfläche weiter unten (Abschnitt 5.3.) näher diskutieren. An dieser Stelle kann keine Entscheidung getroffen werden, welcher Prozeß der dominante ist.

Aus dem Anregungsspektrum der bei  $15 \text{ K}$  präparierten Probe ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen  $d_o$ - und  $l_o$ -Werte.

#### 5.2.5. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Ausbeute

Die oben festgestellte Energieabhängigkeit des Übertrags (Abschnitt 5.2.2.) wird in den Modellen durch die Energieabhängigkeit von  $S_{16} \cdot \tau_1$  bzw.  $c_o \sim R_o^{-3}$

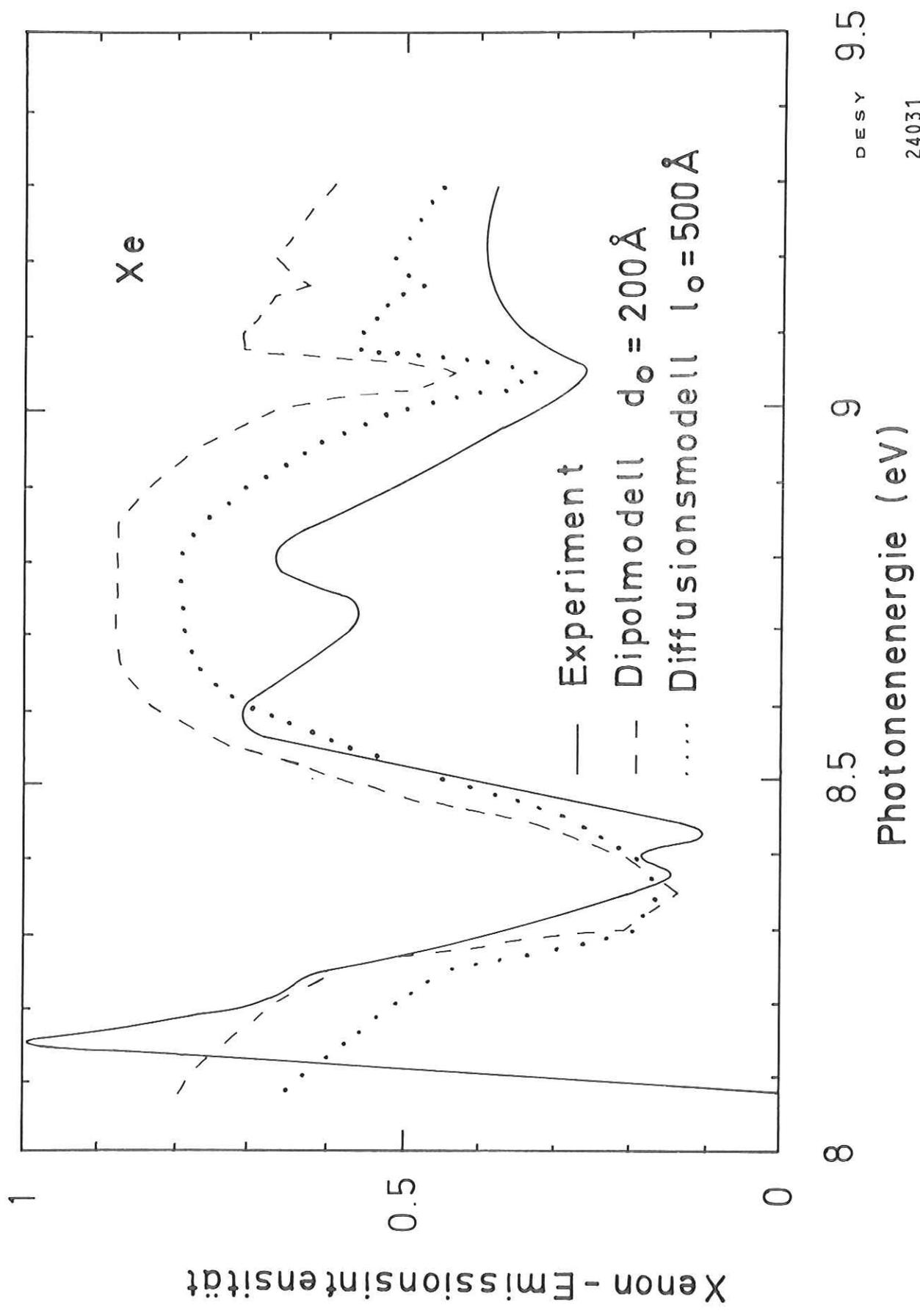
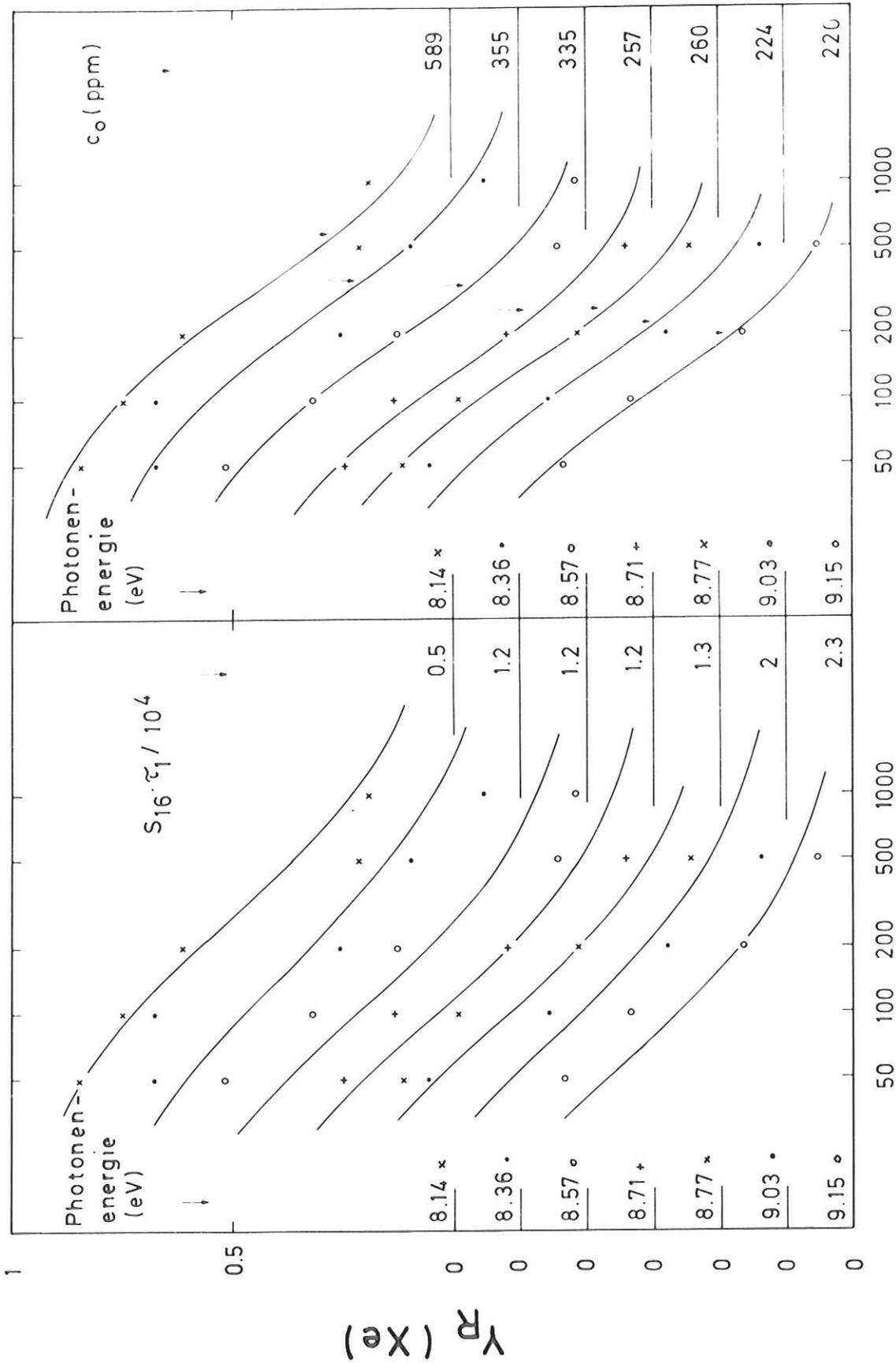


Abb. 5.7 Anregungsspektrum der Xenon-Emission von reinem Xenon. Vergleich zwischen Experiment (—) und den nach dem Dipolmodell (---) und dem Diffusionsmodell (.....) berechneten Kurven.

beschrieben. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der relativen Ausbeute für die oben angegebenen Anregungsenergien bestimmen wir nun  $S_{16} \cdot \tau_1$  und  $R_o$  sowie deren Energieabhängigkeiten. Die Meßwerte ( $T = 5$  K) sowie die theoretischen Kurven sind in Abb. 5.8 wiedergegeben. Die  $S_{16} \cdot \tau_1$ - und  $R_o$ -Werte sind in Tabelle IIa), oben, zusammengestellt und in Abb. 5.9a) und b) dargestellt. Die Anpassung der Modellkurven geschah für das Diffusionsmodell wie folgt: Mit Hilfe eines Tischrechners wurden die theoretischen Kurven geplottet und durch Variation von  $S_{16} \cdot \tau_1$  an die experimentellen Punkte so angepaßt, daß beim Betrachten eine gute Übereinstimmung festgestellt werden konnte.  $S_{16} \cdot \tau_1 / 10^4$  wurde in Schritten von mindestens 0.1 verändert. Im Fall des Dipolmodells wurde  $Y(c/c_o)$  berechnet und durch Parallelverschiebung längs der  $\log c$ -Achse den experimentellen Werten so angepaßt, daß die Abweichungen minimal wurden.

Die qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellkurven (Abb. 5.8) ist in beiden Fällen ersichtlich. Man erkennt jedoch systematische Abweichungen der Kurven des Diffusionsmodells von den Meßpunkten: die Kurven verlaufen zu flach, für alle Anregungsenergien liegen die experimentellen Punkte bei hohen Konzentrationen unterhalb, bei kleinen Konzentrationen oberhalb der Modellkurven. Eine Variation von  $S_{16} \cdot \tau_1$  bewirkt nur eine Parallelverschiebung längs der  $\log c$ -Achse, aber keine Änderung der Steigung. Derartige systematische Abweichungen sind für das Dipolmodell nicht zu erkennen. Wegen dieser systematischen Abweichungen in der relativen Ausbeute zwischen experimentellen Werten und theoretischen Kurven schließen wir die Diffusion freier Exzitonen als dominanten Transfermechanismus aus. Dabei ist der Ausschluß im Sinne der in Abschnitt 3.1. gegebenen Definition für "Übertrag von freien bzw. getrappten Exzitonen" zu verstehen und gilt für die untersuchten Proben. Die Konzentrationsabhängigkeit von  $Y_R$  fordert einen hohen Anteil von getrappten Exzitonen am Transfer.

Für die Präparationstemperatur 15 K wurden - außer dem Anregungsspektrum reinen Xenons - nur Proben mit 50 und 100 ppm Benzol untersucht. Die Auswertung dieser Daten liefert unsicherere Werte, da für eine feste Energie nur zwei  $Y_R$ -Werte mit geringem Abstand in der Konzentration vorlagen. In Tabelle IIb, oben, sind die für diese Proben erhaltenen  $S_{16} \cdot \tau_1$ - und  $R_o$ -Werte zusammengestellt und in Abb. 5.9a) und b) wiedergegeben. Sie geben qualitativ den Unterschied zu den bei 5 K präparierten Proben wieder: die bei höheren Temperaturen gemessenen größeren Werte für  $S_{16} \cdot \tau_1$  bzw.  $R_o$  bedeuten einen effektiveren Energieüber-



D E S Y

## Benzolkonzentration ( ppm )

Abb. 5.8 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Xenon-Ausbeute  $Y_R$ . x, o, + : experimentelle Werte. Die theoretischen Kurven wurden nach dem Diffusionsmodell (links) und nach dem Dipolmodell (rechts) berechnet. Die Anregungsenergien und die in den Modellen den Energieübertrag beschreibenden Größen  $S_{16} \cdot \tau_1$  bzw.  $c_0$  sind in Höhe der Nulllinien links und rechts angegeben.

Tabelle II Benzol in Xenon - Ergebnisse der Konzentrationsabhängigkeit

a) 5 K

E (eV)	8.14	8.36	8.57	8.71	8.77	9.03	9.15	theoretisch
$c_o$ (ppm)	589	355	335	257	260	224	200	25
$R_o$ (Å)	28.6	33.8	34.4	37.7	37.5	39.4	40.9	
$S_{16}\tau_1/10$	0.5	1.2	1.2	1.2	1.3	2	2.3	
$S_{16}\tau_1/10$	0	(0.063)	0.2	0.36	0.36	0.45	0.63	} $R_o = 28.6$
$\lambda_o$ (Å)	0	25	50	75	75	75	110	
$R_{o1}$ (Å)	0	6	7	7	7	8	7	

b) 15 K

E (eV)	8.2	8.36	8.57	8.83	8.9	9.03	9.1	theoretisch
$c_o$ (ppm)	589	187	130	112	96	78	68	25
$R_o$ (Å)	28.6	41.3	47.5	49.5	52.5	56.3	58	
$S_{16}\tau_1/10$	0.5	1.3	1.8	2.3	2.8	4	4.8	
$S_{16}\tau_1/10$	0	0.77	1.35	1.7	2.2	2.56	2.8	} $R_o = 28.6$
$\lambda_o$ (Å)	0	110	160	160	190	220	260	
$R_{o1}$ (Å)	0	8	8	9	9	9	9	

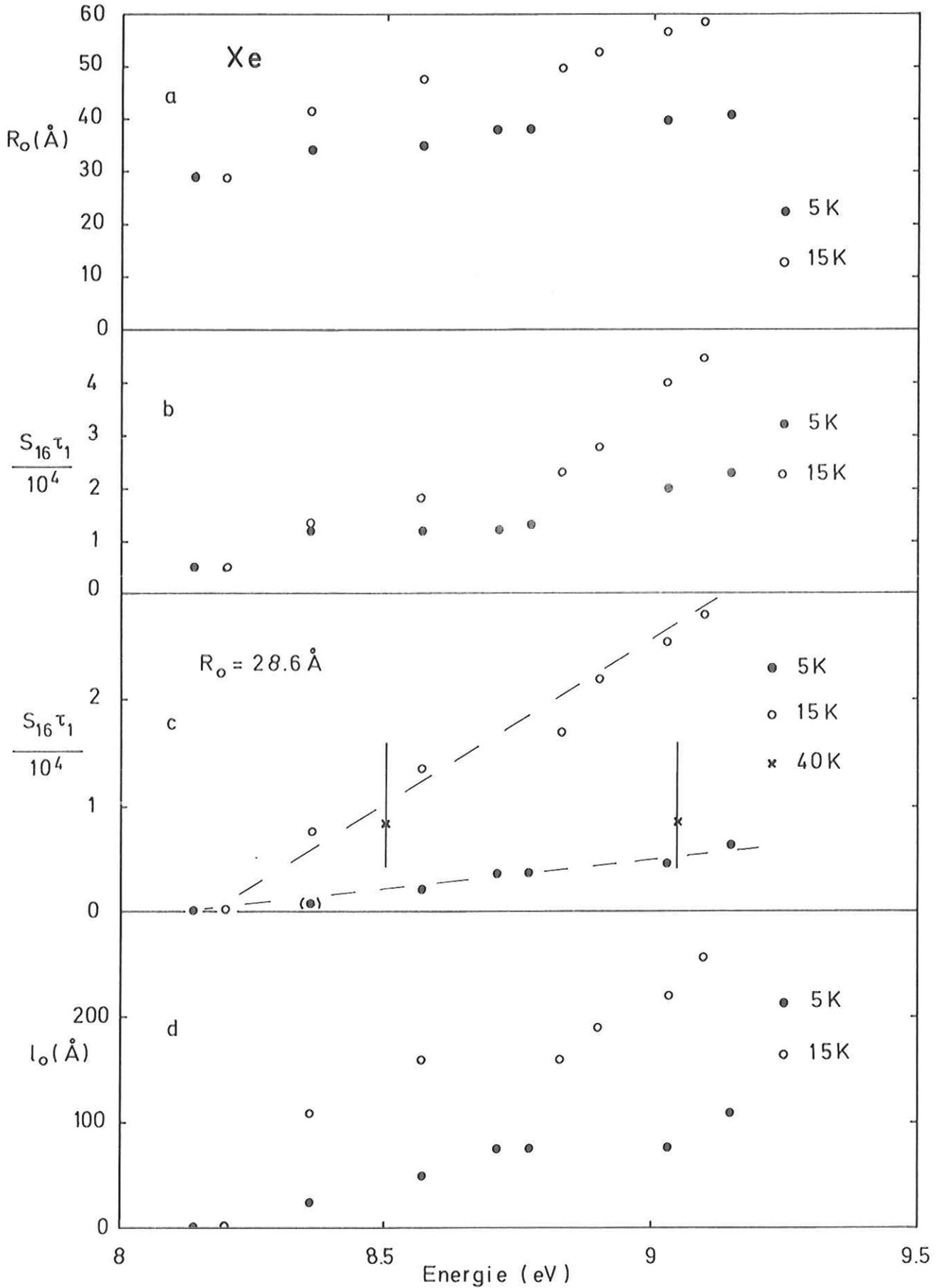


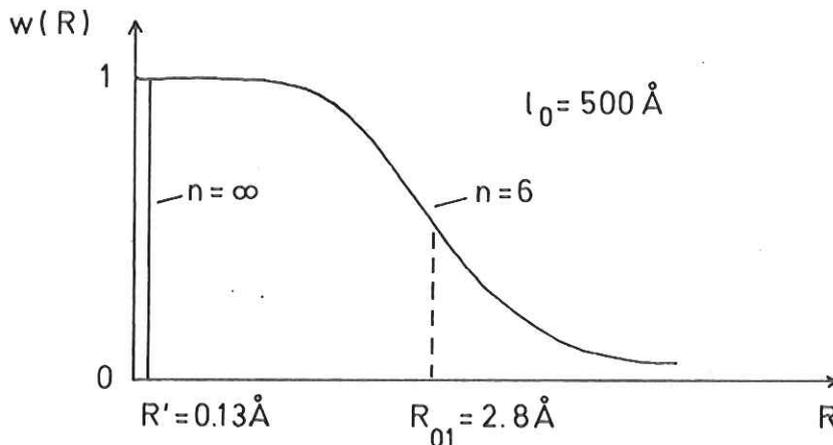
Abb. 5.9 Energieabhängigkeiten. a: Kritischer Radius  $R_o$  (reines Dipolmodell); b:  $S_{16}\tau_1$  (reines Diffusionsmodell); c:  $S_{16}\tau_1$  (nach Abzug des Anteils der getrappten Exzitonen mit  $R_o = 28.6 \text{ \AA}$ ). Der  $S_{16}\tau_1$ -Wert ist (ORJ74) entnommen und für die in (ORJ74) ausgewerteten Energien eingezeichnet. Die Geraden demonstrieren den linearen Anstieg von  $S_{16}\tau_1$  mit E. d: Diffusionslänge  $l_o$ .

trag. In diesem Fall scheint auch die Abweichung zwischen Diffusionsmodell und Experiment geringer zu sein als zwischen Dipolmodell und Experiment. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß der Einfluß 2. Ordnung im Anregungsspektrum reinen Xenons eine stärkere Tilgung in  $Y_R$  bei höheren Energien vortäuscht. Dies allein kann jedoch den Unterschied zu den Ergebnissen für  $T = 5 \text{ K}$  nicht erklären.

Die  $R_0$ -Werte liegen erkennbar oberhalb der theoretisch abgeschätzten (s. Abschnitt 3.5.), sind aber wenigstens für die niedrigeren Energien konsistent mit den Ergebnissen von Kapitel 7. Der Wert von  $S_{16} \cdot \tau_1$ , der aus Photoemissionsmessungen (ORJ74) gewonnen wurde, liegt mit  $0.8 \cdot 10^4$  in dem Bereich, den wir für das  $n=1$ -Exziton erhalten haben (5 K), während für 15 K die gegenwärtigen Werte im Schnitt größer sind. Darauf wird bei der Diskussion der Energieabhängigkeit (Abschnitt 5.2.7.) noch näher eingegangen.

Aus  $S_{16} \cdot \tau_1 = 8 \cdot 10^3$  (Mittelwert für das  $n=1$ -Exziton) wird nach Gl. (3.8) der Transferradius  $R_{01}$  bzw. die Diffusionslänge  $\ell_0$  abgeschätzt. Nimmt man  $\ell_0 = 500 \text{ \AA}$  aus dem Anregungsspektrum, so erhält man  $R_{01} \approx 2.8 \text{ \AA}$ . Mit  $R_{01} = 8 \text{ \AA}$  folgt  $\ell_0 = 180 \text{ \AA}$ . Im Hinblick auf die Ergebnisse von Kapitel 7. kann  $R_{01} \approx 2.8 \text{ \AA}$  ausgeschlossen und  $R_{01} = 8 \text{ \AA}$  als recht guter Wert angesehen werden. Die aus dem Anregungsspektrum bestimmte Diffusionslänge ist demnach deutlich größer. Dies wird in Abschnitt 5.3. näher diskutiert.

In untenstehender Skizze ist der Unterschied zwischen  $R_{01}$  und  $R'$  (Gl. 3.4) für  $\ell_0 = 500 \text{ \AA}$  verdeutlicht:  $R_{01} = 2.8 \text{ \AA}$ ,  $R' \approx 0.13 \text{ \AA}$ . Obwohl  $w(R)$  für  $R \leq R'$  praktisch unabhängig von  $n$  ist, ist  $R_{01}$  etwa einen Faktor 20 größer als  $R'$ .



### 5.2.6. Tilgungsfaktor Q und Verhältnis $\Gamma$

Die Konzentrationsabhängigkeiten des Tilgungsfaktors  $Q = (Y_{Xe}(c=0) - Y_{Xe}(c)) / Y_{Xe}(c) = 1/Y_R - 1$  und des Verhältnisses  $\Gamma = Y_{C_6H_6}(c) / Y_{Xe}(c)$  deuten ebenso wie die von  $Y_R$  auf einen großen Anteil der getrappten Exzitonen am Energieübertrag hin. Die aus  $Q(c)$  gewonnenen  $R_0$ -Werte sind konsistent mit denen von  $Y_R$ . Abb. 5.10 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Gamma$  für einige Anregungsenergien. Die gestrichelte Kurve hat die Steigung 1 gemäß dem Diffusionsmodell, die strichpunktierte Kurve ist nach dem Dipolmodell berechnet. Da wir  $\Gamma$  nur in willkürlichen Einheiten kennen (die Anregungsspektren der Xenon- und Benzol-Emission werden beide in verschiedenen willkürlichen Einheiten gemessen), können diese Kurven beliebig in y-Richtung verschoben werden; die Dipolkurve ist für  $c_0 = 100$  ppm eingezeichnet. Für alle Anregungsenergien außer 8.14 eV werden die experimentellen Daten am besten durch das Dipolmodell beschrieben.

Für 8.14 eV dagegen liegen die Werte auf einer Geraden mit einer Steigung kleiner als 1; eine so kleine Steigung wird von keinem der beiden Modelle vorhergesagt. Eine detailliertere Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von  $\Gamma$  für  $8.12 \leq E \leq 8.3$  eV zeigt folgendes Verhalten: In diesem Energiebereich hängt  $\log \Gamma$  linear von  $\log c$  ab ( $\log \Gamma$  ist Abb. 5.6 entnommen), wobei die Proportionalitätskonstante  $m$  (= Steigung) monoton von 0.62 auf 1 wächst, wenn  $E$  von 8.12 auf 8.3 eV erhöht wird (s. Skizze auf Seite 78).

Ein Vergleich mit dem Verhalten für  $T = 15$  K ist schwierig, da nur zwei Konzentrationen untersucht wurden. Entsprechende  $m$ -Werte sind in der Skizze als offene Kreise eingetragen, die Fehler können bei  $\pm 0.2$  liegen. Eine endgültige Erklärung für die kleinen Steigungen und deren Energieabhängigkeit können wir nicht geben. Da speziell am Einsatz der Absorptionskoeffizient sehr klein ist, kann hier eine Absorption der Gastmoleküle einen merklichen Einfluß haben (s. Abschnitt 5.1.3.). Es zeigt sich jedoch, daß dadurch die Steigung  $m$  nur vergrößert, nie verkleinert werden kann. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen den kleinen  $m$ -Werten und der niederenergetischen Absorptionsbande bei  $\sim 8.14$  eV, die bei sehr kleinen Präparationstemperaturen auftritt (vergl. Abschnitt 6.2.6.). Es sei noch vermerkt, daß für Tetrazen-dotiertes Anthrazen (Energieübertrag von beweglichen Anthrazen-Singulett-Exzitonen) die  $\Gamma$ -Werte ebenfalls auf einer Geraden mit der Steigung  $m \sim 0.8 < 1$  liegen (BW64).

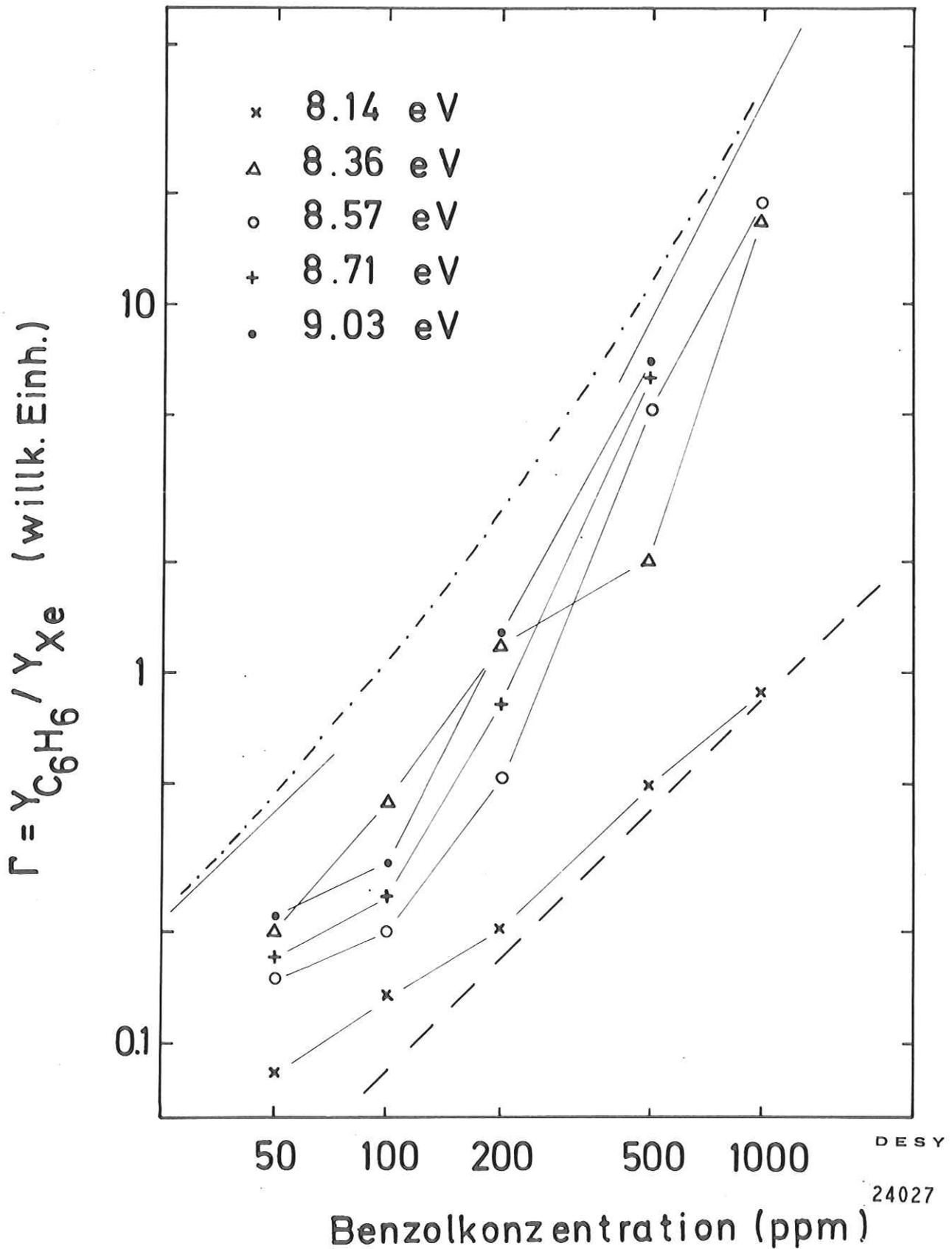
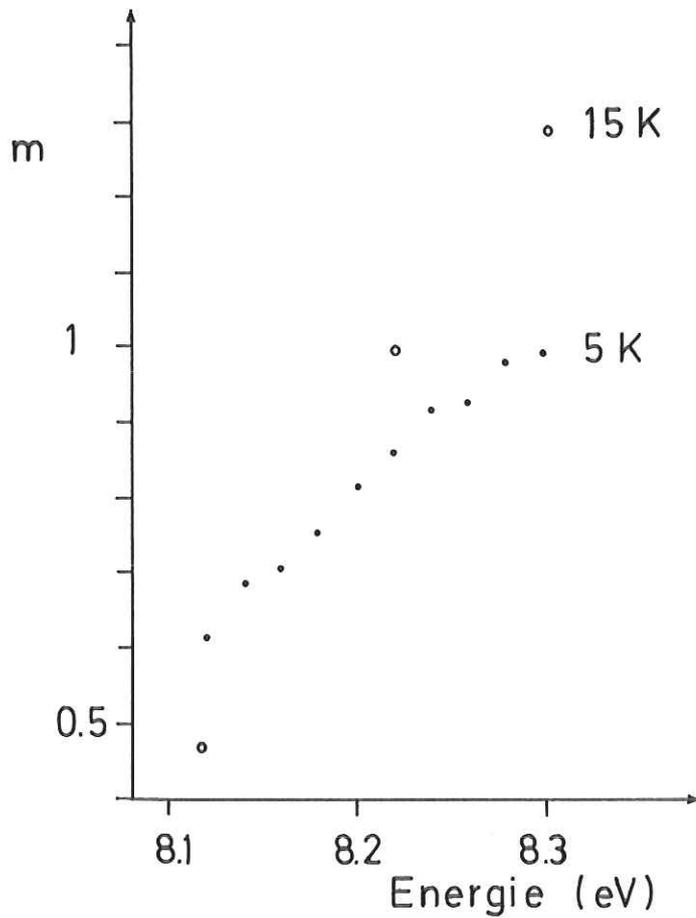
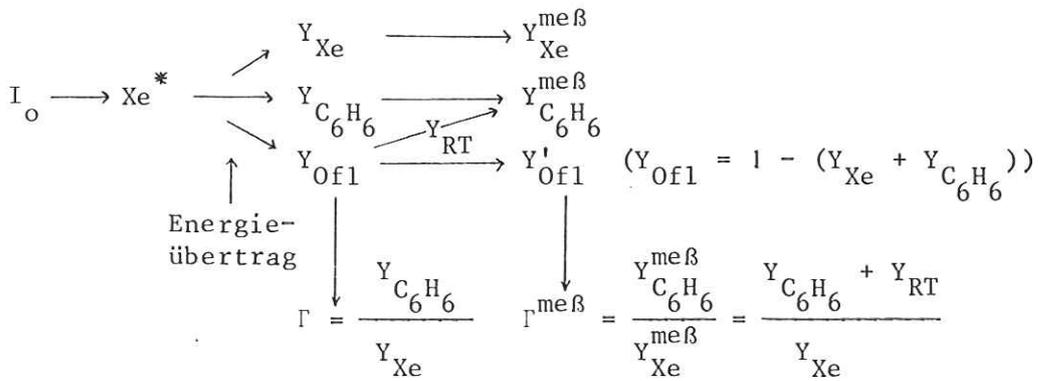


Abb. 5.10 Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses  $\Gamma$  für einige Anregungsenergien. Theoretische Kurven: --: Diffusionsmodell, - · -: Dipolmodell; beide Kurven können beliebig in y-Richtung verschoben werden. Die Dipolkurve ist für  $c_0 = 100$  ppm eingezeichnet.



In Abschnitt 5.2.3. wurde eine  $\alpha$ -Abhängigkeit von  $\Gamma$  und  $T$  festgestellt, die der  $\alpha$ -Unabhängigkeit von  $Y_R$  widerspricht. Das Verhalten von  $\Gamma$  und  $T$  kann qualitativ durch einen Rücktransfer von der Oberfläche erklärt werden:



Die niederstenergetischen Zustände der Moleküle der Kontaminationsbelegung ( $N_2$ , CO, Kohlenwasserstoffe ...) liegen im Durchschnitt energetisch oberhalb der Benzolphosphoreszenz. Dadurch ist ein Übertrag der Anregungsenergie zu den Benzolmolekülen möglich, der dann stärker ist, wenn die Oberflächenbelegung stärker angeregt ist, nämlich bei hohen Absorptionskoeffizienten der Edelgasmatrix. Mit Hilfe des Diffusionsmodells wurde eine qualitative Abschätzung vorgenommen (die Ergebnisse des Dipolmodells sind analog). Zur berechneten Ausbeute für die Gastmoleküle (Gl. 3.12) wurde ein Term  $Y_{RT}$  addiert, der gleich dem Produkt aus Anregungswahrscheinlichkeit der Oberflächenbelegung  $\equiv$  Oberflächenverluste  $Y_{Of1}$  und Übertragungswahrscheinlichkeit  $w_B$  zum Benzol  $w_B = A \cdot c / (A \cdot c + 1)$ ,  $A =$  Proportionalitätskonstante  $\equiv$  war:  $Y_{RT} = Y_{Of1} \cdot w_B$ . Das Ergebnis entsprach der Erwartung. Da die Oberflächenverluste mit steigender Konzentration abnehmen,  $w_B$  aber zunimmt, weist  $Y_{RT}(c)$  ein Maximum auf, dessen Lage und Höhe von  $S_{16} \cdot \tau_1$ ,  $\lambda_0$  (bzw.  $R_0$ ) und  $A$  abhängen. Aus der Überhöhung von  $\Gamma$  und  $T$  für  $E = 8.36$  eV ( $n=1$ -Exziton) folgt, daß der kritische Radius  $R_0(Of1. \rightarrow C_6H_6)$  von der gleichen Größenordnung wie  $R_0(Xe \rightarrow C_6H_6)$  ist. Die Annahme eines Rücktransfers kann auch den Anstieg der Benzol-Emissionsintensität für  $E \geq 9.3$  eV von  $c = 500$  ppm zu  $c = 1000$  ppm erklären, wo die Xenon-Emissionsintensität praktisch 0 ist.

#### 5.2.7. Relaxation innerhalb der Xenon-Matrix

In diesem Abschnitt wollen wir versuchen, die Energieabhängigkeit (E-Abh.) von  $R_0$  und  $S_{16} \cdot \tau_1$ , die zunächst nur ein formales Ergebnis darstellt, zu verstehen und Aussagen über die Relaxation innerhalb des Xenons zu machen. Dies wird an Hand der Konzentrationsabhängigkeit von  $Y_R$  bei Vernachlässigung des Einflusses der Oberfläche diskutiert.

Um die E-Abh. zu verstehen, gehen wir auf die allgemeine Form für die Matrix-Lumineszenzausbeute (Gl. 3.1) zurück:

$$Y_M^* = Y_{fr} \cdot Y_{tr}$$

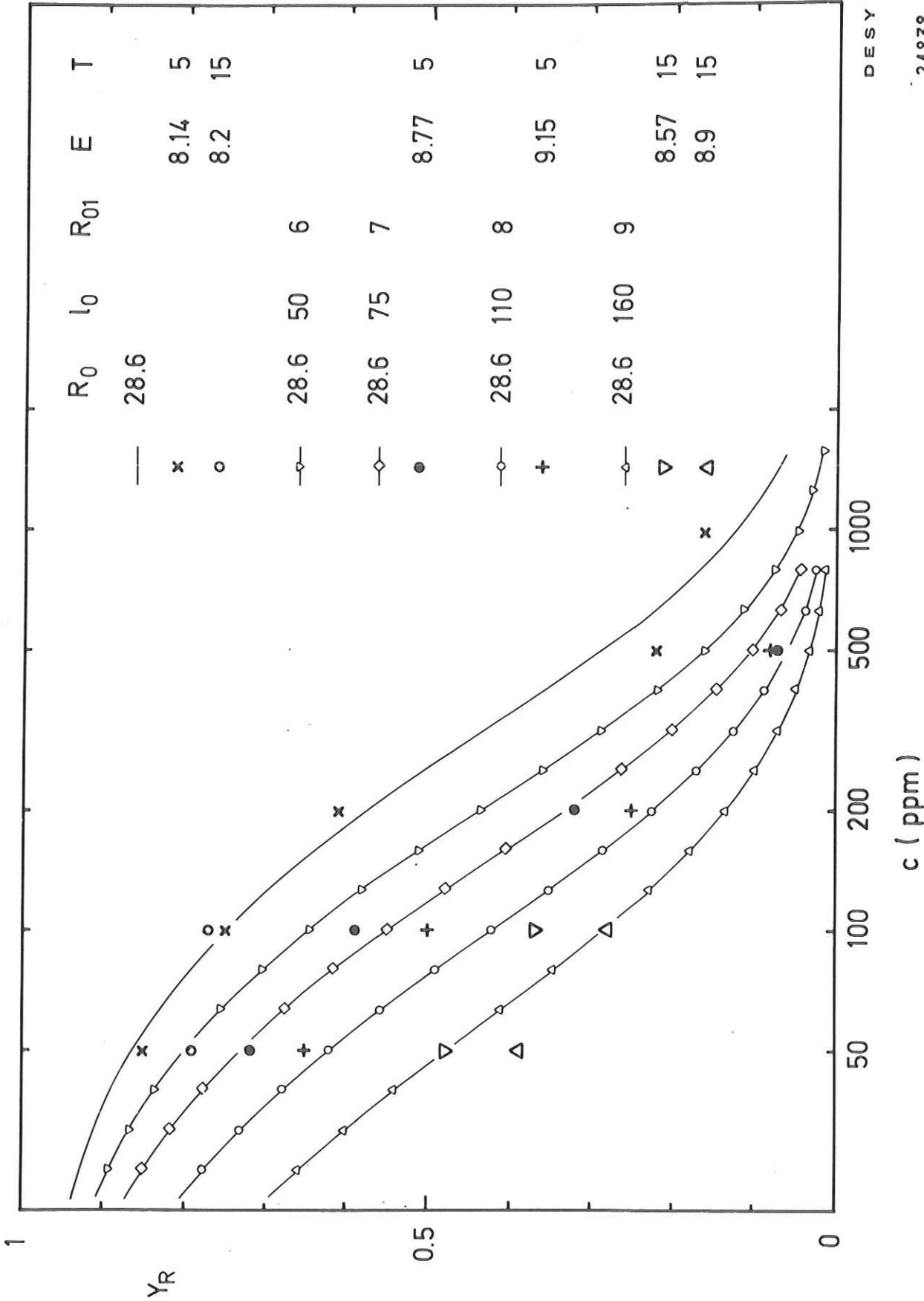
Nach dem in Abschnitt 3.4. Gesagten wird für  $Y_{tr}$ , das nach dem Dipolmodell berechnet wird, ein energieunabhängiger Ausdruck angesetzt. Die theoretische Abschätzung ergab  $R_0 = 25 \text{ \AA}$ ; nach dem Ergebnis von Kapitel 7. liegt der experimentell bestimmte Wert mit  $33 \text{ \AA}$  um etwa einen Faktor 1.4 oberhalb des theoretischen ( $R_{0D}(Xe \text{ in } Ar) = 24 \text{ \AA}$ ). Im Hinblick auf eine gute Übereinstimmung

zwischen Rechnung und Experiment ist es deshalb gerechtfertigt, für  $R_o$  den aus der Konzentrationsabhängigkeit bestimmten kleinsten Wert von 28.6 Å anzusetzen\*. Für  $Y_M^*$  wird nun (bei Vernachlässigung des Einflusses der Oberfläche)

$$Y_M^* = (1 + c S_{16} \cdot \tau_1)^{-1} \cdot Y_{tr}(R_o = 28.6 \text{ \AA})$$

angesetzt und zur Wiedergabe der Energieabhängigkeit  $S_{16} \cdot \tau_1$  variiert. Die Werte sind in Tabelle II (a und b) jeweils in den obersten Zeilen der unteren Hälften zusammengestellt und in Abb. 5.9c) wiedergegeben. Der für 5 K eingeklammerte Wert für  $E = 8.36 \text{ eV}$  bedeutet, daß für diesen  $S_{16} \cdot \tau_1$ -Wert die Näherung für starke Diffusion ( $\ell_o \geq 5 R_{o1}$ ) nicht mehr gültig ist;  $Y_{fr}$  muß hierfür nach Gl. (3.20) berechnet werden. Wegen der Vernachlässigung des Einflusses der Oberfläche betragen die Fehler in  $S_{16} \cdot \tau_1 / 10^4$  etwa 0.1. Nächster Schritt ist die Erklärung der E-Abh. von  $S_{16} \cdot \tau_1$  durch die von  $\ell_o$  oder  $R_{o1}$  ( $S_{16} \cdot \tau_1 \sim (\ell_o R_{o1})^{3/2}$ , s. Gl. 3.8). Wegen  $\ell_o \cdot R_{o1} = (D\tau_1)^{1/2} \cdot R_{o1}$  kann die E-Abh. durch  $D$ ,  $\tau_1$  oder  $R_{o1}$  beschrieben werden. Es stellt sich heraus, daß nicht nur eine der drei Größen energieabhängig sein kann: Wenn  $\tau_1$  E-abhängig ist, so muß analog Gl. (3.21)  $R_{o1}$  E-abhängig sein und umgekehrt; wenn  $D$  E-abhängig ist - was äquivalent zu einer E-Abh. der Wechselwirkungsenergie zwischen Exziton und benachbarten Edelgasatomen ist - so müßte auch die Wechselwirkung zwischen Exziton und Benzol-Molekül und damit  $R_{o1}$  E-abhängig sein. Wir haben deshalb  $\ell_o$  und  $R_{o1}$  gleichzeitig variiert. Da  $R_{o1}(Xe \rightarrow C_6H_6)$  und  $R_{o1}(Xe \rightarrow Xe)$  praktisch gleich groß sind (s. Abschnitt 3.5.), wurde  $\ell_o$  nach Gl. (3.23) berechnet mit der Nebenbedingung, daß sich  $R_{o1}(Xe \rightarrow C_6H_6)$  und  $R_{o1}(Xe \rightarrow Xe)$  um höchstens 1 Å unterscheiden. Demgemäß wurde ein Satz Modellkurven für  $Y_{fr}(c)$  nach Gl. (3.20) berechnet und mit  $Y_{tr}(R_o = 28.6 \text{ \AA})$  multipliziert. Die aus dem Vergleich mit dem Experiment erhaltenen  $R_{o1}$ - und  $\ell_o$ -Werte sind in Tabelle II angegeben.  $\ell_o$  ist in Abb. 5.9d) wiedergegeben, die Fehler betragen für  $\ell_o$  etwa 25 Å, für  $R_{o1}$  0.5 Å. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und den experimentellen Werten für  $Y_R(c)$  ist für beide Temperaturen gut (s. Abb. 5.11). Die beobachtete E-Abh. kann also durch mit der Energie anwachsende Diffusionslänge  $\ell_o$  und kritischen Radius  $R_{o1}$  erklärt werden, wenn gleichzeitig die getrappten Exzitonen entsprechend einem kritischen Radius von  $R_o = 28.6 \text{ \AA}$  zum Energieübertrag beitragen.

\* Bei kleineren Werten für  $R_o$  und  $Y_{fr} = (1 + c S_{16} \cdot \tau_1)^{-1}$  ergeben sich für  $Y_M^*(c)$  praktisch die Kurven des reinen Diffusionsmodells, die für  $T = 5 \text{ K}$  ausgeschlossen wurden.



DESY

24838

Abb. 5.11 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Ausbeute  $Y_R$ . Die theoretischen Kurven wurden mit festem  $R_0$  (getrappte Exzitonen) und variablem  $R_{01}$  und  $l_0$  berechnet mit der Nebenbedingung  $|R_{01}(Xe \rightarrow Xe) - R_{01}(Xe \rightarrow C_6H_6)| < 1 \text{ \AA}$ . Theoretische Kurven und zugehörige Meßwerte sind im Bild rechts gekennzeichnet.

Die kleineren Diffusionslängen, die sich für  $T = 5 \text{ K}$  ergeben, können durch eine Störung der beweglichen Exzitonen durch die kleineren Kristallite erklärt werden; der Trapping-Prozeß wird beschleunigt, wenn z. B. an der Grenze zwischen zwei Kristalliten der Abstand zweier Atome kleiner ist und somit getrappte Exzitonen direkt erzeugt werden. Es könnte jedoch auch möglich sein, daß bei der höheren Temperatur Phononenabsorption einen größeren Einfluß hat als bei  $5 \text{ K}$ ; dadurch würde der zum getrappten Exziton führende Relaxationsprozeß verlangsamt, das Exziton kann über größere Entfernungen diffundieren. Dem widerspricht allerdings, daß - bei höheren Präparationstemperaturen - die Anregungsspektren der wärmeren und gekühlten Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind. Die hier für  $15 \text{ K}$  erhaltenen  $\lambda_0$ - und  $R_{01}$ -Werte dürften sich für noch höhere Temperaturen nur noch unwesentlich erhöhen. Eine Schwierigkeit in der experimentellen Untersuchung besteht allerdings darin, daß durch eine Anreicherung von Benzol eine stärkere Tilgung und damit größere Diffusionslängen vorgetäuscht werden.

Die oben gegebene Erklärung für die E-Abh. des Übertrags schließt einen Beitrag freier Exzitonen für eine Anregungsenergie von  $8.14 \text{ eV}$  nicht ein, ein solcher wird auch nicht benötigt. Dies rechtfertigt die in Abschnitt 5.1.4. getroffene Zuordnung, daß die bei  $5 \text{ K}$  auftretende niederenergetische Absorptionsbande von der Anregung in hochangeregte Schwingungszustände des getrappten Exzitons herührt. Da sowohl für  $5 \text{ K}$  wie auch für  $15 \text{ K}$  der kritische Radius für  $E = 8.2 \text{ eV}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch ist mit dem für  $8.14 \text{ eV}$  ( $5 \text{ K}$ ), ist es gerechtfertigt, auch für  $E = 8.2 \text{ eV}$  ( $15 \text{ K}$ ) keinen Beitrag freier Exzitonen zum Übertrag anzunehmen.

Der Trapping-Prozeß ist eine Gitterrelaxation, die unabhängig vom angeregten elektronischen Zustand stattfinden sollte. Demnach sollte das  $n=2$ -Exziton etwa für die gleiche Zeit diffundieren können wie das  $n=1$ -Exziton und danach in ein getrapptes  $n=2$ -Exziton relaxieren.  $Y_M^*$  wäre dann ab einer bestimmten Mindestenergie - etwa  $8.9 \text{ eV}$  in Xenon - ein Produkt aus 3 Faktoren:

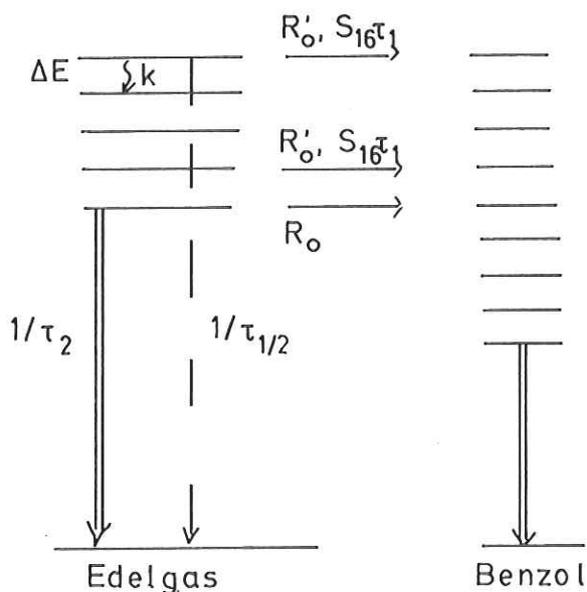
$$Y_M^* = Y_{tr}(R_0 = 28.6 \text{ \AA}; n = 1) \cdot Y_{tr}(R'_0; n = 2) \cdot Y_{fr},$$

d. h., ab dieser Energie können getrappte  $n=2$ -Exzitonen erzeugt werden, die entsprechend einem kritischen Radius  $R'_0$  zum Übertrag beitragen. Diese Annahme höherenergetischer Exzitonen ist konsistent mit Ergebnissen aus Photoemissions-

messungen (SK76). Wegen des monotonen Anstiegs der Tilgung mit der Energie ist es allerdings nicht möglich, einen "Einsatz" des n=2-Exzitons anzugeben.

Ein Vergleich der nach der Abtrennung des Beitrags getrappter Exzitonen erhaltenen  $S_{16} \cdot \tau_1$ -Werte (Tabelle II, jeweils untere Hälfte) mit dem aus Photoemissionsmessungen (ORJ74) bestimmten (s. auch Abb. 5.9c)) zeigt, daß dieser Wert mit  $0.8 \cdot 10^4$  oberhalb der Werte für 5 K und etwa im Bereich der Werte für 15 K liegt. Da in (ORJ74) eine Präparationstemperatur von 40 K angegeben wird, ist die Übereinstimmung mit den gegenwärtigen Ergebnissen gut. Die hier bestimmten großen  $S_{16} \cdot \tau_1$ -Werte von  $\sim 2.5 \cdot 10^4$  für den Bereich des n=2-Exzitons (15 K) könnten ein Hinweis auf einen Beitrag getrappter n=2-Exzitonen sein, der in Photoemission aus energetischen Gründen nicht beobachtet werden kann.

In der obigen Diskussion wurde die gemessene E-Abh. durch die von  $\ell_o$  und  $R_{o1}$  erklärt. Wir wollen nun versuchen, den funktionellen Zusammenhang zwischen  $R_o$  bzw.  $c_o$  oder  $S_{16} \cdot \tau_1$  und E zu berechnen. Es zeigt sich, daß ein Modell, das eine konstante von der Anregungsenergie E unabhängige Relaxationsgeschwindigkeit k voraussetzt, die experimentellen Ergebnisse gut beschreibt.



Wie in der Skizze angedeutet, wird angenommen, daß für die niedrigste Energie  $E_0$  der Übertrag entsprechend  $R_0$  (getrappte Exzitonen) stattfindet und im Bereich  $\Delta E$  um  $E_n = E_0 + (n - \frac{1}{2}) \Delta E$ ,  $n = 1, 2, \dots$  mit einem reduzierten Radius  $R'_0$  (getrappte Exzitonen, s. Abschnitt 3.4.) oder  $S_{16} \cdot \tau_1$  (freie Exzitonen). Dabei wird allerdings vernachlässigt, daß mit dem  $n=1$ - und  $n=2$ -Exziton Zustände verschiedener Oszillatorstärken angeregt werden. Für die energieabhängige Matrixausbeute  $Y_M^*$  ergibt sich dann

$$Y_M^*(n) = Y_{tr}(R_0) \cdot [Y_R(R'_0 \text{ bzw. } S_{16} \cdot \tau_1)]^n,$$

wobei  $Y_{tr}$  wieder nach dem Dipol- und  $Y_R$  nach Dipol- oder Diffusionsmodell berechnet werden.  $Y_M^*(n,c)$  hat eine etwas größere Steigung als die Einzelkurven. Der kritische Radius für  $Y_M^*(n,c)$  wird so bestimmt, daß die Kurve des Dipolmodells bei  $Y = \frac{1}{2}$  schneidet. Damit wurde die E-Abh. von  $c_0$  und  $R_0$  berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.12, oben, dargestellt; die Energieskala ist willkürlich, 0 bezeichnet den Einsatz der Absorption ( $\equiv E_0$ ). Man erhält einen quasiexponentiellen Abfall von  $c_0$  mit steigender Energie und einen langsamen Anstieg von  $R_0$ . Ein Vergleich mit den experimentellen Werten für Xenon (5 K) - Abb. 5.12, Mitte - zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell. Eine Abschätzung der Relaxationsrate aus dem Anstieg von  $R_0$  mit E ist nicht einfach. Ordnet man die Tilgung bei höheren Anregungsenergien unbeweglichen Exzitonen zu, so erhält man mit  $\tau_1 = 10^{-9}$  s den sehr kleinen Wert von  $k \approx 5 \cdot 10^8$  eV/s (5 K). Bei Annahme von freien Exzitonen erhält man eine größere Rate: Mit  $S_{16} \cdot \tau_1 \approx 10^4$  und  $S_{16} \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  \* folgt  $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-12}$  s, es ergibt sich  $k \approx \Delta E / \tau_1 \approx 3 \cdot 10^{11}$  eV/s (mit  $\Delta E \approx 1$  eV). Bei einer maximalen Phononenenergie von 5 meV (AGG75) bedeutet das eine "Phononenerzeugungsrate" von mindestens  $\sim 10^{14}$  Phononen/s oder  $\sim 1$  Phonon/ $10^{-14}$  s. Etwa  $10^{-14}$  s erhält man aber als Lebensdauer bzgl. Phononstreuung aus der Halbwertsbreite der Absorptionslinien (To74), so daß der hier erhaltene Wert für k plausibel erscheint.

Auch die E-Abh. von  $S_{16} \cdot \tau_1$ , wie sie nach Abtrennung des Beitrages der getrappten Exzitonen erhalten wird, ist mit einer konstanten, energieunabhängigen Relaxationsrate konsistent. Wenn  $\tau_1 \sim E$  angenommen wird, so ergibt sich

---

\*  $S \approx \pi R^2 \cdot v \cdot \rho$ ,  $R =$  Übertragsradius  $\approx 5 \text{ \AA}$ ;  $v =$  Geschwindigkeit des Exzitons,  $v = \frac{h k}{m_{ex}} \lesssim \frac{h}{a m_e 0.5} \sim 2 \cdot 10^7 \text{ cm s}^{-1}$  ( $a =$  Gitterkonstante,  $m_{ex} =$  Masse des Exzitons);  $\rho =$  Dichte der Xenon-Atome  $\approx 1.75 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Daraus folgt:  
 $S_{16} \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

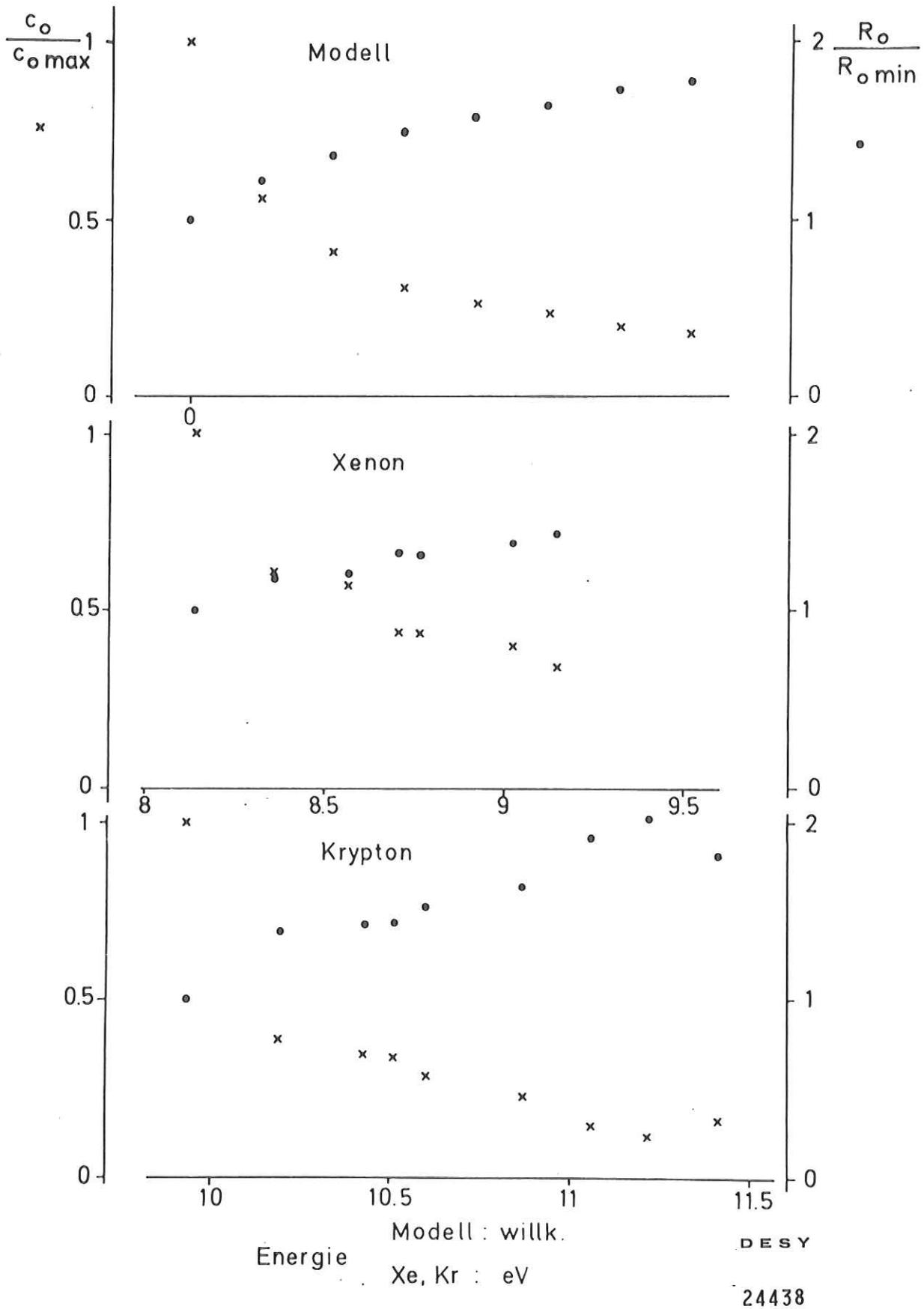


Abb. 5.12 Energieabhängigkeit der kritischen Konzentration  $c_0(x)$  und des kritischen Radius (•). Oben: Modellrechnung; Mitte: Experimentelle Werte für Xenon; Unten: Experimentelle Werte für Krypton.

$$l_o \sim \tau_1^{1/2} \sim E^{1/2}, \quad R_{o1} \sim \tau_1^{1/6} \sim E^{1/6} \quad (\text{s. Gl. 3.21})$$

$$\text{und } S_{16} \cdot \tau_1 \sim (l_o \cdot R_{o1})^{3/2} \sim E.$$

Die experimentellen Ergebnisse sind damit vereinbar (vgl. Abb. 5.9c)).

Zur Berechnung von  $l_o$  wurde Gl. (3.23) deswegen benutzt, weil wir keinen anderen funktionellen Zusammenhang zwischen  $l_o$  und  $R_{o1}$  kennen und wir nur das Produkt  $l_o \cdot R_{o1}$  messen. Da sich aber - mit der Nebenbedingung  $|R_{o1}(\text{Xe} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6) - R_{o1}(\text{Xe} \rightarrow \text{Xe})| \leq 1 \text{ \AA}$  - für  $R_{o1}(\text{Xe} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6)$  sinnvolle Werte ergeben, sind auch die  $l_o$ -Werte glaubwürdig. Die experimentell bestimmten Diffusionslängen liegen bei etwa 50 - 200 Å. Mit einem Wert von  $\sim 10^{-11} - 10^{-12} \text{ s}$  für  $\tau_1$  erhält man für die Diffusionskonstante:  $D \approx 0.1 \dots 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist um 2 - 3 Größenordnungen größer als für Anthrazen-Singulett-Exzitonen (Si57). Aus der Beziehung zwischen  $D$ , Exzitonengeschwindigkeit  $v$  und mittlerer freier Weglänge  $\Lambda$  (z. B. KS65)

$$D = \frac{1}{2} v \Lambda$$

kann man  $\Lambda$  abschätzen. Mit  $v \leq 2 \cdot 10^7 \text{ cm s}^{-1}$  und  $D = 0.1 \dots 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  folgt

$$\Lambda \geq 1 \dots 10 \text{ \AA}.$$

D. h., die mittlere freie Weglänge kann von der Größenordnung des Abstandes nächster Nachbarn sein, der Ansatz der Diffusionsgleichung wird dadurch gerechtfertigt. Die großen Werte für  $D$  und  $v$  sind konsistent (vergleiche die Werte für Anthrazen-Triplett-Exzitonen:  $D \approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $v = 7 \cdot 10^3 \text{ cm s}^{-1}$ ,  $\Lambda = 5 \text{ \AA}$  (AM64)).

Wir wollen die Ergebnisse dieses Abschnitts kurz zusammenfassen: Die getrappten Exzitonen tragen zum Energieübertrag zu Benzol entsprechend einem kritischen Radius von  $\sim 28 - 29 \text{ \AA}$  bei. Mit steigender Anregungsenergie wird der Übertrag stärker, da freie bewegliche Exzitonen beitragen. Die Relaxation zum getrappten Exziton erfolgt mit einer praktisch konstanten Geschwindigkeit von  $\sim 10^{11} \text{ eV/s}$ , die konsistent ist zur Lebensdauer bzgl. Phononstreuung. Die Diffusionslänge freier Exzitonen liegt je nach Anregungsenergie im Bereich 0 - 200 Å. Die Diffusionskonstante von  $0.1 \dots 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ist verträglich mit der Annahme einer diffusen Exzitonbewegung.

### 5.2.8. Weitere Diskussion des Anregungsspektrums von reinem Xenon

Wir wollen untersuchen, wie weit der oben festgestellte energieabhängige Energieübertrag zu Benzol, der als Matrix-intrinsischer Effekt interpretiert wurde, mit den Verlusten an der Oberfläche und damit dem gemessenen Anregungsspektrum reinen Xenons konsistent ist.

Für die niederenergetische Absorptionsbande bei 8.14 eV (5 K) werden praktisch keine Verluste an der Oberfläche erwartet und auch gemessen. Aus der oben abgeschätzten Kristallitgröße (Abschnitt 4.3.) von ca. 40 - 60 Å und mit der Annahme, daß der Absorptionsquerschnitt für die 8.14 eV-Bande 100 Mb ist (erlaubter Übergang), ergibt sich als effektiver Absorptionskoeffizient etwa  $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Schichtdicke von  $\sim 9000 \text{ Å}$  bedeutet das praktisch Totalabsorption. Für die unbeweglichen angeregten Zustände, von denen aus Energieübertrag zur Oberflächenbelegung gemäß  $R_{os} \approx 30 \text{ Å}$  stattfindet, werden Verluste von 5 - 10 % erwartet. Die hohe Intensität des Anregungsmaximums ist damit konsistent.

Auf Grund der Energieabhängigkeit erwartet man eine kontinuierliche Abnahme der Intensität der Anregungsmaxima. Dem scheint die niedrige Intensität des 8.2 eV-Maximums ( $T = 15 \text{ K}$  und  $T = 5 \text{ K}$  nach Abzug der 8.14 eV-Bande) im Vergleich zum 8.57 eV-Maximum zu widersprechen. Die Modelle, wie sie oben dargelegt und diskutiert wurden, sagen einen monotonen Zusammenhang zwischen Ausbeute und z. B. Diffusionslänge voraus. Es sei aber daran erinnert, daß für das Anregungsspektrum von  $T = 15 \text{ K}$  ein konstanter Untergrund (2. Ordnung) abgezogen wurde und die Abtrennung der 8.14 eV-Bande für  $T = 5 \text{ K}$  nur qualitativ geschah. Man kann den Effekt, daß trotz maximaler Kontamination die Anregungsmaxima mit der Energie intensiver werden, verstehen, wenn man Energieübertrag zur Oberfläche sowohl von freien wie auch von getrappten Exzitonen annimmt: Die aus dem Diffusionsmodell erhaltene stationäre Exzitonendichteverteilung  $n_1(x)$  (Gl. 3.9) wird als Generationsverteilung für die getrappten Exzitonen in Gl. 3.17 angesetzt (statt  $I_o \propto \exp(-\alpha \cdot x) : n_1(x)$ ) und  $Y_M$  nach Gl. 3.18 berechnet. Wenn man nun in  $n_1(x)$  nicht  $V_o \rightarrow \infty$  einsetzt, sondern  $V_o \leq \ell_o / \tau_1$  \*\*, erhält man für steigende Diffusionslängen  $\ell_o$  geringere Oberflächenverluste. Anschaulich kann man das so verstehen, daß durch die Diffusion der Exzitonen in das Volumen deren Dichte an der Oberfläche erniedrigt wird und somit die getrappten Exzitonen geringere Ver-

---

\*\* Wenn  $\ell_o =$  Diffusionslänge,  $a =$  Abstand der Atome und  $\tau_1 =$  Lebensdauer ist, so ist  $n = \ell_o^2 / a^2$  die Anzahl der Schritte und  $n / \tau_1 = \ell_o^2 / a^2 \tau_1 = k_S =$  Sprungrate. Für  $V_o$  folgt  $V_o \approx a \cdot k_S \cdot 0.1$  (0.1, da ein Exziton etwa 10 nächste Nachbarn hat) und damit  $V_o / \ell_o / \tau_1 = \ell_o / 10 a$ , was von der Größenordnung 1 ist.

luste erfahren. Die Annahme, daß maximale Kontamination nicht mit  $V_0 \rightarrow \infty$  beschrieben wird, steht nicht im Widerspruch dazu, daß mit variablem  $V_0$ :

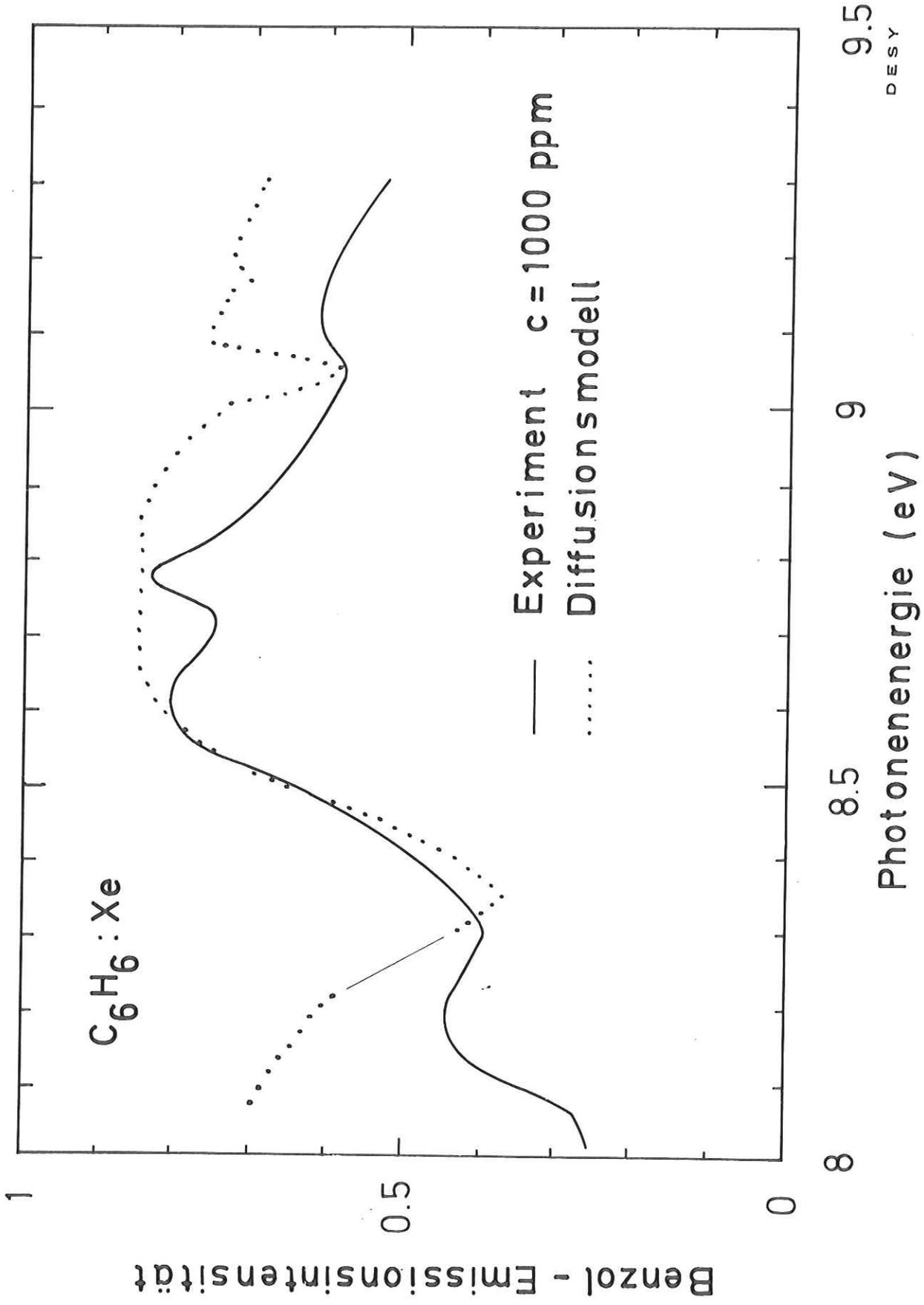
$V_0 = 0 \dots \infty$  im reinen Diffusionsmodell die Zeitabhängigkeit durch die Kontamination gut beschrieben werden kann (ABS76); es ist nicht notwendig bewiesen, daß für maximale Kontamination freie Exzitonen mit der Wahrscheinlichkeit 1 an der Oberfläche vernichtet werden. - Die niedrigere Intensität des Anregungsmaximums auf der niederenergetischen Seite des  $n=2$ -Exzitons - verglichen mit  $E = 8.57$  eV - könnte damit gedeutet werden, daß bei dieser Anregungsenergie die Zustände weniger gut beweglich sind als für 8.57 eV; dies wäre konsistent mit höherenergetischen getrappten Exzitonen.

#### 5.2.9. Anregungsspektrum der Benzol-Emission

Um einen Eindruck von der Übereinstimmung zwischen gerechnetem und gemessenem Anregungsspektrum der Benzol-Emission zu geben, sind in Abb. 5.13 das gemessene Spektrum für  $c = 1000$  ppm zusammen mit einem nach dem Diffusionsmodell berechneten wiedergegeben. Für den niederenergetischen Teil  $E \approx 8.2$  eV wurde (gemäß  $Y_R(c)$ )  $S_{16} \cdot \tau_1 = 5 \cdot 10^3$ , sonst  $S_{16} \cdot \tau_1 = 1.2 \cdot 10^4$  eingesetzt. Das experimentelle Spektrum wurde für  $8.4 \leq E \leq 9.3$  eV im y-Maßstab an das gerechnete angepaßt. Die qualitative Übereinstimmung ist ersichtlich. Mit dem Dipolmodell wird ein gleiches Ergebnis erwartet.

#### 5.2.10. Anregung in den Interbandbereich

Bei Anregung in den Interbandbereich  $E \geq 9.3$  eV findet man eine praktisch energieunabhängige Ausbeute sowohl der Xenon- als auch der Benzol-Emission. Die breiten Maxima bei  $\sim 11$  eV sind vermutlich auf Divisionsungenauigkeit (s. Abschnitt 4.5.) zurückzuführen. In einigen Fällen wird die Ausbeute konstant gemessen (vgl. Anregungsspektren der Xenon-Emission von 100 ppm Benzol in Xenon in Abb. 8.5). Für  $9.3 \leq E \leq 9.4$  eV findet man einen Abfall der Ausbeuten, der mit dem Anstieg der Absorption des  $n'=1$ -Exzitons zusammenfällt. Es gibt für  $E \geq 9.4$  eV keine Abhängigkeit des Einflusses der Kontamination vom Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , ebenso ist die Tilgung der Xenon-Emission durch die Benzol-Dotierung energieunabhängig. Konsistent mit den experimentellen Ergebnissen ist folgendes dynamische Verhalten: Für  $9.3 \leq E \leq 9.5$  eV werden mit dem  $n'=1$ -Exziton stark lokalisierte Zustände angeregt, deshalb findet man die Ausbeute abhängig von  $\alpha$ . Die  $n'=1$ -Exzitonen übertragen



DES Y

24033

Abb. 5.13 Anregungsspektrum der Benzol-Emission für 1000 ppm Benzol in Xenon. —: Experiment; .....: Diffusionsmodell,  $S_{16} \cdot \tau_1 = 5 \cdot 10^3$  ( $E \approx 8.2 \text{ eV}$ ),  $S_{16} \cdot \tau_1 = 1.2 \cdot 10^4$  ( $E \approx 8.3 \text{ eV}$ ).

entweder direkt die Energie auf das Benzol, oder die Exzitonen zerfallen in das Leitungsband, das Loch relaxiert zur Valenzband-Oberkante, fängt ein Elektron ein und dieses hochangeregte Exziton überträgt die Energie zum Benzol. Für höhere Anregungsenergien werden direkt vollständig delokalisierte Leitungsbandelektronen erzeugt. Um die Unabhängigkeit der Ausbeute von  $\alpha$  zu erklären, müßte man eine starke Diffusion der Löcher im Valenzband annehmen, wodurch deren stationäre Verteilung  $n_L(x)$  eine Konstante wird. Dem widerspricht allerdings die geringe Diffusionslänge der freien Exzitonen. Eine endgültige Erklärung für die  $\alpha$ -Unabhängigkeit kann nicht gegeben werden. Die Unabhängigkeit des Übertrags von der Anregungsenergie kann damit erklärt werden, daß zunächst immer hochangeregte Exzitonen erzeugt werden, oder daß die Löcher an den Gastmolekülen gebunden werden und der Einfang der Elektronen durch das Benzol energieunabhängig ist.

### 5.3. Oberfläche

Oben wurde wiederholt auf die Besonderheit der Oberfläche hingewiesen. Die Diskrepanz zwischen  $\ell_o^-$  und  $R_o^-$ -Werten aus dem Anregungsspektrum - 500 Å und 40 Å - und aus der Konzentrationsabhängigkeit - 180 Å und 30 Å - ist beachtlich und kann auf Grund mehrerer Messungen nicht auf Fehler bei der Konzentrationsabhängigkeit zurückgeführt werden. Andererseits ist die große Diffusionslänge bzw. der große kritische Radius zur Beschreibung des tiefen Minimums notwendig. Unter geeigneten Bedingungen wird jedoch auch aus dem Anregungsspektrum eine Diffusionslänge von ~150 Å bestimmt (ABT76). Wir wollen dem nachgehen, da es zum Verständnis von Oberflächeneffekten beitragen kann.

In Tabelle III sind Diffusionslängen für feste Edelgase und für die organischen Molekülkristalle Anthrazen und Phenantren zusammengestellt, wie sie mit verschiedenen Methoden bestimmt wurden. Die aus der Wechselwirkung mit den Grenzflächen bestimmten Werte sind speziell gekennzeichnet (+). Für Anthrazen und Phenantren liegen die Diffusionslängen jeweils in der gleichen Größenordnung. Für die Edelgase streuen die Werte jedoch beträchtlich, insbesondere für Xenon. Man erkennt, daß im Mittel die aus der Wechselwirkung mit den Grenzflächen (Oberfläche und Goldunterlage) bestimmten Werte größer sind.

Die Diskrepanz zwischen den  $\ell_o^-$ -Werten aus der Konzentrationsabhängigkeit und aus den Anregungsspektren führen wir im Fall der Lumineszenzmessungen auf die

Tabelle III Diffusionslängen für Xenon, Krypton, Argon, Anthrazen und Phenanthren  $\lambda_0$  (Å)

Xenon	Krypton	Argon	Anthrazen	Phenanthren
500 + La	200 + La 250		460 + Lh	1380 + Li
180 Lb	135 Lb			920 1130 j 1000
50 Lc 100 Lc'	100 Lc			
150 + Ld 1000 + Ld	200 + Ld	50 + Ld		
75 + Pe		120 + Pg		
300 + Pf				
38 k	35 k	60 Pl	340 Lm	

+ : Ergebnisse aus Messungen der Wechselwirkung der Exzitonen mit den Grenzflächen

L : Lumineszenzmessungen; P : Photoemissionsmessungen

a : diese Arbeit; Anregungsspektrum, reines Diffusionsmodell

b : diese Arbeit; Konzentrationsabhängigkeit, reines Diffusionsmodell

c : diese Arbeit; Konzentrationsabhängigkeit nach Abzug des Anteil der getrappten Exzitonen,  $T = 5$  K

c' :  $T = 15$  K

d : ABT76

e : ORJ74

f : OSR75

g : ORJ75

h : Si57

i : HC76

j : HC76 (Zitat: unveröffentlichte Messungen der Autoren)

k : nach Gl. (3.18) berechnet

l : mit  $S\tau = 10^3$  (ORJ75) und  $R_{01} = 5 \text{ \AA}$  nach Gl. (3.8) berechnet

m : mit  $S\tau = 6 \cdot 10^4$  (BW64) und  $R_{01} = 30 \text{ \AA}$  (PK69) nach Gl. (3.8) berechnet

inkorrekte, pauschale Beschreibung der Oberfläche zurück. Während für den Übertrag zu den Gastmolekülen in Gl. 3.8 wenigstens noch ein Transferradius  $R_{01}$  angenommen wurde, wird bei der Randbedingung  $n(0) = 0$  (Gl. 3.10 mit  $V_0 \rightarrow \infty$ ) in keiner Weise die Natur der Akzeptormoleküle berücksichtigt. Der einfachste Ansatz dazu ist die Randbedingung  $n(x=x_R > 0) = 0$ , wobei  $x_R$  die "Transferentfernung" zwischen Exziton und Oberfläche ist und dem Transferradius entspricht. Man hat hierbei einen "dead-layer" der Dicke  $x_R$ . Für die Berechnung der Ausbeute bedeutet das eine Multiplikation von  $Y_M$  (Gl. 3.11) mit  $\exp(-\alpha \cdot x_R)$ . Auf diese Weise erhält man schon bei kleinen  $x_R$ -Werten drastische Kürzungen der Diffusionslänge: statt  $\ell_0 = 500 \text{ \AA}$  genügen - mit  $x_R = 10 \text{ \AA}$  -  $\ell_0 = 300 \text{ \AA}$ .

Oben wurde darauf hingewiesen, daß bei der Probenpräparation eine Mischdeckschicht entstehen kann (Abschnitt 4.3.). Aus dieser Schicht wird mit Sicherheit keine Matrix-Lumineszenz erfolgen, man hat also einen echten "dead-layer". Zusammen mit der Transferentfernung  $x_R$  vergrößert er deren Wert, wodurch man mit noch kürzeren Diffusionslängen für das Anregungsspektrum auskommt. Die Annahme eines "dead-layers" durch Mischdeckschicht führt im Dipolmodell ebenfalls zu einer Multiplikation der Ausbeute  $Y$  mit  $\exp(-\alpha \cdot x_R)$ . Dadurch werden  $d_0$  und  $R_0$  ebenfalls merklich geringer.

Im Hinblick auf die großen Diffusionslängen, die sich bei Xenon für getemperte Schichten ergeben (ABT76) -  $\ell_0 \approx 1000 \text{ \AA}$  - sei auf eine mögliche Diffusion der Fremdmoleküle auf der Oberfläche in die Probe hinein hingewiesen. Bei einer Diffusionskonstanten von  $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (BP72) und einer Meßdauer von  $\sim 3$  Stunden ergibt sich die beachtliche Diffusionslänge von  $100 \text{ \AA}$ . Für die Diffusion von Xenon- und Krypton-Atomen in Alkalihalogeniden wurden knapp unterhalb des Schmelzpunktes Diffusionskonstanten von  $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  gemessen (FM68). Dadurch wird es plausibel, daß beim Tempern von Xenonschichten eine starke Diffusion von Stickstoff etc. in die Probe hinein erfolgen kann. Die extrem schmalen und tiefen Minima, die in den Anregungsspektren gemessen werden, lassen sich sehr gut mit kurzen Diffusionslängen  $\ell_0$  und großen "dead-layern"  $x_R$  beschreiben. Unter diesen Aspekten ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Diffusionslängen und  $R_0$ -Werte bei verschiedenen Meßmethoden. Eine Entscheidung kann also nicht auf Grund von Diskrepanzen zwischen Werten, die mit verschiedenen Meßmethoden

erhalten wurden, getroffen werden. Von vornherein sind allerdings die Ergebnisse aus Konzentrationsabhängigkeitsmessungen zuverlässiger, da bei der Auswertung, wie sie oben durchgeführt wurde, der Einfluß von Grenzflächeneffekten und damit auch des Absorptionskoeffizienten praktisch vollständig eliminiert wurde.

## 6. Benzol in Krypton - Konzentrationsabhängigkeit

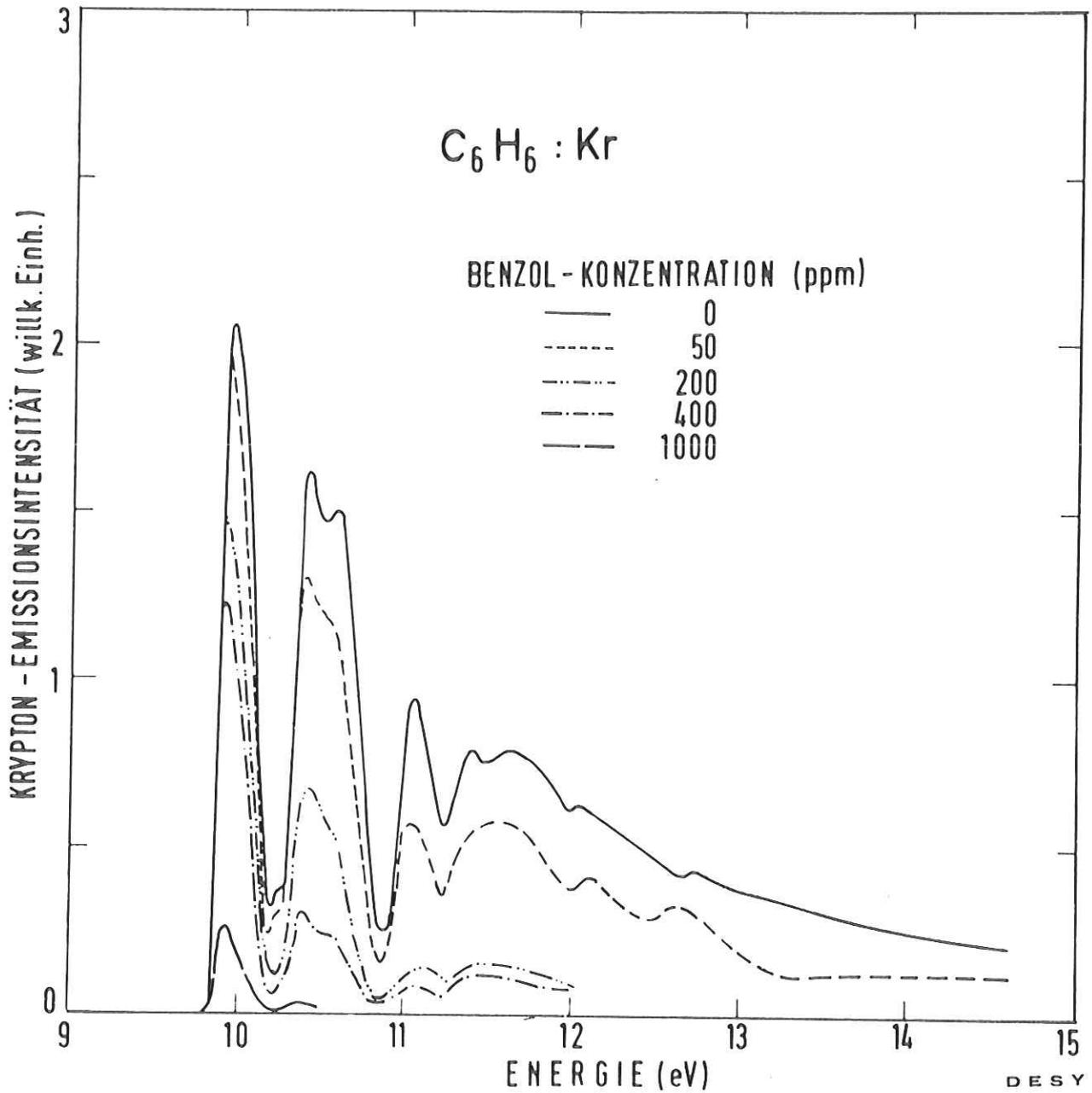
Die Messung und Auswertung zur Untersuchung des Energieübertrags von der Krypton-Matrix auf Benzol-Gastmoleküle erfolgten analog zu denen von festem Xenon. Deswegen wird die Diskussion hier sehr kurz gehalten, und es wird wiederholt auf Kap. 5 verwiesen. Deutliche Abweichungen zu den Xenon-Messungen werden ausführlicher diskutiert.

### 6.1. Meßergebnisse

Gemessen wurden die Anregungsspektren sowohl der Krypton- als auch der Benzol-Emission im Photonenenergiebereich von 9,8 - 14,6 eV. Die Benzol-Konzentration variierte im Bereich von 50 - 1000 ppm. Die Schichtdicke betrug 9000 Å, wodurch Totalabsorption erreicht wurde außer im Einsatz der Absorption und zwischen den  $n=1$ - und  $n'=1$ -Exzitonen.

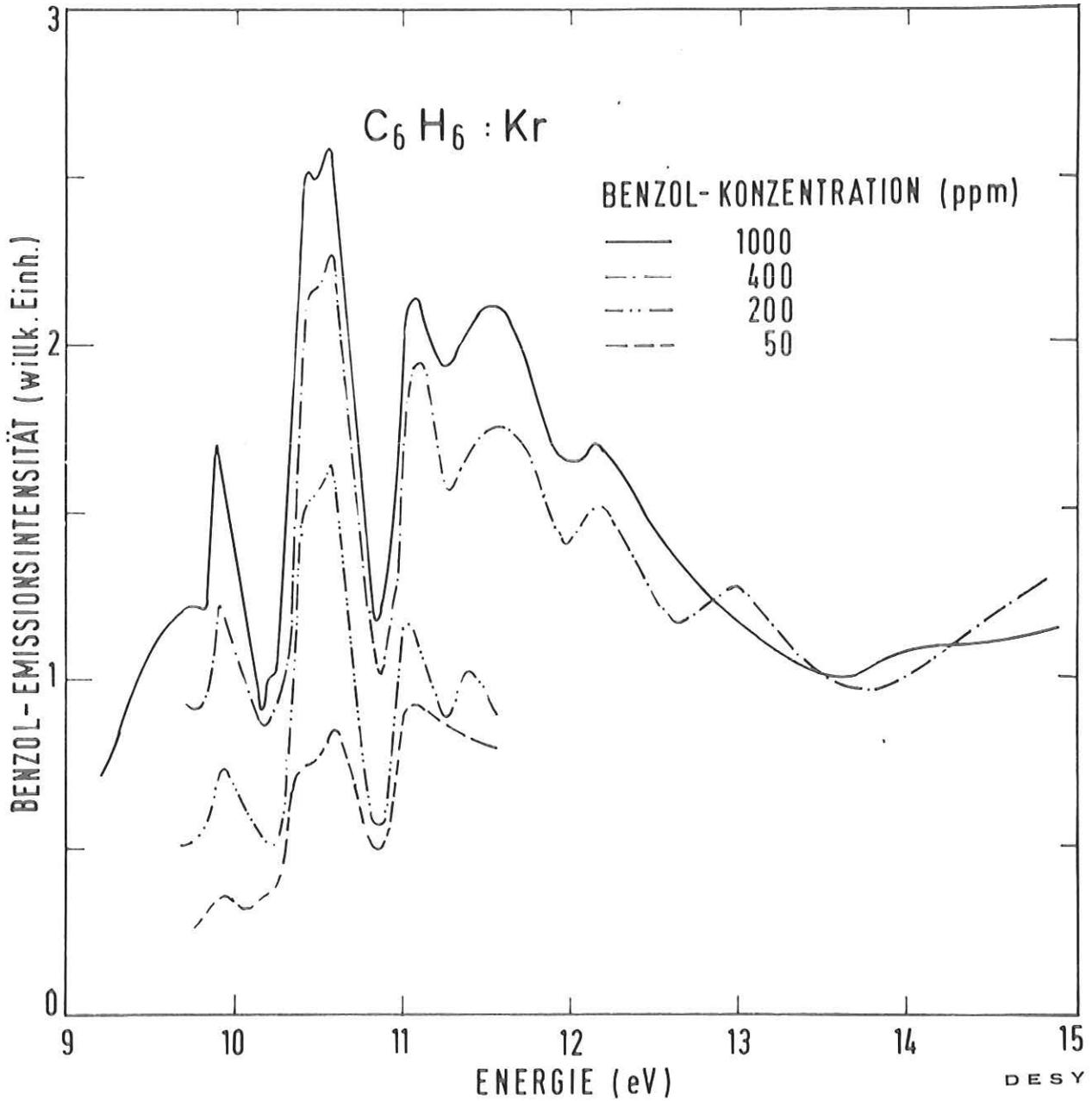
Wie bereits oben erwähnt (Abschnitt 4.1.), konnten wir die Reflektivität der Proben nicht absolut messen, sondern entnahmen die Werte der Literatur. Für Krypton gibt es sich widersprechende Ergebnisse: die Reflektivität der  $n=1$ - und  $n'=1$ -Exzitonen ist mit  $\sim 30$  % etwa gleich hoch (HKK70) oder  $R(n=1) = 50$  % und  $R(n'=1) = 30$  % (SW71). In diesen Experimenten wurde die Reflektivität beider Exzitonen etwa gleich hoch gemessen; zur Korrektur der gemessenen Anregungsspektren auf eindringende Intensität wurden für die hier gemessenen Reflexionsspektren versuchsweise beide Werte -  $R_{\max} = 50$  % und  $R_{\max} = 30$  % - genommen.

Die Abb. 6.1 - 6.4 zeigen die Meßergebnisse. Abb. 6.1 und 6.2 geben die gemessenen Anregungsspektren der Krypton- und Benzol-Emission für verschiedene Benzol-Konzentrationen wieder, Abb. 6.3 und 6.4 die auf eindringende Intensität normierten mit  $R_{\max} = 50$  %. Für  $R_{\max} = 30$  % sehen die korrigierten Krypton-Anregungsspektren qualitativ gleich aus wie mit  $R_{\max} = 50$  %, die Minima erscheinen nur etwas tiefer. Bei den Benzol-Anregungsspektren trat jedoch der unerwartete Effekt auf, daß durch die Reflexionskorrektur in den Minima extra Maxima auftauchten, für  $R_{\max} = 30$  % etwas schwächer als für  $R_{\max} = 50$  %. Es hat den Anschein, daß die Maxima des Reflexionspektrums zu schmal oder die Minima des gemessenen Anregungsspektrums zu breit sind. Eine Verbreiterung der Strukturen in den Spektren könnte mit der langen Lebensdauer der Benzol-Phosphoreszenz in Krypton erklärt werden. Rechnungen unter Berücksichtigung der Meßdauer für ein Spektrum von etwa 30 - 45 min ergaben jedoch, daß solche Effekte erst bei Lebensdauern von  $\sim 20$  s deutlich werden. 20 s liegt aber weit oberhalb der bislang veröffentlichten Werte von  $\sim 1$  s (HJ73, Th65, WFR60). Dieser Effekt bleibt ungeklärt.



24161

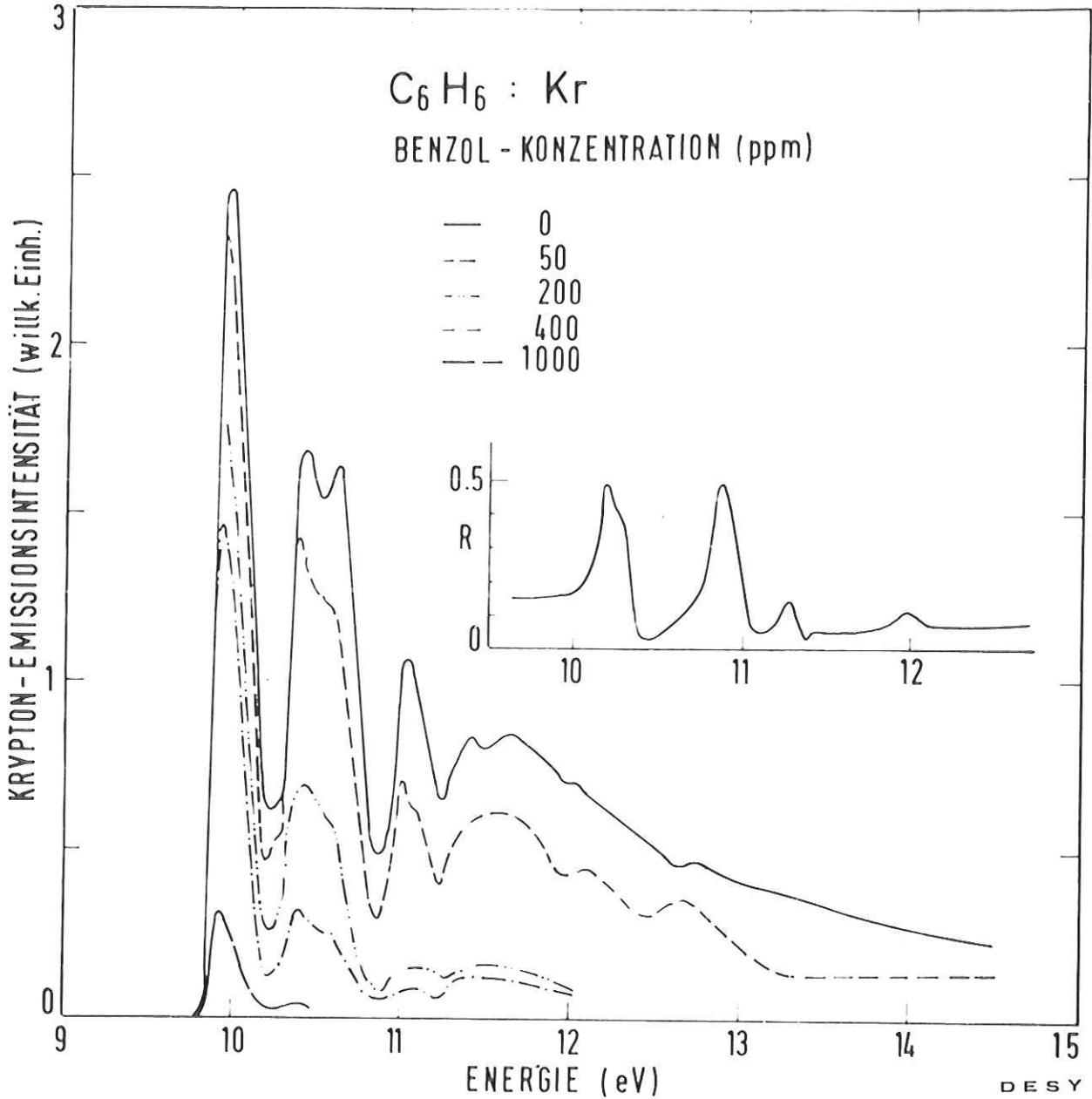
Abb. 6.1 Anregungsspektren der Krypton-Emission für Benzol-dotiertes Krypton, normiert auf einfallende Intensität. Schichtdicke: 9000 Å, Oberfläche der Proben kontaminiert.



DESY

24172

Abb. 6.2 Anregungsspektren der Benzol-Emission derselben Proben wie von Abb. 6.1, normiert auf einfallende Intensität.



DESY

24158

Abb. 6.3 Dieselben Anregungsspektren der Krypton-Emission wie von Abb. 6.1, normiert auf in die Probe eindringende Intensität; das gleichzeitig gemessene Reflexionsspektrum ist eingefügt.

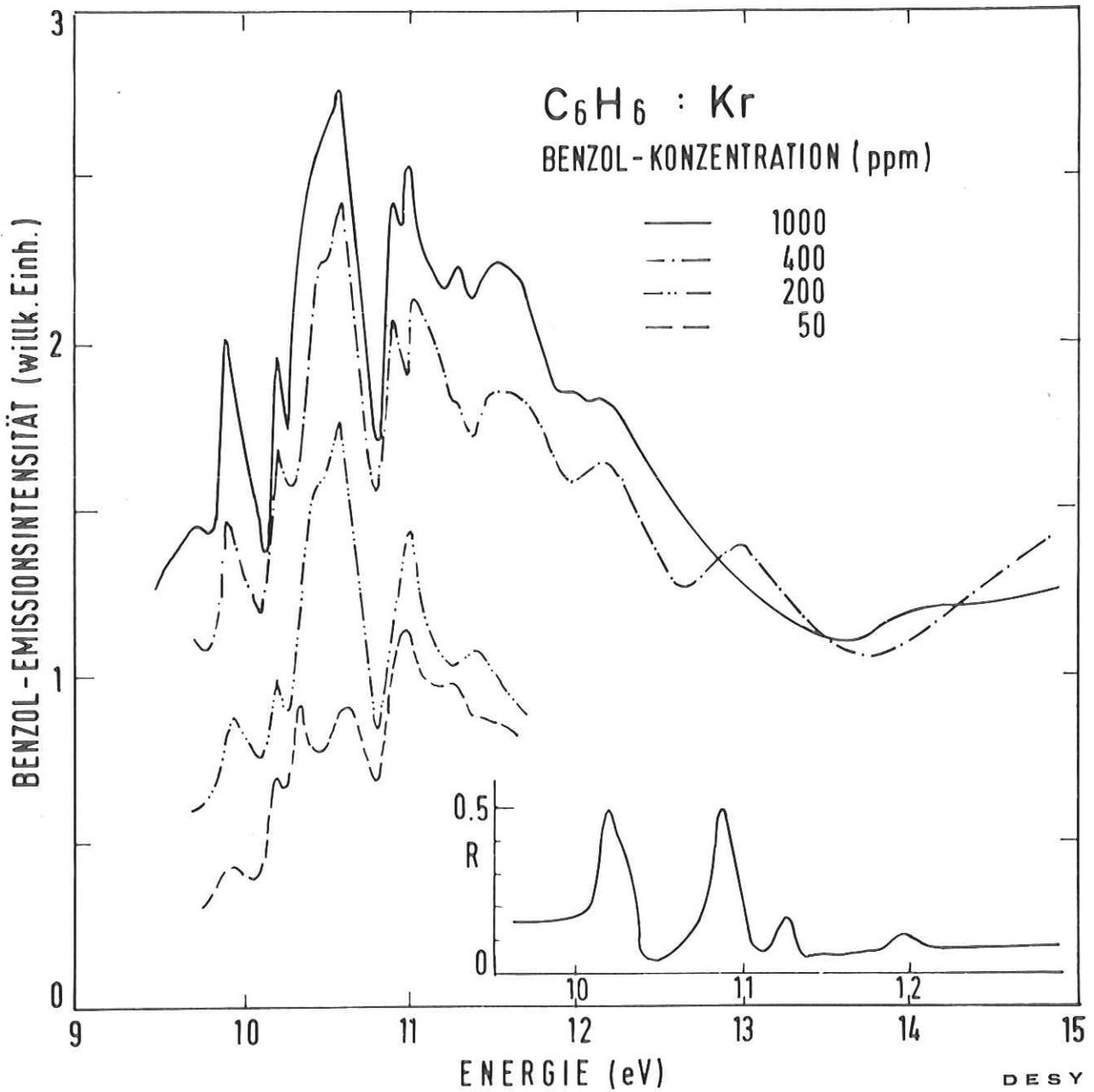


Abb. 6.4 Dieselben Anregungsspektren der Benzol-Emission wie von Abb. 6.2, normiert auf in die Probe eindringende Intensität; das gleichzeitig gemessene Reflexionsspektrum ist eingefügt.

### 6.1.1. Reines Krypton

Das Anregungsspektrum der Krypton-Emission von reinem Krypton (Abb. 6.3) zeigt ausgeprägte Minima an den Stellen der Krypton -  $n=1$ -,  $n'=1$ - und  $n=2$ -Exzitonen (10,19, 10,87 und 11,22 eV) und schwächere Minima an den Stellen der  $n=3$ - und  $n'=2$ -Exzitonen (11,48 und 12 eV). Das schwache Minimum bei 10,51 eV liegt an der Stelle des Absorptionsminimums zwischen den  $n=1$ - und  $n'=1$ -Exzitonen und wird durch unvollständige Absorption des einfallenden Lichtes verursacht. Anregung in die höher- und niederenergetischen Flanken der Exzitonen (9,93, 10,43, 10,6, 11,06 und 11,41 eV) liefert hohe Lumineszenzausbeute; die Intensität der Maxima nimmt mit steigender Anregungsenergie ab. Der steile Einsatz des Anregungsspektrums bei 9,85 eV ist mit  $\sim 400$  meV nur wenig breiter als die Monochromatenauflösung von  $\sim 70$  meV. Für  $E \gtrsim 11,6$  eV fällt die Intensität praktisch monoton ab; in diesen Bereich steigt der Absorptionskoeffizient an (siehe Abb. 2.1).

### 6.1.2. Anregungsspektren der Krypton-Emission bei 50 - 1000 ppm Benzol

Wie im Fall von Xenon bleibt der grobe Verlauf des Anregungsspektrums von reinem Krypton bei Benzol-Beimischung erhalten. Die Intensität nimmt insgesamt ab. Bei 1000 ppm Benzol tritt die Krypton-Emission praktisch nur bei Anregung in den niederenergetischen Ausläufer des  $n=1$ -Exzitons auf.

### 6.1.3. Anregungsspektren der Benzol-Emission von 50 - 1000 ppm Benzol in Krypton

Die Anregungsspektren der Benzol-Emission (Abb. 6.4) zeigen - abgesehen von den extra Maxima an den Stellen der Exzitonen (10,19, 10,87, 11,22 eV) nach der Reflexionskorrektur - qualitativ den gleichen Verlauf wie die der Krypton-Emission bzgl. Lage der Maxima und Minima. Die Intensität der drei niederenergetischen Maxima (9,93, 10,43 und 10,6 eV) steigt mit steigender Energie. Der niederenergetische Ausläufer ( $E \lesssim 9,85$  eV) ist für  $c = 1000$  ppm durch ein Minimum bei  $E = 9,85$  eV vom Krypton-Absorptionsbereich abgesetzt.

Die Sättigung des Einflusses der Kontamination macht sich in den Anregungsspektren der Krypton-Emission in den tiefen Minima an den Stellen der Exzitonen bemerkbar. Für die Anregungsspektren der Benzol-Emission werden die (gemessenen) Minima durch die Reflexionskorrektur mit  $R_{\max} = 50$  % weitgehend aufgefüllt. Da diese Spektren erst gemessen wurden, nachdem die der Krypton-Emission bereits in der Sättigung waren, können wir keine Angaben über die zeitliche Entwicklung machen.

#### 6.1.4 Vergleich mit älteren Spektren

Das in Abb. 2.2 wiedergegebene Anregungsspektrum der Emission von reinem Krypton (NN74b) stimmt bzgl. Maxima und Minima recht gut mit dem hier gemessenen überein; das fehlende Minimum zwischen den  $n=1$ - und  $n'=1$ -Exzitonen dürfte an der größeren Schichtdicke liegen. Bei dem anderen abgebildeten Anregungsspektrum (ABS76) handelt es sich um eine nur minimal kontaminierte Probe, die Minima an den Stellen der Krypton- $n=1$ - und  $n'=1$ -Exzitonen sind durch Reflexionsverluste bedingt; der allgemeine Anstieg zu höheren Energien ist auf einen Anteil 2. Ordnung zurückzuführen. Unter diesen Gesichtspunkten ist die Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Spektrum gut. Das Anregungsspektrum der Benzol-Emission von Benzol in Krypton (SPH75), Abb. 2.2, zeigt ebenfalls Übereinstimmung bzgl. Minima an den Exzitonenergien. Der steile Anstieg zu niederen Energien hin ( $E \lesssim 10$  eV) dürfte auf die große Schichtdicke von  $62000 \text{ \AA}$  zurückzuführen sein.

#### 6.2. Diskussion

##### 6.2.1. Energieübertrag

Der Energieübertrag von Krypton auf Benzol ergibt sich aus denselben Argumenten wie im Fall von Xenon (Abschnitt 5.2.1):

- a) Die Tilgung der Krypton-Emission ist stärker als durch die Absorptionskoeffizienten erwartet wird.
- b) Mit ansteigender Krypton-Absorption wird die Benzol-Emissionsintensität intensiver.

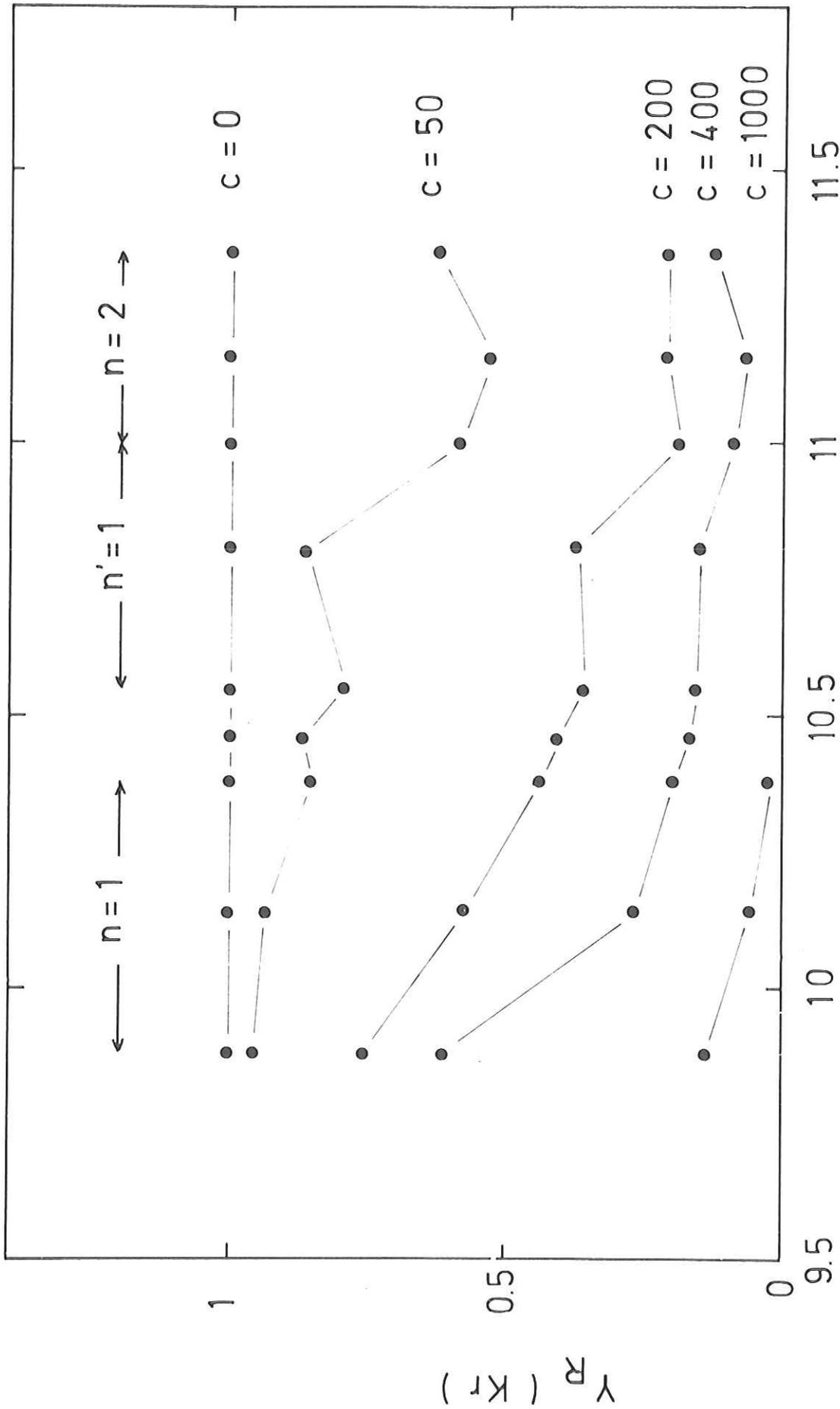
Benzol-Emission für  $E \lesssim 9,85$  eV wird durch direkte Lichtabsorption angeregt.

##### 6.2.2. Relative Ausbeute - Energieabhängiger Energieübertrag

Die Energieabhängigkeit der relativen Krypton-Ausbeute  $Y_R = Y_{Kr}(c)/Y_{Kr}(c=0)$  für die Maxima und Minima der Anregungsspektren - Abb. 6.5 - zeigt wie im Fall von Xenon keinerlei Korrelation zum Absorptionskoeffizienten. Die Tilgung wird kontinuierlich stärker. Energieübertrag findet bereits vor der Relaxation zum getrappten  $n=1$ -Exziton statt. Diese Energieabhängigkeit zeigt sich auch im Anregungsspektrum der Emission reinen Kryptions in dem mit der Energie größer werdenden Einfluß der Kontamination.

##### 6.2.3. Verhältnis $\Gamma$ und Übertragungseffektivität T

Abb. 6.6 zeigt das Verhältnis  $\Gamma = Y_{C_6H_6}(c)/Y_{Kr}(c)$  als Funktion der Anregungsenergie, wie es durch Division der ursprünglichen Meßkurven gewonnen wurde. Neben dem starken

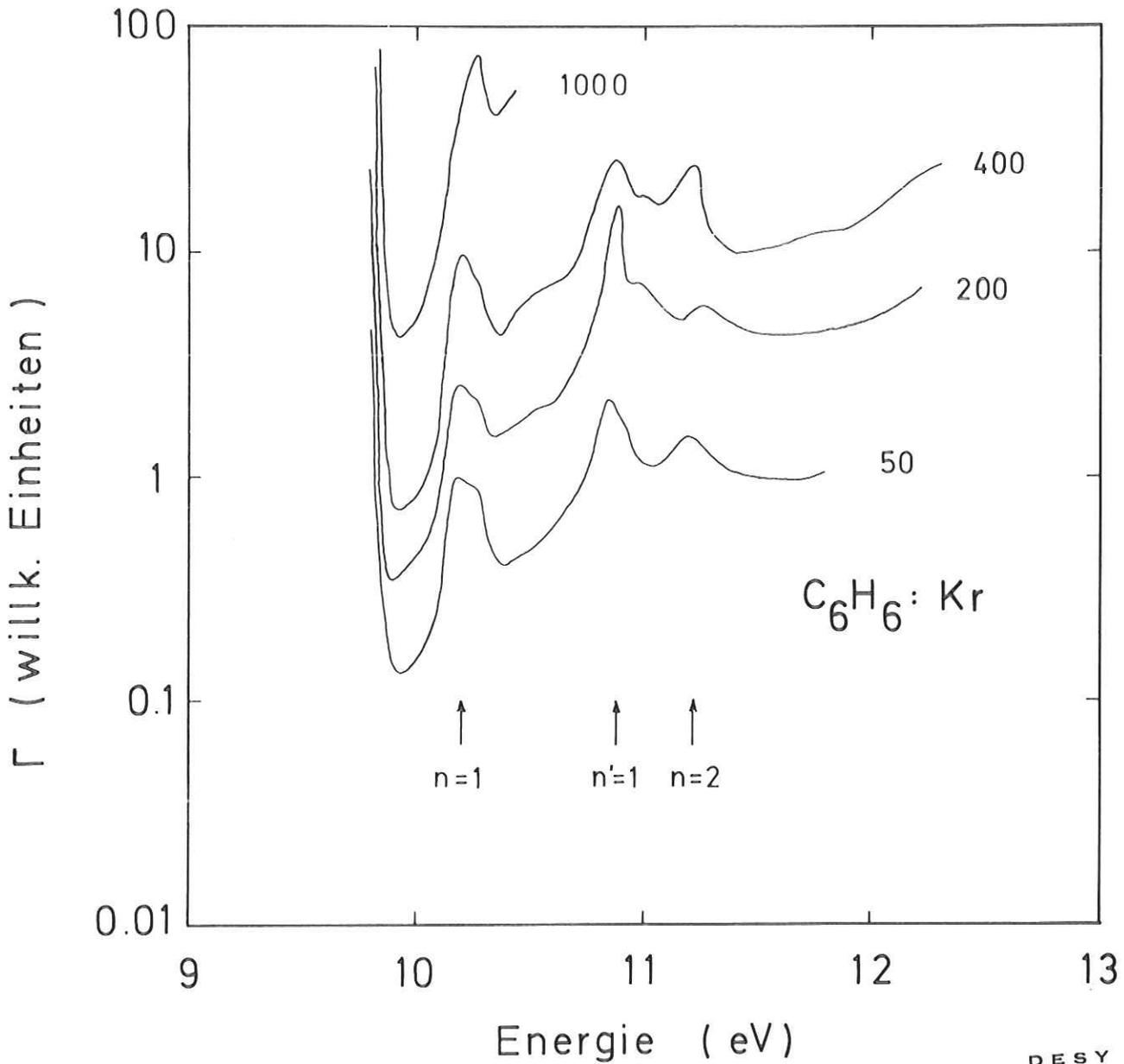


Energie ( eV )

DESY

Abb. 6.5 Relative Krypton-Ausbeute  $Y_R(Kr) = Y_{Kr}(c)/Y_{Kr}(c=0)$  als Funktion der Anregungsenergie.  $c$  gibt die Benzol-Konzentration in ppm an.

24066



DESY

24073

Abb. 6.6  $\Gamma = Y_{C_6H_6}(c)/Y_{Kr}(c)$  als Funktion der Anregungsenergie. Die Kurven wurden durch Division der experimentellen gewonnen. Die Zahlen geben die Benzol-Konzentration in ppm an. Die Lagen der Krypton- $n=1$ -,  $n'=1$ - und  $n=2$ -Exzitonen sind gekennzeichnet.

Anstieg zu kleinen Energien hin ( $E \lesssim 9,9$  eV), der wieder auf direkte Benzol-Absorption zurückgeführt wird, erkennt man deutliche Maxima an den Stellen der  $n=1-$ ,  $n'=1-$  und  $n=2-$ -Exzitonen; die Maxima liegen stets um etwa denselben Faktor über dem Grundverlauf der Kurve. Für diese Energien wird also wieder ein stärkerer Energieübertrag wiedergegeben als nach der Energieabhängigkeit von  $Y_R$ .

Derselbe Effekt zeigt sich auch in der Energieabhängigkeit der Übertragungseffektivität  $T = Y_{C_6H_6}(c) / (Y_{Kr}(c=0) - Y_{Kr}(c))$ . Die Konzentrationsabhängigkeit von  $T$  (Tabelle siehe Anhang) zeigt einen deutlichen Abfall mit steigender Konzentration (daß  $T(200 \text{ ppm}) < T(400 \text{ ppm})$  ist, mag Zufall sein), der Abfall ist für große Absorptionskoeffizienten ( $n=1-$  und  $n'=1-$ -Exzitonen) stärker.

#### 6.2.4 Anregungsspektrum von reinem Krypton

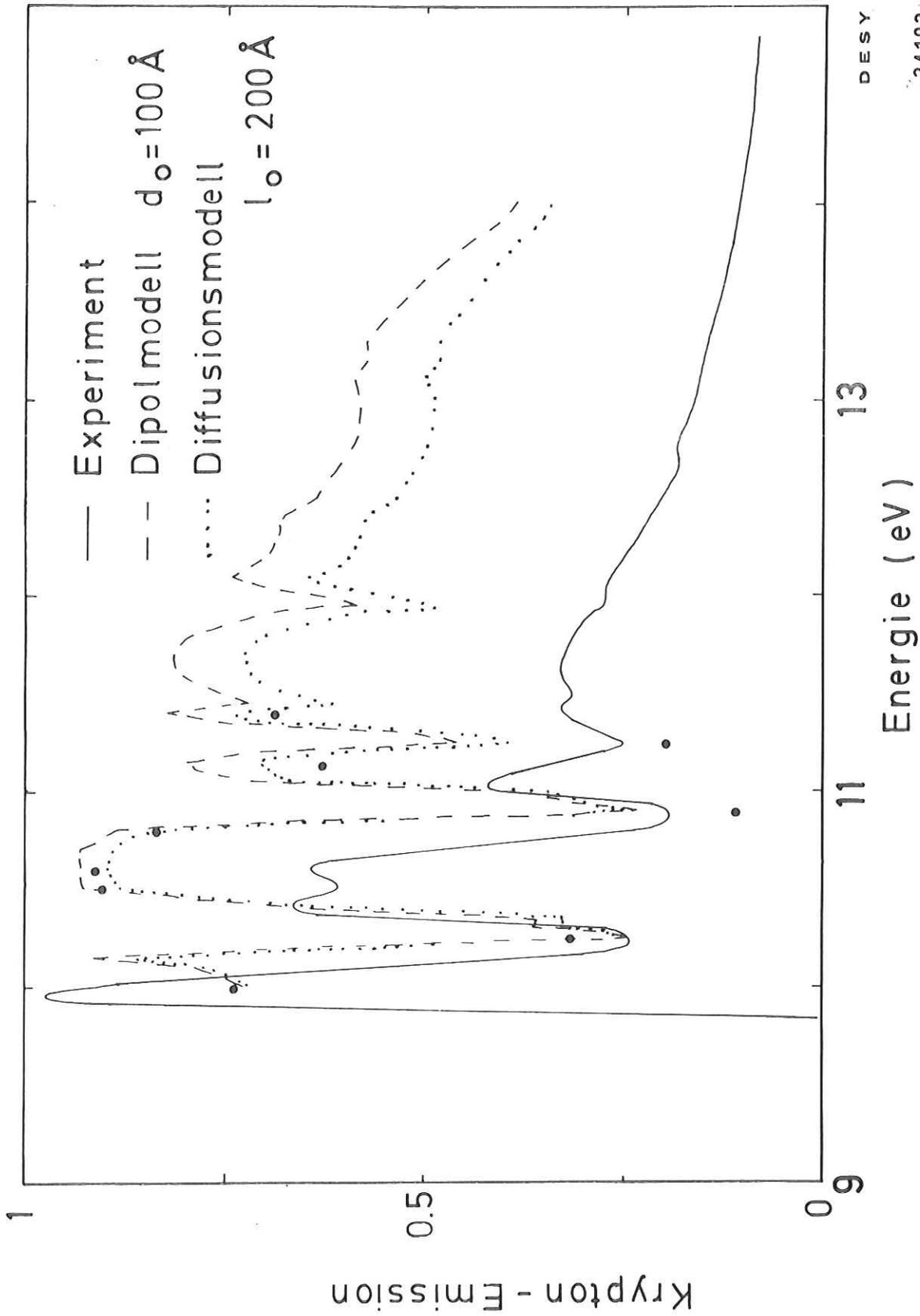
Wir haben zunächst das Anregungsspektrum von reinem Krypton nach dem Diffusionsmodell und nach dem Dipolmodell berechnet. Die Kurven sind in Abb. 6,7 wiedergegeben; die qualitative Übereinstimmung ist ersichtlich. Man erhält aus der Anpassung im Bereich des  $n=1$ -Exzitons  $\lambda_0 = 200 \pm 20 \text{ \AA}$  (Diffusionsmodell) bzw.  $d_0 = 100 \pm 10 \text{ \AA}$  (Dipolmodell). Der experimentell beobachtete stärkere Abfall zu höheren Energien kann auf die angenommene Energieunabhängigkeit von  $\lambda_0$  und  $d_0$  zurückgeführt werden. Die weniger scharfen Minima des Experiments an den Stellen der  $n=2-$  und  $n'=2-$ -Exzitonen können an einer Verbreiterung der Absorptionslinien durch kleine Kristallite liegen. Im Gegensatz zu Xenon wird für Krypton auch der Verlauf des Anregungsspektrums für den Interbandbereich ( $E \gtrsim 11,6$  eV) gut wiedergegeben, obwohl hierfür die Modelle nicht mehr gültig sind.

Aus den auf  $R_{\max} = 30 \%$  korrigierten gemessenen Anregungsspektren erhält man für die Diffusionslänge  $\lambda_0 = 250 \pm 20 \text{ \AA}$ , für  $d_0 = 125 \pm 15 \text{ \AA}$ .

Mit einem angenommenen Wert von  $a_s = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$  erhält man aus  $d_0 = 100$  ( $125$ )  $\text{\AA}$   $R_0 = 25$  ( $29$ )  $\text{\AA}$ . Diese Werte liegen etwas oberhalb des theoretischen von  $23 \text{ \AA}$ , während  $\lambda_0 = 200$  ( $250$ )  $\text{\AA}$  im Bereich des abgeschätzten liegt.

#### 6.2.5 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Ausbeute

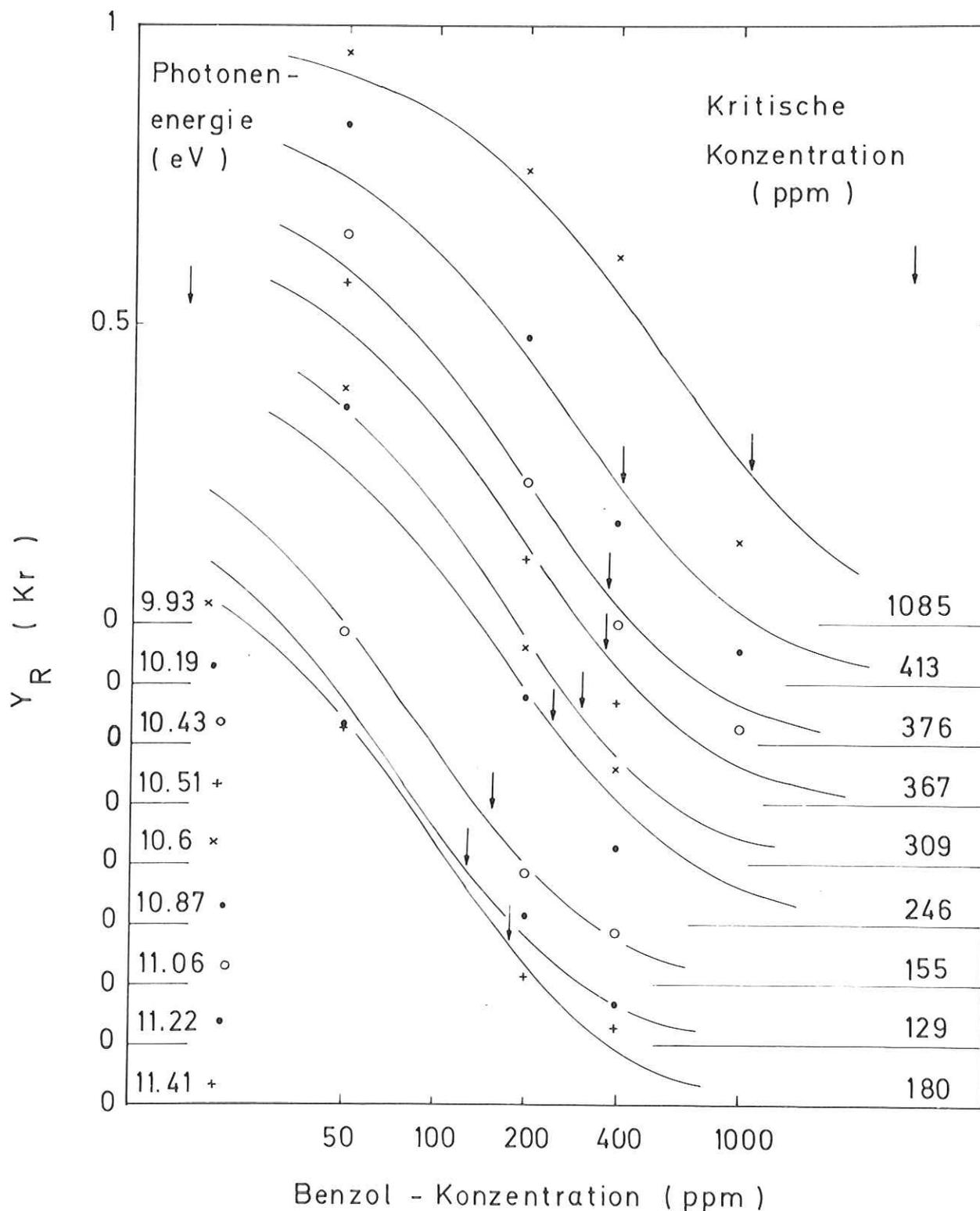
Aus der Konzentrationsabhängigkeit der relativen Krypton-Ausbeute  $Y_R$  für die oben gewählten Anregungsenergien wird die Energieabhängigkeit von  $R_0$  bestimmt. Experimentelle Werte und Modellkurven sind in Abb. 6.8 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt und in Abb. 6.9 wiedergegeben. Der kritische Radius für die niedrigste Anregungsenergie stimmt gut mit dem theoretisch erwarteten überein (s. Abschnitt 3.5.); für  $E \gtrsim 11$  eV können die Fehler bis zu  $\sim 7 \text{ \AA}$  betragen, da in diesem Bereich die Intensität sehr gering war (geringe Intensität des direkten



DESY

[24192]

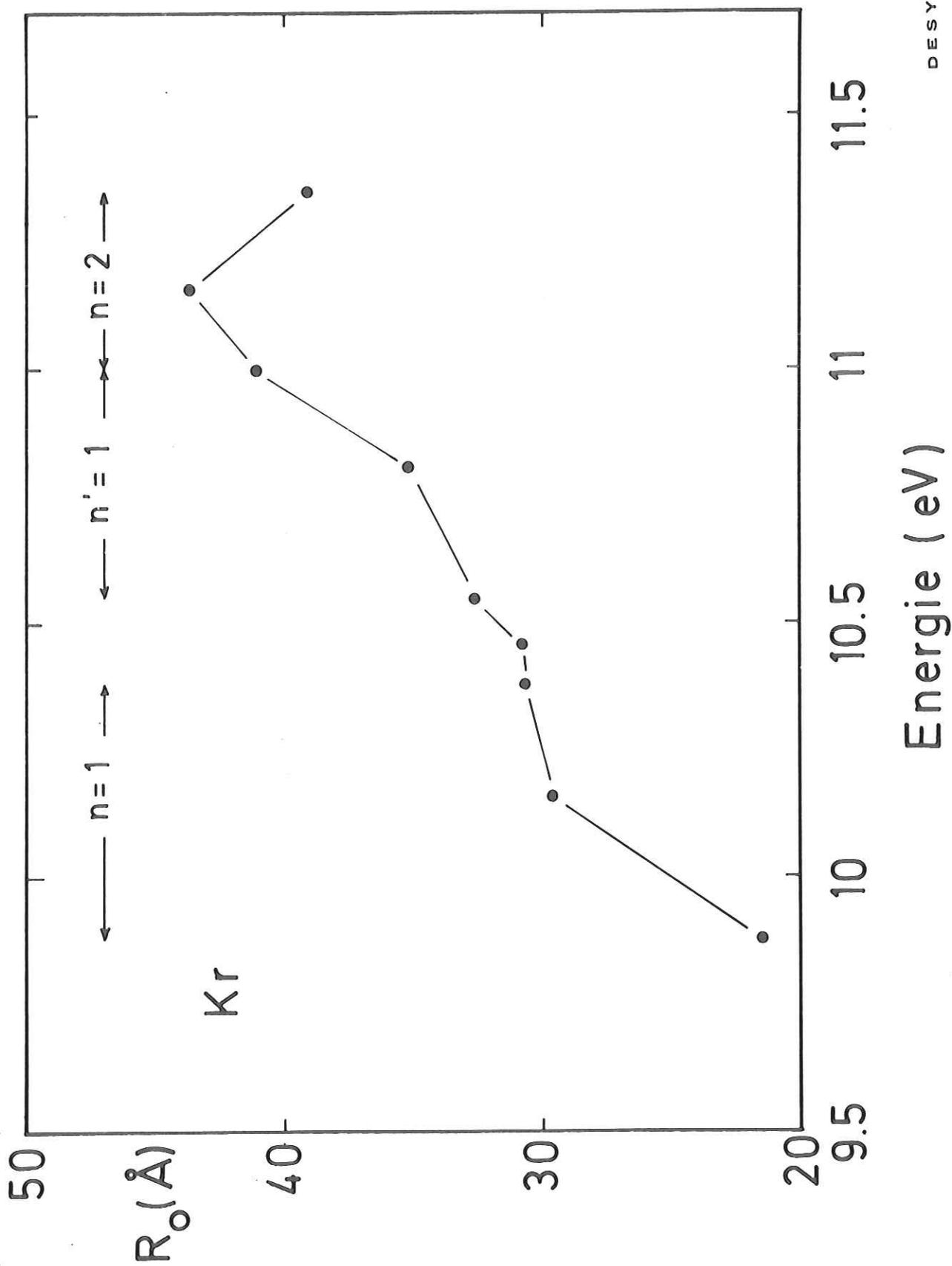
Abb. 6.7 Anregungsspektren der Krypton-Emission von reinem Krypton. Vergleich zwischen Experiment (—) und nach dem Dipolmodell (---) und dem Diffusionsmodell (.....) berechneten Kurven. Die Punkte (•) sind nach dem Dipolmodell berechnet mit der Energieabhängigkeit von  $R_0$ , wie sie aus der Konzentrationsabhängigkeit für Benzol gewonnen wurde.



DESY

24067

Abb. 6.8 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Krypton-Ausbeute  $Y_R$ .  
 x•o+ : experimentelle Werte. Theoretische Kurven nach dem Dipolmodell  
 berechnet. Anregungsenergien und kritische Konzentrationen sind in  
 Höhe der Nulllinien links und rechts angegeben.



DESY

24063

Abb. 6.9 Energieabhängigkeit von  $R_0$  für Benzol-dotiertes Krypton.

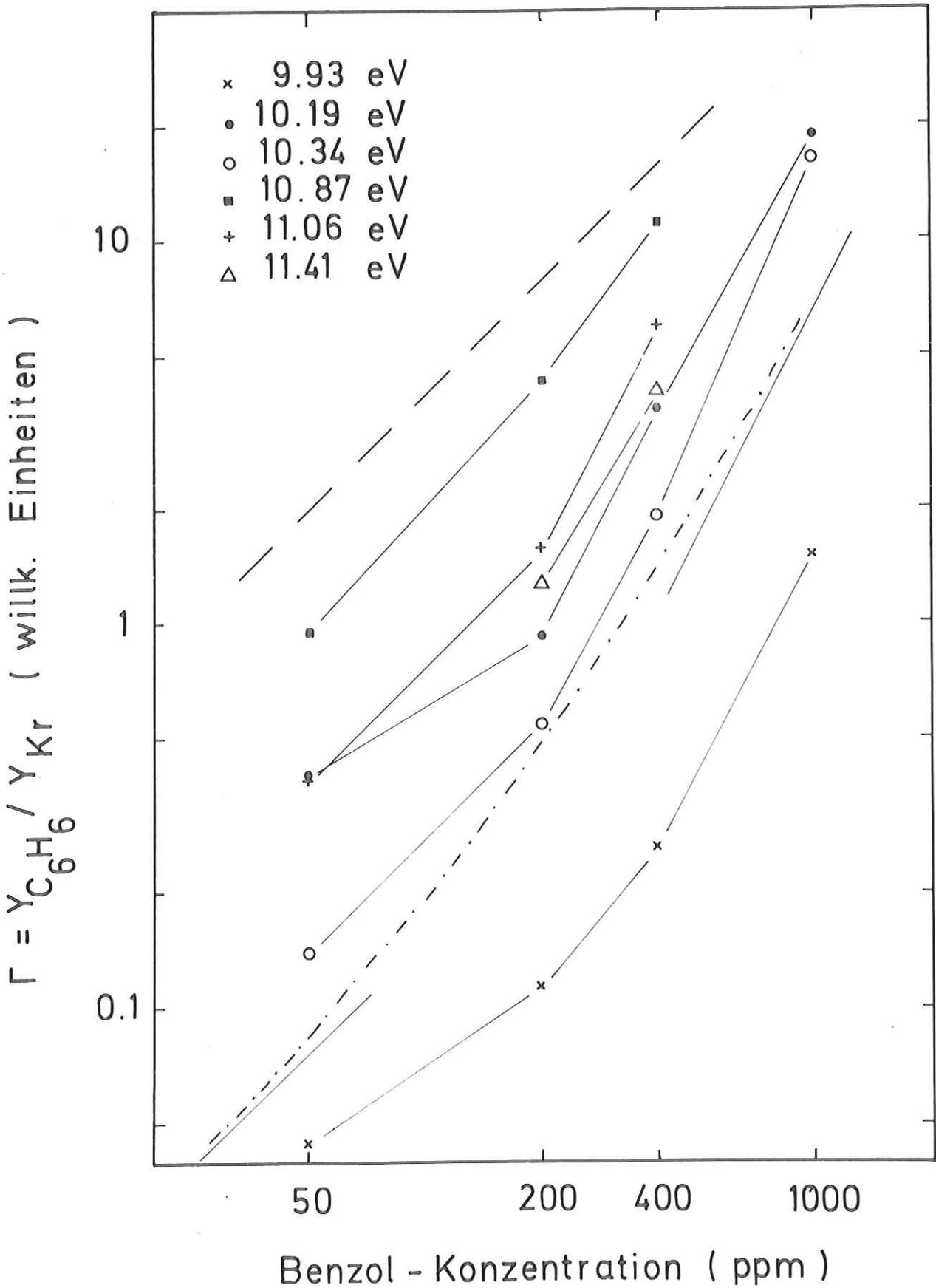
Tabelle IV Benzol in Krypton - Ergebnisse der Konzentrationsabhängigkeit

E (eV)	9,93	10,19	10,43	10,51	10,6	10,87	11,06	11,22	11,41	theor.
$c_o$ (ppm)	1085	413	376	367	309	246	115	129	108	
$R_o$ (Å)	21,5	29,6	30,6	30,8	32,6	35,2	41,1	43,7	39,1	23
$S_{16} \cdot \tau_1 / 10^4$	0	0,16	0,35	0,35	0,43	0,43	1,5	1,5	0,87	$R_o =$
$\lambda_o$ (Å)	0	60	87	87	110	110	540	540	190	21,5 Å
$R_{o1}$ (Å)	0	7	8	8	9	9	16	16	11	

Spektrums + große Kontaminationsverluste). Auf eine Bestimmung von  $S_{16} \cdot \tau_1$  wurde verzichtet; es ergeben sich dieselben systematischen Abweichungen wie im Fall von Xenon. Auch für Krypton findet der Energieübertrag zu Benzol hauptsächlich von getrappten Exzitonen aus statt. Für den Bereich des n=1-Exzitons ergibt sich (wenn man die systematischen Abweichungen außer acht läßt) für  $S_{16} \cdot \tau_1$  etwa  $4,1 \cdot 10^3$ . Daraus werden wieder Diffusionslänge und Transferradius abgeschätzt. Mit  $\lambda_o = 200$  (250) Å erhält man  $R_{o1} = 5,5$  (4,5) Å, mit  $R_{o1} = 6$  Å folgt  $\lambda_o = 135$  Å. Die Diskrepanz zwischen den Werten aus dem Anregungsspektrum und der Konzentrationsabhängigkeit ist für Krypton kleiner als für Xenon.

#### 6.2.6. Tilgungsfaktor Q und Verhältnis $\Gamma$

Die Konzentrationsabhängigkeit dieser beiden Größen deutet ebenfalls auf einen großen Anteil der getrappten Exzitonen zum Energieübertrag hin. Die aus  $Q(c)$  erhaltenen Werte für die kritische Konzentration sind konsistent mit denen aus  $Y_R(c)$ . Abb. 6.10 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Gamma$  für einige Anregungsenergien zusammen mit den theoretischen Kurven für das Diffusionsmodell (gestrichelt) und das Dipolmodell (strichpunktiert). In deutlichem Gegensatz zu Xenon entspricht der Verlauf von  $\Gamma(c)$  für den niederenergetischen Ausläufer des n=1-Exzitons (9,93 eV) dem nach dem Dipolmodell erwarteten. Die gleiche detaillierte Untersuchung von  $\Gamma(c)$  in Abhängigkeit von der Energie wie für Xenon zeigt, daß  $\Gamma_{Kr}(c)$  praktisch energieunabhängig ist. Wenn man  $\Gamma(c) \sim c^m$  ansetzt, erhält man für m den energieunabhängigen Wert von 1,15. Da für Krypton bislang keine niederenergetische Absorptionsbande wie für Xenon gefunden wurde, wird durch die Ergebnisse der Messungen an Krypton zusätzlich gerechtfertigt, diese Bande und die kleinen m-Werte in Verbindung zu sehen.



DES Y

Abb. 6.10 Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses  $\Gamma$  für einige Anregungsenergien. Theoretische Kurven: - -: Diffusionsmodell, - · - : Dipolmodell. Die Dipolkurve ist für  $c_0 = 100$  ppm eingezeichnet. 24068

### 6.2.7. Relaxation innerhalb der Krypton-Matrix

Im Fall von Krypton wurde genau so vorgegangen wie für Xenon (Abschnitt 5.2.7.). Für die niedrigste Anregungsenergie wurde angenommen, daß nur getrappte Exzitonen entsprechend  $R_0 = 21,5 \text{ \AA}$  zum Übertrag beitragen, die mit steigender Energie stärker werdende Tilgung wird freien diffundierenden Exzitonen zugeordnet. Die energieabhängigen  $S_{16} \cdot \tau_1$ -Werte, Diffusionslängen und Transferradien sind in Tabelle IV, Unten, zusammengestellt, die Fehler für  $E \gtrsim 11 \text{ eV}$  können bis zu 50 % betragen. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Energieabhängigkeit von  $c_0$  und  $R_0$  mit der Modellrechnung (Abb. 5.12) zeigt eine gute Übereinstimmung. Man erhält etwa die gleiche Relaxationsrate wie für Xenon. Die Diffusionslängen für Xenon und Krypton sind etwa gleich.

### 6.2.8. Weitere Diskussion des Anregungsspektrums von reinem Krypton

Im Anregungsspektrum kontaminierter Krypton-Proben findet man eine kontinuierlich mit der Energie abnehmende Intensität der Anregungsmaxima. Dies ist konsistent zur Energieabhängigkeit des Übertrags, wie sie für Benzol gemessen wurde. Mit der aus der Konzentrationsabhängigkeit gewonnenen Energieabhängigkeit für  $R_0$  wurde das Krypton-Anregungsspektrum für die oben gewählten Energien mit variablem  $d_0$  berechnet; dabei wurde  $R_0 = R_{0s}$  gesetzt. Die Werte sind in Abb. 6.7 eingetragen (volle Punkte). Die Übereinstimmung zum Experiment ist verbessert verglichen mit konstantem  $R_{0s}$ .

### 6.29. Anregung in den Interbandbereich

Wegen der geringen Intensität der Emissionen im Bereich der Interbandübergänge ist es schwierig, aus den Meßspektren (s. Abb. 6.1 und 6.2) direkt Aussagen zu machen. Es widerspricht nicht den experimentellen Ergebnissen, wenn für Krypton das gleiche Verhalten angenommen wird wie für Xenon (s. Abschnitt 5.2.10.).

## 7. Benzol: Xenon in Argon

Die in diesem Kapitel diskutierten Messungen wurden zur Bestimmung des kritischen Radius für den Energieübertrag von Xenon zu Benzol durchgeführt. Während man beim Energieübertrag von der Xenon-Matrix auf die Benzol-Gastmoleküle eine Wanderung der Anregungsenergie innerhalb der Matrix nicht ausschließen kann, dürfte dieser Effekt wesentlich geringer sein, wenn Xenon als Gast in eine Argon-Matrix eingebaut wird. Die Arbeiten von Powell (Po70, Po71) an organischen Molekulkristallen deuten auf einen großen Unterschied zwischen "host-" und "impurity-sensitized" Energietransfer, d. h., Energieübertrag von einer Matrix oder von der gleichen Substanz, die als Gast in eine andere Matrix eingebaut ist, hin.

Zusammenfassend kann vorweg gesagt werden, daß der kritische Radius für den Übertrag von Xenon-Atomen auf Benzol bestimmt werden konnte und mit dem theoretisch erwarteten gut übereinstimmt. Der kritische Radius für den Übertrag von Xenon-Molekülen konnte ebenfalls bestimmt werden, er liegt oberhalb des theoretisch erwarteten. Eine Unsicherheit für diesen Wert liegt in einer möglichen Störung bei der Bildung der Zentren durch die Benzol-Dotierung. Die nicht eindeutig identifizierte Art des Zentrums, von dem aus der Energieübertrag stattfindet, sollte nur einen geringen Einfluß auf den  $R_0$ -Wert haben.

Diese Messungen wurden am Ende der Experimentierphase durchgeführt und konnten, wie gesagt, die gestellten Fragen beantworten. Auf Grund der knappen Zeit war es jedoch nicht immer möglich, eine Reihe unerwarteter Effekte zu klären.

Wir werden zunächst die Messungen am "reinen" System Xenon in Argon beschreiben, anschließend die Messungen mit Benzol-Dotierung.

### 7.1. Xenon in Argon

#### 7.1.1. Meßergebnisse

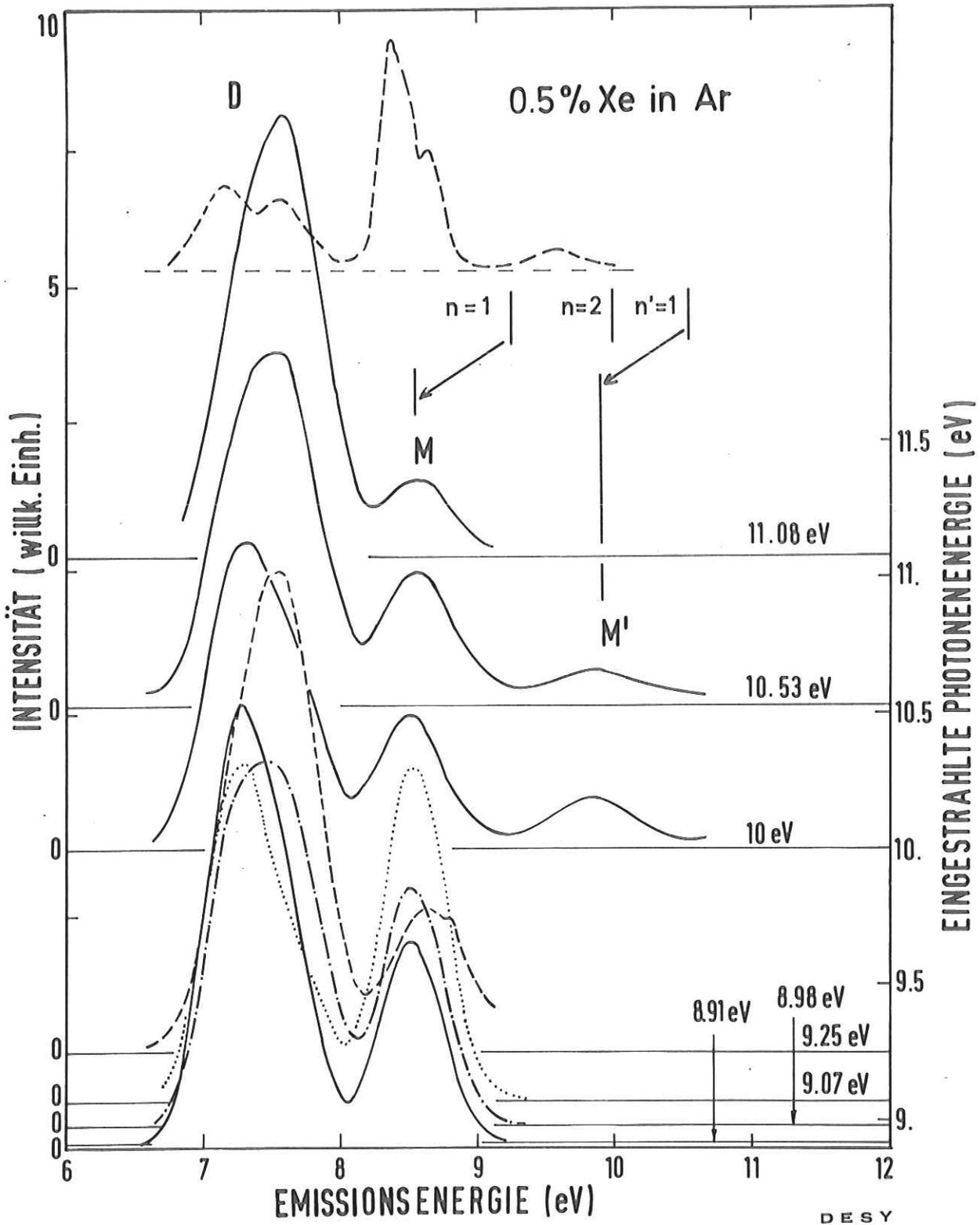
Untersucht wurde Xenon in einer Konzentration von 0.5 % in Argon. Die Proben wurden bei 5 K aufgefroren, um eine Anreicherung von Xenon zu minimalisieren. Die Schichtdicke war 21500 Å. Die Xenon-Konzentration und die Schichtdicke ergaben sich als ein Kompromiß aus folgenden Überlegungen: Die Xenon-Konzentration sollte merklich höher sein als die abgeschätzten Benzol-Konzentrationen ( $c \approx 1000$  ppm). Eine hohe Xenon-Konzentration ist außerdem wünschenswert, um in den Exzitonlinien nahezu Totalabsorption, d. h., maximale Intensität, zu

erreichen bei Schichtdicken, die noch zuverlässig kontrollierbar sind (Dämpfung der Interferenzen). Andererseits sollte die Konzentration nicht zu hoch sein, damit die Emission von atomarem (monomerem) und molekularem (dimerem) Xenon vergleichbar intensiv sind. Die Abschätzung geschah nach den Emissionsspektren von Gedanken et al. (GRJ73b).

Auf Grund des niedrigen Absorptionskoeffizienten bei direkter Anregung des Xenons wurde keinerlei Zeitabhängigkeit der Emissionsintensität und Einfluß von Kontamination festgestellt. Lediglich im Bereich der Argon-Absorption bewirkte die Oberflächenbelegung eine Intensitätsabnahme von 10 - 15 %. In den parallel zu den Anregungsspektren gemessenen Reflexionsspektren erscheinen neben den Argon-Exzitonen als Maxima - die Xenon-Gastabsorptionslinien als Minima. Da das Reflexionsspektrum in diesem Fall praktisch das Transmissionspektrum wiedergibt, hat man damit ein Maß für die in der Probe absorbierte Intensität.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 7.1 und 7.2 zusammengestellt. Abb. 7.1 zeigt die Emissionsspektren für verschiedene Anregungsenergien (8.9 - 11.1 eV) im Argon-Transparenzbereich (direkte Xenon-Anregung); die Nulllinien sind gemäß den Anregungsenergien verschoben. Zum Vergleich ist das Emissionsspektrum bei Anregung mit  $\alpha$ -Teilchen wiedergegeben (GRJ73b, s. auch Abb. 2.1). Abb. 7.2 zeigt die Anregungsspektren für verschiedene Emissionswellenlängen ( $1250 \text{ \AA} \hat{=} 9.9 \text{ eV}$ ,  $1460 \text{ \AA} \hat{=} 8.5 \text{ eV}$ ,  $1640 \text{ \AA} \hat{=} 7.54 \text{ eV}$  und  $1760 \text{ \AA} \hat{=} 7.05 \text{ eV}$ ) im Bereich 8 - 14 eV, der auch die Argon-Exzitonen einschließt. Das Reflexionsspektrum von reinem Argon (Ha75) ist gestrichelt eingefügt. Der punktiert gezeichnete niederenergetische Teil des Anregungsspektrums der  $1250\text{-\AA}$ -Bande ist der Bereich gleicher Wellenlänge von Primär- und Sekundärmonochromator. Alle Spektren sind normiert auf die auf die Probe auftreffende Intensität. Die Bandbreite des Sekundärmonochromators wurde aus Intensitätsgründen zu  $80 \text{ \AA}$  ( $\sim 0.5 \text{ eV}$ ) gewählt. Der Maßstab dieser Spektren und auch der der Abb. 7.4, 7.6, 7.7 und 7.8 ist willkürlich, aber stets derselbe.

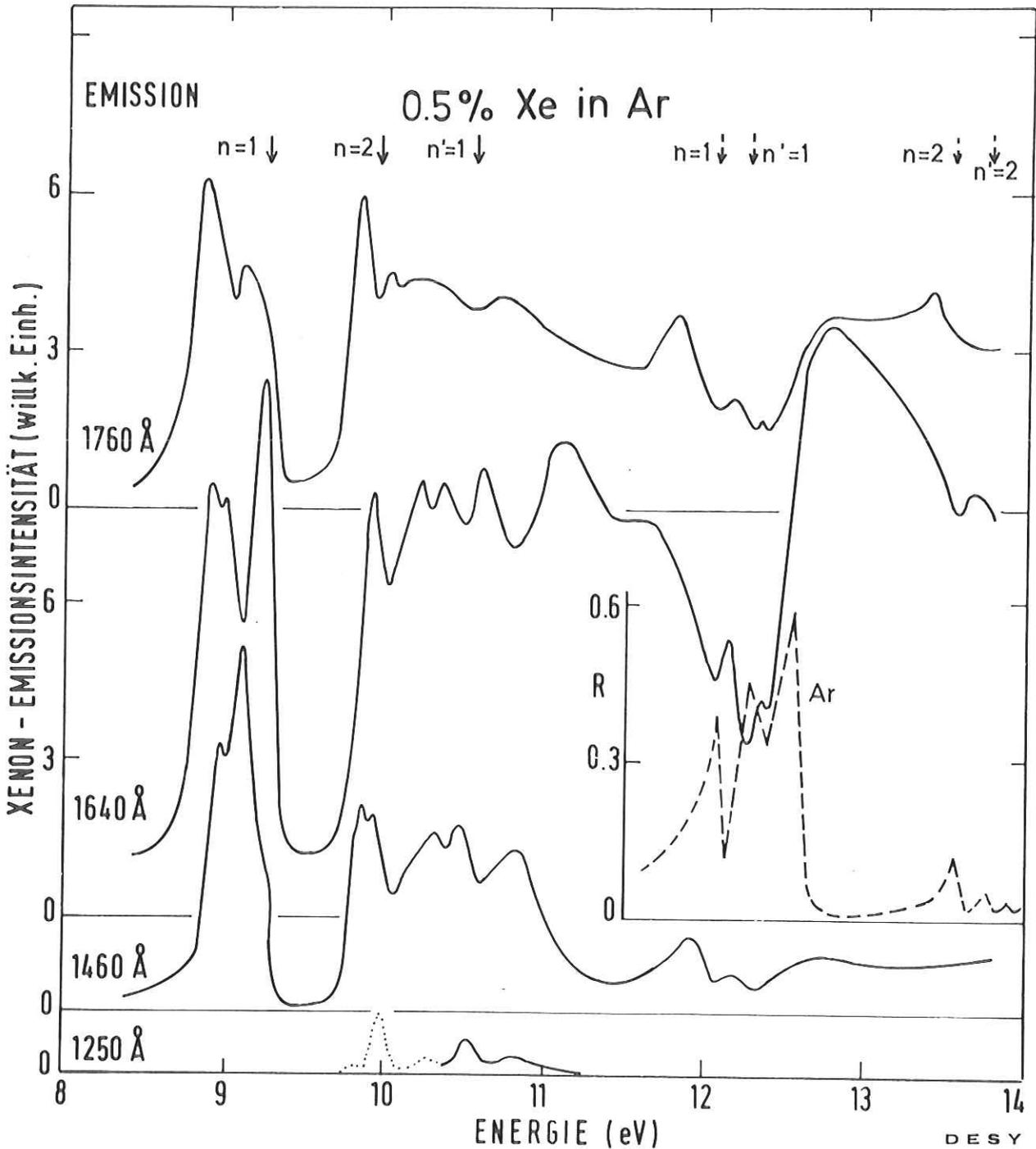
Die Emissionsspektren von Abb. 7.1 zeigen zwei breite intensive Banden bei  $\sim 7.4 \text{ eV}$  (D) und  $\sim 8.5 \text{ eV}$  (M) und für höhere Anregungsenergien eine schwache Bande bei  $\sim 9.9 \text{ eV}$  (M'). Die Intensität aller Banden und die Lage des Maximums der D-Bande hängen stark von der Anregungsenergie ab. Ein Vergleich mit dem mit  $\alpha$ -Teilchen angeregten Emissionsspektrum zeigt die Übereinstimmung der D-



(24171)

Abb. 7.1 Emissionsspektren von 0.5% Xenon in Argon. Die Nulllinien sind gemäß den Anregungsenergien, die energetisch unterhalb der Argon-Absorption liegen, verschoben.  $n=1,2$  und  $n'=1$  bezeichnen die Xenon-Gastabsorptionslinien. Die Pfeile weisen auf die zu  $n, n'=1$  zugehörigen Emissionsbanden M, M' hin. Bandbreite des Sekundärmonochromators  $\sim 0.5$  eV.

Ganz oben: - -: Emissionsspektrum von 1% Xenon in Argon, mit  $\alpha$ -Teilchen angeregt (GRJ73b).



24164

Abb. 7.2 Anregungsspektren von 0.5% Xenon in Argon. 1760 Å (7.05 eV), 1640 Å (7.54 eV), 1460 Å (8.5 eV) und 1250 Å (9.9 eV) bezeichnen die Stellungen des Sekundärmonochromators. Die Pfeile geben die Lagen der Xenon-Gast- (durchgezogen) und Argon-(gebrochen) Exzitonlinien an. Das eingefügte Reflexionsspektrum von Argon (gestrichelt) ist (Ha75) entnommen. Punktiert: Bereich gleicher Wellenlänge der beiden Monochromatoren.

und M-Banden, deren beide Anteile hier nicht aufgelöst werden konnten. Die Zuordnung ist die in Abschnitt 2.2. angegebene. Die stark mit der Anregungsenergie variierende Lage des Maximums der D-Bande wird auf ein stark energieabhängiges Verhältnis der beiden Anteile der D-Bande zurückgeführt. Ein derartiger Effekt ist für die M-Bande nicht offensichtlich; lediglich bei einer Anregungsenergie von 9.25 eV ist eine Verbreiterung zu höheren Energien zu beobachten. Die bei  $E = 10.53$  eV Anregungsenergie auftretende und mit  $M'$  bezeichnete Bande wird der Emission des Xenon- $n'=1$ -Exzitons (Spin-Bahn-Partner der M-Bande) zugeordnet und in Abschnitt 7.1.2. näher diskutiert.

Die Anregungsspektren der  $M'$ -Bande ( $1250 \text{ \AA} \approx 9.9$  eV), der M-Bande ( $1460 \text{ \AA} \approx 8.5$  eV) und der D-Bande ( $1640 \text{ \AA} \approx 7.54$  eV;  $1760 \text{ \AA} \approx 7.05$  eV; diese beiden Stellungen des Sekundärmonochromators entsprechen einer groben Trennung der beiden Anteile) in Abb. 7.2 sind reich strukturiert. Eine Messung des Anregungsspektrums der gesamten emittierten Intensität (keine Abbildung!) - "integrales Anregungsspektrum" - zeigt, außer dem Einsatz bei ca. 8.8 eV, ein tiefes Minimum bei 9.4 - 9.7 eV, schwächere Minima bei 9.1 und 10.05 eV und ein doppeltes Minimum bei 12 - 12.4 eV. Diese Strukturen sind alle, bis auf das Maximum im Anregungsspektrum der  $1460 \text{ \AA}$ -Bande bei 9.1 eV, auch in den "doppelt-zerlegten" Spektren zu finden. Der Anstieg bei  $\sim 8.8$  eV wird dem Einsatz der Xenon-Absorption zugeordnet. Aus dem Vergleich von integralem Anregungsspektrum und gleichzeitig gemessenem Reflexionsspektrum werden die Minima bei 9.4 - 9.7 eV, 9.1 eV und 10.05 eV unvollständiger Absorption durch Xenon, das Minimum bei 12 - 12.4 eV Reflexionsverlusten bei Anregung der Argon-Exzitonen zugeordnet. Das absorbierte Licht wird praktisch vollständig in Lumineszenzlicht umgesetzt, wobei in Abhängigkeit von der Anregungsenergie die verschiedenen Banden unterschiedlich stark angeregt werden. Man erkennt für alle Anregungsspektren, daß die Minima im Bereich der Argon- $n=1$ - und  $n'=1$ -Exzitonen fast nur durch Reflexionsverluste hervorgerufen werden in deutlichem Gegensatz zu den Minima der Anregungsspektren der Benzol-Emission für Benzol in Xenon. Die Xenon-Emissionsintensität ist im Bereich der direkten Xenon-Absorption für die  $1640$  und  $1720 \text{ \AA}$ -Banden (D) etwa gleich intensiv wie bei der Absorption in das Argon, für die M- und  $M'$ -Banden dagegen intensiver.

Alle Emissions- und Anregungsspektren wurden nicht auf die Transmission des Sekundärmonochromators korrigiert. Aus Abb. 4.2 entnimmt man, daß die Transmission für die  $M'$ -Bande etwa zweimal höher ist als für die D-Bande. Da jedoch kein quan-

titativer Vergleich der Intensitäten der verschiedenen Emissionsbanden vorgenommen wird, wird dieser Einfluß nicht weiter berücksichtigt.

Ein Vergleich mit den Anregungsspektren der M- und D-Bande von Nanba et al. (NNU74) (Abb. 2.2) zeigt eine qualitative Übereinstimmung mit unseren Anregungsspektren. Da deren Spektren jedoch bei verschiedenen Xenon-Konzentrationen und "integral" gemessen wurden, ist ein detaillierter Vergleich der Strukturen nicht möglich und auch nicht sinnvoll.

#### 7.1.2. Die 1250 Å (9.9 eV)-"Emissions"-Bande

In Abschnitt 7.1.1. wurde die Emissionsbande bei 1250 Å (9.9 eV) für eine Anregungsenergie von 10.56 eV (Abb. 7.1) dem strahlenden Übergang vom Xenon- $n'=1$ -Exziton in den Grundzustand zugeordnet. Dies und der Ausschluß der Argon-Emission geschah mit folgenden Argumenten:

- a) Die Linienbreite ist praktisch gleich der Monochromatorauflösung, für die Argon-Emissionsbande erwartet man dagegen eine gemessene Breite von etwa 160 Å ( $\approx 1$  eV).
- b) Die Anregungsenergie ist mit 10.56 eV viel zu niedrig, und Anregung mit 2. Ordnung kann aus Intensitätsgründen ausgeschlossen werden.
- c) Die Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission ist mit  $\sim 0.66$  eV fast gleich der des  $n=1$ -Exzitons (0.75 eV).
- d) Die beobachtete Bande ist deutlich zu höheren Energien verschoben im Vergleich zur Argon-Emission.

Da die Emission vom  $n'=1$ -Exziton mit der Absorption des  $n=2$ -Exzitons zusammenfällt, kann sie durch Re-Absorption in der Intensität geschwächt sein. Mit geringerer Xenon-Konzentration (vergl. Abb. 7.6) wird die Bande intensiver. Der Intensitätsabfall mit steigender Anregungsenergie kann der zunehmenden Wahrscheinlichkeit für Übergänge in Zustände, die zum Spin-Bahn-Partner gehören, zugeordnet werden. Für die mit  $\alpha$ -Teilchen angeregte Emission von 0.1 % Xenon in Argon wird eine Verschiebung zu höheren Energien und eine Verringerung der Linienbreite der Argon-Emission gefunden (GRJ73b). Die ist konsistent mit der hier getroffenen Zuordnung.

Ungeklärt bleibt die 1250 Å (9.9 eV)-"Emissions"-Bande bei  $\sim 10$  eV Anregungsenergie (Abb. 7.1) zusammen mit dem punktiert gezeichneten Teil des Anregungsspektrums (Abb. 7.2), der den gleichen Verlauf wie das Absorptionsspektrum zeigt. Da dies der Bereich gleicher Wellenlänge der beiden Monochromatoren ist,

kann zwischen Streulicht und Emission nicht unmittelbar unterschieden werden. Im allgemeinen erwartet man - wenigstens für hohe Absorptions- und damit Reflexionskoeffizienten - eine Proportionalität zwischen Streulicht und Reflexivität. Andererseits wurde (im Rahmen dieser Experimente, aber hier nicht weiter diskutiert) für den Bereich der sehr schwachen Absorptionsbande von festem reinem Benzol eine Proportionalität zwischen Streulicht und Transmission  $\approx$  1-Absorption gefunden. Bei anderen Anregungsenergien (11.08, 10.53, 9.25 eV) fehlt der "Streulicht"-Peak. Die aus der Konzentrationsabhängigkeit entnommene Relaxationsrate  $n=2 \rightarrow n=1$  (s. Abschnitt 7.2.3.) ist sehr klein. All diese Punkte sprechen gegen Streulicht und für eine strahlende Rekombination des  $n=2$ -Exzitons. Die fehlende oder sehr kleine Verschiebung zwischen Absorption und Emission könnte auf die große räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion dieses Zustandes zurückgeführt werden, wodurch eine Gitterrelaxation um das Loch die Elektronenwellenfunktion nur wenig beeinflusst. Eine endgültige Entscheidung ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich. Es soll noch vermerkt werden, daß das gesamte Anregungsspektrum der 1250 Å-Bande bei abnehmender Xenon-Konzentration intensiver wird (vergl. Abb. 7.6).

### 7.1.3. Entfaltung der Emissions- und Anregungsspektren der D-Bande

Selbst bei sehr schmaler Bandbreite des Sekundärmonochromators (0.3 Å, FB75) erscheinen die beiden Anteile der D-Bande nicht vollständig getrennt. Deswegen ist bei der hier verwendeten Bandbreite von  $\sim 80$  Å zu erwarten, daß die gemessenen Anregungsspektren der 1640 Å - und 1720 Å - Banden Überlagerungen darstellen; die Stellung des Sekundärmonochromators von 1760 Å beim Anregungsspektrum der 1720 Å-Bande bewirkte bereits eine stärkere Unterdrückung des Anteils der 1640 Å-Bande.

Die Emissionsbanden bei 7.54 eV (1640 Å) und 7.25 eV (1720 Å) wurden zur Entfaltung der gemessenen Emissionsspektren als Gauß-Kurven dargestellt:

$$I_{1640\text{Å}}(E; E_A) = I_{1640\text{Å}}(7.54 \text{ eV}; E_A) \cdot \exp(-(E-7.54 \text{ eV})^2/0.16) \quad (7.1)$$

$$I_{1720\text{Å}}(E; E_A) = I_{1720\text{Å}}(7.25 \text{ eV}; E_A) \cdot \exp(-(E-7.25 \text{ eV})^2/0.09) \quad (7.2)$$

Dabei bedeuten  $I_{1640\text{Å}}(7.54 \text{ eV}; E_A)$  und  $I_{1720\text{Å}}(7.25 \text{ eV}; E_A)$  die Intensitäten der beiden Banden, die noch von der Anregungsenergie  $E_A$  abhängen. Die

(von  $E_A$  unabhängig angenommenen) Halbwertsbreiten von 0.4 eV (1640 Å) und 0.3 eV (1720 Å) wurden gewählt, um eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und gerechneten Kurven zu erreichen (s. Abb. 7.3). Die gemessenen Anregungsspektren der beiden Banden AS(1760 Å) und AS(1640 Å) werden nun wie folgt dargestellt:

$$\begin{aligned} \text{AS}(1640 \text{ \AA}) &= I_{1640\text{Å}}(7.54 \text{ eV}; E_A) + I_{1720\text{Å}}(7.54 \text{ eV}; E_A) \\ &= I_{1640\text{Å}}(E_A) + 0.393 \cdot I_{1720\text{Å}}(E_A) \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} \text{AS}(1760 \text{ \AA}) &= I_{1640\text{Å}}(7 \text{ eV}; E_A) + I_{1720\text{Å}}(7 \text{ eV}; E_A) \\ &= 0.162 \cdot I_{1640\text{Å}}(E_A) + 0.5 \cdot I_{1720\text{Å}}(E_A) \end{aligned} \quad (7.4)$$

Für die "wahren" Anregungsspektren der beiden Banden  $I_{1640\text{Å}}(E_A)$  und  $I_{1720\text{Å}}(E_A)$  ergibt sich dann:

$$I_{1720\text{Å}}(E_A) = 2.292 \cdot \text{AS}(1760 \text{ \AA}) - 0.317 \cdot \text{AS}(1640 \text{ \AA}) \quad (7.5)$$

$$I_{1640\text{Å}}(E_A) = 0.854 \cdot \text{AS}(1640 \text{ \AA}) - 0.9 \cdot \text{AS}(1760 \text{ \AA}) \quad (7.6)$$

Die entfalteten Anregungsspektren sind in Abb. 7.4 wiedergegeben zusammen mit den gemessenen (gestrichelt). Für  $E \geq 9.6$  eV ergibt sich im wesentlichen eine Erhöhung (Erniedrigung) der Intensität der 1720 Å (1640 Å)-Bande ohne größere Veränderungen der Strukturen. Dagegen ist die Änderung im Bereich der Doppelstruktur um ~9 eV recht deutlich: Für die 1720 Å-Bande verschwindet die Schulter auf der hochenergetischen Seite bei ~9.3 eV, für die 1640 Å-Bande ergibt sich eine deutliche Verminderung der Intensität auf der niederenergetischen Seite bei ~8.9 eV. Bei 9.8 eV ergab sich bei der Entfaltung für die 1640 Å-Bande eine schwach negative Intensität; sie wurde gleich Null gesetzt.

Zusätzlich sind in Abb. 7.4 die Punkte eingetragen, die aus der Entfaltung der Emissionsspektren gewonnen wurden (volle Punkte). Die offenen Kreise für das Spektrum der 1720 Å-Bande wurden gemäß Gl. (7.5) aus dem gemessenen Anregungsspektrum gewonnen. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden ist gut. Die aus den Emissionsspektren gewonnenen Werte deuten

### 0.5% Xe in Ar

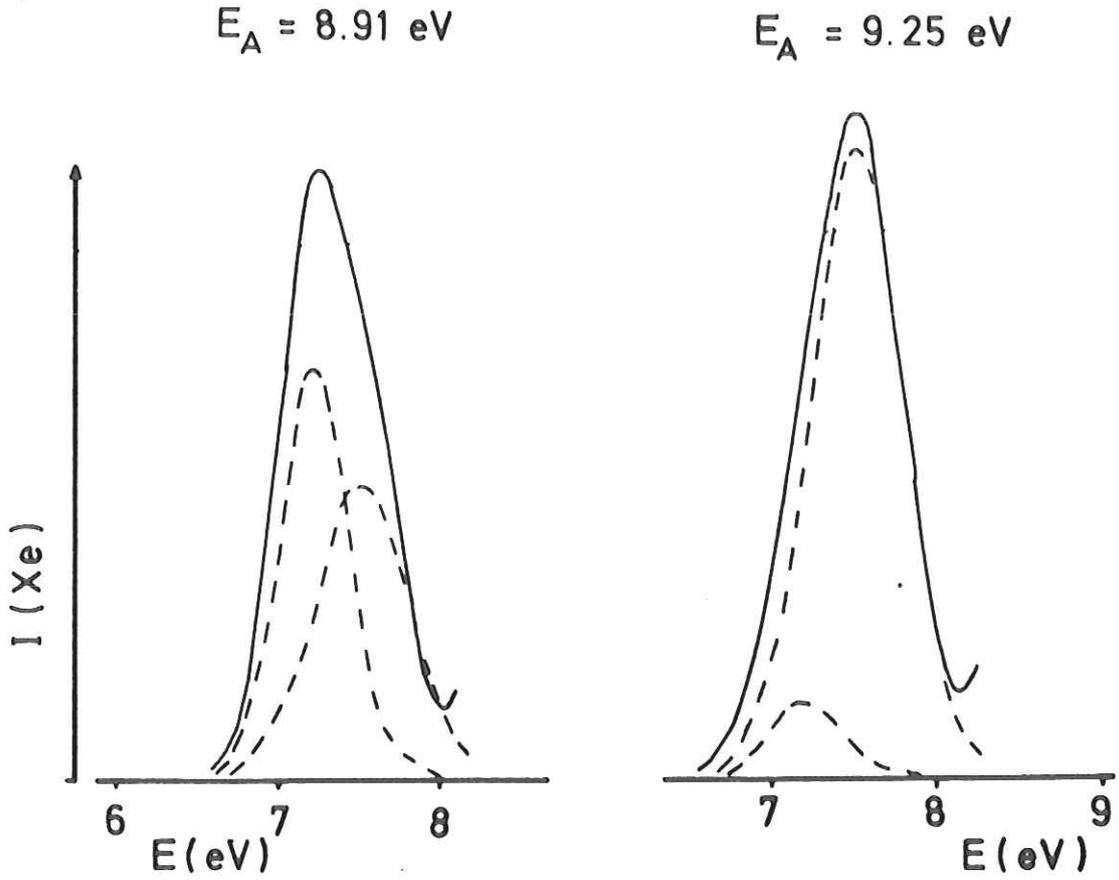
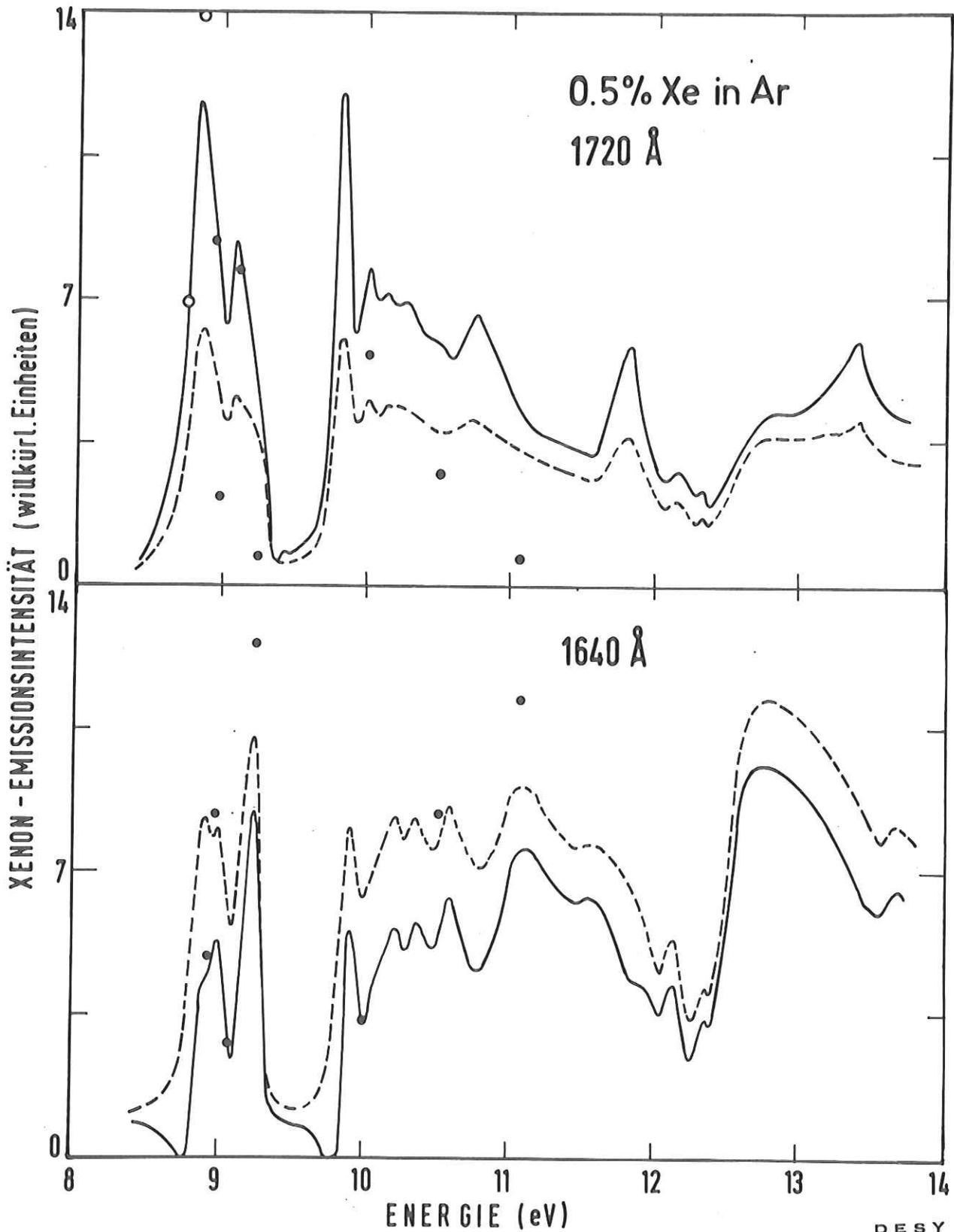


Abb. 7.3 Durchgezogene Kurven: Gemessene D-Banden für 8.91 und 9.25 eV Anregungsenergie. Gestrichelt: Zerlegung in die Teilbanden bei 7.25 und 7.54 eV.



DESY

24439

Abb. 7.4 "Entfaltete" Anregungsspektren der 1640 Å (7.54 eV) und 1720 Å (7.25 eV)-Banden (—) und ursprüngliche Meßkurven (---). Volle Punkte: Werte aus der Entfaltung der Emissionsspektren. Offene Punkte: aus dem gemessenen Anregungsspektrum der 1720 Å (7.25 eV)-Bande an das entfaltete angepaßt.

auf noch schärfere Strukturen hin als die entfalteten Anregungsspektren. Das Ergebnis der Entfaltung des Spektrums der 1640 Å-Bande wird gerechtfertigt durch einen Vergleich mit dem entsprechenden Anregungsspektrum, das bei einer Xenon-Konzentration von 0.22 % gemessen wurde, bei der die 1720 Å-Bande wesentlich schwächer ist (Abb. 7.6, oberer Teil, oberste Kurve). Das 8.9 eV-Maximum ist im Meßspektrum praktisch nicht zu sehen.

#### 7.1.4. Diskussion der Anregungsspektren und Emissionszentren

Die Diskussion in diesem Abschnitt ist dahingehend zu verstehen, daß wesentlich erscheinende Effekte der Messungen zusammengestellt und Ideen zur Interpretation gegeben werden. Zu einer detaillierten Erklärung der einzelnen Strukturen der Anregungsspektren und deren Bedeutung sind noch ausführlichere Messungen (Konzentrations- und Schichtdickenabhängigkeit bei gleichzeitiger Messung der Transmission) notwendig.

Die Anregungsspektren der drei Emissionsbanden - 1460 Å (s. Abb. 7.2), 1640 Å und 1720 Å (s. Abb. 7.2 und 7.4) - zeigen voneinander verschiedene Verläufe und legen so die Interpretation der Emissionszentren als drei verschiedene Zentren nahe, die je nach Anregungsenergie konkurrierend und verschieden stark angeregt werden. Wir wollen drei Energiebereiche unterscheiden: 8.8 - 9.3 eV (Xenon-n=1-Exziton), 9.9 - 12 eV (höherenergetische Xenon-Anregungen) und ~12 - 14 eV (Argon-Absorption). 8.8 - 9.3 eV ist der Bereich der Absorption des n=1-Exzitons von atomarem und molekularem Xenon. Die 1460 Å-Bande (M) wird praktisch im gesamten Bereich angeregt mit einem Maximum etwa in der Mitte (9.1 eV). Die D-Banden werden an den hoch- und niederenergetischen Seiten angeregt, die 1640 Å-Bande hauptsächlich bei 9.25 eV mit einem schwächeren Maximum bei etwa 9 eV, die 1720 Å-Bande bei 8.8 eV (schwächeres Maximum bei 9.1 eV). Für 9.9 - 12 eV verlaufen die Anregungsspektren der 1640 Å- und 1460 Å-Banden entgegengesetzt (s. Abb. 7.2); das Spektrum der 1720 Å-Bande zeigt - bis auf das 9.85 eV-Maximum - schwächere Strukturen, die nur teilweise denen der 1460 Å- oder der 1640 Å-Banden entsprechen. Für den Bereich der Argon-Absorption (~12 - 14 eV) scheint es charakteristisch zu sein, daß für die 1460 Å- und 1720 Å-Banden bei 11.9 eV (niederenergetischer Ausläufer des Argon-n=1-Exzitons) Maxima zu finden sind, während das Anregungsspektrum der 1640 Å-Bande mit steigender Energie praktisch monoton abfällt. Auf der hochenergetischen Seite des Argon-n'=1-Exzitons (~12.8 eV) wird die 1640 Å-Bande stärker als auf der niederenergetischen Seite angeregt, für die beiden anderen Banden findet man ein umgekehrtes Verhalten.

Konsistent mit der Zuordnung der 1720 Å-Bande zur Emission eines zweiatomigen Xenon-Moleküls (GRJ73b, NNU74, FB75) sind die Anregungsmaxima bei 8.8 und 9.85 eV auf den niederenergetischen Seiten der Xenon- $n=1$ - und  $n=2$ -Exzitonen. Bei diesen Energien kann das zweiatomige Molekül direkt angeregt werden.

Die hohe Intensität der M-Bande, die etwa gleich der der D-Banden ist, bei  $\sim 8.9 - 9.1$  eV Anregungsenergie (Absorption in das Xenon-Molekül) scheint im Widerspruch zu dem Ergebnis von Nanba et al. (NMN74) zu stehen, wo nachgewiesen wurde, daß diese Absorption molekularen Ursprungs ist: der Absorptionskoeffizient ist  $\sim c_{\text{Xe}}^2$ , d. h., es handelt sich um dimere Absorption. Möglicherweise gibt es einen nicht zu vernachlässigenden Energieübertrag zwischen verschiedenen Xenon-Zentren.

Die Intensität der 1640 Å-Bande bei 9.25 eV Anregungsenergie (Xenon- $n=1$ -Exziton) ist höher als die der M-Bande. Dies spricht zunächst für die Interpretation von Fugol et al. (FB75), wo die 1640 Å-Bande dem heteronuklearen Molekül  $\text{Xe}^* \text{Ar}$  zugeordnet wird; für unendlich weit entfernte Atome ist das Xenon-Atom angeregt und das Argon-Atom im Grundzustand. Wenn dies zutreffen würde, müßte das Intensitätsverhältnis der D-1640 Å- zur M-Bande allein durch die Zeitkonstanten für die Bildung des Moleküls und den strahlenden Zerfall des Atoms bestimmt sein. Wir finden jedoch bei niedrigeren Xenon-Konzentrationen die M-Bande intensiver als die D-Bande, d. h., das Verhältnis hängt von der Xenon-Konzentration ab. Deshalb schließen wir die D-Bande als vom  $\text{Xe}^* \text{Ar}$ -Molekül herührend aus. Gegen ein heteronukleares Molekül spricht auch das experimentelle Ergebnis von Messing et al. (MRJ74): das Potential zwischen einem angeregten Xenon-Atom und einem Argon-Atom im Grundzustand besitzt nur ein sehr schwaches Minimum. Gedanken et al. (GRJ73b) ordnen die beiden D-Banden Xenon-Molekülen in verschiedenen Umgebungen zu. Wenn es sich dabei jedesmal um direkt benachbarte Atome handelt, sollten die Anregungsspektren gleich sein; lediglich für die Anregung des stark lokalisierten  $n=1$ -Exzitons könnte man eine Energieverschiebung erwarten. Aus den vorliegenden Messungen folgt jedoch, daß die Anregungsspektren unterschiedliche Verläufe haben und das Intensitätsverhältnis stark konzentrationsabhängig ist. Das heißt aber, daß es sich für die beiden Emissionsbanden um verschiedene Zentren, nicht Umgebungen handeln muß. Nach der Konzentrationsabhängigkeit muß es sich bei der 1640 Å-Bande um ein Zentrum aus mindestens zwei Xenon-Atomen handeln, das Anregungsmaximum bei 9.25 eV spricht für isolierte Xenon-Atome. Diesen Widerspruch könnte man zum Beispiel

damit lösen, daß man für das Zentrum zwei etwas weiter entfernte Xenon-Atome annimmt. Die Absorption geschieht durch die Atome; die Emission erfolgt dann entweder von einem nicht vollständig schwingungsrelaxierten Molekül entsprechend einem größeren Abstand der Atome oder von einem Molekül, das sehr eng von Argon-Atomen eingeschlossen wird. Dies ist in Abb. 7.5 angedeutet. Da für  $\text{Xe}^*\text{Ar}$  die Potentialkurve wesentlich schwächer bindend ist als für  $\text{Xe}^*\text{Xe}$  ( $= \text{Xe}_2^*$ ), wird die Bildung eines  $\text{Xe}_2^*$ -Moleküls bevorzugt. Wir wollen allerdings vermerken, daß diese Überlegungen für die Zentren der D-Bande nur für das Anregungsmaximum bei 9.25 eV gelten; wie weit dies mit anderen Strukturen der Anregungsspektren konsistent ist, kann z. Zt. nicht entschieden werden.

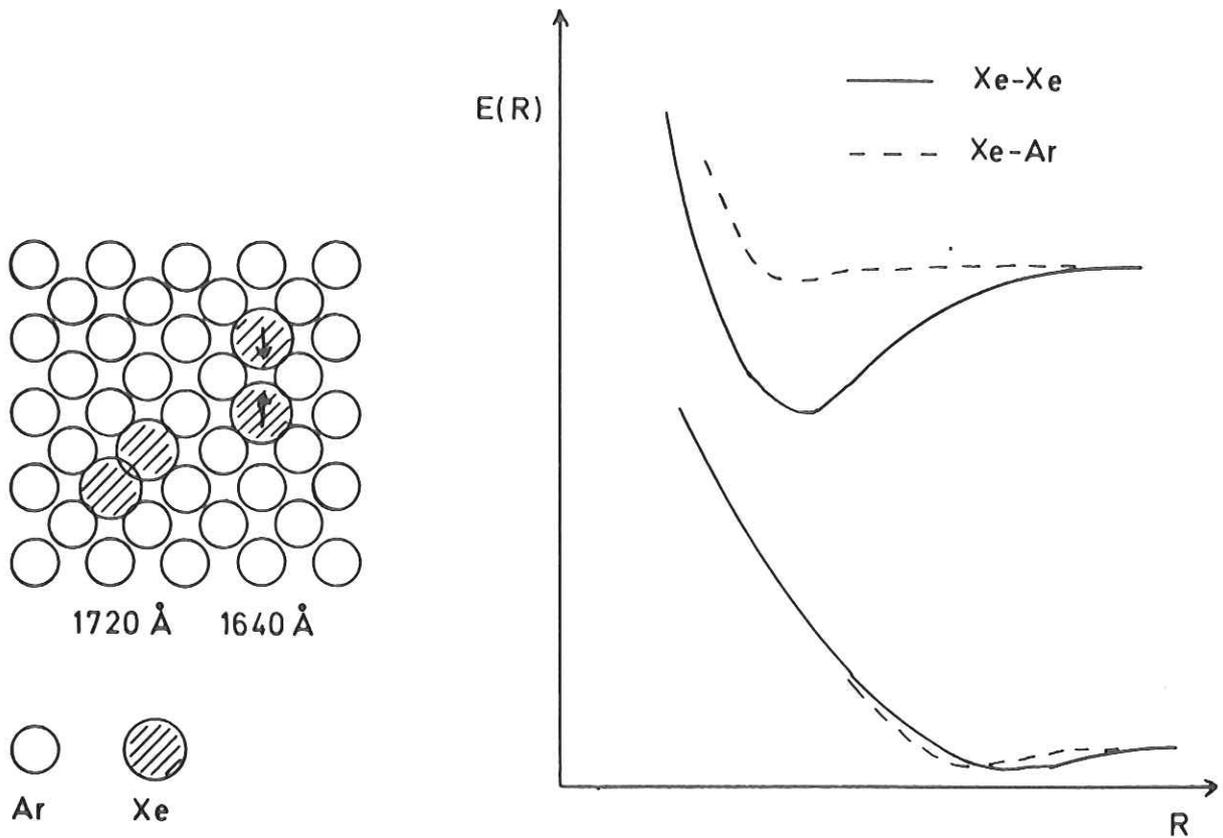


Abb. 7.5 Potentialkurven (qualitativ) für Xe-Xe und Xe-Ar (rechts) und mögliche dimere Xenon-Zentren in Argon (links).

## 7.2. Benzol: Xenon in Argon

### 7.2.1. Meßergebnisse

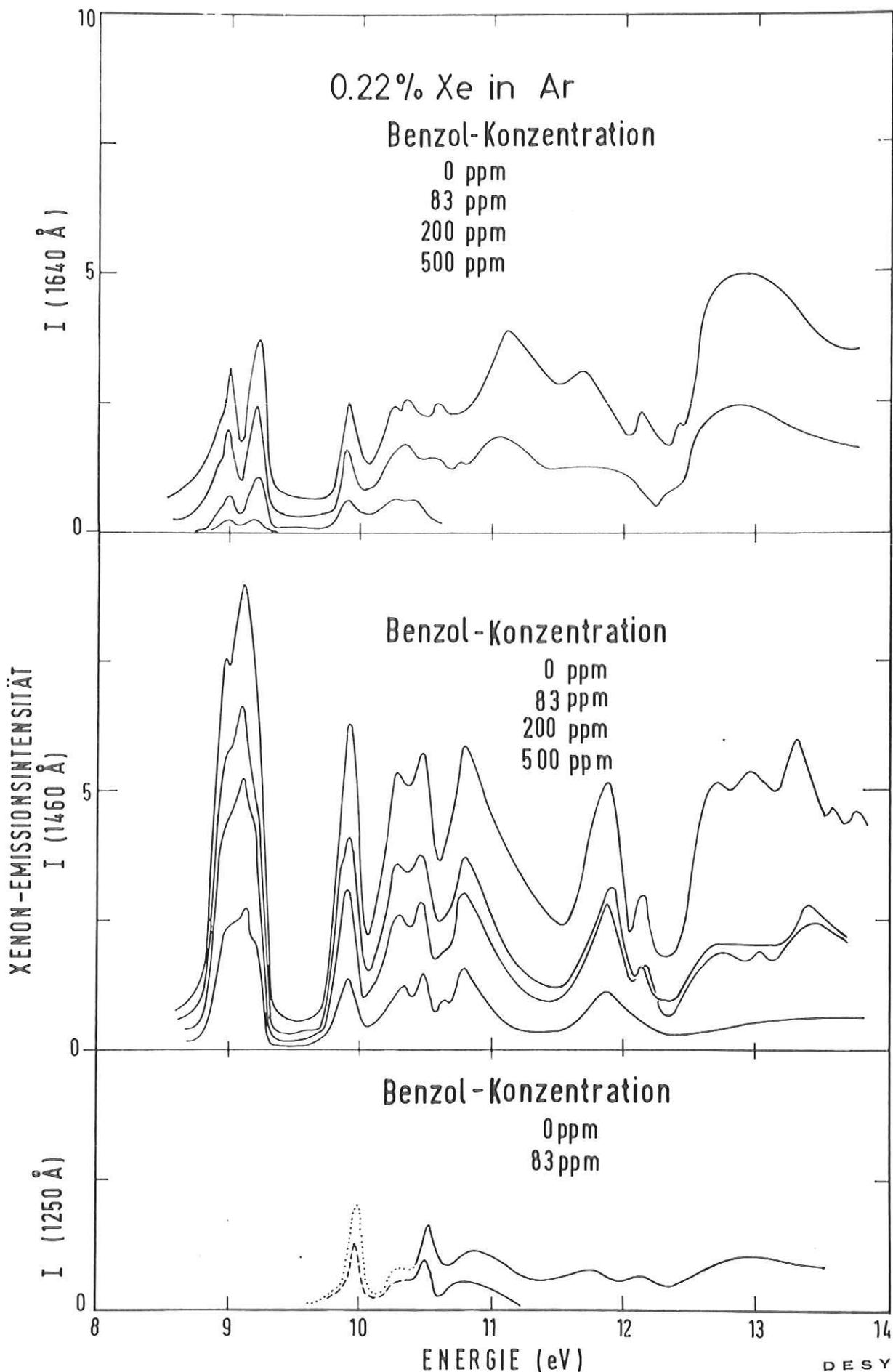
Zur Bestimmung des kritischen Radius' für den Energieübertrag von Xenon auf Benzol wurden folgende Spektren gemessen:

- a) die Anregungsspektren der 1640 Å-, 1460 Å- und 1250 Å-Banden für 0.22 % Xenon in Argon und  $c = 0, 83, 200$  und  $500$  ppm ( $d = 16000$  Å);
- b) die Anregungsspektren der 1640 Å- und 1460 Å-Banden für 0.5 % Xenon in Argon und  $c = 0$  und  $350$  ppm ( $d = 21300$  Å).

Für einige Anregungsenergien wurden im Fall a) die Emissionsspektren gemessen, um den Anstieg der Benzol-Emissionsintensität zu demonstrieren. Auf die Anregungsspektren dieser Emission wurde verzichtet. Es handelt sich um die Phosphoreszenz mit einer Lebensdauer von  $\sim 15$  s, die Aufnahme des Anregungsspektrums bei kontinuierlichem Fahren des Primärmonochromators ist deshalb unmöglich. Inwieweit die Xenon-Beimischung die Lebensdauer allerdings verkürzt, ist nicht bekannt. Während der Messungen der Emissionsspektren zeigte sich jedoch, daß kurzzeitige Schwankungen der Synchrotronintensität sich nicht in entsprechenden Schwankungen der Emissionsintensität bemerkbar machten; danach war die Lebensdauer größer als eine Sekunde (= Zeitkonstante des Verstärkers).

Abb. 7.6 zeigt die Anregungsspektren der 1640 Å-, 1460 Å- und 1250 Å-Banden bei 0.22 % Xenon in Argon für Benzol-Konzentrationen von 0, 83, 200 und 500 ppm. Die gebrochen gezeichneten Teile der Spektren der 1250 Å-Bande entsprechen wieder dem Bereich gleicher Wellenlänge beider Monochromatoren. Abb. 7.7 zeigt die Emissionsspektren für Anregungsenergien von 9 eV ( $\approx n = 1_D$ ), 9.2 eV ( $\approx n = 1$ ), 9.95 eV ( $\approx n = 2$ ) und 10.48 eV ( $\approx n' = 1$ ) und  $c = 83, 200$  und  $500$  ppm. Für  $c = 0$  sind gemäß den entsprechenden Anregungsspektren die Höhen der Maxima eingezeichnet. Die y-Skala für die Benzol-Emissionsbande wurde um einen Faktor 10 gedehnt. Wegen der geringen Intensität und der großen Bandbreite des Sekundärmonochromators ist die Schwingungsstruktur nicht immer wiedergegeben. Für 9 und 9.2 eV Anregungsenergie wurde bei  $c = 83$  ppm keine Benzol-Emission nachgewiesen. Abb. 7.8 zeigt die Anregungsspektren der 1640 Å- und 1460 Å-Banden bei 0.5 % Xenon in Argon für  $c = 0$  und  $350$  ppm.

Der Verlauf der Anregungsspektren der Xenon-Emissionsbanden bleibt bei Benzol-Beimischung qualitativ erhalten. Man findet eine allgemeine Intensitätsabnahme. Die Tilgung der 1640 Å-Bande ist deutlich stärker als die der 1460 Å-Bande.



DESY

Abb. 7.6

0.22% Xenon in Argon. Anregungsspektren der Xenon - 1250 Å (9.9 eV), 1460 Å (8.5 eV) und 1640 Å (7.54 eV) - Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Benzol-Konzentration.

24165

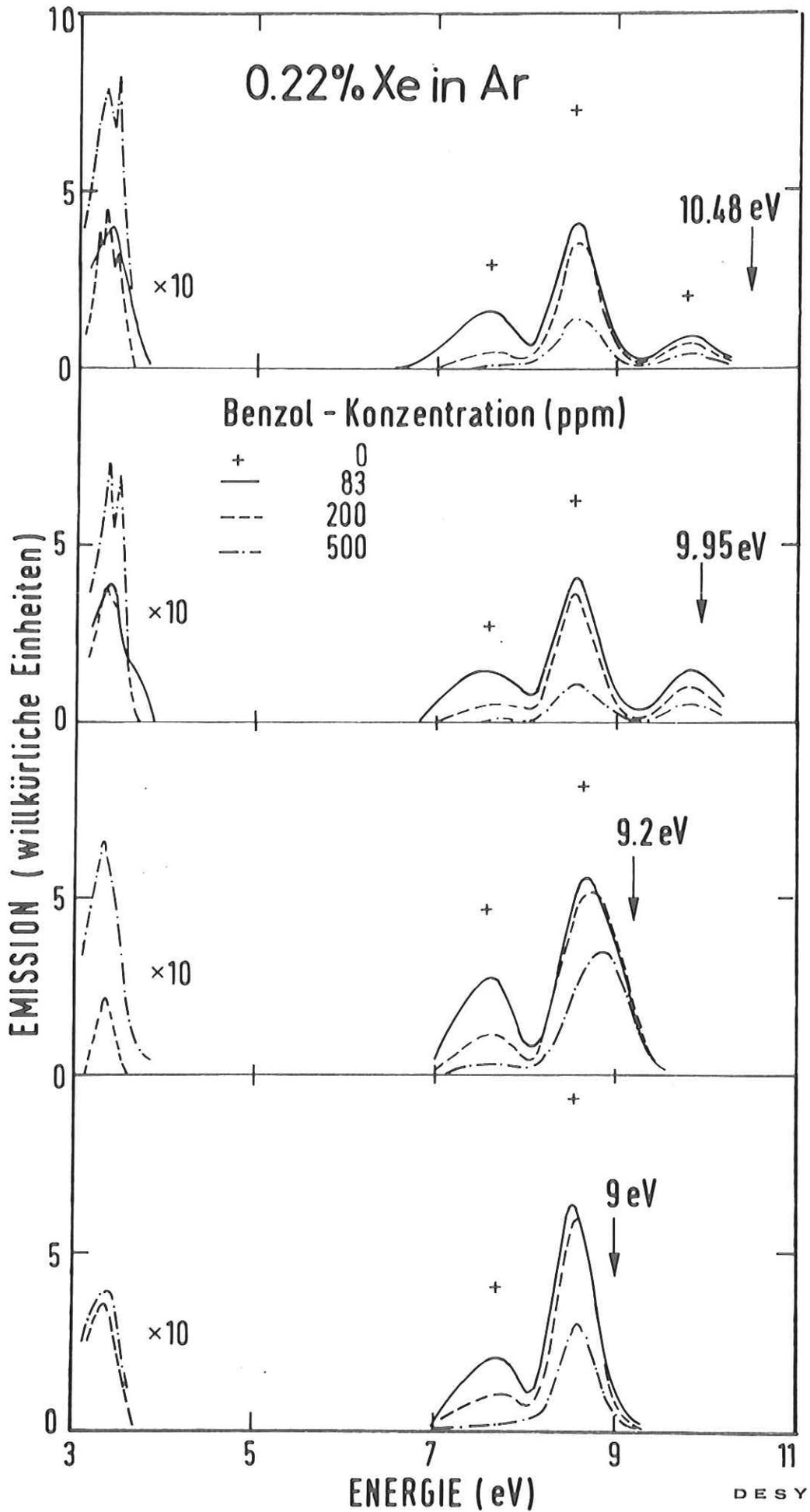
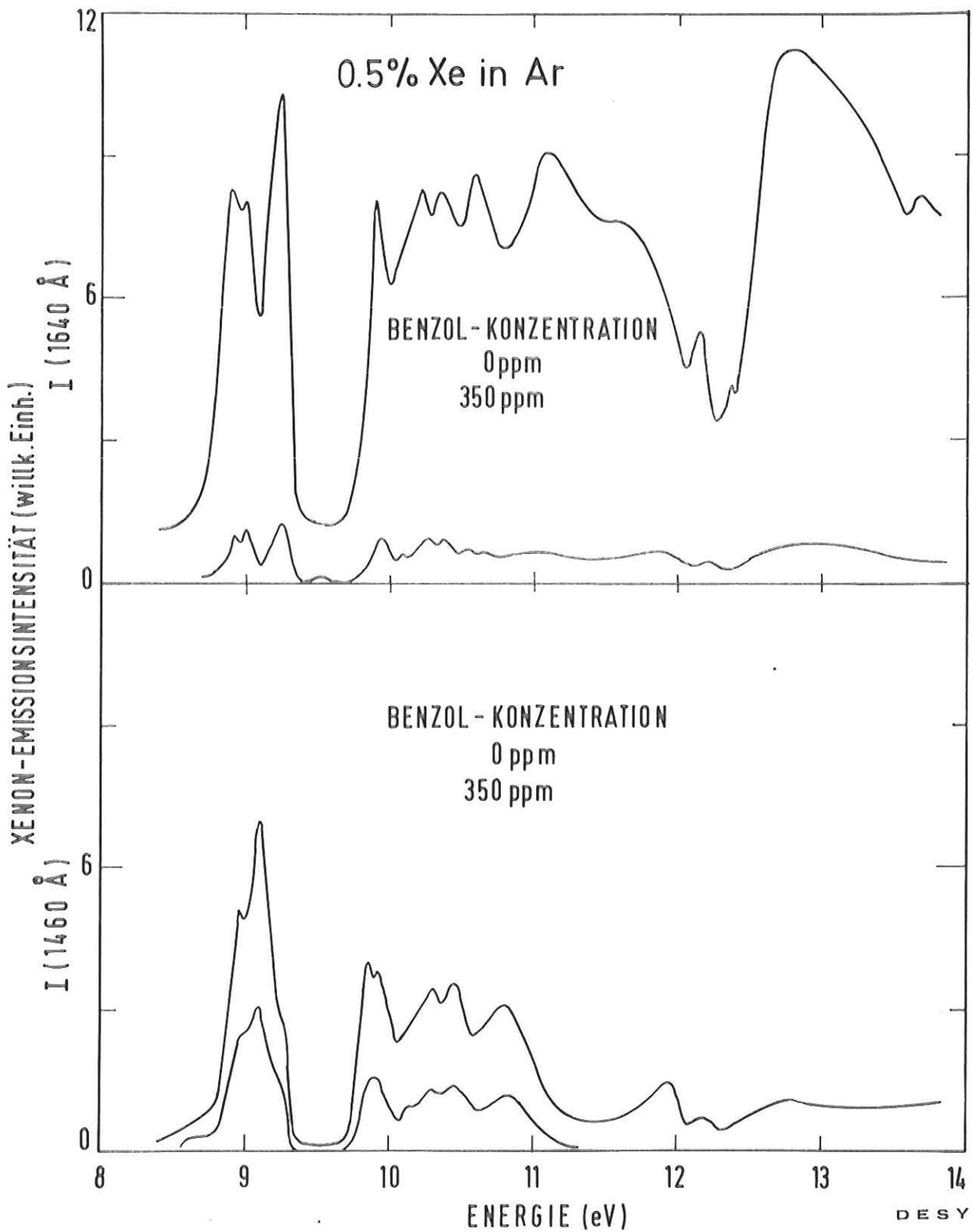


Abb. 7.7 0.22% Xenon in Argon. Emissionsspektren für 9, 9.2, 9.95- und 10.48 eV Anregungsenergie in Abhängigkeit von der Benzol-Konzentration. 24155



DESY  
24169

Abb. 7.8 0.5% Xenon in Argon. Anregungsspektren der Xenon - 1460 Å (8.5 eV) und 1640 Å (7.54 eV) - Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Benzol-Konzentration.

### 7.2.2. Relative Xenon-Ausbeute

In Analogie zur Auswertung der Anregungsspektren von festem Benzol-dotiertem Xenon werden die Emissionsintensitäten von Xenon in Argon für verschiedene feste Energien im Transparenzbereich von Argon auf  $Y_{Xe}(c=0)$  normiert. In Abb. 7.9 ist die relative Xenon-Ausbeute  $Y_R(Xe \text{ in Ar}) = Y_{Xe}(c)/Y_{Xe}(c=0)$  als Funktion der Anregungsenergie wiedergegeben, oben für die 1640 Å-Bande (dimer), unten für die 1460 Å-Bande (monomer). Die Energien und die Arten der Strukturen (Maximum, Minimum, Schulter) entnehme man der Tabelle für  $Y_R$  im Anhang. Für eine feste Benzol-Konzentration ist  $Y_R$  praktisch konstant; man findet nur eine ganz schwache Zunahme der Tilgung mit steigender Anregungsenergie in deutlichem Gegensatz zu Benzol-dotiertem festem Xenon (s. Abb. 5.5).

### 7.2.3. Bestimmung des kritischen Radius'

Aus der Konzentrationsabhängigkeit von  $Y_R$  wird wie oben (Abschnitt 5.2.5.) der kritische Radius bestimmt. Da wegen der relativ geringen Xenon-Konzentration die Benzol-Absorption nicht ohne weiteres zu vernachlässigen ist, kann diese eine zusätzliche Tilgung vortäuschen und den kritischen Radius scheinbar erhöhen. Dieser Einfluß wurde mit Hilfe der  $Y_R$ -Werte für verschiedene Xenon-Konzentrationen abgeschätzt.

Der Einfluß der Benzol-Absorption macht sich sowohl bei der Anregung in das Xenon als auch bei der Emission vom Xenon bemerkbar. Der effektive Absorptionskoeffizient  $\alpha^A$  ergibt sich aus der Überlagerung der Absorptionskoeffizienten von Xenon  $\alpha_{Xe}^A$  und Benzol  $\alpha_{C_6H_6}^A$  bei der Anregungsenergie  $E_A$ :

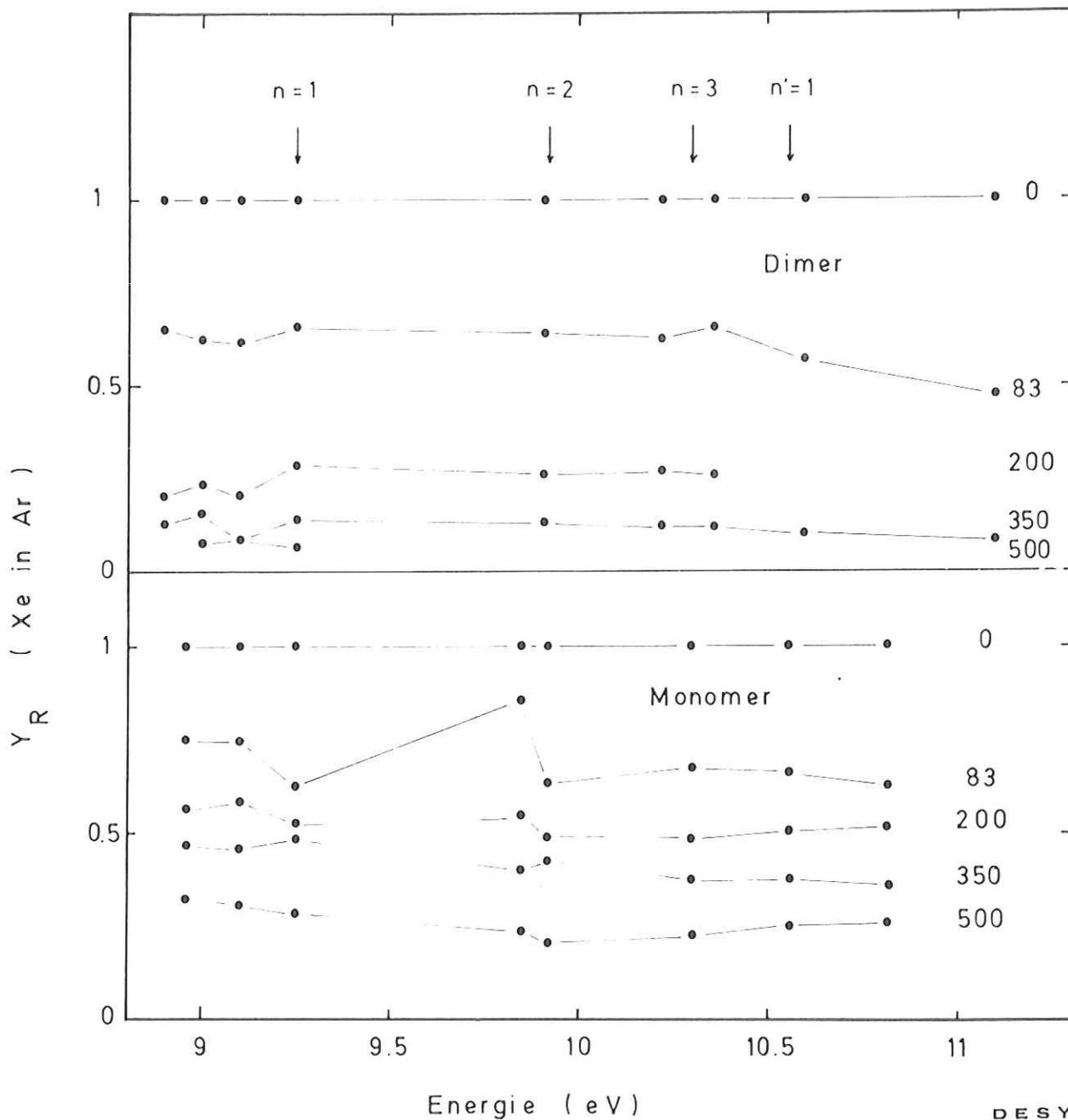
$$\alpha^A = c_{Xe} \cdot \alpha_{Xe}^A + c \cdot \alpha_{C_6H_6}^A .$$

Für die Dichte  $n_{Xe}^A(x)$  der angeregten Xenon-Atome bzw. -Moleküle erhält man:

$$n_{Xe}^A(x) = c_{Xe} \cdot \alpha_{Xe}^A \exp(-\alpha^A x) .$$

Bei der Emissionsenergie  $E_E$  hat man durch Benzol den Absorptionskoeffizienten:

$$\alpha^E = c \cdot \alpha_{C_6H_6}^E .$$



DESY

24072

Abb. 7.9 Relative Xenon-Ausbeute  $Y_R(\text{Xe in Ar}) = Y_{\text{Xe}}(c)/Y_{\text{Xe}}(c=0)$  der  $1640 \text{ \AA}$  (dimer) und  $1460 \text{ \AA}$  (monomer) - Banden in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die Zahlen rechts geben die Benzol-Konzentration in ppm an.

Die Wahrscheinlichkeit  $w(x)$ , daß ein Photon, das an der Stelle  $x$  von der Oberfläche entfernt in Richtung Oberfläche emittiert wird, nicht absorbiert wird, ist:

$$w(x) = \exp(-\alpha^E x) .$$

Damit ergibt sich für die Xenon-Emissionsintensität, soweit sie nur durch Benzol-Absorption beeinflusst wird, folgender Ausdruck (es wird unendliche Schichtdicke angenommen):

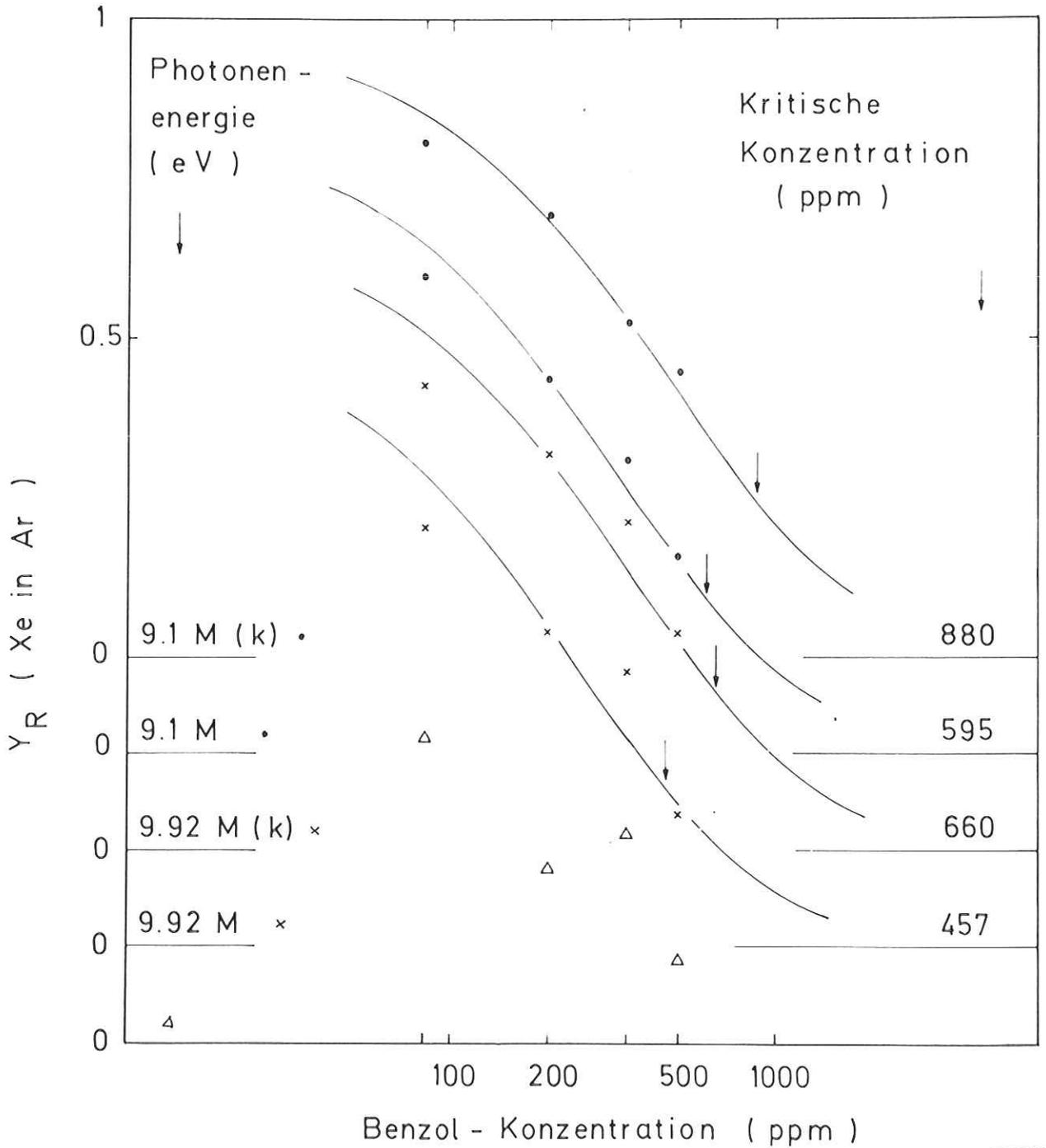
(7.7)

$$I'_{Xe}{}^E = \int_0^{\infty} n_{Xe}{}^A(x) \cdot w(x) \cdot dx = \frac{c_{Xe} \cdot \alpha_{Xe}{}^A}{c_{Xe} \cdot \alpha_{Xe}{}^A + c(\alpha_{C_6H_6}{}^A + \alpha_{C_6H_6}{}^E)} .$$

Der Einfluß hängt nur von dem Verhältnis des Xenon-Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{Xe}{}^A$  bei der Anregungsenergie  $E_A$  zu der Summe der Benzol-Absorptionskoeffizienten für anregende und emittierte Energie  $\alpha_{C_6H_6}{}^A + \alpha_{C_6H_6}{}^E$  ab. Als allgemeinen Ausdruck für die gemessene Xenon-Emissionsintensität ergibt sich:

$$I_{Xe} = Y_R(c) \cdot I'_{Xe}{}^E(c, c_{Xe}) . \quad (7.8)$$

Wenn  $\alpha_{C_6H_6}{}^A + \alpha_{C_6H_6}{}^E = 0$  ist, wird  $I'_{Xe} = 1$  und  $I_{Xe} = Y_R(c)$ , d. h., unabhängig von  $c_{Xe}$ . In Abb. 7.10 ist unten die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Xenon-Ausbeute nach Gl. (7.7) wiedergegeben (Dreiecke). Die Werte für die Absorptionskoeffizienten wurden so gewählt, daß  $I'_{Xe}{}^E$  etwa im Bereich der gemessenen  $Y_R(Xe)$ -Werte liegt. Der Einfluß der unterschiedlichen Xenon-Konzentration - 0.22 % und 0.5 % - ist drastisch. Ein Vergleich mit den experimentellen Werten der M-Bande für anregende Energien von 9.1 und 9.92 eV (9.1 M und 9.92 M) zeigt (stellvertretend für alle anderen Fälle), daß  $Y_R$  (350 ppm) etwas zu hoch liegt, jedoch nicht so drastisch wie im Fall verschwindenden Energieübertrags. Es liegt also eine Überlagerung von Energieübertrag und Benzol-Absorption vor. Die gemessenen Werte wurden durch Division durch  $I'_{Xe}$  verbessert. Eine genaue Korrektur ist wegen der Unkenntnis der Werte von  $\alpha_{Xe}$ ,  $\alpha_{C_6H_6}{}^A$  und  $\alpha_{C_6H_6}{}^E$  nicht möglich. Deshalb wurde  $\alpha_{Xe} / (\alpha_{C_6H_6}{}^A + \alpha_{C_6H_6}{}^E)$  solange variiert, bis sich eine Umkehrung andeutete und  $Y_R$  (350 ppm) zu tief lag. Für die beiden Anregungsenergien 9.1 und 9.92 eV der M-Bande sind die korrigierten Werte in Abb. 7.10 eingezeichnet (9.1 M (K) und 9.92 M (K)). Daraus



DES Y

24069

Abb. 7.10 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Xenon-Ausbeute (M-Bande)  $Y_R$  für 9.1 und 9.92 eV Anregungsenergie. Von unten:  $\Delta$ : Rechnung unter Vernachlässigung jeden Energietransfers, Tilgung allein durch Benzolabsorption; x: experimentelle Werte für 9.92 eV Anregungsenergie, gemessen und auf Benzol-Absorption korrigiert (K); •: dto. für 9.1 eV Anregungsenergie.

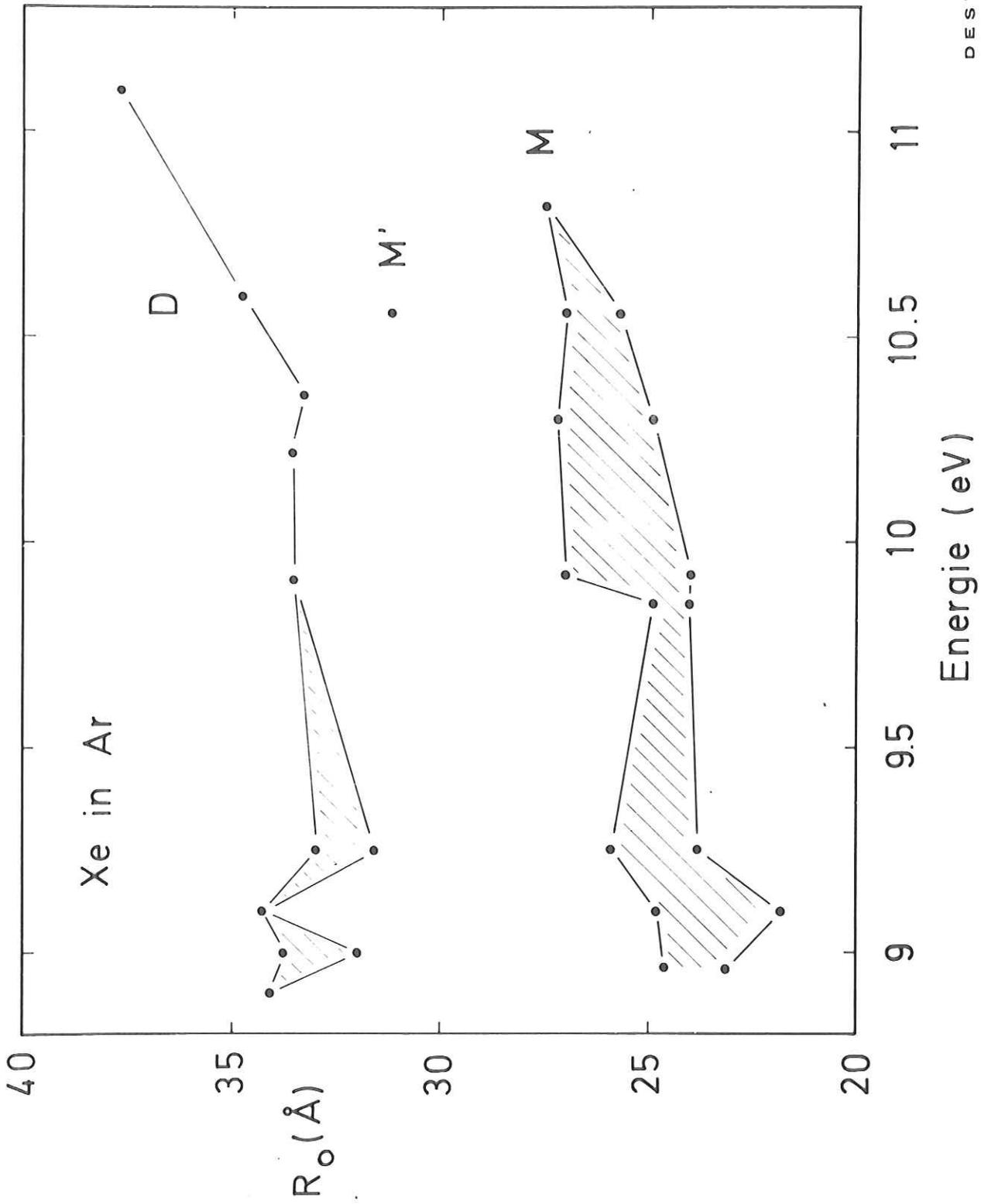
geben sich die Grenzen für die kritische Konzentration und den kritischen Radius. In den Fällen, in denen die Korrektur die Abweichung zwischen Experiment und Theorie noch weiter vergrößert, wurde sie nicht durchgeführt.

In Abb. 7.11 sind die  $R_o$ -Werte für die M- und D-Banden wiedergegeben und in Tabelle V zusammengestellt. Die schraffierten Bereiche ergeben sich aus der Korrektur auf Benzol-Absorption. Der  $R_o$ -Wert für die M'-Bande wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsspektren (Abb. 7.7, oberster Teil) gewonnen. Als Mittelwert für den kritischen Radius für den Energieübertrag von atomarem Xenon zu Benzol ergibt sich  $24 \text{ \AA}$  in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten (Abschnitt 3.5.). Der  $R_o$ -Wert für Xenon-Moleküle liegt mit  $\sim 33 \text{ \AA}$  deutlich über dem theoretischen von  $24 \text{ \AA}$ . Eine mögliche Ursache mag eine Abhängigkeit der Bildung der Emissionszentren von der Benzol-Konzentration sein. Während die Tilgung der D- und M-Banden für  $c = 83 \text{ ppm}$  etwa gleich ist, nimmt die der D-Bande stärker mit der Konzentration zu; dies kann auf eine Störung der Bildung der Emissionszentren deuten. Dadurch wird ein größerer kritischer Radius vorgetäuscht. Der wahre Wert mag dichter bei dem der M-Bande liegen. Eine scheinbare Erhöhung des kritischen Radius' durch eine Anreicherung von Benzol bei der Probenpräparation ist für eine Aufdampf Temperatur von 5 K vernachlässigbar (s. GRJ73a).

Tabelle V Benzol : Xenon in Argon - Ergebnisse der Konzentrationsabhängigkeit

E (eV)	M	8.96	9.1	9.25	9.85	9.92	10.3	10.56	10.82	theor.	M'	10.56
$c_{\text{omin}}$ (ppm)		631	595	525	589	457	451	457				
$c_{\text{omax}}$ (ppm)		734	880	670	660	660	589	536	435			302
$R_{\text{omin}}$ ( $\text{\AA}$ )		24.6	24.8	25.9	24.9	27	27.2	27				
$R_{\text{omax}}$ ( $\text{\AA}$ )		23.1	21.8	23.8	24	24	24.9	25.7	27.5	22		31.2

E (eV)	D	8.9	9	9.1	9.25	9.91	10.22	10.36	10.6	11.1	theor.
$c_{\text{omin}}$ (ppm)			235		252	240		246	216	170	
$c_{\text{omax}}$ (ppm)		229	276	224	288	242	240	246	216	170	
$R_{\text{omin}}$ ( $\text{\AA}$ )			33.8		33.	33.6		33.3	34.8	37.7	24.
$R_{\text{omax}}$ ( $\text{\AA}$ )		34.1	32.	34.3	31.6	33.5	33.6	33.3	34.8	37.7	24.



DESY

Abb. 7.11 Energieabhängigkeit von  $R_0$  für die Xenon M, M'- und D-Banden. Die schraffierten Bereiche ergeben sich aus der Korrektur auf Benzol-Absorption. 24064

Der kritische Radius für den Übertrag bei Anregung des Xenon-n=2-Exzitons ist nur sehr wenig größer als bei Anregung des n=1-Exzitons. Wir wollen abschätzen, wie weit dieses Ergebnis konsistent ist mit der Berechnung der Relaxationsrate  $k_{2 \rightarrow 1}$  von (Jo74). Mit  $k_{2 \rightarrow 1} = 2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  (Jo74),  $\tau_1 = 10^{-9}$  ( $10^{-8}$ ) s und  $\tau_2 = 8 \cdot \tau_1$  (Verhältnis der Oszillatorstärken) folgt: Der durch den zusätzlichen Zerfallskanal  $k_{2 \rightarrow 1}$  verkleinerte Radius  $R'_0$  (s. Gl. 3.21) für den Übertrag vom n=2-Exziton ist um einen Faktor 0.2 (0.14) kleiner als der vom n=1-Exziton  $R_{01}$ . Dies führt zu einer kritischen Konzentration  $c'_0 = 125$  (365)  $\cdot c_{01}$ . D. h., der Beitrag des Übertrags vom n=2-Exziton bei Konzentrationen  $c \approx c_{01}$  ist mit einigen Prozent praktisch nicht meßbar. Umgekehrt folgt mit  $R_{02} \leq 1.06 \cdot R_{01}$  (obere Grenze für  $R_{02}$  aus den Messungen) und  $\tau_1 = 10^{-9}$  ( $10^{-8}$ ) s eine Relaxationsrate von  $k_{2 \rightarrow 1} \sim 1.2 \cdot 10^{10}$  ( $10^9$ )  $\text{s}^{-1}$ . Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des theoretisch berechneten (Jo74) und wird als eine untere Grenze angesehen. Die niedrige Relaxationsrate ist jedoch konsistent mit der oben vermuteten Emission vom Xenon-n=2-Exziton; für diese Ausbeute erhält man einige Prozent, was zu den experimentellen Ergebnissen nicht im Widerspruch steht (s. Abb. 7.2 und 7.6).

## 8. Benzol in Xenon - Schichtdickenabhängigkeit

### 8.1 Vorbemerkungen

Im Rahmen dieser Experimente wurden auch einige Schichtdickenabhängigkeitsmessungen (d-Abh.) durchgeführt, die hier kurz diskutiert werden sollen. Das Ziel ist

- a) zu zeigen, daß Theorie und Experiment konsistent sind.
- b) Die Energieabhängigkeit des Energieübertrags zur Goldunterlage ist die gleiche wie zu den Gastmolekülen.
- c) Der Einfluß der Kontamination bei Sandwich-Proben und der Einfluß 2. Ordnung sollen demonstriert werden.

Für die Schichtdickenabhängigkeit der Lumineszenzintensität  $I(d)$  erwartet man bei fehlenden Verlusten an den Grenzflächen eine Abhängigkeit gemäß

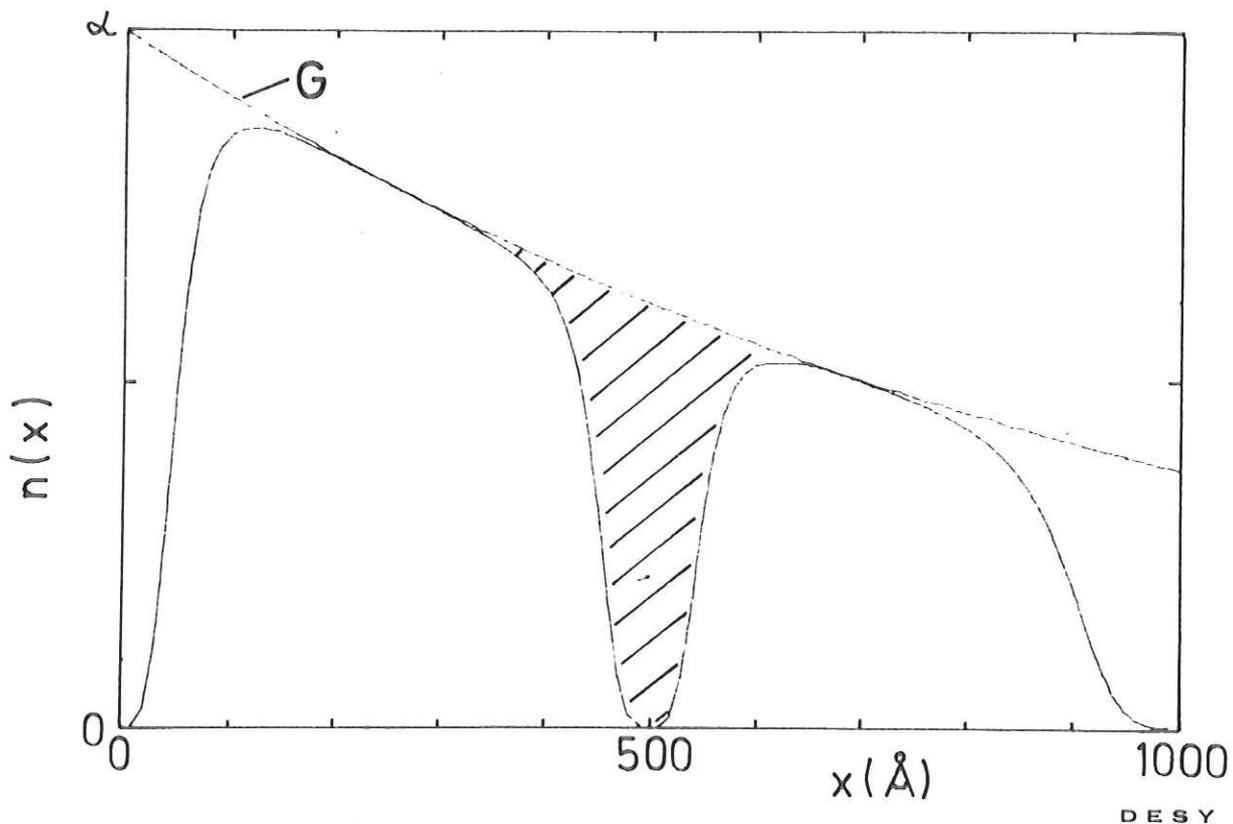
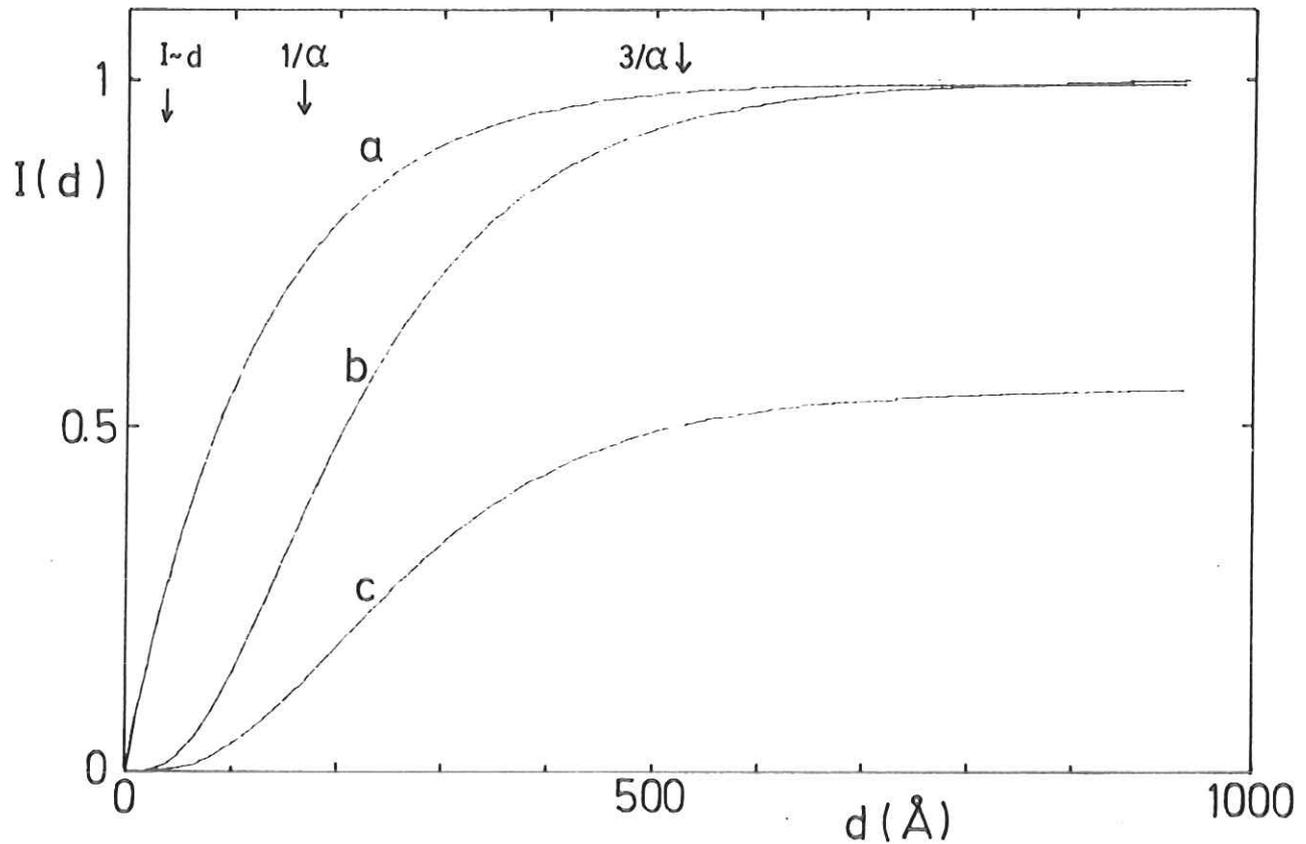
$$I(d) = 1 - \exp(-\alpha d), \quad (8.1)$$

wenn  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient ist. Für  $d \ll 1/\alpha$  ist  $I(d) \sim d$ . Bei  $d \approx 1/\alpha$  findet der Anstieg von  $I(d)$  mit  $d$  statt, für  $d \approx 3/\alpha$  ist etwa 19/20 der einfallenden Intensität absorbiert;  $d = 3/\alpha$  wird deswegen hier als Schichtdicke der Totalabsorption bezeichnet. Finden Verluste an der Goldunterlage statt, so wird für kleine Schichtdicken ein Intensitätsverlust zu beobachten sein. Die experimentelle Kurve wird sich der "verlustfreien" Kurve nähern bei  $d$ -Werten größer als die Summe von Schichtdicke der Totalabsorption und Reichweite des Einflusses der Rückseite. Für zusätzliche Oberflächenverluste wird die gesamte Intensität gedrückt, für sehr große Schichtdicken ergibt sich eine Lumineszenzausbeute  $< 1$ , der Anstieg wird zu größerem  $d$  verschoben. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 8.1 (oben) für das Diffusionsmodell verdeutlicht; die Ergebnisse für das Dipolmodell sind analog.

Abweichungen von diesem Verhalten findet man bei:

- a) einem großen Einfluß 2. Ordnung und
- b) Sandwich-Proben.

Zu a): Für hohe Anregungsenergien im Interbandbereich findet man erst bei großen Schichtdicken merkliche Lumineszenzintensität bedingt durch große Verluste der freien beweglichen Elektronen an der Goldunterlage. In der Schichtdickenabhängigkeit macht sich ein Anteil 2. Ordnung in einem Anstieg der Lumineszenzintensität mit  $d$  weit oberhalb der Eindringtiefe und der Reichweite des Einflusses der Rückseite bemerkbar. Dieser Effekt ist besonders deutlich für große Absorptionskoeffizienten (kleine Eindringtiefen). Bei Unkenntnis der Absolutwerte von  $I(d)$  fällt er bei kleinen Absorptionskoeffizienten praktisch nicht auf, da der Intensitätsanstieg mit  $d$  für 1. und 2. Ordnung etwa gleich verläuft.



DES Y

Abb. 8.1 Oben: Schichtdickenabhängigkeit der Lumineszenzintensität  $I(d)$  nach dem Diffusionsmodell berechnet mit  $\alpha = 5.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\ell = 100 \text{ \AA}$ . a: absorbierte Intensität (keine Verluste an den Grenzflächen), b: nur Verluste auf der Rückseite ( $V_d \rightarrow \infty$ ), c: Verluste an beiden Grenzflächen ( $V \rightarrow \infty$ ).  
 Unten: Stationäre Exzitonendichteverteilung  $n(x)$  nach dem Dipolmodell berechnet.  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d = 100 \text{ \AA}$ ,  $d^* = 200 \text{ \AA}$ ,  $d = 1000 \text{ \AA}$ . Der schraffierte Bereich zwischen der  $n(x)$ -Kurve und der Generationsverteilung G gibt die Verluste durch eine Kontaminationszwichenschicht bei  $x = 500 \text{ \AA}$  mit  $d_0 = 100 \text{ \AA}$  an.

Zu b): Als Sandwich-Proben werden solche Proben bezeichnet, die stückweise gedampft wurden und bei denen vor der Nachdampfung eine merkliche Kontamination von etwa 1-2 Atomlagen stattgefunden hat. Für eine dicke oberste Schicht oder kleine Eindringtiefen wird die Ausbeute gleich der erwarteten sein. Für Partialschichtdicken, die klein gegen die Eindringtiefe sind, wird sich jedoch eine verminderte Ausbeute ergeben, da auf der langen Strecke, auf der das einfallende Licht absorbiert wird, zwischendurch immer wieder Verluste auftreten. Dies ist - für das Dipolmodell - in Abb. 8.1 unten verdeutlicht (die Ergebnisse für das Diffusionsmodell sind analog). Während bei einer reinen Probe alle Intensität emittiert wird, fehlt bei einer Sandwich-Probe der schraffierte Bereich. Dieser Effekt wird für große Absorptionskoeffizienten klein, für kleine Absorptionskoeffizienten groß sein.

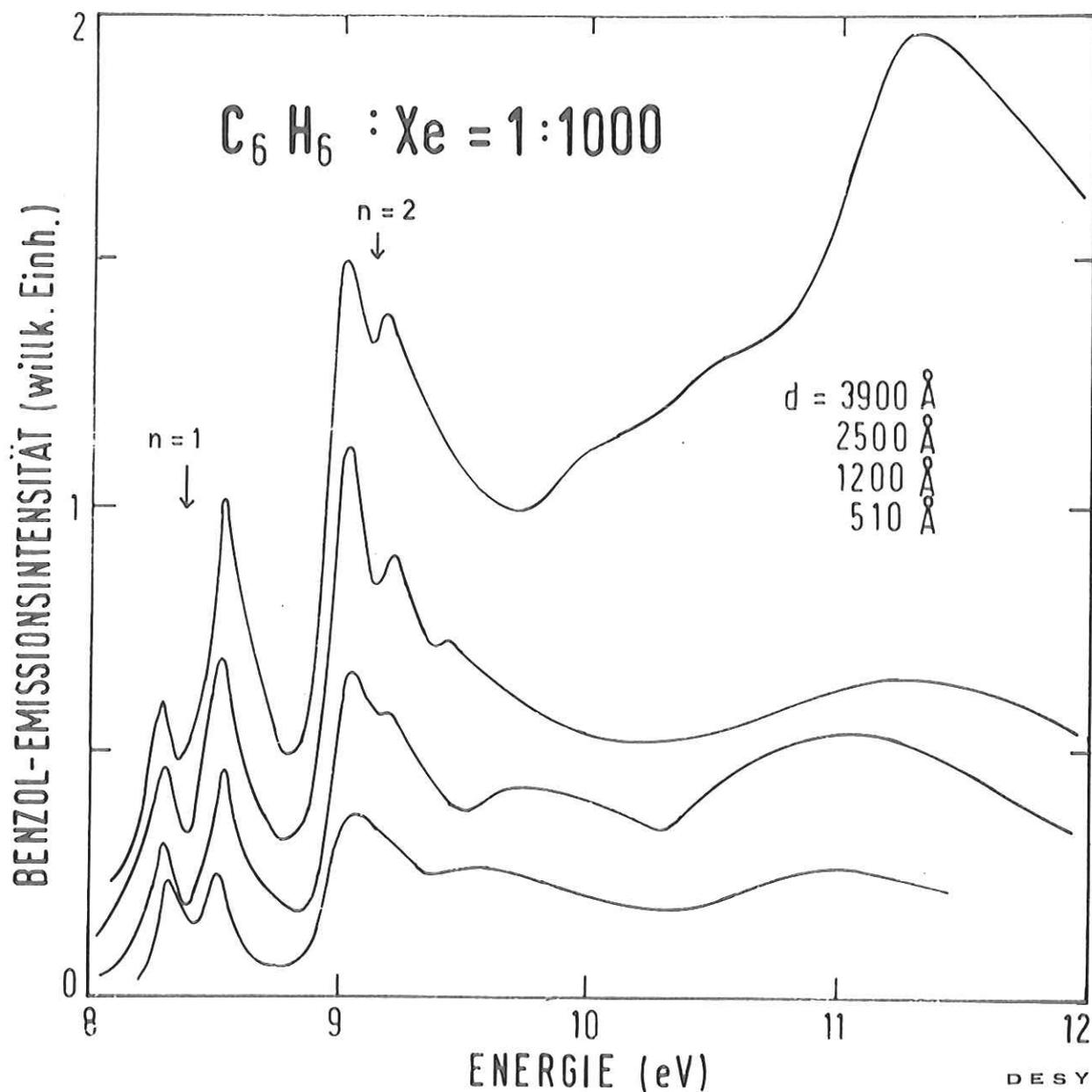
## 8.2. Meßergebnisse und Diskussion

In den Abbildungen 8.2 - 8.5 sind die Meßergebnisse dargestellt.

Abb. 8.2 zeigt die Anregungsspektren der Benzol-Emission von 1000 ppm Benzol in Xenon für Schichtdicken von 510, 1200, 2500 und 3900 Å. Die Spektren sind normiert auf einfallende Intensität. Es handelt sich um Sandwich-Proben, ein Anteil 2. Ordnung ist ebenfalls vorhanden. Die Spektren zeigen im Exzitonbereich die bereits bekannten Strukturen: Minima an den Stellen der Xenon-Exziton (8,36 und 9,05 eV) und am Absorptionsminimum zwischen den Exzitonlinien, Maxima an den hoch- und niederenergetischen Flanken der Exziton. Der Anstieg zu höheren Energien wird zum Teil durch unvollständig gesättigten Einfluß der Kontamination verursacht. Die Spektren wurden immer von kurzen zu langen Wellenlängen, d.h. von großen zu kleinen Energien gefahren, so daß im nichtstationären Zustand die Kontaminationstilgung bei kleinen Energien stärker ist. Alle Spektren zeigen aber für feste Energien denselben Kontaminationseinfluß.

Abb. 8.3 zeigt ebenfalls Anregungsspektren der Benzol-Emission von 1000 ppm Benzol in Xenon für Schichtdicken von 170, 340, 835 und 4000 Å, normiert auf einfallende Intensität. Es handelt sich für jede Schichtdicke um eine neu aufgedampfte Probe. Der Anteil höherer Ordnungen ist sehr groß (mit demselben Gitter, mit dem diese Spektren gemessen wurden, wurden auch die Spektren der Abb. 4.3 und 4.4 gemessen). Der Einschub zeigt die Übersichtsspektren für  $d = 835$  und  $4000$  Å im Energiebereich von 7 - 17 eV. Die gestrichelten Kurven sind auf 2. Ordnung korrigierte Spektren. Dabei wurde angenommen, daß bei  $\sim 8$  eV der Anteil 2. Ordnung im direkten Spektrum 5 % betrug:

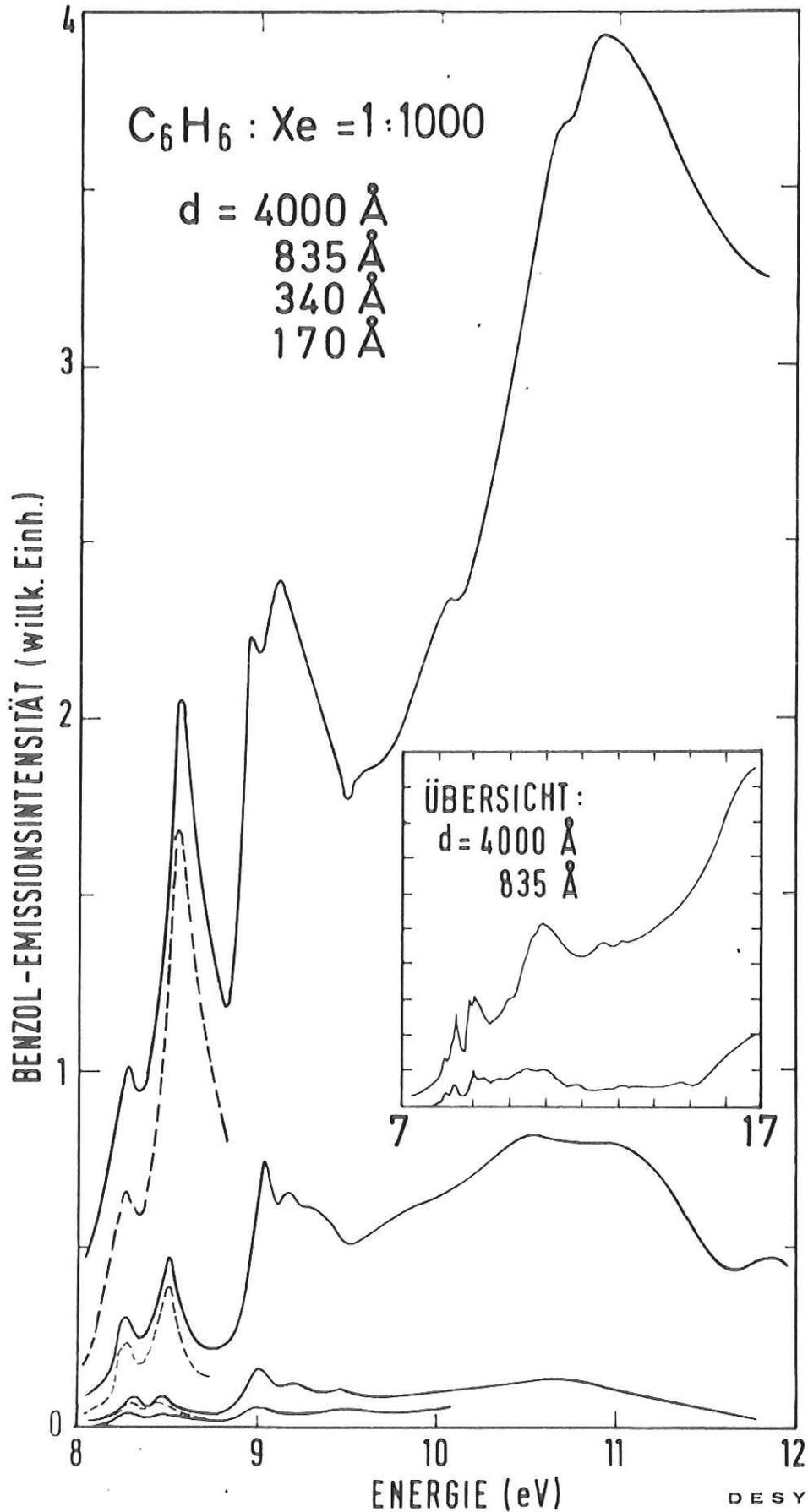
$$I_{\text{korr}}(E) = I_{\text{meß}}(E) - 0.05 I_{\text{meß}}(2E). \quad (8.2)$$



DESY

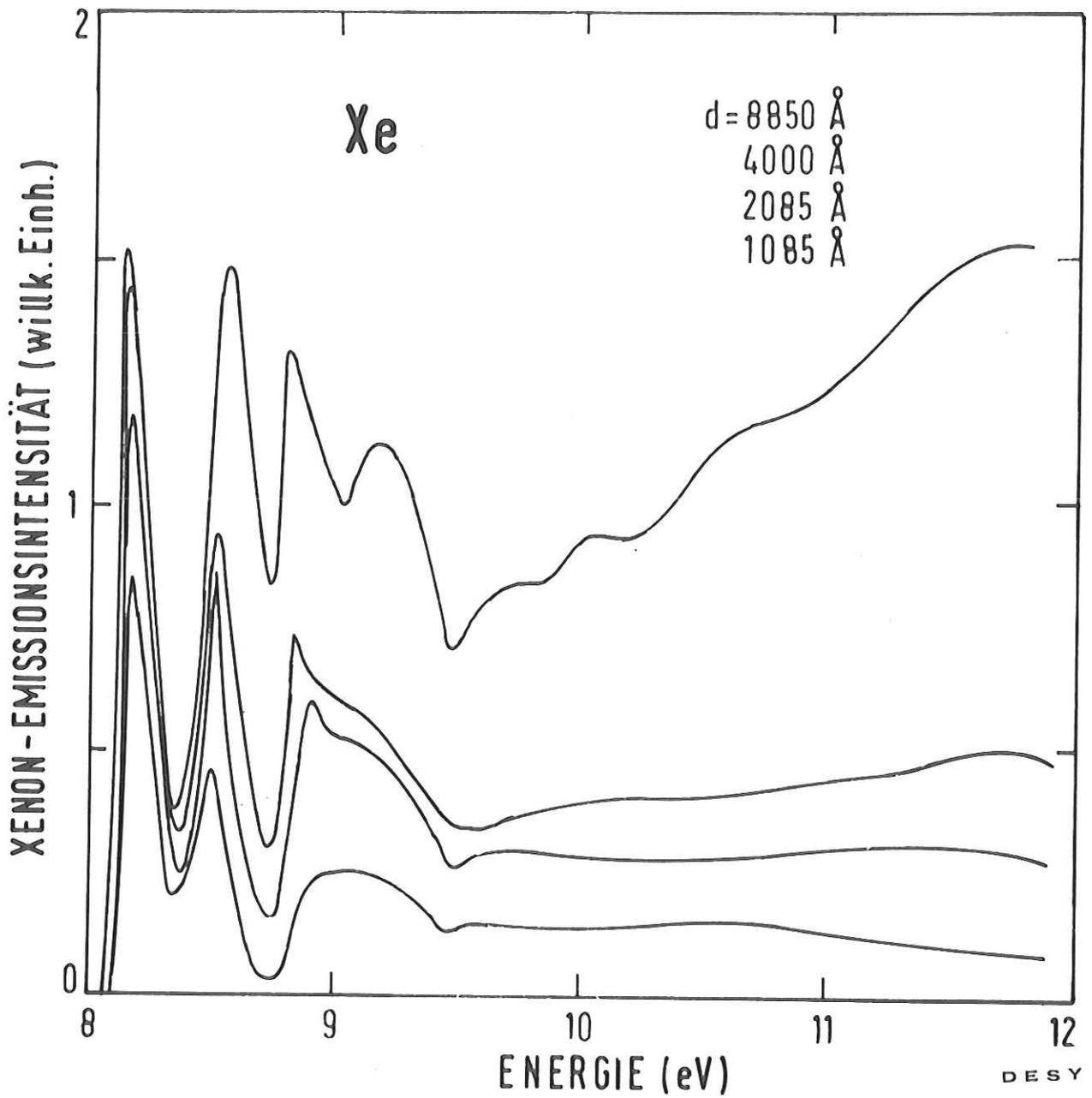
(24156)

Abb. 8.2 Anregungsspektren der Benzol-Emission für 1000 ppm Benzol in Xenon in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Es handelt sich um Sandwich-Proben. Die Lagen der Xenon-n=1- und n=2-Exzitonen sind gekennzeichnet.



(24175)

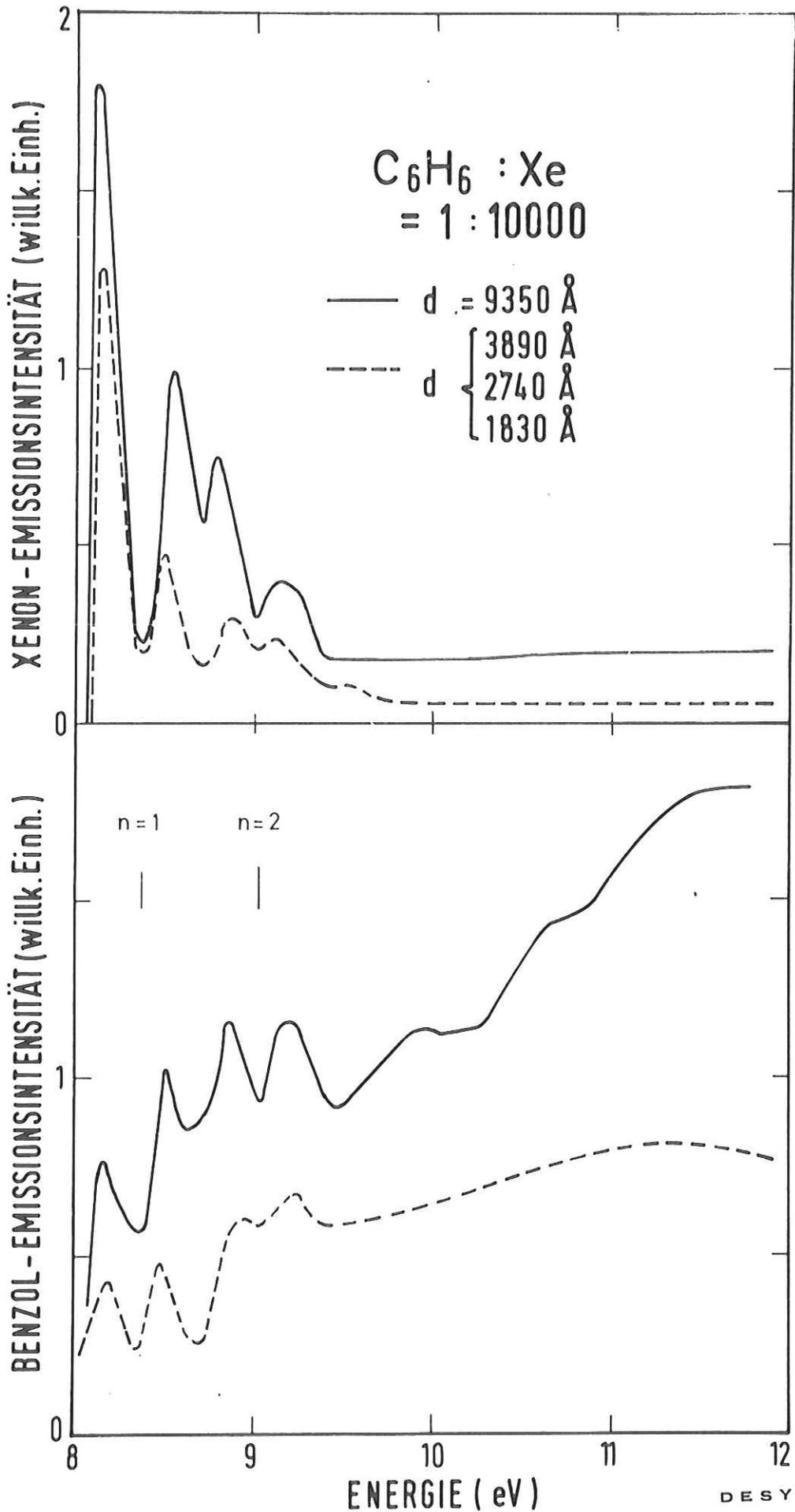
Abb. 8.3 Anregungsspektren der Benzol-Emission für 1000 ppm Benzol in Xenon in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Einschub: Übersichtsspektren für  $d=835$  und  $4000 \text{ \AA}$ . Die Proben sind in einem Stück aufgefroren. Bei den gestrichelten Kurven wurde auf einen Anteil von 5% 2. Ordnung bei  $\sim 8.5 \text{ eV}$  korrigiert (Gl. 8.2).



DESY

24166

Abb. 8.4 Anregungsspektren der Xenon-Emission von reinem Xenon in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Es handelt sich um Sandwich-Proben.



24167

Abb. 8.5 Anregungsspektren der Xenon- (oben) und der Benzol-Emission (unten) für 100 ppm Benzol in Xenon in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Es handelt sich um Sandwich-Proben.

Dabei wird allerdings gleichgesetzt:

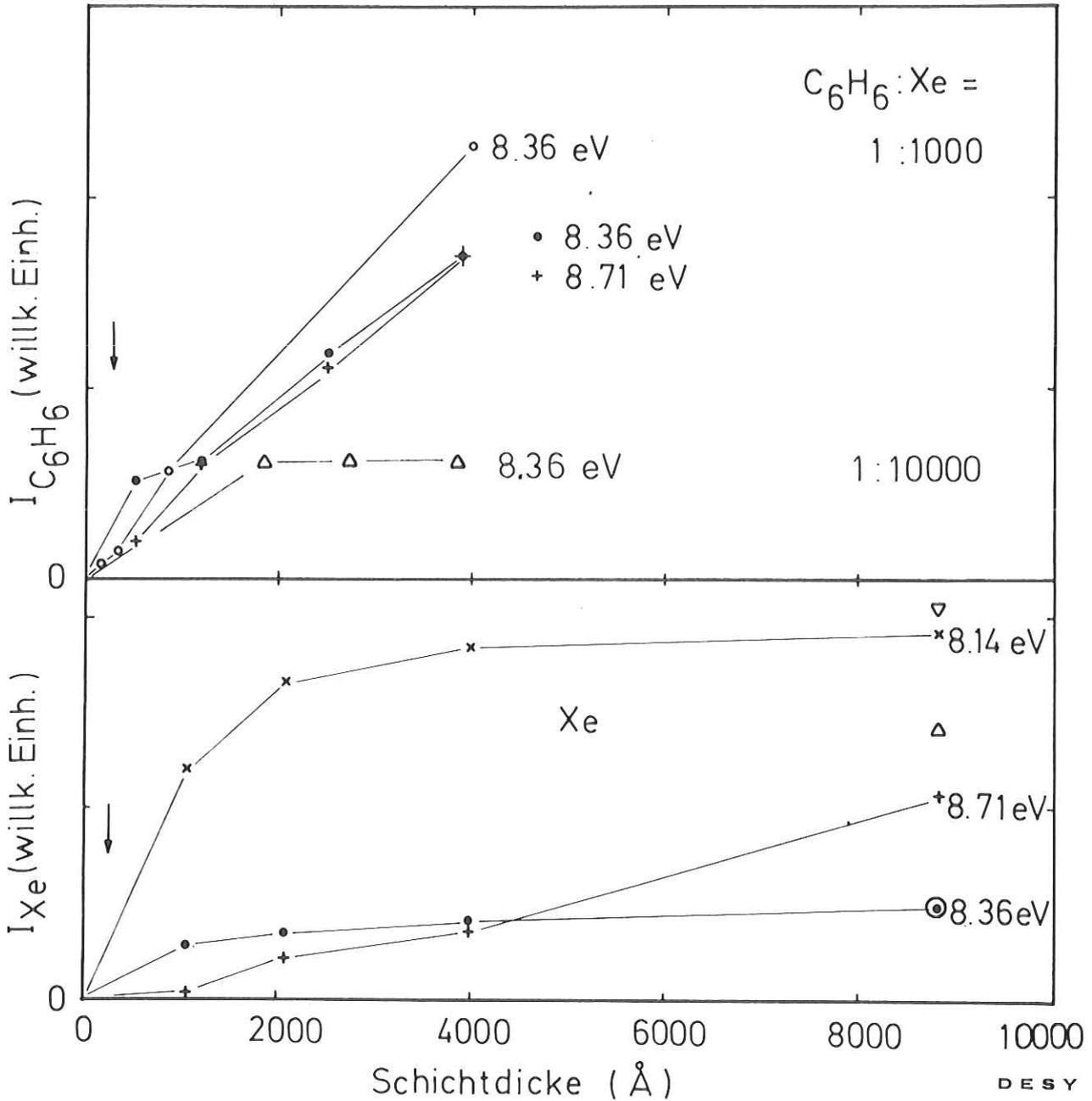
$$I_{\text{meß}}(E) = \frac{I_{\text{C}_6\text{H}_6}^{1.0.}(E) + I_{\text{C}_6\text{H}_6}^{2.0.}(E)}{I_0^{1.0.}(E) + I_0^{2.0.}(E)} = \frac{I_{\text{C}_6\text{H}_6}(E)}{I_0(E)} + 0.05 \cdot \frac{I_{\text{C}_6\text{H}_6}(2E)}{I_0(2E)}$$

wobei  $I_0$  die einfallende Intensität ist. Da wir den Anteil  $I_0^{2.0.}(E)$  nicht aus dem gemessenen direkten Spektrum abtrennen können, ist eine exakte Korrektur nicht möglich.

Abb. 8.4 zeigt Anregungsspektren der Xenon-Emission von reinem Xenon ( $T = 5 \text{ K}$ ) für Schichtdicken von 1085, 2085, 4000 und 8805 Å, normiert auf einfallende Intensität. Es handelt sich um Sandwich-Proben, der Einfluß 2. Ordnung ist sehr gering. Der Anstieg des  $d = 8850 \text{ Å}$  - Spektrums zu hohen Energien wird hauptsächlich durch ungesättigten Kontaminationseinfluß verursacht.

Abb. 8.5 zeigt Anregungsspektren sowohl der Xenon- als auch der Benzol-Emission für 100 ppm Benzol in Xenon für  $d = 1830, 2740, 3840 \text{ Å}$  (gestrichelt) und  $d = 8350 \text{ Å}$  (durchgezogen), normiert auf einfallende Intensität. Es handelt sich um Sandwich-Proben, der Einfluß 2. Ordnung ist sehr gering. Für die drei kleineren Schichtdicken wird eine mittlere Kurve angegeben: der geringe Intensitätszuwachs bei diesen Schichtdicken war die hauptsächliche Ursache für starke Streuungen der Meßkurven ohne Systematik bezüglich der Schichtdicke. Der Anstieg der Benzol-Emissionsintensität bei hohen Energien und die insgesamt hohe Intensität des  $d = 9350 \text{ Å}$  - Spektrums sind auf ungesättigten Kontaminationseinfluß zurückzuführen.

Das erwartete Verhalten der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Schichtdicke ist am deutlichsten bei den Anregungsspektren reinen Xenons zu sehen. In Abb. 8.6 ist unten die  $d$ -Abh. der Intensität für drei Energien aufgetragen. Für 8,36 eV ist der Absorptionskoeffizient groß ( $\alpha \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ), für 8,71 eV sehr klein ( $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), für 8,14 eV hat  $\alpha$  einen mittleren Wert (Größenordnung  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , siehe dazu auch die Diskussion der niederenergetischen Absorptionsbande bei 8,14 eV für  $T = 5 \text{ K}$  in Kap. 5.). Wie erwartet (und mit den Vorhersagen der beiden Modelle verträglich) findet man: eine niedrige Endintensität  $I(d \rightarrow \infty)$  und einen Anstieg auf diesen Wert bei kleinen Schichtdicken für 8,36 eV; hohes  $I(d \rightarrow \infty)$  und einen Anstieg auf diesen Wert bei mittlerem  $d$  für 8,14 eV; für 8,71 eV steigt die Intensität praktisch linear mit  $d$  an. Auf einen direkten Vergleich mit der Theorie wurde verzichtet, da die Ergebnisse wie bei der Berechnung der Anregungsspektren sehr empfindlich von den exakten Werten für  $\alpha$  abhängen.



24437

Abb. 8.6 Schichtdickenabhängigkeit der Lumineszenzintensität.  
 Oben: Benzol-Emission von 1000 ppm Benzol in Xenon für 8.36 eV (•) und 8.71 eV (+) (s. Abb. 8.2) und 8.36 eV (o) Anregungsenergie (s. Abb. 8.3). Benzol-Emission von 100 ppm Benzol in Xenon für 8.36 eV (Δ) Anregungsenergie (s. Abb. 8.5). Die relativen Maßstäbe sind willkürlich.  
 Unten: Xenon-Emission von reinem Xenon für 8.14 eV (x und ▽), 8.36 eV (• und o) und 8.71 eV (+ und Δ) Anregungsenergie. x•+: s. Abb. 8.4; ▽oΔ: Proben in einem Stück gedampft (vgl. auch Abb. 4.5). Die Pfeile markieren die Stelle der Totalabsorption für das Xenon-n=1-Exziton (8.36 eV)

Der energieabhängige Energieübertrag zur Goldunterlage ist den Messungen an 1000 ppm Benzol in Xenon und an reinem Xenon zu entnehmen. Für 1000 ppm Benzol in Xenon (Abb. 8.2 und 8.3) ist bei kleinen  $d$  die Intensität der Maxima an den Flanken des  $n=1$ -Exzitons etwa gleich, während mit steigender Schichtdicke das hochenergetische Maximum stärker ansteigt als das niederenergetische. Gleiches gilt für den Vergleich für den Bereich des  $n=2$ -Exzitons. Auch für reines Xenon (Abb. 8.4) sieht man, daß der Abfall der Intensität mit steigender Energie für kleine  $d$  stärker ist als für große. Dies bestätigt zusätzlich, daß die Energieabhängigkeit ein Matrix-intrinsischer Effekt ist, da sie sich bei so verschiedenen Akzeptoren wie Benzol, Gold,  $N_2$ ,  $O_2$ , ... in gleicher Weise zeigt. Wegen der Unsicherheit in den Absolutwerten für  $\alpha$  ist allerdings zur quantitativen Analyse das Studium des Übertrags zu Gastmolekülen geeigneter.

Den Einfluß 2. Ordnung auf  $I(d)$  ist den Messungen an 1000 ppm Benzol in Xenon zu entnehmen. In Abb. 8.6 ist oben  $I(d)$  für die Energie des  $n=1$ -Exzitons (8,36 eV) und des Absorptionsminimums (8,71 eV) aufgetragen. Bei den Werten für die in einem Stück präparierten Proben (Abb. 8.3) sind die nicht auf 2. Ordnung korrigierten Werte eingetragen; die korrigierten Werte zeigen das gleiche Verhalten mit  $d$ . Wie auf Grund des niedrigen Absorptionskoeffizienten erwartet, steigt  $I(d)$  für 8,71 eV linear mit  $d$  an. Dagegen widerspricht die  $d$ -Abh. für 8,36 eV jeder Theorie. Wir führen dieses Verhalten auf den mit steigender Schichtdicke zunehmenden Einfluß 2. Ordnung zurück. Die  $d$ -Abh. für 100 ppm Benzol in Xenon wurde bei geringerem Anteil 2. Ordnung gemessen, sie zeigt das erwartete Verhalten.

In Abb. 8.6 unten ( $I(d)$  für reines Xenon) sind für  $d = 8850 \text{ \AA}$  die Intensitäten eingezeichnet (offene Symbole), die für Proben erhalten wurden, die in einem Stück gedampft wurden. Die Anpassung geschah bei 8,36 eV. Man erkennt, daß für die Sandwich-Probe die Intensität für 8,71 eV (kleiner Absorptionskoeffizient) deutlich niedriger ist als für die reinen Proben, der Einfluß der Kontaminations-zwischenschichten tilgt die Intensität.

## 9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen des Energieübertrags in Benzol-dotierten festen Edelgasen berichtet.

Für Benzol-dotiertes festes Xenon wurden die Photolumineszenz-Anregungsspektren sowohl von der Xenon-Emission als auch von der der Benzol-Gastmoleküle gemessen. Der Photonenenergiebereich - 8 bis 12 eV - umfaßte die Anregung der Xenon-Exzitonen und Interbandübergänge; die Benzol-Konzentration variierte von 50 - 1000 ppm; die Präparationstemperatur war  $\sim 5$  K. Zum Vergleich mit höheren Präparationstemperaturen ( $T \sim 15$  K) wurden die Anregungsspektren der Xenon-Emission für 8 - 9,3 eV (Exzitonenbereich) und Benzolkonzentrationen  $\leq 100$  ppm untersucht.

Die gemessenen Anregungsspektren zeigen im Exzitonenbereich zahlreiche scharfe Strukturen: durch Kontaminationsbelegung der Proben wird die Emissionsintensität getilgt, und zwar besonders effektiv, wenn der Absorptionskoeffizient groß und somit die Dichte der angeregten Zustände in der Nähe der Oberfläche groß ist. Der Energieübertrag zur Kontaminationsbelegung liefert bei undotierten Proben Information über das dynamische Verhalten der Exzitonen, wie Werte für Diffusionslängen im reinen Kristall und kritische Radien für Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Da der Absorptionskoeffizient und der Zustand der Oberfläche der Proben nicht genau genug bekannt sind, sind diese Werte mit großen Fehlern behaftet und detailliertere Untersuchungen z.B. der Energieabhängigkeit sind nur bedingt möglich.

Genauere Aussagen dagegen kann man machen, wenn die Xenon-Proben gezielt mit Benzol dotiert werden: Mit steigender Benzol-Konzentration wird die Xenon-Emission getilgt, die der Gastmoleküle wird intensiver. Dies wird auf einen effektiven Energieübertrag von der Xenon-Matrix auf die Benzol-Gastmoleküle zurückgeführt. Der Energieübertrag wird mit steigender Anregungsenergie im Exzitonenbereich kontinuierlich effektiver. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der relativen Matrixausbeute  $Y_R$ , des Tilgungsfaktors  $Q$  und des Verhältnisses  $\Gamma$  folgt, daß wenigstens für  $T = 5$  K Diffusion freier Exzitonen nicht der dominierende Übertragungsmechanismus ist. Für den Energieübertrag und die Relaxation innerhalb der Xenon-Matrix ergibt sich folgendes Bild: Die getrappten Exzitonen, die mit der niedrigsten Absorptionsenergie praktisch direkt in hochangeregte Schwingungszustände des 2-atomigen Moleküls angeregt werden, tragen für alle Anregungsenergien mit einem Beitrag gemäß einem kritischen Radius von 28-29 Å bei. Mit steigender Anregungsenergie können die freien, durch Absorption erzeugten Exzitonen diffundieren ( $\ell_0 \approx 25 \dots 110$  Å für  $T = 5$  K,  $\ell_0 \approx 25 \dots 260$  Å für  $T = 15$  K), die gesamte Übertragungswahrscheinlichkeit wird erhöht. Die für  $T = 5$  K gemessene schwächere Tilgung wird auf kleinere Kristallite zurückgeführt, die man bei dieser Präparationstemperatur erhält und die den Diffusionsprozeß begrenzen

können. Die Zeitdauer bis zum Trapping-Prozeß wächst proportional zur Anregungsenergie. Als Relaxationsrate erhält man  $\sim 3 \cdot 10^{11}$  eV/s; dieser Wert ist konsistent mit der Lebensdauer freier Exzitonen bzgl. Phononstreuung. Der Wert für die Diffusionskonstante  $D$  von  $0,1 \dots 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ist verträglich mit der Annahme einer diffusen Exzitonbewegung. Für das Verhältnis  $\Gamma(E)$  und die Übertragungseffektivität  $T(E)$  findet man eine Überhöhung an der Stelle des Xenon- $n=1$ -Exzitons. Dies wird auf einen Rücktransfer von der Kontaminationsbelegung, die an den Stellen der Exzitonen maximal angeregt ist, zum Benzol zurückgeführt; der kritische Radius ist von derselben Größenordnung wie für den Übertrag von Xenon auf Benzol.

Für Benzol-dotiertes Krypton wurden die Photolumineszenz-Anregungsspektren im Bereich  $9,8 - 14,6$  eV gemessen. Die Konzentration variierte von  $50 - 1000$  ppm, die Präparationstemperatur war  $\sim 5$  K. Die Auswertung ergibt qualitativ das gleiche Bild wie für Xenon. Die getrappten Exzitonen tragen gemäß  $R_0 \approx 21 - 22 \text{ \AA}$  zum Übertrag bei, für die freien Exzitonen erhält man Diffusionslängen bis zu  $\sim 300 \text{ \AA}$  ( $n=2$ -Exziton).

Zur Überprüfung des theoretisch berechneten Wertes für den kritischen Radius für den Energieübertrag von Xenon zu Benzol wurde der Energieübertrag zwischen diesen beiden Zentren in einer Argon-Matrix untersucht; in diesem System erwartet man eine wesentlich geringere Wanderung der Anregungsenergie innerhalb der Donatoren. Die theoretisch erwarteten Werte für  $R_0$  wurden im Prinzip bestätigt. Man erhält für den Übertrag von Xenon-Atomen  $\sim 24 \text{ \AA}$ . Für Xenon-Moleküle wurden  $\sim 33 \text{ \AA}$  gemessen; dieser Wert kann wegen einer möglichen Störung bei der Bildung der Emissionszentren durch die Benzol-Dotierung scheinbar erhöht sein, der wahre Wert mag näher beim theoretisch abgeschätzten ( $\sim 24 \text{ \AA}$ ) liegen. Die Relaxationsrate vom Xenon- $n=2$ - zum  $n=1$ -Exziton wurde zu  $\sim 1,2 \cdot 10^{10}$  ( $10^9$ )  $\text{s}^{-1}$  abgeschätzt.

Im "reinen" System Xenon in Argon wurde die Emission vom Xenon  $n'=1$ -Exziton bei  $\sim 1250 \text{ \AA}$  identifiziert. Die Stokesverschiebung beträgt  $\sim 0,66$  eV (vgl.  $0,75$  eV für  $n=1$ ). Eine Emission vom Xenon- $n=2$ -Exziton kann nicht ausgeschlossen werden. Das Intensitätsverhältnis aller Xenon-Emissionsbanden -  $1250 \text{ \AA}$ ,  $1460 \text{ \AA}$ ,  $1640 \text{ \AA}$  und  $1720 \text{ \AA}$  - hängt stark von der Anregungsenergie ab, die Banden werden konkurrierend angeregt. Das Emissionszentrum der  $1640 \text{ \AA}$ -Bande wird diskutiert.

An Hand der Schichtdickenabhängigkeit der Anregungsspektren von Benzol-dotiertem Xenon ( $c = 1000, 100$  ppm) und reinem Xenon wird die Energieabhängigkeit des Energieübertrags, die für die Wechselwirkung zwischen Edelgasexziton und Benzol-Gastmolekül bzw. Kontaminationsbelegung der Oberfläche gefunden wurde, auch für die Wechselwirkung mit der Goldunterlage bestätigt. Die gemessene Schichtdickenabhängigkeit entspricht der theoretischen Erwartung. Der Einfluß der Probenpräparation ("Sandwich-Probe") und der höheren Ordnungen des Primärmonochromators werden diskutiert.

10. Anhang

Tabellen der Größen  $Y_R$ ,  $Q$ ,  $\Gamma$  und  $T$ .  $Y_R$  und  $Q$  sind absolut,  $\Gamma$  und  $T$  in willkürlichen Einheiten angegeben.

1. Xenon a) 5 K

	E (eV) → c (ppm)↓	8.14	8.36	8.57	8.71	8.77	9.03	9.15
$Y_R$	0	1	1	1	1	1	1	1
	50	0.85	0.83	0.82	0.73	0.72	0.81	0.65
	100	0.75	0.83	0.62	0.59	0.59	0.54	0.5
	200	0.62	0.41	0.43	0.33	0.32	0.27	0.25
	500	0.22	0.25	0.06	0.06	0.07	0.05	0.08
	1000	0.2	0.08	0.02	-	-	-	-
$Q$	0	0	0	0	0	0	0	0
	50	0.18	0.21	0.22	0.37	0.4	0.24	0.53
	100	0.34	0.21	0.61	0.71	0.7	0.87	1
	200	0.63	1.42	1.34	2.03	2.15	2.72	3.08
	500	3.63	3.03	20.7	37.5	14.2	17.5	12.2
	1000	4.13	11.1	42.5	-	-	-	-
$\Gamma$	0	0	0	0	0	0	0	0
	50	0.08	0.2	0.15	0.17	0.19	0.22	0.22
	100	0.13	0.45	0.2	0.25	0.22	0.31	0.33
	200	0.2	1.2	0.53	0.83	0.8	1.28	1
	500	0.5	2	5.33	6.45	5.8	7.03	5.4
	1000	0.9	17	19.3	-	-	-	-
$T$	0	-	-	-	-	-	-	-
	50	0.46	0.95	0.68	0.46	0.47	0.92	0.41
	100	0.4	2.14	0.32	0.35	0.31	0.36	0.33
	200	0.32	0.99	0.39	0.41	0.37	0.47	0.32
	500	0.14	0.81	0.37	0.43	0.41	0.62	0.44
	1000	0.22	1.53	0.46	-	-	-	-

b) 15 K

	E (eV) → c (ppm)↓	8.2	8.36	8.57	8.83	8.9	9.03	9.1
$Y_R$	0	1	1	1	1	1	1	1
	50	0.79	0.66	0.48	0.43	0.39	0.34	0.3
	100	0.77	0.42	0.37	0.33	0.28	0.2	0.19

2. Krypton

	E (eV) → c (ppm)↓	9.93	10.19	10.43	10.51	10.6	10.87	11.06	11.22	11.41
Y <sub>R</sub>	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	50	0.96	0.93	0.85	0.87	0.79	0.86	0.59	0.53	0.63
	200	0.76	0.58	0.44	0.4	0.36	0.36	0.19	0.21	0.21
	400	0.61	0.27	0.2	0.17	0.16	0.15	0.09	0.07	0.13
	1000	0.13	0.05	0.02	-	-	-	-	-	-
Q	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	50	0.05	0.07	0.18	0.15	0.26	0.16	0.71	0.89	0.6
	200	0.32	0.74	1.29	1.48	1.79	1.67	4.41	3.72	3.74
	400	0.63	2.75	4.07	5.06	5.41	5.67	10.6	14.4	7
	1000	6.46	17.9	42.5	-	-	-	-	-	-
Γ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	50	0.05	0.4	0.14	0.15	0.18	0.96	0.39	-	-
	200	0.11	0.93	0.55	0.66	0.77	4.33	1.55	1.52	1.27
	400	0.26	3.67	1.92	2.55	3.3	11.3	6.07	9.77	4.02
	1000	1.51	18.8	16.5	-	-	-	-	-	-
T	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50	0.97	5.6	0.78	1	0.69	5.4	0.55	-	-
	200	0.36	1.26	0.42	0.45	0.43	1.32	0.35	0.41	0.34
	400	0.42	1.34	0.47	0.5	0.5	1.9	0.57	0.68	0.58
	1000	0.23	1.06	0.4	-	-	-	-	-	-

3. Xenon in Argon - Meßwerte für  $Y_R$

a) M-Bande 1460 Å (8.5 eV)

E (eV) → c (ppm)↓	8.96	9.1	9.25	9.89	9.92	10.3	10.56	10.8
0	1	1	1	1	1	1	1	1
83	0.75	0.75	0.63	0.86	0.65	0.67	0.66	0.63
200	0.57	0.58	0.53	0.55	0.49	0.49	0.5	0.52
350	0.47	0.46	0.49	0.4	0.43	0.38	0.38	0.36
500	0.32	0.31	0.29	0.24	0.21	0.23	0.25	0.26
Art der Struktur	Sch	Max	Sch	Sch	Max	Max	Max	Max

b) D-Bande 1640 Å (7.5 eV)

E (eV) → c (ppm)↓	8.9	9	9.1	9.25	9.91	10.22	10.36	10.6	11.1
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
83	0.65	0.63	0.62	0.66	0.64	0.63	0.65	0.57	0.48
200	0.2	0.24	0.21	0.29	0.26	0.27	0.26	-	-
350	0.13	0.15	0.09	0.14	0.13	0.12	0.12	0.1	0.09
500	-	0.08	0.09	0.07	-	-	-	-	-
Art der Struktur	Sch	Max	Min	Max	Max	Max	Max	Max	Max

c) M'-Bande 1250 Å (9.9 eV)

E (eV) → c (ppm)↓	10.56	10.8
0	1	1
83	0.6	0.48
200	0.38	
500	0.19	
Art der Struktur	Max	Max

Max = Maximum, Min = Minimum, Sch = Schulter

Literaturverzeichnis

- ABS76 Ch. Ackermann, R. Brodmann, A. Suzuki, G. Zimmerer und U. Hahn, phys.stat.sol. (b) 74, 579 (1976), Vorabdruck DESY SR-75/13
- ABT76 Ch. Ackermann, R. Brodmann, G. Tolkiehn, G. Zimmerer, R. Haensel und U. Hahn, J.Lum. 46, 315 (1976), Vorabdruck DESY SR-75/11
- AGG75 T.N. Agrawal, R.K. Gupta und G.L. Gupta, phys.stat.sol. (b) 68, 307 (1975)
- AM64 P. Avakian und R.E. Merrifield, Phys.Rev.Lett. 13, 541 (1964)
- Ba62 G. Baldini, Phys.Rev. 128, 1562 (1962)
- Ba65 G. Baldini, Phys.Rev. 137, A508 (1965)
- Ba73 U. Backhaus, Diplomarbeit Universität Hamburg 1973, Int. Bericht DESY F41-73/11
- Br74 R. Brodmann, Diplomarbeit Universität Hamburg 1974
- BHH74 R. Brodmann, R. Haensel, U. Hahn, U. Nielsen und G. Zimmerer, Chem.Phys.Lett. 29, 250 (1974)
- BP72 Brockhaus ABC Physik, VEB F.A. Brockhaus Verlag, Leipzig 1972
- BTZ76 R. Brodmann, G. Tolkiehn und G. Zimmerer, phys.stat.sol. (b) 73, K99 (1976)
- BW64 K.W. Benz und H.C. Wolf, Z. Naturf. 19a, 177 (1964)
- Ch43 S. Chandrasekhar, Rev.Mod.Phys. 15, 1 (1943)
- Cr71 M. Creuzburg, Sol.State Commun. 9, 665 (1971)
- De53 D.L. Dexter, J.Chem.Phys. 21, 863 (1953)
- Do68 J.D. Dow, Phys.Rev. 147, 962 (1968)
- Ei73 Ch. Eitenmüller, Diplomarbeit Universität Hamburg 1973, Int. Bericht DESY F41-73/8
- EFK68 Y. Elkana, J. Feitelson und E. Katchalski, J.Chem.Phys. 48, 2399 (1968)
- Fö48 Th. Förster, Ann.d.Phys. 2, 55 (1948)
- Fö49 Th. Förster, Z. Naturf. 4, 321 (1949)
- Fö65 Th. Förster in Modern Quantum Chemistry III, Hrsg. O. Sinanoğlu (academic. N.Y. 1965) S. 93
- FB75 I.Ya. Fugol und A.G. Belov, Solid State Commun. 17, 1125 (1975)
- FBS75 I.Ya. Fugol, A.G. Belov, E.V. Savchenko und Yu.B. Poltoratsky, Low Temp. Phys. 1, 203 (1975)
- FM68 F.W. Felix und K. Meier, Z. Naturf. 22a, 2075 (1968)
- Go69 R.P. Godwin in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 51, 1 Hrsg.: G. Höhler, Springer, Berlin (1969)
- GK75 S.I. Golubov und Yu.V. Konobev, phys.stat.sol. (b) 70, 373 (1975)

- GRJ73a A. Gedanken, B. Raz und J. Jortner, J.Chem.Phys. 58, 1178 (1973)
- GRJ73b A. Gedanken, B. Raz und J. Jortner, J.Chem.Phys. 59, 5471 (1973)
- Ha74 U. Hahn, Diplomarbeit Universität Hamburg 1974
- Ha75 A. Harmsen, Diplomarbeit Universität Hamburg 1975,  
Int. Bericht DESY F41-75/04
- He51 M.Hebb, Phys.Rev. 81, 702 (1951)
- He71 J. Heber, phys.stat.sol. (b) 48, 319 (1971)
- HC76 D. Haarer und G. Castro, J.Lum. 46, im Druck
- HCB74 J. Hanus, F. Coleti, A.M. Bonnot und J.M. Debever, in:  
Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch, R. Haensel und  
C. Kunz, Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974, S. 341
- HJ73 Y.-P. Hsu und P.M. Johnson, J.Chem.Phys. 59, 136 (1973)
- HK67 R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew. Physik 23, 276 (1967)
- HKK70 R. Haensel, G. Keitel, E.E. Koch, M. Skibowski und P. Schreiber,  
Opt.Comm. 2, 59 (1970)
- Jo74 J. Jortner, in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg. E.E. Koch,  
R. Haensel und C. Kunz, Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974, S. 263
- Kn63 R.S. Knox, Theory of Excitons, (Academic Press, New York und London, 1963)
- KBS70 B. Katz, M. Brith, B. Sharf und J. Jortner, J.Chem.Phys. 52, 88 (1970)
- KO72 E.E. Koch und A. Otto, Chem.Phys.Lett. 12, 476 (1972)
- KRS74 E.E. Koch, B. Raz, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski und  
W. Steinmann, Jap.J.Appl.Phys.Suppl. 2, 779 (1974)
- KS65 R.G. Kepler und A.C. Switendick, Phys.Rev.Lett. 15, 56 (1965)
- Ma71 M. Martin, J.Chem.Phys. 54, 3289 (1971)
- Mu70 R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 52, 5170 (1970)
- MRJ74 I. Messing, B. Raz und J. Jortner, in: Vacuum Ultraviolet Radiation  
Physics, Hrsg.: E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz, Pergamon-Vieweg,  
Braunschweig, 1974, S. 40
- NMN74 T. Nanba, N. Miura und N. Nagasawa, J.Phys.Soc.Jap. 36, 158 (1974)
- NN74a T. Nanba und N. Nagasawa, J.Phys.Soc.Japan 36, 1216 (1974)
- NN74b N. Nagasawa und T. Nanba, Opt.Comm. 11, 152 (1974)
- NNU74 T. Nanba, N. Nagasawa und M. Ueta, J.Phys.Soc.Jap. 37, 1031 (1974)
- NS56 D.C. Northrop und O. Simpson, Proc.Roy.Soc. A234, 136 (1956)
- ORJ74 Z. Ophir, B. Raz und J. Jortner, Phys.Rev.Lett. 33, 415 (1974)
- ORJ75 Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E.E. Koch,  
M. Skibowski und W. Steinmann, J.Chem.Phys. 62, 650 (1975)
- ÖSR75 Z. Ophir, N. Schwentner, B. Raz, M. Skibowski und J. Jortner,  
J.Chem.Phys. 63, 1072 (1975)

- Pe32 F. Perrin, Ann.Chim.Phys. 17, 283 (1932)
- Po70 R.C. Powell, Phys.Rev. B2, 1159 (1970)
- Po71 R.C. Powell, Phys.Rev. B4, 628 (1971)
- PHS76 D. Pudewill, F.-J. Himpsel, V. Saile, N. Schwentner, M. Skibowski,  
E.E. Koch und J. Jortner, J.Chem.Phys. (im Druck)  
Vorabdruck DESY SR-75/17
- PK69 R.C. Powell und R.G. Kepler, Phys.Rev.Lett. 22, 636 (1969)
- Ro61 G.W. Robinson, J.Mol.Spectr. 6, 58 (1961)
- Sa67 J.A.R. Samson, Techniques of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley  
& Sons, N.Y. (1967)
- Sc75 N. Schwentner, Dissertation Universität München 1975,  
Int. Bericht DESY F41-75/04
- Se72 R.G. Selsby, phys.stat.sol. (b) 53, 169 (1972)
- Sh72 V.L. Shekhtman, Opt. and Spectr. 33, 152 (1972)
- Si57 O. Simpson, Proc.Roy.Soc. A 238, 402 (1957)
- So75 B. Sonntag, in Rare Gas Solids, Hrsg.: M.K. Klein und J.A. Venables,  
Academic Press N.Y. 1975
- SAS70 I.T. Steinberger, C. Atluri und O. Schnepf, J.Chem.Phys. 52, 2733 (1970)
- SK76 N. Schwentner und E.E. Koch, Phys.Rev. B (1976) im Druck,  
Vorabdruck DESY SR-76/01
- SPH75 I.T. Steinberger, E. Pantos, S.S. Hasnain, I.H. Munro und  
T.D.S. Hamilton, Preprint DL/SRF/P8
- SS67 M. Skibowski und W. Steinmann, J.Opt.Soc.Am. 57, 112 (1967)
- SS69 C.E. Swenberg und W.T. Stacy, phys.stat.sol. (b) 36, 717 (1969)
- SW71 S.R. Scharber und S.E. Webber, J.Chem.Phys. 55, 3985 (1971)
- Th65 C.E. Thompson, J.Opt.Soc.Am. 55, 1184 (1965)
- To74 Y. Toyozawa, in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hrsg.:  
E.E. Koch, R. Haensel und C. Kunz, Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1974,  
S. 317
- VSS64 V.N. Vatulov, N.I. Sheremet und M.T. Shpak, Opt. and Spektr. 16, 315  
(1964)
- WFR60 M.R. Wright, R.P. Frosch und G.W. Robinson, J.Chem.Phys. 33, 934 (1960)
- YT67 M. Yokota und O. Tanimoto, J.Phys.Soc.Jap. 22, 779 (1967)

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1974 und 1975 in der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY.

Allen Mitgliedern der Gruppe, die durch ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen und zahlreiche Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken. Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Phys. R. Brodmann, Herrn Prof. Dr. R. Haensel, Herrn Dipl.-Phys. U. Hahn, Herrn Dipl.-Phys. V. Saile, Herrn Dr. N. Schwentner und Herrn Dr. G. Zimmerer. Auch für zahlreiche Anregungen von meinem Mann bin ich dankbar.

Ein Teil der Zeichenarbeiten wurde von Herrn W. Knaut übernommen. Frau D. Dembrowski, Frau K. Köhler und Herr J. Schmidt fertigten die Photographien an. Frau R. Siemer und Frau E. Thumann übernahmen die mühevollen Schreibearbeiten. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle danken.

Lebenslauf

geboren: 21.11.48 in Darmstadt  
Eltern: Hans Eitenmüller und Annemarie geb. Saxer  
1955-1959: Besuch der Volksschule in Darmstadt  
1959-1967: Besuch des Gymnasiums in Darmstadt  
Juli 1967: Abitur im math. naturwiss. Zweig  
WS67-SS71: Studium der Physik an der Technischen Hochschule  
Darmstadt  
Dez. 1969: Diplom-Vorprüfung in Physik  
ab WS71: Studium der Physik an der Universität Hamburg  
Dez. 1973: Diplom-Hauptprüfung in Physik  
Febr. 1974: Beginn der Arbeit zu der vorliegenden Dissertation  
Dez. 1974: Heirat mit Helmut Ackermann





